

高取代度辛烯基琥珀酸环糊精酯的制备及其性能研究

安英杰^{1,2}, 王若琳^{1,2}, 李田田^{1,2}, 徐玉枫^{1,2}, 牛春梅^{1,2*}

(1. 河北省材料近净成形技术重点实验室, 河北 石家庄 050408;

2. 河北科技大学材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050408)

摘要:以辛烯基琥珀酸酐(OSA)与 β -环糊精(β -CD)为原料,采用优化后的非均相反应制备高取代度辛烯基琥珀酸环糊精酯(OS- β -CD)。通过 FT-IR 分析改性前后样品特征峰的变化表明,成功合成出了辛烯基琥珀酸环糊精酯。通过 TGA 分析发现,改性后样品的热稳定性有所降低,但耐热稳定性仍能满足其在多种领域中的应用。与 β -环糊精相比,OS- β -CD 在冷水中的溶解性能得到明显提高,OS- β -CD 质量分数为 15% 时,溶液的透光率仍高达 90%。随着分子链段中辛烯基琥珀酸阴离子基团引入量的增加,溶液的表面张力降低,最低可达 44.09 mN/m,同时分子间静电排斥作用和支化度的提高抑制了 OS- β -CD 分子的重新排列,促进了酯化物溶液的耐冻融稳定性。

关键词: β -环糊精; 辛烯基琥珀酸酐; 取代度; 表面张力; 冻融稳定性

中图分类号: O636.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)05-0158-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.05.032

Preparation of octenylsuccinic acid cyclodextrin ester with a high substitution degree and study on its properties

AN Ying-jie^{1,2}, WANG Ruo-lin^{1,2}, LI Tian-tian^{1,2}, XU Yu-feng^{1,2}, NIU Chun-mei^{1,2*}

(1. Hebei Key Laboratory of Material Near-Net Forming Technology, Shijiazhuang 050408, China;

2. School of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050408, China)

Abstract: Octenylsuccinate cyclodextrin ester (OS- β -CD) with a high substitution degree is prepared from octenylsuccinic anhydride (OSA) and β -cyclodextrin (β -CD) by means of the optimized heterogeneous reaction. The characteristic peaks of the samples before and after modification are compared by FT-IR, indicating that octenylsuccinate cyclodextrin ester is successfully obtained. It is found through thermogravimetric analysis (TGA) that the modified samples have a declined thermal stability, but their thermal stability is enough to support its application in many aspects. Compared with β -cyclodextrin, OS- β -CD shows a significantly improved solubility in cold water. The transmittance of the solution is still as high as 90% when the mass fraction of OS- β -CD is 15%. With the increasing addition amount of anionic group of octenylsuccinic acid within molecular chain section, the surface tension of the solution drops, with the lowest value reaching 44.09 mN·m⁻¹. The electrostatic repulsion between molecules and the increase of branching degree inhibit the rearrangement of OS- β -CD, and promote the anti-freeze thaw stability of the esterification solution.

Key words: β -cyclodextrin; octenylsuccinic anhydride; high substitution degree; surface tension; freeze thaw stability

β -环糊精(β -cyclodextrin, β -CD) 又称环链淀粉,是由 7 个 D-吡喃葡萄糖单元以 1,4-糖苷键连接成的环状分子,呈中空圆筒形,空腔的内部呈疏水性,空腔开口处呈亲水性^[1],是一种应用最为广泛的环糊精,已得到美国食品药品监督管理局(FDA)的认可^[2]。

常温下天然 β -CD 在水中的溶解度较小^[3],在实际应用中受到了一定程度的限制^[4]。辛烯基琥

珀酸环糊精酯是由疏水性辛烯基琥珀酸酐和糊精分子上的主要基团羟基(—OH)经酯化反应制得的一类衍生物^[5-6],其作为一种容易得到的酯化物广泛应用于食品^[7]和医药^[8]等新型包合材料行业。目前,有关辛烯基琥珀酸环糊精酯(octenyl succinate cyclodextrin ester, OS- β -CD)的制备及性能研究多集中在取代度较低的产品,取代度多在 0.07 以下^[9-11]。取代度相对较高的 OS- β -CD 的相关性能

收稿日期:2020-06-17;修回日期:2021-03-05

基金项目:河北省自然科学基金(E2016208083)

作者简介:安英杰(1994-),男,硕士研究生,研究方向为精细功能高分子材料,1748453174@qq.com;牛春梅(1971-),女,博士,副教授,研究方向为精细功能高分子材料,通讯联系人,sjzncm@163.com。

未得到认知。笔者以 β -CD为基质、辛烯基琥珀酸酐(octenyl succinic anhydride, OSA)为酯化剂建立高取代度OS- β -CD的制备方法,并对其结构和性能进行表征与测试。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

β -环糊精(β -CD, 食品级), 郑州生物科技有限公司生产; 辛烯基琥珀酸酐(OA, 工业品), 天津市博迪化工有限公司生产; NaOH、无水乙醇、异丙醇、 Na_2CO_3 、 H_2SO_4 和HCl, 均为分析纯; 732#阳离子交换树脂, 天津市光复精细化工研究所生产。

傅里叶红外光谱仪, Nicolet is5型, 美国Nicolet公司生产; 分光光度计, 721型, 上海精密科学仪器有限公司生产; 表面张力仪, JYW-200A型, 承德大华试验机有限公司生产; 热重分析仪(TGA), Mettler Toledo(STARe型), Mettler Toledo公司生产; 场发射扫描电子显微镜(SEM), S-4800-I型, 日本HITACHI公司生产; 磁共振波谱仪(^1H NMR), Avance 500 MHz型, 瑞士Bruker公司生产。

1.2 OS- β -CD的合成

准确称取11.35 g β -CD(0.01 mol)分散于11.35 g的蒸馏水中, 并缓慢加入2滴 Na_2CO_3 溶液(2 mol/L)调节体系pH为9, 搅拌0.5 h并升温至预定温度(35 $^\circ\text{C}$)后, 将OSA用无水乙醇稀释后分批加入体系, 同时缓慢加入 Na_2CO_3 溶液以保持反应体系pH为8.5, 直至反应结束, 用质量分数为2%的盐酸将溶液pH调至中性。将所得体系溶液浓缩萃取, 用质量分数为90%的乙醇水溶液充分洗涤并抽滤, 最后于50 $^\circ\text{C}$ 烘箱内烘干至恒重, 过200目筛即制得OS- β -CD, 保存备用。

1.3 取代度(DS)及反应效率(RE)的测定

样品与活化后的阳离子交换的目的是将样品中的钠离子与阳离子交换树脂中的氢离子进行置换, 便于取代度的测定。在80 mL 80%乙醇水溶液中分散一定量的OS- β -CD, 并向体系中加入适量活化后的阳离子交换树脂交换3 h。对OS- β -CD溶液进行抽滤, 得到的滤饼干燥至恒重。精准称取 m g交换后的OS- β -CD样品, 溶于 V_1 mL的0.1 mol/L氢氧化钠溶液中。以酚酞为指示剂, 用0.1 mol/L盐酸溶液对溶于氢氧化钠的样品溶液进行反滴定, 直至红色消失且30 s内颜色无变化, 记录盐酸所用量为 V_2 mL。(DS的精度因测量数据中不同数据的浮动大小不一样而产生差异)^[12]。

DS的计算式为:

$$DS = [(161 + 210DS) \times (c_1V_1 - c_2V_2)] / (1000 \times m) \quad (1)$$

式中: m 为称取的交换后样品的质量, g; V_1 为NaOH的体积, mL; c_1 为NaOH的摩尔浓度, mol/L, 由邻苯二甲酸氢钾校正; V_2 为反滴定消耗盐酸的体积/mL, 由NaOH校正; c_2 为盐酸的摩尔浓度, mol/L; 161为1个糖单元的摩尔质量, g/mol; 210为OSA的摩尔质量, g/mol; DS为实际取代度。

1.4 表征及性能测试

1.4.1 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

利用傅里叶红外光谱仪对样品进行分析, 波长测试范围为400~4000 cm^{-1} , 用KBr压片, 压片时间为1 min, 压力为15 MPa, 样品与KBr质量比为1:100。

1.4.2 场发射扫描电子显微镜(SEM)分析

将干燥后的样品通过导电胶固定在样品台上, 置于离子溅射仪中进行喷金, 喷金时间为120 s, 分别将样品放大500、1000、2000和5000倍进行拍摄。

1.4.3 热重(TGA)分析

在 N_2 氛围下对 β -CD和OS- β -CD样品进行TGA分析, 其中测定温度范围为30~500 $^\circ\text{C}$, 升温速度为10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 并以空氧化铝坩埚进行校准。

1.4.4 透光率的测定

称取定量OS- β -CD样品配成一定质量浓度的溶液, 以去离子水做参照对比(设去离子水的透光率为100%), 利用721分光光度计测定待测样品的透光率^[13]。

1.4.5 表面张力的测定

称取定量OS- β -CD样品配成一定质量浓度的溶液, 用吊环法测其表面张力。

1.4.6 HLB的计算

HLB值是分子中各亲水基团和亲油基团的大小和能力的平衡, 其反映表面活性剂的亲水-亲油性, 把表面活性剂分子结构分解为一些基团, 每个基团对HLB值均有确定的贡献, 该值称为HLB贡献值。将HLB贡献值代入Davies公式^[14]($HLB = 7 + \sum$ 亲水基团的HLB贡献值 + \sum 亲油基团的HLB贡献值), 即可推算出表面活性剂的HLB值。一般亲油性乳化剂的HLB值小于10, 而亲水性乳化剂的HLB值大于10。

将OS- β -CD各基团的贡献值的总和代入Davies公式, 即可得到: \sum 亲水基团的HLB贡献值 = 19.6DS + 5.7; \sum 亲油基团的HLB贡献值 =

-4.75DS; HLB = 12.7 + 14.85DS。

OS-β-CD 中各基团对 HLB 的贡献值见表 1。

表 1 OS-β-CD 中各基团对 HLB 的贡献值

亲水基团	HLB 贡献值	亲油基团	HLB 贡献值
-COONa	DS×1×19.1	-CH ₃	DS×1×(-0.475)
-COO-	DS×1×2.4	-CH ₂ -	DS×6×(-0.475)
-OH	(3-DS)×1.9	-CH=	DS×2×(-0.475)
		-CH<	DS×1×(-0.475)

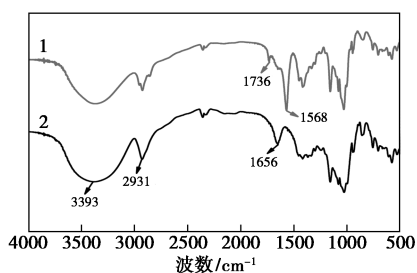
1.4.7 冻融稳定性

称取定量的 β-CD 和 OS-β-CD, 分别配成一定质量浓度的溶液, 在 -18℃ 条件下冷冻 24 h 后, 立即转移到室温 (25℃) 解冻 24 h。观察该过程 3、5、10 次时 β-CD 及 OS-β-CD 溶液的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

制得的 OS-β-CD 的红外光谱如图 1 所示。



1-β-CD; 2-OS-β-CD

图 1 β-CD 和 OS-β-CD 的 FT-IR 谱图

由图 1 可知, 样品在 3 393 cm⁻¹ 处的 1 个宽峰为 -OH 的伸缩振动峰; 2 931 cm⁻¹ 处为 C-H 的伸缩振动峰; 1 656 cm⁻¹ 处的特征峰为 C-O 伸缩振动^[15]; β-CD 酯化后在 1 736 cm⁻¹ 处产生新的特征峰, 归属于酯基的 C=O 伸缩振动峰; 1 568 cm⁻¹ 处产生的新峰为 C=C 伸缩振动峰, 表明经改性处理后的 β-CD 引入了新的官能团^[16-17], 因此, β-CD 与 OSA 发生了酯化反应。

2.2 SEM 分析

通过扫描电子显微镜观察 β-CD 及其 OSA 改性后的表观形貌, 结果如图 2 所示。由图 2(a)~图 2(d) 可知, β-CD 颗粒呈不规则的块状, 表面凹凸不平且有裂痕^[18]。由图 2(e)~图 2(h) 可知, OS-β-CD 表面粗糙, 呈现出大小不均一、不规则的多角形状, 此外由图 2(g)、图 2(h) 还可观察到其表面形态也发生了明显变化, 这是由于 β-CD 在化学改性过

程中的长大和聚集, 酯化过程中 β-CD 结构在碱性环境中被严重破坏出现溶蚀现象, 有利于酯化剂与 β-CD 分子的接触与反应。

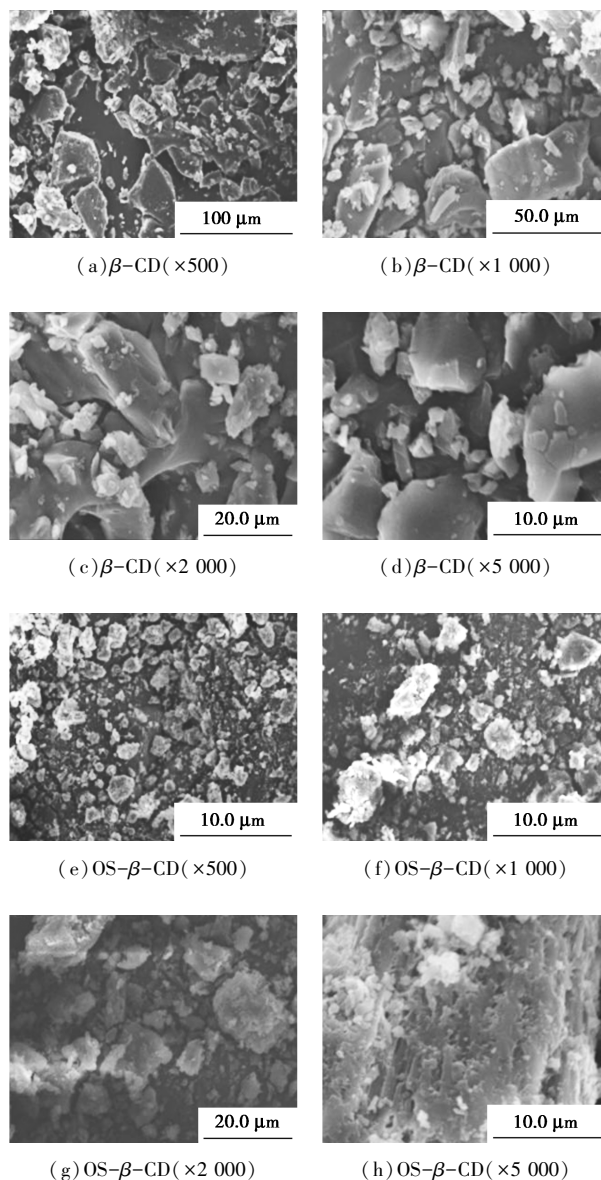
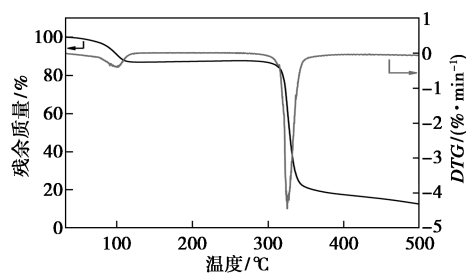


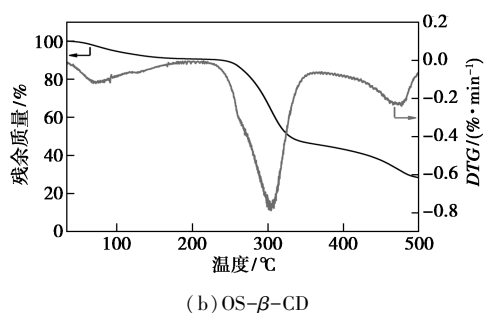
图 2 β-CD 和 OS-β-CD 的扫描电镜图

2.3 TGA 分析

β-CD 和 OS-β-CD 的 TGA-DTG 谱图如图 3 所示。



(a)β-CD

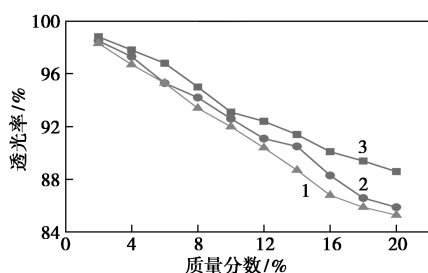
图3 β -CD 和 OS- β -CD 的 TGA-DTG 谱图

由图3可知,原 β -CD与OS- β -CD的质量随温度的变化曲线大体相似,二者均在2个温度范围内出现了明显的失重。第1个失重区域温度在47~116℃之间,其间主要为失去吸附水和结合水。

β -CD的第2个失重区域温度在290~360℃之间,OS- β -CD的第2个失重区域温度在240~350℃之间,二者分别在其失重区域温度范围内出现了快速的失重。说明当达到一定温度后, β -CD及OS- β -CD均发生了降解。 β -CD最快失重温度为325℃,OS- β -CD最快失重温度为302℃,说明相对于 β -CD,改性后的OS- β -CD热稳定性有所降低。这是因为在酯化反应过程中,与未改性 β -CD相比,OS- β -CD分子内或分子间氢键遭到破坏,使得OS- β -CD的耐热性稍微有所降低。

2.4 OS- β -CD 溶液透光率

取不同取代度的OS- β -CD配制一定质量分数的水溶液,测定其透光率,结果如图4所示。



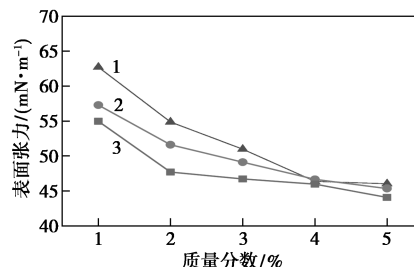
1—DS=0.189;2—DS=0.241;3—DS=0.304

图4 不同取代度下透光率随质量分数的变化曲线

由图4中可以看出,随着取代度的增加,OS- β -CD的透光率增大,在质量分数为15%时,高取代度的OS- β -CD水溶液的透光率可高达90%以上,取代度越大, β -CD分子上引入的OSA链段越多,分子内或分子间氢键作用越弱,溶解性越好,透光率越高。随着溶液质量分数的进一步提高,分子之间彼此碰撞缠结程度增大,使得透光率降低。

2.5 OS- β -CD 溶液表面张力

表面张力大小是体系疏水端的作用表现。在25℃条件下,测定不同质量分数的OS- β -CD溶液的表面张力,结果如图5所示。



1—DS=0.189;2—DS=0.241;3—DS=0.304

图5 不同取代度下表面张力随质量分数的变化曲线

由图5中可以看出,OS- β -CD溶液的表面张力随着其取代度和质量分数的增大而减小。随着取代度和质量分数的增大,OS- β -CD的疏水基团增多,使得OS- β -CD的疏水作用增强,表面张力降低。高取代度的OS- β -CD表面张力最低为44.09 mN/m,低于表面活性剂十烷基磺酸钠(59.1 mN/m),使其作为绿色可降解表面活性剂成为可能^[19]。

2.6 HLB 值的推算

根据OS- β -CD的取代度和Davies公式计算OS- β -CD的HLB值,结果如表2所示。

表2 不同取代度OS- β -CD的HLB值

DS	Σ 亲水贡献值	Σ 亲油贡献值	HLB值
0.000	5.700	0.000	12.700
0.077	7.210	-0.366	13.844
0.189	9.204	-0.898	15.306
0.241	10.423	-1.145	16.278
0.304	11.658	-1.444	17.214

由表2可以看出,OS- β -CD的HLB值均大于10,OS- β -CD为亲水性乳化剂。根据各基团的HLB贡献值的权重可知,OS- β -CD中的羧酸钠基团亲水的贡献值权重所占比重较大。随着取代度的增大,羧酸钠基团所占比重随之增大,亲水性增强的速率高于亲油性增长的速率,因此HLB值也有所提高^[20]。

2.7 β -CD 和不同取代度 OS- β -CD 的冻融稳定性

取 β -CD和取代度为0.189和0.304的OS- β -

CD 溶液(质量分数为 2%),在 -18°C 冰冻 24 h,常温下解冻 24 h,观察起始状态和重复冻融 3 次、5 次和 10 次时的溶液稳定性,结果如图 6 所示。

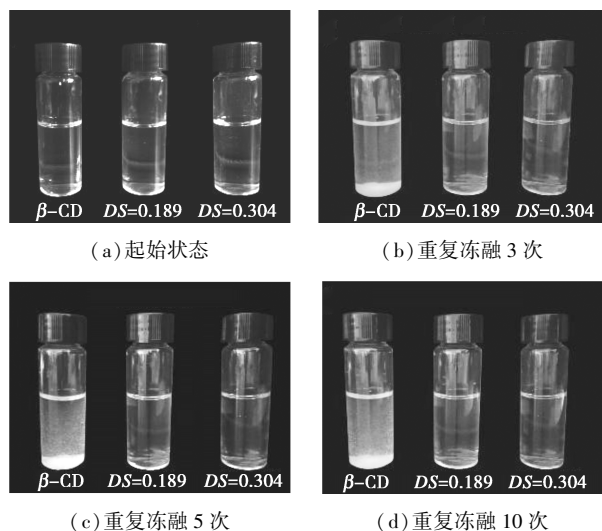


图 6 β -CD 和不同取代度 OS- β -CD 溶液的冻融稳定性

由图 6 中可以看出, β -CD 溶液的耐冻融稳定性较差,在 3 次冻融过程后发生严重的凝沉现象,改性后,取代度分别为 0.189、0.304 的酯化物重复 10 次冻融过程后仍表现出良好的耐冻融稳定性。随着 β -CD 分子链段中辛烯基琥珀酸阴离子基团的引入,分子间静电排斥作用 and 支化度的提高抑制了 OS- β -CD 分子的重新排列,促进了酯化物溶液的耐冻融稳定性。

3 结论

采用优化后的非均相反应,以 OSA 为酯化剂对 β -CD 进行酯化改性,制备高取代度 OS- β -CD。利用 FT-IR 对 OS- β -CD 进行分析发现, β -CD 与 OSA 成功发生了酯化反应。TGA 分析结果发现,OS- β -CD 热稳定性有所降低,但仍能满足其在多种领域中的应用。SEM 观察结果发现,OS- β -CD 溶蚀现象严重。OS- β -CD 的取代度越大,酯化物的溶解度越好,透光率越高,质量分数为 15% 水溶液的透光率仍可达 90%。随着分子链段中辛烯基琥珀酸阴离子基团引入量的增加,溶液的表面张力降低,最低可达 44.09 mN/m。对于 HLB 值,随着取代度的提升,亲水贡献值的增长率明显高于亲油贡献值的增长率,HLB 可达 17.214。同时分子间静电排斥作用和支化度的提高抑制了 OS- β -CD 分子的重新排列,促进了酯化物溶液的耐冻融稳定性。

参考文献

- [1] Gregorio C. Review: A history of cyclodextrins [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(21): 10940-10975.
- [2] 张伶俐. β -环糊精包合物的研究 [D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2007.
- [3] 赵永亮, 管景帅, 温金娥, 等. β -环糊精研究及应用进展 [J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2014, 35(6): 97-102.
- [4] 程珂伟, 李新华. 环糊精的改性及其应用 [J]. 沈阳农业大学学报, 2001, (4): 313-316.
- [5] 魏本喜, 张晓红, 管小宇, 等. 辛烯基琥珀酸白糊精酯的制备与乳化性质 [J]. 食品与发酵工业, 2013, (11): 58-61.
- [6] Bhosale R, Singhal R. Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivative of waxy corn and amaranth starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 66(4): 521-527.
- [7] Biswas A, David J S, Jhon W L, et al. Microwave-assisted rapid modification of zein by octenyl succinic anhydride [J]. Cereal Chemistry, 2005, (1): 1-3.
- [8] Frank V M, Tine V, Cornelus F V N, et al. Cyclodextrin-based polymeric materials: synthesis, properties, and pharmaceutical/biomedical applications [J]. Biomacromolecules, 2009, 10(12): 3157-3174.
- [9] 游利琴, 王宏雁, 王宁. β -环糊精辛烯基琥珀酸酯取代度的影响因素研究 [J]. 江苏农业科学, 2012, 40(8): 259-261.
- [10] 李彦萍, 陈佩. 辛烯基琥珀酸糊精酯的制备及结构表征 [J]. 江苏农业科学, 2015, 43(7): 268-271.
- [11] 胡艳娜. 辛烯基琥珀酸环糊精酯/姜黄素包合物的制备及其在 Pickering 乳液中的应用研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [12] 兰舫, 牛春梅, 李绍英, 等. 交联羧甲基罗望子胶对 Pb^{2+} 的吸附研究 [J]. 离子交换与吸附, 2014, 30(3): 242-249.
- [13] 吴顺伟, 李琦, 李绍英, 等. 羧甲基罗望子胶的制备与表征 [J]. 河北科技大学学报, 2015, 36(5): 493-498.
- [14] 焦学瞬. 天然食品乳化剂和乳状液 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [15] 王海洋, 刘洁, 刘亚伟, 等. 辛烯基琥珀酸淀粉酯的制备及其特性研究 [J]. 食品科技, 2017, 42(12): 245-250.
- [16] Cheng J H, Hu Y N, Luo Z G, et al. Preparation and properties of octenyl succinate β -cyclodextrin and its application as an emulsion stabilizer [J]. Food Chemistry, 2017, 218: 116-121.
- [17] Shogren R. Rapid preparation of starch esters by high temperature/pressure reaction [J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52(3): 3193-3126.
- [18] 徐春明, 焦志亮, 李丹, 等. 栀子黄色素 β -环糊精包合物制备及其稳定性研究 [J]. 中国食品学报, 2015, 15(3): 106-113.
- [19] 郭旭, 胡国耀, 张博, 等. 不同结构烷基磺酸钠溶液的表面性质与泡沫性能研究 [J]. 世界农药, 2018, 40(6): 55-59.
- [20] 何绍凯, 曹余, 刘文娟, 等. 蜡质玉米辛烯基琥珀酸麦芽糊精酯的制备及性能研究 [J]. 中国食品添加剂, 2014, (8): 61-67. ■