

微波法制备 *O*-羟丙基-*N*-辛基壳聚糖及其性能表征

温俊杰 周莉* 王紫薇 文彩虹 刘波
(深圳大学化学与化工学院 广东 深圳 518060)

摘 要 通过微波法,由壳聚糖与环氧丙烷反应制备 *O*-羟丙基壳聚糖(HPCS),然后在相转移催化剂四丁基溴化铵作用下与溴代辛烷反应制备成 *O*-羟丙基-*N*-辛基壳聚糖(C_8 -HPCS)。中间产物 HPCS 与目标产物 C_8 -HPCS 的结构通过 FTIR 及 1H NMR 等技术手段分析得到验证。实验结果表明,当反应时间为 50 min,温度为 65 ℃,溴代辛烷用量 8 mL,四丁基溴化铵用量 0.07 g 时,制备所得的 C_8 -HPCS 具有较好的综合性能:起泡性为 3.9 cm,稳泡性为 88.9%,乳化性为 78.1%。 C_8 -HPCS 的临界胶束浓度(CMC)为 0.015 g/L,表面张力约为 58.5 mN/m;亲水亲油平衡值(HLB)测定结果为 13.44。同步热分析表明 C_8 -HPCS 在 270 ℃之前均是稳定的;X 射线衍射图谱表明改性后的 C_8 -HPCS 为非晶体结构。

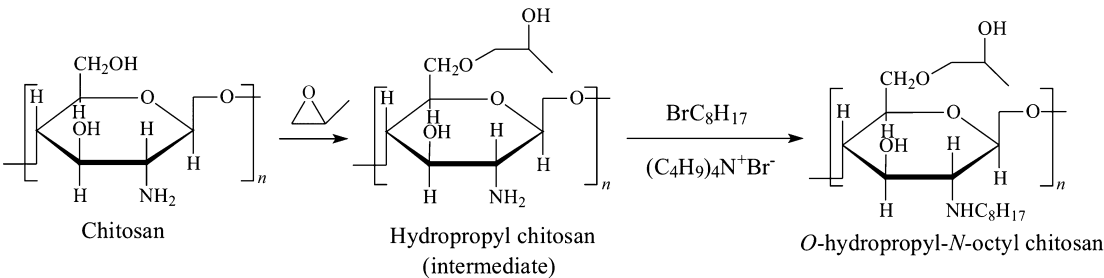
关键词 微波法;相转移催化法;壳聚糖衍生物;表面活性剂

中图分类号:O647.2; O636.1 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2015)02-0192-08
DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.02.140185

壳聚糖(CS)是甲壳素的部分脱乙酰基产物。甲壳素是仅次于纤维素的第二大多糖^[1],作为甲壳素的脱乙酰基产物,壳聚糖近年来引起了人们的广泛关注,这是因为壳聚糖安全无毒,具有良好的生物相容性和可降解性,被广泛用于农业、医疗、食品等方面,但由于其不溶于水,大大限制了它的应用^[2]。

近年来,通过对壳聚糖的改性^[3]获得具有表面活性的水溶性壳聚糖成为了研究的热点,如隋伟平等^[4-5]对两性壳聚糖表面活性剂的研究;范金石、陈国华等^[6]制备季铵盐型阳离子甲壳低聚糖表面活性剂并对其进行的研究;王旭颖等^[7]研究制备 *O*-羟丙基-*N*-烷基化壳聚糖表面活性剂,发现这类壳聚糖表面活性剂拥有非常良好的表面活性,在乳化剂、润湿剂、洗涤剂等领域拥有极大的应用潜力。但是目前研究存在的问题为制备反应时间长,研究尚不系统。本研究的目的在于对 *O*-羟丙基-*N*-辛基壳聚糖(C_8 -HPCS)表面活性剂进行系统研究,缩短反应时间,提高反应产率,通过高效节能的方法制备出具有优良表面活性的 *O*-羟丙基-*N*-烷基壳聚糖表面活性剂,推动其工业化应用。

本文通过微波法由壳聚糖与环氧丙烷反应制备 *O*-羟丙基壳聚糖(HPCS),然后在相转移催化剂四丁基溴化铵作用下与溴代辛烷反应制备成 *O*-羟丙基-*N*-辛基壳聚糖。微波反应可使反应速率大大提升,极大地缩短反应时间,相转移催化法使得反应充分进行^[8]。其反应式如下:



Scheme 1 Synthesis of *O*-hydroxypropyl-*N*-octyl chitosan

2014-05-23 收稿,2014-08-19 修回,2014-09-28 接受
深圳市基础研究项目(JCYJ20130329102614715);深圳市战略新兴产业发展专项资金项目(NYSW20130329010039)
通讯联系人:周莉,教授; Tel:0755-26557381; Fax:0755-26536141; E-mail:zhouli_2050@163.com; 研究方向:无机-有机复合功能材料,精细化工

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

壳聚糖,脱乙酰度 $\geq 90\%$ (深圳同驰科技有限公司),异丙醇、环氧丙烷、四甲基氢氧化铵、四丁基溴化铵(阿拉丁试剂(上海)有限公司),氢氧化钠(天津市永大化学试剂有限公司)、无水乙醇(广州市东红化工厂)、甲醇(天津市大茂化学试剂厂)、溴代辛烷(北京百灵威科技有限公司);以上试剂均为分析纯,实验中水为使用 Heal Force 纯水系统自制超纯水。

MAS-II 型微波反应器(上海新仪微波化学科技有限公司);BSA224S-CW 型电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司);罗氏泡沫测定仪(上海隆拓仪器设备厂);78HW-1 型数显恒温磁力搅拌器(杭州仪表电机有限公司);IRAFFINETY-1 型红外光谱仪(日本岛津制作所);BZY-1 型全自动表面张力仪(上海衡平仪器仪表厂);STA409PC 型同步分析仪(德国耐驰仪器制造有限公司);Vario EL CUBE 元素分析仪(德国 Elementar 公司);D8 Advance 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司);VNMRs 400 型核磁共振波谱仪(美国瓦里安公司)。

1.2 *O*-羟丙基-*N*-辛基壳聚糖的制备

于三口瓶中,将 2 g 用微波法制备所得的 *O*-羟丙基壳聚糖^[9]溶于 20 mL 蒸馏水中,40 ℃ 下搅拌 30 min,滴加 8 mL 溴代辛烷,移入 0.07 g 相转移催化剂四丁基溴化铵,设置微波反应器功率为 300 W、转速为 500 r/min,反应温度为 65 ℃,微波加热反应 50 min,静置冷却后,玻棒搅拌下用稀盐酸($V(\text{盐酸}):V(\text{水})=1:1$)中和至 pH = 7,向 500 mL 的烧杯中加入大量乙醇至约 500 mL,充分沉淀,抽滤,用甲醇水溶液($V(\text{甲醇}):V(\text{水})=85:15$)、乙醇充分洗涤滤饼,烘干后得到白色或黄色固体 C₈-HPCS。

1.3 材料性能测试

1.3.1 泡沫性能 在罗氏泡沫测定仪中准确沿柱内壁缓慢地加入质量分数为 0.1% 的表面活性剂溶液至 50 mL 刻度处,并将吸满待测溶液的泡沫移液管垂直夹牢,使其下端与柱上的刻度线相齐。打开泡沫移液管的旋塞使溶液全部流下,待溶液流至 250 mL 刻度处,记录一次泡沫高度,5 min 后再记录一次泡沫高度,根据以下式子计算泡沫性能(起泡性 FE = 起始泡沫高度(cm),泡沫体积稳定性 FVS = (5 min 后泡沫高度/起始泡沫高度) × 100%)。

1.3.2 乳化性 参照文献[10]方法,准确量取 6 mL 质量分数为 0.1% 的表面活性剂溶液,加入 6 mL 液体石蜡,用力振摇 25 次,记录油水分离情况,每隔 30 min 记录一次油层和水层的体积,乳化力以乳化层占整个液体的体积分数表示。

1.3.3 表面张力及临界胶束浓度(CMC) 将各表面活性剂配制不同浓度的水溶液,于(30 ± 0.1) ℃ 下用吊片法测其表面张力。高分子表面活性剂粘度大、附着力强,在每个样品测定前均需反复洗涤吊片及容器。

1.3.4 水数法测亲水亲油平衡(HLB)值 参照文献[7]方法,准确称取 0.5 g 试样于 50 mL 比色管中,加入 25 mL *N,N*-二甲基甲酰胺-苯($V(N,N\text{-二甲基甲酰胺}):V(\text{苯})=20:1$)混合液,水浴加热溶解,冷至(25 ± 1) ℃(如溶液混浊可用滤纸过滤,这一步骤不影响 HLB 值的测定),将比色管置于电磁搅拌器上搅拌,缓缓滴入蒸馏水,至从比色管侧面看另一侧纸张上打印的三号宋体字模糊时为终点,记录所用蒸馏水的体积。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

利用红外光谱及核磁共振谱图对 CS、HPCS、C₈-HPCS 进行结构分析,分别见图 1 和图 2。从图 1 可看出,改性后的产物保留了原壳聚糖 3400 cm⁻¹ 处的强峰,这是 O—H 的伸缩振动吸收峰和 N—H 的伸缩振动吸收峰的叠加。

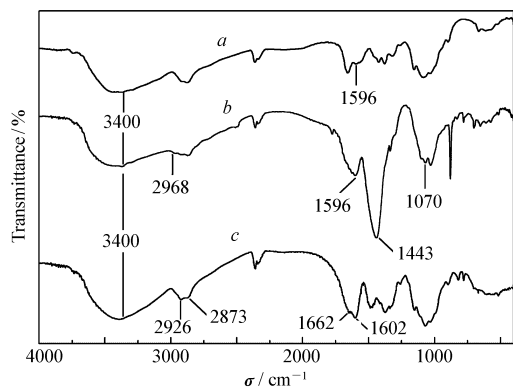


图 1 壳聚糖(a)、O-羟丙基壳聚糖(b)和 O-羟丙基-N 辛基壳聚糖(c)的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of CS (a), HPCS (b) and C₈-HPCS (c)

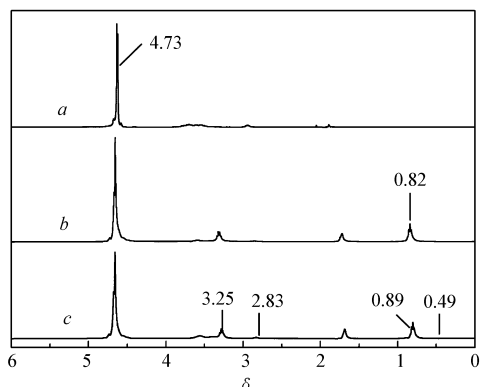


图 2 壳聚糖(a)、O-羟丙基壳聚糖(b)和 O-羟丙基-N 辛基壳聚糖(c)的核磁氢谱

Fig. 2 ¹H NMR spectra of CS (a), HPCS (b) and C₈-HPCS (c)

壳聚糖羟丙基化后,位于 1200 ~ 1000 cm⁻¹范围内的吸收峰有不同程度的改变,是由 C—O—C 键不对称伸缩振动和—OH 伸缩振动吸收峰相叠加的结果。反应后的产物由于 C—O—C 键的形成,原 C₆-OH 上的 C—O 吸收峰发生位移至 1070 cm⁻¹处,合并成一个谱带。同时,2968 和 1443 cm⁻¹处出现了明显的新吸收峰,分别是一CH₃的伸缩振动和弯曲振动吸收峰,可以说明在 CS 分子链上引入了羟丙基基团。1596 cm⁻¹附近可见—NH₂变形振动吸收峰没有发生改变,说明羟丙基化反应主要是在 C₆-OH 上发生的。

在 C₈-HPCS 的红外谱图中,2877 和 2920 cm⁻¹左右处为 C—H 的伸缩振动峰,表明产物结构中含有甲基和亚甲基,1443 cm⁻¹处—CH₃的弯曲振动吸收峰在反应后分成两个峰,说明反应后亚甲基数量增多。1598 cm⁻¹处的氨基变形振动吸收峰消失,分成了 1602 及 1662 cm⁻¹两个峰,表明在氨基上发生了取代反应,即烷基已连接在壳聚糖上。

CS 改性前后的¹H NMR 谱图见图 2。从图 2 可知,δ 4.7 处为溶剂(D₂O)峰。HPCS 与 CS 比较,一方面,在 δ 1.0 附近处出现了明显的一CH₃质子峰,证明在壳聚糖分子链上引入了羟丙基;另一方面,δ 3.4 ~ 3.6 处质子信号加强,归属于 C—O—C 结构上的氢,而其它信号无明显变化,表明反应后壳聚糖上引入了羟丙基且连接在 C₆-OH 上。C₈-HPCS 与 HPCS 比较,δ 0.49 与 0.89 处出现新的质子信号,归属于烷基上的甲基与亚甲基上的氢,表明烷基的接入;δ 2.83 和 3.25 归属于与氨基相连碳上的氢,它们的质子信号的变化表明烷基化发生的位置在氨基上。

2.2 O-羟丙基壳聚糖取代度

利用元素分析仪分析出 HPCS 样品 C、N 元素的比重,根据公式 C/N = 12(6 + 3DS)/14 可计算出样品取代度 DS。测定结果如表 1 所示。

表 1 O-羟丙基壳聚糖取代度

Table 1 Degree of substitution of HPCS

	C/%	N/%	C/N	Substitution degree/%
HPCS	16.23	2.38	6.83	65.43

在进行羟丙基化反应时,由于引入了甲基及亚甲基,使改性后壳聚糖中 C 元素的比例大大提高。从表 1 可看出,实验中通过壳聚糖进行羟丙基化反应得到的 O-羟丙基壳聚糖取代度较高,即反应较完全。

2.3 O-羟丙基-N-辛基壳聚糖性能分析

分别改变反应温度、反应时间、溴代辛烷及四丁基溴化铵的量,得到不同的产品。通过对产品乳化

性和泡沫性能的比较,以正交 $L_{16}(4^4)$ 设计实验确定 C_8 -HPCS 的最佳制备条件。四个因素的四个水平分别为:反应时间(30、40、50、60 min)、反应温度(40、50、60、70 $^{\circ}C$)、溴代辛烷(8、10、12、14 mL),四丁基溴化铵(0.05、0.06、0.07、0.08 g)。确定正交实验最佳条件后再进行对条件的进一步优化。

2.3.1 泡沫性能 起泡性:通过对制备的样品利用罗氏泡沫测定仪测量其泡沫性能,得到不同影响因素对样品起泡性的影响曲线如图 3 ~ 图 6 所示。

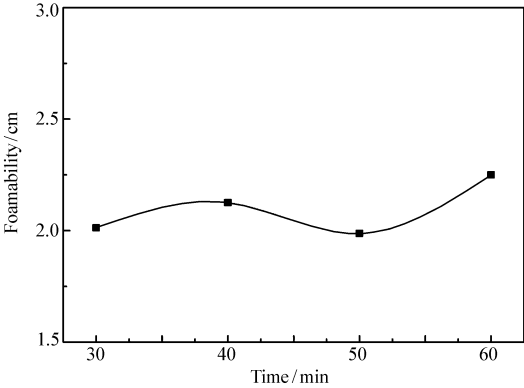


图 3 反应时间对起泡性的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the foamability

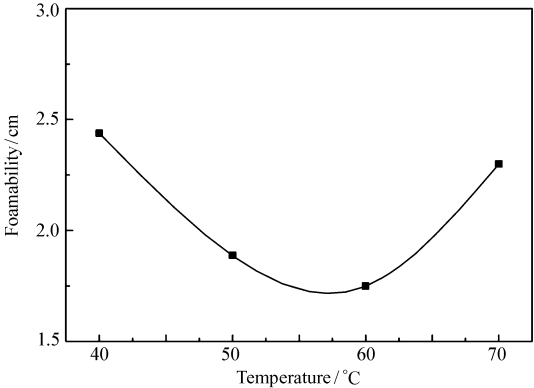


图 4 反应温度对起泡性的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on the foamability

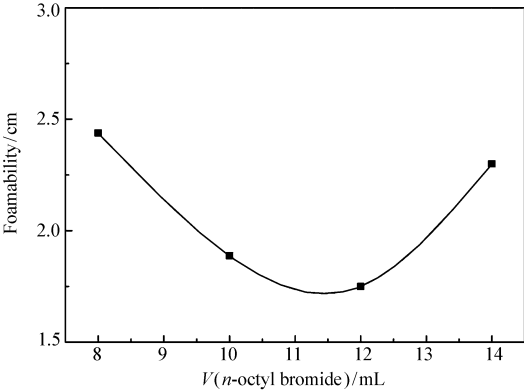


图 5 溴代辛烷量对起泡性的影响

Fig. 5 Effect of the amount of *n*-octyl bromide on the foamability

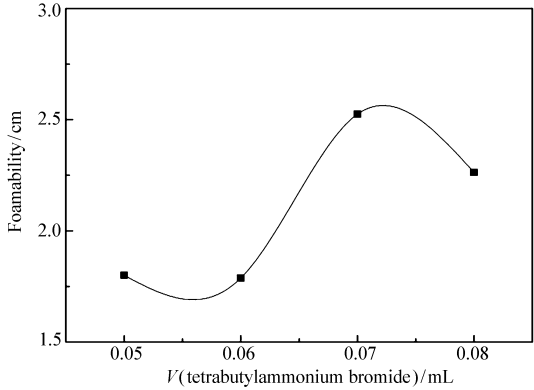


图 6 四丁基溴化铵量对起泡性的影响

Fig. 6 Effect of the amount of tetrabutylammonium bromide on the foamability

图 3 ~ 图 6 表明, C_8 -HPCS 属于低起泡性表面活性剂, 反应时间、反应温度、溴代辛烷及四丁基溴化铵的量各因素对 C_8 -HPCS 起泡性能的影响不太大。表面活性剂的泡沫性能取决于其泡沫的双分子膜结构的形成与稳定性, 双分子膜结构的形成与稳定性又与双分子层排列构造、粘度、温度、电解质及表面活性剂的亲水亲油性等因素有关。 C_8 -HPCS 亲水性较大可能是其具有低泡性的主要原因。

稳泡性: 通过对样品进行稳泡性测定, 结果为所有样品的稳泡性结果均在 98% 以上, 样品均具有很好的泡沫稳定性。这是由于 C_8 -HPCS 粘度较大, 分子间作用力也较大从而使得双分子膜表面的强度增加, 液膜中液体不易排出, 液膜厚度减小的速度较慢, 因而延缓了液膜破裂时间, 增加了泡沫稳定性。

2.3.2 乳化性能 通过测量制备样品的泡沫性能, 得到不同影响因素对样品乳化性的影响曲线如图 7 ~ 图 10 所示。

图 7 ~ 图 10 表明, 时间对产品的乳化性能影响不大, 这恰好说明了本方法能使反应在短时间内完成。温度对产品的乳化性能有较大的影响, 这是因为提高反应温度有利于反应物之间的渗透和溴代辛烷与反应物活性基团间的接触, 加快了 *N*-辛基化反应的速度; 但过高的温度会使得副反应发生, 因此反应温度也不宜过高。溴代辛烷的量对产品乳化性能有一定的影响, 表面活性剂的乳化性能与其形成胶

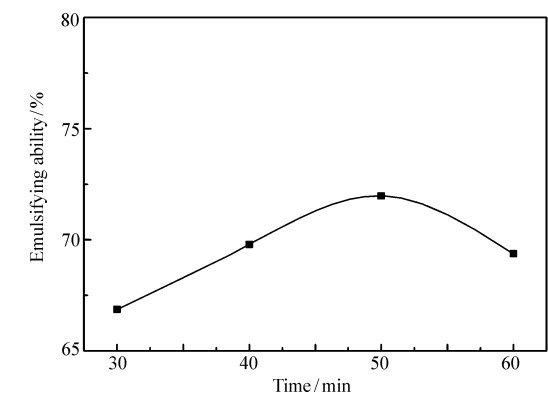


图 7 反应时间对乳化性的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on the emulsifying ability

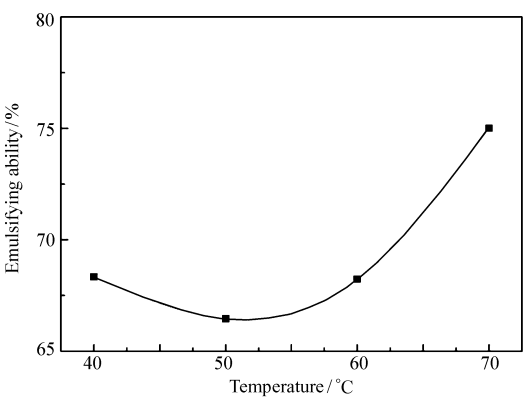


图 8 反应温度对乳化性的影响

Fig. 8 Effect of reaction temperature on the emulsifying ability

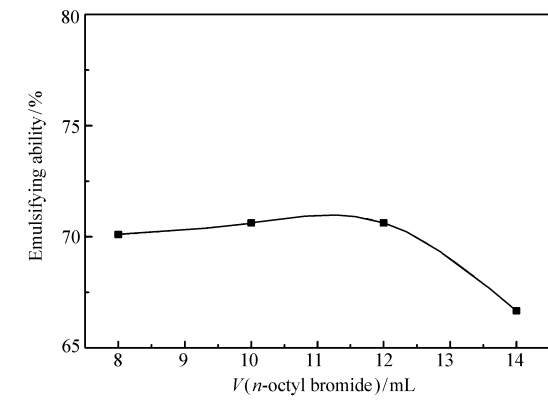


图 9 溴代辛烷量对乳化性的影响

Fig. 9 Effect of the amount of *n*-octyl bromide on the emulsifying ability

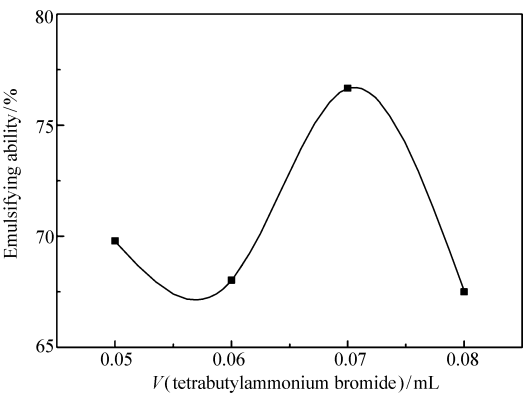


图 10 四丁基溴化铵量对乳化性的影响

Fig. 10 Effect of the amount of tetrabutylammonium bromide on the emulsifying ability

束的能力有关,同时也与被乳化的油相性质相关,表面活性剂如果能够在油相表面形成稳定的单分子层排列则乳化性能最佳,这时表面活性剂应该具有适当的亲水亲油性,本实验油相使用液体石蜡,与辛烷基具有相似相容性,所以当溴代辛烷用量增加,乳化性能上升,但辛烷基取代量太大,则亲水性下降,乳化性能降低。四丁基溴化铵作为相转移催化剂,将 HPCS 分子带入有机相中与溴代辛烷反应,因此其用量对反应结果产生了较大的影响,在用量为 0.07 g 时泡沫性能及乳化性能均取得最佳值。

通过分析以上不同因素对样品泡沫性能及乳化性能影响的曲线,对正交实验进行实验条件的优化。经过多次实验,当反应时间为 50 min,温度为 65 ℃,溴代辛烷用量 8 mL,四丁基溴化铵用量 0.07 g 时,泡沫性能及乳化性能测定结果最佳。其中利用罗氏泡沫仪测得起泡性为 3.9 cm,稳泡性测定值为 88.89%,乳化性测定值为 78.08%。因泡沫性能及乳化性能为表面活性剂性能的重要指标,将其选作合成条件判断的标准,故上述合成条件即为微波法合成 C₈-HPCS 的最佳条件。

2.3.3 表面张力及临界胶束浓度分析 配制不同

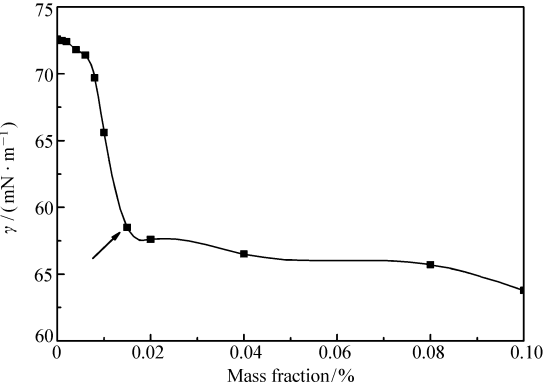


图 11 C₈-HPCS 水溶液表面张力随浓度的变化曲线

Fig. 11 Plot of the surface tension *vs* the concentration of C₈-HPCS

The arrow indicates the critical micelle concentration

浓度的 C₈-HPCS 水溶液,测定其表面张力,绘成随浓度变化的表面张力曲线,见图 11,箭头所指为其临界胶束浓度。

已有实验证明^[11]壳聚糖不能降低水的表面张力,而改性后的 C₈-HPCS 则有明显的表面活性。以表面张力对溶液浓度作图,得到 γ -*c* 曲线。箭头所指的曲线拐点处所对应的浓度即为该表面活性剂溶液的 CMC 值,由图 11 可知,本实验合成的 C₈-HPCS 的 CMC 为 0.015 g/L,表面张力约为 58.5 mN/m。随着浓度的增加表面张力在逐渐降低,浓度到达一定值后表面张力趋于平稳。

2.3.4 HLB 值 采用水数法测定 C₈-HPCS 的耗水量,通过 HLB 值的标准曲线,得出其 HLB 值。用所测的样品的耗水数通过此标准曲线查值,即可以得到相应样品的 HLB 值^[12]。

通过对样品的测定,所用蒸馏水为 1.80 mL 时,三号宋体字变模糊。所测的样品的耗水数通过标准曲线查得所对应的 HLB 值为 13.44。

HLB 值决定表面活性剂的表面活性和用途,表面活性剂在水中的溶解性和 HLB 值有极大地关系。HLB 值越大,说明其亲水性越强,能较易溶于水,在水中的溶解度就越大。由实验 HLB 值的检测结果得知,C₈-HPCS 拥有较强的亲水性,可作 O/W 型乳化剂,溶解后呈透明溶液,具有润湿、去污的作用^[13]。

2.4 *O*-羟丙基-*N*-辛基壳聚糖热失重分析

图 12 为 CS、HPCS、C₈-HPCS 的热重分析曲线。3 种壳聚糖的热分解温度已在图中用箭头表示。由图 12 可知,CS 及 HPCS 的热分解温度为 260 ℃,C₈-HPCS 的热分解温度为 270 ℃,C₈-HPCS 的热稳定性比 CS、HPCS 好。CS、HPCS、C₈-HPCS 在加热过程中的失重情况大致相同,有两次失重:从室温至 140 ℃,失重率分别为 14.52%、8.66% 和 20.23%,主要是失去所含的吸附水和结晶水引起;240~450 ℃ 区间的失重率较大,分别为 54.68%、22.52% 和 34.50%,这是 CS、HPCS、C₈-HPCS 分子发生了分解反应,脱去了乙酰基、羟丙基、烷基等小分子引起的。由于 3 种壳聚糖相对分子质量的不同以及脱去小分子的不同,导致了它们分解过程中失重率的差异。

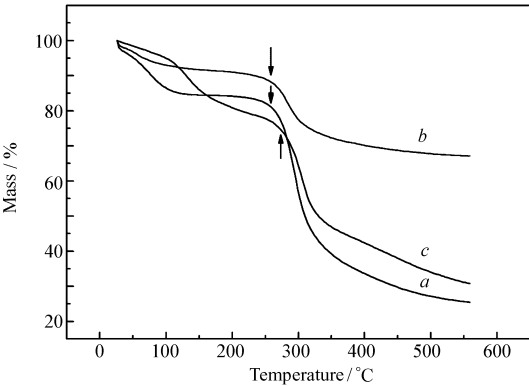


图 12 壳聚糖(a)、*O*-羟丙基壳聚糖(b)和 *O*-羟丙基-*N*-辛基壳聚糖(c)的热重法(TG)测定曲线
Fig. 12 Thermogravimetric curves of CS(a), HPCS(b) and C₈-HPCS(c)

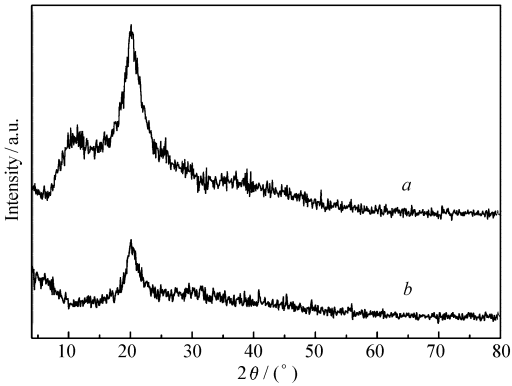


图 13 壳聚糖(a)和 *O*-羟丙基-*N*-辛基壳聚糖(b)的 X 射线衍射(XRD)谱图
Fig. 13 XRD patterns of CS(a) and C₈-HPCS(b)

2.5 *O*-羟丙基-*N*-辛基壳聚糖 X 射线衍射谱图分析

图 13 为 CS、C₈-HPCS 的 X 射线衍射谱图。通过对比壳聚糖的 X 射线衍射谱图发现,改性后的 *O*-羟丙基-*N*-辛基壳聚糖在 2 θ 为 11° 的峰消失,2 θ 为 21° 的峰的强度大大减弱,这说明对壳聚糖的改性破坏了链的对称性及规整性,O 及 N 上的取代使得壳聚糖分子中—OH 及—NH₂ 间形成氢键的能力下降,导致结晶能力下降,从而得到了非晶体结构的壳聚糖衍生物。

3 结 论

采用微波法及相转移催化法制取 C₈-HPCS,具体反应时间从以往 16 h 缩减到 90 min,便能拥有良

好的表面性能。当反应时间为 50 min,微波反应温度为 65 ℃,溴代辛烷用量 8 mL,四丁基溴化铵用量 0.07 g 时,制备所得的 C₈-HPCS 具有较好的综合性能:起泡性为 3.9 cm,稳泡性为 88.89%,乳化性为 78.08%,具有优良的表面活性及亲水性。因此,本方法能大大缩短反应时间,提高反应效率,作为一种高效节能的方法,在工业上的应用推广具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] JIANG Tingda. Chitin[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2003(in Chinese).
蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [2] SHEN Yunxia. The Research of Chitosan Surfactants Synthesis and Performance[D]. Ocean University of China,2010(in Chinese).
申云霞. 壳聚糖表面活性剂的合成及性能研究[D]. 中国海洋大学,2010.
- [3] ZHUANG Jinjuan,WANG Xiangmei. Advances and Prospects in Chemical Modification of Chitosan[J]. *Tianjin Chem Ind*,2011;7-9(in Chinese).
庄金娟,王香梅. 改性壳聚糖的研究进展及其应用前景[J]. 天津化工,2011;7-9.
- [4] SUI Weiping,FAN Jinshi,Yang Xiuli,*et al.* Synthesis and Characterization of (2-Hydroxyl-3-Butoxyl) propyl-hydroxylpropyl Chitosan[J]. *Polym Mater Sci Eng*,2003,**19**(3):109-111(in Chinese).
隋卫平,范金石,杨秀丽,等. (2-羟基-3-丁氧基)丙基-羟丙基壳聚糖的合成及结构表征[J]. 高分子材料科学与工程,2003,**19**(3):109-111.
- [5] UI Weiping,Wang Dangsheng,Wang Sufen,*et al.* Synthesis and Surface Activity of HBP-CMCHS[J]. *Chinese J Appl Chem*,2005,**22**(5):521-524(in Chinese).
隋伟平,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] FAN Jinshi,Xu Guiyun,Chen Guohua,*et al.* Studies of the Preparation and Surface Activitiy of Quaternary Cationic Surfactant Made from Chitooligosaccharide[J]. *J Funct Polym*,2003,**16**(4):540-544(in Chinese).
范金石,徐桂云,陈国华,等. 甲壳低聚糖表面活性剂的制备及其表面活性研究[J]. 功能高分子学报,2003,**16**(4):540-544.
- [7] WANG Xuying,Dong Ankang,CUI Yumei,*et al.* Preparation and Surface Performance of Chitosan Surfactants[J]. *China Surfact Deterg Cosmet*,2011,**41**(3):172-175(in Chinese).
王旭颖,董安康,崔玉梅,等. 壳聚糖表面活性剂的制备及其表面性能[J]. 日用化学工业,2011,**41**(3):172-175.
- [8] XIN Meihua,LI Mingchun,LAN Xinren. Preparation of *N*-Alkyl Chitosan *via* Phase Transfer Catalysis under Microwave Irradiation[J]. *Chinese J Appl Chem*,2005;1357-1359(in Chinese).
辛梅华,李明春,兰心仁. 微波辐射相转移催化制备高取代 *N*-烷基化壳聚糖[J]. 应用化学,2005;1357-1359.
- [9] WEN Caihong,ZHOU Li,Liang Xiangyu,*et al.* The Preperation of *O*-(Hydroxyl isopropyl) Chitosan by Microwave[J]. *Guangdong Chem Ind*,2013;24-25(in Chinese).
文彩虹,周莉,梁翔禹,等. 微波法制备 *O*-羟丙基壳聚糖[J]. 广东化工,2013;24-25.
- [10] SUI Weiping,YANG Xiuli,YANG Qian,*et al.* Properties of (2-Hydroxyl-3-butoxyl) propyl-hydroxylpropylchitosan[J]. *Chinese J Appl Chem*,2002;890-893(in Chinese).
隋卫平,杨秀丽,杨倩,等. (2-羟基-3-丁氧基)丙基-羟丙基壳聚糖的应用性质[J]. 应用化学,2002;890-893.
- [11] WANG Xuying,Dong Ankang,CUI Yumei,*et al.* Preparation and Surface Performance of Chitosan Surfactants[J]. *China Surfact Deterg Cosmet*,2011;172-175(in Chinese).
王旭颖,董安康,崔玉梅,等. 壳聚糖表面活性剂的制备及其表面性能[J]. 日用化学工业,2011;172-175.
- [12] Pepić I,Jalšenjak I,Filipović-Grčić J. Interactions in a Nonionic Surfactant and Chitosan Mixtures[J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp*,2008,**327**:95-102.
- [13] ZHOU Jiahua,CUI Yingde. Measurement and Calculation of Hlb Value of Surfactants I. The Measurement of HLB Value [J]. *Spec Petrochem*,2001,(2):11-14(in Chinese).
周家华,崔英德. 表面活性剂 HLB 值的分析测定与计算 I. HLB 值的分析测定[J]. 精细石油化工,2001,(2):11-14.
- [14] GONG Jianping. HLB Value of Surface Activatied Agent[J]. *Inner Mongolia Petrochem Ind*,2003;43-80(in Chinese).
巩建平. 表面活性剂的 HLB 值[J]. 内蒙古石油化工,2003;43-8.

Microwave Synthesis and Characterization of *O*-Hydroxypropyl-*N*-octyl Chitosan

WEN Junjie, ZHOU Li^{*}, WANG Ziwei, WEN Caihong, LIU Bo

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060, China)

Abstract *O*-hydroxypropyl-*N*-octyl chitosan (C₈-HPCS) was prepared by reacting 1-octyl bromide with *O*-hydroxypropyl chitosan (HPCS) under microwave heating. HPCS was prepared with chitosan and propylene oxide in presence of phase transfer catalyst tetrabutylammonium bromide. The intermediate HPCS and the objective product C₈-HPCS were characterized by FTIR and ¹H NMR spectroscopy. The results show that C₈-HPCS has an excellent integrated performance when the reaction time is 50 min, the temperature is 65 °C, the dosage of bromooctane is 8 mL and the dosage of tetrabutylammonium bromide is 0.07 g. The foamability, foaming property and emulsibility are 3.9 cm, 88.9% and 78.1%, respectively. The critical micelle concentration of C₈-HPCS is 0.015 g/L with the surface tension of 58.5 mN/m and the hydrophile lipophile balance number is 13.44. The thermal stability analysis shows that the C₈-HPCS is stable up to 270 °C and the XRD analysis indicates that the quaternized chitosan is completely amorphous.

Keywords microwave method; phase-transfer catalysis; chitosan derivatives; surfactant

《应用化学》2015 年征订启事

《应用化学》创刊于 1983 年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被 14 家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

- 中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行,月刊,每月 10 日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/O6; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 30.00 元,全年定价 360 元
- 广告经营许可证号:吉工商广字 206 号
- 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 BM809)
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电话:0431-85262016,85262330 传真:0431-85685653 E-mail: yyhx@ciac.ac.cn 网址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>

Received 2014-05-23; Revised 2014-08-19; Accepted 2014-09-28

Supported by Shenzhen Basic Research Project (No. JCYJ20130329102614715), Shenzhen Special Funds for the Development of Strategic Emerging Industries (No. JSGG20120614164013545)

Corresponding author: ZHOU Li, professor; Tel: 0755-26557381; Fax: 0755-26536141; E-mail: zhouli_2050@163.com; Research interests: polymer composite materials; fine chemical industry