

用 AFM 分析魔芋辐照接枝聚合物的构效关系

耿胜荣, 李 新, 廖 涛, 陈明利, 林若泰, 夏和舟, 熊光权*

(湖北省农业科学院 农产品加工与核农技术研究所, 湖北 武汉 430064)

摘要:研究了魔芋粉、魔芋辐照接枝聚合物及聚合物的再生产物的吸水特性,并对三者的三维表面形貌进行了原子力显微镜分析,以探索吸水性能与结构改变的相关关系。研究结果表明,改性后魔芋吸水倍数、速度和保水率随颗粒的细化和吸收液离子浓度的下降而上升,保水率还随环境温度的上升和胶体水分缓释时间的延长而下降。改性魔芋蒸馏水和自来水最大吸收倍数分别达 887 和 273;最快吸收速度分别为 64.7 和 $27.6 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;充分吸胀蒸馏水和自来水后胶体 24 h 最大保水率分别达 92% 和 84%。AFM 分析表明,魔芋与丙烯酸接枝后,形成了更多的亲水键,吸水倍数剧增,魔芋聚合物吸水后再生过程中,晶体发生了重排,三维网状结构向亲水性方面倾斜,吸水倍数较其本身进一步提高,吸水倍数最大达 360。

关键词:魔芋葡甘聚糖;辐照;聚合物;吸水倍数;AFM 分析

中图分类号:TL99

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2010)08-1019-06

AFM Analysis of Copolymer From Konjac With Acrylic Acid by γ Irradiation

GENG Sheng-rong, LI Xin, LIAO Tao, CHEN Ming-li, LIN Ruo-tai,
XIA He-zhou, XIONG Guang-quan*

(*Institute for Farm Products Processing and Nuclear-Agricultural Technology,
Hubei Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430064, China*)

Abstract: The water absorption property and atomic force microscopy (AFM) analysis were studied to discover the relativity of water absorption and construction of original konjac powder, grafted copolymer and regenerator. The results show that the water absorption, speed and reserving percent of the grafted copolymer are affected by the size, the liquid ion concentration, the ambient temperature and water reserving time of the gel. At room temperature, the largest water absorption, water absorption speed and water reserving percent of grafted copolymer are 887 times, $64.7 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ and 92% in distilled water and 273 times, $27.6 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ and 84% in tap water respec-

收稿日期:2009-08-03;修回日期:2009-11-04

基金项目:湖北省重大科技攻关资助项目(2002AA205A);湖北省农业科技创新中心资助项目;农业科学院青年科技人员自立项目(200602);农业部核农学重点开放实验室开放基金资助项目(KYJD09017)

作者简介:耿胜荣(1979—),女,湖北红安人,助理研究员,硕士,从事农产品辐照加工与改性研究

* 通信作者:熊光权(1965—),男,四川重庆人,副研究员,电话:027-87389305, E-mail: xionguangquan@163.com

tively. The AFM images of grafted copolymer indicate that konjac grafts acrylic acid and then hydrophilic structure comes into being. During the course of regeneration the three dimensional structure of the copolymer was changed to more regularly. So the water absorption of copolymer is higher than that of konjac, and the water absorption of regenerator is 360 times, higher than that of copolymer.

Key words: konjac glucomannan; irradiation; copolymer; water absorption; atomic force microscopy

魔芋,又名鬼芋头、蛇芋、麻杆子,主要成分为葡甘聚糖(KGM),其他还含有淀粉、蛋白质、粗纤维和各种氨基酸等^[1-3]。在鲜芋块茎中KGM含量为8%~12%,经粗、精加工后即可制备含KGM高达90%的魔芋胶^[4]。由于KGM分子包含许多醇羟基、乙酰基和铵盐等,这些活性基团可通过脱乙酰、酯化、交联、氧化和接枝共聚的手段改性KGM,使其特性更适合生产和生活的各种需要^[5-8]。目前研究较热的是化学改性KGM制备吸水材料,吸水倍数为230~750^[9-10],化学改性材料在制备过程中常用重金属作为引发和交联剂,这无形中给环境和人身安全带来威胁,人们又寻求新的更为环保的物理改性手段,用辐照技术进行魔芋接枝聚合物的制备已有相关研究^[11-13],但对改性后材料吸水特性变化与结构的关系研究尚未见报道。本工作对前期研制的魔芋辐照接枝聚合物的吸水特性进行研究,并用原子力显微镜对接枝前后及再生后的样品结构进行三维形貌表征,初步探索其吸水能力和原因,以为实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

魔芋粉,KGM含量60%以上,湖北恩施宏业魔芋有限公司生产;⁶⁰Co γ 辐照源,湖北省辐照实验中心,活度 1.11×10^{16} Bq; Nano-R2TM型原子力显微镜,美国加州斯塔克来拉和平纳米技术公司生产。

1.2 方法

1) 魔芋粉丙烯酸辐照接枝聚合物的制备

一定比例的魔芋粉、丙烯酸和NaOH溶液三者 in 加热、搅拌的条件下充分混合溶胀后,将胶体转移至真空袋内,充氮气,封口。用⁶⁰Co γ 射线动态辐照,剂量为4.0 kGy。辐照后的胶

体用蒸馏水冲洗1次,烘箱中烘干至脆,粉碎过筛成20~120目颗粒,待用。

2) 聚合物的再生物制备

为研究接枝聚合物的反复吸水能力,称取目数为20~120的样品各3g,分别充分吸水溶胀后,将各样品溶胀胶体50℃鼓风烘干至恒重,烘干后形成的薄片状样品即为再生物。

3) 聚合物吸水特性研究

精确称取20~120目聚合物样品各1g,分别加入装有1000 mL自来水的烧杯中,静置约2h,用双层脱脂纱布过滤,将多余的水分滤干后,称量各样品吸胀形成的胶体质量。3次重复平均值记为吸水倍数。蒸馏水测定方法同前。

精确称取20目和120目接枝聚合物各1g,分别加入装有1000 mL自来水的两个烧杯中,聚合物吸水溶胀,每10 min测定溶胀胶体增加的质量,除以10即为该段时间的平均速度。120目接枝物蒸馏水吸水速度测定方法同前。

称取20~120目颗粒各1g,充分吸收自来水后,滤去多余水分,将胶体分别装入各自双层纱布袋内,称重。袋子常温放置24 h和96 h后,测定并记录袋重。某时刻袋重与原始重的比值即为该时间段的保水率。为研究温度对保水率的影响,将20目颗粒分别在30~80℃吸胀,并在同样温度下放置胶体,每3 h记录胶体质量。具体方法同前。

吸水特性的测定除明确特定温度外,其他均在室温28℃下进行。

4) 三者吸水倍数比较

测定方法同上。

5) AFM分析

为研究魔芋粉、接枝聚合物和再生物吸水差异的原因,将三者进行AFM分析。

精确称取魔芋粉、接枝聚合物和再生物各1g,分别加入到装有500 g去离子水的烧杯

中溶胀。魔芋粉水混合液含有不溶颗粒,用力搅拌混合液 10 min 后,静置 5 min,待不溶颗粒沉淀后,取上清液待用。其它两个样品溶胀过夜后均形成胶体状混合物,用玻棒用力搅拌,使混合物均匀,待用。分别吸取 20 μL 的上清液和两个胶液样品,滴在各自新剥离的云母片(面积 1.0 cm \times 1.0 cm)上,自然晾干,待用。样品准备应无任何污染,保证扫描的准确和探针的洁净。

采用美国加州圣塔克拉和平纳米技术公司生产的 Nano-R2TM 型原子力显微镜对样品表面形貌进行扫描。探针悬臂的工作模式采用敲击式,探针型号为 NSC 11/no Al(美国俄勒冈州,力常数 48 N \cdot m $^{-1}$),探针的振动频率 330 kHz,扫描速率范围 0.5~2.0 Hz。所有样品测定在常温状态下进行。

2 结果与分析

2.1 接枝聚合物吸水特性研究

接枝聚合物在蒸馏水和自来水中吸水倍数

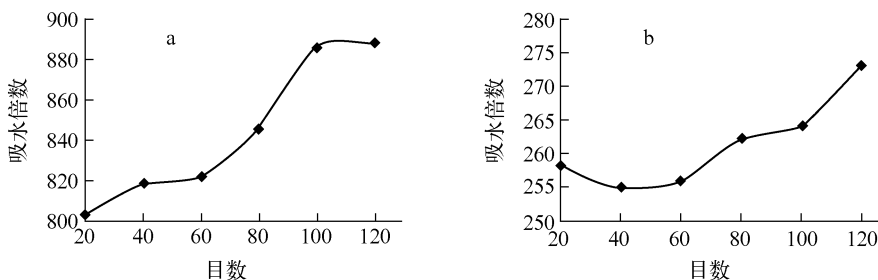


图1 魔芋接枝物在蒸馏水(a)和自来水(b)中的吸水倍数

Fig. 1 Water absorption of distilled water (a) and tap water (b) of copolymer

图2示出120目和20目颗粒接枝聚合物吸收蒸馏水和自来水速度。从第1个10 min到第2个10 min,120目吸收蒸馏水平均速度由64.7 g/min迅速下降到7.15 g/min。此后逐渐下降,至1 h时为2.3 g/min。120目自来水吸收速度曲线与120目蒸馏水吸收曲线相似,但起点速度为27.6 g/min,仅为蒸馏水的42.6%,1 h时速度为0。20目大颗粒的吸水规律与120目小颗粒的不同,从起点至终点吸水速度缓慢下降,起点速度仅为10 g/min,为120目颗粒该处速度的36.2%。魔芋接枝聚合物的吸水过程是两种相反趋势的平衡过程^[15]:溶剂力图渗入高聚物内使体积膨胀;交联点引

随粒度变小说明上升趋势(图1),60目粒度以下上升趋势更明显。这是因颗粒越小,比表面积越大,吸水越多。蒸馏水中的吸水倍数最高达887.8,自来水中为273,二者差异显著。推测原因,魔芋接枝聚合物具有高分子三维网状结构,有大量羧基、羟基等亲水性官能团,形成吸水动力^[14]。吸水前,高分子网状结构是固态网束,未电离成离子对。当遇水时,亲水官能团与水分子的水合作用使高分子网束张展,产生网络内外离子浓度差。如高分子网络结构中有一定数量的亲水离子,便会在网络结构内外产生渗透压,水分子因渗透压作用向网络结构内渗透。但是,被吸附水中含有盐时,渗透压降低,吸水能力随之降低^[15]。本试验自来水含有K $^{+}$ 、Na $^{+}$ 、H $^{+}$ 、Cl $^{-}$ 、ClO $^{-}$ 和微量金属离子,部分离子参与作用,致使吸水倍数下降。蒸馏水中离子含量少,吸水倍数高。前期试验还发现,Na $^{+}$ 对吸水倍数影响显著,其他离子的作用有待进一步研究。

起交联网产生弹性收缩力,力图使分子交联网

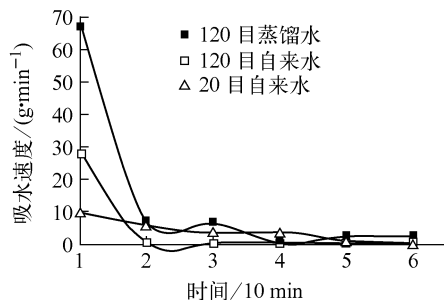


图2 接枝聚合物吸收蒸馏水和自来水速度
Fig. 2 Water absorption speed of distilled water and tap water of copolymer

收缩。当这两种相反的倾向相互抵消时,便达到了溶胀平衡,此时吸水完毕,吸水速度为0。接枝聚合物颗粒越小,第1种趋势作用越强,吸水速度越快,当吸水到一定量后,第2种作用显现,膨胀缓慢,速度迅速下降。每克120目颗粒在前10 min可吸收蒸馏水674 g,自来水276 g,相当于整个吸水量的77.7%和96.5%。每克20目颗粒在前10 min可吸收自来水100 g,相当于整个吸水量的40.8%。可见,吸水材料吸水速度快,且颗粒越细吸水速度越快,这与颗粒吸水表面积大有关系。

图3a为20目颗粒吸水后形成的胶体在不同温度蒸馏水中的保水率。保水率随处理温度

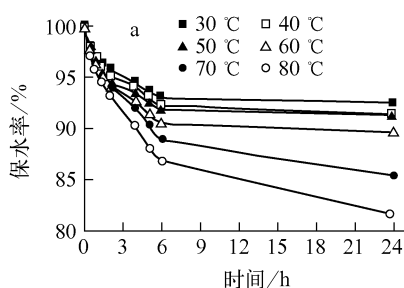


图3 接枝聚合物胶体在蒸馏水(a)和自来水(b)中的保水率

Fig. 3 Water keeping ability of copolymer after fully absorbed distilled water (a) or tap water (b)

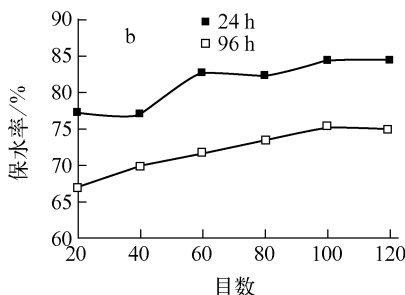
由此可见,接枝聚合物保水率受温度、颗粒大小、保水时间和待吸液的影响。温度越高、颗粒越大、时间越长、离子浓度越大,保水率越小。24 h常温最大保水率可达92%。

2.2 魔芋粉、接枝聚合物和再生物吸水倍数差异

魔芋粉为粒径在60目以下的颗粒,吸水后呈粘稠状胶体,弹性差,吸水倍数在60~80之间。图4为不同目数接枝聚合物颗粒和对应的再生物吸收自来水倍数曲线。两条曲线吸水倍数随颗粒的细化呈上升趋势。聚合物吸水倍数在250~280之间,而再生物吸水倍数在200~367之间,再生物60目以上颗粒吸水倍数大于聚合物的吸水倍数。三者吸水倍数的差异,推测原因是分子结构发生了变化。魔芋吸水动力来源于高分子空间结构,其间有大量羧基、羟基等亲水性官能团^[15-16]。从魔芋粉到接枝聚合物到再生物,分子结构发生了改变,故吸水倍数剧

的升高而下降,同一温度下随处理时间的延长而下降,且在前6 h下降幅度最大。这是因为,水在吸水材料凝胶中以非冻结水、可冻结水和自由水3种状态存在,胶体最先失水是自由水部分,其次为可冻结水,最后是非冻结水。自由水释放容易,表现为前6 h保水率下降快。另外,温度越高,水分蒸发越快,保水率越低。80℃以下胶体24 h的保水率在81.6%以上。

图3b为20~120目颗粒吸水后形成的胶体在常温下自来水中放置24 h和96 h后的保水率。接枝物胶体保水率随颗粒的细化而上升,随时间延长而下降。24 h和96 h的保水率分别为77%和67%以上。



变。同一种物质,吸水倍数材料颗粒细小,比表面积越大,暴露在外的吸水基团越多,吸水倍数越大;颗粒过小,则过粉碎造成分子结构的破坏,吸水倍数反而下降。

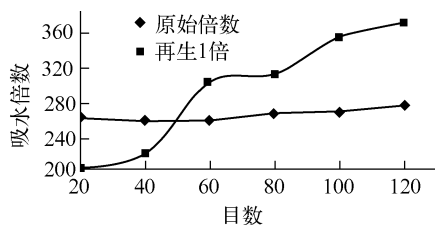


图4 接枝聚合物和再生物吸自来水倍数
Fig. 4 Tap water absorption comparison between copolymer and regenerator

2.3 AFM分析

三者的胶体原子力显微镜扫描的三维表面形貌示于图5。图5a中有细小的不规则的

小亮点,代表 1 个吸水核心,周围没有晕。图 5b 中有不规则的大亮点,代表 1 个吸水核心,而周围有晕,代表在核心周围小的基团,主要是接枝到魔芋分子上的丙烯酸交联体、丙烯酸单体。图 5a 和 b 比较,说明图 5b 中魔芋分子上接枝上了丙烯酸交联体。图 5c 中核心很小,但很规则,因聚合物吸水后分子完全展

开,在干燥过程中,分子发生重排,排列规则有序,相同体积空间分子团数目多,表现在图上亮点比图 5b 多。由以上 3 个图可见,魔芋聚合物吸水倍数大,因较魔芋粉接枝了单体,吸水团变大,魔芋聚合物吸水后再吸水倍数增大,因晶体发生了重排,变得规则有序,吸水倍数因此加大。

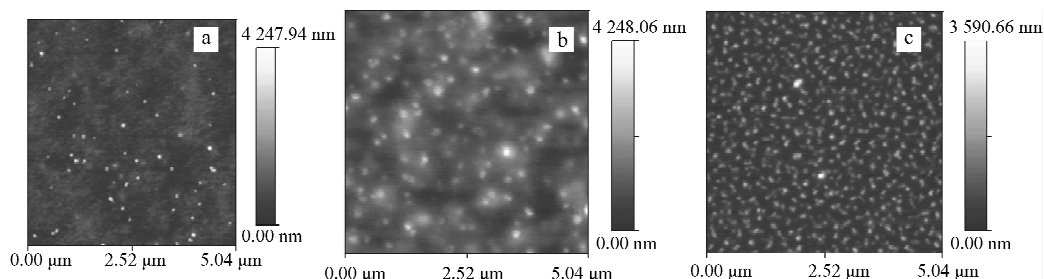


图 5 魔芋粉(a)、接枝聚合物(b)和再生产物(c)的 AFM 分析

Fig. 5 AFM analysis of konjac powder (a), copolymer (b) and regenerator (c)

3 小结

为了改善魔芋吸水特性,采用 ^{60}Co γ 辐照引发魔芋葡甘聚糖与丙烯酸接枝生产高吸水性材料。经过改性后,魔芋接枝聚合物吸蒸馏水倍数为 887,吸自来水倍数为 273,而魔芋粉吸蒸馏水倍数仅为 80。该材料最快蒸馏水吸收速度为 $64.7 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。室温下 24 h 胶体自来水保水率达 92% 以上,材料经再生后,60 目以上颗粒吸水倍数大于材料本身的吸水倍数,最大达 360。

原子力显微镜分析表明,魔芋与丙烯酸接枝后,形成了更多的亲水键,吸水倍数由原来的 80 增大至 887,魔芋接枝材料吸水后再生过程中,晶体发生了重排,三维网状结构向亲水性方面倾斜,吸水倍数较接枝材料增大。

感谢美国奥本大学王易芬教授对本工作中 AFM 分析部分提供的帮助。

参考文献:

- [1] 李斌,谢笔钧. 魔芋葡甘聚糖分子链形态研究[J]. 中国农业科学,2004,37(2):280-284.
LI Bin, XIE Bijun. Study on molecular chain morphology of konjac glucomannan[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2004, 37(2): 280-284 (in

Chinese).

- [2] 王成军,郭剑伟,鱼梅,等. 魔芋的主要化学成分提取及应用研究概况[J]. 中国药物应用与监测, 2006(2):32-34.
WANG Chengjun, GUO Jianwei, YU Mei, et al. The refine and application of main chemical matters from konjac[J]. Chinese Journal of Drug Application and Monitoring, 2006(2): 32-34 (in Chinese).
[3] CESCUTTI P, CAMPA C, DELBEN F, et al. Structure of the oligomers obtained by enzymatic hydrolysis of the glucomannan produced by the plant *Amorphophallus konjac*[J]. Carbohydrate Research, 2002, 337: 2 505-2 511.
[4] WEI Xuanfang, PENG Wuwu. Variations of konjac glucomannan(KGM) from *Amorphophallus konjac* and its refined powder in China[J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18: 167-170.
[5] SAMILKOK M, ABDELHAMEED A, ANG S, et al. A novel global hydrodynamic analysis of the molecular exibility of the dietary fibre polysaccharide konjac glucomannan[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23: 1 910-1 917.
[6] 刘爱红,姜发堂. 魔芋超强吸水剂(KSAP)的结构分析[J]. 材料科学与工程学报,2007,25(6): 826-829.
LIU Aihong, JIANG Fatang. Structural analysis

- of konjac superabsorbent polymer (KSAP) [J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2007, 25(6): 826-829(in Chinese).
- [7] 张克举,王乐明,李小红,等. 不同引发体系对魔芋粉与丙烯酸接枝共聚反应的影响研究[J]. *湖北大学学报:自然科学版*,2007,29(3):269-272, 279.
ZHANG Keju, WANG Leming, LI Xiaohong, et al. Studies of some initiators in graft polymerization of acrylic acid onto konjac glucomanna [J]. *Journal of Hubei University: Natural Science*, 2007, 29(3): 269-272, 279(in Chinese).
- [8] 张克举,王乐明,李小红,等. 魔芋粉-丙烯酸-丙烯酰胺接枝共聚合成高吸水树脂[J]. *化工学报*, 2007,58(6):1 592-1 597.
ZHANG Keju, WANG Leming, LI Xiaohong, et al. Synthesis of superabsorbent resin of konjac glucomannan grafting acrylic acid/acrylamid [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2007, 58(6): 1 592-1 597(in Chinese).
- [9] 章肇敏,郭荣荣,潘思轶. 魔芋葡甘聚糖-丙烯酸接枝共聚反应条件研究[J]. *食品科学*,2007,28(7):149-151.
ZHANG Zhaomin, GUO Rongrong, PAN Siyi. Study on grafting optimization between konjac glucomannan and acrylonitrile [J]. *Journal of Food Science*, 2007, 28(7): 149-151 (in Chinese).
- [10] 王运,邹洪娜,周德海,等. 魔芋接枝丙烯酸高吸水树脂的制备及性能研究[J]. *天然产物研究与开发*,2006,18:282-285.
WANG Yun, ZOU Hongna, ZHOU Dehai, et al. Preparation and characterization of a high water absorption resin based KGM-graft-A [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2006, 18: 282-285(in Chinese).
- [11] 耿胜荣,林若泰,熊光权,等. 魔芋辐照接枝产物制备及动物毒性试验[J]. *湖北农业科学*,2008, 47(4):458-459.
GENG Shengrong, LIN Ruotai, XIONG Guangquan, et al. The preparation and animal toxic experiment of the grafting polymer between konjac and acrylic acid [J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2008, 47(4): 458-459(in Chinese).
- [12] 邓霄,潘思轶,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):225-229.
DENG Xiao, PAN Siyi, LIN Ruotai. Study of grafting optimization of konjac and acrylic acid by irradiation [J]. *Journal of Food Science*, 2005, 26(8): 225-229(in Chinese).
- [13] 耿胜荣,林若泰,熊光权,等. 魔芋辐照接枝丙烯酸及其产物吸水性能的研究[J]. *核农学报*, 2008,22(5):650-653.
GENG Shengrong, LIN Ruotai, XIONG Guangquan, et al. The preparation and water absorption of a copolymer from konjac-graft-acrylic acid by irradiation [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2008, 22(5): 650-653(in Chinese).
- [14] 乌兰. 高吸水性树脂的吸水机理及制备方法[J]. *化学与黏合*,2006,28(3):169-172.
WU Lan. Absorbing mechanism and preparation methods of superabsorbent polymer [J]. *Chemistry and Adhesion*, 2006, 28(3): 169-172(in Chinese).
- [15] 林润雄,姜斌,黄毓礼. 高吸水性树脂吸水机理的探讨[J]. *北京化工大学学报*,1998,25(3):20-25.
LIN Runxiong, JIANG Bin, HUANG Yuli. Study on water absorbing mechanism of absorbent resin [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, 1998, 25(3): 20-25 (in Chinese).
- [16] 李丽,曹冲,单晓波. 天然高分子吸水材料的制备工艺与性能评价[J]. *材料科学与工艺*,2006, 14(5):470-473,477.
LI Li, GAO Chong, SHAN Xiaobo. Preparation and performance of natural high polymer absorbing water material [J]. *Materials Science & Technology*, 2006, 14(5): 470-473, 477(in Chinese).