



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102532346 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 04

(21) 申请号 201110453558. 1

(22) 申请日 2011. 12. 30

(71) 申请人 沈阳药科大学

地址 110136 辽宁省沈阳市沈河区文化路
103 号

(72) 发明人 张聪璐

(74) 专利代理机构 沈阳杰克知识产权代理有限公司 21207

代理人 李宇彤

(51) Int. Cl.

C08B 37/08 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

离子液体中制备壳聚糖季铵盐的绿色方法

(57) 摘要

本发明涉及一种壳聚糖季铵盐制备的绿色方法,属于天然高分子改性技术领域。该方法以壳聚糖为原料,采用氨基酸盐酸盐离子液体为反应溶剂,以缩水甘油三甲基氯化铵为季铵化试剂,于 50 ~ 60℃ 水浴条件反应 4 ~ 5h,经过分离提纯,真空干燥得到壳聚糖季铵盐。该壳聚糖季铵盐季铵基的取代度为 > 90%,室温条件下溶解度大于 5%。采用本发明的方法制备壳聚糖季铵盐,具有工艺简单、反应时间短、产品取代度高、反应条件容易控制、不添加有机溶剂,并且离子液体溶剂可重复使用等特点,在化妆品、医药、环保领域等具有广泛的应用前景。

1. 一种制备壳聚糖季铵盐的方法,其特征在于包括以下步骤:

(1)向壳聚糖中加入质量浓度为 0.5 ~ 2% 的氨基酸盐酸盐离子液体,至壳聚糖溶解后,密闭储存,得到均一溶液,备用;

(2) 20 ~ 25℃下,按照反应物的质量比 m (壳聚糖):m (缩水甘油三甲基氯化铵) 1:1 ~ 1:3,将缩水甘油三甲基氯化铵水溶液滴加到壳聚糖溶液中,滴加完毕后,升温至 50 ~ 60℃,反应 4 ~ 5h;

(3)反应结束后,向反应液中加入 2 ~ 3 倍体积的丙酮,析出白色不溶物质,沉淀物用丙酮洗涤 3 ~ 5 次,40℃真空干燥至恒重,得到壳聚糖季铵盐固体粉末;

(4)将分离提纯过程中的液体混合,减压蒸馏,回收丙酮和离子液体,循环使用。

2. 根据权利要求 1 要求所述的一种制备壳聚糖季铵盐的新方法,其特征在于:所述的壳聚糖脱乙酰度 > 90%。

3. 根据权利要求 1 要求所述的一种制备壳聚糖季铵盐的方法,其特征在于:所述的壳聚糖季铵盐在 20 ~ 25℃下,水中的溶解度大于 5%,最大可达到 10%,取代度为 > 90%。

4. 根据权利要求 1 要求所述的一种制备壳聚糖季铵盐的方法,其特征在于:所述的离子液体溶液为以氯离子为阴离子的甘氨酸离子液体。

5. 根据权利要求 1 要求所述的一种制备壳聚糖季铵盐的方法,其特征在于:将缩水甘油三甲基氯化铵水溶液缓慢滴加到壳聚糖溶液中,边加边搅拌,滴加时间不少于 0.5h。

离子液体中制备壳聚糖季铵盐的绿色方法

技术领域

[0001] 本发明属于天然高分子物质技术领域,具体地说属于一种依靠离子液体绿色反应溶剂进行壳聚糖季铵化改性的新方法。

背景技术

[0002] 壳聚糖是甲壳素脱乙酰基的产物。壳聚糖的季铵化改性是一类重要的和研究较早的壳聚糖改性方法之一,它是在壳聚糖的氨基上引入季铵基团,或者把一个低分子季铵盐接到氨基上而得到的一类壳聚糖衍生物。由于季铵化壳聚糖的水溶性比甲壳素和壳聚糖要好,使其能更好地发挥壳聚糖的功效。改性得到的壳聚糖季铵盐不但具有典型的季铵盐的性质,如抗菌抑菌性和吸湿保湿性,而且保持了壳聚糖原有良好的成膜性、絮凝性、生物相容性和生物降解等性能。目前,壳聚糖的季铵化改性广泛采用传统方法,即在壳聚糖与稀酸或者壳聚糖与有机溶剂组成的反应体系下,加入铵化试剂,或辅以超声、微波等手段,但是大部分方法消耗溶剂量大,步骤繁琐,腐蚀性强,且有机溶剂易挥发,过程中有废液产生。与此同时,壳聚糖衍生物的取代度以及副反应程度受壳聚糖溶解效果、反应温度、pH、反应时间等条件制约,反应过程可控性较差。

[0003] 离子液体 (ionic liquids) 又称为室温离子液体 (room temperature ionic liquids),它是完全由离子组成的液体,是室温附近下呈液态的盐,也称为低温熔融盐,是近几年新兴起的环境友好溶剂。传统的有机溶剂和电解质相比,具有一系列突出的优点:(1) 具有非挥发特性,几乎没有蒸气压,因此它们可用在高真空体系中,同时具有无嗅、不燃等特点,可作为环境友好的溶剂,减少因挥发而产生的环境污染问题;(2) 具有较宽的稳定温度范围,甚至在高于 200℃ 时具有非常良好的热稳定性;(3) 具有良好的溶解性能,通过对其阴阳离子的设计可调节其对无机物、水、有机物及聚合物的溶解性,并且其酸度也可以调节;(4) 易于与其它物质分离,可以循环利用;(5) 具有较好的化学稳定性及较宽的电化学窗口。目前,已经广泛应用于化学合成、生物催化、复合材料合成、甚至于纳米材料的合成等领域。近年来,国内外研究者利用离子液体为溶剂溶解纤维素,发现其能溶解于离子液体中,同时离子液体还可以回收再利用。由于壳聚糖与纤维素具有相似的结构,从理论上讲,能够溶解纤维素的离子液体也能够溶解壳聚糖。

目前关于壳聚糖在离子液体中溶解有一定报道,但是在离子液体中进行壳聚糖改性的报道还很少。中国专利 CN200710043563.9 公开报道了以离子液体为溶剂的纤维素共混纤维的制备和应用;中国专利 CN200810228127.3 公开报道了一种水解壳聚糖和甲壳素的方法;中国专利 CN200810013967.8 公开报道了一种清洁制备酰基壳聚糖的方法;Akihiko Takegawa 等在 Carbohydrate Polymers (2010, 79:85-90) 上报道了采用溴化 1-烯丙基-3-甲基咪唑和氯化 1-丁基-3-甲基咪唑两种离子液体,制备了甲壳素/纤维素凝胶薄膜。梁升在. 高分子材料科学与工程(2010, 26 (2):70-72) 上报道了合成了一系列氨基酸类离子液体,并采用其水溶液对壳聚糖进行溶解,分别对溶解前后的壳聚糖进行表征,结果表明溶解过程中未发现壳聚糖衍生化。

发明内容

[0004] 本发明的目的即是采用一种绿色化学的手段,在离子液体中进行壳聚糖的季铵化改性,得到目标产品,并同时回收离子液体和丙酮,过程中无污染物排放。本发明效率高,绿色环保,过程简单可控,能够满足生产要求。

[0005] 本发明的一种制备壳聚糖季铵盐的新方法,包括下列步骤:

(1)向壳聚糖中加入质量浓度为 0.5 ~ 2% 的氨基酸盐酸盐离子液体,至壳聚糖溶解后,密闭储存,得到均一溶液,备用;

(2) 20 ~ 25℃ 下,按照反应物的质量比 m (壳聚糖):m (缩水甘油三甲基氯化铵) 1:1 ~ 1:3,将缩水甘油三甲基氯化铵水溶液滴加到壳聚糖溶液中,滴加完毕后,升温至 50 ~ 60℃,反应 4 ~ 5h;

(3)反应结束后,向反应液中加入 2 ~ 3 倍体积的丙酮,析出白色不溶物质,沉淀物用丙酮洗涤 3 ~ 5 次,40℃ 真空干燥至恒重,得到壳聚糖季铵盐固体粉末;

(4) 将分离提纯过程中的液体混合,减压蒸馏,回收丙酮和离子液体,循环使用。

[0006] 所述的壳聚糖脱乙酰度 > 90%,所得壳聚糖季铵盐在 20 ~ 25℃ 条件下在水中的溶解度大于 5%,最大达到 10%,取代度大于 90%,取代度的测定采用电导滴定法,即准确称取一定量的季铵盐样品,溶于一定体积的去离子水,用一定浓度的 AgNO₃ 溶液滴定溶液中的 Cl⁻,作电导率 K 随 AgNO₃ 体积变化的滴定曲线;所述的离子液体溶液为离子液体的水溶液。离子液体由阴阳离子组成,是以氯离子为阴离子的甘氨酸离子液体,离子液体显酸性。

[0007] 壳聚糖季铵盐具有抗菌抑菌性、吸湿保湿性、成膜性、絮凝性等特点,所述的改性材料可用于化妆品、药物载体、水处理吸附剂与絮凝剂等方面。

[0008] 本发明提供的以离子液体为溶剂,进行壳聚糖季铵化改性与现有技术相比具有以下优势:

(1) 本发明的改性过程克服了传统溶剂易挥发、不易回收、污染严重、腐蚀设备等缺点,是一种比较绿色的改性方法;(2) 本发明所用的离子液体可以回收重复利用,降低生产成本,符合绿色化学合成的思想;(3) 本发明提供的制备过程简单,条件温和,反应时间短,取代度高,不产生污染物,是一种环境友好型的制备工艺。

附图说明

[0009] 图 1 为壳聚糖与壳聚糖季铵盐的红外光谱图。

具体实施方式

[0010] 以下通过具体实例进一步说明本发明描述的方法,但并不局限于这些实施例子。

[0011] 实施例 1

在带有搅拌装置的三口反应瓶中,将 1g 壳聚糖粉末溶于 100ml 浓度为 0.5% 的甘氨酸离子液体水溶液中,搅拌至壳聚糖完全溶解,密闭,室温放置过夜,备用;向壳聚糖离子液体溶液中缓慢滴加 50% 的缩水甘油三甲基氯化铵溶液,使壳聚糖和缩水甘油三甲基氯化铵的质量比为 1:2,滴加完毕后,水浴升温 60℃,反应 5h;反应结束后,反应液中加入 3 倍体积的丙酮,析出白色不溶物质,沉淀物用丙酮洗涤 3 次,40℃ 真空干燥至恒重,得到白色壳聚糖

季铵盐固体粉末,测得其溶解度为 6.7%,取代度为 109.9%。所得产物经红外光谱分析发现,在 1030cm^{-1} 和 1074cm^{-1} 附近,壳聚糖一、二级醇羟基 C-O 伸缩振动吸收峰在壳聚糖季铵盐的红外光谱中变化不大。但是在 1597cm^{-1} 附近,壳聚糖的伯胺 N-H 面内弯曲振动强吸收峰在壳聚糖季铵盐的红外光谱中消失,壳聚糖季铵盐在 1480cm^{-1} 与 3000cm^{-1} 附近出现了两个新的吸收峰,前者为 $-\text{CH}_3$ 的 C-H 弯曲振动强吸收峰,后者为 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰。表明在壳聚糖分子的 N 上引入了羟丙基三甲基氯化铵的季铵盐侧链。

[0012] 实施例 2

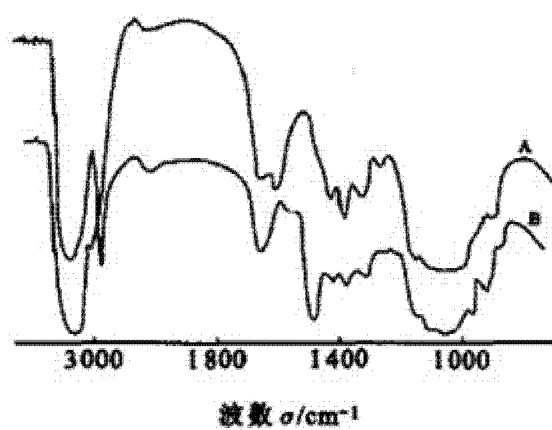
在带有搅拌装置的三口反应瓶中,将 1g 壳聚糖粉末溶于 100ml 浓度为 1% 的甘氨酸离子液体水溶液中,搅拌至壳聚糖完全溶解,密闭,室温放置过夜,备用;向壳聚糖离子液体溶液中缓慢滴加 50% 的缩水甘油三甲基氯化铵溶液,使壳聚糖和缩水甘油三甲基氯化铵的质量比为 1:1,滴加完毕后,水浴升温 50°C ,反应 5h;反应结束后,反应液中加入 3 倍体积的丙酮,析出白色不溶物质,沉淀物用丙酮洗涤 3 次, 40°C 真空干燥至恒重,得到白色壳聚糖季铵盐固体粉末,测得其溶解度为 5.5%,取代度为 92.6%。

[0013] 实施例 3

在带有搅拌装置的三口反应瓶中,将 1g 壳聚糖粉末溶于 100ml 浓度为 2% 的甘氨酸离子液体水溶液中,搅拌至壳聚糖完全溶解,密闭,室温放置过夜,备用;向壳聚糖离子液体溶液中缓慢滴加 50% 的缩水甘油三甲基氯化铵溶液,使壳聚糖和缩水甘油三甲基氯化铵的质量比为 1:2,滴加完毕后,水浴升温 50°C ,反应 5h;反应结束后,反应液中加入 3 倍体积的丙酮,析出白色不溶物质,沉淀物用丙酮洗涤 3 次, 40°C 真空干燥至恒重,得到白色壳聚糖季铵盐固体粉末,测得其溶解度为 6.5%,取代度为 105.1%。

[0014] 实施例 4

在带有搅拌装置的三口反应瓶中,将 2g 壳聚糖粉末溶于 100ml 浓度为 2% 的甘氨酸离子液体水溶液中,搅拌至壳聚糖完全溶解,密闭,室温放置过夜,备用;向壳聚糖离子液体溶液中缓慢滴加 50% 的缩水甘油三甲基氯化铵溶液,使壳聚糖和缩水甘油三甲基氯化铵的质量比为 1:2,滴加完毕后,水浴升温 60°C ,反应 5h;反应结束后,反应液中加入 3 倍体积的丙酮,析出白色不溶物质,沉淀物用丙酮洗涤 3 次, 40°C 真空干燥至恒重,得到白色壳聚糖季铵盐固体粉末,测得其溶解度为 10%,取代度为 138.5%。



A—壳聚糖 B—壳聚糖季铵盐

图 1