

壳聚糖磺酸盐表面活性剂的合成、表征及表面性能研究

申云霞, 毕彩丰*, 赵 宇, 步明升, 苗爱晶

(中国海洋大学化学化工学院海洋科学与技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘 要: 以环氧氯丙烷、亚硫酸氢钠为原料合成了中间体 2-羟基-3-氯丙磺酸钠, 在碱性条件下经环氧化反应后与壳聚糖合成了 1 种易溶于水的壳聚糖磺酸盐表面活性剂, 用红外光谱、核磁共振对产物进行了结构表征。分别采用电导率法、吊环法、最大气泡法测试了该产物的临界胶束浓度(CMC)。结果表明: 3 种方法测得产物的 CMC 值分别为: 2.3×10^{-4} , 5.6×10^{-4} 和 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 吊环法和最大气泡法测得的临界胶束浓度时的表面张力分别为 46 和 48 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

关键词: 2-羟基-3-氯丙磺酸钠; 壳聚糖; 磺酸盐表面活性剂

中图分类号: O647.2

文献标志码: A

文章编号: 1672-5174(2010)06-127-05

甲壳素是地球上含量仅次于纤维素的天然高分子化合物, 而壳聚糖是甲壳素经浓碱水解脱乙酸基后生成的产物。壳聚糖在多数有机溶剂、水、碱中难以溶解, 仅溶于稀酸及个别有机溶剂, 从而制约了它的广泛应用^[1]。壳聚糖分子结构中含有大量的氨基和羟基, 在 N 或 O 上引入活性基团, 从而改善其溶解性和生物活性是壳聚糖应用开发的重要课题^[2-4]。目前壳聚糖表面活性剂的研究多集中在阳离子和两性表面活性剂方面^[5-6], 有关壳聚糖阴离子表面活性剂的文献相对较少。本文在壳聚糖的氨基上引入了磺酸基团, 使壳聚糖的溶解性能大大提高, 并对其表面性能进行了测试, 研究结果表明其具有良好的表面活性。

1 实验部分

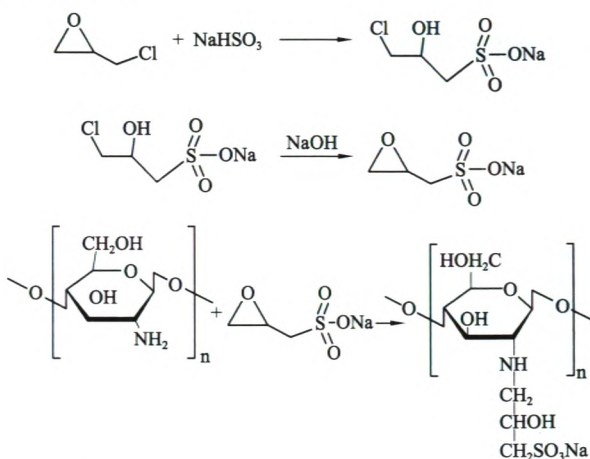
1.1 实验仪器与试剂

AVATAR 360 FT-IR 型红外光谱仪(美国 Nicolet 仪器设备公司); BRUKER 400 MHz 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); X-4 型数字显示显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); 双显恒温加热磁力搅拌器 SH-3A(北京金北德工贸有限公司)。

无水亚硫酸钠(分析纯, 莱阳经济技术开发区精细化工厂); 亚硫酸氢钠(分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司); 环氧氯丙烷(分析纯, 天津市巴斯夫化工有限公司); 亚甲基蓝(分析纯, 天津市瑞金特化学品有限公司); 三氯甲烷(分析纯, 烟台三和化学试剂有限公司);

壳聚糖(脱乙酰度 95%, 青岛海汇生物工程公司)。

1.2 合成路线



1.3 实验方法

1.3.1 2-羟基-3-氯丙磺酸钠的合成^[7] 在三口烧瓶中加入 25.20 g Na_2SO_3 (0.2 mol)、64.48 g NaHSO_3 (0.62 mol), 热溶于蒸馏水中, 然后缓慢滴加 50.08 g (0.54 mol) 环氧氯丙烷, 温度控制在 30 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 剧烈搅拌 2 h, 冰浴冷却, 得到白色结晶, 减压抽滤, 滤饼烘干。然后用水和乙醇混合溶剂多次重结晶。测定熔点为 253~254 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.2 壳聚糖磺酸盐表面活性剂的合成 称取 2-羟基-3-氯丙磺酸钠 39.30 g (0.2 mol) 和 NaOH 9.60 g (0.24 mol), 用蒸馏水溶解在 500 mL 三口烧瓶中, 50 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 4 h, 然后往其中加入 2 g 用 40% NaOH 溶胀、

反复冷冻、解冻后的壳聚糖,90 ℃搅拌 16 h。减压抽滤,滤液用乙醇沉淀,然后用丙酮洗涤,真空干燥,得淡黄色粉末状固体。

2 结果与讨论

2.1 阴离子表面活性剂的定性和定量分析

参照文献^[8]配制亚甲基蓝溶液。取 10 mL 亚甲基蓝溶液滴加至试管中,并向试管中加入 5 mL 氯仿,液体分层,上层为亚甲基蓝溶液呈蓝色,下层为氯仿层呈无色。然后往其中加入 5 mL 试样水溶液,充分振摇后静置,三氯甲烷层呈蓝色,表明合成的产物为阴离子表面活性剂。通过两相滴定法^[9]测定产物中活性物含量为 72.8%。

2.2 壳聚糖磺酸盐表面活性剂溶解性能研究

称取 0.1 g 样品和 0.1 g 壳聚糖分别于 10 mL 平底具塞试管中,在一定温度下,分别加入 10.0 mL 水,搅拌下观察其溶解情况。

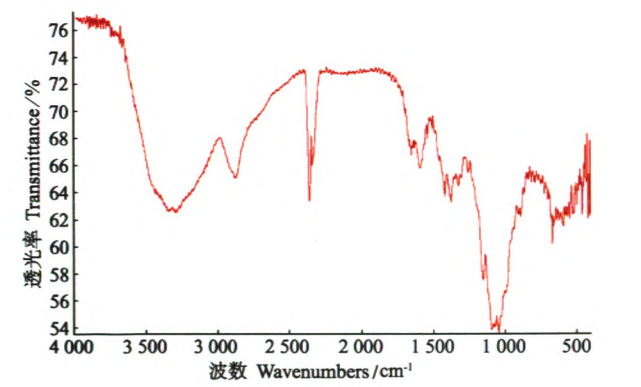


图1 原料壳聚糖红外光谱图
Fig.1 The IR spectra of chitosan

从图1中看到:原料壳聚糖在 3 419 cm⁻¹处有大而宽的吸收峰,此峰为 O-H 的伸缩振动吸收峰与 N-H 的伸缩振动吸收峰重叠而成的多重吸收峰。产物中对应峰变尖锐了,即氢键消失了,同时发生了蓝移,说明在壳聚糖分子的氨基和羟基上发生了衍生化反应。1 045 cm⁻¹处为 C₆-OH 的特征吸收峰,从壳聚糖和产物的谱图中均可观察到此峰,且峰位置并未发生偏移,由此说明烷基化反应发生在氨基上。另外产物在1 191和 1 046 cm⁻¹处有吸收,说明引入了磺酸基团,证实 2-羟基-3-氯丙磺酸钠与壳聚糖发生了 N-烷基化反应。

2.3.2 核磁共振 以 D₂O 为溶剂,在 BRUKER 400

表1 壳聚糖与产物在水中的溶解性
Table 1 The solubility of chitosan and product

	室温(20 ℃)	加热(约 60 ℃)
合成产物	溶解	溶解
壳聚糖	不溶	不溶

从表1可以看出:改性后的壳聚糖磺酸盐溶于水,说明磺酸基团的引入确实改善了壳聚糖的水溶性。

2.3 壳聚糖磺酸盐表面活性剂的结构表征

2.3.1 红外光谱 取一定量真空干燥后的原料壳聚糖和合成产物壳聚糖磺酸盐表面活性剂样品与干燥的 KBr 粉末混匀、研磨、压片,然后立即在 AVATAR 360 FT-IR 型红外光谱仪测定其在 400~4 000 cm⁻¹范围内的红外吸收,得到其红外吸收光谱图,如图1和2所示。

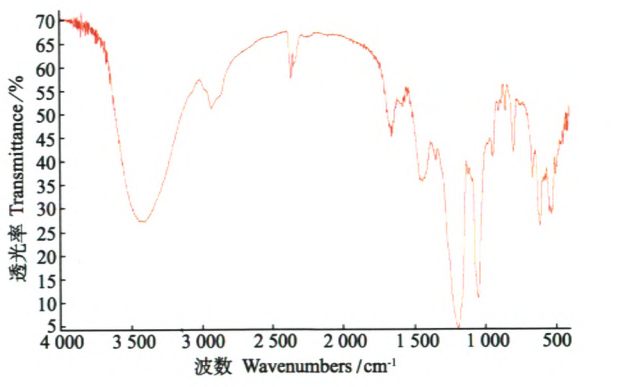


图2 产物红外光谱图
Fig.2 The IR spectra of product

MHz 型核磁共振仪上测定合成产物壳聚糖磺酸盐表面活性剂样品的¹HNMR 谱图,如图3所示。

图3为合成产物的¹HNMR 谱图。最大位移信号 δ 4.652 为氘代水残留氢的质子信号;OH 和 NH 结构中的氢核化学位移对测定条件较为敏感,用 D₂O 作溶剂,羟基和氨基中的氢原子与重氢发生交换,吸收线消失,因此谱图中没有活泼氢的信号。在 δ 6.4 附近出现了与磺酸钠结合的碳原子上(-CH₂SO₃Na)质子的四重峰信号,证实 2-羟基-3-氯丙磺酸钠在碱性条件下确与壳聚糖发生了反应。结合红外谱图可知,所得产物为目标产物。

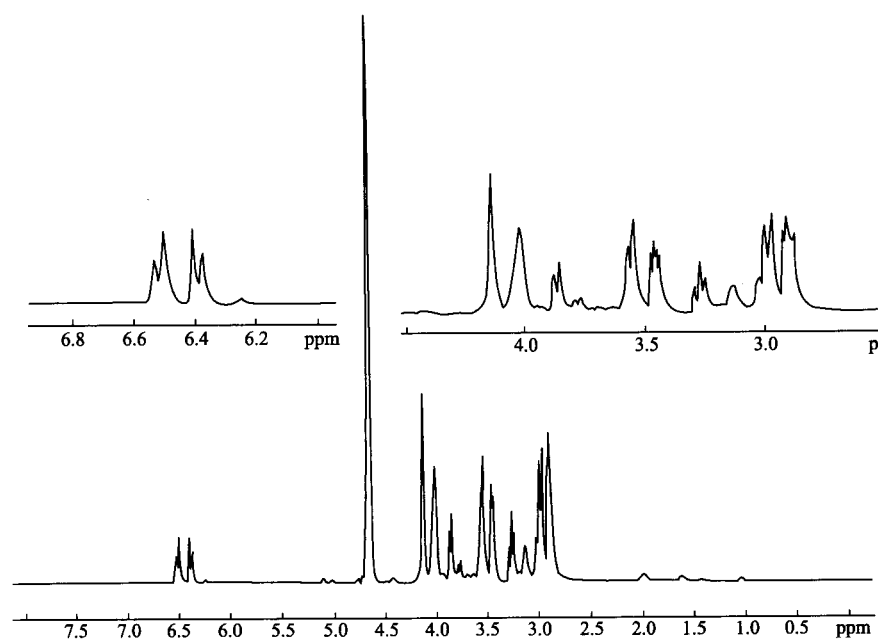


图3 产物的¹H NMR 谱图(D₂O)
Fig. 3 The ¹H NMR spectra of product

3 壳聚糖磺酸盐表面活性剂表面性能研究

临界胶束浓度(CMC)是指表面活性剂溶液开始大量形成胶束时的浓度。表面活性剂的 CMC 是其表面活性的指标。CMC 越小,表示此种表面活性剂形成胶束所需的浓度越低,达到表面(界面)饱和吸附的浓度就越低,起到润湿、乳化、增溶和起泡等作用所需的浓度也越低。临界胶束浓度的测定方法有多种,常用的有表面张力法、光散射法、电导法、染料法、吊环法

和增溶法等。
3.1 电导率法测 CMC

用三次蒸馏水配置不同浓度的壳聚糖磺酸盐表面活性剂溶液,用电导率仪分别测定其电导率,以电导率值对浓度作图,从图 4 中的转折点即可求得此种表面活性剂的临界胶束浓度(CMC)。由图 4 可知本文所合成的壳聚糖磺酸盐表面活性剂的 CMC 为 $2.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

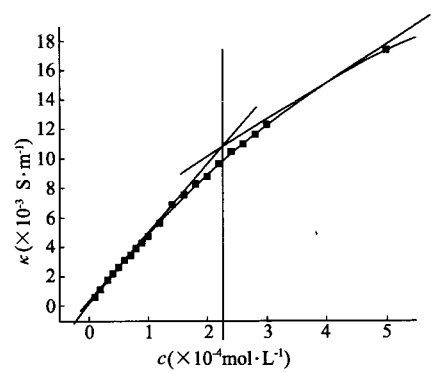


图4 产物的κ-c 曲线
Fig. 4 The κ-c curve of product

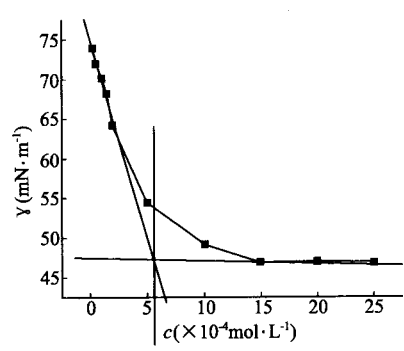


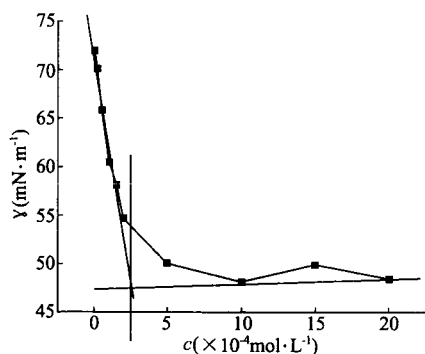
图5 产物的γ-c 曲线
Fig. 5 The γ-c curve of product

3.2 吊环法测 CMC

用三次蒸馏水配置不同浓度的壳聚糖磺酸盐表面活性剂溶液,用 JZ-200A 界面张力仪测定其表面张力,以表面张力对溶液浓度作图,得到 γ-c 曲线。曲线拐点处所对应的浓度即为该表面活性剂溶液的临界胶束浓度(CMC),由图 5 知本文合成的该表面活性剂的 CMC 为 $5.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, γ_{cmc} 约为 46 mN · m⁻¹。

3.3 最大气泡法测 CMC

用三次蒸馏水配置不同浓度的壳聚糖磺酸盐表面活性剂溶液,用 DMPY-2C 型表面张力仪测定气泡破裂的一瞬间,数字压差计显示的最大压差。从手册中查出实验温度时水的表面张力 σ_水,则仪器的常数 $K = \sigma_{\text{水}} / \Delta P$ 。根据公式 $\sigma = K \cdot \Delta P$,即可求得各浓度样品的表面张力。

图6 产物的 γ - c 曲线Fig. 6 The γ - c curve of product

由图6知该表面活性剂的CMC为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, γ_{cmc} 约为 $48 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。不过实验过程中发现最大气泡法测表面张力的数据起伏性很大,重现性不好,测量精度不够理想。

由图5和图6可以看出,随着浓度的增加,表面张力变化趋于平缓。这是因为当浓度增加时不同分子间的疏水基可以产生疏水相互作用,减弱了向水面的迁移作用,使表面张力降幅缓慢。当达到一定浓度后,表面吸附达到饱和,溶液中出现多分子间的缔合,表面张力就不再继续降低^[10]。

4 结论

(1) 本文以壳聚糖为原料,在碱性条件下与2,3-环氧丙磺酸钠发生了N-烷基化反应,合成了一种水溶性的壳聚糖阴离子表面活性剂。该表面活性剂具有一定的表面活性, γ_{cmc} 约为 $46 \sim 48 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。一般磺酸盐阴离子表面活性剂的最低表面张力在 $30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 左右,虽然产物的最低表面张力和其他同类产品相比还有一定差距,但由于本文所合成的壳聚糖磺酸盐表面活性剂来自天然,生物降解性好,不会对环境造成污染。

相信经过以后的改性研究一定会得到表面性能优良的壳聚糖表面活性剂。

(2) 对比电导率法、吊环法、最大气泡法测CMC可以发现:3种方法测定的产物CMC值基本一致,略有偏差。虽然吊环法测定的CMC值相对于其他2种方法偏大,但考虑到电导率法由于NaCl电解质干扰会使CMC值偏小和最大气泡法测量精度的不理想,因此吊环法所测数据可信度较高。

参考文献:

- [1] 蒋挺大. 壳聚糖 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 12.
- [2] 林友文, 林青, 蒋智清, 等. 羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖的制备及其吸湿、保湿性能 [J]. 应用化学, 2002, 19(4): 351-354.
- [3] Jayakumar R, Nwe N, Tokura S, et al. Sulfated chitin and chitosan as novel biomaterials [J]. International Journal of Biological Macromolecules 40(2007): 175-181.
- [4] Katanchalee Mai-ngam. Comblike poly (ethylene oxide)/hydrophobic C_6 branched chitosan surfactant polymers as anti-infection surface modifying agents [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 49(2006): 117-125.
- [5] 隋卫平, 王党生, 王素芬, 等. (2-羟基-3-丁氧基)丙基-羧甲基壳聚糖的合成及表面性质 [J]. 应用化学, 2005, 22(5): 521-524.
- [6] 唐有根, 蒋刚彪, 谢光东. 新型壳聚糖两性高分子表面活性剂的合成 [J]. 湖南化工, 2000, 30(2): 30-33.
- [7] 孙继, 胡兴刚, 靳晓霞. 3-氯-2-羟基丙磺酸钠的合成 [J]. 天津化工, 2007, 21(5): 37-38.
- [8] 谢亚杰, 王伟, 刘深. 表面活性剂制备技术与分析测试 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 374-375.
- [9] 赵宇. 系列烷基苯磺酸盐纯化化合物的合成及界面性能的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2006: 53.
- [10] 隋卫平, 蒋晓杰, 翟利民, 等. 两亲性羧甲基壳聚糖衍生物的表面活性研究 [J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(1): 99-102.

(下转 136 页)

(上接 130 页)

Synthesis, Characterization and Surface Properties of Water-Soluble Sulfonic Chitosan Surfactant

SHEN Yun-Xia, BI Cai-Feng, ZHAO Yu, BU Ming-Sheng, MIAO Ai-Jing

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Sodium 2-Hydroxy-3-Chloro Propane sulfate was synthesized from epichlorohydrin and sodium bisulfite. A new type of water-soluble sulfonic chitosan surfactant was synthesized by the reaction of chitosan with Sodium 2-Hydroxy-3-Chloro Propane sulfate ring-closing in the alkaline solution. The structure of the chitosan derivative affirmed by use of Infrared Absorption Spectra and Nuclear Magnetic Resonance. The determination of Critical Micelle Concentration (CMC) of this surfactant was measured by conductivity, hoisting ring and maximum bubble method. The result showed that the new derivative of chitosan had some surface activity. The three methods on determination of CMC have little difference, the CMC of the three methods is respectively 2.3×10^{-4} , 5.6×10^{-4} and $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words: sodium 2-Hydroxy-3-Chloro Propane sulfate; chitosan; sulfonate surfactant

责任编辑 徐 环