

基于双分子亲核取代反应海藻酸苄酯 衍生物的制备与性能

冯美西^{1,2}, 陈秀琼², 林良泉², 胡继森², 颜慧琼^{1,2*}, 林强^{1,2*}

(1. 海南师范大学 热带药用植物化学教育部重点实验室, 海南 海口 571158; 2. 海南省水环境污染治理与资源化重点实验室, 海南 海口 571158)

摘要: 以溴化苄(BnBr)为疏水改性剂, 采用双分子亲核取代反应(SN₂)制备了海藻酸苄酯衍生物(BAD)。通过 FTIR、¹HNMR、TGA、UV-Vis、GPC、DLS 和 Zeta 电位分析表征了 BAD 的结构和性能。结果表明: 所得产物取代度接近于溴化苄与糖醛酸的投料比, 说明 SN₂ 反应活性高、取代度大。改性后, BAD 相对分子质量(M_w)由 91544 降低至 79819。在水热驱动作用下 BAD 形成的胶束聚集体水动力学粒径(d_H)为 423.4 nm, Zeta 电位值为 -36.4 mV。并且随 pH 的增大, 其 Zeta 电位有不断降低的趋势, 而 d_H 先升高后降低。随离子强度的增大, d_H 和 Zeta 电位都出现先升高后降低的趋势, 因此, BAD 有一定的胶体界面活性。

关键词: 双分子亲核取代反应; 海藻酸苄酯衍生物; 取代度; 胶体界面活性; 功能材料

中图分类号: TQ 453.292 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)11-1871-07

Preparation and Performances of a Benzyl Alginate Derivative via a Bimolecular Nucleophilic Substitution Reaction

FENG Mei-xi^{1,2}, CHEN Xiu-qiong², LIN Liang-quan², HU Ji-sen²,
YAN Hui-qiong^{1,2*}, LIN Qiang^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry of Ministry of Education, Hainan Normal University, Haikou 571158, Hainan, China; 2. Key Laboratory of Water Pollution Treatment and Resource Reuse of Hainan Province, Haikou 571158, Hainan, China)

Abstract: Benzyl alginate derivative (BAD) was prepared by a bimolecular nucleophilic substitution reaction (SN₂) using benzyl bromide (BnBr) as hydrophobic modifier. Its structure and performances were characterized by FTIR, ¹HNMR, TGA, UV-Vis, GPC, DLS and Zeta potential. Experimental results showed that the degree of substitution of the obtained product was close to the molar ratio of benzyl bromide to uronic acid, indicating that the activity of SN₂ reaction was high and the degree of substitution of BAD was large. After modification, the molecular weight (M_w) of BAD decreased from 91544 to 79819. BAD could form micellar aggregates under hydrothermal driving forces. The hydrodynamic diameter (d_H) and Zeta potential value of BAD micelles were 423.4 nm and -36.4 mV, respectively. Furthermore, with the increase of pH, the Zeta potential tended to decrease, while the d_H initially increased and then decreased. Meanwhile, when the ionic strength increased, both d_H and Zeta potential showed a tendency to increase first and then decrease. Therefore, BAD exhibited certain colloidal and interfacial activity.

Key words: bimolecular nucleophilic substitution reaction; benzyl alginate derivative; degree of substitution; colloidal and interfacial activity; functional materials

Foundation items: Natural Science Foundation of Hainan Province (218QN233); National Natural Science Foundation of China (21566009)

收稿日期: 2018-03-23; 定用日期: 2018-05-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180207

基金项目: 海南省自然科学基金项目(218QN233); 国家自然科学基金项目(21566009)

作者简介: 冯美西(1991—), 女, 硕士研究生。联系人: 颜慧琼(1986—), 讲师, 博士, E-mail: yanhqedu@163.com; 林强(1962—), 教授, 博士生导师, 电话: 0898-65884995, E-mail: linqianggroup@163.com。

海藻酸盐是从褐藻中提取的杂多糖^[1], 由 β -D-甘露糖醛酸 (M 段) 和 α -L-古洛糖醛酸 (G 段) 两种结构单元以 GG、GM、MG、MM 4 种方式通过 α -1,4 糖苷键连接形成的一种无规则线性天然多糖高分子聚合物^[2]。由于原料海藻酸盐具有来源广、可再生、无毒、可降解且生物相容性好等优点, 近几年, 其两亲性衍生物成为生物医学领域的研究热点^[3]。

海藻酸盐本身具有亲水性极强、机械强度大、降解不受控制^[4-5]等问题, 这些缺点严重限制其实际应用^[6]。很多研究认为, 化学改性是一种行之有效的方法。由于其分子链上含有大量可被修饰的羟基和羧基基团, 通过化学偶联方法能够将疏水侧基接枝到其主链上, 实现其性能的改变。Pawar^[7]等综述了通过乙酰化、磷酸化、硫酸化、氧化、酯化和酰胺化反应对海藻酸糖醛酸单体上的羟基 (C-2 和 C-3) 或羧基 (C-6) 进行化学修饰。Schweiger^[8]等研究了在酸催化作用下通过乙酰化合成海藻酸衍生物; Coleman^[9]等采用磷酸化方法合成海藻酸衍生物; Huang^[10]等使用氯磺酸在甲酰胺溶剂中硫酸化海藻酸盐; Gomez^[11]等用高碘酸盐氧化合成海藻酸衍生物; Yang^[12]等使用 *N,N'*-二环己基碳化二亚胺 (DCC) 作催化剂酯化合成海藻酸衍生物; Vallée^[13]等借助碘化 2-氯-1-甲基吡啶鎓 (CMPI) 酰胺化合成海藻酸衍生物。上述改性反应的实现都需要相应催化剂来活化海藻酸盐分子链上的羟基或羧基基团。Yan^[14]等用 Ugi 反应合成海藻酸衍生物, 反应过程可能伴随有副产物生成。由于改性反应一般选择性地发生在 M 嵌段上而且海藻酸盐分子链呈现高度伸展的刚性结构, 因此海藻酸盐的改性普遍取代度不高^[15]。

尽管前人已提出通过 SN2 反应改性海藻酸盐的方法^[7], 但是对于所制备衍生物的特征, 尤其对其胶体性能的研究, 目前报道甚少。基于此, 为了改善海藻酸盐的亲水性, 拓宽其应用范围, 本文以溴化苄 (BnBr) 为疏水改性剂, 采用双分子亲核取代反应 (SN2) 制备海藻酸苄酯衍生物 (BAD), 不需要催化剂, 反应活性高, 且无选择性。反应的原理

是将海藻酸盐转化为海藻酸四丁基铵盐 (TBA-Alginate) 后, 在含有四丁基氟化铵水合物 (TBAF) 的 DMSO 或 DMF 溶剂中, 形成均相溶液, 以便于其与亲核试剂发生双分子亲核取代反应^[15]。此外, 通过 FTIR、¹HNMR、热重分析 (TGA)、紫外光谱 (UV-Vis)、凝胶色谱 (GPC)、激光粒度 and Zeta 电位分析表征了 BAD 的结构和性能。通过对比不同 pH 和离子强度条件下的粒径和 Zeta 电位, 考察了 BAD 水溶液的胶体界面活性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

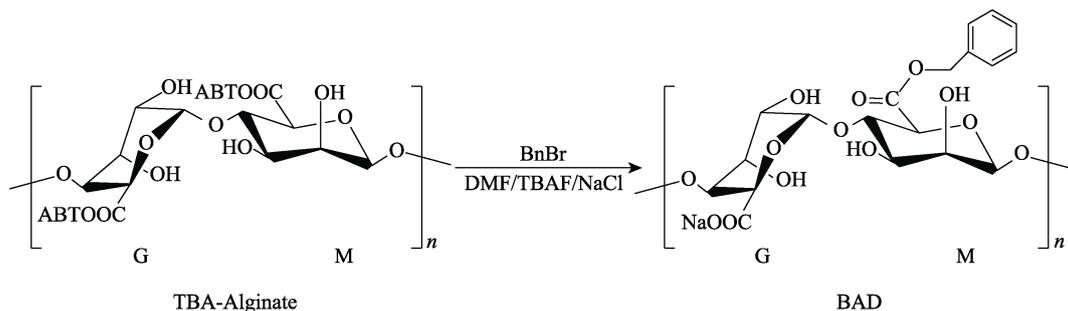
海藻酸 [化学纯, 采用氢氧化钠中和为海藻酸钠后, 其质均分子量 $M_w=91544$, 聚合度 (DP) 约为 462]、四丁基氢氧化铵溶液 (TBAOH, 质量分数为 25%)、四丁基氟化铵水合物 (TBAF, 分析纯)、溴化苄 (BnBr, 分析纯)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, 分析纯), 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 盐酸 (质量分数为 36%~38%)、无水乙醇、NaOH, 分析纯, 广州化学试剂厂。实验中溶剂所用水为二次蒸馏水。

Nicolet-6700 型傅里叶红外光谱仪, 美国 Thermo Scientific 公司; 400 MHz 核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司; FE20 型 pH 计, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司; Zetasizer Nano S90 型激光粒度和 Zeta 电位分析仪, 英国 Malvern 公司; UV-2700 型紫外-可见分光光度计, 日本 Shimadzu 公司; 449F3 型热重分析仪, 德国 Netzsch 公司; Waters 515 凝胶色谱仪, 美国 Waters 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 海藻酸苄酯衍生物的制备

海藻酸盐的单体结构单元 M 段或 G 段均为糖醛酸, 只是结构不同。海藻酸苄酯衍生物 (BAD) 通过海藻酸四丁基铵盐和溴化苄 (BnBr) 的双分子取代反应 (SN2) 合成^[15-16], 每个糖醛酸单体上只有一个羧基基团参与反应 (单取代反应), 其结构和反应式如下所示:



该反应过程中涉及的海藻酸四丁基铵盐 (TBA-Alginate) 由原料海藻酸与 TBAOH 通过中和反应制得, 其具体实验步骤如下:

在磁力搅拌下, 将 4.0 g (22.73 mmol) 海藻酸原料分散在 100 mL 水中。逐滴滴入 TBAOH 水溶液 26 mL 直至聚合物完全溶解, 保持其 pH=7~10。采用布氏漏斗过滤该溶液以除去不溶性的颗粒杂质。然后将此溶液装入截留分子量为 3500 的透析袋中, 于二次蒸馏水中透析 3 d 以除去未反应的小分子物质, 进而冷冻干燥得到淡黄色的 TBA-Alginate 4.96 g, 其收率为 52.3%。同时以氢氧化钠中和海藻酸制备的海藻酸钠作为实验参照组。

随后, 将 1.2 g (2.59 mmol) 干燥的 TBA-Alginate 加入到 80 mL 事先溶解 0.8 g (3.06 mmol) TBAF 的 DMF 中, 在机械搅拌作用下使其充分溶解, 直至得到均相透明溶液。将 0.15 mL (1.30 mmol) 溴化苄滴加到上述均相溶液中, 于室温下持续搅拌反应 24 h。反应结束后, 向反应液中加入 40 mL 浓度为 2.5 mol/L 的 NaCl 水溶液, 继续搅拌 2 h, 以置换 TBA-Alginate 糖醛酸单体上未参加反应的 TBA⁺。最后向所得反应液中加入 5 倍体积乙酸乙酯沉淀反应产物, 产物经离心、醇洗、再离心后转入截留分子量为 3500 的透析袋中, 于二次蒸馏水中透析 3 d 以除去残留的小分子杂质。透析后的溶液, 再经冷冻干燥即得到纯净的 BAD [$n(\text{溴化苄})/n(\text{糖醛酸})=0.5$], 其收率为 88.2%。

1.2.2 TBA-Alginate 与 BAD 的表征

TBA-Alginate 和产物 BAD 的官能团和分子结构分别通过红外和核磁进行确定。聚合物与 KBr 混合研磨, 压片后, 采用红外光谱仪对其基团结构进行了表征。然后以重水 (D₂O) 为溶剂溶解聚合物于 5 mm 核磁管中, 测定其 ¹H NMR 谱图, 以确定其分子结构。同时, 对产物 BAD 和海藻酸钠分别通过热重 (TGA)、紫外 (UV-Vis)、凝胶色谱 (GPC) 进行性能表征。分别称取 10 mg 左右原料海藻酸转化的海藻酸钠和 BAD 于专用坩埚中, 在 N₂ 保护下, 以升温速度为 20 °C/min, 测定范围 30~800 °C, 通过热分解测定其热稳定性能。并配制 1.0 g/L 的海藻酸钠和 BAD 溶液, 分别移取约 2.5 mL 溶液在 280~700 nm 范围内测定紫外吸收峰。另外, 以流动相为 0.1 mol/L 叠氮化钠维持在 0.7 mL/min, 样品质量浓度 2~3 g/L, 用凝胶渗透色谱法测定海藻酸钠和 BAD 的分子量。最后, 通过皂化反应, 再用 HCl 返滴定的方法计算 BAD 的取代度。另外, 在 60 °C 条件下配制 1.0 g/L BAD [$n(\text{溴化苄})/n(\text{糖醛酸})=0.5$] 胶束溶液, 在不同 pH 和不同离子强度下, 采用激光粒度仪和 Zeta 电位分析仪分别测定 BAD 胶束溶液

的水动力学粒径 (d_H) 和 Zeta 电位。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱和核磁共振氢谱分析

TBA-Alginate、产物 BAD 和海藻酸钠的红外光谱见图 1。

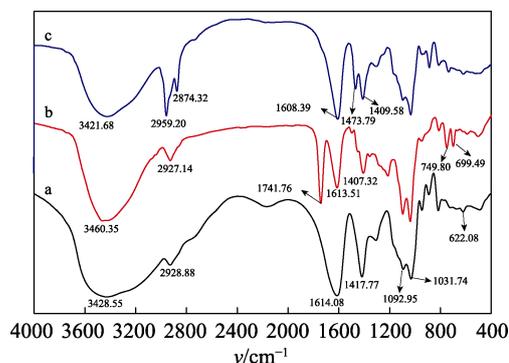


图 1 海藻酸钠 (a)、BAD (b) 和 TBA-Alginate (c) 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of (a) sodium alginate, (b) BAD and (c) TBA-Alginate

从图 1 中可以看出, 曲线 a~c 在 4000~3000 cm⁻¹ 处出现的大宽峰归属于原料—OH 的伸缩振动吸收峰, TBA-Alginate 的峰形变尖, 可能 TBA⁺破坏了海藻酸钠的分子内氢键。在图 1a 中出现 2928.88、1092.95 和 1031.74 cm⁻¹ 处的峰分别为糖醛酸骨架上的 C—H 和 C—O—C 的伸缩振动吸收峰。1614.08 和 622.08 cm⁻¹ 处出现的峰是由—COO⁻的不对称振动产生的, 而 1417.77 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于—COO⁻的对称伸缩振动吸收峰^[17]。TBA-Alginate 相比海藻酸钠, 除了部分峰形出现了一定程度的削弱和偏移, 2959.20 cm⁻¹ 明显增强, 2874.32 和 1473.79 cm⁻¹ 出现了新的吸收峰 (图 1c), 2959.20 cm⁻¹ 为 TBA⁺上甲基的伸缩振动吸收峰, 2874.32 cm⁻¹ 为 TBA⁺亚甲基的伸缩振动吸收峰, 1473.79 cm⁻¹ 为饱和 C—H 弯曲振动吸收峰, 说明 TBA⁺与糖醛酸骨架发生反应, 通过离子键作用力相结合。产物 BAD 的—OH 的伸缩振动吸收峰也变尖, 说明疏水基团的接枝破坏了海藻酸钠的分子内氢键^[17-19]。经接枝改性后, 相比海藻酸钠, BAD 除了部分峰形也出现了一定程度的削弱和偏移外, 在 1741.76 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰 (图 1b), 它归属为 SN2 反应过程中产生的酯基吸收峰, 而且在 749.80 和 699.49 cm⁻¹ 处也出现了新的吸收峰, 它们为苄基上苯环的弯曲振动吸收峰, 另外, 苯环在 3200~3000 cm⁻¹ 之间的伸缩振动吸收峰与样品在此处的羟基伸缩振动吸收峰重合。该结果表明苄基经 SN2 反应成功地接枝到海藻酸盐主链上。

对海藻酸钠、TBA-Alginate 与 BAD 进行 ¹HNMR 测试, 结果见图 2。

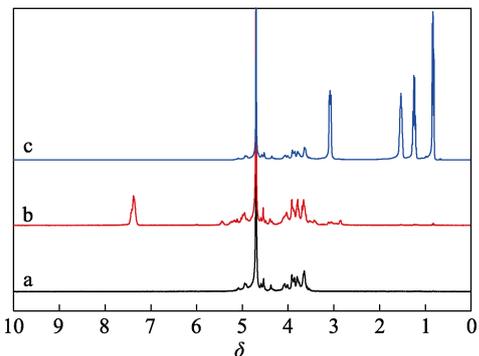


图 2 海藻酸钠 (a)、BAD (b) 和 TBA-Alginate (c) 的核磁共振氢谱图
Fig. 2 ¹HNMR spectra of sodium alginate(a), BAD(b) and TBA-Alginate(c)

由图 2 可以看出, 三者化学位移在 δ : 5.2~3.5 之间均出现了类似的信号峰, 它们归属于海藻酸盐主链上的质子信号峰^[14, 20]。相比于海藻酸钠, TBA-Alginate 在 δ : 3.10~3.06、1.47~1.65、1.27~1.20、0.85~0.81 处出现了新的质子信号峰 (图 2c), 它们归属为 TBA⁺亚甲基和甲基的质子信号峰, 该结果进一步证明 TBA⁺与糖醛酸骨架通过离子键作用力相结合。与海藻酸钠相比, BAD 化学位移在 7.35 和 5.45 处出现了新的质子信号峰 (图 2b), 它们分别归属为接枝到海藻酸主链上的苄基的苯环质子信号峰和苄基的亚甲基质子信号峰。该结果进一步证明苄基经 SN2 反应成功地接枝到海藻酸盐主链上。

2.2 紫外、热重和 GPC 分析

热重分析是表征聚合物材料热稳定性最有效的方法^[21]。原料海藻酸转化的海藻酸钠、BAD 的热重、微分热分析见图 3。

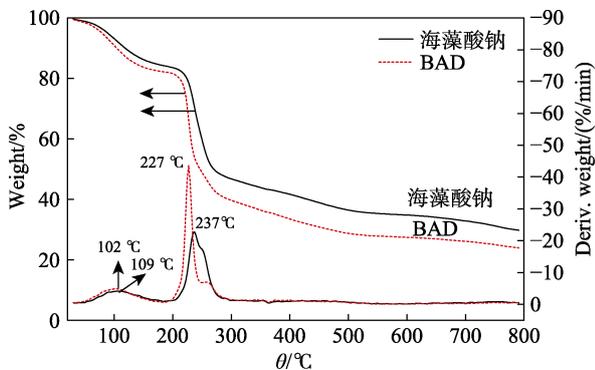


图 3 海藻酸钠、BAD 的 TGA 和 DTG 谱图
Fig. 3 TGA and DTG curves of sodium alginate and BAD

从图 3 可看出, 在 800 °C 时, 海藻酸钠和 BAD 的失重率分别为 70% 和 76%。它们归因于支架材料中物理吸附水和结合水的脱除以及聚合物分子自身

的热裂解^[22]。聚合物的主要失重过程可以从其 DTG 曲线看出。海藻酸钠和 BAD 均呈现两个主要的失重阶段, 它们分别在 90~120 °C 和 220~250 °C 之间。在低温段出现的失重主要是由聚合物材料物理吸附水的脱除造成的。而在 220~250 °C 之间时, 聚合物开始发生热裂解, 分子链断裂, 逐步裂解为 CO, CO₂ 和 H₂O, 从而造成其重量的快速下降^[23]。但是海藻酸钠和 BAD 的初始裂解温度分别为 237 和 227 °C, 两者的不同, 展现其热稳定性的差异。相比海藻酸钠, BAD 接枝苄基后, 热稳定性下降, 保留率降低, 由于在改性过程中, 苄基与海藻酸盐的羧基形成酯, 破坏了分子内氢键, 造成其初始裂解稳定降低。

原料海藻酸转化的海藻酸钠和 BAD 的紫外 (UV-Vis) 谱图见图 4。从图 4 可看出, 海藻酸钠的紫外吸收光谱图几乎为一条直线。相比之下, BAD 在 280~350 nm 之间具有明显的紫外吸收峰, 这归因于 BAD 分子链上接枝的苄基基团。苄基上的苯环有共轭大 π 键, 能够产生紫外吸收。该结果说明了溴化苄通过双分子亲核取代反应接枝改性海藻酸盐的可行性。

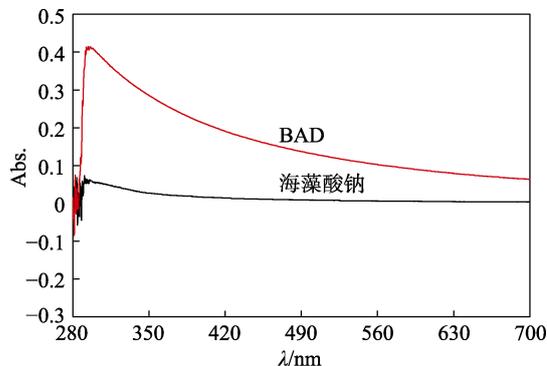


图 4 海藻酸钠和 BAD 的紫外谱图
Fig. 4 UV spectra of sodium alginate and BAD

图 5 为原料海藻酸转化的海藻酸钠和 BAD 的凝胶渗透色谱图 (GPC), 从图中可看出海藻酸钠和 BAD 的凝胶色谱图基本一致。但是通过统计计算得知, 海藻酸钠的 M_w 为 91544, M_n 为 79137, 多相分布系数 (PDI) 为 1.16, 而 BAD 的 M_w 和 M_n 分别降为 79819 和 69889 (PDI 为 1.14), 说明在 SN2 改性反应过程中, 由于苄基基团的接枝, 使海藻酸盐主链发生了一定程度的降解。

2.3 BAD 的取代度分析

通过改变溴化苄与糖醛酸物质的量比 (分别为 1.2 : 1、1 : 2 和 3 : 10), 制备不同取代度的 BAD。另外, 采用过量的 NaOH 标准溶液与 BAD 混合, 搅拌过夜, 再用标准 HCl 返滴定, 依据皂化反应过

程中消耗的 NaOH 物质的量计算 BAD 的取代度, 结果见表 1。

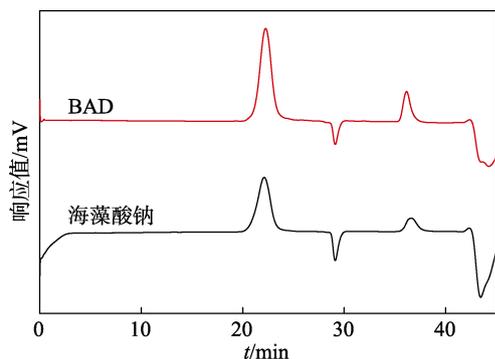


图 5 海藻酸钠和 BAD 的凝胶渗透色谱 (GPC) 谱图
Fig. 5 GPC curves of sodium alginate and BAD

表 1 不同溴化苄与糖醛酸摩尔比制备的 BAD 取代度
Table 1 Preparation of BAD by different molar ratio of benzyl bromide to uronic acid

| | n (溴化苄) / n (糖醛酸) | | |
|-------|-----------------------|-------|-------|
| | 1.2 | 0.5 | 0.3 |
| 取代度/% | 100 | 49.21 | 29.33 |

从表 1 中可看出, 当溴化苄与糖醛酸摩尔比为 1.2 时, 由于加入的溴化苄过量, 使产物 BAD 的取代度达到 100%。当溴化苄与糖醛酸摩尔比分别为 1 : 2、3 : 10 时, 取代度分别为 49.21% 和 29.33%, 几乎接近投料比, 说明此反应活性非常强。由于改性剂溴化苄存在 p - π 共轭效应, 容易进行 SN2 反应。此外, 在少量 TBAF (质量分数约 1%) 的助溶作用下, 可显著提高 TBA-Alginate 在 DMF 中的溶解性, 使它与卤代烃之间的亲核取代反应能够在均相溶液中进行。

2.4 BAD 的粒径和 Zeta 电位分析

采用 HCl 和 NaOH 溶液调节水相 pH, 制备出 pH 分别为 3.03、4.20、5.40、6.61、7.79 和 9.01 的水溶液。同样采用 NaCl 配制离子强度分别为 50、100、150、200 和 300 mmol/L 的 NaCl 水溶液。并以此不同 pH 和离子强度的水溶液作为溶剂配制浓度为 1.0 g/L 的 BAD 胶束溶液。用激光粒度和 Zeta 电位分析仪对该 BAD 胶束的水动力学粒径 (d_H) 和 Zeta 电位进行了测试。

BAD 胶束的水动力学粒径和 Zeta 电位分布图见图 6。

从图 6 可以看出, BAD [n (溴化苄)/ n (糖醛酸)=0.5] 胶束溶液的 d_H 分布在 70~600 nm 范围内, 呈双峰构型, 说明 BAD 在水热驱动作用下形成了粒径较小的胶束聚集体。而且由于 BAD 分子灵活性增强, 主链上残留的部分带负电的羧基基团展现在胶束的外表面, 使 BAD 胶束依然带有较强的负电荷^[19]。

由统计可得 BAD 胶束的平均 d_H 大小为 423.4 nm, 多相分布系数(PDI)为 0.680, Zeta 电位值为 -36.4 mV。以上结果表明, 由 SN2 反应制备的 BAD 具有一定的胶体性能。

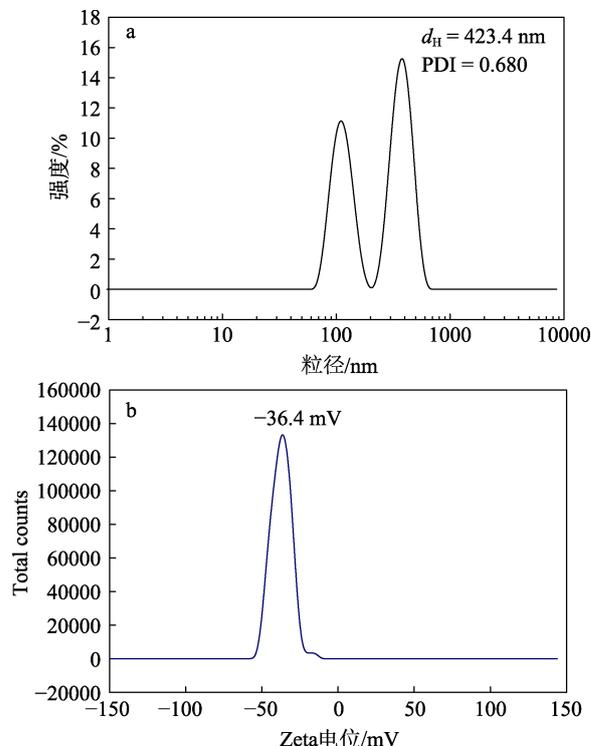


图 6 BAD 胶束的 (a) 水动力学粒径和 (b) Zeta 电位分布图

Fig. 6 (a) Hydrodynamic particle size distribution and (b) Zeta potential distribution of BAD micelles

图 7 为 BAD 胶束在不同 pH 下的 Zeta 电位和 d_H 值。

从图 7a 和 b 可以看出, BAD 随 pH 的增大, 其 Zeta 电位有降低的趋势, 由于海藻酸盐是一种 pH 敏感型高分子聚合物 (pK_a 为 3.4~3.6), 改性后的 BAD 依然存在较弱的 pH 响应性, 当水相 pH 接近 pK_a 时, 其 Zeta 电位变化较明显, 随水相 pH 增大接近中性时, Zeta 电位几乎没发生变化, 而水相 pH 为碱性时, 羧基将以阴离子 $-COO^-$ 形式存在, 其表面带电性上升, 并且 BAD 中的酯键在碱性条件下也会发生一定程度的水解, 释放出阴离子 $-COO^-$, 使其 Zeta 电位显著降低。然而, 随 pH 的增大, BAD 胶束的水动力学粒径先升高后降低, 当水相 $pH < 3.4$ 时, BAD 将收缩转化为海藻酸凝胶^[24], 分子的凝胶化造成其 d_H 最小, 随水相 pH 增大, 海藻酸盐分子向四周伸展, d_H 也随之升高, 在 $pH=5\sim6$ 达到最大值, 随后, pH 为碱性时, 羧基逐渐形成阴离子 $-COO^-$, 阻碍 BAD 形成胶束聚集体, 同时, 随着酯键发生水解, 也抑制胶束的聚集, 则 d_H 随 pH 增大而降低。

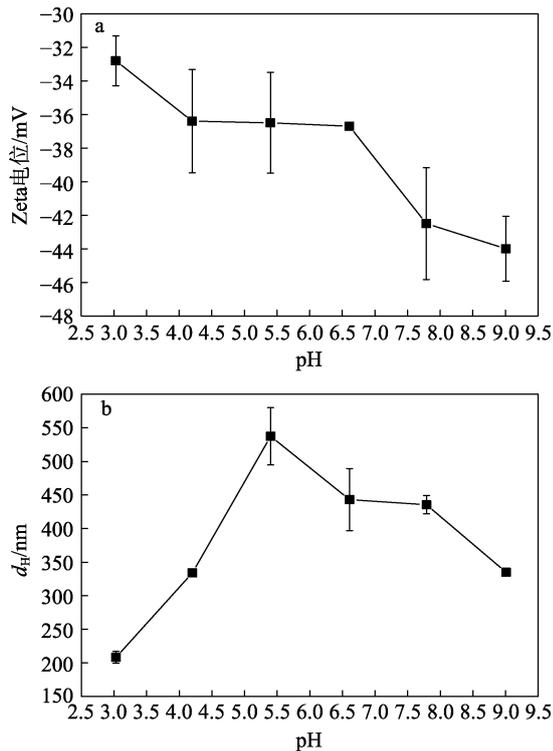


图 7 BAD 胶束在不同 pH 下的 (a) Zeta 电位和 (b) d_H 值
Fig. 7 (a) Zeta potential and (b) d_H of BAD micelles at different pH values

图 8 为 BAD 胶束在不同离子强度下的 Zeta 电位和 d_H 值。

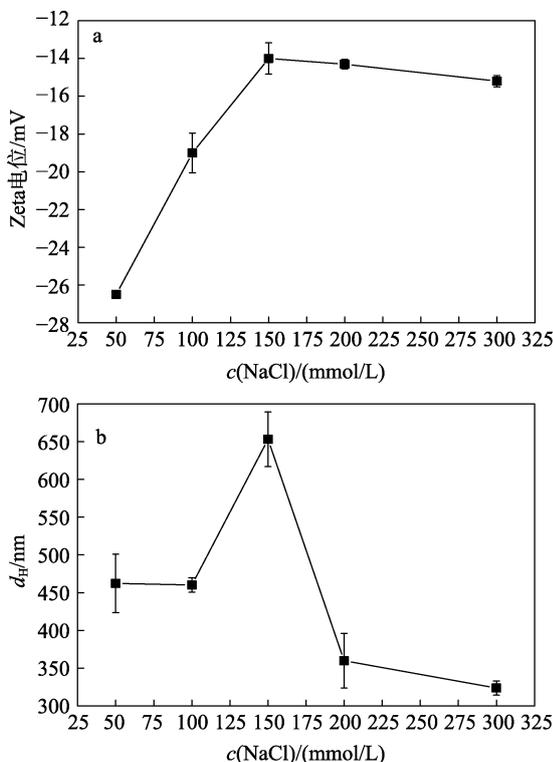


图 8 BAD 胶束在不同离子强度下的 Zeta 电位 (a) 和 d_H (b)
Fig. 8 Zeta potential (a) and d_H (b) of BAD micelles at different ionic strengths

从图 8 可以看出,随着离子强度的逐步升高,BAD 胶束的 Zeta 电位和 d_H 均表现出先升高后降低的趋势。在不同离子强度的水相中,存在离子氛效应,其诱发的静电屏蔽作用,可使带电粒子的带电性降低^[25]。在 NaCl 溶液中,反离子 Na^+ 聚集于带负电的羧基,使其 Zeta 电位值升高。且随着离子强度的增大,BAD 的 Zeta 电位值逐步升高,也引起其 d_H 逐步升高,在 NaCl 浓度为 150 mmol/L 时达到最大值。然而,当 NaCl 浓度大于 150 mmol/L 时,BAD 胶束卷曲程度增大,降低了静电屏蔽作用,随着离子强度的增大,则 Zeta 电位和 d_H 逐渐降低。从以上结果分析也体现 BAD 具有一定的胶体界面性能。

3 结论

海藻酸苜蓿酯衍生物 (BAD) 通过双分子亲核取代反应 (SN2) 成功地被合成,所得产物取代度 (49.21% 和 29.33%) 接近于反应的投料比,说明 SN2 反应活性强,产物取代度高,是一种较好改性海藻酸盐的方法。并且,BAD 在水热驱动作用下能够形成水动力学粒径 (d_H) 为 423.4 nm, Zeta 电位值为 -36.4 mV 的胶束聚集体。该胶束的 Zeta 电位和 d_H 易受不同 pH 和离子强度的影响。随 pH 的增大,其 Zeta 电位有不断降低的趋势,而 d_H 先升高后降低;但是随离子强度的增大, d_H 和 Zeta 电位都出现先升高后降低的趋势,这些现象和结果表明,BAD 具有一定的胶体界面活性,可有望应用于乳液、悬浮剂、制药、化妆品等领域。

参考文献:

- [1] Ghadban A, Albertin L, Rinaudo M, *et al.* Biohybrid glycopolymer capable of ionotropic gelation[J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(10): 3108-3119.
- [2] Yao B, Ni C, Xiong C, *et al.* Hydrophobic modification of sodium alginate and its application in drug controlled release[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2010, 33(4): 457-463.
- [3] Burckbuchler V, Kjøniksen A L, Galant C, *et al.* Rheological and structural characterization of the interactions between cyclodextrin compounds and hydrophobically modified alginate[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(6): 1871-1878.
- [4] Connick W J, Bradow J M, Wells W, *et al.* Preparation and evaluation of controlled-release formulations of 2, 6-dichlorobenzonitrile[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1984, 32(5): 1199-1205.
- [5] Pepperman A B, Kuan J C W. Slow release formulations of metribuzin based on alginate-kaolin-linseed oil[J]. *Journal of Controlled Release*, 1993, 26(1): 21-30.
- [6] Fernándezpérez M, Villafrancasánchez M, Gonzálezpradas E, *et al.* Controlled release of carbofuran from an alginate-bentonite formulation: water release kinetics and soil mobility[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(3): 938-943.
- [7] Pawar S N, Edgar K J. Alginate derivatization: a review of chemistry, properties and applications[J]. *Biomaterials*, 2012, 33(11): 3279-3305.