

文章编号:1673-1689(2007)04-0001-05

改性菊糖的表面特性及储藏特性

胡娟, 金征宇

(江南大学 食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 菊糖与十八烷基异氰酸酯在有机溶剂中发生甲氨酰化反应, 生成的氨甲基菊糖具有表面活性。氨甲基菊糖能明显降低界面张力且在电解质介质中有较高的浊点。实验表明, 当 NaCl 浓度达到 4 mol/L、MgSO₄ 浓度达到 1 mol/L, 温度升至 100 °C 时溶液仍然未混浊。聚乙二醇(PEG)系列表面活性剂在电解质溶液中没有这么高的浊点, 从而显示了氨甲基菊糖作为表面活性剂的优越性。通过储藏实验, 发现以改性菊糖为表面活性剂的乳液性能稳定。

关键词: 菊糖; 甲氨酰化; 十八烷基异氰酸酯; 表面活性

中图分类号: TS 201.1

文献标识码: A

Interfacial Properties of Modified Inulin and Its Stabilisation

HU Juan, JIN Zheng-yu

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: A novel carbamoylated inulin was made by the reaction of inulin with octadecyl isocyanates, and the carbamoylated inulin can significantly decrease the interfacial tension and exhibit high cloud points in the electrolyte media. Moreover, without any cloudiness was found at the conditions of 100 °C, 4 mol/L NaCl and 1 mol/L MgSO₄. The results presented here demonstrated that the carbamoylated inulin was a better surfactant. These high cloud points in electrolyte solutions could not be reached with polyethylene glycol (PEG). This clearly demonstrated the superiority of carbamoylated inulin when compared with surfactants based on polyethylene glycol (PEG). It demonstrated the emulsion with modified inulin as surfactant is stable when it is stored.

Key words: inulin; carbamoylation; octadecyl isocyanates; interfacial properties

从 19 世纪初期至中期, 有机化学成为一门学科以来, 糖化学的研究便已经开始。被誉为“糖化学之父”的 Fischer 以及 Haworth 于 20 世纪 30 年代确定了葡萄糖等许多单糖的构型^[1]。随着现代

分离、分析技术的发展, 在确定糖结构以后进行了糖链上的修饰, 如羧甲基化、乙酰化^[2-5]。糖及其复合物的化学修饰不仅是合成化学家关注的问题, 也是药物化学、生物学、医学等领域的科学家关注的

收稿日期: 2007-03-18.

基金项目: 国家自然科学基金项目(20376029).

作者简介: 胡娟(1982-), 女, 黑龙江尚志人, 粮食油脂及植物蛋白工程硕士研究生.

通讯作者: 金征宇(1960-), 男, 江苏扬州人, 工学博士, 教授, 博导, 主要从事粮油与植物蛋白、碳水化合物的研究. Email: zjin@jiangnan.edu.cn

问题。

菊糖作为一种果聚糖,研究比较多的是其提取、性质及应用等方面。而对其进行改性方面的研究,只有少数国外机构在进行,国内至今没有报道过。在有机溶剂中让菊糖与烷基异氰酸酯反应进行甲氨酰化,可以改变该分子在油/水界面的稳定性,这种稳定性在高温和高电解质情况下仍然有效^[6-7]。此外,该物质容易被生物降解,不会对环境产生污染,原料来自可再生资源^[8],符合当今环保和节能的趋势,开发利用空间广阔。

1 材料与方法

1.1 材料

菊糖为实验室提取,使用前 70 ℃ 真空干燥 24 h。十八烷基异氰酸酯来自山东平原永恒染料化工有限公司;其余试剂来自国药集团化学试剂公司。N-甲基吡咯烷酮(NMP)用 0.4 nm 分子筛干燥;二氯甲烷和丙酮使用前回流。

1.2 方法

1.2.1 改性菊糖的合成 将 10 g 预先干燥好的菊糖加入三颈烧瓶并充入氮气,然后加入 20 mL 的 NMP,升温至 80 ℃ 使菊糖完全溶解。加入 5 mL 十八烷基异氰酸酯,保持 80 ℃ 恒温 24 h。将反应物倒入 300 mL 回流过的丙酮中并剧烈搅拌,改性菊糖结晶。用砂心漏斗过滤,然后将改性菊糖加入到 150 mL 二氯甲烷中搅拌 20 min,再过滤。如此反复用二氯甲烷洗 3 次,然后将改性菊糖抽真空干燥。

1.2.2 表面张力测定 利用 Du Nouy 环法^[9]测表面张力,测定温度为 20 ℃。测定前用铬酸清洗环和玻璃器皿,将环用双蒸水洗干净后在酒精灯上烧

干。水在 20 ℃ 时的表面张力为 72.75 mN/m。

1.2.3 浊点测定 在水和电解质溶液中测定不同质量分数(1%,3%和5%)改性菊糖和聚乙二醇(PEG)的浊点。缓慢升温观察什么温度下开始混浊,升温 10 ℃,然后再降温,再升温,重复观察两遍。升温梯度为±2 ℃。

1.2.4 乳状液的制备 将质量分数 2%(以水相为基准)的表面活性剂溶于去离子水,然后加入相同体积的油相(壬烷)。利用 FA-25 型高速乳化机进行梯度搅拌:10 000 r/min, 2 min→13 000 r/min, 1 min→22 000 r/min, 45 s→25 000 r/min, 1 min。

1.2.5 储藏实验 分别以改性菊糖、吐温 20、吐温 60、司盘 60、司盘 80、PEG4000、PEG20000 为表面活性剂制备乳状液,4 ℃ 保存,通过 BT-1600 型图像分析仪和目测,观察乳状液稳定情况。

2 结果与讨论

2.1 改性菊糖的合成

通过异氰酸酯键在菊糖糖链上连接了一个烷基链,使它具有两性分子的特性(见图 1),烷基链可以紧紧吸附于疏水表面,糖链溶于水中,形成空间结构的稳定,目前对其结构的鉴定主要是利用 HPLC 法和核磁共振(NMR)法,但本文重点介绍其作为表面活性剂所具备的性质。

2.2 表面张力的测定

实验中大环平均半径为 9.45 mm,小环为 0.29 mm,则 R/r 为 32.6。根据 Harkins-Brown 函数表^[10],求得不同浓度下十八烷基氨基甲酸酯菊糖的表面张力。作表面张力与浓度对数曲线图(见图 2)。

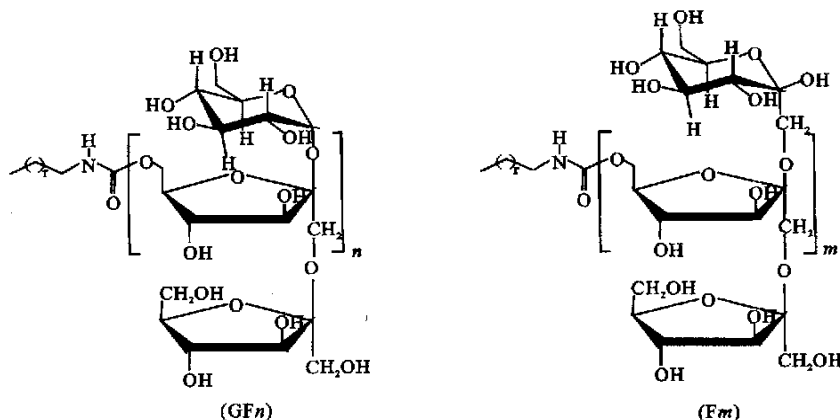


图 1 氨基甲酸菊糖的结构

Fig. 1 The structure of inulin carbamates

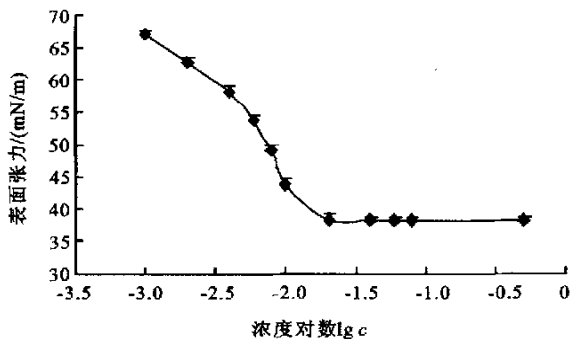


图2 浓度对数与表面张力曲线

Fig. 2 Curve of $\lg c$ and surface tension

由图2可见:表面张力—浓度对数($\lg c$)曲线表明,该体系属于典型的表面活性剂体系^[10]。在开始低浓度时表面张力随浓度增大而降低,到达一定浓度后变为水平线,即表面张力不再随浓度改变而变化。这个临界浓度即为临界胶团浓度(cmc),在该浓度及大于此浓度时表面张力为38 mN/m,远小于水的表面张力,同时也低于其它方法改性的菊糖(大部分大于45 mN/m)。这说明氨基甲酸酯菊糖作为表面活性剂对于降低表面活性很有效。

2.3 浊点的测定

不同条件下 PEG4000 和 PEG20000 的浊点见图3和图4,改性菊糖的浊点见图5。

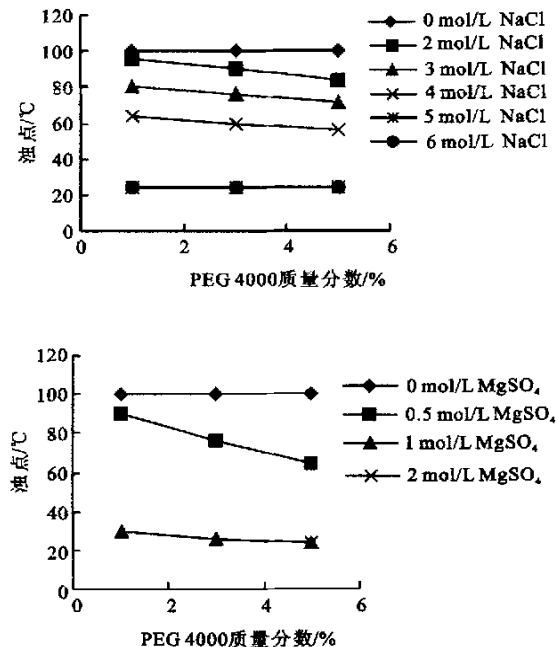
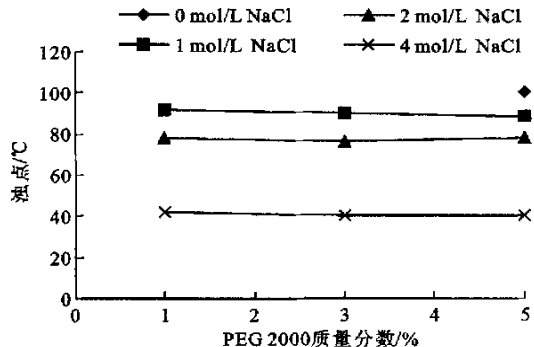
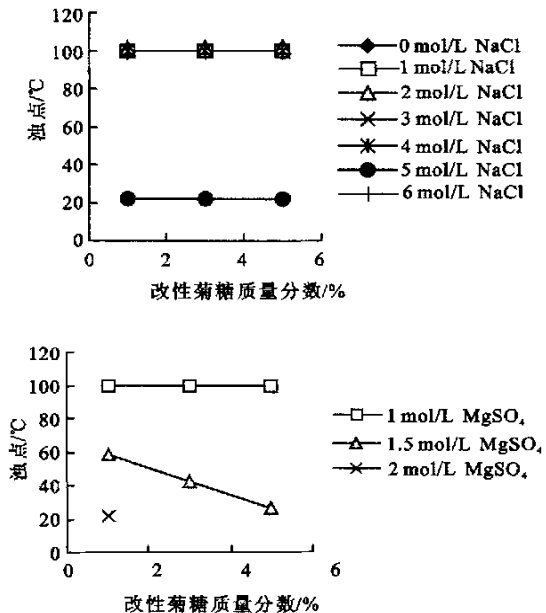
图3 不同 NaCl 和 $MgSO_4$ 浓度下 PEG 4000 的浊点Fig. 3 Effect of NaCl and $MgSO_4$ on the cloud point of PEG4000

图4 不同 NaCl 浓度下 PEG 20000 的浊点

Fig. 4 Effect of NaCl on the cloud point of PEG20000

从图3可以看出,PEG4000 在水溶液中浊点为100 °C,与浓度无关。增加盐浓度时浊点降低,同一盐浓度时,随 PEG4000 质量分数增加,浊点略微降低。由图4可见:同样盐浓度时 PEG20000 的浊点值要低于 PEG4000。符合随聚合物相对分子质量和浓度增加浊点降低的规律^[12]。 $MgSO_4$ 的盐效益强,其浓度对浊点影响大。

图5 不同 NaCl 和 $MgSO_4$ 浓度下改性菊糖浊点Fig. 5 Effect of NaCl and $MgSO_4$ on the Cloud point of the modified inulin

从图5可以看出,氨基甲酸酯菊糖在水溶液和不大于4 mol/L NaCl 的溶液中时,温度达到100 °C 仍然澄清(最高能达到100 °C)。当 NaCl 溶液浓度升高至5 mol/L,使浊点降为20 °C。 $MgSO_4$ 浓度不高于1 mol/L 时,浊点为100 °C;当浓度为2

mol/L时浊点温度低于室温。从图3可以看出, NaCl浓度不小于2 mol/L时, PEG4000的浊点会随质量分数增加而减小, 因此对于以PEG4000作为乳化剂的体系, 当NaCl浓度达到2 mol/L时不能保证该体系稳定。质量分数5%的PEG4000在1 mol/L MgSO_4 溶液中浊点就将至室温以下, 因此更不易形成稳定体系。而PEG20000在1 mol/L NaCl溶液中时浊点就随质量分数变化, 即在更低盐浓度下就不易保持体系的稳定。本实验中改性制得的十八烷基氨基甲酸酯菊糖在4 mol/L的NaCl或1 mol/L的 MgSO_4 溶液中时, 温度达到100℃仍没有出现混浊, 表明在高温高电解质下能维持体系稳定, 与PEG系列相比应用范围将更广。

2.4 储藏实验

以PEG4000和PEG20000为表面活性剂不能制备稳定的乳状液, 经高速乳化机乳化10 min左右开始发生油相絮凝并最终分层; 吐温和司盘系列都能形成良好的乳状液, 但经过2个月储藏实验后也发生分层现象; 以改性菊糖为表面活性剂的乳状液

产生轻微絮凝, 玻璃棒搅拌后又重新形成乳浊液, 储藏4个月后仍没有分层。同时利用图像颗粒分析仪观测24 h后乳状液的微观结构。从图6~8中可以看出, 吐温系列表面活性剂形成的乳液粒径比较小, 但是颗粒均一性较差; 而司盘系列表面活性剂形成的乳液粒径较大, 容易发生聚集絮凝, 同时粒径分布也很不均一, 不利于乳液的稳定。改性菊糖形成的乳液粒径较小, 均一性高, 从而易形成稳定乳液; 经过4个月储藏后发现粒径均一性变差, 出现粒径较大的颗粒, 这主要是发生颗粒聚集。但是相对于其它4种物质其稳定性已经大大增强, 这主要是由改性菊糖的结构决定, 接到糖链上的基团紧紧吸附疏水性物质, 形成空间稳定结构。

3 结 语

1) 利用甲氨酰化作用, 将实验室制备的菊糖与十八烷基异氰酸酯反应, 使得菊糖链上接有一个烷基链。该产物具备两性特性, 可以大大降低表面张力。

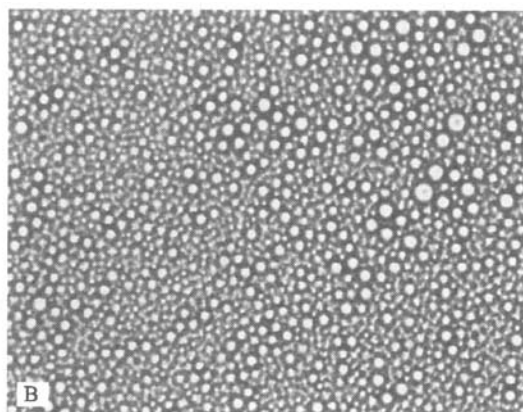
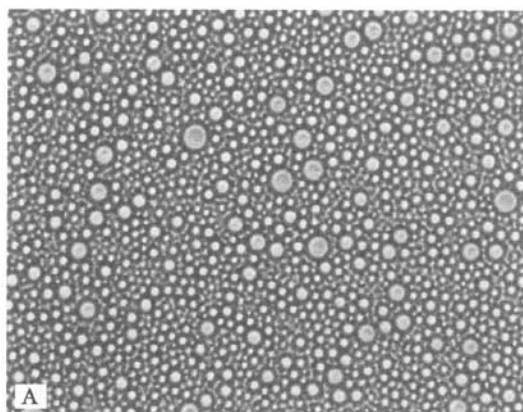


图6 吐温20(A)乳状液和吐温60(B)乳状液的显微照片

Fig. 6 Photomicrographs of emulsion using(A) Tween20 and (B) Tween60

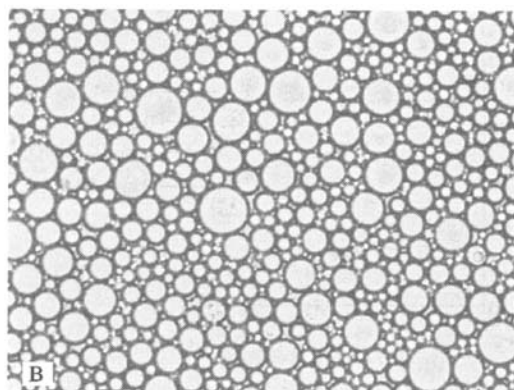
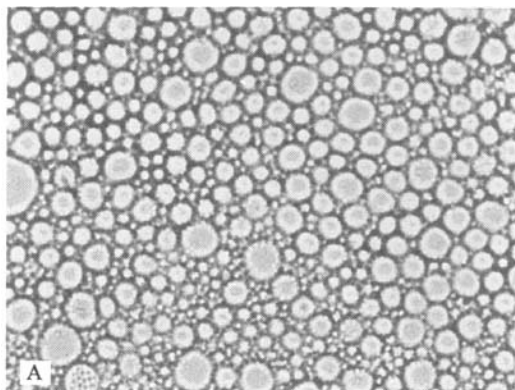


图7 司盘60乳状液(A)和司盘80乳状液(B)的显微照片

Fig. 7 Photomicrographs of emulsion using(A) Span60 and (B) Span80

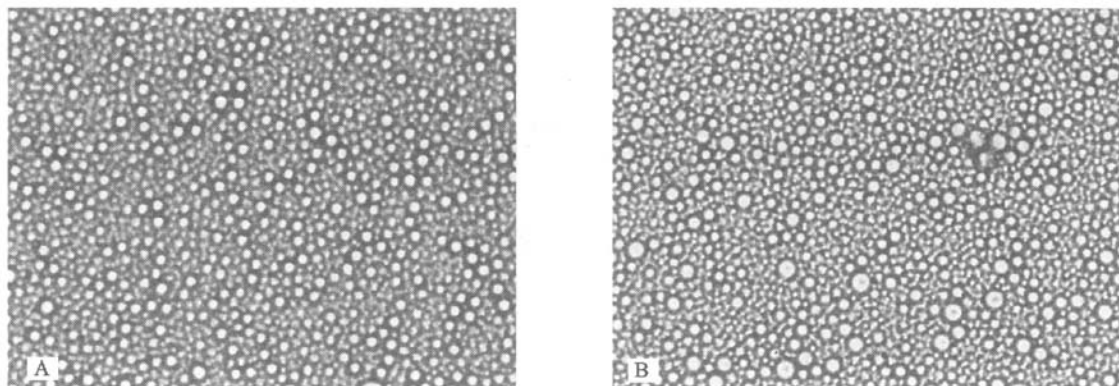


图8 改性菊糖乳状液(A)和储藏4个月后乳状液(B)的显微照片

Fig. 8 Photomicrographs of emulsion using(A)modified inulin and (B)that were stored at room temperature for four months

2) 与 PEG4000、PEG20000 的浊点比较,发现改性菊糖相对一般聚合物类表面活性剂更加耐高温和高电解质,从而显示其优越性。

3) 经过储藏实验发现,以改性菊糖为表面活性

剂的乳状液性能稳定,4 个月后没有分层现象。

4) 利用文中方法制备的改性菊糖还易被微生物降解,作为一种表面活性剂很符合环保理念,应用前景广阔。

参考文献(References):

- [1] 郭振楚. 糖类化学[M]. 北京:化学工业出版社,2005:4-17
- [2] 梅允福. 羧甲基淀粉的合成和应用[J]. 四川化工与腐蚀控制,2000,5(3):44-46.
MEI Yun-fu. The synthesis and application of carboxymethyl starch[J]. *Sichuan Chemistry and Rust Control*,2000,5(3):44-46. (in Chinese)
- [3] 白立峰, 齐鲁, 刘小杰. 羧甲基壳聚糖与明胶共混膜的制备及其性能的研究[J]. 食品与发酵工业,1999,2(3):25-27.
BAI Li-feng, QI Lu, LIU Xiao-jie. Study on preparation and property of CM-chitosan/gelatin mix membrane[J]. *Food and Ferment Industry*,1999,2(3):25-27. (in Chinese)
- [4] 郑立,陈西广,刘万顺,等. 羧甲基壳聚糖膜对皮肤成纤维细胞相容性研究[J]. 生物化学与生物物理进展,2003,30(2):314-320.
ZHENG Li, CHEN Xi guang, LIU Wang-shun, et al. Study on cytocompatibility of carboxymethyl-chitosan membranes to skin fibroblasts[J]. *Evolution of Biochemistry and Biophysics*,2003,30(2):314-320. (in Chinese)
- [5] 张培成,程凯,燕方龙. 正辛基葡萄糖苷的合成及性能[J]. 沈阳化工学院学报,1995,9(2):139-145
ZHANG Pei-cheng, CHENG Kaig, YAN Fang-Long. Synthesis and capability of octyl polyglycoside[J]. *Shenyang Chemistry Transacion*,1995,9(2):139-145. (in Chinese)
- [6] Napper D H. Polymeric stabilization of dispersions[M]. London :Academic Press, 1983:176-177.
- [7] Einarson M B, Berg J C. Colloid interface science[J]. *Bioconjugate Chemistry*, 1993, 15: 165-172.
- [8] Pirma I. Polymeric Surfactants[M]. New York :Marcel Dekker, 1982:33-37.
- [9] Harkins W D. American Chemistry Society[M]. New York :Marcel Dekker,1930:52-56.
- [10] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京:北京大学出版社,1991:126-128.
- [11] 郑忠,胡纪华. 表面活性剂的物理化学原理[M]. 广州:华南理工大学出版社,1995:42-46.
- [12] 孙岩,殷福珊,宋湛谦. 新表面活性剂[M]. 北京:化学工业出版社,2001:79-82.

(责任编辑:秦和平,杨萌)