

魔芋葡甘聚糖 - 丙烯腈接枝共聚反应条件研究

章肇敏, 郭荣荣, 潘思轶*

(华中农业大学食品科技学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 以硝酸镧铵为引发剂, 研究了丙烯腈单体接枝到魔芋葡甘聚糖基体的反应条件, 探讨了引发剂浓度、单体浓度、反应温度、反应时间等聚合条件对接枝反应的影响。结果表明: 以魔芋葡甘聚糖为原料, 丙烯腈为单体, 通过硝酸镧铵引发制得接枝魔芋葡甘聚糖的最佳工艺为: 引发剂浓度 0.01mol/L, 单体浓度 1.6mol/L, 反应温度 50℃, 反应时间 3h。红外光谱和 X 衍射表明魔芋葡甘聚糖与丙烯腈发生了接枝共聚反应。

关键词: 魔芋葡甘聚糖; 丙烯腈; 接枝共聚

Study on Grafting Optimization between Konjac Glucomannan and Acrylonitrile

ZHANG Zhao-min, GUO Rong-rong, PAN Si-yi*

(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Optimization of concentration of initiator, reactant, temperature and time respectively on effects of grafting of acrylonitrile and konjac glucomannan (KGM) initiated by ceric ammonium nitrate were studied. The results showed that optimization conditions of grafting are: concentration of initiator 0.01mol/L, reactant concentration 1.6mol/L, temperature 50℃ and time 3h. The graft copolymerization is confirmed by IR and X-ray diffraction.

Key words konjac glucomannan(KGM); acrylonitrile graft copolymer

中图分类号: TS201

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)07-0149-03

魔芋葡甘聚糖(KGM)是资源丰富且价廉易得的高分子多糖,其主要成分是D-葡萄糖和D-甘露糖以1:1.6量比,通过 β -1,4糖苷键结合的复合多糖。魔芋葡甘聚糖在医疗、食品、纺织、化妆品等领域中应用极为广泛。将某些高分子单体接枝到天然高分子化合物骨架上,使制得的接枝高分子化合物兼备天然高分子化合物和合成高分子化合物的某些优良特性,可满足不同应用的要求。汪玉庭等以 Fe^{2+} - H_2O_2 为引发剂将丙烯腈单体接枝到交联淀粉上,制得的接枝羧基淀粉能有效的去除水体中的重金属离子^[1]。韩怀芬等以玉米淀粉为基体,合成了交联阳离子淀粉,对含 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 等的水体有较好的去除效果^[2]。彭长宏等合成了接枝羧基壳聚糖,该产物能有效的吸附 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 等^[3]。本实验研究了魔芋葡甘聚糖与丙烯腈接枝共聚反应的条件,为魔芋资源的深度开发利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

魔芋胶 湖北恩施宏业魔芋加工厂。

乙醇、硝酸镧铵、丙烯腈、NaOH、盐酸、二甲基甲酰胺,均为国产分析纯。

1.2 仪器及设备

磁力搅拌器、pH计、Nicolet-SX-170型红外光谱仪、X衍射仪。

1.3 方法

1.3.1 丙烯腈单体预处理

采用减压蒸馏法去除丙烯腈单体中的阻聚剂^[3]。

1.3.2 魔芋葡甘聚糖-丙烯腈接枝共聚反应工艺

取魔芋葡甘聚糖置于三口瓶中,加入70%的乙醇,溶胀,边搅拌边加入引发剂硝酸镧铵,通 N_2 15min后,加入一定量丙烯腈,在 N_2 保护下反应一定时间,反应结束后升温至80℃,在搅拌下滴加10% NaOH溶液,反应至产物变成棕黄色时,冷却,调pH至中性,过滤。分别用丙酮、95%乙醇洗涤,再于二甲基甲酰胺溶液中搅拌12h,重复两次,后用无水乙醇洗涤,干燥,即得接枝魔芋葡甘聚糖产物^[3-4]。

1.3.3 接枝率的测定^[5-6]

将接枝产物于烘箱中干燥至恒重,称取一定量的接

收稿日期 2006-12-31

*通讯作者

基金项目: 湖北省重大科技专项(2005AA205A03; 2006AA204A04)

作者简介: 章肇敏(1981-),男,硕士研究生,研究方向为农产品加工化学。

枝产物用 2mol/L H_2SO_4 加热回流 2h, 将接枝产物中的葡甘聚糖酸解, 至利用蒽酮反应检测不变色为止, 然后过滤, 用乙醇洗涤, 烘干称重。依以下公式计算接枝率:

$$G = \frac{M_2}{M_1} \times 100\%$$

式中, M_1 为接枝共聚物重(g); M_2 为酸解产物重(g)。

2 结果与分析

2.1 引发剂浓度对魔芋葡甘聚糖-丙烯腈接枝率的影响
保持单体用量、反应温度和反应时间一定时, 研究引发剂 Ce^{4+} 用量对接枝反应的影响, 结果见图 1。

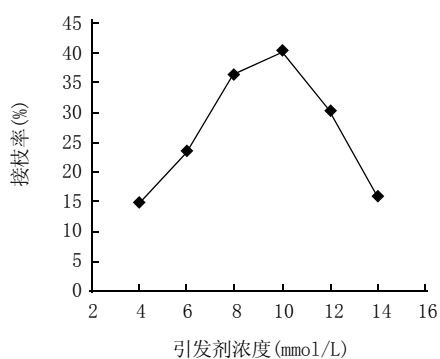


图1 引发剂浓度与接枝率的关系

Fig.1 Relationship between initiator concentration and grafting percentage

由图 1 可知, 随 Ce^{4+} 用量的增大接枝率不断增大, 达到极大值后开始减小。这主要是因为随着 Ce^{4+} 用量的增大使得反应体系内生成的自由基增多, 有利于接枝聚合反应的进行, 导致接枝率不断增大。当 Ce^{4+} 用量增大到一定程度后, 过多的 Ce^{4+} 在反应体系中会与活性链起终止反应, 不利于接枝聚合反应。因此, 引发剂最佳浓度为 0.01mol/L。

2.2 单体浓度对魔芋葡甘聚糖-丙烯腈接枝率的影响

保持引发剂浓度、反应温度、反应时间一定时, 研究丙烯腈单体用量对接枝反应的影响, 结果见图 2。

由图 2 可知, 接枝率随着单体浓度的增加而增大, 当单体浓度达到一定程度后, 接枝率逐渐趋于水平。这主要是因为单体浓度较低的情况下, 增加单体的用量, 可使每个自由基平均可引发接枝反应的单体数目增多, 同时 KGM 接枝活性链周围的可接枝单体数量增多, 因此自由基接枝单体的几率增大, 接枝率呈增大趋势。当单体浓度达到一定程度后, 每个自由基平均可引发接枝反应的单体数目极大增多, 导致与接枝共聚反应竞争的均聚反应几率增加, 同时 KGM 接枝活性链

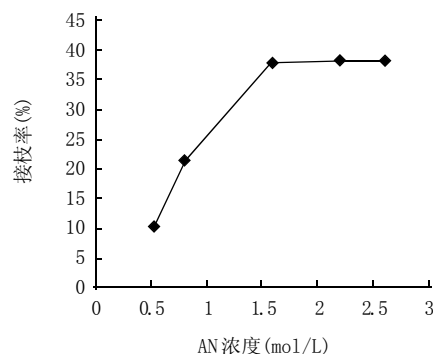


图2 丙烯腈浓度与接枝率的关系

Fig.2 Relationship between AN concentration and grafting percentage

周围的可接枝单体数量达到饱和, 因此接枝率基本维持不变。因此, 反应最佳单体浓度为 1.6mol/L。

2.3 反应温度对魔芋葡甘聚糖-丙烯腈接枝率的影响

保持单体用量、引发剂浓度、反应时间一定时, 研究接枝反应的温度对接枝反应的影响, 结果见图 3。

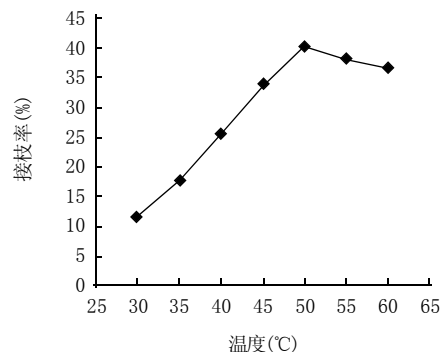


图3 反应温度与接枝率的关系

Fig.3 Relationship between reaction temperature and grafting percentage

由图 3 可知, 接枝率随反应温度升高而增大, 当高于一定反应温度后, 接枝率呈下降趋势。这主要是由于提高反应温度分子运动加快, 引发剂分解速率增大, 引发产生自由基的速率增大, 链引发和链增长反应速度加快, 同时 KGM 分子链可通过转动和位移调整构象提高其分子链的活性, 所以接枝率增大。而当反应温度升高到一定程度后, 均聚反应以及链终止反应的速率和几率增大, 同时由于丙烯腈单体沸点较低, 在不断通 N_2 的条件下, 温度升高会加速丙烯腈单体的挥发, 致使接枝率下降。因此, 最佳反应温度为 50 °C。

2.4 反应时间对魔芋葡甘聚糖-丙烯腈接枝率的影响

保持单体用量、引发剂浓度、反应时间一定时, 研究接枝反应的温度对接枝反应的影响, 结果见图 4。

由图 4 可知, 当反应时间小于 3h 时, 接枝率随反应时间延长而增大, 这是由于反应开始时反应体系里反

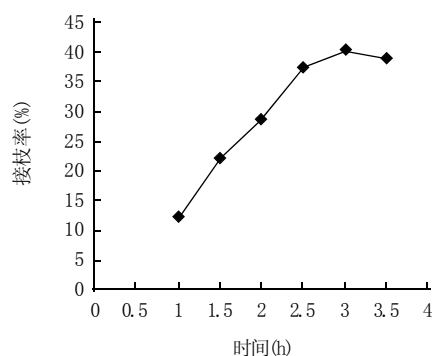


图4 反应时间与接枝率的关系

Fig.4 Relationship between reaction time and grafting percentage

应物浓度较大, 反应速率较快, 随着反应不断进行接枝率不断增大。当反应进行到一定程度后, 反应体系中单体浓度、引发剂量减少, KGM 分子链接枝单体达到一定程度, 接枝活性位点减少, 接枝率不再增加。继续延长反应时间, 可能引起接枝共聚物降解反应的加速, 从而导致接枝率略有下降。因此, 最佳反应时间为 3 h。

2.5 魔芋葡甘聚糖-丙烯腈接枝产物结构表征

2.5.1 红外光谱分析(FT-IR) [7-8]

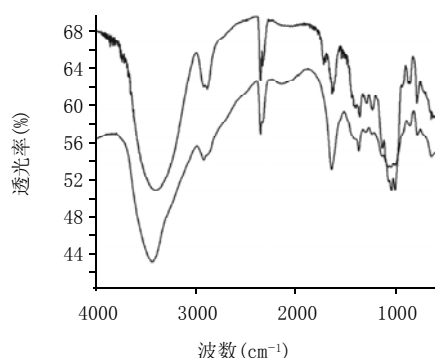


图5 KGM 和 KGM-AN 的红外图谱

Fig.5 FT-IR spectrum of konjac glucomannan and polymer (grafting konjac)

图 5 为接枝前后魔芋葡甘聚糖的红外图谱。从图中可看到, 改性前后在 $3360\sim3450\text{cm}^{-1}$ 处有多糖-OH 特征缔合峰, 2850cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动吸收峰, 876cm^{-1} 和 811cm^{-1} 表征的是 β -D 糖苷键构型吸收峰以及吡喃环振动吸收峰, 这些表明接枝共聚反应前后 KGM 的主链一级结构没有改变。在 1704cm^{-1} 有明显羰基伸缩振动峰, 1569cm^{-1} 和 1470cm^{-1} 附近为羧酸盐的特征吸收峰, 这是 KGM 与丙烯腈接枝共聚, 经皂化水解后 $-\text{CN}$ 基团转化为 $-\text{COONa}$ 基团的结果。这些表明魔芋葡甘聚糖与丙烯腈发生了接枝共聚反应。

2.5.2 X 射线衍射分析(XRD)

由图 6 可知, 接枝前后魔芋葡甘聚糖的衍射峰峰强

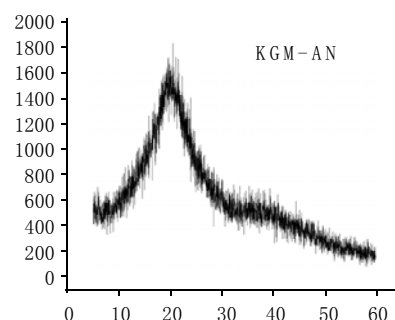
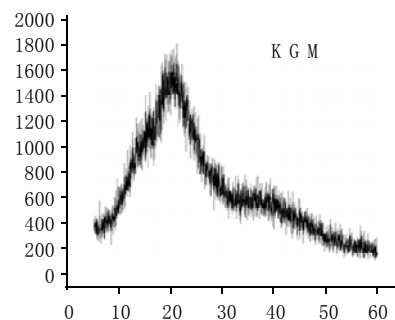


图6 KGM 和 KGM-AN 的 X-衍射图谱

Fig.6 X-ray spectra of konjac glucomannan and polymer(grafting Konjac)

只是有略微的降低, 表明结晶区减少, 但接枝前后魔芋葡甘聚糖的晶型结构没有发生大的变化, 这与红外分析结果相一致: 接枝前后魔芋葡甘聚糖的主链一级结构没有发生变化。

3 结 论

以魔芋葡甘聚糖为原料, 丙烯腈为单体, 通过硝酸铈铵引发制得接枝魔芋葡甘聚糖的最佳工艺为: 引发剂浓度 0.01mol/L , 单体浓度 1.6mol/L , 反应温度 50°C , 反应时间 3 h。

参考文献:

- [1] 汪玉庭, 程格. 接枝羧基淀粉去除水体中重金属离子的研究[J]. 环境污染与防治, 1996, 18(2): 16-18.
- [2] 韩怀芬, 陈小娟, 金漫彤. 交联阳离子淀粉的合成及其对重金属离子的吸附[J]. 化工环保, 2005, 25(3): 325-237.
- [3] 彭长宏, 汪玉庭, 程格, 等. 接枝羧基壳聚糖的合成及其对重金属离子的吸附性能[J]. 环境科学, 1998, 19(2): 29-33.
- [4] 余若海, 谢笔钧. 魔芋葡甘聚糖-丙烯腈接枝共聚反应的研究[J]. 天然产物研究与开发, 1990, 2(2): 46-49.
- [5] 邓霄, 潘思铁, 林若泰. 辐照法魔芋葡甘聚糖丙烯酸接枝共聚反应条件研究[J]. 食品科学, 2005, 26(8): 226.
- [6] 田大昕. KMnO_4 引发魔芋粉-丙烯腈的接枝共聚反应[J]. 合成化学, 2003(11): 327-330.
- [7] OHYA Y, IHARA K, MURATA J. Preparation and biological properties of dicarboxy-glucomannan[J]. Carbohydrate Polymer, 1994, 25: 123-130.
- [8] 王宗明, 何欣翔, 孙殿卿. 实用红外光谱学[M]. 北京: 石油工业出版社, 1990: 437-438.