

Synthesis and Properties of Comb Chitosan Surfactants

Jingjing Du, Jing Xu, Xiaohui Han, Bo Wang, Zhang Zhang*

School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai
Email: zhzhang9@shu.edu.cn

Received: Dec. 27th, 2019; accepted: Jan. 10th, 2020; published: Jan. 17th, 2020

Abstract

Comb shaped chitosan betaine zwitterionic polymer surfactants were synthesized by chemical modification of amino group (-NH₂) in chitosan molecule and the scheduling of the degree of alkyl substitution (partial alkylation of N atom). Structure of products was characterized by FT-IR, ¹H NMR and organic element analysis (EA). At the same time, surface tension and contact angle of these surfactants were tested. Results showed that products had good surface activity. The surface tension of R_{10,2}-CTS-B-20% could reach 27.07 mN/m; the contact angle of water with glass could decrease 75.8%, which reflected excellent surface activity.

Keywords

Modification of Chitosan, N-Alkylation, Betaine, Zwitterionic Surfactants

梳型壳聚糖表面活性剂的合成及性能

杜晶晶, 徐靖, 韩肖惠, 王博, 张彰*

上海大学环境与化学工程学院, 上海
Email: zhzhang9@shu.edu.cn

收稿日期: 2019年12月27日; 录用日期: 2020年1月10日; 发布日期: 2020年1月17日

摘要

通过对壳聚糖(CTS)分子中氨基(-NH₂)的化学改性与烷基取代度的调控(N的部分烷基化), 合成制备了一种“梳型”的甜菜碱两性离子高分子表面活性剂产品。采用红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱(¹H NMR)与有机元素分析(EA)对合成产物的结构进行了表征; 同时对产物的表面张力、接触角等进行了测试。结

*通讯作者。

果表明：制备产物具有优异的表面活性，其中 $R_{10,2}$ -CTS-B-20%的表面张力值最低可达27.07 mN/m；水~玻璃接触角的下降幅度达75.8%，反映出优异的表面活性。

关键词

壳聚糖改性, *N*-烷基化, 甜菜碱型, 两性离子表面活性剂

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

甲壳素是世界上含量第二多的天然生物聚合物[1]，其脱乙酰基的衍生物——壳聚糖，因具有低毒性、可生物降解、生物相容、抗菌活性好等优点，使其具有广泛的应用价值[2]。天然的壳聚糖分子由于结晶度高而呈现出“不溶性”，它仅能溶解于某些酸性水溶液，这大大地限制了它的应用范围。另一方面，壳聚糖分子中含有-NH₂等化学反应活性基团，这为壳聚糖的化学改性提供了基础。近些年，有关壳聚糖改性的其它方法报道也很多，其中季铵化就是一种广泛用于改善-NH₂水溶性的有效方法[3]。Tonimar DA Senra 等[4]通过正交实验法探索得到了获得最高季铵化度和粘度的水溶性 *N,N,N*-三甲壳聚糖的反应条件。孙丽萍等[5]通过一定的化学反应合成了季铵化羧甲基壳聚糖。通过对壳聚糖的改性为壳聚糖产品在食品、医药、化妆品等领域的实际应用提供了基础[6] [7] [8] [9]。

壳聚糖作为自然界中唯一的碱性多糖高分子物质，也是合成开发天然高分子表面活性剂的优质原料。本文拟对壳聚糖分子中-NH₂进行化学改性，通过在氮原子上引入部分的疏水烷基与亲水基团，合成制备一系列具有梳型的甜菜碱高分子两性离子表面活性剂，为壳聚糖产品的开发、应用提供一种探索。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

主要试剂：壳聚糖、乙醛、C₈-C₁₂醛、氯乙酸钠等试剂由市场采购并直接使用。

主要仪器：红外光谱仪(Avatar 370, 美国 Nicolet Co.); 核磁共振波谱仪(Avance 400 MHz, 德国 Bruker Co.); 元素分析仪(Vario micro, 德国 Elementar Co.); 视频光学接触角测量仪(OCA-20, 德国 Dataphysics Co.)。

2.2. 实验方法

本实验制备壳聚糖高分子表面活性剂的合成路线如图1所示。

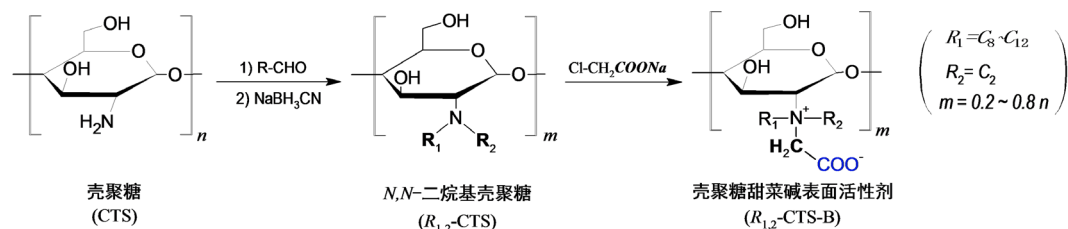


Figure 1. The synthetic route of chitosan betaine surfactants

图1. 壳聚糖甜菜碱表面活性剂($R_{1,2}$ -CTS-B)的合成路线

2.2.1. *N,N*-二烷基壳聚糖(*R*_{1,2}-CTS)的制备

实验方法及操作具体可参照文献[10]。通过控制脂肪醛/壳聚糖的投料比,先制备得到不同烷基链长及取代度的 *N*-单烷基壳聚糖(*R*₁-CTS);继而用乙醛(按化学计量)重复上述反应步骤,合成制得中间体——*N,N*-二烷基壳聚糖(*R*_{1,2}-CTS)。

2.2.2. 梳型甜菜碱型表面活性剂的制备

取定量 *R*_{1,2}-CTS、混合溶剂(异丙醇:水 = 4:1, v/v)于反应釜中,再加入氯乙酸钠(按实验计量),在 100℃~120℃下搅拌反应 12~18 h。反应结束后,先脱除溶剂得粗产品,经水洗纯化后得到黄色固体产物——壳聚糖“梳型”甜菜碱两性离子表面活性剂(*R*_{1,2}-CTS-B)。

2.2.3. 羧基团(-COOH)含量测定

壳聚糖甜菜碱型表面活性剂(*R*_{1,2}-CTS-B)采用酸碱滴定的方法对产物中-COOH 含量进行测定[11]。原理: $\text{KOH} + \text{RCOOH} \rightarrow \text{RCOOK} + \text{H}_2\text{O}$, 步骤: 称取一定量的产物试样(mg),用稀盐酸溶液进行酸化并干燥,再用吡啶溶解并以酚酞作指示剂,然后使用 $C = 0.02 \text{ mol/L}$ 的 KOH 乙醇溶液进行酸碱滴定,最后按以下公式计算。

$$\text{羧基团含量}(D.S)_{\text{COOH}} \% = \frac{C \cdot V \cdot M}{m} \times 100\%$$

式中: V ——KOH 乙醇溶液消耗的体积, ml; M ——中间体(*R*_{1,2}-CTS-B)的摩尔质量, g/mol。

3. 结果与讨论

3.1. 产物结构表征

图 2(a) (以 $R_1 = C_{10}$ 为例)是壳聚糖及衍生物的红外谱图。在 2920 cm^{-1} 和 2856 cm^{-1} 处有明显的 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动吸收峰(尤其是 *R*_{1,2}-CTS 与 *R*_{1,2}-CTS-B 衍生物),这表明长链烷基已引入壳聚糖的氨基上;并且由于烷基链的引入,破坏了壳聚糖部分的分子内氢键,致使游离羟基含量增加,谱图中 3400 cm^{-1} 处对应的 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 的振动吸收峰变得尖锐;谱图中 1605 cm^{-1} 归属于羰基($-\text{CO}-$)的伸缩振动吸收峰,由于羧基($-\text{COOH}$)的引入,最终产物 *R*_{1,2}-CTS-B 中的吸收峰更为明显。

图 2(b)是壳聚糖甜菜碱型表面活性剂 *R*_{10,2}-CTS-B 的核磁共振氢谱图,其中化学位移 $\delta = 4.7 \text{ ppm}$ 处是溶剂 D_2O 峰,谱图中其它各个化学位移处的峰与产物分子结构均一一对应(见图 2(b)中),其中 $\delta = 4.0 \text{ ppm}$ 对应于羧基邻位的亚甲基峰。

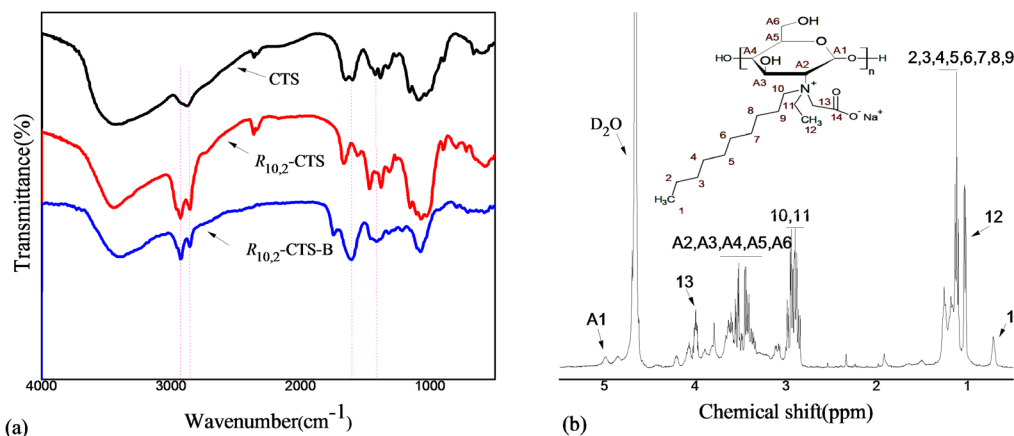


Figure 2. The IR (a) and ¹H NMR (b) spectrum of chitosan and its derivatives
图 2. 壳聚糖及其衍生物的红外(a)与核磁共振氢谱图(b)

3.2. 烷基化反应

为获得一系列“枝链型”(不同的支链长度与支链数)的烷基壳聚糖中间体($R_{1,2}$ -CTS), 实验选用三种长链脂肪醛(C_8 、 C_{10} 和 C_{12} 醛)为原料, 并分别合成取代度(D.S)为 20%、40%、60%、80%与 100%的 N -单烷基壳聚糖(R_1 -CTS)。通过元素分析测定(C/N)值, 计算出 R_1 -CTS 的单取代度及产物收率[10], 实验结果如表 1 所示(以 $R_1 = C_{10}$ 为例)。

Table 1. The degree of substitution and yield of R_1 -CTS

表 1. N -单烷基壳聚糖(R_1 -CTS)取代度及产物收率

单取代产物	^a 投料比(n/n)	(C/N)实验值	^b 取代度%	^c 收率%
R_1 -CTS ($R_1 = C_{10}$)	0.25/1.00	8.05	20.62 (20)	82.48
	0.50/1.00	9.62	40.12 (40)	80.25
	0.76/1.00	11.15	59.13 (60)	77.80
	1.06/1.00	12.78	79.38 (80)	74.88
	1.40/1.00	13.65	90.19 (100)	64.42

a: 癸醛/壳聚糖的摩尔比; b: 括号中的数值为设计的“目标取代度”; c: 收率% = 转化率% × 选择性 = 实际取代度/理论取代度 × 选择性 × 100%, 选择性 = 1。

由表 1 可以看出, 通过调整投料比可以达到设计的 N -单烷基壳聚糖取代度, 但 100%取代度的中间产物则难以得到。同时发现 R_1 -CTS 的产率随着取代度的增加而降低, 这是因为随着 N -单烷基取代度的增加, 分子侧链的烷基数(即支链数)增多, 使空间位阻增大, 导致游离氨基(-NH₂)的接枝反应变得困难, 致使产物收率下降。

将所有 N -单烷基化壳聚糖(共 12 个), 再与过量乙醛反应, 进行第二次的还原胺化反应, 取代所有 R_1 -NH 或 -NH₂ 基团中的 H, 并制得相应的中间体—— N,N -二烷基化壳聚糖($R_{1,2}$ -CTS) (其中 $R_1 = C_8$ 、 C_{10} 和 C_{12} ; $R_2 = C_2$), 以待后用。

3.3. 季铵化反应

中间体(N,N -二烷基化壳聚糖)经季铵化反应引入-COOH 基团, 生成梳型甜菜碱两性离子表面活性剂。具体的反应参数与实验结果如表 2 所示。

Table 2. The quaternization reaction of $R_{10,2}$ -CTS and the yield of products

表 2. 中间体($R_{10,2}$ -CTS)季铵化反应及产物收率

合成产物	中间产物	^a 投料比(n/n)	^b 羧基含量%	^c 收率%
$R_{1,2}$ -CTS-B ($R_1 = C_{10}$)	20% $R_{10,2}$ -CTS	0.20/1.00	19.68(20)	98.40
	40% $R_{10,2}$ -CTS	0.45/1.00	41.63(40)	91.91
	60% $R_{10,2}$ -CTS	1.00/1.00	61.45(60)	61.45
	80% $R_{10,2}$ -CTS	1.60/1.00	82.23(80)	51.39

a: 氯乙酸钠/中间体的摩尔比; b: 括号中的数值为设计的“目标含量”; c: 收率% = 转化率% × 选择性 = 实际取代度/理论取代度 × 选择性 × 100%, 选择性 = 1。

由表 2 可看出, 为了匹配疏水烷基的取代度, 保持分子亲水/疏水的平衡性, 实验通过调整反应物的投料比, 来获得“对等亲水基团含量”的季铵化产物——“梳型”甜菜碱壳聚糖两性离子表面活性剂。同时发现, 中间体的取代度的越大, 产物季铵盐的收率越低。这是因为 D.S 值越大, 分子中烷基侧链接

枝度越高, 氮原子的季铵化反应就越难, 空间位阻越大, 季铵化反应越难。换个角度说, 要达到预设的目标含量值, 反应物的投料比将逐渐增大, 即意味着反应转化率的逐渐下降。

3.4. 合成产物($R_{1,2}$ -CTS-B)的表面张力

图 3(a)~(d)分别是取代度为 20%、40%、60%、80%时, 不同烷基链(C_8 、 C_{10} 与 C_{12})的表面张力扫描曲线。

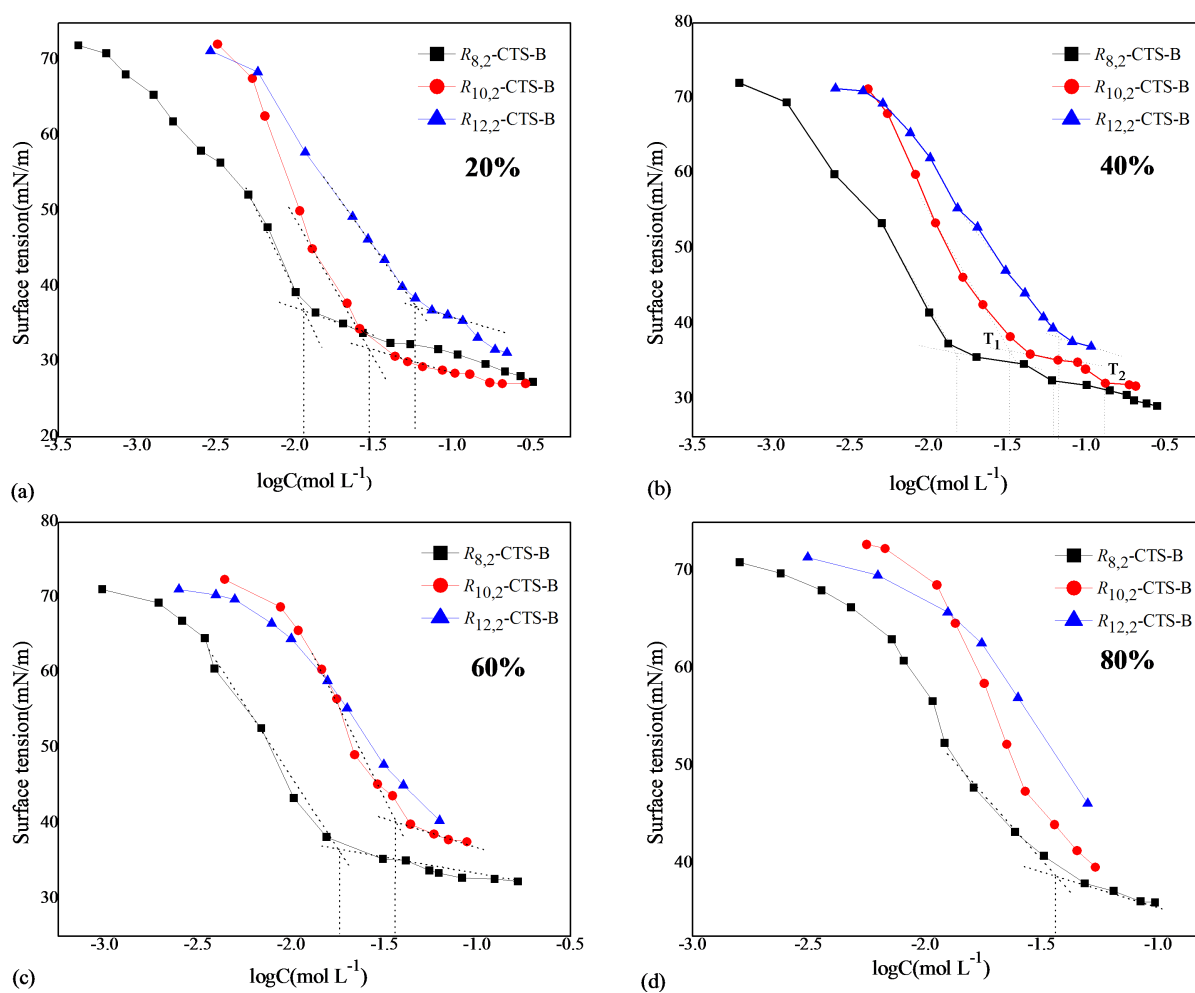


Figure 3. Surface tension curve of betaine surfactants

图 3. 甜菜碱型表面活性剂($R_{1,2}$ -CTS-B)的表面张力曲线

由图看出, 除产物 $R_{12,2}$ -CTS-B-80%外, 其余的 11 个合成产物均有明显的表面活性。进一步地, 随着烷基碳链增长或烷基取代度的增大, 其降低表面张力的能力逐渐减弱(即最低表面张力值增大)。同时, 表面张力曲线的“拐点”(c.m.c/c.a.c)越来越“模糊”或未出现, 这或许是由于疏水性的增加, 产物的水溶性降低, 高分子链自身趋于“卷曲”, 使得其在界面上的定向吸附变弱, 致使表面活性下降。但当取代度较低即在 40%以下时, 因为烷基疏水链的引入, 降低了分子内的氢键作用, 高分子链在水中易于“伸展”, 此时侧链的亲水、疏水结构(外形)类同于单分子表面活性剂, 既易于在界面定向吸附, 也能在溶液中形成分子间与分子内的“胶束”, 在表面张力曲线图上出现二个“拐点”或台阶(参见图 3(a)、图 3(b))。另外, 由图可以获知, 烷基碳链为 C_8 、 C_{10} 较为适宜, 相应的合成产物均具有良好的表面活性($\gamma < 40$ mN/m),

尤其是当取代度为 20%~40%时, 产物 $R_{10,2}$ -CTS-B-20%的表面张力值可降至 27.07 mN/m, 显示出优异的性能, 为进一步的开发、应用提供了基础。

3.5. 产物($R_{1,2}$ -CTS-B)的润湿性

接触角是反映固~液或液~液相互间润湿关系的指标之一。图 4 分别显示了纯水~玻璃(a)、纯水~石蜡(c)以及含 $R_{10,2}$ -CTS-B-20%的水溶液与玻璃(b)、石蜡(d)的接触角影像。

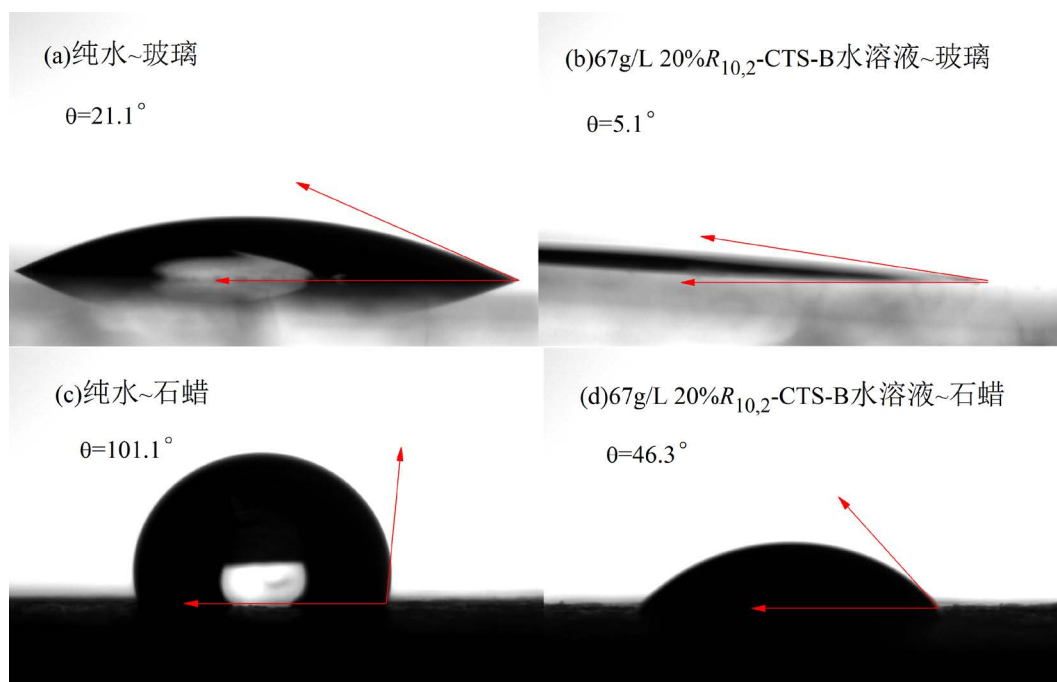


Figure 4. Contact angle of $R_{1,2}$ -CTS-B aq. with glass/paraffin

图 4. $R_{1,2}$ -CTS-B 水溶液与玻璃/石蜡的接触角

比较可知: 含 $R_{10,2}$ -CTS-B-20%的水溶液有着优异的润湿或渗透性, 将水~玻璃界面的接触角从 $\theta = 21.1^\circ$ 降至 $\theta = 5.1^\circ$, 下降幅度达 75.8%; 将水~石蜡之间的接触角降低了 54.20% (由 $\theta = 101.1^\circ$ 降至 $\theta = 46.3^\circ$), 充分表明合成制备的高分子表面活性剂具有良好的表面活性及润湿性。

4. 结论

本文以壳聚糖为原料, 采用简单的化学反应, 成功制得了系列化“梳型”壳聚糖甜菜碱两性离子高分子表面活性剂。通过 FT-IR、 ^1H NMR、EA 对产物结构进行了表征, 基于元素分析等方法测定长链烷基的取代度(即侧链枝化度)及产物的收率, 实验表明, 合成的产物具有典型的疏水~亲水平衡性, 并显示出良好的表面活性。表面张力扫描曲线表明: 烷基侧链长度以 C_{8-10} 最适宜, 取代度控制在 40% 以下, 产物 $R_{10,2}$ -CTS-B-20% 表面张力可降低至 27.07 mN/m, 同时, 接触角测试结果显现出优异的湿润性, 为此系列表面活性剂的后续开发、应用提供有效的的基础。

参考文献

- [1] Jung, J., Bae, Y., Cho, Y.K., *et al.* (2020) Structural Insights into Conformation of Amphiphilic Quaternary Ammonium Chitosans to Control Fungicidal and Anti-Biofilm Functions. *Carbohydrate Polymers*, **228**, Article ID: 115391. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115391>

-
- [2] Shukla, S.K., Mishra, A.K., Arotiba, O.A., *et al.* (2013) Chitosan-Based Nanomaterials: a State-of-the-Art Review. *International Journal of Biological Macromolecules*, **59**, 46-58. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.04.043>
- [3] Jung, J., Wen, J. and Sun, Y. (2019) Amphiphilic Quaternary Ammonium Chitosans Self-Assemble onto Bacterial and Fungal Biofilms and Kill Adherent Microorganisms. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **174**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.10.078>
- [4] Senra, T.D., Santos, D.M., Desbrières, J., *et al.* (2015) Extensive N-Methylation of Chitosan: Evaluating the Effects of the Reaction Conditions by Using Response Surface Methodology. *Society of Chemical Industry*, **64**, 1617-1626. <https://doi.org/10.1002/pi.4962>
- [5] Sun, L., Du, Y., Fan, L., *et al.* (2006) Preparation, Characterization and Antimicrobial Activity of Quaternized Carboxymethyl Chitosan And Application as Pulp-Cap. *Polymer*, **47**, 1796-1804. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.073>
- [6] Du, Z., Liu, J. and Zhang, T. (2019) A Study on the Preparation of Chitosan-Tripolyphosphate Nanoparticles and Its Entrapment Mechanism for Egg White Derived Peptides. *Food Chemistry*, **286**, 530-536. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.02.012>
- [7] Wang, H., Qian, J. and Ding, F. (2018) Emerging Chitosan-Based Films for Food Packaging Applications. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **66**, 395-413. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b04528>
- [8] Chi, J., Jiang, Z., Qiao, J., *et al.* (2019) Synthesis and Anti-Metastasis Activities of Norcantharidin-Conjugated Carboxymethyl Chitosan as a Novel Drug Delivery System. *Carbohydrate Polymers*, **214**, 80-89. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.026>
- [9] Gorshkova, M.Yu., Volkova, I.F., Alekseeva, S.G., *et al.* (2011) Water Soluble Modified Chitosan and Its Interaction with a Polystyrene Sulfonate Anion. *Polymer Science, Series A*, **53**, 57-66. <https://doi.org/10.1134/s0965545x11010019>
- [10] 王博, 刘杭, 韩肖惠, 等. 壳聚糖改性-两性离子高分子表面活性剂的制备[J]. 化学研究, 2018, 29(3): 283-287.
- [11] Yang, D., Wan, X., Quan, P., *et al.* (2018) The Role of Carboxyl Group of Pressure Sensitive Adhesive in Controlled Release of Propranolol in Transdermal Patch: Quantitative Determination of Ionic Interaction and Molecular Mechanism Characterization. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **115**, 330-338. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2018.01.038>