

第一章 几丁聚糖简介

1811 年，法国的植物学家布拉可诺从蘑菇中分离出一种物质，当时命名为 Fugine。20 多年后，法国科学家欧艾鲁发现，这种物质是生物外壳的构成成分，将此物质命名为几丁质（chitin）俗称甲壳素，一直沿用迄今。1859 年，鲁凯特将几丁质置于氢氧化钠溶液中加热处理后，发现经过此处理的物质可溶解于有机酸，直到 1894 年安波索拉才将鲁凯特所处理的这种物质命名为脱乙酰基几丁质，即几丁聚糖（chitosan）。

几丁质与几丁聚糖在自然界是以共存形式存在的。天然几丁质中含有较少的几丁聚糖，一般少于 15%；而天然几丁聚糖中至少含有 15%~50% 的几丁质，经过提纯后可获得大于 60% 含量的几丁聚糖。几丁质在自然界分布很广，如微生物界：某些菌类的细胞壁；植物界；某些藻类 动物界 虾、蟹、昆虫等骨骼及外壳等。

根据推测，目前地球上几丁质的年产量约为 100~1 000 亿（吨）t，仅次于纤维素（约为 1 000 亿 t）而居第 2 位。目前所知完全可利用的几丁质至少也有几十万 t，但是现阶段已利用的仅仅为几千 t 与纤维素相比，简直可以说尚未利用。分析其原因，可能主要是该物质从动物外壳或骨骼中抽提，不仅要去除无机盐、蛋白质等许多杂质，而且还得进行化学修饰且成本较高。近年来，随着科学技术的突飞猛进以及对几丁质的认识大大深入，利用其结构进行改性和修饰，发现了许多功能性材料，并开发出许多新产品。

第一节 几丁聚糖的结构和性质

一、结构

几丁质、几丁聚糖的化学结构与纤维素相似，如图 1-1 所示。这三种化合物结构上的差别仅仅是 2 位碳原子上的官能基团 (R) 不同，纤维素是 R 为羟基 (OH) 的葡萄糖聚合物，几丁质是 R 为 NHCOCH_3 的 N-乙酰基葡萄糖胺的聚合物，几丁聚糖是 R 为一级胺 NH_2 的葡萄糖胺聚合物。它们的聚合模式相同，均是 1,4 位缩合。因此纤维素的化学名为聚-1,4-β-葡萄糖(也叫 1,4-β-葡聚糖)，几丁质为聚-1,4-β-N-乙酰基葡萄糖胺(聚-1,4-β-D-葡萄糖胺)，几丁聚糖为聚-1,4-β-葡萄糖胺。

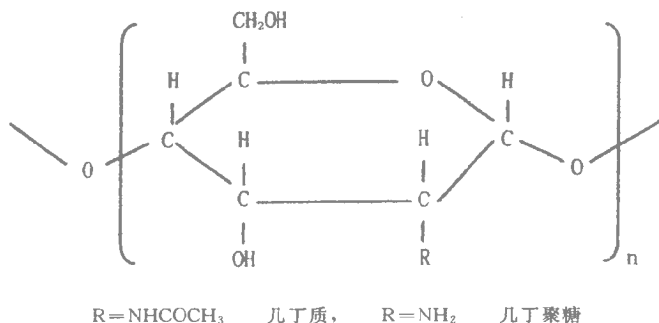


图 1-1 几丁质、几丁聚糖的化学结构

(一) 几丁质

几丁质由于晶胞内分子链的排列不同而存在 3 种晶型，即 α-、β-、γ-几丁质。α-几丁质是紧密连接的、链按反平行方式排列的多晶型结构；β-几丁质是链按平行方式排列的多晶型结构；γ-几丁质是两条链首尾连接的多晶型结构。各种结构都以分子链内相邻 $\text{C}^3\text{-OH}\cdots\text{O}^5$ 间的氢键而趋于稳定化 (α-几丁质氢键长为 0.260 nm, β-几丁质氢键长

为 0.275 nm)。在分子链之间又以 $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 和 $|\text{C}^6-\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ 等氢键使之稳定。用盐酸等强酸处理 β -几丁质,或用饱和的硫氰酸锂溶液处理 γ -几丁质,均可变成 α -几丁质,但相反的变化不能发生。 β -几丁质用蚁酸溶解后再沉淀变成 α -几丁质,不再溶解在蚁酸中,几丁聚糖乙酰化合成的几丁质是 α -几丁质,所以在这 3 种结构中最稳定的晶型是 α -几丁质。

1. α -几丁质的结构 α -几丁质晶体属斜方晶系,其单位晶格为 $a=0.474 \text{ nm}$ 、 $b=1.886 \text{ nm}$ 、 $c=1.032 \text{ nm}$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。这样,三边 a 、 b 、 c 轴的长度相互不等,三个角度相等,且都是 90° ,此不相等的三边相互正交呈现的形状称为斜方晶系。图 1-2 中(a)图是 b 轴与 c 轴包围部分的投影图,称作侧面图,(b)图是 a 轴和 b 轴包围部分的投影图,称作截面图,直线包围部分即为单位晶格。

几丁质分子链是以其结构单元 N-乙酰基葡萄糖胺的两个残基组成的一个立体重复单元构成的。如将图 1-2 中(a)的分子链以其链方向(与 c 轴平行)为轴旋转 180° 再将 c 轴向上或向下挪动半个螺距,得到与原来完全相同的结构,即 2 次螺旋结构。从化学和工艺方面来讲, α -几丁质中以下几种键是非常重要的键:①N-乙酰基葡萄糖残基的 O^5 与相邻残基的 O^3 之间的分子内氢键 $\text{O}^{3'}-\text{H}\cdots\text{O}^5$ 键,这种氢键具有刚性特征,其键长为 0.260 nm , $\text{C}^{3'}-\text{O}^{3'}\cdots\text{O}^5$ 键角为 109.5° 这样的结构可使 2 次螺旋结构趋于稳定化;②一个单元中的乙酰氨基的 N 和 H 与由一个单元沿 a 轴转化而形成链上的羧基间的 $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 键 其氢键键长为 0.267 nm 。

总之, α -几丁质是由许多氢键连接在一起的分子链, α -几丁质与 β -几丁质不同,即使浸水也不膨胀,其原因就在于此。

2. β -、 γ -几丁质的结构 β -几丁质的单位晶粒为单斜晶系,其单位晶格为 $a=0.485 \text{ nm}$ 、 $b=0.926 \text{ nm}$ 、 $c=1.032 \text{ nm}$ 、 $\alpha=\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=97.5^\circ$ 与 α -几丁质不同, $\gamma\neq 90^\circ$,即 a 与 b 轴不垂直(图 1-3)。

β -几丁质中只有角上的分子链,即晶格中只有一个几丁质分子

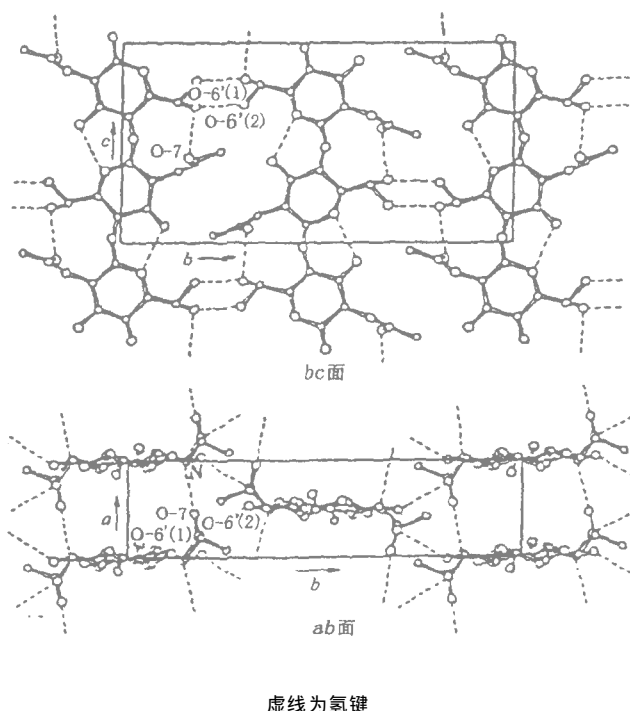


图 1-2 α -几丁质单位晶格的 bc, ab 各面的分子链的投影图

链，分子链的立体构象与 α -几丁质相同，其为由分子内氢键稳定化的₂次螺旋结构。与 α -几丁质不同， β -几丁质分子链都以相同方向平行排列，而且分子链间只是沿着 a 轴有氢键，隔着 b 轴的分子链间不存在氢键。若 β -几丁质浸水会引起膨胀，且溶解在蚁酸中。 β -几丁质以结晶水合物的形式存在，在两个结晶水合结构中，每个残基包含 1~2 个水分子，在这种结构中氢键平面仍是完整的。在 β -几丁质中同样存在 $O^3-H \cdots O^5$ 分子内氢键，但不存在一条链的 $N-H$ 和另一条链的酰胺间的 $N-H \cdots O=C$ 分子间氢键。

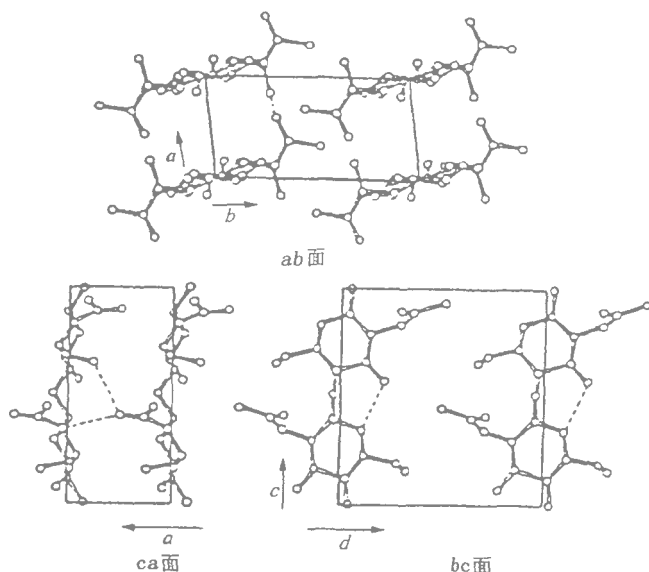


图 1-3 β -几丁质的单位晶格的 ab, ca, bc 各面的分子链投影图

γ -几丁质类似于 α -、 β -几丁质的混合物，有人认为 γ -几丁质不是单一的晶体，而是 α -、 β -几丁质晶体的混晶。

(二) 几丁聚糖

几丁质脱乙酰基后得到的几丁聚糖与几丁质不同，它是一种高分子电解质，可溶解于稀盐酸、有机酸水溶液等。1937年 Clark 和 Smith 用龙虾的腱脱乙酰化制成的几丁聚糖的 X 衍射图是纤维图形，称作腱几丁聚糖，其后 Ogawa 报道了经热处理的几丁聚糖的纤维图形，Sakurai 等报道了 1-2、L-2 几丁聚糖的纤维图形。从已发现的 4 种晶型看（表 1-1），腱、1-2、L-2 是水分子进入到几丁聚糖的水合型（1-2 的含水量不清楚），而经热处理的几丁聚糖是无水的。

几丁聚糖的结晶性比几丁质差，并且有多种立体构象。在表 1-1 所列的四种晶型的单位晶格参数中，各晶型的 c 轴（纤维轴）长度非常相似，且与几丁质几乎相同，可以认为是充分伸展的两次螺旋结构（图 1-4）。4 种晶型不同的是分子链间的相对位置关系及有无水分子，但是关于这 4 种晶型的详细结构还有待研究。晶型与几丁聚糖的分子量有关，其中经热处理的几丁聚糖是能量最稳定的结构。

表 1-1 几丁聚糖的多种晶型

晶 型	晶 格 参 数					含水量 (每个结 构单元)
	晶系	$a(\text{nm})$	$b(\text{nm})$	$c(\text{nm})^*$	$\gamma(^{\circ})$	
腱	斜方	0.890	1.700	1.025		1
经热处理	斜方	0.824	1.648	1.039		0
L-2	单斜	0.867	0.892	1.024	92.6	1
l-2	单斜	0.837	1.164	1.030	99.2	-

注：· 纤维轴

二、化学组成

几丁质的相关研究大部分与氨基有关。氨基是分子中最重要的官能团。几丁质结构中的氨基被乙酰化，因此几丁质是乙酸的酰胺；而在几丁聚糖中氨基是自由基，因此几丁聚糖是一种伯胺。实际上，完全乙酰化和完全脱乙酰化的几丁质在自然界中并不存在，几丁质通常是指只有少部分乙酰基被消去的 N-乙酰基葡萄糖胺聚合物，而几丁聚糖则是大部分乙酰基被消去的聚合物。几丁质含氮量小于 7%，几丁聚糖含氮量大于或等于 7%。

几丁质单体是 2-乙酰氨基-2-脱氧- β -D-葡萄糖，完全乙酰化的几丁质被称为 (1 $\rightarrow$ 4)-2-乙酰氨基-2-脱氧- β -D-葡聚糖；几丁聚糖单体是 2-氨基-2-脱氧- β -D-葡萄糖，完全去乙酰化的几丁聚糖被称为 (1 $\rightarrow$

4)-2-氨基-2-脱氧- β -D-葡聚糖。

三、性质

(一) 溶解性

1. 几丁质 Capozza 报道, 几丁质能溶解于六氟异丙醇和六氟丙酮水合物中。Austin 发现, 氯代醇(2-氯乙醇、1-氯-2-丙醇、2-氯-1-丙醇和 3-氯-1,2-丙二醇)与无机酸的水溶液或某些有机酸的混合液能溶解任何形式的几丁质, 如天然几丁质、再沉淀的几丁质粉末或结晶型的几丁质, 但得到的几丁质溶液的黏度相对较低, 在室温或较高温度下能较快地溶解几丁质, 同时几丁质的水解相对比较慢。选择这些溶剂时主要考虑的因素是几丁质的溶解速度、几丁质在溶液中的降解速度、酸的黏度以及几丁质溶液的黏度。

众所周知, 几丁质溶解于浓的无机酸和无水蚁酸中, 但还不清楚是否所有的几丁质都溶解于无水蚁酸。表 1-2 给出了有关几丁质溶解性的研究结果。溶解与否很明显主要取决于几丁质的晶型。例如, 只有 β -几丁质才溶解于无水蚁酸, α -几丁质则不溶, 但无水蚁酸能有效地漂白和渗入表皮内层而把外皮层分成几个组分; 极性的质子溶剂如二甲亚砆只能稍微溶胀 β -几丁质, 而对 α -几丁质则完全不溶。纤维素试剂不溶解几丁质, 可能是几丁质 C² 上的乙酰氨基阻止了溶剂化化合物的形成。聚乙烯亚胺和工业用脱乙酰化试剂环氧己酮也可作为溶剂化试剂溶解几丁质, 但得到的是高黏度、深色的混合物, 至于它们是否能完全溶解几丁质还很难判断。

2. 几丁聚糖 几丁聚糖最常用的溶剂是低浓度的无机酸或某些有机酸 如盐酸、甲酸、乙酸、柠檬酸、丙酮酸和乳酸等。几丁聚糖在



图 1-4 几丁聚糖
的立体构象

稀酸中，先是由 H^+ 与几丁聚糖分子链上的 $-NH_2$ 形成阳离子 $-NH_3^+$ 配位化合物，然后此阳离子配位化合物再溶解于水中。

表 1-2 几丁质的溶解性

来源	溶 剂	结果
螃蟹壳	六 氟 异 丙 醇	溶解
	六 氟 丙 酮	溶解
	1, 2-二 氯 乙 醇	完全溶解
	88% 的 蚁 酸	溶胀并溶解
	98%~100% 蚁 酸	完全溶解, 加水沉淀 后不再溶解
	三 氟 乙 酸	不溶
	98% 蚁 酸 + 2% 乙 酸 酐	不溶
	二 甲 基 甲 酰 胺	不溶
	二 甲 亚 砷	稍微溶胀
	二 甲 基 甲 酰 胺 + 苦 味 酸	稍微溶胀
乌贼 (<i>Loligo</i>) 羽 状 壳 β -几丁质	8 mol/L 尿 素	不溶
	8 mol/L 盐 酸 胍	不溶
	0.1 mol/L 煮 沸 的 硫 氰 酸 锂	不溶
	2-氨 基 乙 醇	不溶
	88% 蚁 酸	漂白
	88% 蚁 酸	漂白 呈胶状
	98%~100% 蚁 酸	漂白 分层
	聚 乙 烯 亚 胺	有色的“分散体”
	环 己 酮 肟	有色的“分散体”
	两者均有	
	两者均有	

几丁聚糖在稀酸中的溶解度主要取决于脱乙酰度，一般地说，脱乙酰度低于 47% 的几丁聚糖很难溶解于稀酸中，而脱乙酰度越高，几

丁聚糖分子中的氨基离子化程度越高，也就越易溶于水。例如，当将几丁聚糖溶解于 1% 盐酸中时，开始一段时间溶解速度非常缓慢，以后则很快地溶解掉绝大部分，最后剩下的部分少量溶解很慢甚至不被溶解，这部分就是脱乙酰度较低的部分。

几丁聚糖在稀酸中的溶解度除了取决于脱乙酰度外，几丁聚糖本身的分子量或黏度也是一个十分重要的因素。当酸浓度和体积以及几丁聚糖样品重量和脱乙酰度相同时，则分子量高的几丁聚糖样品比分子量低的样品溶解要缓慢。几丁聚糖溶解后的溶液具有一定黏性，溶液浓度越高或分子量越大，黏度也越大。

(二) 黏性

1. 几丁质 当几丁质的蚁酸溶液用水慢慢地稀释时，几丁质会沉淀出来。几丁质在无水蚁酸中的行为和稳定性可以通过黏度来测定；聚合物与浓度成非线性关系：在一定的浓度以上，聚合物缠绕更紧密，可能有内部网络形成。通过无限稀释的外推法测定了该溶液的特性黏度。

一般地说，大分子化合物的黏度与聚合物的分子量有关，同时还决定于聚合物分子的结构、形态和在溶剂中的扩张程度。黏度与溶质和溶剂的特性、键的类型和分子形状的常数（与聚合度）关系如下：

其中 在 之间。

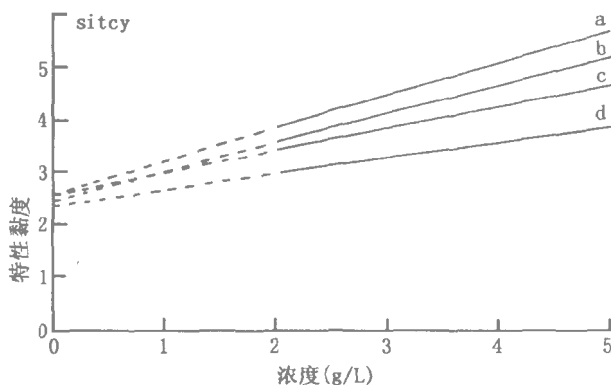
在 方程中，特性黏度与分子量 有关：

$$\log[\eta] = \log k + a \log M_w$$

式中 k 和 a 是与分子量无关的常数，Lee 测得几丁质的 $k = 8.93 \times 10^{-4}$, $a = 0.71$ 。

Danilov 和 Plisko 测得了分子量为 66 000 的几丁质乙基醚溶液的黏度值，如图 1-5 所示。结果表明，在不同溶剂中其特性黏度在 2.3 ~ 2.6 之间变化，而且由于溶质和溶剂间相互作用的特征不同，黏度

曲线的斜率也有所不同。在这些被研究的溶剂中最佳溶剂是 1 : 4 的乙醇和苯的混合溶液。



a = 邻二甲苯, 苯和甲苯; b = 丁酮;

c = 1 : 4 的乙醇和苯混合物; d = 氯仿

图 1-5 溶剂对几丁质乙基醚溶液特性黏度的影响

2. 几丁聚糖 几丁聚糖是在浓碱中将几丁质进行脱乙酰基而制得的。在通常的脱乙酰基条件下, 脱乙酰基时间与黏度的关系如图 1-6 所示。很明显, 脱乙酰基不必持续数小时或几天, 因为 30 min 就可以得到溶解于乙酸溶液的几丁聚糖, 然而, 这一阶段黏度表现出明显的变化, 这反映了与高分子量的几丁聚糖制备有关的问题。

在溶液中几丁聚糖表现出聚电解质的效应: 在无盐条件下, 越稀的溶液其黏度反而增加, 这是电荷排斥和分子伸展导致有效容积增加的缘故。当加入一定量的盐以中和电荷效应时, 黏度表现正常。图 1-7 是 Lee 得到的在 0.2 mol/L 醋酸和多种醋酸缓冲溶液中几丁聚糖的黏度变化结果。当溶液含有 0.2 mol/L 以上浓度的盐时, 冷却后溶液变得不透明, 即使再加热仍不透明, 所以认为, 0.2 mol/L 醋酸 + 0.1 mol/L 醋酸钠溶液是黏度测定的最佳溶剂体系。

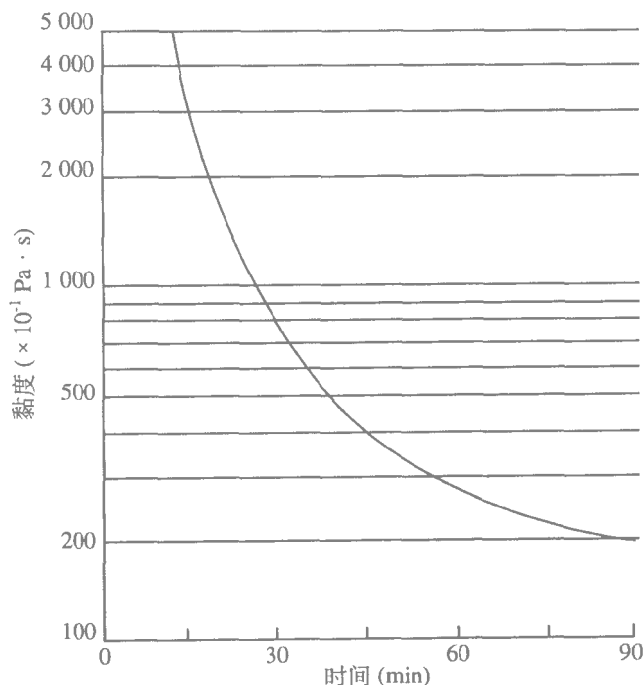
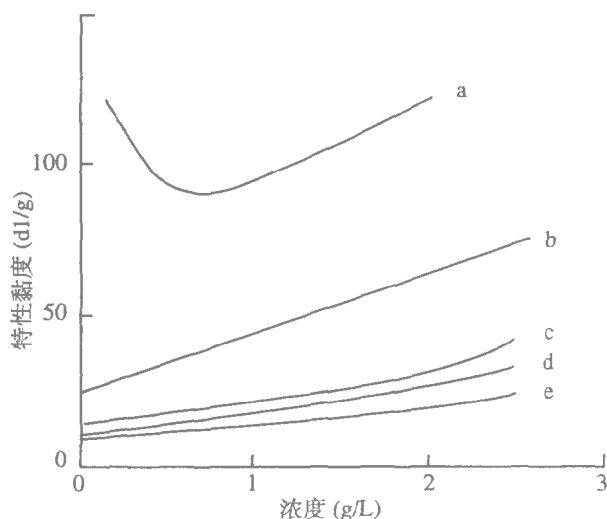


图 1-6 几丁质在 118 °C, 50% 的氢氧化钠溶液中脱乙酰基时间与黏度的关系

在醋酸中几丁聚糖溶液的黏度倾向于随着酸性增加(pH 下降)而增加,而在盐酸中则倾向于随酸性增加而下降。当温度升高时,几丁聚糖溶液的黏度降低,当冷却至开始温度时,又恢复到原来的黏度,特性黏度与温度的这种近似线性的反向依赖关系是由于随着温度的升高、链的柔顺性提高所致。

(三 剪切

为了有选择性地降解大分子和得到一个相对窄的分子量分布,



a = 0.2 mol/L 醋酸 ; b = 0.2 mol/L 醋酸 + 0.01 mol/L 醋酸钠
 c = 0.2 mol/L 醋酸 + 0.1 mol/L 醋酸钠 ; d = 0.2 mol/L 醋酸
 + 0.2 mol/L 醋酸钠 , e = 0.2 mol/L 醋酸 + 0.5 mol/L 醋酸钠

图 1-7 在不同溶剂中几丁聚糖的特性黏度与浓度的关系

剪切降解是一个有效且经济的方法。当用流体力剪切长分子时，作用于一条链上的实际力是不均匀的，其中心有一个最大值且具有与平均力成最大比例的高度的抛物体形式。实际上，链越长，越难以流动。由于这些大分子不能重排以解除剪应力。因此，链断裂经常发生在中心或近中心处。链长存在一个最小值，此时剪切力没有超过键强度，就不会发生链断裂。从定性上讲，对于一个分子尺寸分布宽的物质，希望通过多次剪切使最大分子断裂，直到最终的尺寸不能通过应力来断裂为止。然而，从定量角度上讲，把剪切降解原理应用到流体力学现象上有其特定的困难。

几丁聚糖在剪切时，其降解过程表现出以下特征：起始分子量下

降最快,随后迅速接近一个极限值(图 1-8)。超速离心结果表明,分子量分布明显变窄,临界力作用到每个分子上引起的多次降解使分子尺寸减小到一个极限值,此时如果不施加一个更大的力,就不会有进一步的降解发生。当几丁聚糖在 0.2 mol/L 醋酸 + 0.1 mol/L 硫酸溶液中剪切时,开始时分子量下降较快,极限聚合度 660 是很低的,这表明溶剂可能有利于降低键断裂的活化能。聚合度 581 的几丁聚糖在 0.2 mol/L 醋酸中能剪切到聚合度为 420 在 0.2 mol/L 醋酸 + 0.1 mol/L 硫酸中能剪切到聚合度为 350。

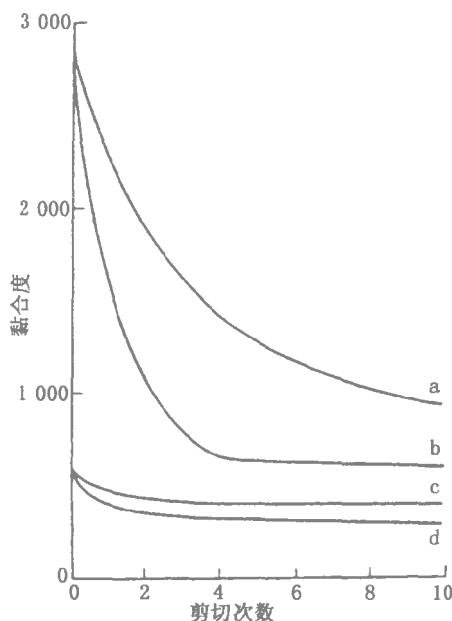
(四) 亲水性和溶胀性

Danioln 和 Plisko 早已报道,在碱性溶液中反复冻结和解冻后的几丁质不仅溶胀而且能完全溶解于碱溶液中。

几丁质的吸湿性接近于碱化的纤维素纤维,比苧麻纤维高得多。然而,几丁质吸收的水分在 -6°C 下几乎完全凝固,而苧麻纤维中仍含有 12.5% 的水,碱化的木质纤维含水 26.2%。由此, Daniiloo 和 Plisko 得出了水分子能可靠地保留在吸水性物质的活性内表面的结论,这表明与纤维素纤维相比,几丁质表面对水的活泼性和渗透性更差。几丁质吸收的水分可能存在粗糙的毛细管里,当温度低于 -6°C 时很容易凝固。表 1-3 列出了几丁质和纤维素纤维在水和碱液中的溶胀热。

在 105°C 下干燥或风干的几丁质遇水易变湿,并易和浓度超过 23% 的氢氧化钠溶液反应,表现出纤维素纤维相似的行为,易变湿和溶胀。几丁质和纤维素的碱性反应在较高浓度的氢氧化钠中进行得很慢。纤维素纤维浸入碱溶液中 30 min 后达到热量平衡,而几丁质则需要 70 min。在较低浓度氢氧化钠溶液中,风干的几丁质不易变湿。考虑到以上各方面的因素,溶胀热的测定不能用风干的几丁质,而须用吸水的几丁质。

表 1-3 的数据表明几丁质遇水时产生的吸湿热几乎与苧麻纤维相同,但低于碱化的纤维素。然而,风干的纤维素纤维在和氢氧化钠反应



a=0.2 mol/L 醋酸;b=0.2 mol/L 醋酸+0.2 mol/L 硫酸;c=0.2 mol/L 醋酸中的商品几丁聚糖;d=0.2 mol/L 醋酸+0.2 mol/L 硫酸中的商品几丁聚糖

图 1-8 在不同溶剂体系中几丁聚糖的剪切降解

34.5% 的氢氧化钠的反应热是 425.5 J/g。在制备这些样品的碱时冻结几丁质可能使其结构变得更易脆且更易渗入氢氧化钠中。

脱乙酰基几丁质在室温和相对湿度分别为 42%、62% 和 96.5% 的条件下放置 24 h 后吸水性分别为 0.51、2.05 和 5.55 倍。很明显，脱乙酰基化几丁质具有高吸水性是因为脱去了部分乙酰基。

(五) 成膜性

过去研究几丁质膜的制备时发现，用几丁聚糖作原料更容易得

时溶胀热相当大，即使在低浓度下，在碱中的溶胀热效应也比在水中吸湿热值大得多，但几丁质却很少和浓度超过 17.5% 的氢氧化钠溶液反应。热效应相当于风干状况下吸水变湿的热值，这种效应在 17.5% 和 23% 氢氧化钠溶液中有所增加，在 34.5% 溶液中明显增加，甚至超过了纤维素纤维的值，这可能是由于在浓氢氧化钠溶液中发生了脱乙酰基反应的结果。将用 30% 氢氧化钠脱去部分乙酰基的几丁质单独进行上述实验，几丁质更快地反应。例如，几丁质和 17.5% 氢氧化钠的反应热是 46.2 J/g，而和

表 1-3 20 ℃ 时几丁质和纤维素纤维在水和氢氧化钠中的溶胀热

原料	含水量(%)	溶胀热 (J/g)						
		水		氢氧化钠溶液(%)				
		105 ℃ 干燥	风干	8.0	12.0	17.5	23.0	34.5
几丁质	8.90	52.1	13.9	-	16.0	28.1	36.1	335.6
苕麻纤维	5.50	50.0	15.5	37.0	90.3	118.0	-	265.9
纤维素黏胶纤维	8.96	72.7	18.9	58.4	94.5	112.6	-	229.7

到几丁聚糖膜，然后通过反应在几丁聚糖上加入乙酰基而得到几丁质膜。Cappozza 发现，2% 的几丁质六氟异丙醇溶液或 1.4% 的六氟丙酮水合溶液适合于制备几丁质膜，制得的几丁质膜透明而有柔韧性，在水中放置几天也没有水解的迹象，但都能被溶菌酶降解，并且已应用于医学领域。

要制备能被浇注、凝结、以晶体形式恢复原状，冷拉至高弹性的高质量的几丁质膜，必须同时满足以下两个条件：①溶剂是无水的，可用三氯乙酸十二氯甲烷，添加水合氯醛；②缩短溶解时间以制备分子量较高的几丁质膜。在三氯乙酸 + 二氯甲烷体系中水合氯醛能加速溶解，并且能溶解更多的几丁质（高达 2%~3%）也有利于冷拉工序，但可明显地影响膜的氯含量。氯醛可以与乙酰氨基或自由氨基反应，形成醛氨或席夫碱结构，将解决难以去除卤化杂质的难度。

表 1-4 为几丁聚糖膜对气体和水蒸气的可渗透性数据，并且与玻璃纸膜进行比较，结果表明，几丁聚糖膜明显阻止氧气、氮气和二氧化碳的通过，对水分的可渗透性与玻璃纸类似。

在 100 ℃ 时，用 50.9% 的氢氧化钠对几丁质进行脱乙酰基，随着脱乙酰基时间的增加，得到的几丁聚糖溶液的黏度下降，用这些溶液制得的膜的拉伸强度也下降，如表 1-5 所示。

表 1-4 几丁聚糖膜和玻璃纸膜的可渗透性

膜	厚度 (μm)	可 渗 透 性			
		$\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{d}^2)$	$\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \times 21^\circ\text{C}, 10^5 \text{ Pa})$		
		水 ($D=90\%, 37.7^\circ\text{C}$)	O_2	N_2	CO_2
几丁聚糖	20	1 200	3.6	0.7	2.7
玻璃纸	22	1 200	11.3	3.7	264.0

表 1-5 在不同脱乙酰基时间下制得的几丁质膜的拉伸强度

脱乙酰化时间(h)	黏度($\text{Pa} \cdot \text{s}$)	拉伸强度($\times 10^7 \text{ Pa}$)
1	63	6.632
2.5	6.3	5.653
6	4.6	5.608
16	3.6	5.250

在 99% 的蚁酸溶液中, 将几丁聚糖和聚亚己基己二酰胺混合可制备几丁聚糖膜, 将最后的均相溶液浇注到石英板上, 在 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 蒸发用 1 mol/L 的氢氧化钠洗涤, 再用水冲洗至中性。当几丁聚糖和聚亚己基己二酰胺以 3:7 的比例混合时, 能得到具有极好机械性能且完全不透水的膜。厚度为 $10\sim 20 \mu\text{m}$ 的膜的膜电势可用电势计测得, 电势计与膜通过饱和的甘汞电极、盐桥和不同浓度 C_1 和 C_2 的氯化钠溶液连接, 公式为:

$$E = (1 - 2\tau^-) \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

式中 τ^- 是离子转移数, 当 C_1/C_2 变化到 8 时, 电势随活度比例的变化接近理论值。几丁聚糖是至今为止用天然聚合物得到第一种螯合膜, 这对于微量过渡元素的预浓缩, 从盐溶液中选择性分离某些元素或制备某些特殊样品的螯合膜是有意义的。当收集过渡金属离子时会

发生结晶，并显示不同颜色，如六价铬离子为黄色、铜离子为蓝色。几丁聚糖膜由于接触面积的减少而表现出比几丁聚糖粉末更低的吸附力，金属离子一旦被收集在膜上就不会发生鉴别反应。例如，铬酸根离子不和二苯卡巴腓反应，膜仍是黄色，而溶液却为无色。

(六) 分子量

Hackman 和 Goldberg 用光散法测定了几丁质的分子量，在 5.55 mol/L 硫氰酸锂水溶液中的几丁质和在 2.5 mol/L 氯化钠水溶液中的羧甲基几丁质钠盐的平均聚合度大约为 5 200，每一条链都含有相同的葡萄糖结构单元（在溶剂中没有发生分子链的断裂）。测得的几丁质平均分子量为 1.036×10^6 ，羧甲基几丁质为 1.338×10^6 。这是由于几丁质衍生物结构单元的分子量比几丁质大，若在制备过程中没有发生链的断裂，羧甲基几丁质的分子量必定会高。在较低浓度如 0.5 mol/L 氯化钠溶液中发生了羧甲基几丁质分子链间的连接。因此，测得的平均分子量更高，邻二羟乙基几丁质也有相似的结果。表 1-6 中列出的结果表明，羧甲基几丁质和邻二羟乙基几丁质在 0.5 mol/L 氯化钠中聚合度相似，这进一步证明了这两种衍生物没有几丁质链的降解。羧甲基几丁质随着溶液中氯化钠浓度的增加，其内在不对称性增加，光散射粒子的大小和形状也有所改变；另一方面，当氯化钠浓度从 0.5 mol/L 开始增加时，羧甲基几丁质的内在不对称性几乎没有变化，但在 2.5 mol/L 氯化钠中平均分子量从 1.896×10^6 下降到 1.338×10^6 。因此得出以下结论：羧甲基几丁质发生了降解，失去了分子量为 5.58×10^5 的链，而且两条链起初的连接必定是肩并肩的。

α -几丁质的平均分子量与纤维素接近，但低于 β -几丁质。假设在 0.2 mol/L 醋酸 + 0.1 mol/L 氯化钠 + 4 mol/L 脲混合液中得到的几丁聚糖的 Standinger 方程的常数与在无水甲酸中得到的几丁质的常数没有很大的不同，那么平均分子量可用公式 $[\eta] = 8.93 \times 10^{-4} \times M_w^{0.71}$ 计算。