

K-卡拉胶与纳米微晶纤维素凝胶化的研究



GUO Rui

郭 瑞^{1,2}, 丁恩勇^{1,3*}

(1. 中国科学院广州化学研究所;纤维素化学重点实验室, 广东 广州 510650;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039;

3. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510641)

摘 要: K-卡拉胶和纳米微晶纤维素(CNC)共混时可以得到凝胶多糖。多糖总质量分数为 1%, K-卡拉胶与纳米微晶纤维素的比例为 9:1 时,可达到协同相互作用的最大值。研究了 pH 值和体系盐离子浓度对凝胶强度的影响,并通过 FT-IR 光谱和 Raman 光谱对这两种多糖之间的相互作用机理进行了初步的探讨。

关键词: K-卡拉胶;纳米微晶纤维素;凝胶化

中图分类号:TQ351.47;O636

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2007)02-0120-03

Study on Gelation of K-carrageenan with Cellulose Nanocrystals

GUO Rui^{1,2}, DING En-yong^{1,3}

(1. Key Lab. of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences,

Guangzhou 510650, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Mixing of K-carrageenan with cellulose nanocrystals (CNC) can form gel. A maximum synergistic interaction occurred when the mixed ratio of K-carrageenan and cellulose nanocrystals(CNC) was 9:1 at total mass fraction 1% polysaccharide concentration. Effects of pH value and salt ion concentration on gel strength were studied. Interaction among molecules of these two polysaccharides was also investigated by FT-IR and Raman spectrometry.

Key words: K-carrageenan; cellulose nanocrystals; gelation

卡拉胶是一系列从不同的海洋红藻中提取的线性水溶性多糖的统称。K-卡拉胶由 $\alpha(1\rightarrow3)-D$ -半乳糖-4-硫酸盐和 $\beta(1\rightarrow4)-3,6$ -脱水-D-半乳糖的部分硫酸酯基所组成。它常被用作增稠剂、胶凝剂、结构增强剂和稳定剂,用于食品、制药和化妆品工业^[1]。纳米微晶纤维素(CNC)可通过天然纤维素或微晶纤维素经强酸降解而制得^[2]。它和纤维素一样是由许多 $\beta-D$ -葡萄糖基通过 1 \rightarrow 4 糖苷键连接起来形成的线性高分子化合物,它不但具有纤维素的基本结构与性能,同时又具有纳米微粒的一些特性。这两种多糖共混所形成的凝胶体系具有优异的理化性能,有广泛的应用价值。

1 实验部分

1.1 原料

K-卡拉胶(食品级),市售;CNC,自制^[2]。

1.2 共混凝胶的制备

根据实验需要把 K-卡拉胶和 CNC 溶液取适当的比例混合,配成多糖总质量分数为 1% 的体系。混合体系分别取不同 K-卡拉胶和 CNC 的共混质量比(r),在 80 °C 的水浴中保持 1 h 使其充分水化,冷却到室温,放置 24 h,即得到共混凝胶。

收稿日期:2005-11-08

作者简介:郭 瑞(1982-),男,河南商丘人,硕士生,研究方向:纳米纤维素胶体的研究

* 通讯作者:丁恩勇,研究员,博士,博士生导师,主要从事功能高分子材料的研究;E-mail:dingey@mail.gic.ac.cn.

1.3 仪器与规格

TA. XT2i (Stable Micro System) 物性测定仪, VEC-TOR33 (Bruker) 傅立叶变换红外光谱仪, RM2000 (Renishaw) 显微激光拉曼光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 影响多糖共混凝胶强度的因素

2.1.1 共混比例对凝胶强度的影响 多糖总质量分数为1%, r 分别为10:0、9:1、8:2、7:3、6:4时的共混凝胶质量分数分别为1%、0.9%、0.8%、0.7%和0.6%纯K-卡拉胶凝胶,从其凝胶强度的对比发现:随着共混比例的变化凝胶强度的变化趋势是先增大后减小,并在 r 为9:1时,凝胶强度达到最大值,说明K-卡拉胶与CNC共混时有一个最佳比例。见表1。

2.1.2 盐离子浓度对凝胶强度的影响 多糖总质量分数为1%, K-卡拉胶与CNC共混比例为9:1,从不同盐浓度下凝胶强度测定的结果(见图1)发现:KCl浓度从0增加到0.1 mol/L,凝胶强度急剧增大并达到最大值,随着KCl浓度从0.1 mol/L增至0.4 mol/L凝胶强度开始迅速下降,KCl浓度到0.4 mol/L时,凝胶强度比未添加KCl时的凝胶强度要低,KCl浓度到0.8 mol/L时体系没有明显的破裂。在实际应用中,应严格控制 K^+ 的浓度,防止负面效应的发生。

2.1.3 pH值对凝胶强度的影响 多糖总质量分数为1%, K-卡拉胶与CNC共混比例为9:1,调节体系的pH值,测得pH值与凝胶强度的关系(见表2)发现:当pH值小于4.0时,体系不能形成凝胶;pH值在6.0~8.0之间,凝胶强度急剧增大;然后随着pH值的升高,凝胶强度又下降。在实际应用中,最佳pH值应取8.0。

2.2 FT-IR 光谱分析

FT-IR可以用来从分子水平的角度研究共混相互作用。若两种高聚物共混后羟基伸缩振动峰增强并向低波数方向发生位移,那么分子间的氢键必定增强,即分子间相互作用一定增大。干燥的纯K-卡拉胶和CNC的羟基伸缩振动峰分别为3426和3423 cm^{-1} , K-卡拉胶与CNC的共混比例为9:1、8:2、7:3、6:4时,羟基伸缩振动峰分别红移到3366、3394、3400和3417 cm^{-1} 。这两种多糖不管以何种比例共混,羟基伸缩振动峰都增强并向低波数方向发生位移,氢键明显增强。峰的强度向低波数方向位移距离越大,氢键增强也越多,分子间相互作用越大。在不同比例的共混体系中,共混比例为9:1时,分子间相互作用最大,形成凝胶的强度也最高,这与共混凝胶测试的结果是一致的。

2.3 Raman 光谱

Raman光谱与红外光谱的选择规则不同,它与红外光谱相配合,可以更完整地解决有机物结构分析的问题。干燥的纯K-卡拉胶在1092和852 cm^{-1} 有两个峰分别对应于糖苷键和D-半乳糖-4-硫酸酯的吸收谱带。共混比例为9:1、8:2、7:3的凝胶分别在1098、1095、1095 cm^{-1} 有很强的吸收谱带,这些谱带对应于糖苷键和C—C、C—O伸缩振动的协同作用,谱带强度越大说明相互作用越强,共混凝胶的强度也越大。共混比例为9:1时的相互作用最强,形成凝胶的强度也最大,这与共混凝胶红外光谱的测

表1 不同比例的混合凝胶与纯K-卡拉胶凝胶强度的对比

Table 1 Gel strength comparison of different ratios of mixed gel and K-carrageenan gel

项目 items	凝胶强度/g gel strength	
	1	106
K-卡拉胶质量分数/% mass fraction of K-carrageenan	0.9	84
	0.8	43
	0.7	24
	0.6	17
	10:0	106
$m(K\text{-卡拉胶}):m(CNC)$	9:1	178
$m(K\text{-carrageenan}):m(CNC)$	8:2	57
	7:3	32
	6:4	18

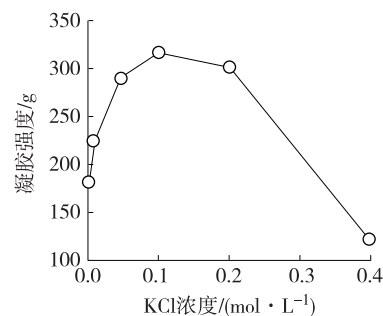


图1 盐离子浓度对凝胶强度的影响

Fig. 1 Effect of salt ionic concentration on gel strength

表2 pH值对凝胶强度的影响

Table 2 Effect of pH value on gel strength

pH值 pH value	凝胶强度/g gel strength
2.0	—
4.0	—
6.0	140.5
8.0	223.0
10.0	151.2
12.0	164.6

试结果非常吻合。

3 结论

由 K-卡拉胶和纳米微晶纤维素共混时得到的凝胶多糖,在多糖总质量分数为 1% 时、K-卡拉胶与纳米微晶纤维素的比为 9:1 时,可达到协同相互作用的最大值。此凝胶的凝胶强度在 KCl 盐浓度为 0.1 mol/L 时达最大值;当 pH 值在 8.0 左右时,该凝胶的凝胶强度也达最大值。

参考文献:

- [1] MANGIONE M R, GIACOMAZZA D, BULONE D, et al. K^+ and Na^+ effects on the gelation properties of K-carrageenan[J]. *Biophysical Chemistry*, 2005 (113):129-135.
- [2] 王能,丁恩勇. 酸碱处理后纳米微晶纤维素的热行为分析[J]. *高分子学报*, 2004 (6):925-928.

(上接 66 页)

7.3 摘要 论文摘要的基本要素包括研究的目的、方法、结果和结论。应具有独立性和自明性,即不阅读全文,就能获得必要的信息。中文摘要以 200~300 字为宜。本刊被国际上多种大型数据库收录,英文摘要的质量显得尤为重要。要求内容具体,语句通顺,取消不必要的字句,长度一般不超过 150 words。

7.4 正文层次标注 层次标题应简短明确,各层次一律用阿拉伯数字连续编号,不同层次的数字之间用下圆点“.”相隔,最末数字后面不加标点,如:“1”;“2.1”;“3.1.2”,一律左顶格。

7.5 外文、外文字母、计量单位及符号 论文中的外文均要求打字或正体书写,外文字母及符号须用铅笔注明文种、正斜体、黑白体、上、下角和大、小写(物理量的符号一律用斜体,单位符号和词头一律用正体字母表示),动植物名称在中文摘要和正文中第一次出现时,须加注拉丁文学名(斜体)。计量单位及符号必须以“中华人民共和国国家标准”为准,不得再使用已废除的单位,如:克分子、克分子浓度(M)、当量浓度(N)、毫米汞柱(mmHg)、达因(dyn)、千克力(kgf)、标准大气压(atm)、卡(cal)等。

7.6 图、表 文中图、表要少而精,应具有自明性,其内容要与正文相呼应,并附相应的英文对照。图应精心设计,大小适中。结构式不应夹杂于行文中,而应以适当的化学名称或分子式书写,行文中的分子式应写成一行。表格设计要合理,一律用三线表(必要时可加辅助线)。表内数字小数位上、下对齐,相邻栏内的数字或内容相同时,不能用“同上”、“同左”……,而应一一列出。表内“空白”代表未测或无此项,“-”代表未发现,“0”代表实测结果为零。

7.7 参考文献 采用顺序编码制,即所引文献应按文中出现的顺序随文标注,在正文引用处右上角用方括号标出文献序号。①期刊 作者. 题名[J]. 期刊名, 出版年, 卷号(期号):起-止页.;②专著或图书 作者. 书名[M]. 版本. 出版地:出版者, 出版年:页码.;③论文集 作者. 篇名[C]// 论文集名. 出版地:出版者, 出版年:起-止页.;④专利 专利所有者. 专利题名:专利国别, 专利号[P]. 公告日期或公开日期(年-月-日). ⑤电子文献 主要责任者. 电子文献题名[文献类型标志/载体类型标志]. 出版地:出版者, 出版年(更新或修改日期)[引用日期]. 获取和访问路径。如有出版者或出版地不清楚的请注[出版者不详]或[出版地不详]。

以上格式中“[]”内为文献类型代号——专著 M, 论文集 C, 期刊 J, 学位论文 D, 报告 R, 标准 S, 专利 P。

7.8 作者简介 来稿请注明第一作者的出生年,性别(民族——汉族可省略),籍贯(省、县),职称,学位及研究方向。为了便于学术交流,凡在本刊发表文章,可同时刊登第一作者照片。如有通讯作者的,请注明职称、学位、博(硕)导等状况及专业领域。

8 本刊接受网上投稿,但作者必须签署投稿申明,保证该文未发表过。编辑部地址:江苏省南京市锁金五村 16 号林化所内 邮政编码:210042;电话:(025)85482493 85482490;传真:(025)85482493;E-mail:lchx@chinajournal.net.cn;http://lchx.chinajournal.net.cn。

《林产化学与工业》编辑委员会