

文章编号 :1009 - 038X(2003)03 - 0036 - 05

壳聚糖溶致液晶性的研究

夏科, 蔡继业*, 王彬, 马豫峰

(暨南大学 生命科学技术学院, 广东 广州 510632)

摘要:将壳聚糖溶于体积分数 36% 的乙酸溶液中浇铸制膜,在干燥下壳聚糖质量分数达到一定的临界质量分数形成溶致液晶.利用 FTIR 仪、原子力显微镜和 X-射线衍射仪为表征手段,研究了壳聚糖溶致液晶相转变过程中分子间的相互作用以及液晶相微观结构的变化.结果表明,在该薄膜中有被冻结的液晶滴状结构,随着溶剂的挥发,膜体系内氢键的种类和数目发生改变,壳聚糖胶束颗粒聚集成圆盘或六角状,体现为同心环堆积,一定时间后转变为立方环状结构.这种液晶结构是壳聚糖胶束颗粒在分子间的相互作用下形成的自组装构型,是一种非平衡状态下的耗散结构.

关键词:壳聚糖;溶致液晶;原子力显微镜;耗散结构

中图分类号:Q 539

文献标识码:A

Studies on Lyotropic Liquid Crystalline Property of Chitosan

XIA Ke, CAI Ji-ye*, WANG Bin, MA Yu-feng

(School of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: In order to study the refined structure of lyotropic liquid crystal of chitosan and the changes of its structure, the structure of solution casting films of chitosan was determined by AFM, FTIR, XRD. Films with liquid crystalline texture can be prepared from diluted solutions containing 36% of acetic acid in which concentration of chitosan was lower than the critical concentration of liquid crystal (6%). The micelle granules were accumulated in the guttate structure. Both liquid crystal phase and isotropic phase coexisted here. With the volatilization of solvent, the structures can change from disc or hexagon to cube with the variation of environment and interior reciprocity. The shape of disc or hexagon is the mid-phase in the progress of changes. It is the result of self-assembly of molecules and embodiment of dissipative structure under the imbalance state.

Key words: chitosan; lyotropic liquid crystal; AFM; dissipative structure

20 世纪 90 年代以来,液晶的研究和应用液晶取得了长足的进展,液晶材料的表征方法及性能与运用的研究向纵深发展,液晶高分子的研究,已经成为一个热点.

壳聚糖是甲壳素脱乙酰基的产物,是甲壳素衍生物中应用最广的一种,在生物医学领域有着广泛的应用前景.对于壳聚糖及其各种衍生物的溶致液晶的研究已有诸多报道^[1~5].1982 年 Ogura 首次报

收稿日期 2002 - 10 - 10; 修回日期 2003 - 03 - 15.

基金项目:广东省自然科学基金项目(编号 990483)和广东省教育厅重点实验室及教育部科技重点基金项目(编号 00124)资助课题.

作者简介:夏科(1976 -),男,湖南湘乡人,无机化学硕士研究生;* 通讯联系人.

道了壳聚糖、羟丙基壳聚糖和乙氧丙基壳聚糖能形成溶致胆甾型液晶。在随后的20年里,关于壳聚糖及其衍生物液晶的研究得到了迅速发展。液晶相作为一种有序结构,凡是可用于有序结构分析的方法都可以用来表征液晶的结构和性质,常用的如偏光显微镜、差热分析、X-射线衍射等。而20世纪80年代发展起来的原子力显微镜具有制样简单、可以在自然状态下快速成像并达到纳米级的分辨率等优点,主要应用于物质的表面形貌与结构分析,因而也可以作为研究液晶微结构与相变的一种手段。然而,对于这种通过原子力显微镜研究液晶的报道并不多见。董炎明等利用偏光显微镜对通过浇铸法制得的壳聚糖薄膜进行了研究,发现膜中冻结有液晶结构^[3]。这意味着用稀溶液可以制备液晶膜,这种冻结了液晶结构的薄膜将为用原子力显微镜等手段研究液晶结构提供了方便。

1 材料与方法

1.1 原料及溶液浇铸膜的制备

壳聚糖:上海伯奥生物科技有限公司产品。使用前在60℃下烘干,粘度(viscosity)小于0.1 Pa·s,脱乙酰度大于90%,相对分子质量约为 1.5×10^6 ;乙酸、无水乙醇等均为分析纯试剂。

准确称取适量壳聚糖悬浮于5 mL三蒸水中,加入体积分数36%的乙酸溶液数滴,在室温下缓慢搅拌,使壳聚糖溶解在乙酸溶液中,加水稀释配成质量分数为5%的稀溶液,并加入无水乙醇0.5 mL以

降低壳聚糖在稀酸溶液中的降解,室温静置20 min。用毛细管吸取5 μ L壳聚糖溶液滴在新鲜剥离的云母片上,为了使壳聚糖分子有效的固定在基底上,另滴加5 μ L无水乙醇进行固定,用滤纸吸去周围没有吸附的残留液,在室温下干燥成膜备用。

1.2 仪器及测试条件

Autoprobe CP Research型原子力显微镜(Atomic force microscope AFM)为美国THERMO MICROSCOPE仪器公司生产的APSC-0100型扫描器,微悬臂长度为180 μ m,扫描针尖为商用氮化硅针尖,力常数为3.2 N/m,成像模式为轻敲式(Tapping Mode)。AFM图象数据采用512×512点阵存储,所有图象经自动平滑处理(Flatten Auto),以消除慢扫描方向上的低频噪音。

X-射线衍射仪(XD-2)北京大学布莱格科技发展有限公司产品。X-射线管:CuK α 射线;工作电压:40 kV;电流20 mA;扫描方式:连续扫描。

红外光谱测量使用德国BRUKER公司生产的EQUINOX-55型FTIR光谱仪,其中壳聚糖粉末通过KBr压片测定,乙酸溶液和壳聚糖/乙酸溶液以液膜的形式夹于两块石英晶片之间测定。

2 结果与讨论

2.1 原子力显微镜对壳聚糖稀溶液浇铸膜的成像

壳聚糖用稀溶液浇铸法制膜,其膜半透明,韧性较差,结构变化过程见图1所示。

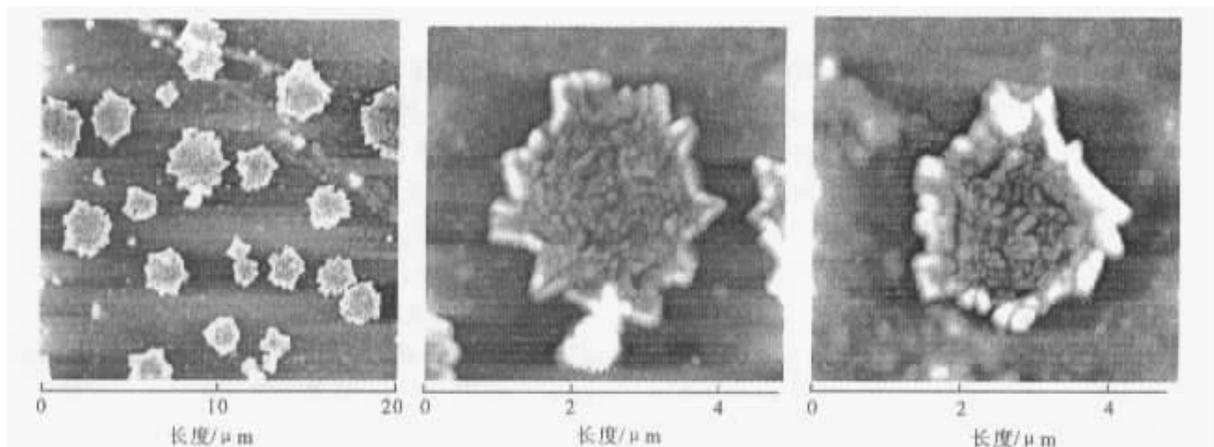


图1 壳聚糖浇铸膜在初始时刻的AFM图像

Fig.1 AFM images of the casting films of chitosan in the beginning

壳聚糖在体积分数 36% 的乙酸溶液中形成溶致液晶的临界质量分数为 6%^[2]。在开始时,壳聚糖溶液质量分数低于形成液晶的临界质量分数时,壳聚糖为各向同性液体,在云母基底上其分子会逐渐聚集成胶束颗粒。随着溶剂的挥发,在醋酸水溶液浇铸的薄膜里观察到很明显的滴状结构,滴内是壳聚糖胶束颗粒的紧密堆积,基本上成同心圈状的规整排列,各滴的大小在 1~4 μm 左右(见图 1)。由于浇铸膜所用的溶液质量分数明显低于壳聚糖在体积分数 36% 的乙酸溶液中的临界质量分数,故膜中的液晶结构显然是溶液在干燥过程中逐渐增加而超过临界质量分数时所产生的。在开始阶段,膜体

系应为液晶/各向同性两相共存质量分数区,其中的各向异性微区为降低表面能而形成了球滴状,这种结构是溶致液晶相变过程中的一种中间态^[5]。董炎明等通过插入石膏一级红玻片对这种结构的研究表明,壳聚糖膜的滴状结构是正光性的^[3],滴内分子指向矢方向应为辐射式的,这是最常见的一种滴状结构的自组装构型。而 16 h 后的成像表明,原来的滴状液晶结构发生了改变,滴内中心的胶束颗粒消失,向周围发生了聚集,形成空心环状立方结构(见图 2)。当然,以上观察到的正光性滴状结构实际上只存在于直径较小的滴内,这是因为必须有较大的表面张力才能维持滴内有良好的自组装^[3]。

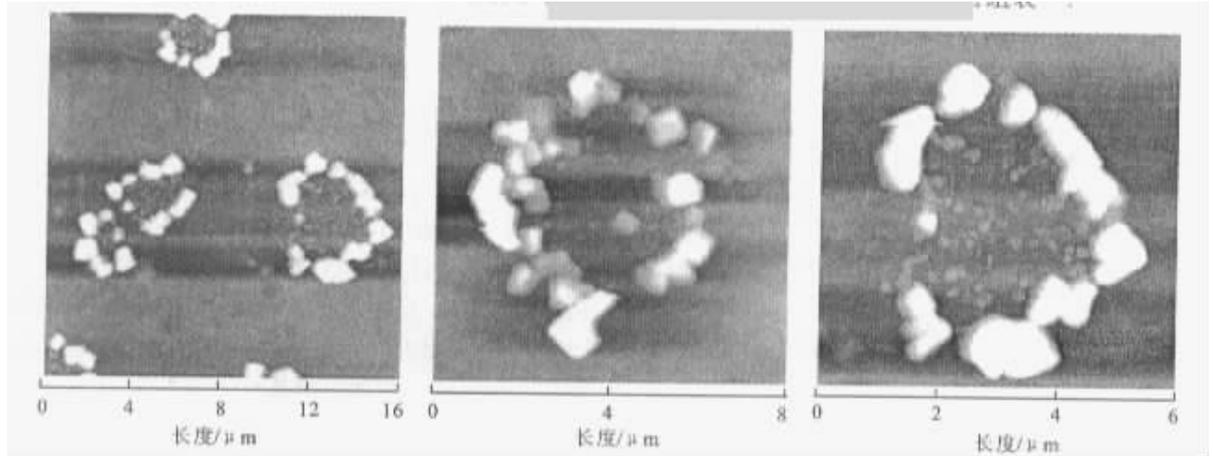


图 2 壳聚糖浇铸膜在 16 h 后的 AFM 图像

Fig.2 AFM images of the casting films of chitosan after 16 h

2.2 红外光谱法测定结果

红外光谱中频率的位移可以用来研究液晶转变,物态变化引起频率的位移一般较小,影响频率位移更重要的因素之一是氢键^[6],因而频率的位移可很好地表征液晶相中各种不同类型的氢键作用及其变化情况。壳聚糖分子中存在氨基和羟基基团,而乙酸分子中有羧基,壳聚糖/乙酸体系中的溶剂分子之间、溶剂分子与大分子链之间以及大分子链之间,同样可以形成若干种氢键,这些氢键的存在将明显影响溶液中各分子某些化学键的键能大小,从而使红外光谱带发生位移。

如图 3~5 所示,在混合体系中,可看出某些谱带与各自纯物质相比发生了一定的位移。在 1 648 cm^{-1} 处的吸收峰是氨基谱带(见图 3),由于氨基与羧基之间的反应,氨基不再参与氢键,因而氨基谱带没有明显位移(1 651 cm^{-1});而对于羧酸中羰基的伸缩振动谱带,因为与壳聚糖分子中的羟基形成氢键,在谱图上表现出较大位移,但因为羧酸本身因为缔合态的存在使得羰基表现出较宽谱带,此谱

带难以正确表征氢键的变化。但 C—O 伸缩振动(1 154 cm^{-1})和 C—OH 面内弯曲振动(1 381 cm^{-1})却发生了明显位移,这都与不同种类氢键的数目变化有关。之所以会有这种变化,则是因为随着浇铸膜中壳聚糖分子质量分数的增大,溶剂分子间的氢键逐步减少,而与高分子间的氢键逐渐增加,使键的力常数发生改变。当质量分数达到形成液晶的临界质量分数时,壳聚糖分子呈有序排列,溶剂分子嵌套其中,高分子与溶剂之间的氢键数目明显增多,氢键性质的改变使碳氧键的键强减少,频率谱带向低波数移动。但随着膜表面溶剂的进一步挥发,最终体系中主要存在的可能只有高分子间的相互作用,使得胶束颗粒彼此聚集,从而使原来滴状结构内良好的自组装构型被破坏,聚集颗粒也在立体排斥等扩散驱动力作用下向四周发散成如图 2 的圆环状结构。

2.3 壳聚糖浇铸膜中溶致液晶的 X-射线衍射表征

由于液晶滴状结构与球晶在形貌上有一定相似性,本实验结合 X-射线衍射测定了生成液晶的壳

聚糖稀溶液浇铸膜,结果见图 6.图 6 表明,除了非晶弥散峰外,几乎观察不到结晶衍射峰,从而可以证实 AFM 观察到的花瓣形貌不是球晶而是液晶结构.

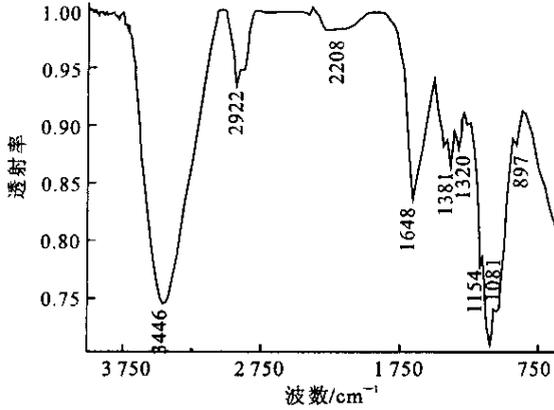


图 3 室温下纯壳聚糖样品的 IR 光谱图

Fig.3 FTIR spectra of chitosan at room temperature

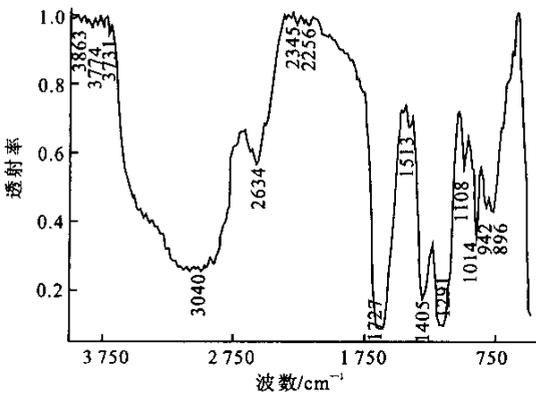


图 4 室温下纯乙酸样品的 IR 光谱图

Fig.4 FTIR spectra of acetic acid solution at room temperature

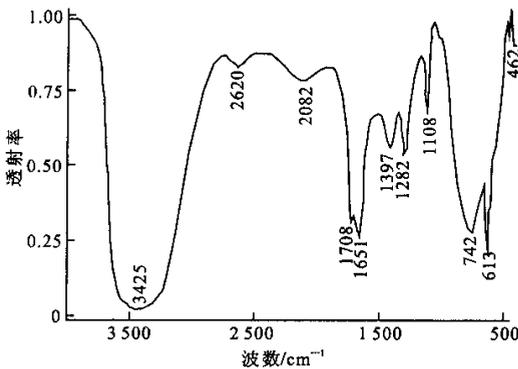


图 5 室温下壳聚糖/乙酸体系的 IR 光谱图

Fig.5 FTIR spectra of chitosan/acetic acid solution (36%) at room temperature
万方数据

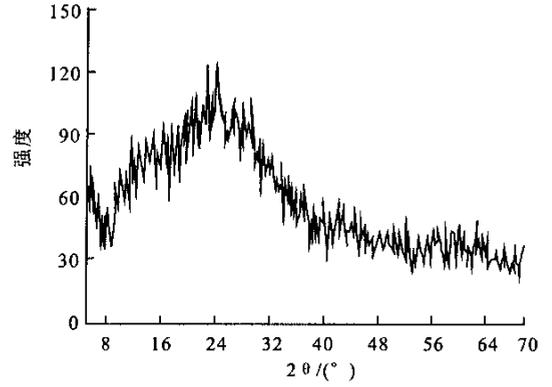


图 6 壳聚糖稀溶液浇铸膜的 X-射线衍射图谱

Fig.6 The XRD picture of solution casting films of chitosan

2.4 壳聚糖溶致液晶结构变化的理论探讨

对于液晶结构的变化,壳聚糖本身的性质、溶剂的性质、酸度、温度等都是影响其结构的重要因素.同时,从非平衡态热力学的稳定性角度来讲,这种浇铸膜液晶结构其实也是耗散结构的一种体现.

膜系统液晶态的平衡,就是一种开放系统的有序稳定态.达到有序状态是促使液晶态膜系统演化的目的,要达到这种稳定态,必须打破平衡和无序(最初膜系统的液相和胶束相就是平衡态的无序结构),使膜系统处于远离平衡态的非平衡态.膜系统内复杂的相互作用,既可能产生协同效应,形成良性循环,推动液晶态膜向有序化方向发展,也可能产生消极效应,互相牵制,形成恶性循环,甚至导致原来某些有序结构的消失,使膜系统后退到混乱的平衡态上.如果处在非平衡态的膜系统内部通过分子与分子之间协同作用,相互配合,使膜系统具有原来各分子所不能具有的新功能,这时膜系统将不再是各分子之间的简单相加,而是形成一种自组织的新的有序状态,即耗散结构(膜系统的液晶立方六角形相).反之,如果膜系统各分子之间互相牵制,产生负作用,不能有效的协调同步、引入负熵流,也不能消化吸收形成有序结构,那么该系统就变成无序状态.当然,膜系统中有序呈现的是宏观范围的时空有序,这类有序只有在非平衡条件下通过和外界环境的物质和能量的交换才能维持^[7].体系通过与外界环境不断交换物质与能量,无序的均匀定态就可能失去稳定性,某些涨落被放大而使体系达到某种有序的状态.当膜系统处于液晶相时,膜的各种分子间总存在着各种相互作用,如静电相互作用、Vander Waals 相互作用、氢键相互作用和立体排斥相互作用等,一旦这些相互作用被减弱,甚至完全得到破坏,则膜分子也会发生变化从而破坏

其膜的有序性.所以,对于在实验中所存在的膜的有序结构的变化,不仅是非平衡的产物,同时也是

非理想性的产物.这可能是耗散结构有序原理和 Boltzmann 有序原理两者同时起作用的结果.

参考文献:

- [1] Rout D K, Barman S P, Pulapura S K, *et al.* Cholesteric mesophases formed by the modified biological macromolecule 3,6-O-(Butyl Carbamate)-N-phthaloyl Chitosan[J]. **Macromolecules**, 1994, 27(11): 2945 - 2949.
- [2] Dong Yanming, Zhang Jing. Studies on liquid crystalline behavior of chitosan[J]. **Chem J Chin Uni**, 1996, 17(6): 973 - 977.
- [3] Dong Yanming, Li Zhiqiang. Structure studies on solution casting film of chitosan and its derivatives[J]. **Guangzhou Chemistry**, 1997, 4(1): 24 - 29.
- [4] Dong Yanming, Li Zhiqiang. Synthesis and characterization of a new chitosan derivatives with liquid crystalline behavior-O-Cynaoethylchitosan[J]. **Chem J Chin Uni**, 1998, 19(8): 1343 - 1345.
- [5] Dong Yanming, Wang Jianwei, Mei Xuefeng, *et al.* Studies on chitin-based liquid crystalline polymers II. influence of side chain length and substitution degree on the liquid crystalline behavior of acylated chitosans[J]. **Acta Polymerica Sinica**, 1999, 12(6): 668 - 673.
- [6] Bellamy L J. The Infra-red Spectra of Complex Molecules[M]. New York: John Wiley, 1958. 473.
- [7] Sun Runguang, Yang Fushe, Zhang Jing, *et al.* Liquid crystal state and dissipative structure[J]. **Journal of Xi'an Highway University**, 1999, 19(3): 133 - 137.

(责任编辑:杨勇)

(上接第35页)

- [4] Marcus S Brooke, Daizo Ushiba. Some factors affecting the excretion of orotic acid by mutants of aerobacter aerogenes[J]. **J Bacteriol**, 1954, 68: 534.
- [5] Isao Kawamoto, Takashi Nara. Fermentative production of orotic acid and orotidine from hydrocarbor[J]. **Agr Biol Chem**, 1970, 34, 8: 1142 - 1149.
- [6] Kiyoshi Nakayama, Zenroku Sato. Production of nucleic acid related substances by fermentative process[J]. **Nippon Nogei Kagaku Kaishi**, 1965, 39(3): 118 - 122.
- [7] Nye Mitchell. Prepn by condensation of urea with monoethyl ester of oxalacetic acid in methano[J]. **J Am Chem Soc**, 1947, 69: 1382.
- [8] Muller. Older syntheses from urea with oxalacetic ester[J]. **J Prakt Chem**, 1897, 56: 488.
- [9] 张克旭, 杜连祥. 核酸发酵[M]. 北京: 轻工业出版社, 1980.

(责任编辑:李春丽)