

# 魔芋葡甘聚糖-丙烯酸接枝共聚物的吸湿特性研究

李万芬<sup>1</sup>, 汪超<sup>1</sup>, 李红斌<sup>1</sup>, 詹小卉<sup>1</sup>, 黄静<sup>2</sup>, 姜发堂<sup>1,3\*</sup>, 张声华<sup>3</sup>

(1. 湖北工业大学生物工程学院, 武汉 430068; 2. 湖北轻工职业技术学院信息工程系, 武汉 430070;

3. 华中农业大学食品科技学院, 武汉 430070)

**摘要:** 该文研究了魔芋葡甘聚糖-丙烯酸接枝共聚物(KSAP)和通用干燥剂硅胶、蒙脱石在几种环境湿度下的吸湿特性, 并分析它们吸湿后在干燥环境(RH(10±1)%, (25±1)℃)中的解吸性能。结果表明: 在 RH(30±1)%, (25±1)℃下, 硅胶和蒙脱石在 9 d 时的吸湿率为 15%, KSAP 为 12%, 而在 RH(75±1)%, (25±1)℃和 RH(90±1)%, (25±1)℃的环境中, KSAP 在 9 d 时吸湿率分别达到 70% 和 120%, 且干燥环境中的保水能力强。同时运用红外光谱(IR)和扫描电镜(SEM)对 KSAP 进行结构分析, IR 结果表明 KSAP 富含-OH 和-COO-亲水基团, SEM 图说明 KSAP 为多网格物理结构。

**关键词:** 魔芋葡甘聚糖; 吸湿特性; 红外光谱; 扫描电镜

**中图分类号:** TS201.7

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-6819(2006)11-0228-04

李万芬, 汪超, 李红斌, 等. 魔芋葡甘聚糖-丙烯酸接枝共聚物的吸湿特性研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(11): 228-231.

Li Wanfen, Wang Chao, Li Hongbin, et al. Moisture absorption characteristics of konjac glucomannan grafted acrylic acid [J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(11): 228-231. (in Chinese with English abstract)

## 0 引言

利用干燥剂吸附特定环境中的水分, 保持物品在较长时间内相对干燥, 调控微生物生存和化学反应、光解反应以及酶促反应的水分条件, 从而达到防潮、防霉、防虫、防锈、抗氧化、延长产品保存期的目的, 这种有效措施在科研、生产和日常生活中已普遍应用。

过去使用的干燥剂如硅胶、生石灰和蒙脱石等, 由于存在各自的缺点, 从而引起新一代干燥剂的兴起, 这些干燥剂以天然材料为原料, 分为以天然无机材料为原料的干燥剂, 和以天然高分子材料为原料的干燥剂。以天然无机材料为原料的干燥剂如天然海泡石干燥剂<sup>[1]</sup>、蒙脱石活性干燥剂<sup>[2]</sup>和鸡窝岩矿石干燥剂<sup>[3]</sup>等, 这类干燥剂的吸湿能力较强, 但存在矿盐污染和环境难容纳等质疑。以天然高分子材料为原料的干燥剂如天然淀粉干燥剂<sup>[4]</sup>、魔芋飞粉干燥剂<sup>[5]</sup>和椰子外皮作干燥剂<sup>[6]</sup>等, 这类干燥剂为再生资源, 可自然降解, 代表了目前干燥剂发展的主流, 但吸湿容量有限。

对天然高分子材料进行适当化学修饰, 是改善其吸湿容量的途径之一。魔芋为中国的特色资源, 其主要成分魔芋葡甘聚糖(KGM)是由葡萄糖和甘露糖以 $\beta$ -糖苷键连接而成的杂多糖, 具有良好的吸水性和保湿性<sup>[7]</sup>。本课题组已获得 KSAP 的制备专利(专利号为 ZL 02 1 47733. 7), 并首次对 KSAP 的制备及吸水性能作了探讨<sup>[8]</sup>, 将 KSAP 用于干燥吸湿方面的研究未见报导。本文通过 KGM 与丙烯酸接枝改性合成了魔芋葡甘聚糖-丙烯酸接枝共聚物(KSAP), 其含有的大量羟基和羧基

等亲水性基团使其具有了吸湿性能的结构优势。为分析其吸湿特性以及吸湿后的解吸性能, 将 KSAP 与硅胶和蒙脱石通用干燥剂在几种环境湿度下进行了比较, 并在结构上得到了论证。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料与仪器

变色硅胶(型号: 1~3 mm, 市售)和蒙脱石(型号: MD, 纯度 $\geq 98\%$ , 市售); 魔芋精粉(湖北清诚咸丰绿色食品有限公司); 其余所有试剂均为国产分析纯。红外光谱仪(FT-IR NEXUS, Nicolet, America), 扫描电镜(JSM-5610LV, Hitachi, Japan), 恒温恒湿箱(LHS-150HC, 上海一恒科学仪器有限公司)。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 KSAP 的制备<sup>[8]</sup>

根据 Yoo<sup>[9]</sup>的方法处理魔芋精粉, 得到纯化的 KGM。

将 3.0 g KGM 和 30 mL 丙烯酸置于三颈瓶中, 氮气保护中搅拌溶胀 1 h, 随后加入 0.15 g 过硫酸钾和 0.025 g N,N-亚甲基双丙烯酰胺, 于 60℃下均匀反应 2 h, 水洗后用丙酮抽提丙烯酸及其均聚物, 干燥粉碎得 KSAP。参考 Donglei<sup>[10]</sup>方法测得其接枝效率为 67%。

#### 1.2.2 吸湿性能测定

称量 3.00 g 105℃干燥恒重的样品, 置于 RH(30±1)%, (25±1)℃的恒温恒湿箱中, 分别以短期(min)、中期(h)和长期(d)的时间变化来测定其吸湿增重并计算吸湿率。同时考察其在 RH(75±1)%, (25±1)℃和 RH(90±1)%, (25±1)℃环境中的吸湿率。

#### 1.2.3 解吸性能测定

将恒重干燥的样品在 RH(90±1)%, (25±1)℃中吸湿 24 h, 然后将其置于 RH(10±1)%, (25±1)℃的干燥环境中, 测定其减重并计算解吸率。

#### 1.2.4 KSAP 结构分析

红外光谱分析: 称量 10 mg 样品, 以定量 KBr 压片

收稿日期: 2005-12-28 修订日期: 2006-05-30

基金项目: 湖北省科技厅资助(2001A A 207B02)

作者简介: 李万芬(1981-), 女, 研究方向为生物材料。武汉 湖北工业大学生物工程学院, 430068。Email: liwanfen@126.com

\*通讯作者: 姜发堂, 男, 教授, 研究方向为食品化学。武汉 湖北工业大学生物工程学院, 430068。Email: jiangfatang@126.com

进行测定, 测定范围  $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 。

扫描电镜分析: 样品在  $13.3 \text{ Pa}$  真空度下喷金, 观察其表面形貌。

## 2 结果与分析

### 2.1 吸湿性能

干燥样品在几种环境湿度 ( $\text{RH}(30 \pm 1)\%$ 、 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH}(75 \pm 1)\%$ 、 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH}(90 \pm 1)\%$ 、 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ) 中的吸湿率曲线分别见图 1~3。

在低环境湿度 ( $\text{RH}(30 \pm 1)\%$ 、 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ) 中, 图 1a、b 显示出短期、中期的硅胶和蒙脱石的吸湿增重明显, 其吸湿率明显高于 KSAP, 而在长期吸湿曲线 (图 1c) 中, 虽表现出同样的结果, 但硅胶和蒙脱石在 1 d 后基本达到饱和, 吸湿率为 15%, 而 KSAP 的吸湿率仍在

平稳增长, 其差距也在逐步减小。

图 2 和图 3 为中湿 ( $\text{RH}(75 \pm 1)\%$ 、 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ) 和高湿 ( $\text{RH}(90 \pm 1)\%$ 、 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ) 环境中样品的吸湿率变化曲线, 二者均反映出一致的变化趋势。在短期和中期的时间变化中, 硅胶和蒙脱石的吸湿增重基本相同, 吸湿率依然明显高于 KSAP, 而在长期吸湿曲线 (图 2c 和图 3c) 中, 硅胶在 2 d 后达到饱和, 吸湿率在 30% 左右; 蒙脱石在中湿环境中, 3 d 后达到饱和, 吸湿率为 42%, 在高湿环境中吸湿率虽有增长, 但非常缓慢, 且表面已出现明显的液态水; KSAP 在中湿和高湿环境中, 吸湿率均在 1 d 之后超越了硅胶和蒙脱石, 而且仍在快速增加, 计算结果表明, 在中湿环境中, 9 d 的吸湿率达 70%, 高湿时 4 d 的吸湿率高达 100%, 9 d 后大于 120%, 吸湿后 KSAP 保持颗粒状态, 无粘连。

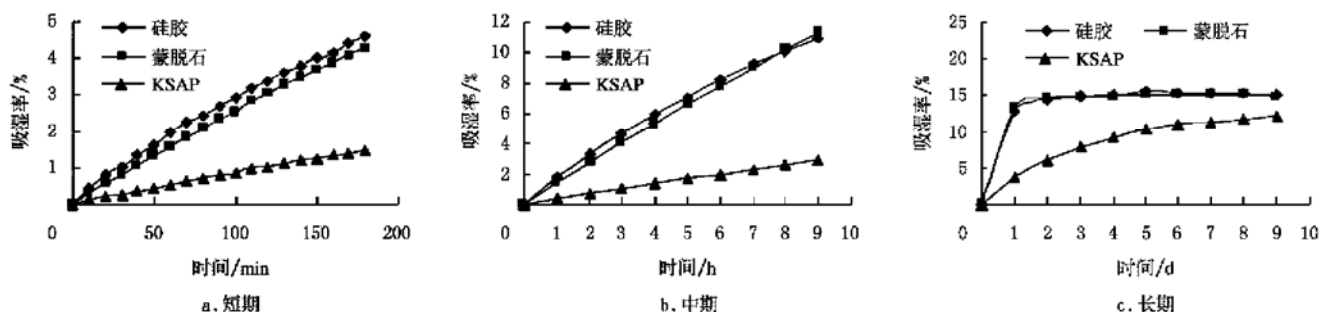


图 1 吸湿曲线 ( $\text{RH}(30 \pm 1)\%$ 、 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ )

Fig. 1 Moisture absorptivity at  $\text{RH}(30 \pm 1)\%$ 、 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$

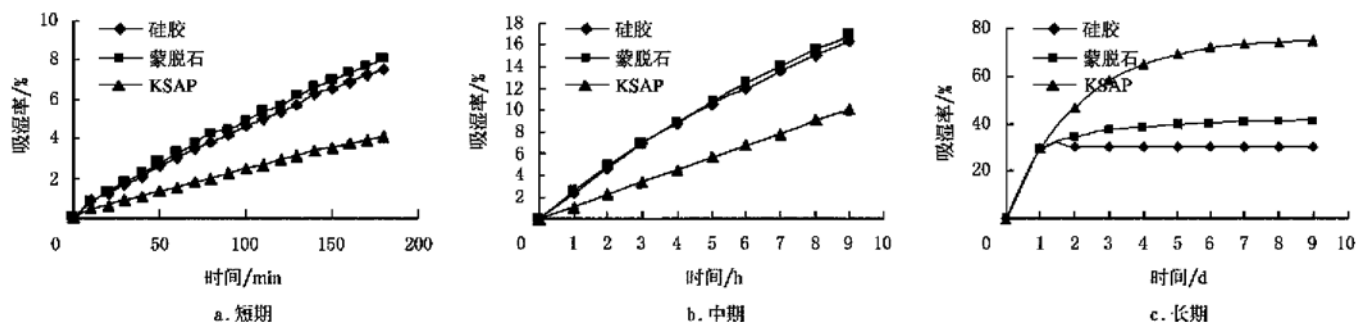


图 2 吸湿曲线 ( $\text{RH}(75 \pm 1)\%$ 、 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ )

Fig. 2 Moisture absorptivity at  $\text{RH}(75 \pm 1)\%$ 、 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$

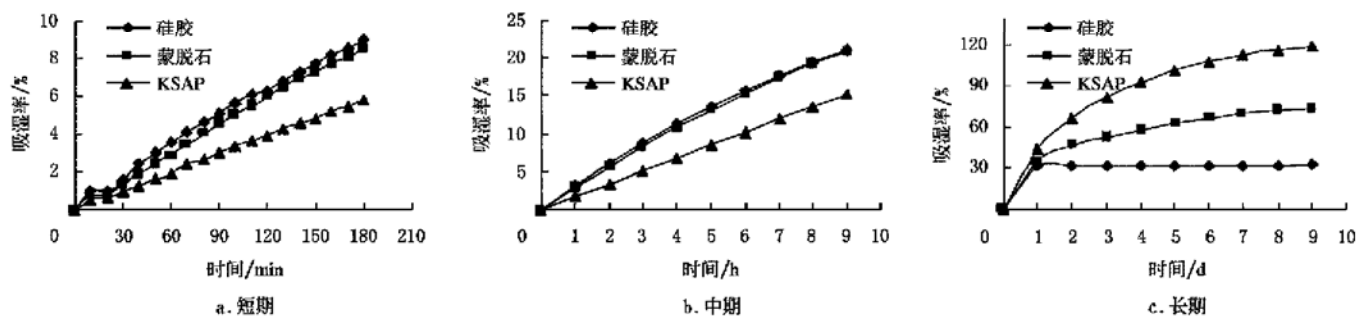


图 3 吸湿曲线 ( $\text{RH}(90 \pm 1)\%$ 、 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ )

Fig. 3 Moisture absorptivity at  $\text{RH}(90 \pm 1)\%$ 、 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$

## 2.2 解吸性能

测试了干燥样品吸湿后在干燥环境( $RH(10 \pm 1)\%$ ,  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ )中的解吸率变化, 结果见图 4。可见样品的解吸曲线规律相似, 但硅胶和蒙脱石的解吸率明显高于 KSAP, 说明 KSAP 在吸湿后的保水能力最强。

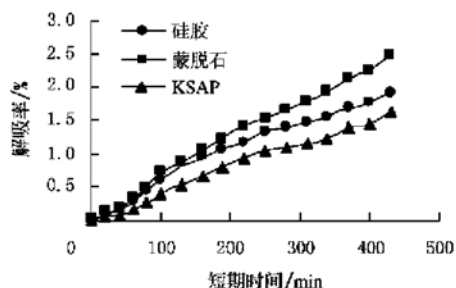


图 4 解吸曲线( $RH(10 \pm 1)\%$ ,  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ )

Fig. 4 Moisture desorption at  $RH(10 \pm 1)\%$ ,  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$

## 2.3 产物结构表征及机理分析

### 2.3.1 红外光谱和扫描电镜分析

KGM、聚丙烯酸(PAA)和KSAP的红外光谱见图 5,  $3400\text{ cm}^{-1}$ 附近为 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰, KSAP 谱图的峰宽明显较 KGM 和 PAA 大, 且其最大吸收峰略发生红移, 说明 KSAP 含有大量暴露的羟基。在  $1560\text{ cm}^{-1}$ 附近是 $-\text{COO}-$ 伸缩振动峰, 与无吸收的 KGM 和吸收较小的 PAA 相比, KSAP 谱图表现为强而尖的峰, 这与 KGM 缺乏羧基和 PAA 分子的规整排列导致大量分子内和分子间氢键的形成以致羧基暴露较少的结构一致, 而丙烯酸在 KGM 链上的无序接枝及较大的接枝率导致 KSAP 分子链上羧基的大量暴露。这些均表明 KSAP 分子在化学结构上具有大量亲水性基团。

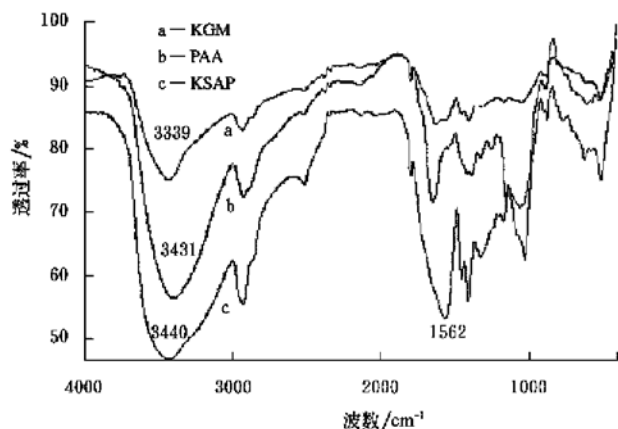


图 5 KGM、PAA 和 KSAP 的红外光谱

Fig. 5 Infrared spectra of KGM, PAA and KSAP

图 6 为 KSAP 颗粒的表面形貌图, 微观上呈现出相对均匀分布的多网格物理结构, 表现了其轻度交联的三维网络结构, 体现出 KSAP 吸湿后体积增大而保持完整颗粒状态, 同时颗粒较大的表面积与大量亲水性基团暴露的结构相一致。

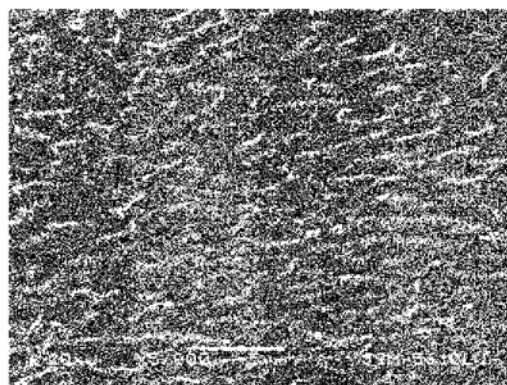


图 6 KSAP 的表面形貌

Fig. 6 Scanning electron microscopy image of KSAP

### 2.3.2 吸湿及解吸性能机理分析

硅胶和蒙脱石在几种环境湿度下早期(包括前期和中期)吸湿率均较高, 这与它们的结构密切相关。硅胶的主要成分是无定型二氧化硅, 富含丰富的毛细孔, 可以使周围空气中的水分子快速在硅胶表面凝结<sup>[11]</sup>, 与 $\text{Si-OH}$ 作用形成单分子层水和多分子层水。蒙脱石是一种结晶纳米层状硅铝酸盐粘土矿物, 它的单位晶胞系由两层 $\text{Si-O}$ 四面体中夹一层 $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})$ 八面体组成<sup>[12]</sup>, 其所带的负电荷使整个颗粒表面形成一个静电场, 促使偶极性的水分子呈定向排列,  $\text{Si-O}$ 四面体上裸露的氧原子可与水分子形成氢键<sup>[13]</sup>, 从而起到吸湿作用。它们这种毛细孔和纳米层状的特定分子结构大大提高了其早期吸湿率, 但其较小的吸附空间使这种吸附水的总量有限, 导致其快速饱和且吸湿量较低。

KSAP 的吸湿可以从其化学结构和物理结构两方面来解释<sup>[14]</sup>。化学结构方面主要是因为这种高分子材料富含亲水性基团, 使其具有大量吸水的潜力, 随着水分子在分子中逐步扩散, 颗粒表面结合的水分子逐渐增多, 导致颗粒内外渗透压差增大, 促使水分子的扩散逐步进行, 最终延迟饱和时间并持有较大吸湿容量; 从物理结构方面考虑, 吸湿的问题是关于水蒸汽相和高分子相间水的分配平衡问题, 热力学上即为将标准状态的水分子由蒸汽相向高分子相转移所需要的自由能, 可通过两相的标准化学位之差  $\Delta U^0$  表示。由于 KSAP 除了靠交联剂化学交联之外, 可能还含有结晶度较低的结晶区, 即靠物理交联。因此 KSAP 为非结晶性或结晶度较低的高分子物,  $\Delta U^0$  为负, 水分子稳定地向 KSAP 移动, 其特有的三维网络结构促使其具有较大的吸湿率。

硅胶、蒙脱石和 KSAP 均以氢键作用与水结合, 这可能是解吸过程中三者表现出相似解吸规律的原因。然而, 硅胶和蒙脱石是以物理吸附水为主要形式, 且 $\text{Si-OH}$ 与水分子的氢键结合能力较弱, 使其解吸率较大, 其中可能是由于毛细孔的水分吸附能力略大于纳米结晶层, 从而体现出蒙脱石最易解吸。分子结构中富含亲水基团的 KSAP 能与水作用形成大量氢键, 且分布较多的羧基与水分子的氢键结合能力较强, 其三维网络结

构也阻碍了水分子的逃逸, 致使 KSAP 的保水能力最强。

### 3 结 论

1) 由天然高分子材料魔芋与丙烯酸接枝改性的产物魔芋葡甘聚糖-丙烯酸接枝共聚物(KSAP)是一种新型吸湿性材料。

与通用干燥剂硅胶和蒙脱石相比, KSAP 在长期吸湿和高湿度环境中体现出较强的吸湿能力, 但在低湿和吸湿前期较差, 可考虑对 KSAP 的结构以及合成方法上进行改进, 以改善其吸湿性。

2) KSAP 吸湿能力较强, 且强度高, 保水能力强。KSAP 富含的亲水性基团, 为多网格微观结构。

以 KSAP 为基质, 可以进一步开发研制使用范围广泛的干燥剂、具有多种功能的抗氧化剂、防虫剂、保鲜剂等产品, 从而促进食品、化工、医药等行业的发展。

#### [参 考 文 献]

- [1] Caturla F, Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F. Adsorption-desorption of water by natural and heat-treated sepiolite in ambient[J]. *Applied Clay Science*, 1999, 15: 367– 380.
- [2] 倪鼎元, 盛祖安. 蒙脱石活性干燥剂性能研究[J]. *航天工艺*, 2000, (2): 28– 30.
- [3] 叶仁礼, 刘再兰. 新型干燥剂的研究及其在食品上的应用[J]. *四川食品与发酵*, 1999, (1): 26– 30.
- [4] Michael R L. Biobased adsorbents for drying of gases[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1997, 20: 162– 164.
- [5] 胡 敏, 谢笔钧, 孙 颀, 等. 魔芋飞粉异味成分的去除及魔芋干燥剂的研制[J]. *精细化工*, 2000, 17(6): 339– 342.
- [6] Khedari J, Rawangkul R, Chimchavee W, et al. Feasibility study of using agriculture waste as desiccant for air conditioning system[J]. *Renewable Energy*, 2003, 28: 1617– 1628.
- [7] Omura Y, Nanba T. Hair-styling preparation containing vinyl alcohol-vinylamine copolymers, glucomannan and acids[P]. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2001064129 A* 213 Mar 2001, 8pp (Japanese) (Japan), 2001.
- [8] 刘爱红, 姜发堂, 张声华. 魔芋粉接枝丙烯酸(钠)超强吸水剂的制备[J]. *材料科学与工程学报*, 2004, 22(4): 588– 591.
- [9] Yoo M H, Lee H G, Lim S T. Physical properties of the films prepared with glucomannan from *amorphophallus konjac*[J]. *Korean J Food Sci Tech*, 1997, 29: 255– 269.
- [10] Donglei Xi, Cheng Yang, Xiaoya Liu, et al. Graft Polymerization of Styrene on Soy Protein Isolate[J]. *J Appl Polym Sci*, 2005, 98: 1457– 1461.
- [11] 陶北平, 黄伟民, 张汇霞. 气体的吸附干燥[J]. *低温与特气*, 2003, 21(1), 14– 17.
- [12] Frost R L, Klopogge J T, Ding Z. Near-infrared spectroscopic study of nontronites and ferruginous smectite[J]. *Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2002, 58(8): 1657– 1668.
- [13] Heller-Kallai, Lisa. Protonation-deprotonation of dioctahedral smectites[J]. *Applied Clay Science*, 2001, 20(1): 25– 38.
- [14] 邹新禧. 超强吸水剂[M]. 北京: 化学工业出版社(第2版), 2002: 420– 430.

## Moisture absorption characteristics of konjac glucomannan grafted acrylic acid

Li Wanfen<sup>1</sup>, Wang Chao<sup>1</sup>, Li Hongbin<sup>1</sup>, Zhan Xiaohui<sup>1</sup>, Huang Jing<sup>2</sup>, Jiang Fatang<sup>1,3\*</sup>, Zhang Shenghua<sup>3</sup>

(1. College of Biological Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

2. College of Information Engineering, Hubei Light Industry Technology Institute, Wuhan 430070, China;

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

**Abstract:** The moisture absorption and desorption of konjac glucomannan grafted acrylic acid (KSAP) and common desiccant (silica gel and mentor-rock) were investigated in different humidities. Also the moisture desorption at RH(10±1)%, (25±1)°C was analyzed. Results indicate that the absorptivity of common desiccant and KSAP is 15% and 12% for 9 d respectively at RH(30±1)%, (25±1)°C. At RH(75±1)%, (25±1)°C and RH(90±1)%, (25±1)°C, the absorptivity of KSAP reaches 70% and 120% for 9 d respectively. KSAP also has good water retention. IR analysis indicates that hydrophilic group is rich in KSAP. The SEM image shows that KSAP has network structure.

**Key words:** konjac glucomannan; moisture absorption characteristics; infrared spectrum; scanning electron microscopy