

文章编号:1009-038X(2005)01-0080-04

## 环氧氯丙烷交联海藻酸钠的制备及性能

马成浩<sup>1</sup>, 于丽娟<sup>2</sup>, 彭奇均<sup>1</sup>

(1. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214036; 2. 江南大学 生物工程学院, 江苏 无锡 214036)

**摘要:** 用环氧氯丙烷和海藻酸钠反应制得交联海藻酸钠, 红外图谱、粘度和热稳定性质的改变证实了交联反应的发生. 用正交试验法得到优化合成条件: 温度 50 °C, 反应时间 3.5 h, 环氧氯丙烷用量为绝干海藻酸钠质量的 5.0%, pH 值为 10. 通过交联作用, 质量分数 1% 的海藻酸钠溶液粘度从 560 mPa·s 上升到 680 mPa·s. 以 1.5 °C/min 从 20 °C 升温到 70 °C, 交联产物粘度下降了 95 mPa·s, 而海藻酸钠下降了 280 mPa·s.

**关键词:** 海藻酸钠; 环氧氯丙烷; 交联; 粘度; 热稳定性

**中图分类号:** S 985.42

**文献标识码:** A

## The Preparation and Properties of Cross-Linked Sodium Alginate

MA Cheng-hao<sup>1</sup>, YU Li-juan<sup>2</sup>, PENG Qi-jun<sup>1</sup>

(1. School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. School of Biotechnology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

**Abstract:** The cross-linked sodium alginate was prepared through reaction between epichlorohydrin and sodium alginate. The cross-linked reaction was proved by the product's IR and properties such as viscosity and heat-proof. The conditions for the preparation of cross-linked sodium alginate were optimized through the orthogonal experiment. The optimal experimental conditions were obtained as follow: 60 °C, 3.5 h, the weight ratio of mixed anhydride to absolutely dry sodium alginate of 5.0%, and pH 10.0. After cross-linked, the product's viscosity can be improved from 560 mPa·s to 680 mPa·s; The viscosity dropped about 95 mPa·s and the viscosity of the sodium alginate dropped 280 mPa·s, when 1% aqueous solution of the cross-linked sodium alginate was heated from 20 °C to 70 °C.

**Key words:** sodium alginate; mixed anhydride; cross-linked; viscosity; heat-proof

海藻酸钠又称褐藻酸钠(NaAlg), 是一类从褐藻类的细胞壁中提取得到的天然多糖, 是一种线性天然高分子<sup>[1]</sup>. 海藻酸钠由  $\beta$ -D-甘露糖醛酸(M 区)和  $\alpha$ -L-古洛糖醛酸(G 区)通过糖苷键连接而成<sup>[2]</sup>,

结构见图 1.

海藻酸盐的物理性质和凝胶特性取决于糖醛酸残基的相对组成和 G、M 区的排布<sup>[3]</sup>. 海藻酸钠具有很好的凝胶特性, 广泛应用于工业、农业、医药

收稿日期: 2004-03-18; 修回日期: 2004-05-16.

作者简介: 马成浩(1979-), 男, 山东德州人, 应用化学硕士研究生.

等众多领域.海藻酸钠无论在水溶液中或含一定量水分的干品中,都会发生不同程度的降解,其特征是粘度的不断下降,相对分子质量分布也会不断变化,这种现象给海藻酸盐产品的生产、贮存和应用带来许多困难<sup>[4]</sup>.海藻酸钠分子每个结构单元中都有两个仲羟基,而这些仲羟基具有醇羟基的反应性

能.作者用环氧氯丙烷和海藻酸钠发生醇羟基交联反应,制得新的交联海藻酸钠产品.由于交联反应所获得的醚键键能比原海藻酸钠分子之间的氢键键能强<sup>[6]</sup>,海藻酸钠粘度明显上升,同时其抗热性也得到提高.

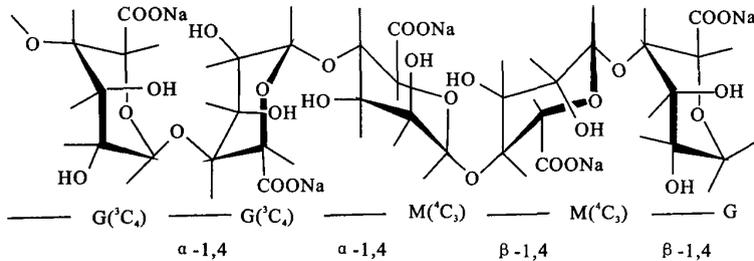


图 1 分子结构示意图

Fig. 1 Chemical structure of sodium alginate

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂和仪器

海藻酸钠:海带提取物,江苏连云港鸿源海藻工业有限公司产品;环氧氯丙烷,氢氧化钠,无水乙醇均为化学纯试剂;电子恒速搅拌器:上海医械专机厂产品;循环真空水泵:上海华光仪器仪表厂产品;分析天平:上海天平仪器厂产品;TDJ-79 旋转粘度计:上海同济大学机电厂产品;傅立叶红外光谱仪:Py Unicam 公司产品.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 制备方法

1) 合成步骤:在烧瓶中加入 3 g 海藻酸钠,30 g 水混合成粘稠浆状,用 NaOH 溶液将 pH 值调至 8~10,3 min 内加入占绝干海藻酸钠质量的 3.0%~7.0% 的环氧氯丙烷,在 40~60 °C 反应 1.5~3.5 h.

2) 提取处理:加入无水乙醇将交联海藻酸钠析出,然后用循环真空水泵抽滤,将固液进行分离;再用无水乙醇浸泡产物 10 min,然后再次抽滤,重复上述操作 3 次,所得交联海藻酸钠在室温条件下自然风干.

#### 1.2.2 分析测定

1) 粘度测定:按 GB 1976-80 进行.

2) 热稳定性测定:将 TDJ-79 旋转粘度计通过橡皮管和超级恒温水浴槽相连,并以 1.5 °C/min 速度升温到 70 °C,每隔 10 °C 记录粘度的变化情况.以 20 °C 到 70 °C 的粘度下降值  $\Delta\eta$  作为热稳定性的

衡量指标.

3) 结构测定:以溴化钾压片,在傅立叶红外光谱仪测得海藻酸钠和交联海藻酸钠的红外图谱.

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成条件

2.1.1 海藻酸钠和水的配比 由于环氧氯丙烷和水存在副反应,水的大量存在不利于交联的发生.试验中选择水和海藻酸钠的质量比为 10:1,既保证了交联剂和海藻酸钠的充分混合,又可以尽量减少副反应.

2.1.2 选用正交试验法 以粘度、热稳定性为主要考核指标,对反应时间、温度、交联剂用量、pH 值四因素三水平进行筛选.

2.1.3 温度、pH 值 海藻酸钠在温度高于 60 °C 时,加热会发生明显的粘度下降现象,且在溶液状态粘度下降的更加明显;海藻酸钠溶液在 pH 5~10 之间相对稳定,超出此范围体系降解严重.

由表 1 数据可知,对于粘度指标,最佳合成条件为  $A_3B_2C_3D_3$ ,而对热稳定性指标,最佳合成条件为  $A_3B_2C_1D_3$ .反应时间对生成交联海藻酸钠的热稳定性影响很小,极差仅为 5.综合两个指标,合成交联海藻酸钠的优化条件为  $A_3B_2C_3D_3$ .影响指标的主次因素依次为 D, A, B, C.采取  $A_3B_2C_3D_3$  的水平进行实验,最后得到的产品粘度为 680 mPa·s,从 20 °C 升温到 70 °C,粘度下降了 95 mPa·s.

### 2.2 交联的验证

2.2.1 红外图谱分析 交联海藻酸钠和海藻酸钠

红外谱图十分相似,它们具有许多相似的特征吸收峰,但其区别在于未交联的海藻酸钠在波数为 $1\ 094\ \text{cm}^{-1}$ 处的波峰(代表 $\text{C-H}$ 变角振动),在交联海藻酸钠图谱上被 $1\ 120\ \text{cm}^{-1}$ 处强峰几乎湮没,只剩一个不明显的肩峰.波数在 $1\ 120\ \text{cm}^{-1}$ 的强峰说明环氧氯丙烷和海藻酸钠确实存在交联作用,生成了醚键<sup>[5]</sup>.

表1 正交试验表 $L_9(3^4)$ 

Tab.1 Orthogonal Layout

试验号	温度 A/ ℃	交联剂 B/%	时间 C/ h	pH D	粘度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\Delta\eta$
1	40	3	2.5	9	605	155
2	50	3	1.5	8	570	150
3	60	3	3.5	10	650	115
4	40	5	3.5	9	585	145
5	50	5	2.5	10	660	100
6	60	5	1.5	8	650	115
7	40	7	1.5	10	630	130
8	50	7	2.5	9	625	150
9	60	7	3.5	8	600	140
粘度						
$\Sigma\text{I}$	1 820	1 825	1 850	1 755		
$\Sigma\text{II}$	1 860	1 895	1 860	1 880		
$\Sigma\text{III}$	1 900	1 855	1 865	1 940		
R	80	70	15	185		
$\Delta\eta$						
$\Sigma\text{I}$	430	420	395	435		
$\Sigma\text{II}$	400	360	410	420		
$\Sigma\text{III}$	370	420	395	345		
R	60	60	5	90		

**2.2.2 热稳定性的提高** 将按最佳合成条件合成的交联海藻酸钠和原产品按 1.2.2 中热稳定性测量方法所得数据进行对比,结果见图 2.

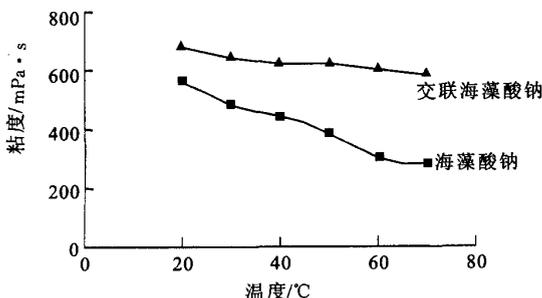


图2 交联海藻酸钠和海藻酸钠热稳定性

Fig.2 The heat-resistant contrast of NaAlg and cross-linked NaAlg

由图2可知,交联海藻酸钠比海藻酸钠具有更

好的热稳定性,将质量分数为1%的溶液以 $1.5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 $20\ ^\circ\text{C}$ 上升为 $70\ ^\circ\text{C}$ ,交联产物粘度只下降了 $95\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ ,而原产物下降了 $280\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ .未交联海藻酸钠溶液随温度的升高,分子间氢键大量破裂,粘度几乎直线下降.而交联海藻酸钠由于醚键的存在,其键能比氢键要强得多,较低的温度不会导致键的破裂,粘度下降要缓慢得多,所以交联海藻酸钠比海藻酸钠有更大的热稳定性.这也从抗热性质证明了醚键的生成和交联的发生.

### 2.3 反应过程推断

质量分数为1%的海藻酸钠溶液初始粘度为 $560\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ ,在温度为 $60\ ^\circ\text{C}$ ,pH为10,交联剂加入量为绝干海藻酸钠质量的5%,反应时间在 $1\sim 4\ \text{h}$ 时,交联海藻酸钠粘度和反应时间关系见图3.

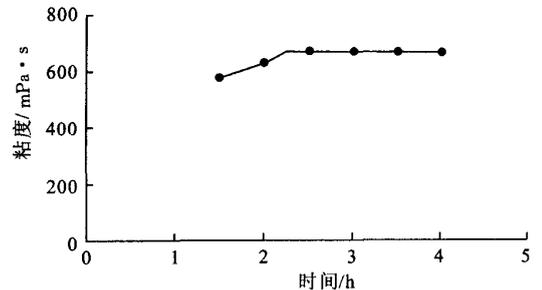
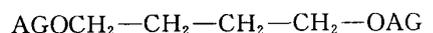
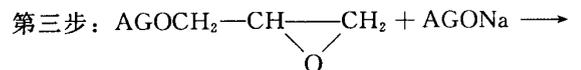
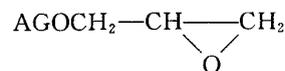
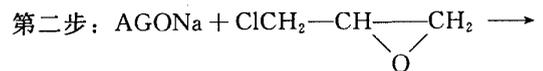


图3 交联海藻酸钠粘度和反应时间关系

Fig.3 The relation between cross-linked NaAlg' viscosity and reaction time

由图3可知,环氧氯丙烷和海藻酸钠的反应十分迅速,反应约 $3.5\ \text{h}$ 后,粘度可以从 $180\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 上升为 $270\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ ,继续加热粘度反而下降.这是由于环氧氯丙烷和水存在副反应,所以交联和环氧氯丙烷水解是竞争反应.主反应按照下式进行:



在 $3.5\ \text{h}$ 的时间内,一部分交联剂和发生交联反应生成交联海藻酸钠,而另一部分将会和海藻酸钠生成单取代产物,由于在体系中大量羟基的存在,所以交联海藻酸钠是主要产物;环氧氯丙烷在碱性体系下,和 $\text{OH}^-$ 存在副反应.在 $3.5\ \text{h}$ 内,大部分环氧氯丙烷和海藻酸钠发生交联反应,也有一部分会发生水解副反应,当反应完成后,在 $60\ ^\circ\text{C}$ 条件

下继续加热,产品粘度反而下降,这和通过正交试验所获得的结果相符合。

#### 2.4 交联对海藻酸钠粘度的影响

通过本实验得到的交联海藻酸钠,一方面可以提高热稳定性,另一方面也可以提高海藻酸钠的粘度。在 pH 值为 10,温度为 60 ℃,加入质量分数 5% 的环氧氯丙烷,用粘度不同的原料产品和环氧氯丙烷反应,所得产品均比原产品粘度有明显的提高。

### 3 结 论

1) 在 pH 值为 8~10,温度控制在 40~60 ℃,

环氧氯丙烷和海藻酸钠反应可以制得交联海藻酸钠。

2) 通过正交试验设计,综合粘度和热稳定性指标,得到最佳合成条件为 60 ℃,5%,3.5 h,pH 值为 10。

3) 在最佳合成条件下,交联海藻酸钠粘度可以从 560 mPa·s 升高到 680 mPa·s,质量分数 1% 的溶液以 1.5 ℃/min 从 20 ℃升温到 70 ℃,交联海藻酸钠粘度仅下降了 95 mPa·s,而海藻酸钠下降了 280 mPa·s。

### 参考文献:

- [1] Windhues T, Borchard W. Effect of acetylation on physico-chemical properties of bacterial and algal alginates in physiological sodium chloride solutions investigated with light scattering techniques[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003,52:47-52.
- [2] Sherry X Ci. Molecular mass distribution of sodium alginate by high-performance size-exclusion chromatography[J]. *Journal of chromatography A*, 1999,(864):199-210.
- [3] ARNE H. Studies on the uronic acid residues in alginic acid[J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1967, 21:691-704.
- [4] 黄来发,洪文生. 食品增稠剂[M]. 北京:中国轻工业出版社,2000. 25-26.
- [5] 沈淑娟. 波谱分析法[M]. 上海:华东化工学院出版社,1992. 142-143.

(责任编辑:朱明)

(上接第 73 页)

- [15] Pan B S, Kou J M. Flavor of Shellfish and Kamaboko Flavourants [M]. New York: Blackie Academic and Professional, 1994. 85-114.
- [16] Reineccius G. Biases in Analytical Flavor Profiles Introduced by Isolation Method [M]. New York: Marcel Dekker, 1993. 61-76.
- [17] Ruiz J, Ventanas J. Volatile compounds of dry-cured Iberian ham as affected by the length of the curing process[J]. *Meat Sci*, 1999, 52(1): 19-27.
- [18] Sabio E, Vidal Argon M C, Bernalte M J, *et al.* Volatile compounds present in six types of dry-cured ham from South European countries [J]. *Food Chem*, 1998, 61(4): 493-503.
- [19] Shahidi F, Rubin L J, D Souza L A. Meat flavor volatiles: a review of the composition, techniques of analysis, and sensory evaluations [J]. *CRC Crit Rev Food Sci Nutr*, 1986, 24: 141-243.
- [20] Suzuki J, Ichimura N, Etoh T. Volatile components of boiled scallop[J]. *Food Rev Int*, 1990, 6: 537-552.
- [21] Tanchotikul U, Hsieh T C Y. Volatile flavor components in the crayfish waste[J]. *J Food Sci*, 1989, 54: 1515-1520.
- [22] Mani V. Applications of Solid Phase Microextraction [M]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999. 57.

(责任编辑:朱明)