第 12 卷　　无锡轻工业学院学报　　Vol. 12
第 2 期　　JOURNAL OF THE WUXI INSTITUTE OF LIGHT INDUSTRY　　1993 No. 2

羧甲基壳聚糖结构与性质研究

许时婴　沈、欣　蒋雄图

（食品科学与工程系）

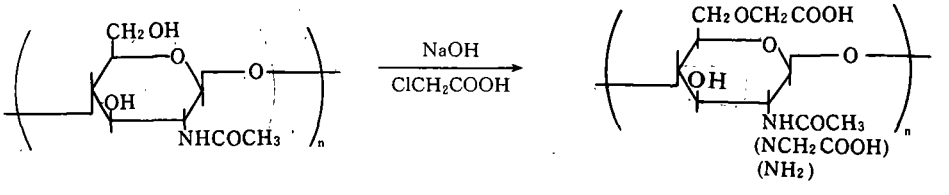
摘要　由 X-射线衍射证明壳聚糖在进行化学改性（羧甲基化）后，晶体结构已破坏，呈无定形结构，因而在任何 pH 范围内均溶于水。用元素分析法与红外光谱法测定羧甲基壳聚糖的取代度 DS＞1 和脱乙酰化度为 84%～92%，由此推断在 C_2 和 C_6 位上均有羧甲基取代，化学改性后的壳聚糖为 *N*,*O* 取代（即为 *N*,*O*-CMC）。由凝胶过滤色谱测得 *N*,*O*-CMC 的分子量约为 10^5～10^6，1%（*W*/*V*）的 *N*,*O*-CMC 溶液在 $50s^{-1}$ 时的表观粘度为 20mPa·s 左右。

关键词　壳聚糖；化学改性；羧甲基壳聚糖；取代度；脱乙酰化度

0 前　　言

几丁质（chitin）又称为甲壳素，它存在于虾蟹的外壳，几丁质分别为壳重的 14%～27% 和 13～15%（以干重计）[1,2]，每年从海水与淡水虾蟹的加工下脚料中可获得大量的几丁质，对于这些废物的综合利用是非常值得研究的。

甲壳素由许多乙酰胺葡萄糖单体通过 β-(1,4) 糖苷键连接在一起的生物高分子，甲壳素经浓碱液处理后，分子中乙酰基大部分被脱去，称为可溶性甲壳素，又称为壳聚糖（chitosan），可溶于稀酸中，壳聚糖在食品、医药、纺织、印染、化妆品以及环保等工业上有多种应用[3~12]。如将壳聚糖进一步化学改性，引入不同的化学基团，称为改性壳聚糖，更扩展



甲壳素　　羧甲基壳聚糖

收稿日期：1993-11-02

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

了壳聚糖的功能性质。近十几年来,有关改性壳聚糖的研究十分活跃,本文着重研究改性壳聚糖之一——羧甲基壳聚糖(*N*,*O*-Carboxymethyl chitosan,简称 *N*,*O*-CMC)的结构与性质。*N*,*O*-CMC 具有很好的 的水溶性(在任何 pH 范围内)与成膜性,因此将 *N*,*O*-CMC 水溶液喷涂在水果蔬菜表面可以形成一层既透气又隔氧的透明薄膜,具有抑制呼吸强度达到低氧贮藏的目的,它是一种性能优良而且无毒的水果保鲜剂,有关 *N*,*O*-CMC 的水果保鲜功能将另文发表。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

甲壳素(60 目) 由本院食品科学教研室从虾蟹壳中提取而得。

N,*O*-CMC(40 目) 由本院食品科学教研室将壳聚糖经化学改性制得。

1.2 实验方法

1.2.1 *N*,*O*-CMC 等电点的测定 经透析的 *N*,*O*-CMC 溶于超纯水中,用 pH 计测定 pH 值即为该样品的等电点。

1.2.2 *N*,*O*-CMC 结构分析 将 1%的 *N*,*O*-CMC 溶液铺展于聚酯薄膜上,在 80℃下常压烘干,然后将 *N*,*O*-CMC 薄膜取下,在 Fourier Transform 红外光谱仪(FTIR) 5D×C 上进行扫描。同时将甲壳素粉末(60 目)与 KBr 混合压片,在上述红外光谱仪上扫描。扫描波数范围 400～4000(cm^{-1}),分辨率为 4cm^{-1}。

1.2.3 *N*,*O*-CMC 脱乙酰化度的测定 将一定量的 *N*,*O*-CMC 溶于水,用盐酸溶液调节 pH 至 1～2,制成 *N*,*O*-CMC 薄膜,然后用 FTIR 5D×C 进行红外扫描,并分别对 3450cm^{-1} 与 1650cm^{-1}的吸收峰进行峰面积积分,最后计算 N,O-CMC 的脱乙酰化度(DD)[13]:

$$\%DD = 100 - \frac{A_{1650}}{A_{3450}} \times \frac{100}{1.33}$$

式中 *A* 为峰面积。

1.2.4 *N*,*O*-CMC 羧甲基取代度(DS)的测定

(1)电导滴定 准确称量 0.5g *N*,*O*-CMC,溶于 100ml 去 CO_2 蒸馏水中,并加入 3ml 0.5mol 的 NaOH 标准溶液。将溶解好的 *N*,*O*-CMC 溶液倾入三颈瓶(电导池)中,在三颈瓶的两个侧颈分别插入电导电极(镀铂黑电导电极)和通 N_2 的导管。滴定前先通 N_2 5min,同时用磁力搅拌器不断搅拌溶液,以保持均相体系。然后用 0.33 mol 标准盐酸滴定,每次加入 0.3～0.5ml. 为使反应充分,加入盐酸后应稍等片刻再读数(电导率),以标准盐酸的滴定体积(ml)为横坐标,电导率为纵坐标作图,得图 1 的曲线。

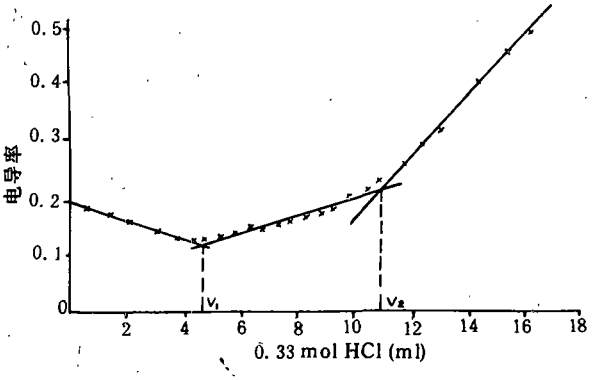


图 1 *N*,*O*-CMC 的电导滴定曲线

N,*O*-CMC 中羧甲基取代度(DS)的定义为每个乙酰胺葡萄糖残基上羧甲基的平均基

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

团数，其计算公式如下[14]：

$$DS = \frac{A \times 0.203}{1 + 0.022B - 0.080A}$$

式中

$$A = \frac{(V_2 - V_1)\text{mol}_{HCl}}{W} \quad ;$$

$$B = \frac{V\text{mol}_{NaOH} - V_1\text{mol}_{HCl}}{W}$$

V_1 与 V_2 分别为电导滴定曲线中第一个折点和第二个折点所消耗的盐酸溶液体积(见图2)；W 为样品净重(除去水分含量)；V 为滴定前加入0.5mol的标准NaOH溶液的毫升数(即 V =3ml)；mol_{HCl} 与 mol_{NaOH} 分别为标准盐酸与标准NaOH的浓度；A 为每克样品中总的羧甲基(－CH_2COOH 与 －CH_2COONa)的毫克当量数；B 为每克样品中自由羧甲基(－CH_2COOH)的毫克当量数；0.203为每个乙酰胺葡萄糖残基的毫摩尔量($\frac{203}{1000}$)；0.080为每毫克当量的羧甲基钠的重量($\frac{80}{1000}$)；0.022＝0.08－0.058，0.058为每毫克当量的羧甲基的重量$\frac{58}{1000}$。如果 N,O-CMC 样品全部以钠盐形式存在，则 $0.022B$ 一项可忽略不计，可利用下式计算：

$$DS = \frac{0.203A}{1 - 0.08A}$$

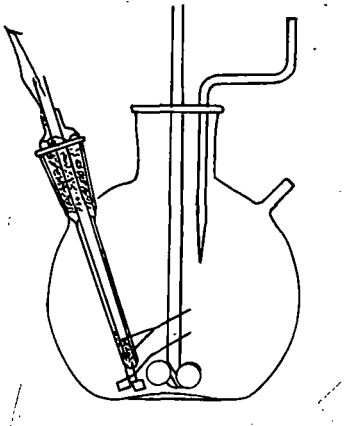


图2 电导滴定的装置

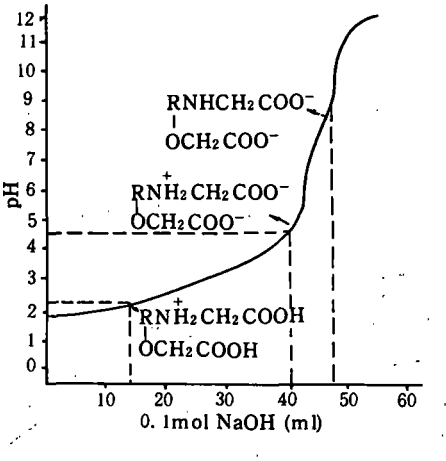


图3 N,O-CMC 的碱滴定曲线

(2)电位滴定　准确称量0.5g N,O-CMC溶于50ml 0.1mol标准盐酸(含0.1mol NaCl)中，边充氮边搅拌的情况下，用0.1mol标准NaOH(含0.1mol NaCl)进行电位滴定，以NaOH滴定体积为横坐标，pH值为纵坐标作 N,O-CMC 的电位滴定曲线如图3所示，计算公式如下[10]：

$$DS = \frac{0.203A}{1 - 0.058A} \quad ; \quad A = \frac{(V_2 - V_1)\text{mol}_{NaOH}}{W}$$

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

A 为每克样品中羧甲基的毫克当量数;mol_{NaOH}为标准 NaOH 当量浓度;V_1 为滴定过量盐酸的终点体积;V_2 为滴定$-CH_2COOH$ 的终点体积;V_2-V_1 为滴定样品中的$-CH_2COOH$ 所消耗的 NaOH 毫升数。V_1 与 V_2 可用二阶导数求曲线的拐点[15],也可直接由 pH 的读数来确定,如图 3 所示,pH=2.1 时所消耗的 NaOH 毫升数为 V_1,pH=4.3 时所消耗的 NaOH 体积为 V_2.

1.2.5 *元素分析法*(C、H 与 N 含量测定)[16~20] 经透析和冷冻干燥的 N,O-CMC 固体样品在 Corlo-Erba 型元素分析仪中进行元素分析。测定条件:载汽(He)流量 35ml/min,热解温度 1030±10℃,还原温度 620℃。标准样为乙酰苯胺。

1.2.6 *X-射线衍射分析* 分别将粉末状的甲壳素、壳聚糖与 *N,O*-CMC 在 D-max/Ⅲ-B X-射线衍射仪上进行测定。测定条件:靶-Cu,电压 35kV,电流 20mA. 扫描速度 4°/min,撞击强度 142cps.

1.2.7 *N,O-CMC 的分子量分布测定——凝胶过滤色谱法* 配置 2×10^{-3}g/ml 的 *N,O*-CMC 溶液(用 0.5mol NaCl 溶液溶解),然后用高速冷冻离心机离心,吸取上清液 6ml 进样。柱床 70cm×1.5cm,凝胶 Sepharose 2B,洗脱剂 0.5mol NaCl,流速 8.5ml/h,洗脱体积为 180ml,每管收集量为 2.5ml 或 3ml,洗脱液检测采用吲哚法[21]与紫外吸收法[22]。

1.2.8 *粘度的测定* 将 *N,O*-CMC 配成 1%(*w/v*)的水溶液,使用 Haake RV12 转筒式粘度计进行测定,采用 MVI 传感系统,转速从 0 增加到 256r/min 由 IBM-PC 计算机采集流动数据得流动曲线图,并计算 $50s^{-1}$时的粘度(mPa·s)。

2 结果与讨论

2.1 *N,O*-CMC 的等电点

N,O-CMC 为两性高分子电解质,各个组分间存在复杂的离解平衡。在等电点时,*N,O*-CMC 呈电中性的偶极离子态,对于一个两性高分子电解质,经过彻底透析后,在没有其它杂质存在的条件下,溶液的 pH 即为该物质的等离子点,已知等离子点与等电点极为相近,因此我们可以通过测定 *N,O*-CMC 的等离子点来近似求得等电点。表 1 结果表明,本文研制的 *N,O*-CMC 的 $P_I\doteq6$ 与资料所报道的结果[23,24]是一致的。

表 1 *N,O*-CMC 的等电点

样 品	*N,O*-CMC (1)	*N,O*-CMC (2)
P_I	6.22	6.138

2.2 *N,O*-CMC 的结构分析

图 4 为甲壳素与 *N,O*-CMC (1)在中性条件下的红外光谱对照图,图 5 为 *N,O*-CMC (1)(pH 为 1.88)的红外光谱图,从这两张图谱中可以看出;$1650cm^{-1}$为$-NHCOCH_3$ 和特征峰(乙酰胺中的 1 级胺的振动吸收),在酸性条件下,由于$-COOH$ 峰向 $1730cm^{-1}$红移,而与 $1650cm^{-1}$峰分离,使分辨率增加,而峰的吸收强度无论是在中性或酸性条件下都明显低于几丁质,说明 *N,O*-CMC (1)的脱乙酰化程度较大。在图 4 中看到,*N,O*-CMC (1)在 $1580cm^{-1}$($-COO^{-1}$的反对称振动)与 $1400cm^{-1}$($-COO^-$的对称振动)处均有吸收,*N,O*-

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

CMC (1)有很强的吸收峰,说明羧甲基取化度较大。羧基吸收峰是*N*,*O*-CMC 与未改性的甲壳素的最重要区别。在酸性条件下(图 5),1580cm^{-1}与 1400cm^{-1}两处的吸收峰消失,而代之以 1730cm^{-1}的特征峰(—COOH)。1500cm^{-1}为—$\overset{+}{N}H_3$ 的特征吸收峰,该峰的出现必须在酸性介质中,在图 5 中 1500cm^{-1}处无吸收峰,说明 *N*,*O*-CMC (1)中—NH_2 含量很低,根据 Seichi Tokura 等人报道,当氨基含量较低时,红外光谱无法检测到。

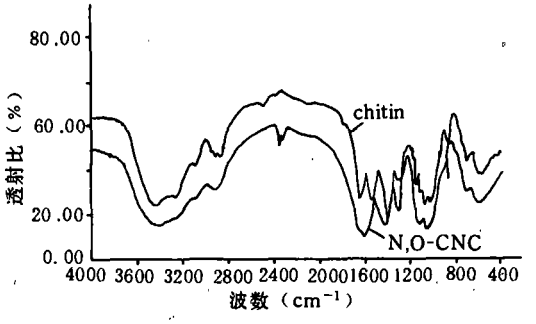


图 4 Chitin 与 *N*,*O*-CMC 在中性条件下的红外光谱图

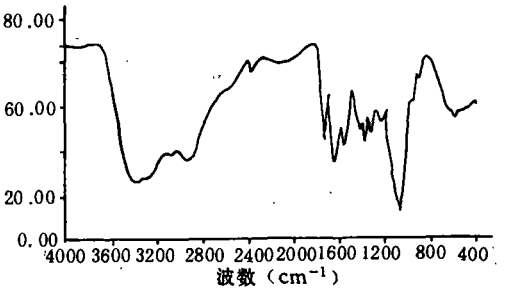


图 5 *N*,*O*-CMC(pH=8)的红外光谱图

2.3 *N*,*O*-CMC 的脱乙酰化度(DD)

脱乙酰化度是壳聚糖的一个重要性质,它同溶解性[25,26]、晶体结构、螯合金属的能力与膜的张力[27]有关,通过测定 *N*,*O*-CMC 的 DD,可以预示在化学改性过程中,羧甲基在胺基葡萄糖残基上可能取代的位置,取代的程度及其晶体结构被破坏的程度。本文着重研究了测定改性壳聚糖 *N*,*O*-CMC 的脱乙酰化度的方法。虽然测定壳聚糖的 DD 有较多的文献报道[28~33],但是测定改性壳聚糖的 DD 尚未见报道,本文使用红外光谱法直接测定 *N*,*O*-CMC 的 DD,采用 3450cm^{-1}(羟基的振动吸收)或 2867cm^{-1}(C-H 振动,为内标)进行峰面积积分,两峰的峰面积之比为 A_{1650}/A_{3450},A_{1650}/A_{2870},A_{1550}/A_{3450}或 A_{1550}/A_{2867},仅与 *N*-乙酰胺含量成正比。Fulian 与 G. Domszy 认为[13]用 A_{1650}/A_{3450}的测定结果误差最小,这是因为当 *N*-乙酰化度较低时,乙酰胺的Ⅱ级胺的振动吸收峰在 1595cm^{-1}处出现,当 *N*-乙酰化度增加时,向 1550cm^{-1}移动,这是由于生成氢键的缘故。氢键的强弱程度与 *N*-乙酰化度成正比,所以选择 1550cm^{-1}作为 *N*-乙酰胺的吸收峰进行定量,误差较大。2878cm^{-1}为 C-H 振动峰,该峰的吸收强度与样品的链长有关,由于生物高分子的多分散性,链长不一,壳聚糖也不例外,所以用 2878cm^{-1}作为内标误差也较大。Fultan G. Domrzy 等人分别将 A_{1650}/A_{3450},A_{1550}/A_{2878},A_{1650}/A_{2878}的计算结果与两种化学分析结果比较,证明用 A_{1650}/A_{3450}的吻合性最好,因而给出了计算公式:

$$\%N\text{-乙酰基} = \frac{A_{1650}}{A_{3450}} \times \frac{100}{1.33}$$

$$\%\mathrm{DD} = 100 - \%N\text{-乙酰基}$$

实验结果表明,由本室研制的 *N*,*O*-CMC 大部分乙酰基已脱去,自由氨基的含量很低,样品的纯度很高,如表 2 所示。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 2 *N*,*O*-CMC 的脱乙酰化度

样 品	A_{1650}	A_{3450}	%乙酰化度	%脱乙酰化度
N,*O*-CMC (1)	11.15	57.70	14.53	85.47
N,*O*-CMC (2)	16.30	50.50	24.27	75.73
N,*O*-CMC (3)	11.60	100.85	8.65	91.35

2.4 *N*,*O*-CMC 羧基甲基取代度 (DS)

壳聚糖改性后制得的 *N*,*O*-CMC 是高度水溶性的,它具有多种功能性质,都与 DS 的大小有关,因此测定 *N*,*O*-CMC 的 DS 是研究它们的性质及其应用研究的依据。根据壳聚羧甲基化的位置不同,得到的产物可能有 *O*-CMC、*N*-CMC 以及 *N*,*O*-CMC。

(1) *O*-CMC *O*-取代可能的位置为 C_3 与 C_6,在 C_3 上由于位阻效应以及 C_2 和 C_3 之间的分子内氢键,使 C_3 位上的羧甲基化很困难,所以 *O*-CMC 以 C_6 为主[17,34]。

(2) *N*-CMC C_2 位的 *N*-取代。

(3) *N*,*O*-CMC C_2 与 C_6 位上为 *N*,*O* 取代。但是,在 C_2 上还可能有—NH_2 或 $NHCONH_3$,要精确测定改性后的 *N*,*O*-CMC 在不同位置上不同基团的含量是比较困难的,可用 ^{13}C NMR 测定羧甲基壳聚糖在不同 C 上的分布情况[22],R. A. A. Muzzarelli[16]采用元素分析法测定 *N*-CMC 的取代度,也可用电位滴定测定 *N*,*O*-CMC 的取代度[21,32]。本文研究的 *N*,*O*-CMC 比 *N*-CMC 复杂得多,主要表现在基团组成上,*N*-CMC 只有两种带电基团 ($-\overset{+}{N}H_2CH_2COO^-$),在 C_2 与 C_6 上没有—CH_2COO^{-1},碱滴定曲线拐点非常清楚,终点易于判断。而本文研究的是具不同 DS 的 *N*,*O*-CMC,所以在 C_2 与 C_6 上都的—CH_2COO^{-1}取代,在 C_2 上还可能存在—NH_3^+,这样使滴定曲线复杂化。本文同时采用二阶导数法与直接计算法来求碱滴定曲线拐点,V_1 的 pH 为 2.1～2.2,V_2 的 pH 为 4.2～4.6,确定 pH＝2.1 为滴定盐酸的终点(V_1),pH＝4.3 为滴定—CH_2COOH 的终点(V_2),由 V_1 和 V_2 计算出 *N*,*O*-CMC 的 DS. 本文同样使用电导滴定测定 DS(见图 1),结果见表 3. 由电导滴定、电位滴定与元素分析测定 DS 的结果列于表 3. 三种方法所得结果基本一致。电导分析结果略为偏低,说明—NH_2 对滴定无干扰,这是由于样品中自由氨基含量较低的结果,所以电导分析可作为一种测定 *N*,*O*-CMC 的 DS 的一种比较简单可靠的常规分析方法,经上结果表明,所有样品的 DS 均大于 1,说明在 C_2 与 C_6 上均有取代,即—CH_2COO^-在 *N*,*O* 上均有取代。

表 3 *N*,*O*-CMC 的 DS 测定方法的比较

样 品	电导滴定	电位滴定		元素分析法	C,H,N 组成		
		二阶导数法	直接计算法		C(%)	H(%)	N(%)
N,*O*-CMC(1)	1.31	1.37	1.40	1.45	38.94	6.08	5.10
N,*O*-CMC(2)	1.368	1.45	1.454	1.445	39.47	6.22	5.17
N,*O*-CMC(3)	1.72	1.82	1.81	1.838	37.17	5.18	4.19

2.5 *N*,*O*-CMC 的 X-射线衍射与晶体结构

甲壳素在衍射角为 19±0.2℃范围内,衍射强度达最大值,显示曲型的晶体结构的特征峰,在 9.140°处还有一个较小的尖峰,也是属于晶态衍射(见图 6)。它的晶体结构说明了它

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

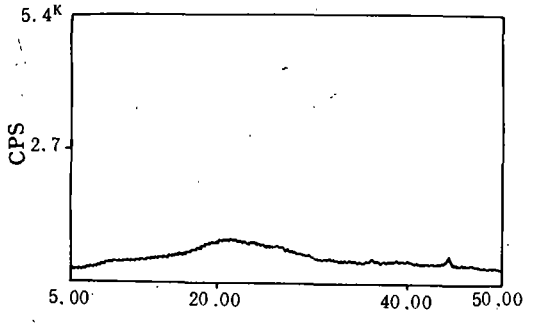


图6 甲壳素的X-射线衍射图

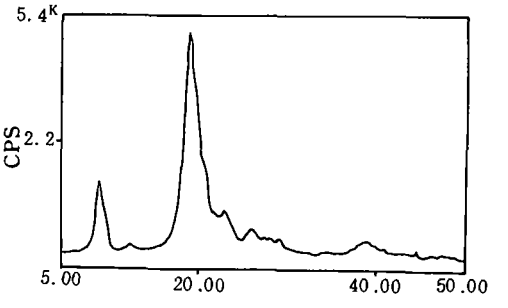


图7 壳聚糖的X-射线衍射图

溶解性差与化学反应活性较低。从图7看出19°处的衍射强度极弱，说明脱乙酰化后，氢键部分存在部分晶体结构，所以溶解性得到改善，能在弱酸中溶解，化学反应活性增强。从图8中看出*N*,*O*-CMC的晶体特征峰消除，完全变成无定形结构，说明壳聚糖改性成为*N*,*O*-CMC后，晶态结构完全破坏，因而具有良好的水溶性(在任何pH值)，形成的膜具透气性。

2.6 *N*,*O*-CMC的分子量分布

文献报道，用光散射法测得*N*,*O*-CMC (DS＝0.646，DD＝81.6%)的分子量约为3.33×10^5[23]，本文采用Sepharose 2B(分离分子量的范围为$10^5\sim2\times10^7$)作为凝胶过滤色谱柱的载体，*N*,*O*-CMC为高分子两性电解性，电荷分布情况将会影响分子在水中的伸展状态，从而影响分子量分布的测定结果，本文采用0.5mol的NaCl作为洗脱液，大量的电解质使*N*,*O*-CMC分子在水中呈卷曲状态，洗脱顺序按分子量大小来排列，而不受电荷分布的影响，洗脱液用紫外吸收光谱在197nm处进行测定，分子量分布曲线如图9所示。图10为标样蓝色葡聚糖的分子量分布图，样品*N*,*O*-CMC (1)(表4)与蓝色葡聚糖的V_e相同为95ml，这意味着*N*,*O*-CMC (1)的分子量与标样分子量接近为2×10^6，*N*,*O*-CMC (2)的V_e为105ml，所以$\overline{M}_w<2\times10^6$，*N*,*O*-CMC (4)的$V_e$为92ml，则$\overline{M}_w>2\times10^6$，如分子量越大，则在溶液中流动阻力越大，所以其粘度也越大，如表4所示。

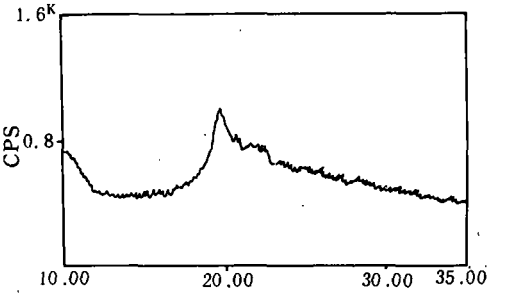


图8 *N*,*O*-CMC的X-射线衍射图

表4 *N*,*O*-CMC的分子量与粘度的关系

样 品	V_e	$\overline{M}_w$	η(mPa·s) ($\dot{\gamma}=50s^{-1}$)
N,*O*-CMC (1)	95	$\doteq2\times10^6$	166
N,*O*-CMC (2)	105	$<2\times10^6$	116
N,*O*-CMC (3)	92	$>2\times10^6$	203

表4可知，本室研制的*N*,*O*-CMC的分子量范围在$10^5\sim10^6$。分子量越大，则粘度越大。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

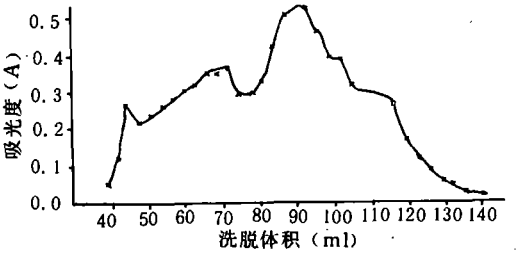


图 9 *N*,*O*-CMC 分子量曲线

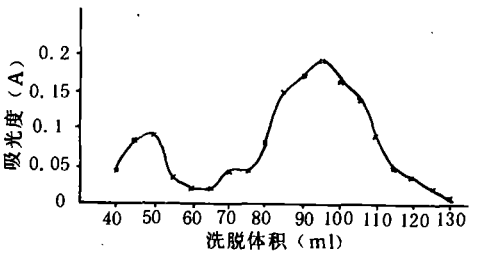


图 10 *N*,*O*-CMC 分子量分布曲线

参 考 文 献

1 Dietrch Knorr. Food Technology,1984;1

2 Ashford. Industrial Prospects for Chitin and Protein from Shellfish wastes. MIT Sea Grant Report. Cambridge,1977

3 栗田惠輔. 化學四領域. 1981;35:929

4 嚴俊. 化學能報,1984;11

5 Muzzarelli R A A. Carbohydr. Polym.. 1983;3:53

6 Muzzarelli R A A. Natural Chelating Polymers,Pergamon Press,New York,1973

7 美馬精. 特許公報,昭 56-34201

8 美馬精一. 分開特許公報. 昭 50-130870

9 Muzzarelli R A A. Chitin,Pergaman Press. New York,1977

10 Hikana S. Porceedings of the second Interational Coference on Chitin/Chitosan. 1982

11 Muzzarelli R A A et al. Ton Exchange Member. 1974;2:67-69

12 Gross P and Korrad E. Kosmetik. 1983;64:367

13 Julian G. Domszy Makromol Chem. 1985;186:1671-1672

14 Eyler R W. Analy Chem. 1947;19:24-27

15 华中师院. 分析化学. 高等教育出版社

16 Muzzarelli R A A. Carbohydr Research. 1982;107:199-214

17 Norio Nishi. Polmer J. 1982;14:11

18 Katsaaki Kaifu. Polmer J. 1981;13:3

19 Oyin Somorin. Polymer J. 1979;11:5

20 Scichi Tokura. Polymer J. 1982;14:7

21 Naohito Ohno. Carbohydr Rsearch. 1985;137:239-243

22 Muzzarelli R A A. New Derivatives of Chitin and Chitosan

23 冲增哲. キチンの離分子化學的研究(第六報)

24 冲增哲. キチンの離分子化學的研究(第七報)

25 Sannan T et al. Makromol Chem. 176:1191

26 Sannan T et al. Makromol Chem. 1976;177:3589

27 Krita K et al. J Appl Polym Sci. (in press)

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

28 Moore G K. Proc lst conf on Chitin/Chitosan. MIT Sea Grant Report,1978;78(7);421
29 Moore G K. Int J Biol Macromol. 1980;2:115
30 Sannan T. Polym. 1978;4:19
31 Masaru Miya. Int J Biol Macromol. 1982;8(2);323
32 Muzzarelli R A A. J Biochem and Biophy Methods. 1980;2:299-306
33 Norio Nishi. Polym J. 1979;11:1

Studies on the Structure and the Properties of Carboxymethylchitosans

Xu Shiying Shen Xin Jiang Xiongtu
(Dept. of Food Sci. Eng.)

Abstract The X-ray diffraction data showed that the crystalline structure of chitosan was disrupted after chemical modification. The modified chitosan was amorphous, so *N*,*O*-CMC had good water solubility at all pH values. The DS>1 and DD=84%~90% were obtained by elemental analyses and IR. It was shown that there were carboxymethylation at C_2 and C_6 position of modified chitosan. The molecular-weight distribution of position of *N*,*O*-CMC were determined by gel filtration. The molecular weight of *N*,*O*-CMC was about about10^5~10^6. The viscosity of *N*,*O*-CMC solution (1%*W*/*V*)was about 200 mPa · s at $50s^{-1}$.

Key-words chitosan;chemical modification;*N*,*O*-carboxymethychitosan;degree of substitution;degree of deacetylation

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net