

微波辐射在壳聚糖高分子材料中的应用

胡 章^{1,2}, 钟杰平¹, 李思东¹, 章超桦³

(1. 广东海洋大学理学院, 湛江 524088; 2. 浙江大学药学院, 杭州 310031;

3. 广东海洋大学食品科技学院, 湛江 524088)

摘要: 简述了微波促进有机反应的机理和特点, 并对近年来微波辐射技术在壳聚糖高分子材料中的应用进展作一综述。

关键词: 微波辐射; 有机反应; 壳聚糖

微波(Microwave, MW)又称超高频电磁波, 是指波长为 1m ~ 1mm, 频率为 300MHz ~ 300GHz 的电磁波。微波的输出功率从数微瓦至数千千瓦不等, 其中使用最广泛的频率是 2450MHz (波长 12.2cm)。

1986 年 Gedye^[1] 和 Griguere^[2] 发现, 微波辐射 (Microwave irradiation, MWI) 可大大加快有机合成反应速率, 缩短反应时间。这些发现促使微波技术的应用扩展到化学领域。在至今的十几年中, 微波促进有机反应的研究已逐步发展为一门引人注目的全新领域——微波促进有机化学 (Microwave induced organic reaction enhancement chemistry), 被称为“21 世界的化学”。

壳聚糖 (Chitosan, CTS), 又称甲壳胺、可溶性甲壳质, 是自然界中唯一的碱性多糖, 在自然界中的含量十分丰富。由于壳聚糖具有良好的生物兼容性和生物降解性, 以及无毒副作用, 因此, 在食品、造纸、印染、环保、化妆品和生物医药等诸多领域的应用研究已受到广泛关注, 是一种具有广阔应用前景的天然高分子材料。

1 微波促进有机反应的机理

微波作用下的有机反应的速率较传统加热方法有数倍、数十倍甚至上百倍的增加, 特别是可使一些在通常条件下不易进行的反应迅速进行。微波这种对反应体系的作用非常复杂, 其促进有机反应的机理到目前尚未定论, 但化学界对此存在着以下两方面的理解。

1.1 微波的加热效应

微波的加热效应是指微波能均匀、高效地加热化学反应体系, 显著提高化学反应速度。其作用机理是极性介质通过离子迁移和极性分子的旋转使分子运动, 被作用物质的分子从相对静态瞬间转变成动态, 高速旋转而产生热效应, 这种加热常称为内加热。微波对有机反应的加热具有三个特点: (1) 能快速加热极性介质; (2) 迅速达到反应温度; (3) 分子水平意义上的搅拌, 耗时短、能耗低而效率高。

1.2 微波的非热效应

微波对有机化学反应的作用除具有热效应外, 它还能降低化学反应的活化能, 改变反应的动力学, 催化反应的进行, 此即微波的非热效应^[3,4]。其可能的理论依据为: (1) 电磁场对极性 (非极性) 分子的作用。在外电场存在的情况下, 不管是极性分子还是非极性分子 (包括原子), 它们的平均偶极矩都不等于零, 即极化现象, 被极化后的分子其化学性质应有所变化; (2) 电磁波对化学键的作用。微波是电磁波, 具有电磁影响, 也应具有波的特性影响; 它可激发分子的转动, 就可对化学键的断裂做出贡献, 因而可以认为, 微波对分子具有活化作用。许多实验报道都支持微波非热效应这一观点。Bose 等^[5] 在利用微波合成一系列氮杂环化合物的研究中发现, 采用二甲基甲酰胺 (DMF)、二噁烷、乙醇和酯类等溶剂, 在接近室

基金项目: 广东省科技计划重大项目 (编号: 2003A2030504);

作者简介: 胡章, (1976-) 在读博士, 药物化学专业, huzhcarrot@163.com.

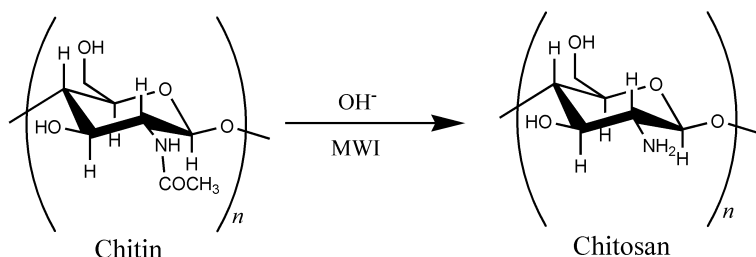
(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

温或较低温度下,微波能较传统加热技术更快地完成反应。因而认为微波在这些反应中并不只是起到热效应,而是具有特殊的非热效应存在。张立彦等^[6]采用氢核磁共振(H-NMR)对常规热处理及微波处理后壳聚糖的分子结构进行分析,发现微波对甲壳素脱乙酰反应有一定的非热效应。可能是因为微波在加热的时候,破坏了甲壳素分子链中的氢键,促进分子链分散,NaOH 溶液容易渗入。Roy 等^[7]在评价酶催化反应微波辐射的非热效应实验中发现,在三种温度下,六种不同极性的溶剂中分别进行的枯草杆菌蛋白酶催化的酯交换反应和 α -胰凝乳蛋白酶催化的酯化反应中,微波辐射使水合情况下的反应初始速率增加了 2.1~4.7 倍。

2 微波辐射在壳聚糖高分子材料中的应用

2.1 壳聚糖的制备

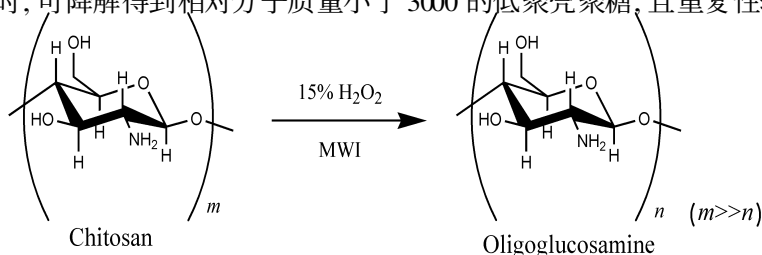
甲壳素在强碱液中经过加热脱去乙酰基后的产物就是壳聚糖。在壳聚糖的制备中,微波辐射新技术替代传统加热可以大幅度地缩短碱处理时间,且使壳聚糖具有较高的脱乙酰度、较高的黏度和良好的溶解性。1979 年,Peniston^[8]首次应用微波处理甲壳素来制备壳聚糖(见式 1)。近十几年来,在国内利用微波技术来制备壳聚糖的报道层出不穷。曾茗等^[9]利用微波技术在 45% NaOH, 100℃条件下从蜚蠊壳中快速制备得脱乙酰度 84.9%的壳聚糖,此工艺比常规方法时间短,得率高。酚和生等^[10]利用微波技术并通过加入乙醇降低碱浓度的方法从黑曲霉菌丝体提取得脱乙酰度为 88%、特性粘数为 1.132dL/g 的壳聚糖,在产品的质量上微波法制备明显优于碱量法。徐永平等^[11]采用变功率微波法制得壳聚糖,与恒功率微波法相比,脱乙酰度稍低,但粘度高出 31%,反应时间缩短三分之一,能耗降低 60%。



式 1/Scheme 1

2.2 壳聚糖的降解

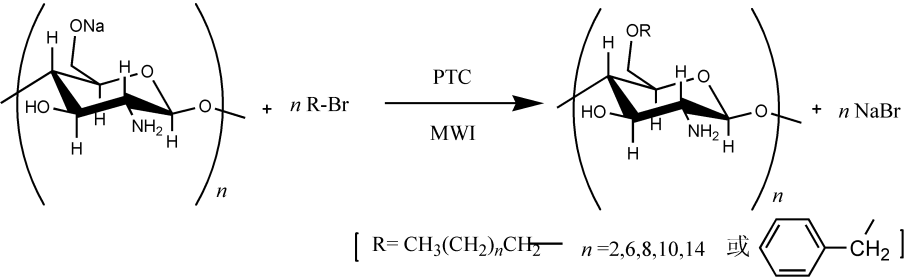
在微波辐照下,壳聚糖经过中性过氧化氢的氧化降解可方便而有效地制得平均分子量为 900~1000 的药用寡聚糖胺(见式 2)。寡聚糖胺的产率在很大程度上取决于微波辐照的功率、时间和中性过氧化氢的浓度^[12]。在微波作用下,无机盐如氯化钠的加入能够有效地加速壳聚糖的降解,与没加入无机盐条件下相比,所得寡聚糖胺的分子量要小得多,且分子量的改变与所加入无机盐的离子强度无关^[13]。刘松等^[14]研究发现,在不同酸性介质中,采用微波辐射对壳聚糖进行均相降解反应,可以制备出不同分子量的寡聚糖胺。在 CH_3COOH 介质中,壳聚糖的降解速度最快,适合制备分子量为 1~5 万的水不溶性寡聚糖胺,产率在 80%以上;在 HCOOH 介质中,降解速度最慢,适合制备分子量在 5 万以上的寡聚糖胺,产率在 90%以上;在 HCl 介质中的降解速度则介于二者之间。壳聚糖在 pH 值 7~8,微波功率为 528W(中火),微波辐射 1.5h 时,可降解得到相对分子质量小于 3000 的低聚壳聚糖,且重复性较好^[15]。



式 2/Scheme 2

2.3 壳聚糖的 O-烷基化

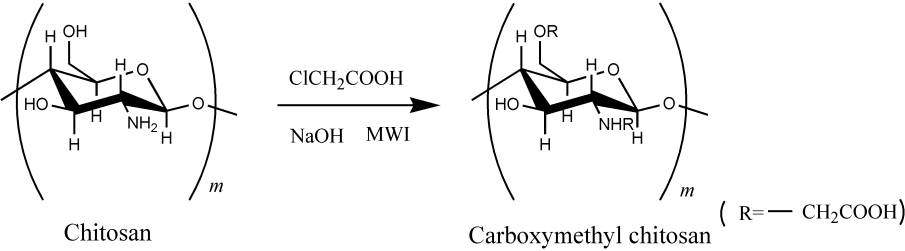
采用相转移催化技术,在微波辐射下,可使催化反应速度更快,进一步提高产物的产率。董奇志等^[7]用相转移催化剂(Phase transfer catalysis, PTC)和以 NaOH 水溶液作为碱试剂和载体,在微波辐射下壳聚糖与卤代烷能迅速发生反应,生成相应的 O-烷基化产物(见式 3),反应速度是常规法的 180 多倍,极大地节约时间和提高效率,且微波辐射下反应的取代度比常规法的有一定提高。其中与卤代苄反应更易进行,在辐射较短的时间内也能获得高取代度的产物^[7]。



式 3/Scheme 3

2.4 壳聚糖的羧甲基化

羧甲基壳聚糖(Carboxymethyl chitosan, CMC)为壳聚糖羧甲基化产物,由于其具有良好的水溶性、成膜性、保湿性等理化性质,因而在众多的甲壳素衍生物中备受关注。1986 年,Hayes^[18]首次制得 N, O-羧甲基壳聚糖并证实了羧甲基取代同时在羟基和胺基上进行(见式 4)。郭国瑞等^[19]用微波制备出了取代度为 0.97 的羧甲基壳聚糖;采用微波对壳聚糖进行多次羧化有利于羧甲基化反应进行,从而可制得高取代度的羧甲基壳聚糖^[20]。Ge 等^[21]将常用微波炉进行改进(见图 1),最高反应温度可达 100℃,并可在低、中档微波辐射功率下进行调控温度的变化。利用此装置,在水相中预碱化的壳聚糖与氯乙酸反应制备羧甲基壳聚糖的最优化条件是:碱化时间,2h;氯乙酸与壳聚糖的质量比为 8:1;pH=13.5;反应温度为 100℃;微波功率为 260W;反应时间为 20min。采用这种方法不但可以省去有机溶剂的使用,且产物的取代度可超过 0.85。



式 4/Scheme 4

2.5 壳聚糖硫酸酯的制备

壳聚糖硫酸酯的结构与肝素相似,也具有抗凝血作用,因而其制备研究一直是被关注的焦点。在微波炉中通过微波辐射进行壳聚糖硫酸酯化,仅需要改变反应时间和/或辐照功率就可很方便地制得不同取代度和不同分子量的壳聚糖硫酸酯(见式 5)。而且微波辐射可加速壳聚糖硫酸酯的降解,通过微波加热所制得壳聚糖硫酸酯的分子量比传统加热的要低得多^[21]。

2.6 壳聚糖接枝聚己内酯

壳聚糖-聚己内酯是壳聚糖和聚己内酯(Polycaprolactone, PCL)两化合物的接枝产物,其性质结合了两化合物的优良特性,具有完全生物降解性和生物活性,从而拓宽了壳聚糖在环境保护和生物组织工程等相关领域的应用范围。在微波作用下,以改性壳聚糖—邻苯二甲酰化壳聚糖(Phthaloyl chitosan, PHCS)为中间体,通过“保护氨基—定位接枝反应—脱保护恢复氨基”历程可以制备壳聚糖-PCL 接枝共聚物(见式 6)。其接枝量随着辐射能量的增加而增加可达 100%;另外,在相同的辐射能量下,随着微波辐射功率的增加,反应更易于进行^[23]。

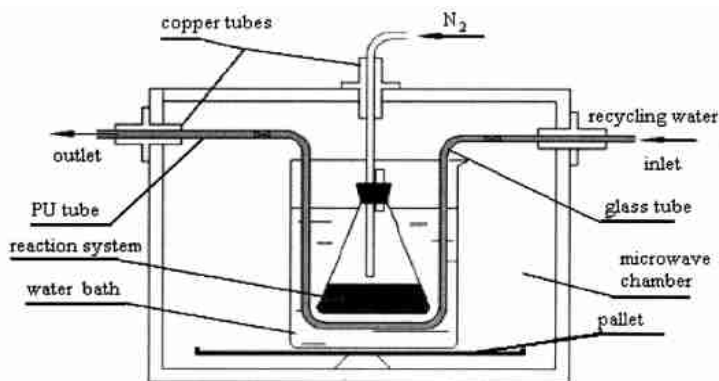
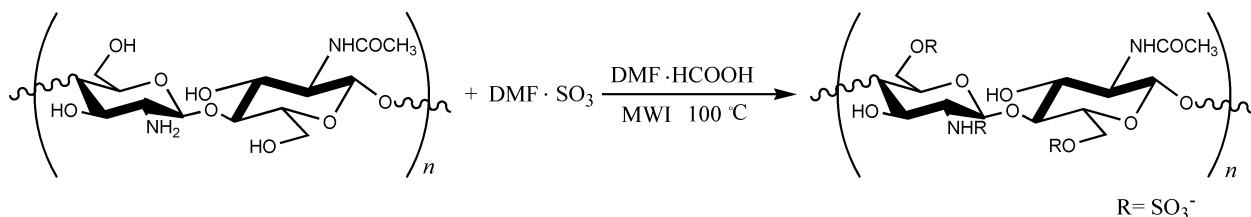
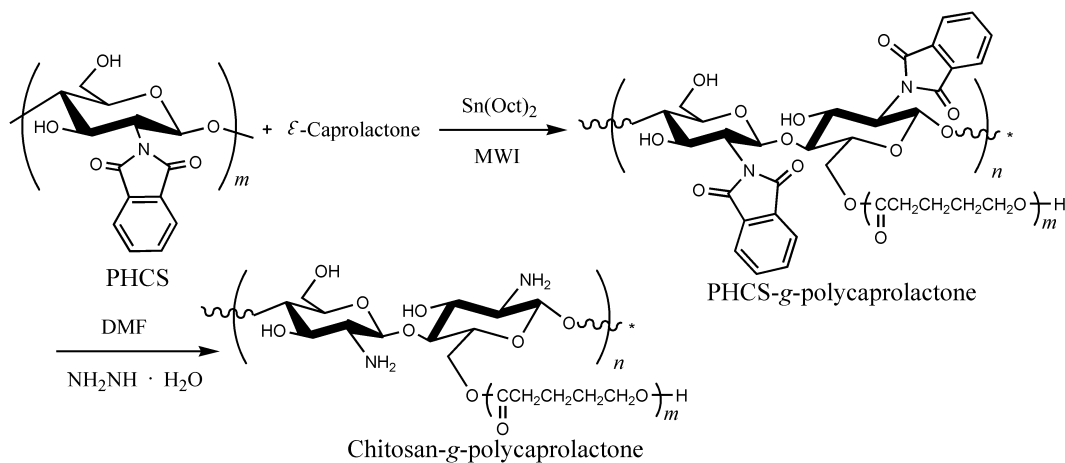


图 1 改良的微波炉示意图

Figure 1 Schematic drawing of modified microwave oven



式 5/Scheme 5



式 6/Scheme 6

2.7 壳聚糖的 *N*-酰化

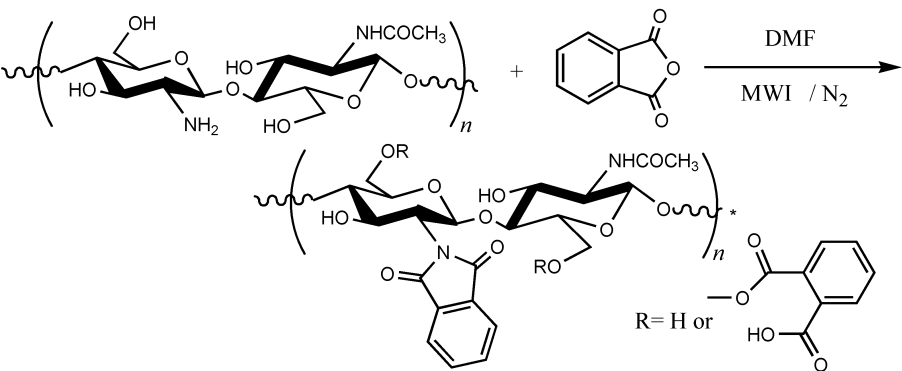
壳聚糖 *N*-酰化有两方面的作用：(1) 用于保护壳聚糖的氨基，便于进行 *O*-衍生化反应；(2) 部分 *N*-酰化衍生物具有一定的生理活性。Liu 等^[24] 在微波辐射下将壳聚糖与邻苯二甲酸酐进行酰化反应，研究发现，在一定的微波输出功率下较短反应时间内就可制得高取代度的邻苯二甲酰化壳聚糖(见 7)。

2.8 壳聚糖西佛碱(Schiff base)的制备

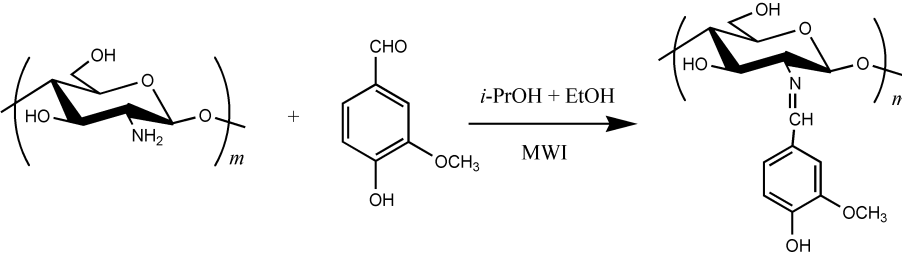
高分子负载西佛碱是近年来发展起来的一类新型材料，此类化合物具有优良的金属离子螯合能力。郑大锋等^[25] 用微波辐射作为加热手段成功地制得香草醛接枝壳聚糖(见式 8)，其对金属离子的吸附容量和吸附速度要优于壳聚糖，且在微波辐射下壳聚糖的接枝反应速度远远快于传统加热手段。

2.9 壳聚糖的交联

壳聚糖进行交联所得网状结构的不溶产物性质很稳定，这对于它们被用作层析的载体或作固定化酶的载体显得十分重要。曹佐英等^[26] 在微波辐射下，用甲醛作为交联剂，制备得交联壳聚糖。由于微波对交联壳聚糖网状结构的影响，致使交联壳聚糖在相同条件下对铜的吸附更容易。随后，他们继续开展了在微波下将乙二醛与壳聚糖进行交联反应^[27]。实验结果表明，微波辐射下交联后的壳聚糖较传统加



式 7/Scheme 7

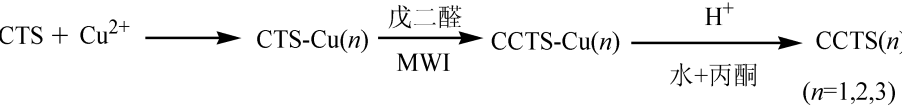


式 8/Scheme 8

热(水浴加热)所得的交联壳聚糖对 Cu(II) 有更好的吸附性能, 预示微波辐射技术在高分子的化学改性方面将有广阔的应用前景。

2. 10 模板交联壳聚糖的制备

根据模板法原理, 使用交联剂与壳聚糖金属离子配合物进行交联, 可制得具有金属离子模板孔穴的交联壳聚糖(CCTS)。Cao 等^[28] 采用戊二醛作为交联剂, Cu²⁺ 作为模板, 在微波辐射下, 所制得的交联壳聚糖树脂在酸性条件下不会发生软化和溶解, 重复使用性能好, 且对 Cu²⁺ 比对 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 具有较高的吸附容量(见式 9)。周悦^[29] 则采用环氧氯丙烷作为交联剂, Zn²⁺ 作为模板, 在微波辐射下, 合成所得到的交联壳聚糖树脂具有一定的吸附选择性, 其中对 Zn²⁺、Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 的吸附量较大, 而对 Co²⁺ 的吸附量较小。



式 9/Scheme 9

2. 11 褐藻酸盐-壳聚糖控释小球的研究

壳聚糖有类同于葡聚糖胺的结构特性, 是迄今为止发现的唯一天然碱性多糖, 作为药物载体有极大的优越性, 以壳聚糖为原料的药剂助剂如缓释剂、控释剂、药用膜等, 具有多种功能。Wong 等^[30,31] 研究了不同辐射强度和时间的微波辐射对褐藻酸盐-壳聚糖小球的药物释放性能的影响。结果显示, 包埋在小球内药物的化学稳定性不受微波辐射的影响; 褐藻酸盐-壳聚糖小球的药物释放滞缓性在微波辐射下得到明显增强。这些表明, 在不需要使用有毒化学试剂的条件下, 微波技术可被用于药物控释固体剂型的设计。

2. 12 壳聚糖的干燥

壳聚糖的干燥, 历来是采用控温加热挥发失重的方法。国标 GB245281 规定, 在 80 ℃控温烘箱中加热 3h, 称量至恒重, 而后计算失去的水分。近年来, 微波技术在干燥方面也取得了较大进展。胡思前^[32] 对壳聚糖在微波和烘箱技术条件下的干燥行为进行了研究。结果表明, 微波加热干燥壳聚糖的时间比电热烘箱加热干燥要缩短十多倍; 壳聚糖在微波干燥前后, 其脱乙酰度、特性粘度、分子量及红外特性基本一致。

3 结 语

微波技术无论是在理论水平上,还是在应用技术上都无疑是化学领域中的一大新进展。微波辐射代替常规加热方法进行反应有着内部加热、清洁、节能、体系易控制等优点,倍受人们的关注。微波技术在壳聚糖高分子材料中的应用研究目前尚处于初步阶段,国外相关的报道甚少,国内相关的研究更待进一步深入。尽管微波技术还存在着许多有待解决的问题,如加热机理、微波反应器等,但随着微波技术的发展,我们坚信,微波辐射技术将在壳聚糖高分子材料方面展现出更为广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Gedge R N, Smith F E, Kennech W, et al. *Tetrahedron Lett*, 1986, 27(3): 279~282.
- [2] Giguere R J, Bray T L, Duncan S M. *Tetrahedron Lett*, 1986, 27(41): 4945~4948.
- [3] Pelle L, Jason T, Bemard W, et al. *Tetrahedron*, 2001, 57: 9225.
- [4] Zhou J. *J Mater Processing Technol*, 2003, 13(7): 156~158.
- [5] 胡文祥,王建营著. 协同组合化学. 北京: 科学出版社, 2003, 175~178.
- [6] 张立彦,曾庆孝,林王旬,等. 食品与生物技术, 2002, 21(1): 15~19.
- [7] Roy I, Gupta M N. *Tetrahedron*, 2003, 59(29): 5431~5436.
- [8] Peniston Q P. *USP*, 4159932, 1979.
- [9] 曾 茗,戴 云,张仕军. 云南民族大学学报(自然科学版), 2005, 14(2): 131~132.
- [10] 酃和生,王吉龙,张春原,等. 石化技术, 2001, 8(4): 222~224.
- [11] 徐永平,陈东辉. 天然产物研究与开发, 2005, 17(2): 196~198.
- [12] Shao J, Yang Y M, Zhong Q Q. *Polym Degrad Stab*, 2003, 82: 395~398.
- [13] Xing R, Liu S, Yu H H, et al. *Carbohydr Res*, 2005, 340: 2150~2153.
- [14] 刘松,邢荣娥,于华华,等. 中国化学会第四届甲壳素科技与应用研讨会, 429~432
- [15] 来水利,潘志友,李晓峰. 陕西科技大学学报: 自然科学版, 2005, 23(1): 38~40.
- [16] 董奇志,郭振楚. 湘潭大学自然科学学报, 2001, 23(2): 57~69.
- [17] 董奇志,郭振楚,谭凤娇. 南京化工大学学报, 2001, 23(1): 72~74.
- [18] Hayes E R. *USP*, 4619995, 1986.
- [19] 郭国瑞,钟海山. 赣南师范学院学报, 1997, (3): 57~59.
- [20] 徐云龙,冯 屏,钱秀珍,等. 华东理工大学学报, 2003, 29(4): 380~383.
- [21] Ge H C, Luo D K. *Carbohydr Res*, 2005, 340: 1351~1356.
- [22] Xing R, Liu S, Yu H H, et al. *Carbohydr Res*, 2004, 339: 2515~2519.
- [23] Liu L, Li Y, Fang Y, et al. *Carbohydr Polym*, 2005, 60: 351~356.
- [24] Liu L, Li Y P, Li Y, et al. *Carbohydr Polym*, 2004, 57: 97~100.
- [25] 郑大锋,葛华才. 华南理工大学学报(自然科学版), 2003, 31(12): 51~62.
- [26] 曹佐英,赖声礼,葛华才. 现代化工, 1999, 19(6): 24~26.
- [27] 曹佐英,赖声礼,葛华才. 微波学报, 2000, 16(1): 96~98.
- [28] Cao Z Y, Ge H C, Lai S L. *Eur Polym J*, 2001, 37(10): 2141~2143.
- [29] 周 悦. 湖南理工学院学报(自然科学版), 2003, 16(3): 61~64.
- [30] Wong T W, Chan L W, Bin Kho S, et al. *J Controlled Release*, 2002, 84: 99~114.
- [31] Wong T W, Chan L W, Bin Kho S, et al. *J Controlled Release*, 2005, 104 (3): 461~475.
- [32] 胡思前. 广东化工, 2003, (4): 12~13.

(下转第 68 页)

- [15] 福特. 海外快递, 2003, 8: 47
- [16] 唐伟家, 吴汾. 国外塑料, 2002, 20(3): 11.
- [17] 宋波, 黄锐, 魏刚. 现代化工, 2004, 24(001): 43.
- [18] Jã o B P, Soares, Sripin A. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2005, 43(13): 1557.
- [19] Li Y L, Xie T X, Yang G S. J Appl. Polym. Sci, 2006, 99(5): 2076.
- [20] Zapata-Espinosa A, Medellin-Rodriguez F J, Striebeck N. Macromolecules, 2005, 38(10): 4246.
- [21] 马继盛, 漆宗能, 李革, 等. 高分子学报, 2001, 5: 589.
- [22] Tiong S C, Bao S P. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2004, 42: 2878.
- [23] Malkin A Y, Beghishev V P, Bolgov S A. Polymer, 1982, 23(3): 385
- [24] 刘立敏, 朱晓光, 漆宗能. 高分子学报, 1999, 3: 274
- [25] Fomes T D, Paul D R, Polymer, 2003, 44: 3945.
- [26] Czerwik, Krysztóf K, David B, et al. Polymer, 2004, 45: 5207.
- [27] Won J C, Fulchiron R. Poly Engin Sci, 2000, 40: 2058
- [28] 乔放, 李强, 漆宗能, 等. 高分子通报, 1997, 3: 135.
- [29] 郭敏燕, 周晓东, 戴干策, 等. 现代塑料加工应用, 2004, 16(5): 42
- [30] Li X H, Cao Z, Liu F, et al. Chem Lett, 2006, 35 (1): 94.
- [31] Li X H, Cao Z, Zhang Z J, et al. Appl Surf Sci, 2006, In Press.
- [32] Brazier L. Eur Plast News, 2001, 28(1): 27.

Advances in Research of Nylon Nanocomposites

LU Hui-min, LI Xiao-hong, XU Xiang-min, ZHANG Zhi-jun

(Key Lab For Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001, China)

Abstract: The preparation methods, properties and development progress in recent years of nylon-based nanocomposites materials were introduced in this paper. The reinforcing and toughening mechanisms of nanocomposites were discussed mainly from the influences of nanoparticles on the crystallization behaviors of composites materials as well as the interfacial interaction between nanoparticles and nylons. In addition, the application prospect of nylon-based nanocomposites was also reviewed.

Key words: Nylon; Nanocomposites; Property; Reinforcing; Toughening

(上接第 30 页)

Applications of Microwave Irradiation to Chitosan Polymer Materials

HU Zhang^{1, 2}, ZHONG Jie-ping¹, LI Si-dong¹, ZHANG Chao-hua³

(1. College of Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China;

2. School of Pharmaceutical Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310031, China;

3. College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract: In this paper, the principles and characters of microwave which assisted organic reactions were introduced. And the applications of microwave irradiation to chitosan polymer materials were reviewed.

Key words: Microwave irradiation; Organic reaction; Chitosan