

文章编号 1000-5013(2005)04-0439-03

疏水化长脂肪链酰化壳聚糖的制备

黄理耀 刘 超

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 以氯仿、吡啶为反应介质,制备出完全疏水化的长脂肪链酰化壳聚糖,并研究反应条件对酰化取代度的影响.实验结果表明,壳聚糖在高吡啶/氯仿体积比介质中酰化度高,分子量低的壳聚糖取代度高,壳聚糖的酰化度还随着酰卤脂肪链长度的增加而呈下降的趋势.最后,产物用元素分析、红外光谱、核磁共振和热分析进行表征.

关键词 壳聚糖, 酰化, 疏水化, 取代度, 高级酰氯

中图分类号 O 636.1; O 647.2

文献标识码 A

壳聚糖具有良好的生物降解性、生物活性和生物相容性,是一种公认的天然医用高分子材料^[1,2].壳聚糖通过疏水化改性,从化学结构上可以改变其材料的亲疏水性,减弱或消除氢键的影响.因而,它广泛地应用在医药、表面活性剂、分离材料等领域^[3].Karrer 和 White 首次通过酸酐和壳聚糖反应,制备出含有饱和脂肪链的酰化壳聚糖.随后,许多研究人员采用不同方法进行改进提高反应产物的取代度,如 Nishi 等人^[4,5]在 0 °C 下以甲磺酸为反应介质,用酰氯和酸酐与壳聚糖反应得到酰化度为 2.0 左右的产物.本文以吡啶/氯仿为反应介质,研究反应条件、壳聚糖分子量、酰卤脂肪链长等因素对壳聚糖酰化取代度的影响,并对酰化壳聚糖产物进行热分析研究.

1 实验部分

1.1 材料

3 种不同规格的壳聚糖,如表 1 所示,十二酰氯和十四酰氯(Aldrich 公司),十六酰氯(Fluka 公司).其余试剂均为市售.

1.2 酰化壳聚糖的制备

将 1 g 壳聚糖浸泡在吡啶中 24 h,于 40 °C 下真空干燥.加入吡啶与氯仿混合溶液 45 mL,在 0 °C 下滴入相应量的脂肪酰氯(理论摩尔数的 6 倍),加热回流 8 h.冷却后,再加入脂肪酰氯(理论摩尔数的 2 倍),回流 6 h.倒入 300 mL 甲醇中,过滤得到酰化壳聚糖初产物,用甲醇洗涤多次,真空干燥.初产物再用乙醚溶解,丙酮沉淀,得到可溶于乙醚的产物.

1.3 红外光谱和核磁共振谱测定

采用 KBr 压片,用 NEXUS-470 傅里叶变换红外光谱仪测定;以 CDCl₃ 为溶剂,样品的质量分数为 0.02,采用 UNITY-500 核磁共振仪测定.

1.4 壳聚糖酰化度的测定

产物经烘至恒重后,用 VARIO EL 元素分析仪测定壳聚糖的酰化度.

1.5 酰化壳聚糖的热重分析测定

在静态 N₂ 保护下,以 10(°C)·min⁻¹ 的加热速率,在 30 ~ 300 °C 的范围内升温,用 Universal V2.4F TA 测定仪进行 DSC-TG 测定.

表 1 用于酰化的壳聚糖原料

壳聚糖	脱乙酰度	分子量
CTS-1	71.93 %	3 000
CTS-2	73.96 %	5 000
CTS-3	78.93 %	10 000

收稿日期 2005-01-18

作者简介 黄理耀(1945-),男,实验师,主要从事疏水性壳聚糖的研究. E-mail:hzkitty@hqu.edu.cn

2 结果讨论

2.1 提纯酰化壳聚糖的元素分析和结构表征

(1) 红外光谱分析. 壳聚糖及提纯酰化壳聚糖的红外光谱图,如图 1 所示. 壳聚糖的红外光谱图(谱线 a)在 $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,521\text{ cm}^{-1}$ 处有较强的 N - 酰化的 C = O 和 N - H 吸收峰. 这是因为壳聚糖分子中的 O - H 和 N - H 因氢键作用,其伸缩振动吸收峰在 $3\,200\sim3\,500\text{ cm}^{-1}$ 范围出现宽峰, $1\,071\text{ cm}^{-1}$ 处的谱带为 C_3 上的二级羟基吸收峰. 提纯酰化壳聚糖的红外谱图(谱线 b)在上述几处的红外吸收峰完全消失,而在 $1\,701\text{ cm}^{-1}$ 处出现一个新的强吸收峰,即 N,N'-二酰化的 C = O 吸收峰. 在 $1\,750\text{ cm}^{-1}$ 出现的吸收峰为 O - 酰化的 C = O 吸收峰. 说明壳聚糖上可以被酰化的 N - H 和 O - H 已经消失,并形成新的 O - 酰化和 N,N'-二酰化产物,即证实壳聚糖被完全酰化. 在 $2\,917\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,849\text{ cm}^{-1}$ 附近表征饱和 C - H 伸缩振动的谱带比壳聚糖有明显的增强,且 $1\,464\text{ cm}^{-1}$ 和 720 cm^{-1} 处出现新的长链亚甲基峰. 核磁共振图谱(图 2)在 δ 为 1.261 和 0.882 时出现 CH_2 和 CH_3 峰,说明长链烷基已接到壳聚糖上. (2) 元素分

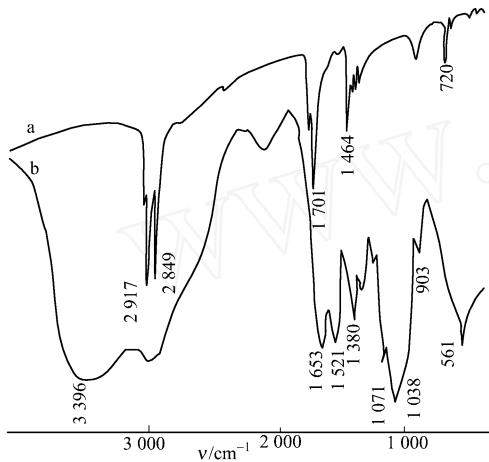


图 1 红外光谱图

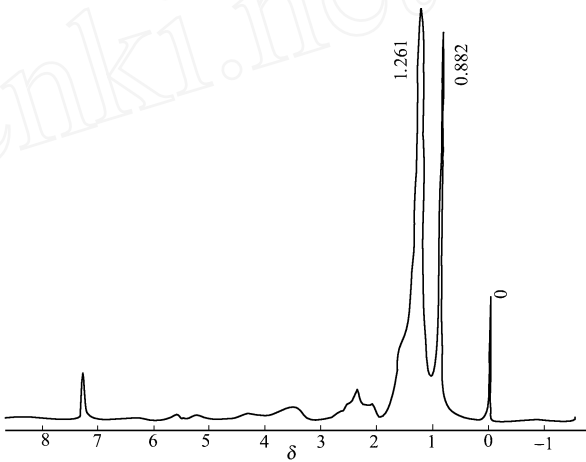


图 2 提纯酰化壳聚糖的氢核磁共振谱图

析. 表 2 中的计算值是根据壳聚糖的脱乙酰度,按完全酰化壳聚糖计算的数据. 从表 2 中元素分析的实验值可以进一步得出结论,溶于乙醚的提纯产物为完全酰化壳聚糖.

2.2 反应条件对取代度的影响

表 2 提纯酰化壳聚糖的元素分析

2.2.1 不同溶剂比对壳聚糖酰化度的影响 不同溶剂比对壳聚糖酰化度影响如,表 3 所示. 从表中可以看出,在高吡啶/氯仿体积比情况下,初产物的平均酰化度高,随着体积比减小,酰化度降低. 这是因为不同溶剂配比沸点不同,高吡啶/氯仿体积比的情况下回流温度高,有利于酰化进行.

壳聚糖	酰基	WN,实	WC	WN,计	WC
CTS-1	十二酰基	0.016 0	0.723 8	0.016 5	0.722 2
CTS-1	十四酰基	0.014 5	0.737 3	0.014 8	0.736 8
CTS-1	十六酰基	0.013 4	0.742 8	0.013 3	0.748 6

2.2.2 不同壳聚糖分子量对酰化度的影响 从表 3 中可以看出,随着壳聚糖分子量的增大,初产物的平均酰化度降低. 这可能是由于壳聚糖分子量越高,分子内和分子间氢键作用越强,因此反应不容易进行. 同时,分子量越高,在相同条件下,形成高分子溶液的本体粘度就越大,影响反应试剂扩散到高分子内,结果反应产物平均酰化度较低. 当壳聚糖分子量大于 1 万后,这种影响更为显著.

表 3 反应条件取代度的影响

壳聚糖	酰基	吡啶-氯仿				壳聚糖分子量			酰基链长	
		吡啶	氯仿	WN,实	WC	分子量	WN,实	WC	WN,实	WC
CTS-1	十二酰基	2	1	0.016 0	0.723 8	3 000	0.016 0	0.723 8	0.016 0	0.723 8
CTS-1	十四酰基	1	1	0.017 6	0.717 4	5 000	0.018 0	0.719 9	0.016 9	0.734 4
CTS-1	十六酰基	1	2	0.020 9	0.709 5	10 000	0.021 0	0.708 8	0.018 2	0.710 8

2.2.3 酰基脂肪链长度对酰化度的影响 壳聚糖的酰化度与酰基脂肪链的长度也有相关性. 从表 3 可以看出在其他条件相同的情况下,随着脂肪链长度的增加,初产物的平均酰化度呈降低的趋势. 这可能

是由于脂肪酰氯的空间位阻效应造成的.

2.3 酰化壳聚糖的热分析测定

壳聚糖和酰化壳聚糖的 DSC-TG 热分析结果,如图 3 所示.从图 3 的 DSC 热分析曲线上可以看出,壳聚糖在明显热失重.即热分解之前,没有吸热峰和放热峰出现.以此相比较,完全酰化壳聚糖的 DSC 热曲线在 60 附近有一个吸收峰.说明完全酰化壳聚糖在 60 附近,发生了相转变的缘故,这种相转变可能与完全酰化壳聚糖的长脂肪酰基的有序排列有关.比较图 3 中的热重分析 TG 图谱可以看出,在

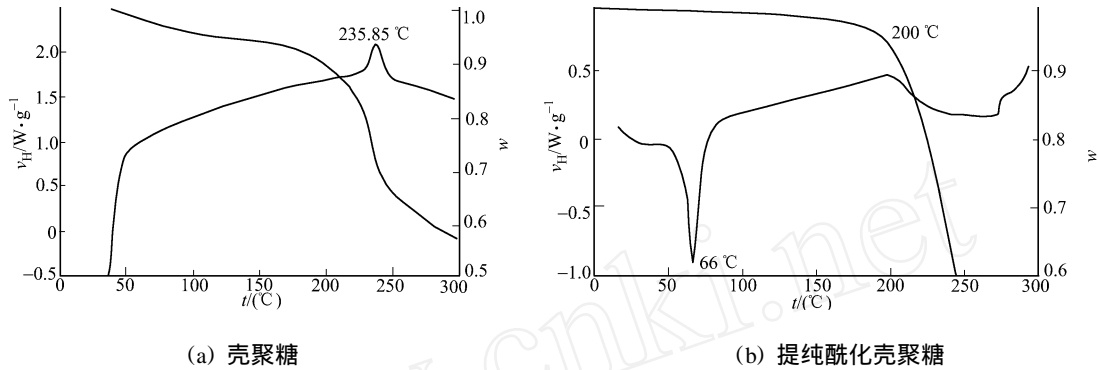


图 3 DSC-TG 热分析曲线

100 之前,壳聚糖有明显的热失重,而完全酰化壳聚糖的重量并不发生下降.这可能与分析样品中是否含有结合水有关.壳聚糖分子中含有大量能与水结合的 - NH₂ 和 - OH,而完全酰化壳聚糖在接上长链疏水基团后,不含 - NH₂ 和 - OH,是完全疏水性的.

3 结束语

壳聚糖在高吡啶/氯仿体积比介质中酰化度高,分子量低的壳聚糖取代度高.壳聚糖的酰化度还随着酰卤脂肪链长度的增加而呈下降的趋势,溶于乙醚的提纯产物为基本完全酰化壳聚糖.

参 考 文 献

1 刘超,辛梅华,李明春,等. 完全疏水化酰化壳聚糖的制备及反应条件的研究[J]. 中国医药工业杂志,2005,36(2):76~78

2 李明春. 壳聚糖研究()——壳聚糖在超滤材料的应用[J]. 华侨大学学报(自然科学版),1996,17(2):140~143

3 隋卫平,陈国华,高先池,等. 一种新型疏水改性的两亲性壳聚糖衍生物的表面活性研究[J]. 高等学校化学学报,2001,22(1):133~135

4 Nishi N, Noguchi J, Tokura S, et al. Studies on chitin(): Acetylation of chitin[J]. Polym J, 1979, 11:27~32

4 Kaifu K, Nishi N, Komai T. Biomedical, evaluation of chitin derivatives[J]. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1981,19:2361~2363

Preparation of Hydrophobing Acyl Chitosan with Long Fatly Chain

Huang Liyao Liu Chao

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract Using chloroform and pyridine as reaction medium, the authors prepare fully hydrophobing acyl chitosan with long fatly chain; and study the effect of reaction condition on degree of acyl substitution. As indicated by experimental results, chitosan shows high degree of acylation in the medium with high pyridine/chloroform volume ratio, and chitosan with low molecular weight shows high degree of substitution. The degree of acylation of chitosan tends to decrease with the increasing length of acyl halide fatty chain. The products are characterized by using elementary analysis, infrared spectrum, nuclear magnetic resonance and thermoanalysis.

Keywords chitosan, acylation, hydrophobing, degree of substitution, high-grade acyl chloride