

可生物降解的(2-羟基-3-十二烷氧基)丙基-羟丙基壳聚糖的制备及其泡沫性和乳化性的研究

张启凤¹ 陈国华¹ 范金石¹ 隋卫平² 孙明昆¹ 褚春莹¹

(1. 青岛海洋大学化学化工学院, 青岛 266003; 2. 济南大学化学系, 济南 250002)

摘要:在相同实验条件下,先后将羟丙基和(2-羟基-3-十二烷氧基)丙基分别引入 3 种不同相对分子质量的壳聚糖分子结构中,制得一系列可生物降解的两亲性的壳聚糖表面活性剂——(2-羟基-3-十二烷氧基)丙基-羟丙基壳聚糖(HDP-HPCHS)。通过红外光谱对其进行了结构表征,并在 0.2~10.0 g/L 质量浓度范围内测定了其泡沫性能和乳化性能。结果表明:室温下,不同相对分子质量的 HDP-HPCHS 均具有良好的泡沫性和乳化性,并且均随其相对分子质量的改变而呈现规律性变化。具体表现为: HDP-HPCHS 的相对分子质量越高,达到最大起泡能力所需的溶液浓度越小,其乳化能力也越强;但其最大起泡能力和乳化层的稳定性却随相对分子质量的增大而下降。

关键词:壳聚糖;可降解材料;表面活性剂

中图分类号:TQ423.2

文献标识码:A

Preparation, foam performance and emulsifying power of bio-degradable HDP-HPCHS

ZHANG Qi-feng¹, CHEN Guo-hua¹, FAN Jin-shi¹, SUI Wei-ping², SUN Ming-kun¹, CHU Chun-ying¹

(1. Chemistry and chemical Engineering College, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003, China;

2. Chemistry Department, Ji'nan University, Ji'nan 250002, China)

Abstract: A series of biologically degradable chitosan surfactants—(2-hydroxy-3-dodealkoxyl) propyl-hydroxypropyl chitosan (HDP-HPCHS) with different molecular weight were obtained, and their foam performance and emulsifying power was studied. The results show that all the samples perform good foaming capability and emulsifying power, which is changed regularly with molecular weight. Under the tested conditions, the higher the molecular weight which the product had, the lower the concentration is needed to meet its highest foam expansion, and the bigger the emulsifying power is; but the best foam capability and emulsion stability decreased with the increasing of products' molecular weight.

Key words: chitosan; degradable material; surfactant

来源丰富、天然无毒、生物相容性好、可生物降解的甲壳素及其脱乙酰化产物壳聚糖具有独特的分子结构和多种优良的功能性质,通过合理的化学改性,制备出各种类型的新型高效、无毒、生物相容性良好、可再生的壳聚糖类表面活性剂^[1,2],可望在日用化工、医药、食品等领域得到重要应用。

笔者采用碱催化下环氧丙烷醚化壳聚糖后再用十二烷基缩水甘油醚将其烷基化的方法,以分子质

量分别为 4.00×10^5 、 1.09×10^5 、 7.15×10^4 g/mol 的壳聚糖为原料,制得了分子中既含有亲水基羟丙基,又含有亲油基(2-羟基-3-十二烷氧基)丙基的一类水溶性良好、具有优良表面活性的新型壳聚糖功能性衍生物——(2-羟基-3-十二烷氧基)丙基-羟丙基壳聚糖(HDP-HPCHS),并测定了其泡沫性和乳化性等应用性能,探讨了分子质量对其泡沫性和乳化性能的影响规律。

收稿日期:2002-07-02

基金项目:山东省科技厅“十五”科技攻关项目(0121101032)

作者简介:张启凤,女,1973年生,硕士;陈国华,男,1938年生,硕士,教授,导师,主要从事甲壳素及其衍生物的研究。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

壳聚糖,黏均分子质量为 4.00×10^5 g/mol,脱乙酰度 90.0%,青岛海汇生物有限公司;过氧化氢(30%水溶液)、环氧氯丙烷、环氧丙烷、正十二醇均为分析纯,其他试剂和溶剂为分析纯或化学纯。

红外吸收光谱仪,Avatar360 型,Nicolet 公司。

1.2 HDP-HPCHS 的合成方法

1.2.1 不同分子质量壳聚糖的制备

称取 2 份壳聚糖样品各 50.0g,室温搅拌下溶于质量分数为 2.0% 的乙酸水溶液中。待样品完全溶解后升温至 50℃,分别向其中滴加 0.046、0.124 mol 过氧化氢,使 H_2O_2 与壳聚糖的摩尔比分别为 0.15 和 0.40。恒温下分别反应 1.5 和 2.0 h。反应完毕冷至室温后用质量分数为 2.0% 的 NaOH 水溶液中和至 pH = 8 ~ 9,待壳聚糖降解产物析出完全后,用去离子水反复洗涤至中性,再用有机溶剂进一步脱水,于 60℃ 以下真空干燥,得微黄色固体产物 48.7 和 46.2 g。采用“一点法”^[3]测得壳聚糖原料及降解产物的特性黏度分别为 560.7、178.6、123.2 ml/g,按 Mark-Houwink 方程 $[\eta] = KM^\alpha$,取 $K = 6.589 \times 10^{-3}$ 和 $\alpha = 0.88$ ^[4],计算其黏均分子质量分别为 4.00×10^5 、 1.09×10^5 和 7.15×10^4 g/mol。

1.2.2 十二烷基缩水甘油醚的制备^[5]

向 1L 三颈瓶中依次加入质量分数为 50.0% 氢氧化钠水溶液 120.0 g,正十二醇 32.5 g,正己烷 200 ml,十八烷基三甲基溴化铵 2.83 g,激烈搅拌下逐滴加入环氧氯丙烷 92.5 g,升温至 50℃,恒温反应 4 h。反应完毕,静置,取上清液用蒸馏水多次洗涤以除去水溶性物质,再用无水硫酸钠脱水干燥,过滤,减压蒸馏,收取 155 ~ 160℃ (840 Pa) 的馏分,得到无色透明油状物 96.0 g。

1.2.3 (2-羟基-3-十二烷氧基)丙基-羟丙基壳聚糖(HDP-HPCHS)的制备^[2]

称取 3 种不同分子质量的壳聚糖各 25.0 g,装入带搅拌、滴液及回流装置的反应器中,加入 400 ml 异丙醇介质和 100 ml 质量分数 20.0% 的 NaOH 溶液,搅拌下滴加 174.3 g 环氧丙烷,室温反应 1 h,再升温至 45℃ 回流反应 8 ~ 9 h。减压除去未反应的环氧丙烷(可回收利用)后,继续滴入 38.0 g 十二烷基缩水甘油醚(使之与壳聚糖的摩尔比为 1:1),50℃ 下恒温反应 24 h。冷至室温后用 1:1(与水的体积比)的盐酸中和至中性。加丙酮将产物沉淀出,将

其溶于去离子水中,滤去不溶物后透析除盐。脱盐后的溶液浓缩后用丙酮沉淀出目的产物,于 60℃ 以下真空干燥,可制得不同分子质量的 HDP-HPCHS 产品 28.8、30.1 和 30.9 g。

1.3 性能测试

1.3.1 特性黏度的测定

以水为介质,30℃ 下用乌氏黏度计按“逐步稀释法”^[6]测定合成产物的黏度。

1.3.2 泡沫性能的测定

参照文献[7]中关于泡沫性能的测定方法并略做调整,具体方法如下:向 25.0 ml 精密刻度管中准确加入 10.0 ml 已配好的待测液(放置 24 h 以上,使 HDP-HPCHS 充分溶解),以相同的频率和振幅振荡刻度管 25 次后,记录管中泡沫和液体的高度。此后静置,一定时间间隔(30 min)记录一次泡沫和液体的高度,按下式计算泡沫性能:

泡沫膨胀性 = (摇动后泡沫和液体总体积 - 起始液体体积) / 起始液体体积

泡沫液体稳定性 = 一定时间后保留在泡沫中的液体体积 / 起始液体体积

泡沫体积稳定性 = 一定时间后泡沫和液体总体积 / 刚摇完时泡沫和液体总体积

1.3.3 乳化性能的测定

参照文献[8]所述的乳化性能的测定方法并略做调整,具体方法如下:向 25.0 ml 精密刻度管中准确移入 10.0 ml 已配好的待测液(放置 24 h 以上,使 HDP-HPCHS 充分溶解)和 10.0 ml 液体石蜡,用相同的振摇方式使管中的液体充分混合,10 min 后观察并记录油层和水层的体积,以后每 30 min 记录一次油水分离情况,按下式计算乳化性能:

乳化力 = 乳化层体积 / 液体总体积

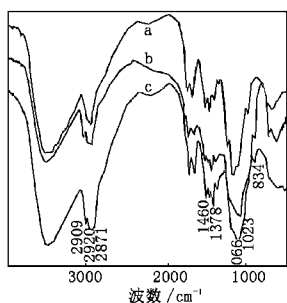
乳化层稳定性 = 一定时间后乳化层体积 / 刚振摇完时乳化层体积

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 为壳聚糖、羟丙基壳聚糖和 HDP-HPCHS 的红外吸收光谱。与壳聚糖相比,羟丙基壳聚糖的红外光谱发生了如下变化:位于 2 920、2 871 cm^{-1} 附近的亚甲基的 C—H 不对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰明显增强;甲基、亚甲基的 C—H 弯曲振动吸收峰在 1 460 cm^{-1} 处重叠,且强度显著增大;在 2 969 cm^{-1} 处出现了很明显的甲基的 C—H 不对称伸缩振动吸收峰;羟丙基中存在伯醇结构,使

1 023 cm^{-1} 附近的吸收峰有所增强。由此可以判断在壳聚糖分子结构中引入了羟丙基结构。



a—壳聚糖; b—羟丙基壳聚糖; c—HDP-HPCHS

图 1 壳聚糖、羟丙基壳聚糖和 HDP-HPCHS 的红外吸收光谱

可以看出 HDP-HPCHS 的谱图中含有羟丙基壳聚糖的一些特征吸收峰,如 2 969、2 920、2 871、1 460、1 378 cm^{-1} 等处的甲基、亚甲基的特征吸收峰均存在,且强度显著增加,说明分子中有长碳链引入。同时 1 023 cm^{-1} 处与伯醇相连的 C—O 键的吸收峰减弱,相应地 1 066 cm^{-1} 处醚键的特征吸收峰增强,说明分子中醚键的成分有所增加。可以判定,在羟丙基壳聚糖分子中引入了长碳链烷氧基。另外 843 cm^{-1} 处是 HDP-HPCHS 分子中 β -吡喃型糖苷键的特征吸收峰,表明壳聚糖分子的基本骨架结构并未在两步改性过程中发生变化。但由于(2-羟基-3-十二烷氧基)丙基的引入,该峰向低波数移动。

2.2 分子质量对 HDP-HPCHS 泡沫性能的影响

2.2.1 分子质量对 HDP-HPCHS 起泡能力的影响

将以 3 种不同分子质量的壳聚糖原料制得的 HDP-HPCHS 样品的特性黏度及对应的壳聚糖原料的分子质量列于表 1 中。

表 1 HDP-HPCHS 的特性黏度和相应壳聚糖原料的黏均分子质量

试样	1 [#]	2 [#]	3 [#]
$[\eta]/\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$	94.8	53.7	50.9
$M_v/10^4$	40.0	10.9	7.15

图 2 为不同分子质量 HDP-HPCHS 的起泡能力随溶液浓度的变化情况。由图 2 可见:

(1)3 种 HDP-HPCHS 均具有很好的起泡能力。在低浓度下随溶液浓度增加,3 种 HDP-HPCHS 的起泡能力均呈增大趋势,至一定浓度后(此时表面吸附达到饱和),2[#]、3[#]的起泡能力几乎不随浓度发生变化。而 1[#]随浓度增加,其起泡力先下降后再趋于平

衡,表现出与其他 HDP-HPCHS 不同的性质。这是由于 1[#]的分子质量较高,随溶液浓度增加其黏度增加较快,分子间存在极强的粘连作用,使分子移向表面的阻力增大,表面吸附量下降,其起泡能力随之下降。

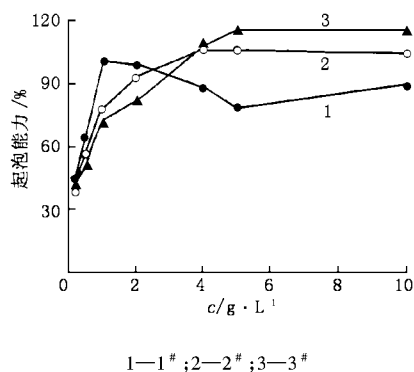


图 2 HDP-HPCHS 的泡沫膨胀性

(2)在低浓度区,随分子质量的增加(1[#] > 2[#] > 3[#])产物的起泡能力增大,而在高浓度区却呈现相反趋势。在稀溶液中,长链的 HDP-HPCHS 分子在液体表面覆盖面积大,降低界面张力的能力强,故起泡能力大。而在浓溶液中,黏度是决定性因素。分子质量越高,溶液黏度越大,分子被吸附至溶液表面的阻力越大,故起泡能力较差。

(3)随分子质量的减小,1[#]、2[#]、3[#]达到最大起泡能力所需的溶液浓度渐增,其起泡能力的变化趋势分别在 1.0、4.0、5.0 g/L 附近发生明显转折。

2.2.2 分子质量对 HDP-HPCHS 稳泡性能的影响

图 3 和图 4 分别给出了 3 种 HDP-HPCHS 在摇动 30 min 后的泡沫液体稳定性和泡沫体积稳定性随溶液浓度的变化情况。由图可见:

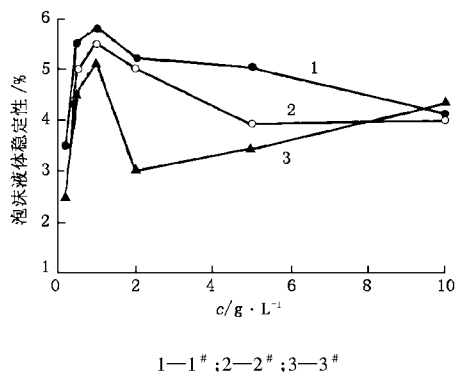


图 3 HDP-HPCHS 的泡沫液体体积稳定性

(1)3 种 HDP-HPCHS 的泡沫稳定性都很好。

(2)HDP-HPCHS 的泡沫液体稳定性和泡沫体积稳定性分别在 1.0 和 2.0 g/L 之前迅速增大,此后随

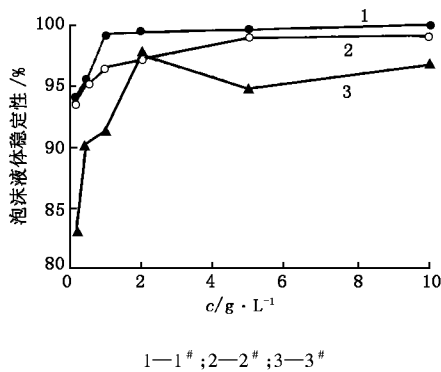


图 4 HDP-HPCHS 的泡沫体积稳定性

浓度增加,二者的变化渐趋平缓。

(3)分子质量越高的 HDP-HPCHS 具有越大的泡沫液体稳定性和泡沫体积稳定性。因为分子质量较高时,形成的液体黏度大,既增加了液膜强度又降低了排液速度,进而增加了泡沫的稳定性。

(4)从图 3 还可见,在较高浓度下(2.0 g/L 之后)分子质量较低的 3#,随溶液浓度增加泡沫液体稳定性逐渐增大,而分子质量较高的 1# 和 2# 则反之;至高浓度区(10.0 g/L 附近)三者的泡沫液体稳定性相差不大。这是因为分子质量较低时,随溶液浓度增大,液体黏度升高,液膜强度增大,排液速度减慢,泡沫液体稳定性增加;而分子质量较高时,随溶液浓度增大,其黏度迅速上升,改变了液膜的 Gibbs 弹性,受扰动后,液膜易脆裂且不易修复,增大了气体的透过性,泡沫稳定性下降。

2.3 分子质量对 HDP-HPCHS 乳化性能的影响

图 5 给出了质量浓度为 10.0g/L 时各物质的乳化力随时间的变化情况。可见 3 种 HDP-HPCHS 均具有很好的乳化性能。分子质量越高的越易形成乳化层;但随时间的延长,分子质量高的,乳化力下降更快,至最终分子质量越高,乳化力反而越小。表面活性剂定向排列于界面膜中,分子链越长的 HDP-HPCHS,分子在界面膜中的卷曲程度越高,排列越疏松,形成的乳状液滴成密堆积程度越小,堆积体积越大,因此开始形成的乳化层体积较大,表现为短时间内有很强的乳化力,同时这也是导致高分子质量 HDP-HPCHS 形成的乳化层稳定性较差的一个原因。

图 6 是质量浓度为 10.0g/L 各产物的乳化层稳定性与时间的关系曲线。可见,HDP-HPCHS 与油相形成的乳化层稳定性随分子质量的增加而下降,主要原因有:①25℃下用吊片法在 ST-1 型表面张力仪(日本岛津)上测得 1#、2#、3# 的水溶液表面张力分

别为 42.5、39.6 和 38.8 mN/m,分子质量越低的具有越高的表面活性,分子间相互作用越强,在界面膜中排列紧密,形成结构致密的吸附层,增加了界面膜的机械强度,乳状液珠的聚结阻力大,进而增强了乳化层的稳定性。②在相同实验条件下,受空间位阻、本体黏度^[9]等因素的影响,分子质量越大的其烷化度相对越小,其疏水性减弱,亲水性增强,即其 HLB(亲水亲油平衡)值随分子质量的增加而增大。从理论上计算各 HDP-HPCHS 的 HLB 值在 11 以上^[2],而石蜡油的 HLB 值为 10^[10]。因此,分子质量越低,其 HLB 值与油相的越接近,所形成的乳化层稳定性越好。

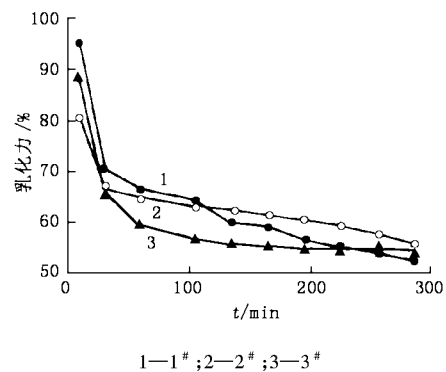


图 5 HDP-HPCHS 在不同时间的乳化力

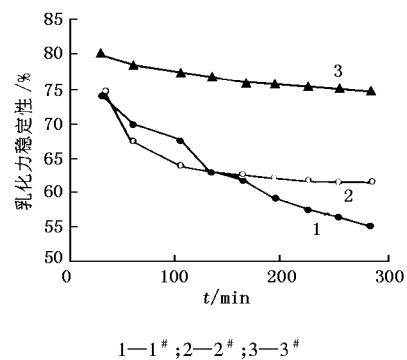


图 6 HDP-HPCHS 乳化力的稳定性

实验中还发现,3 种 HDP-HPCHS 所形成的乳化层最终趋于稳定,且随分子质量减小,相应的乳化层达到稳定的时间逐渐缩短,说明分子质量低的 HDP-HPCHS 易在乳化层界面达到吸附平衡。由 Einstein 第一扩散公式 $D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$ ^[11] 和 Gibbs 吸附速率公式 $dn/dt = (D/\pi)^{1/2} Ct^{-1/2} (N_0/1000)$ ^[10] 可知,当其他条件一定时,分子质量越小,液体体相黏度越小,受之影响的扩散系数 D 越大,于是 HDP-HPCHS 在

(下转第 37 页)

3 结论

(1)自制的沸石催化剂 CaHM 和 MgHM 对甲醇胺化合成甲胺反应有较高活性和对一甲胺、二甲胺较好的选择性,能抑制三甲胺的生成。在本实验装置和条件下,CaHM 优于目前国内已工业化的合成甲胺催化剂。而且,CaHM 是经添加粘接剂焙烧成型的样品,可直接供产品的中试放大,具有很好的工业应用前景。

(2)反应条件对合成甲胺催化剂的活性和选择性有较大影响。随着反应温度的升高,丝光沸石催化剂活性增大,生成物中一甲胺减少,二甲胺和三甲胺增多;随着 Z 的变大,甲醇转化率提高,一甲胺增加,二甲胺和三甲胺减少;而随着甲醇进料的增多,甲醇转化率降低,一甲胺增加,二甲胺和三甲胺减少。自制催化剂 MgHM 和 CaHM 适宜的反应温度分别为:390~410℃和 400~420℃;适宜的 Z 为 1.0~1.5;适宜的 V_{LHS} 为 1.5~2.3 和 1.4~2.2 h⁻¹。

(3)CaHM 催化剂催化合成甲胺反应的适宜工艺条件为:反应温度 410℃,反应物进料比为 1.38, V_{LHS} 1.41 h⁻¹。

参考文献

[1] Mochida I, et al. Selective synthesis of dimethylamine from methanol and

ammonia over zeolites[J]. J Catal, 1983, 82: 313~314

[2] Bergna H E, Keane Jr M, Ralston D H, et al. Selective synthesis of dimethylamine over small pore zeolites. VI. Effects of SiO₂ and Al₂O₃ coating[J]. J Catal, 1989, 115: 148~149

[3] 清浦忠光. Methylamines manufacturing process and catalyst[J]. 触媒, 1990, 40: 287~288

[4] Corbin, D R, Lobo R F, Schwarz S. Method of making methylamines using chabazite catalysts[P]. US, 6232502. 2001

[5] Kidaka K, Higuchi K, Koike N, et al. Catalysts for producing methylamines and methods for producing methylamines using the same[P]. US, 6180828. 2001

[6] Corbin, D R, Lobo R F, Schwarz S. Process for preparing methylamines using acidic molecular sieve catalysts[P]. US, 6166258. 2000

[7] Kourtakis K, Bergna H E, Sonnichsen G C, et al. Attrition resistant zeolite catalysts for production of methylamines in fluidized bed reactors [P]. US, 6103653. 2000

[8] Van Gysel, et al. Process for the manufacture of methylamines[P]. US, 6069280. 2000

[9] 王军, 张盈科, 李栋藩. 阳离子改性丝光沸石上二甲胺的选择性合成研究[J]. 精细化工, 1993, 5: 23~27

[10] 丽晖, 胡泽善, 戴丽珍. 甲胺在择性分子筛催化剂上的选择性合成[J]. 催化学报, 1995, 16(6): 476~481

[11] 沈伟, 陈幸幸, 徐华农, 等. ZSM-5 沸石上合成甲胺的研究[J]. 石油化工, 1995, 10(24): 695~698

[12] 邱祖民, 李凤仪, 章磊. 甲胺化反应催化剂稀土改性丝光沸石的研究[J]. 中国稀土学报, 1998, 16(3): 221~225

[13] 许锡恩, 张革利, 田松江, 等. 合成二甲胺高选择性催化剂的研究[P]. 石油化工, 1997, 26(1): 13~16

(上接第 32 页)

体相与界面间的吸附速率越大,能较快达到吸附平衡状态。

3 结论

壳聚糖先后经环氧丙烷醚化和十二烷基缩水甘油醚化后,得到同时含有亲水基团和疏水基团并具有良好表面活性的 HDP-HPCHS,它们具有很好的泡沫性和乳化性,且对分子质量有一定的依赖性:分子质量越高,HDP-HPCHS 具有越低的最大起泡能力,并且达到最大起泡能力时所需的溶液浓度越小;乳化力随分子质量的增加而增大,乳化层的稳定性却呈现与之相反的规律性。

参考文献

[1] 范金石. 甲壳低聚糖类表面活性剂的制备及性能研究[D]. 青岛: 青岛海洋大学, 2002

[2] 隋卫平. 壳聚糖类高分子表面活性剂的合成及性质研究[D]. 青岛: 青岛海洋大学, 2000

[3] 范金石, 陈国华, 孙明昆等. 壳聚糖黏度的快速测定[J]. 青岛海洋大学学报, 2002, 32(2): 296~300

[4] 王伟, 薄淑琴, 秦汶. 不同脱乙酰度壳聚糖 Mark-Houwink 方程的订定[J]. 中国科学(B辑), 1990(11): 1126~1131

[5] 曲荣君, 孙言志. 长链脂肪烷基缩水甘油醚的合成研究[J]. 日用化学工业, 1994, (5): 46~47

[6] 钱人元. 高聚物的分子质量测定[M]. 北京: 科学出版社, 1958

[7] 赵国玺, 朱步瑶, 田彬. ω -氯代氧杂全氟羧酸及其与溴化辛基三甲胺混合体系的表面化学性质研究[J]. 化学学报, 1995, (53): 729~733

[8] 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析[M]. 北京: 轻工出版社, 1988

[9] 袁清, 董炎明, 汪剑伟. 甲壳素类液晶高分子的研究. III. 取代度和分子质量对氯乙基壳聚糖液晶性的影响[J]. 高分子学报, 2000, (1): 5~8

[10] 沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1997

[11] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 修订版. 北京: 北京大学出版社, 1991