

文章编号:1673-1689(2008)04-0063-03

复合淀粉微球的合成与表征

杨小玲¹, 李仲谨², 陈佑宁¹, 赵维¹

(1. 咸阳师范学院 化学系, 陕西 咸阳 712000; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 712081)

摘 要:以玉米淀粉和 β -环糊精为原料合成复合淀粉微球。通过IR、SEM分析及粒度分析仪(LAP)对微球进行表征。结果表明,制备的微球产率高达88.36%,且颗粒分散性好、表面较光滑、粒径分布较窄,其中14~142 μm 占80%,7~37 μm 占50%以上。

关键词:复合淀粉微球; 粒度分析仪; 扫描电镜

中图分类号:TS 236.9

文献标识码:A

Characterization and Synthesis of Composite Starch Microspheres

YANG Xiao-ling¹, LI Zhong-jin², CHEN You-ning¹, ZHAO Wei¹

(1. Department of Chemistry, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University of Science and Technology, Xi'an 712081, China)

Abstract: Starch composite microsphere is made from inverse suspension polymerization, then it was characterized by IR, LAP, SEM. The result showed that the yield of microsphere was achieved at along with good dispersibility, smooth surface, as well as uniform distribution. particle between 14~142 μm was accounting to 80%.

Key words: composite starch microsphere; LAP; SEM

淀粉微球是淀粉在引发剂作用下,淀粉上的羟基与交联剂进行适度交联制得的一种微球。作为药物载体,具有其他合成材料所不具备的许多优点:如良好的生物相容性,可生物降解性,无毒、无免疫原性,与药物间无相互影响等^[1-4]。因此,淀粉微球的研究对于开发新型医药产品有着重要的意义。国内外关于此类研究报道已经很多,一般采用W/O型乳液法或反相微乳法制备,但大多只局限在单种物质成分的天然淀粉(如玉米淀粉或马铃薯淀粉等)或可溶性淀粉。天然淀粉颗粒中分子靠氢键连接,外力很难完全破坏,给淀粉交联聚合反应带来诸多不便,往往存在微球产率低、粒径分布较宽、分散性差、重现性不好等缺点。 β -CD是由7个

葡萄糖通过 α -1,4糖苷键连接形成的环形低聚糖,含有伯醇羟基及仲醇羟基,分别位于穴洞外面下边缘和上边缘,与玉米淀粉具有良好的相溶性。作者用玉米淀粉为主要原料,通过添加一定量 β -环糊精,利用其分散稳定作用,采用反相悬浮聚合法制复合淀粉微球,制备出了表面光滑、粒径分布较窄,14~142 μm 占80%、7~37 μm 占50%以上。实验发现,给淀粉中添加少量 β -CD能改善乳化稳定性^[5],提高淀粉交联聚合度。

1 材料与方 法

1.1 试剂及原料

恒温电动搅拌水浴锅:常州国华机械厂产品;

收稿日期:2007-05-29.

基金项目:咸阳师范学院科研基金资助项目(06XSYK280).

作者简介:杨小玲(1976-),女,陕西西安人,工学硕士,工程师,主要从事天然高分子改性研究.

Email:yangxl28@163.com

傅立叶红外光谱仪:日本岛津公司产品;玉米淀粉:市售; β -环糊精(β -CD),N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MDAA),环氧氯丙烷,马来酸酐(MAH),脲:均为分析纯;液体石蜡,司盘 80,土温 20:均为工业纯。

1.2 淀粉微球的制备

水相:称取烘干的玉米淀粉 2.0 g 和一定量 β -CD,再用 pH 值为 9 的 NaOH 溶液 10.0 mL 使其溶解,加入定量过硫酸铵,0.2 g N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MDAA),倒入三颈瓶中,颈口依次分别连接恒压滴液漏斗,搅拌器,球形冷凝管,开始搅拌;温度控制在 60 °C;油相:量取 35.0 mL 液体石蜡,加入定量乳化剂,搅拌均匀;然后将油相缓慢倒入三颈瓶中,加入定量脲,反应 3 h,除去上层油相,分别用乙酸乙酯,乙醇数次清洗离心分离,除去油相,所得微球于 50 °C 下真空干燥 48 h。微球产率按下式计算:

产率(%) = 微球质量 / (淀粉/ β -CD 质量 + MDAA 质量)

1.3 产物的表征

1.3.1 红外光谱测试 将真空干燥后的试样以 KBr 压片法在 IRPrestige-21 型傅立叶变换红外光谱仪(IR)上进行测试,测量范围:4 000 ~ 450 cm^{-1} 。

1.3.2 扫描电镜测试 将淀粉微球用无水乙醇溶解,经超声分散,再真空镀金制样;用扫描电镜(SEM)观测微球形貌、大小及分布状况。

1.3.3 激光粒度分析仪测试 以水作溶剂,将适量淀粉微球溶于小烧杯中,用超声波仪分散 5 min,使淀粉微球完全分散均匀后,用激光粒度分析仪(LAP)进行粒径大小及分布的分析。

2 结果与讨论

2.1 制备复合淀粉微球的影响因素

2.1.1 淀粉与 β -CD 质量比对微球制备的影响 选取玉米淀粉(w_1)2.0 g,改变 β -CD 的质量(w_2),制备结果见表 1。

表 1 玉米淀粉与 β -CD 质量比对微球的影响

Tab. 1 Effect of corn starch/ β -CD ratio on microspheres

w_1/g	w_2/g	微球 产率/%	微球特性
2.0	0	56.23	易结块,不均匀
2.0	0.5	76.55	成球性好,球形规则、均匀
2.0	1.0	88.36	成球性好,球形规则、均匀

由表 1 可知,随着 β -CD 质量的增加,微球的质量增加,产率增加。在考虑淀粉与 β -CD 成本比较

的情况下,选择其质量比为 2 : 1 时为最佳。

2.1.2 油水体积比的影响 油水相体积比是反相悬浮聚合分散体系稳定性的关键因素,直接影响聚合效果。选取油水体积比分别按 3.0 : 1,3.5 : 1,4.5 : 1 进行试验,结果表明,3.5 : 1 的油水体积比效果最好。

2.1.3 乳化剂用量的影响 其它条件不变,改变乳化剂用量及配比,结果见表 2。恰当的乳化剂能使乳液稳定均匀分散于分散介质中。当乳化剂用量过小,乳液稳定性差,不易成球;乳化剂用量过大,乳化剂胶束相互粘接,同样影响成球效果。Span 的亲水性较差,尤其是对于水相为高分子溶胀液的淀粉糊,不能有效起到乳化作用,加入 Tween 后对水相的亲 and 增溶能力提高,可得到稳定的反相乳液,但若 Tween 量过大,整个乳化剂体系的亲油能力相对降低,乳液的稳定性下降。实验结果表明,当其它条件不变,分别将亲油性强的 Span80 取 0.6 g,亲水性强的 Tween20 取 0.3 g 复配成的乳化剂效果好。

表 2 乳化剂用量对微球的影响

Tab. 2 Effect of emulsifier amount on microspheres

乳化剂用量 (w_{span80} : w_{tween20})	乳液稳定性	产品外观及微球特性
0.2 : 0.2	分层	白色粉末
0.4 : 0.4	稳定性差	白色粉末,不易成球
0.5 : 0.4	稳定性较差	颜色较深,颗粒团聚
0.6 : 0.3	稳定性较好	乳白色颗粒,分散性好,粒度均匀
0.6 : 0.4	稳定性较好	乳白色颗粒,有少许凝胶块

2.1.4 搅拌速度对合成微球的影响 搅拌速度是影响聚合反应成球效果的关键因素之一。当搅拌速度过低时,液滴受剪切应力太小,液滴尺寸大数量小,液滴间易发生互相粘连或生成的颗粒尺寸过大;当搅拌速度增大时,液滴受剪切应力也增大,液滴数量增加,尺寸减小,导致生成的颗粒粒径变小,同时也会发生搅拌速度过快使分散的液滴因碰撞又互相粘结的现象。根据大量文献资料及多次实验证明,搅拌速度过低或过高均易发生溶液中的液滴聚集。作者采取在反应初期,缓慢加入油相到水相中,同时高速搅拌,防止反应过快引起团聚;当油相加完后 30 min,降低搅拌速度,速度大小为溶液中液滴不溅出液面为度直到整个反应结束。

2.1.5 引发剂种类及用量的影响 作者分别选取了 $(\text{NH})_2\text{S}_2\text{O}_8$ - NaHSO_3 , $(\text{NH})_2\text{S}_2\text{O}_8$ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $(\text{NH})_2\text{S}_2\text{O}_8$ - FeSO_4 , H_2O_2 - FeSO_4 氧化还原引发体

系进行对比实验。结果表明, $(\text{NH})_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 均取用量 0.4 g 的成球效果好。

2.2 结构表征

2.2.1 红外光谱分析 图1为玉米淀粉与淀粉微球的红外光谱图。在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近均出现吸收峰,表明玉米淀粉/ β -CD 的特征官能团-OH 在交联前后均存在,但成球后微球的吸收峰变窄变弱,这是游离-OH 基发生交联反应的结果;微球在 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处伸缩振动峰及 $1\,750\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰分别为交联剂 MDAA 的 $=\text{CH}_2$ 键及酰胺键 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰,在 $1\,323\text{ cm}^{-1}$ 处出现酰胺 III 峰,玉米淀粉均没有出现这些吸收峰;微球 $1\,465\text{ cm}^{-1}$ 处氧连亚甲基 $\text{C}-\text{H}$ 键伸缩振动峰较玉米淀粉的更尖锐,这些吸收峰的异同都证明微球中 MDAA 组分的存在,淀粉与交联剂有明显交联。

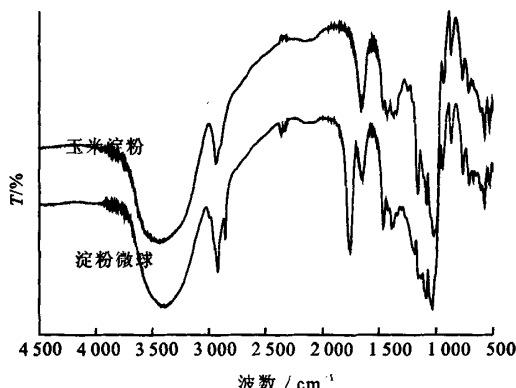


图1 玉米淀粉与淀粉微球的红外光谱图

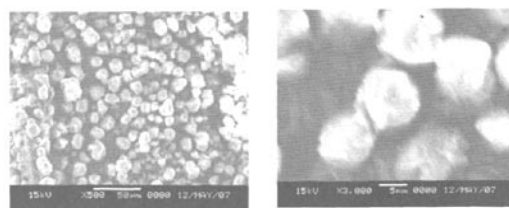
Fig. 1 IR spectrum of corn starch and microspheres

2.2.2 扫描电镜分析 图2为交联后淀粉微球的电镜照片,从照片上可以看出,交联后的淀粉微球大小均匀,成球性好,表面较光滑,分散性好。交联反应给淀粉提供了能够保持团粒完整性的共价键,交联化学键可增强淀粉颗粒结构的强度,抑制颗粒膨胀、破裂。因此交联后的淀粉不易破碎^[6]。

参考文献(References):

- [1] Cloveis O, Joe Alberto, Steven S C, et al. Recent advantages in themolecular genetics of malignantgliomas disclose targets for antitum or agent perillyl alcohol[J]. *Surgical Neurology*, 2006, 65: 2-8.
- [2] Twu Y K. Preparation and sorption activity of chitosan/cellulose blend beads[J]. *Carbohydr Polym*, 2003, 54: 425-430.
- [3] Chania Hamdi. Enzymatic degradation of epichlorohydrin-cross-linked starchmicrospheres by α -amylase[J]. *Pharmaceutical Research*, 1999(6): 867-875.
- [4] 徐忠. 淀粉基吸附剂的制备及应用研究进展[J]. *化学与黏合*, 2006, 28(6): 435-439.
XU Zhong. Preparation and development of starch based absorbent agent[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2006, 28(6): 435-439. (in Chinese)
- [6] 胡玉洁. 天然高分子材料的改性与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [6] 顾正彪, 秦海丽, 李兆丰. 三种交联酯化冷水可溶淀粉性质的比较[J]. *食品与生物技术学报*, 2006, 25(4): 20-23.
GU Zheng-biao, QIN Hai-li, LI Zhao-feng. Studies on the properties of granular cold-water swelling cassava starches with cross-linking and esterification[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2006, 25(4): 20-23. (in Chinese)

(责任编辑:朱明)



(a) 放大500倍

(b) 放大3 000倍

图2 淀粉微球的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM photo of starch microspheres

2.2.3 粒度分析 将样品通过激光粒度分析仪进行粒径大小及分布测定。从图3可看出,微球平均粒径为 $32.67\text{ }\mu\text{m}$,粒径在 $14\sim 142\text{ }\mu\text{m}$ 的微球占 80%,粒径在 $7\sim 37\text{ }\mu\text{m}$ 的微球占 50%以上。原玉米淀粉颗粒外形呈多面形,粒径 $6\sim 21\text{ }\mu\text{m}$,平均粒径 $16\text{ }\mu\text{m}$ ^[6]。可见,淀粉经交联聚合后颗粒增大,这是因为交联后淀粉的相对分子质量变大。实验还发现,淀粉微球颗粒变得坚韧,抗水溶性增强,难于吸水膨胀,甚至在沸水中也不能溶解,这与扫描电镜照片的粒度分析结果基本吻合。

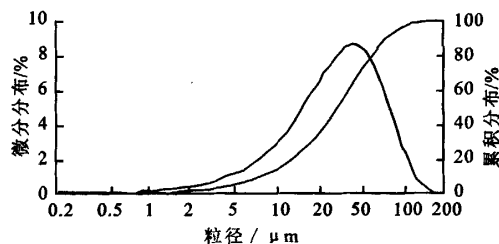


图3 淀粉微球的粒径分布图

Fig. 3 Particle distribution of starch microspheres

3 结 语

合成微球时添加的 β -环糊精起到了分散稳定作用,使交联成球更易进行,交联度提高,成球率高,重现性好;制备出的淀粉微球分散性好,表面光滑,粒径分布较窄,平均粒径 $32.67\text{ }\mu\text{m}$,微球颗粒坚韧难于吸水膨胀。