

学校编码: 10384

分类号

密级

学 号: 9935005

UDC

厦门大学硕士学位论文

芳基壳聚糖衍生物胆甾液晶
的螺旋行为研究

吴 玉 松

指导教师: 董炎明 教授 (博导)

(厦门大学材料科学与工程系)

申请学位级别: 硕 士

专业名称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2002 年 6 月

论文答辩日期: 2002 年 6 月 12 日

答辩委员会主席: 丁马太 教授 (博导)

审阅人: 丁马太 教授 (博导)、陈盛 教授

**STUDIES ON HELICOIDAL BEHAVIOR OF CHOLESTERIC LIQUID CRYSTALS
FOR AROMA-MODIFIED CHITOSAN DERIVATIVES**

By: **Yusong Wu**

Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen, 361005

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

中文摘要	1
英文摘要	2
第一章 绪言	4
1.1 液晶及其表征和应用	4
1.1.1 液晶简介	4
1.1.2 液晶相态行为和结构的研究方法	5
1.1.3 液晶的应用研究进展	6
1.2 胆甾相液晶的特性及其圆二向色性研究	9
1.2.1 胆甾相液晶的光学性质	9
1.2.2 旋光谱与圆二向色性谱	10
1.2.3 高分子胆甾液晶螺旋性质的研究	13
1.3 甲壳素类高分子液晶的研究概况	14
1.3.1 甲壳素/壳聚糖的结构与性质	14
1.3.2 甲壳素/壳聚糖液晶的研究现状	14
1.4 本论文的研究目的、方法及意义	16
第二章 仪器实验、合成方法及结构表征	18
2.1 原料及仪器实验方法	18
2.1.1 原料及药品	18
2.1.2 仪器及测定方法	18
2.2 合成及结构表征	19
2.2.1 N-邻苯二甲酰化壳聚糖的合成及表征	19
2.2.2 N-苄基壳聚糖的合成及表征	22

2.2.3 N, O-苄基壳聚糖的合成及表征	23
2.2.4 N-邻苯二甲酰-O-氨基甲酸酯基壳聚糖的合成及表征	25
第三章 N-邻苯二甲酰化壳聚糖的液晶行为表征	26
3.1 PhthCS 合成条件的探索	26
3.2 临界浓度和胆甾液晶织构	27
3.3 PhthCS 溶致胆甾液晶的热致相转变行为	29
3.4 CD 谱测定液晶临界浓度	32
3.5 紫外-可见光谱实验	35
第四章 浓度和溶剂对胆甾相螺旋行为的影响	39
4.1 样品的溶解性	39
4.2 浓度的影响	39
4.2.1 浓度对手性构象和胆甾螺旋性的影响	39
4.2.2 浓度对胆甾螺距的影响	45
4.3 溶剂的影响	47
4.4 芳基壳聚糖衍生物胆甾液晶螺距分布的特点	49
第五章 热致液晶的试验性探索	50
结论	54
参考文献	55
致谢	61
附录(一)	63
附录(二)	64

芳基壳聚糖胆甾液晶的螺旋行为研究

摘要: 通过对壳聚糖分子进行选择性的化学修饰, 制备出可溶解于 DMSO、DMF、氯仿、四氢呋喃等常用有机溶剂的含芳基壳聚糖衍生物——N-邻苯二甲酰化壳聚糖(PhthCS)和 N,O-苄基化壳聚糖(N,O-PheCS)。

研究了 PhthCS 溶致胆甾液晶的热致相转变, 发现当浓度超过 46% 时, 体系中胆甾液晶相与凝胶相共存, 凝胶化发生在液晶相形成之后。绘制出体系随浓度、温度变化的相图。在此体系中, 溶胶—凝胶相转变温度 $T_{\text{sol-gel}}$ 和液晶各向同性转变温度 $T_{\text{aniso-iso}}$ 均随浓度的提高(从 46% 到 55%) 而不断上升。

采用圆二色性谱仪研究了胆甾液晶的螺旋行为, 揭示了在胆甾相中存在两种层次的手性结构——超分子水平上的螺旋结构和更微观层次上的分子螺旋构象。随着浓度的增加, 这两种层次的螺旋均改变扭转方向。例如, 在 PhthCS/DMSO 体系中, 当浓度低于 $\leq 50\%$ 时, 胆甾层片的扭转方向与层片内分子的扭转方向均为左旋; 继续提高浓度至 55% 时, 胆甾相的扭转方向从左旋变成右旋; 当浓度提高至 60% 时, 层片内的分子也开始改变构象; 至浓度为 65% 时, 层片内分子的扭转方向变成右旋。在 N,O-PheCS/二氧六环体系中, 当浓度提高时, 由于空间立体障碍阻止了胆甾层片的扭转, 使螺距变大。溶剂与高分子之间的相互作用力决定了胆甾的螺旋的形成与否和螺旋方向。

通过结构分析和分子设计, 制备出具有热塑性的壳聚糖衍生物——N,O-苄基化壳聚糖。

Studies on Helicoidal Behavior of Cholesteric Liquid Crystals for Aroma-modified Chitosan Derivatives

ABSTRACT: Designed side-chain substituents with aromatic groups (phthaloyl or benzyl etc.) were introduced at preselected positions of the sugar rings of chitosan molecules, which resulted excellent solubility for these derivatives in many common organic solvents such as dimethyl sulfoxide (DMSO), N,N-dimethylformamide (DMF), Chloroform and tetra hydrofuran (THF) etc.

One of the derivatives with a structure of N-phthaloyl chitosan (PhthCS) was used to study the thermotropic phase transition of lyotropic liquid crystalline phases in DMSO. A distinct sol-gel transition in addition to a liquid crystal-isotropic transition was observed by means of differential scanning calorimetry (DSC). The formation of liquid crystalline mesophase took place prior to gelation while increasing the polymer concentration in isotropic solution. A phase diagram on concentration vs. temperature was then plotted for this system, which revealed that the sol-gel transition temperature ($T_{\text{sol-gel}}$), as well as the anisotropic-isotropic transition temperature ($T_{\text{aniso-iso}}$), showed significant dependent on polymer weight fraction.

Optical techniques such as Circular dichroism (CD), optical absorption spectroscopy, and polarized light microscopy were employed to study the critical concentration and the helicoidal twist behavior of these modified biological macromolecule-solvent cholesteric liquid-crystalline systems. Two kinds of chiral structure were discovered in these mesophases: twisted layer structure in the supermolecule level and helicoidal confirmation in the molecule level. The helicoidal twist sense and the twisting power were studied in a series of solutions with different concentration (from 1% to 65%) and in different solvents. The results indicated that the handedness of the supermolecule structure, as well as the chiral molecule confirmation changed from left-handed to right-handed as the polymer concentration increased for both of the PhthCS/DMSO and PhthCS/DMF systems. The pitch of the cholesteric (P) was determined as a function of polymer concentration for N,O-benzyl chitosan/dioxane lyotropic solutions. A larger pitch was found in a more concentrated solution. The helicoidal twist sense was found to be different for N,O-PheCS in chloroform, acetic ester, THF and dioxane in a concentration of 65% respectively, which indicated that the interaction between polymer and solvent plays an important role in the formation of helicoidal structure.

A thermoplastic chitosan derivative—N,O-benzyl chitosan was prepared.

KEY WORDS: Chitin, Chitosan, N-phthaloyl chitosan, N,O-benzyl chitosan, aroma-modified chitosan, Lyotropic liquid crystalline, Cholesteric phase, Circular dichroism (CD), Selective reflection, Handedness, Pitch, Thermotropic phase transition, Gel-sol transition, Phase diagram, Thermoplastic

厦门大学博硕士学位论文摘要库

绪 言

1.1 液晶及其表征和应用

1.1.1 液晶简介^[1,2]

液晶(Liquid Crystals), 被称作为物质的“第四态”, 是介于各向异性晶体和各向同性液体之间的有序流体, 所以又叫介晶相(mesophases)。液晶按其形成过程可分为溶致液晶和热致液晶两大类型。溶致液晶是纯物质或混合物的各向异性浓溶液, 它只在一定浓度及温度范围内形成。热致液晶是在非溶剂体系中加热纯物质至一定温度(T_m)后形成的, 继续加热至清亮点(T_c), 又发生相转变而形成各向同性熔体。

根据内部分子排列的有序性不同, 液晶又可分为近晶型(Smectic)、向列型(Nematic)和胆甾型(Cholesteric), 如图 1.1 所示。近晶型中最常见的是近晶 A 相。它是一种层状的一类晶相, 层内分子均朝同一方向排列, 分子指向矢与层面垂直。近晶相的有序程度接近于三维有序的晶体。在向列相中, 分子长轴基本沿一个方向平行排列, 为一维有序相。胆甾相可看成是向列结构的一种特殊情况, 当向列平面依次绕螺旋轴旋转一定角度而形成螺旋结构, 层内分子指向矢也依次旋转一定角度, 因此也称手性向列相。

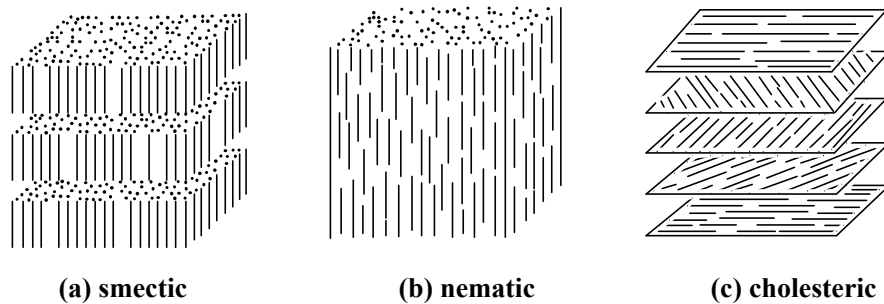


图 1.1 液晶相结构示意图

1.1.2 液晶相态行为和结构的研究方法^[1,3]

测定液晶相结构和相转变的方法很多，如偏光显微镜(POM)、差热扫描(DSC)、X 射线衍射(X-ray)、核磁共振(NMR)、激光拉曼(Laman)、富立叶红外(FTIR)等。

(i)偏光显微镜法。偏光显微镜往往被作为表征液晶态的首选手段。利用偏光显微镜可以研究溶致液晶态的产生和相分离过程，热致液晶物质的软化温度或熔点，液晶态的清亮点，各液晶相间的转变，液晶体的光学性质，以及液晶态织构和缺陷等形态学问题。

(ii)差热扫描法。差热扫描法是确定相转变的一种简便而又可靠的方法。但从差热扫描法测定中只能知道是否有不同的相存在和发生相转变的温度，至于是什么相以及相的结构怎样，是无法从谱图中来判断的。

(iii)X 射线衍射法。X 射线衍射法在物质液晶态的研究中，就象在物质结晶态的研究中一样，有着十分重要的地位。它可以用来测定液晶态中分子排布和有序程度的类别，其作用是偏光显微镜法和差热扫描法所不能替代的。

(iv)核磁共振法。核磁共振法是研究高分子液晶相的强有力工具，特别是近些年来，核磁共振理论和实验技术有了很大发展，利用 NMR 方法研究液晶高分子已从早期根据不同相态下峰形和峰宽的区别来研究液晶相变，发展到可以深入研究不同相态中的分子构象。但是，NMR 方法要求对样品进行氘代，对实验技术要求很高。

(v)激光拉曼法。激光拉曼光谱可以测定液晶分子的组成和结构，更重要的是用它可获得液晶分子中间相类型和相转变与外界温度、压力等定性定量关系，为深入研究分子结构与性能关系提供有益的信息。但是高分子样品多具有强烈的荧光性，或者高分子样品中的微量杂质有荧光性，使得高分子拉曼光谱的信息受到干扰，甚至被完全遮盖。因此，此法在研究高分子液晶态有一定的局限性。

(vi)红外光谱法。红外光谱，尤其是高性能富立叶红外光谱，是研究高分子结构的有

力方法。红外光谱对分子链构象的变化以及分子之间环境的改变非常敏感。谱带的频率、形状以及强度等多随构象和环境的改变而发生明显变化。在 高分子液晶研究中，红外光谱一般用来研究分子构象及分子间相互作用随温度或浓度的变化以及分子链或液晶基元的取向性质等。

1.1.3 液晶的应用研究进展

液晶在化学工业中应用极为广泛。除了众所周知的液晶显示方面的应用外，液晶还在以下几个方面展示其优异的物理化学性能，并且获得越来越广泛的应用。

(i) 工业润滑油及其添加剂。^[4-13] 液晶润滑剂在摩擦作用下呈现液晶态，液晶分子吸附于摩擦表面呈现平行取向时使平行方向上的摩擦阻力变得很小，而在垂直于排列方向上的摩擦阻力很大。这种结构与石墨的层片状结构十分类似，而石墨具有良好的润滑性能，在工业上被广泛用作固体润滑剂和润滑添加剂。因此，液晶具有优良的润滑性能就不难理解。

液晶作为润滑剂材料有许多优越性，一是润滑作用使摩擦阻力减小，摩擦系数降低很大；二是摩擦物体温升很小，节约能源提高效率；三是随着摩擦系数的降低，摩擦副磨损程度下降，提高了设备使用寿命。

(ii) 气相色谱固定液。^[14-17] 液晶分子具有“宾—主”效应。从极化原理和结构异构的观点出发，人们认为：当“宾”分子溶于各向异性的液晶“主”体中时，他们的“活度系数”相互之间的差别增大，而活度系数是敏感地依赖于分子几何形状。这就是气相色谱液晶固定液高效分离的理论基础。液晶作为气相色谱固定液具有以下优点：一是具有高度选择性，对于某些沸点极为相近，难以分离的芳香族同分异构体具有很高的分离效率；二是具有很宽的工作温度范围，通过选择适当的液晶品种，使用温度可达 350℃ 以上；三是具有良好的热稳定性，可保证测定结果的重现性和可靠性，同时也保证了柱使用寿命，可达三年以上。

低分子液晶固定液最主要的不足之处是相对于常规固定液来说，涂渍比较困难。因此，目前的研究热点集中在高分子液晶固定液上。高分子液晶利用高分子骨架的胶粘性、热稳定性，解决了低分子液晶的上述弱点，合成的液晶易于涂渍、选择性和热稳定性均优于低分子液晶。

(iii) 石油开采。^[18-21] 液晶具有界面活性高、增溶量大、粘度大等特点，是化学驱油剂的理想体系。液晶驱油的机理是：加入可与水、残留油形成溶致液晶的表面活性剂，

可降低界面张力使残余油发生混相启动混相运移，以及乳化启动和乳化运移，运移过程中相互聚并形成富集油墙；低界面张力和高粘度使推进过程很均匀，具有很高的波及系数和很高的洗油效率。液晶驱油是近代石油化工的尖端技术，能将油井中三分之一的油提出，已在三次或四次采油中获得应用。

(iv)功能膜。^[22~25] 高分子聚合物和低分子液晶复合膜具有选择性渗透性能，可制成防湿膜、脱盐膜、人工肾脏透析膜、离子交换膜、氧富集膜等而广泛应用于各化学工业中。此外，液晶分子的介电各向异性，可使复合膜液晶分子取向受外电场影响，因而通过控制外电场可控制气体的透过率，成为有效的分子筛膜。

(v)日用化工。^[26,28] 液晶在化妆品领域的应用研究方兴未艾。液晶在化妆品中主要有以下作用：一是液晶独特的结构在流变学上起到阻碍凝聚的作用，可增加 O/W 型乳液的稳定性，在化妆品制造过程及产品形态控制上起到无与伦比的作用。二是液晶具有控制药物缓释的功能，可以阻止溶解在油相中的药物快速释放，使药物释放比没有这种结构的乳化体缓慢 1000 倍。三是作为化妆品的染色剂。液晶具有光学偏振二向色性，对光选择吸收，呈现各种颜色，可替代化妆品中的颜料，安全、无毒。

除此之外，溶致液晶在生物化学和生物物理学、仿生学等领域的研究也十分引人注目。^[29] 脂类、多糖类、蛋白质和核酸是四大类生物分子，这四类分子的许多物质都已被证明具有液晶性质。^[30] 生物体的细胞膜和细胞核都是溶致液晶组成，被公认为是细胞的基本骨架，是生命的“脊梁”。^[31] 生物体内存在着液晶态与生物体的生长发育、肌体的新陈代谢、细胞的能量转换、信息传递、物质输送等都密切相关。^[32] 人体的生理疾病也与溶致液晶的性质变化有关，人类还有望创造一些校正生物体内溶致液晶态的药物来治疗各种疾病。^[33] 总之，研究生物体液晶的形成机理和功能，对了解生命起源、生物结构和人工模拟器官有着重要的意义，是国内外生物学家、化学家关注的重大问题。

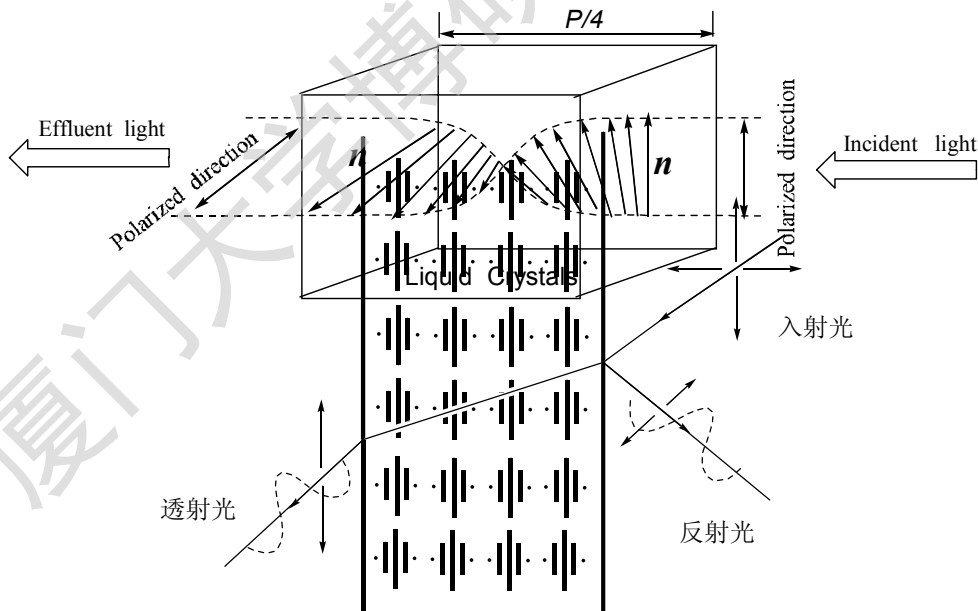
1.2 胆甾相液晶的特性及其圆二向色性研究

1.2.1 胆甾相液晶的光学性质^[29,34]

(i) 双折射(Birefringence)。液晶的主要特征之一，就是象光学单轴晶体那样，由于折射率的各向异性，而显示出双折射。在这种介质中，光沿各个方向传播的速度是不一样的。

(ii) 旋光性(Optical Rotatory Dispersion, 简称 ORD)。胆甾液晶具有旋光性，当线偏振光经过胆甾液晶相时，它的振动方向逐渐被扭转一个角度，即偏振光的振动平面，在胆甾相液晶的螺旋结构内逐渐被扭转(见图 1.2)，所以在光线穿过胆甾相液晶后，光线的振动平面已与入射光振动平面不同，这种性质称为胆甾相液晶的旋光性。胆甾相可以左旋也可以右旋。旋光现象实际上是“圆双折射”，即左旋和右旋的圆偏振光有不同的折射率(或传播速度)。胆甾相的结构能使光的偏振面旋转 $18,000^\circ / \text{mm}$ (或每毫米内 50 转)，是极强的旋光物质。

图 1.2 胆甾相液晶旋光示意图



(iii) 圆二向色性(Circular Dichroism, 简称 CD)。当非偏振光入射至胆甾液晶上，且胆甾相液晶的螺距 P 与入射光的波长相当时，由于胆甾液晶分子的螺旋结构，光被分成左旋光和右旋光两束圆偏振光。它只允许左旋圆偏振光或右旋圆偏振光两者之一透过液晶，另外一种则被反射(如图 1.3 所示)，这种性质叫圆偏振光的二向色性。

图 1.3 胆甾液晶的圆偏光二向色性

(iv)选择光反射(Selective Reflection)。胆甾液晶表面反射是有选择性的，只能反射一定波长范围的光。其透过光和反射光之间的颜色存在着互补关系，二者叠加成为白光。因此，当白光照射胆甾液晶相时，一部分透过，一部分被反射，这样就可以从反射光中看到彩色。

1.2.2 旋光谱(ORD 谱)与圆二向色性谱(CD 谱)^[35, 36]

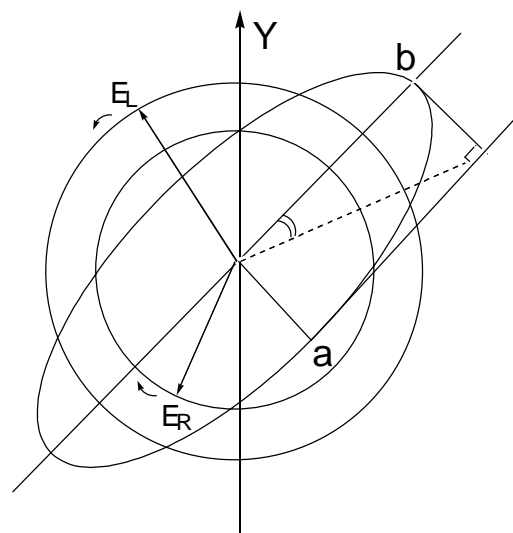
当介质具有手性(不对称)的结构时(比如葡萄糖的水溶液)，由于它们的折射率 n 不同，即：

$n_L \neq n_R$ ，即 $\Delta n \neq 0$ ，左旋圆偏振光和右旋圆偏振光在其中的传播速度不同，因此它们的矢量和偏离原来的偏振平面，这就是上面介绍的“旋光现象”。假如用分子比旋光度 $[\Phi]$ 或与 Δn 相关的量作纵坐标，波长作为横坐标，得到的谱图称为旋光谱(ORD 谱)。

实际上，一种光学活性介质对任何波长的光都产生旋光。但假如该光学活性介质对某一波段的光产生吸收，这时如有一平面偏振光，它的波长与该介质的吸收带相当，当它入射到该物质时，除了产生旋光外，还有吸收性质的各向异性。可以将上述平面偏振光分解成位相相同、振幅绝对值相等、旋转方向相反的左旋和右旋两束圆偏振光，光吸收的各向异性表现在对此两束圆偏振光的摩尔吸光度不同，此时有：

$\epsilon_L \neq \epsilon_R$ ，即 $\Delta \epsilon \neq 0$ ，因此产生了前述的“圆二色向性”。此时，透射光将产生两点变化：一是位相变化，其改变量与 $n_L - n_R$ 有关；二是振幅改变，其改变量与 $\epsilon_L - \epsilon_R$ 有关。

但是这两束圆偏振光的频率不变。设两个长度不等的矢量 \vec{E}_L 、 \vec{E}_R ，它们有共同的质点，如果这两个矢量有相等的角速度但旋转方向相反，矢量的端点各扫出一个圆的轨迹，而



它们的合成端点轨迹则是椭圆(如图 1.4 所示)。

图 1.4 圆偏振光的叠加和椭圆度示意图

该椭圆的长轴是 $(\vec{E}_L + \vec{E}_R)$ ，短轴是 $(\vec{E}_L - \vec{E}_R)$ 。因此，从光学各向异性物质透射出的两束圆偏振光叠加的结果已不是平面偏振光，而是椭圆偏振光。此椭圆的长轴与入射的平面偏振光的夹角 ϕ 即是该时刻的旋光角。因而该介质的圆二向色性可用分子椭圆度 $[\theta]$ 来表示，它的量纲是 rad cm^{-1} ($1 \text{ rad}=57.3^\circ$)，它与摩尔消光系数的关系是：

$$[\theta] = 3298\Delta\epsilon = 3298(\epsilon_L - \epsilon_R)$$

以椭圆度 $[\theta]$ 或其它与 $\Delta\epsilon$ 有关的物理量作为纵坐标，波长为横坐标，画出的图谱叫作圆二色性谱或 CD 谱。在谱图中，若椭圆度为正值，表明该物质为左旋结构，负值则表明为右旋。

综上 1.2.1 和 1.2.2 所述，以下两种情况下均可产生 CD 谱：

(a)分子含有手性结构(手性构型或手性构象)，并且该不对称结构附近含有在紫外—可见光区产生吸收的生色基团(比如芳环、过渡金属离子等)；

(b)介质含有不对称结构(如胆甾螺旋结构)，并且该胆甾相的螺距正好与紫外—可见光的波长相匹配，而产生选择光反射。

在紫外—可见光区，用不同波长的左旋、右旋圆偏振光测量 CD 和 ORD 的主要目的是研究化合物的构型和构象，在这方面，CD 和 ORD 所提供的信息是等价的。

早期，CD 在蛋白质等生物高分子的二级、三级结构的研究中发挥了不可替代的作用。CD 也被广泛用于纤维素衍生物^[37~39]、PBLG^[40]及其它一些具有选择光活性的物质如聚异氰酸酯^[41]等高分子液晶手性光学测定研究。这些手性光学测定包括胆甾液晶的螺距(P)、螺旋扭转性(即扭转方向)及其扭转能力(扭转角)。

1.2.3 高分子胆甾液晶螺旋性质的研究

螺距是研究胆甾液晶螺旋性质的最为重要的物理量，是研究胆甾热色效应、电色效应及其它变色效应的核心，也是胆甾液晶在显示及传感技术等领域里得以广泛应用的基础。在胆甾相体系内，螺距受到多种内外因素(例如温度、压力、磁场、电场、浓度、溶剂性质、取代基、分子量等)的影响，了解和掌握这些变化因素对螺距的影响规律无论在理论

研究上，还是在实际应用中都是至关重要的。^[42~45]

(a)溶剂的影响。^[46,47] 对半刚性的纤维素类胆甾液晶，溶剂的性质不仅影响螺旋的扭转性，还影响胆甾相的螺距。其主要原因被认为是溶剂的极性不同，使高分子的构象发生变化，改变了各向异性的分子链之间的范德华力，从而使螺旋的结构和性质发生了变化。

(b)浓度的影响。^[48] 随着溶液浓度的提高，选择光反射波长向短波数移动(蓝移)。对大多数纤维素类化合物的研究表明，随着浓度的提高，溶液中的高分子的体积密度增加，胆甾面内的分子链的面密度也相应增大，从而造成胆甾面之间的相互作用增强，使得指向矢的偏转角增大，引起螺距减小。但也有出现与此相反的结果。

(c)温度的影响。^[49] 升高温度，选择光反射波长移向长波数(红移)，即螺距增大。

(d)压力的影响。^[50] 液晶胆甾层面受到压缩后，螺距变小。

(e)取代基性质的影响。^[51] 不同的侧基性质影响了高分子与溶剂之间的相互作用，从而影响到胆甾的螺旋性质。例如，乙基纤维素在丙烯酸中的胆甾液晶为左旋结构，而羟丙基纤维素在同种溶剂中则呈现右旋。

(f)分子量的影响。^[52] 在低分子量区，螺距随分子量增加而急剧增大，但达到一定分子量后趋于一恒定值。

1.3 甲壳素类高分子液晶的研究概况

1.3.1 甲壳素/壳聚糖的结构与性质

甲壳素(Chitin)，又称“第六生命要素”，^[53] 其化学名为聚 β -(1, 4)-2-乙酰氨基-D-葡萄糖。壳聚糖(Chitosan)是甲壳素的部分或全脱乙酰化产物。壳聚糖具有可生物降解、相对无毒、非免疫性、在生物体内相容性好等优良特性，因而广泛应用作药物携带剂^[54]、人工皮肤^[55]、抗凝血剂^[56]、金属离子的络合剂和织物粘合剂等。

壳聚糖分子结构单元中的 C₂ 位 -NH₂，以及 C₃、C₆ 位上的 -OH 基团至少对壳聚糖本身的物理化学性质起到两个重要的影响：一方面，三个基团之间易形成的强烈的分子间和分子内氢键，内聚能密度大，链规整性好，结晶致密，溶解性差(仅溶解于一些常用的酸性溶剂中)；另一方面，由于这两种基团(特别是 -NH₂)的存在，使得壳聚糖在选择性化学修饰上要比纤维素更具优势，可以方便地引入各种不同性质的官能基团，对其进行结构改性(如羟烷基化^[57]、氰乙基化^[58]、酰化^[59~64]、苄基化^[65]、羧甲基化^[66]、邻苯二

甲酰化^[67~69]等), 以改善壳聚糖的溶解性和其他的物理化学性质。

1.3.2 甲壳素/壳聚糖液晶的研究现状

1982年, Ogura等^[70]最先发现壳聚糖具有溶致液晶性, 从那以后的20年来, 大量(近50种)甲壳素类衍生物的液晶行为被相继报道。例如, Sakurai等^[71,72]报道了从液晶溶液里制备的壳聚糖浇铸膜和纤维中均能观察到液晶的条带织构, 而出现这一结构是大多数液晶高分子的显著特征。Rout等^[73~75]报道了三种壳聚糖衍生物的溶致液晶性。Terbojevich等^[76]用光散射测定实验研究了不同脱乙酰化壳聚糖在醋酸/NaCl体系中的溶致液晶性质。在国内, 以董炎明为首的课题组最早开始针对这一领域进行研究^[77~79], 合成了大量的液晶性甲壳素/壳聚糖衍生物。此外, 吴大诚^[80]等研究了壳聚糖溶致液晶的热致相转变温度与溶液浓度的关系。

近年来, 作者所在的课题组在甲壳素类液晶研究主要集中在以下两方面:

(i) 结构因素与壳聚糖及其衍生物液晶临界行为的关系。液晶临界浓度是表征溶致液晶的一个重要物理量。研究表明, 影响壳聚糖及其衍生物临界浓度的结构因素主要有分子量^[81~83]、脱乙酰度^[84,85]、取代基性质(位置^[86]、长度^[87~90]、取代度^[91~94])等。对壳聚糖这样的半刚性高分子而言, 分子量的影响完全符合 Flory 理论^[95]所指出的规律。当脱乙酰度在50%左右, 临界浓度出现最大值, 此时高分子链规整性最差。取代度对壳聚糖衍生物液晶临界浓度基本没有影响, 因为少量取代已经足够破坏高分子链的有序性, 并使得分子直径增大, 从而使临界浓度提高。进一步增加取代度时, 分子半径没有明显再增大, 所以, 临界浓度不再上升。对于侧基的影响, 实验结果表明, 当侧基长度增加时, 临界浓度显著增大。但是取代发生的位置不影响临界浓度, 因为无论取代发生在O上还是在N上, 对半径增加是等效的。

(ii) 胆甾相态织构研究。^[96~99]液晶织构(形态结构)是液晶最重要的物理特征, 它极大影响着液晶材料的光学性质和流变性质。从科学意义上说, 它所涉及的是凝聚态物理的一个基本问题。液晶形态结构的传统研究方法主要是光学显微镜法, 但光学方法对液晶的研究是间接的, 它不能直接观察到各局部微区内分子(或分子束)的取向。而直接观察对于揭示液晶态的物理本质是非常重要的。微结构的直接观察须采用电子显微镜。本课题组首先采用“光引发聚合”的方法使壳聚糖、氰乙基壳聚糖、羟乙基壳聚糖等样品的丙烯酸液晶溶液固化, 再采用“高锰酸钾蚀刻法”增加反差, 然后用扫描电镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)揭示具胆甾相织构的表面形态。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库