

## 干法制备天然阳离子壳聚糖的条件优化\*

赵希荣 夏文水

(江南大学食品学院,无锡,214036)

**摘要** 研究中发现,壳聚糖可与缩水甘油氯化铵干法合成阳离子壳聚糖,文中讨论了反应物摩尔比、NaOH用量、反应温度和反应时间等因素对反应的影响,用正交试验确定了最佳反应条件。采用化学分析法和 IR 图谱对阳离子壳聚糖进行了表征。结果表明,当壳聚糖与阳离子化试剂的摩尔比为 1:3,NaOH 与壳聚糖摩尔比为 1:2.5,最佳反应条件为时间 3 h,反应温度 80℃,阳离子壳聚糖得率为 92%,季铵化度为 95%。

**关键词** 壳聚糖,阳离子壳聚糖,干法

壳聚糖因强烈的分子内氢键而难溶于水,其必须溶解于酸溶液生成阳离子方呈现抗菌活性,因此在 pH 高于 6.5 的体系中其抗菌活性受到了限制,利用壳聚糖上氨基和羟基进行化学改性是改善其溶解性和抗菌活性的首选方法。在壳聚糖分子上引入季铵盐活性基团,使之阳离子化,可以达到上述双重目的<sup>[1,2]</sup>。

在众多阳离子化试剂中,目前常选择缩水甘油三甲基氯化铵(GTMAC)与壳聚糖进行阳离子化反应,制备阳离子壳聚糖<sup>[3,4]</sup>。

阳离子壳聚糖带有正电荷,对带负电荷的纤维素、合成纤维、矿物质、微生物和污泥等具有异性电荷相吸的作用,显示出絮凝、增强、助留、滤水等很多优良性能<sup>[5]</sup>。

阳离子壳聚糖在工业废水处理中是优良的高分子絮凝剂。其中季铵盐型阳离子不仅具有优异的絮凝效果,而且还有一定的杀菌能力,是一类多效水处理剂。

目前壳聚糖与阳离子化试剂 GTMAC 进行阳离子化反应常选择在有机溶剂中进行,过程需使用大量的有机溶剂,且成本高、不安全。而干法制备阳离子壳聚糖尚未有文献报道,本文重点介绍干法制备阳离子壳聚糖条件的优化,以及对产物进行了初步表征。

## 1 材料与仪器

壳聚糖,自制;缩水甘油三甲基氯化铵,东营国丰精细化工有限责任公司;NaOH,无水乙醇,硝酸银,HAcl,HCl,分析纯。

第一作者:博士研究生,副教授(夏文水教授为责任作者)。

\*江苏省高新技术研究科技发展计划资助项目(No. BE2003316)

收稿时间:2004-10-09

D-60 型电动搅拌器,ZK-82B 电热真空干燥箱,HH4 型数显恒温水浴锅,ZFQ-85A 旋转蒸发器,FA2004N 电子天平,SH2-3 型循环水多用真空泵;恒温水浴锅,ZD-2 自动电位滴定仪(上海第二分析仪器厂),Nicolet 5DDXB FT-IR 光谱仪。

## 2 试验方法

### 2.1 阳离子壳聚糖的制备

称取一定量壳聚糖与阳离子化试剂 GTAMC 于 100 mL 烧杯中,在室温搅拌均匀;称取一定量 NaOH 加入适量水将其溶解,再喷洒在上述混合均匀的固体上,室温下继续搅拌,混合均匀后,在一定温度下反应一定时间,得到固体粗品。粗产品用含有少量乙酸的质量分数为 80% 乙醇水溶液浸泡、过滤、洗涤、抽滤至滤液不含氯离子;最后用无水乙醇洗涤、真空干燥后,即得阳离子壳聚糖。

### 2.2 产物得率计算

阳离子壳聚糖产物的得率反映了该反应的效率,也可间接反映该反应的取代度。

产物得率/% = 生成物质量(g)/理论生成物质量(g) × 100

### 2.3 产物季铵化度计算

阳离子壳聚糖季铵化度可反映壳聚糖氨基的取代度,故通过测定季铵化度可计算取代度。以银电极作为测定电极,甘汞电极作为参比电极,阳离子壳聚糖 0.1g 加蒸馏水 20mL 溶解,用 0.1mol/L 硝酸银标准溶液滴定,电位法指示终点。

季铵化度/% = (AgNO<sub>3</sub> 用量 × AgNO<sub>3</sub> 浓度 × 季铵化壳聚糖分子量)/(季铵化壳聚糖用量) × 100

### 2.4 IR 图谱

以 KBr 压片法,在 4 000~400cm<sup>-1</sup> 范围内测定壳聚糖和阳离子壳聚糖的 IR 光谱图。

2.5 阳离子壳聚糖溶液的 pH 适应范围和稳定性

分别配制浓度为 1.0% 的阳离子壳聚糖水溶液，滴加 0.01 mol/L NaOH 水溶液调 pH 值，不断检测溶液 pH 值并观察其透明程度。

3 结果与讨论

3.1 正交试验

为了获到高得率和高季铵化度的阳离子壳聚糖，并了解各作用的主次关系，寻找最佳制备条件。本试验采用四因素三水平  $L_9(3^4)$  正交试验法，见表 1~表 3。

表 1 壳聚糖季铵盐的制备正交试验表 [ $L_9(3^4)$ ]

试验号	反应温度 / $^{\circ}\text{C}$ (A)	壳聚糖与 NaOH 摩尔比(B)	壳聚糖与 GTMAC 摩尔比(C)	反应时间 /h (D)	得率 /%	季铵化度 /%
1	70(1)	0(1)	1:4(3)	4(3)	63.01	65.47
2	80(2)	0(1)	1:2(1)	2(1)	73.77	75.53
3	90(3)	0(1)	1:3(2)	3(2)	78.51	80.28
4	70(1)	1.25:1(2)	1:3(2)	2(1)	83.89	84.16
5	80(2)	1.25:1(2)	1:4(3)	3(2)	75.59	77.67
6	90(3)	1.25:1(2)	1:2(1)	4(3)	85.97	86.10
7	70(1)	2.5:1(3)	1:2(1)	3(2)	86.19	88.01
8	80(2)	2.5:1(3)	1:3(2)	4(3)	88.33	89.33
9	90(3)	2.5:1(3)	1:4(3)	2(1)	65.24	68.25

表 2 正交试验得率分析

	A	B	C	D
$K_{11}$	233.09	215.29	245.93	222.90
$K_{12}$	237.69	245.45	247.59	240.29
$K_{13}$	229.72	239.76	203.84	237.31
$k_{11}$	77.70	71.76	81.98	74.30
$k_{12}$	79.23	81.82	82.53	80.10
$k_{13}$	76.57	79.92	67.95	79.10
级差	2.66	10.06	14.58	5.80
最佳条件	$A_2B_3C_2D_2$	$C>B>D>A$		

表 3 正交试验季铵化度分析

	A	B	C	D
$K_{21}$	237.64	221.28	249.64	227.94
$K_{22}$	242.53	247.93	253.77	245.96
$K_{23}$	234.63	245.64	211.39	240.90
$k_{21}$	79.21	73.76	83.21	75.98
$k_{22}$	80.84	82.64	84.59	81.99
$k_{23}$	78.21	81.88	70.46	80.30
季铵化度级差	2.63	8.88	24.13	6.01
最佳条件	$A_2B_2C_2D_2$	$C>B>D>A$		

从表 2 和 3 正交试验结果可以看出，得率和季铵化度的影响因素顺序均为：壳聚糖/GTMAC 摩尔比(C)>壳聚糖与 NaOH 摩尔比(B)>反应时间(D)>

反应温度(A)。制备得率和季铵化度最大的产物的最优组合为  $C_2B_2D_2A_2$ 。即最佳制备条件为：壳聚糖与阳离子化试剂的最佳摩尔比为 1:3，壳聚糖与 NaOH 摩尔比为 2.5:1，反应时间为 3 h，反应温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 。由于壳聚糖与 GTMAC 摩尔比和壳聚糖与 NaOH 摩尔比对产物得率和季铵化度的影响较大，所以进行下面的单项试验进行较为详细的考察。

3.2 反应中 NaOH 用量对得率和季铵化度的影响

在 GTMAC 与壳聚糖摩尔比为 3:1，反应温度 80 $^{\circ}\text{C}$ ，反应时间 3 h，NaOH 用量对得率和季铵化度的影响见图 1。

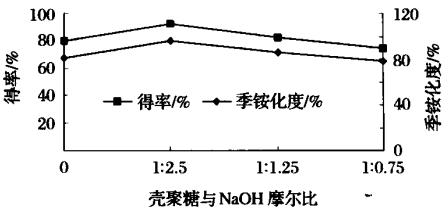


图 1 NaOH 用量对得率和季铵化度的影响

从壳聚糖与 GTMAC 的反应过程可看出，反应体系中碱催化剂的存在大大增强了壳聚糖氨基的亲核能力，从而显著提高了反应效率和反应速率。因此，随着碱量增加，得率和季铵化度都有不同程度的提高，但加入量超过一定程度后，得率和季铵化度反而下降。过量的碱加速了阳离子化试剂中环氧基和季铵基的分解，碱过量还加速了阳离子壳聚糖的分解反应。故选择 NaOH 与壳聚糖摩尔比为 1:2.5。

3.3 反应物摩尔比的影响

在 NaOH 与壳聚糖摩尔比为 1:2.5，反应时间为 3 h，反应温度 80 $^{\circ}\text{C}$ ，阳离子化试剂与壳聚糖摩尔比对得率和季铵化度的影响见图 2。

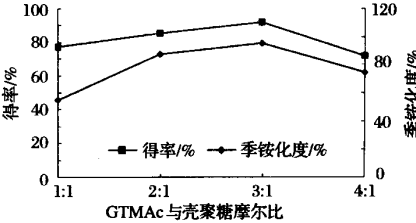


图 2 GTMAC/壳聚糖摩尔比对得率和季铵化度的影响

从试验结果可以看出，随着反应物摩尔比的增加，反应物碰撞几率增加，产物得率和季铵化度增加，但是当阳离子化试剂与壳聚糖摩尔比超过 3:1 后，产物得率和季铵化度反而下降。这是因为壳聚糖中可

供反应的氨基是恒定的,阳离子化试剂与壳聚糖摩尔比超过一定值后,可供反应的氨基相对减少。因此,阳离子化试剂与壳聚糖的最佳摩尔比为 3:1。

### 3.4 干法制备阳离子壳聚糖的最佳反应条件

在催化剂 NaOH 存在下,壳聚糖与 GTAMC 干法合成反应,由于少量溶剂分子的介入,最大程度地抑制了副反应。另外,少量溶剂分子的介入使反应体系的微环境不同于液相反应,造成了反应部位的局部高浓度,提高了反应效率。该方法具有反应效率高、操作简单经济、污染小等一系列优点。试验结果表明,制备阳离子壳聚糖絮凝剂的最佳工艺条件为:壳聚糖与阳离子化试剂的最佳摩尔比为 1:3,NaOH 与壳聚糖摩尔比为 1:2.5,反应时间为 3 h,反应温度 80℃。在此条件下合成的阳离子壳聚糖得率为 92%,季铵化度为 95%。

### 3.5 阳离子壳聚糖的 IR 图谱

壳聚糖(2)及产物阳离子壳聚糖(1)的红外光谱见图 3。

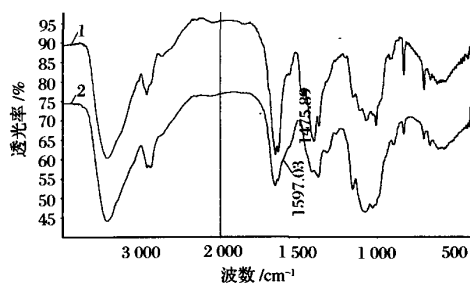


图 3 壳聚糖(2)和阳离子壳聚糖(1)的 IR 光谱图

由图 3 可见,壳聚糖中的伯胺 N—H 面内弯曲振动强吸收峰  $1597\text{ cm}^{-1}$  在阳离子壳聚糖的谱图中减弱或消失,而阳离子壳聚糖谱图中在  $1475.89\text{ cm}^{-1}$

处出现了一  $\text{CH}_3$  的 C—H 弯曲振动强吸收峰,说明在 N 上引入了羟丙基三甲基氯化铵的季铵盐侧链。

### 3.6 阳离子壳聚糖溶液的 pH 适应范围和稳定性

表 4 表示阳离子壳聚糖溶液在 pH 4~11 范围内的稳定性(以是否有沉淀生成来判断)。试验结果表明,在较大的 pH 值范围内,阳离子壳聚糖是稳定的,其适用范围远大于壳聚糖。

表 4 阳离子壳聚糖溶液的稳定性

pH	4	5	6	7	8	9	10	11
产物有否沉淀	无	无	无	无	无	无	无	无

## 4 结 论

试验结果表明,制备阳离子壳聚糖的最佳工艺条件为:壳聚糖与阳离子化试剂的最佳摩尔比为 1:3,NaOH 与壳聚糖摩尔比为 1:2.5,反应时间为 3 h,反应温度 80℃。在此条件下合成的阳离子壳聚糖得率为 92%,季铵化度为 95%。

## 参 考 文 献

- Kenji Suzuki, Daisuke Oda. New selectively n-substituted quaternary ammonium chitosan derivatives[J]. Polymer Journal, 2001, 32(4): 334~337
- ZhishenJia, Dongfeng shen. Synthesis and antibacterial activities of quaternary ammonium salt of chitosan[J]. Carbohydrate Research, 2001(333): 1~6
- 蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 155~156
- 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
- 叶 筠, 蔡伟民, 沈雄飞. 壳聚糖季铵盐的合成及其对炼油废水的絮凝和灭菌性能[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2000, 28(4): 108~111

## Conditions Optimization of Natural Cationic Chitosan Made by Dry Process

Zhao Xirong Xia Wenshui

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi, 214036, China)

**ABSTRACT** The solvent method is one of the most common methods to synthesize the cationic chitosan. A new drying method through the reaction between cationic chitosan and the cationic agent (GTMAc) was proposed. The influence factors of synthetic reaction, such as the molar ratio of reactants, the amount of NaOH, the time and temperature were discussed. The optimal conditions were obtained by the orthogonal test. Chemical analyses and IR spectroscopy were performed to characterize the structure.

**Key words** chitosan, cationic chitosan, dry process