

## 羟丙基甲基纤维素与魔芋葡甘聚糖复配体系 相互作用的研究\*

李 博 邵自强\*\*

(北京理工大学材料科学与工程学院 北京 100081)

**摘 要** 采用黏度测试、振荡测试以及动态力学分析方法,以结构典型的羟烷基烷基纤维素醚——羟丙基甲基纤维素(HPMC)与魔芋葡甘聚糖(KGM)混合体系为研究对象,通过对两种天然多糖混合水溶液表观黏度、流变性及其溶液动态力学参数的变化,分析了结构差异性天然多糖大分子间相互作用的机理并建立分子模型.实验表明,HPMC-KGM复配后,KGM分子链上未被取代的甘露糖单元与HPMC分子链上憎水性基团通过疏水作用形成弱交联的疏水缔合区域,而形成以HPMC分子为骨架并与KGM分子相联结的结构. HPMC与KGM按质量比3:1到1:1比例范围内复配效应最为明显.通过疏水缔合作用,缓解KGM分子在高温条件下的降解,还对HPMC的热凝胶化作用起到延缓效果.

**关键词** HPMC-KGM复配体系,疏水缔合,热凝胶,氢键,相互作用

作为一类重要天然高分子材料,天然多糖来源丰富、种类繁多且结构各异,经过化学修饰或衍生后可得到多种性能优良的医用生物活性材料.但原生的、单一的多糖在性能上往往具有局限性<sup>[1]</sup>,在实际应用过程中常采用不同种类多糖或对其进行化学修饰改性后再进行合理复配,不仅实现各组分性能互补,且可根据组分间协同功效进行灵活选择,以适应更宽、更严格的应用环境要求,从而极大拓宽了天然多糖的应用领域.

天然多糖体系的复配效应从20世纪80年代开始被大量研究.黄原胶与魔芋葡甘聚糖是其中较有代表性的复配体系,原本不具有凝胶效应的两种组分在复配后通过协同效应出现了明显的凝胶化现象<sup>[2,3]</sup>;Williams等对魔芋葡甘聚糖与卡拉胶、结冷胶等多糖复配时不同的凝胶机理和结构模型进行了详细探讨<sup>[4,5]</sup>;Westra与Sikkema等用不同方法分别研究了羧甲基纤维素与黄原胶复配体系的流变学性能<sup>[6,7]</sup>;Nishinari等研究了魔芋葡甘聚糖对淀粉凝沉作用的阻碍效果,并指出二者属于不相容复配体系<sup>[8,9]</sup>.

魔芋葡甘聚糖(KGM)是具有最高特性黏数的天然多糖之一<sup>[10]</sup>,由葡萄糖与甘露糖按1:1.5或1:1.6的摩尔比以 $\beta$ -1,4糖苷键连接而成,平均每32个糖单元上接有3个侧链,每19个糖单

元上接有一个乙酰基<sup>[11]</sup>,具有黏度高、保水性强等突出特点;天然原生纤维素是D-吡喃式葡萄糖残基在1,4位以 $\beta$ -1,4糖苷键连接而成的长链巨分子,表现出明显的不溶不熔性,但经过化学修饰改性后得到的纤维素衍生物却具有优良的应用性能甚至功能性,如水溶性羟丙基甲基纤维素(HPMC)是结构典型的纤维素羟烷基烷基混合醚<sup>[12]</sup>,其结构单元D-吡喃式葡萄糖残基上含有甲氧基( $-\text{OCH}_3$ )、羟丙氧基( $-\text{[OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n\text{OH}$ )与没有反应的羟基基团,纤维素混合醚的性能是各基团共同协调及贡献的综合体现.

$-\text{[OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n\text{OH}$ 基团端基有一羟基,属活性基团,可进一步烷基化、羟烷基化,且支链较长,对大分子链起一定内增塑作用;而 $-\text{OCH}_3$ 则属于封端基团,取代后该反应点将失活,属于结构短的疏水性基团.支链长度、链接方式、羧基位置与数量对修饰物性能有直影响,包括热凝胶性、保水性、成膜性和增稠性等.新增支链上羟基与剩余在葡萄糖残基上的羟基均可再被以上各基团修饰,结果导致结构极其复杂,性能也可在一定范围内调节.

羟丙基甲基纤维素与魔芋葡甘聚糖两种天然多糖在组成复配体系后,在很多性质上都发生了

\* 2009-03-19 收稿,2009-04-29 修稿; \*\* 通讯联系人, E-mail: shaoziqiang@263.net

明显变化;而目前国内外对于该体系的研究鲜有报道. 本文以 HPMC 与 KGM 按不同比例在水分散介质中所组成的复配体系为研究对象, 对 HPMC-KGM 复配溶液体系的性能进行了考察, 并从分子作用的层面对复配体系的结构模型进行了分析和探讨.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

羟丙基甲基纤维素为 75 牌号,  $-\text{[OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n\text{OH}$  基团含量 9.5%、 $-\text{OCH}_3$  基团含量 22.9%, 凝胶温度  $69^\circ\text{C}$ , pH 值 6.8, 表面张力 ( $\text{CCl}_4$ ) 为  $10 \times 10^{-3} \text{ N/m}^2$ , 由北京理工大学纤维素技术研发中心自制, 实验前经过反复提纯, 2 wt% 水溶液黏度 46500, 水份 7.24 wt%; 魔芋葡甘聚糖由武汉市强森魔芋食品有限公司购买, 1 wt% 水溶液黏度  $\geq 28000$ , 葡甘露聚糖干基含量  $\geq 95 \text{ wt\%}$ , 水份  $\leq 12 \text{ wt\%}$ .

### 1.2 复配溶液的制备

在高速搅拌状态下, 将经过干燥的、规定量的 HPMC 与 KGM 粉末混合后快速而均匀地加入  $80^\circ\text{C}$  左右的去离子水中, 充分分散后置于  $83^\circ\text{C}$  水浴中恒温 35 min, 然后置于冰水浴中迅速冷却至常温并定容, 静置 36 h. 在本实验范围内, 所有样品溶液的浓度为  $1.0 \text{ wt\%}$ .

### 1.3 溶液性能测试

黏度测试采用 Brookfield DV-1+ 型黏度计, 溶液恒温 12 h 后测量, 测量转速  $0.5 \text{ s}^{-1}$ , 测量温度  $(20.0 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ ; 振荡测试使用 Rheostress 300 型流变仪及配套 TC501 型控温装置, 施加应力  $4.000 \text{ Pa}$ , 频率扫描范围为  $0.01 \sim 100 \text{ Hz}$ , 测量温度  $(25.0 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ ; 动态力学分析测试使用 MCR300 高级扩展式流变仪(圆筒型), 施加应力  $4.000 \text{ Pa}$ , 频率  $1.000 \text{ Hz}$ , 变温速率  $2 \text{ K/min}$ , 测量温度范围  $30.0 \sim 95.0^\circ\text{C}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 HPMC-KGM 复配体系的黏度测试

根据理想混合溶液添加规则, HPMC 与 KGM 两种组分在不存在任何相互作用的情况下所组成溶液的理论黏度值可以根据下式计算:

$$\ln \eta_c = \Phi_1 \ln \eta_1 + (1 - \Phi_1) \ln \eta_2$$

其中,  $\Phi_n$  与  $\eta_n$  分别为相应组分的比例及其单一溶液的黏度测量值. 对于大多数具有协同效果的

天然多糖复配体系, 往往具有增黏效应<sup>[1,13,14]</sup>. 图 1 是 HPMC 与 KGM 在较宽的浓度范围内混合后体系 1 wt% 溶液的表观黏度实际测试与理想体系差值比较. 可见, 以任意比例复配的溶液实际测量黏度均小于按理想混合溶液添加规则所计算出的结果. 这表明 HPMC 与 KGM 之间存在相互作用, 使复配溶液的黏度降低, 具有“减黏”效应.

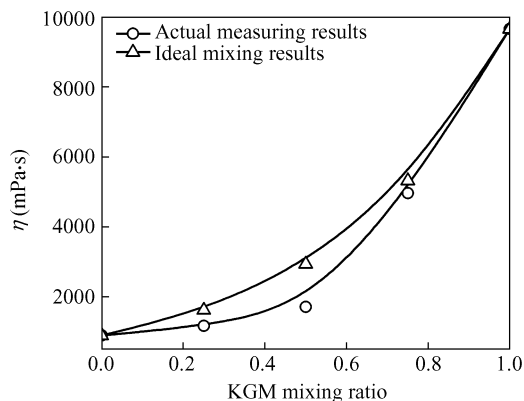


Fig. 1 Apparent viscosity for HPMC/KGM solutions with various mixing ratios compared with ideal mixing results at shear rate of  $0.5 \text{ s}^{-1}$  and  $20^\circ\text{C}$

KGM 溶液形成黏度的机理是其分子链上氧原子与水分子或其它 KGM 分子链间形成分子内或分子间氢键, KGM 分子链上 O(6) 与糖苷键上的 O 可以与水分子形成氢键, O(2) 与乙酰基之间也可以形成氢键作用, 还存在 O(6) 与 O(2) 间的氢键作用<sup>[15]</sup>. 在 HPMC-KGM 复配溶液体系中, 这些 O 原子与 HPMC 大分子上的取代基团相互作用, 削弱了 KGM 原来的分子内及分子间氢键, 导致复配溶液的黏度有所下降. 特别是当 KGM 比例较低时, 大多数分子都参与疏水作用, 使溶液黏度下降更为明显.

### 2.2 HPMC-KGM 复配体系的振荡测试

由 HPMC 与 KGM 单一及其 3:1 和 1:1 (W/W) 复配溶液的频率扫描谱图(图 2)可见, 单一 HPMC 与 KGM 溶液分别具有典型的高分子稀溶液与浓溶液的曲线特征<sup>[16]</sup>. 随着体系中 HPMC 比例的上升, 松弛时间逐渐减小, 内耗不断增大. 当 HPMC 与 KGM 按等质量比例复配时, 溶液的曲线特征更倾向于接近 HPMC 溶液. 而当 HPMC 比例在 50% 以上时, 随着 KGM 比例减少, 复配体系的损耗角正切值先增大后减小(图 3).

在 KGM 分子(图 4a)中, 甘露糖单元由于其顺式构型而表现出憎水性, 含量越高, KGM 溶解

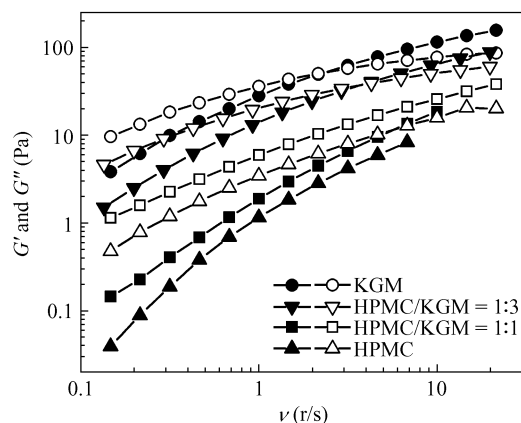


Fig. 2 Frequency dependence of storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  for HPMC, KGM and HPMC/KGM mixed solutions with various mixing ratios at 25°C

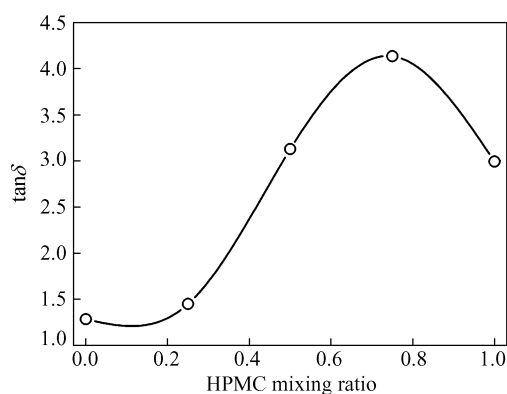


Fig. 3 Loss tangent for HPMC, KGM and HPMC/KGM solutions with various mixing ratios at 25°C

性越差,同时在分子链中形成以甘露糖单元相互连接的不含侧链的区域(“smooth region”,见参考文献[17],[18])的机率越高. KGM 的这种结构更容易与螺旋分子链结构的纤维素混合醚的取代

基团发生作用,这与 KGM 和其他多糖间形成协同效应的相互作用具有相似性<sup>[2,4,5,17,18]</sup>.

在 HPMC (图 4b) 大分子链上,—OCH<sub>3</sub>、—[OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)]<sub>n</sub>OH 都表现强烈的憎水性,在 HPMC-KGM 溶液复配体系中,KGM 分子中的甘露糖单元与 HPMC 分子中—OCH<sub>3</sub> 和 (—[OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)]<sub>n</sub>OH) 基团上的亚甲基及甲基之间作用,而形成疏水缔合区域. 这与 Williams 等在研究  $\kappa$ -卡拉胶与魔芋葡甘聚糖复配体系时,对于组分之间可能的相互作用形式所提出的结构模型具有相似性<sup>[5]</sup>. 通过分子间相互作用,使大分子内及分子间的原有氢键作用首先遭到极大破坏,进而促进 KGM 分子上的甘露糖单元与 HPMC 的憎水性侧基发生疏水缔合,最后形成以螺旋结构 HPMC 为主体的弱交联网络结构区(图 5). 当 HPMC 与 KGM 按 1:1 (W/W) 比例复配时(图 2),溶液曲线形状明显倾向于接近纯 HPMC 溶液体系的曲线特征.

KGM 与 HPMC 主体形成弱交联区域的溶液结构还会引起体系内耗的增大. 结果也表明,KGM 比例增加,体系内耗也逐渐增大,当 KGM 过量时,又开始逐渐减小. 这是 HPMC-KGM 复配体系的损耗角正切值先增大后减小的主要原因(图 3).

### 2.3 HPMC-KGM 复配体系的动态力学分析测试

HPMC 热凝胶现象的主要机理是分子链上憎水基团的大量聚集,凝胶化温度主要取决于羟丙基基团和甲基基团的取代度. 热凝胶现象是 HPMC 在水中首先是形成水化或形成所谓的“化合物”,是醚氧原子上孤对电子接受质子形成的,温

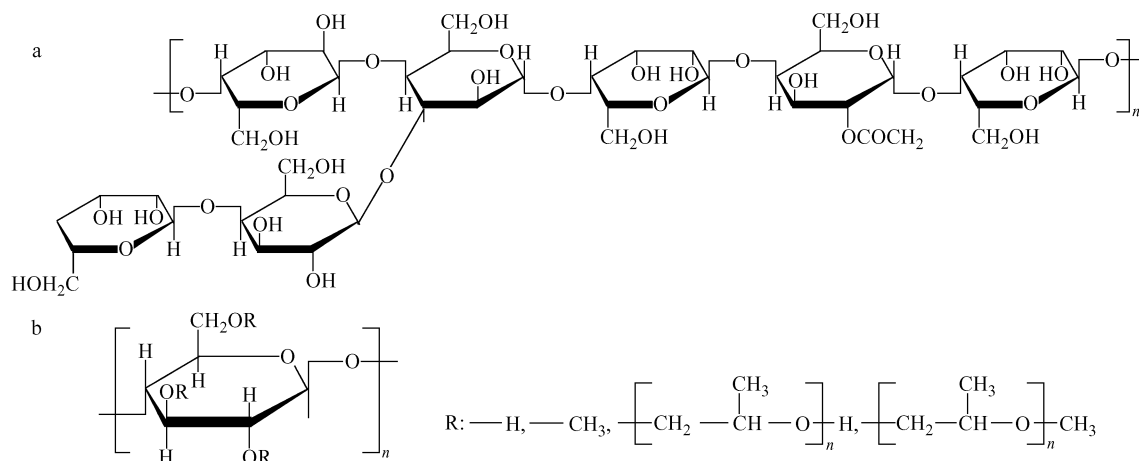


Fig. 4 The chemical structure of (a) KGM and (b) HPMC

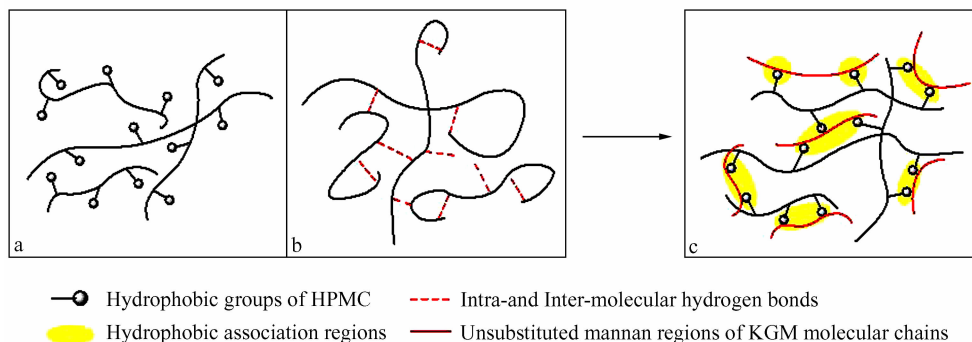


Fig. 5 Schematic diagram of weak junction zones formed through hydrophobic associations in HPMC-KGM mixed system without water molecules showed

a) HPMC with hydrophobic groups linked; b) KGM with intra- and inter-molecular hydrogen bonds; c) Structure of HPMC-KGM system with hydrophobic association regions represented

度升高时迅速分解为原来的醚,形成凝胶析出,这种现象使 HPMC 成为具有温度敏感型的高分子材料. 通常,在  $76 \sim 77^\circ\text{C}$  范围内,HPMC 储能模量  $G'$  迅速而剧烈的下降,反映出该温度下溶液体系的结构变化. HPMC 的凝胶化作用是热可逆的,但是在降温过程中,HPMC 表现出一定的滞后现象(图 6).

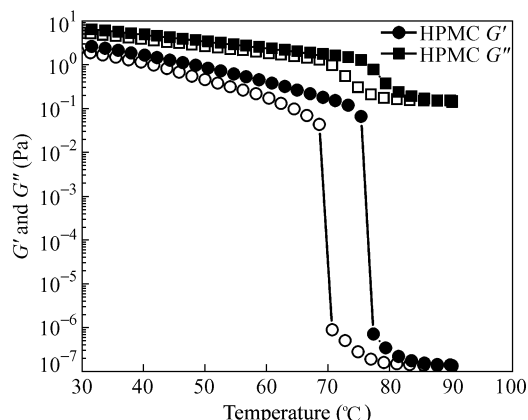


Fig. 6 Temperature dependence of storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  during heating (closed) and cooling (open) process for HPMC solution at temperature changing rate of  $2 \text{ K/min}$ , frequency of  $1.0 \text{ Hz}$  and stress of  $4.00 \text{ Pa}$

当 HPMC 与 KGM 按  $3:1$  ( $W/W$ ) 比例复配时,仍然能够观察到与图 6 相似的曲线,但当 KGM 的比例增加到  $1:1$  ( $W/W$ ) 时,储能模量  $G'$  已经不再在很窄的温度范围内发生跃迁性的下降,而是以较小的斜率在整个高温区域内较为平缓地下降到某个数值. 当 HPMC 与 KGM 按  $3:1$  与  $1:1$  ( $W/W$ ) 比例复配时,溶液体系在低温区域几乎没有表现出滞后现象(图 7). 同时,复配溶液的温度拐点相比于 HPMC 溶液也有向低温方向的

$3^\circ\text{C}$  左右的偏移.

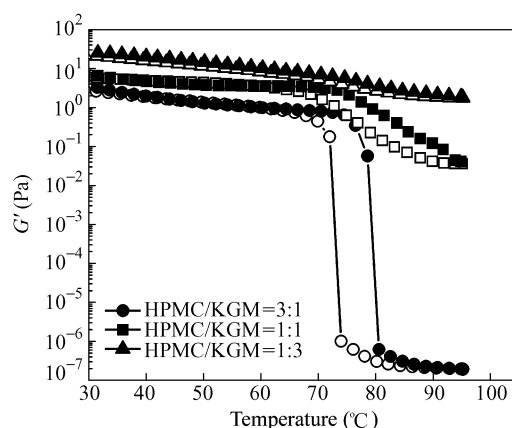


Fig. 7 Temperature dependence of storage modulus  $G'$  during heating (closed) and cooling (open) process for HPMC/KGM solutions with various mixing ratios at temperature changing rate of  $2 \text{ K/min}$ , frequency of  $1.0 \text{ Hz}$  and stress of  $4.00 \text{ Pa}$

在 HPMC-KGM 复配溶液体系中,KGM 分子链上未取代甘露糖单元与 HPMC 憎水性烷基基团缔合为弱交联疏水区,在温度达到 HPMC 凝胶温度前形成了以 HPMC 为网络骨架,被 KGM 结合形成的混合结构体. 在溶解与升温过程中,首先发生憎水基团的相互聚集和脱水作用,但整个过程是以疏水缔合区为中心进行的. 与 HPMC 或 KGM 单一溶液体系比较,复合溶液体系中疏水缔合区的存在,使 HPMC 憎水基团的聚集无法正常分相沉淀,因此没有出现明显的热凝胶点<sup>[19]</sup>,而是一个渐变区.

KGM 能够对 HPMC 的凝胶化过程起到延缓作用,可能的原因有两点:第一,在憎水基团的聚集过程中需要不断地脱排水分子,而 KGM 具有

很强的保水性,因此可以降低憎水基团的脱排水速度;第二,KGM 在与 HPMC 共同形成疏水区域后,可通过不同分子间的缔合作用和空间位阻效应延缓 HPMC 大量憎水基团的迅速聚集.从复配溶液的 DMA 结果(图 7)可见,当温度超过 HPMC 凝胶化温度时,体系的储能模量  $G'$  仍能较平缓的下降趋势在更宽的温度范围内持续进行.

KGM 不仅可以延缓 HPMC 的凝胶化,且起到一定程度的阻碍作用.假设 HPMC 全部发生凝胶化,1:1 (W/W) 的 HPMC-KGM 复配溶液的储能模量  $G'$  随温度升高应与 0.5 wt% 的 KGM 单一溶液趋于一致.由图 8 可见,在可测量的整个温度范围内,HPMC-KGM 复配溶液的储能模量  $G'$  始终高于 KGM 单一溶液.

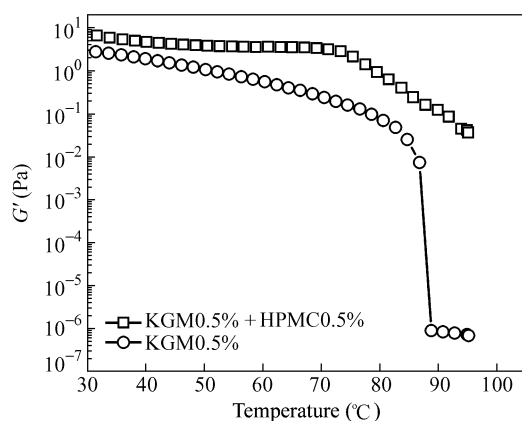


Fig. 8 Temperature dependence of storage modulus  $G'$  during heating process for KGM solution with concentration of 0.5 wt% and HPMC/KGM solution with mixing ratio of 1:1 at heating rate of 2 K/min, frequency of 1.0 Hz and stress of 4.00 Pa

通过 GPC 测试结果表明,单一 KGM 溶液在温度达到接近 90°C 时会由于分子链的断裂而发生降解,形成透明的、几乎无黏度的溶液(图 8).

KGM 分子活化能随温度升高而不断增加,氢键作用首先被破坏,然后  $\beta$ -1,4 糖苷键开始发生不同程度的断裂,首先断裂的可能是强度相对较弱的甘露糖 $\rightarrow$ 葡萄糖苷键(M $\rightarrow$ G)和甘露糖苷键(M $\rightarrow$ M),进而形成 KGM 的低聚体或小分子溶液<sup>[20]</sup>.而在 HPMC-KGM 复配溶液中,由于 KGM 分子中带有甘露糖苷键(M $\rightarrow$ M)的部分与 HPMC 分子上的憎水基团相互作用而形成弱交联疏水区,因此可以通过分子间的缔合作用阻止 KGM 由于糖苷键的断裂而引起的降解.

结果还表明,当 HPMC 与 KGM 按 3:1 和 1:1 (W/W) 比例复配时,溶液在低温区域的滞后现象明显减小,结合复配体系在该比例区间内的减黏效应和内耗变化情况(图 1,图 3)可知,HPMC 与 KGM 在 3:1 到 1:1 (W/W) 比例区间内相互作用较为明显;相对于氢键作用,HPMC 与 KGM 通过疏水缔合作用所形成的弱交联结构更为稳定,因此当温度下降到 HPMC 凝胶温度以下时,复配溶液体系结构的回复比单一溶液更为迅速.

### 3 结论

HPMC-KGM 复配溶液体系可以通过组分间的相互作用而形成增强效应.其机理是 KGM 分子链上未取代甘露糖单元与 HPMC 分子链上憎水性烷基基团—OCH<sub>3</sub> 和 (—[OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)]<sub>n</sub>OH) 通过缔合作用形成弱交联疏水区,进而形成以 HPMC 为网络骨架并与 KGM 分子相结合的分子结构. HPMC 与 KGM 在质量比为 3:1 到 1:1 的比例区间内相互作用效果最为明显.相对于氢键作用,HPMC 与 KGM 的疏水缔合作用更为稳定.通过疏水缔合作用,可以缓解 KGM 分子在高温条件下发生降解,而且还可以起到延缓和部分阻止 HPMC 热凝胶化作用的效果.

### REFERENCES

- 1 He Dongbao(何东保), Zhan Dongfeng(詹东风), Zhang Wenju(张文举). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (4): 460 ~ 464
- 2 Annable P, Williams P A. Macromolecules, 1994, 27: 4204 ~ 4211
- 3 Goycoolea F M, Richardson R K, Morris E R. Macromolecules, 1995, 28: 8308 ~ 8320
- 4 Williams P A, Clegg S M, Langdon M J, Katsuyoshi N, Piculell L. Macromolecules, 1993, 26: 5441 ~ 5446
- 5 Katsuyoshi N, Emako M, Tomohisa T, Williams P A. Carbohydr Polym, 1996, 30: 193 ~ 207
- 6 Westra J G. Macromolecules, 1989, 22: 367 ~ 370
- 7 Sikkema D J, Janssen H. Macromolecules, 1989, 22: 364 ~ 366
- 8 Miki Y, Tomohisa T, Katsuyoshi N. Carbohydr Polym, 1988, 35: 71 ~ 79
- 9 Miki Y, Tomohisa T, Katsuyoshi N. J Agric Food Chem, 1996, 44: 2970 ~ 2976

- 10 Jacon S A, Rao M A, Cooley H J, Walter R H. Carbohydr Polym, 1993, 20(1): 35 ~ 41
- 11 Pang J, Sun Y J, Zhuang Y, Ye B H, Sun Y M. Chinese J Struct Chem, 2008, 27(4): 394 ~ 398
- 12 Shao Ziqiang(邵自强). Cellulose Ether(纤维素醚). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2007. 66 ~ 69
- 13 Zhang L M, Tao K. Colloid Polym Sci, 2006, 285: 145 ~ 151
- 14 Zhang Liming(张黎明), Huang Shaojie(黄少杰), Chen Danqing(陈丹青). Chinese Journal of Chemical Physics(化学物理学报), 1999, 12(3): 380 ~ 383
- 15 Pang Jie(庞杰), Sun Yujing(孙玉敬), Yang Youhui(杨幼慧), Chen Yuanyuan(陈缘缘), Chen Yiqing(陈艺勤), Sun Yuanming(孙远明). Chinese J Struct Chem(结构化学), 2008, 27(4): 431 ~ 436
- 16 Clark A H, Ross-Murphy S B. Adv Polym Sci, 1987, 83: 57 ~ 192
- 17 Dea I C M, Morris E R, Rees D A, Welsh E J, Barnes H A, Price J. Carbohydr Res, 1977, 57: 249 ~ 272
- 18 Dea I C M, Morrison A. Adv in Carbohydr Chem Biochem, 1975, 31: 241 ~ 312
- 19 Silva S M C, Pinto F V, Antunes F E, Miguel M G, Sousa J J S, Pais A A C C. J Colloid Interface Sci, 2008, 327: 333 ~ 340
- 20 Qi Li(祁黎), Li Guangji(李光吉), Zong Minhua(宗敏华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (5): 650 ~ 654

## STUDIES ON INTERACTION OF HYDROXYPROPYLMETHYL CELLULOSE AND KONJAC GLUCOMANNAN MIXED SYSTEMS

LI Bo, SHAO Ziqiang

(Materials Science and Engineering Department, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

**Abstract** Aiming at the synergistic effects between cellulose ethers and other polysaccharides, hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC) and konjac glucomannan (KGM) mixed systems in aqueous medium were studied. Dynamic mechanical analysis (DMA), viscosity and oscillatory measurements were employed to analyze the mechanism of interactions with a molecular structure model proposed. Viscosity measurements revealed the negative synergistic viscosity effects of HPMC-KGM systems, by reason of brokenness of inter- and intra- hydrogen bonds of KGM. DMA tests were carried out from 30°C to 95°C. The results showed when the mass ratio of KGM was no less than 1:1, the thermal gelation of HPMC around 76 ~ 77°C with a sharp drop in  $G'$  was replaced by a steady decrease during a broad temperature range, and  $G'$  of the mixed solutions stayed at relatively higher values compared with the single ones for the whole available temperatures. The degradation of KGM caused by the break of  $\beta$ -1,4 glycosidic bonds especially (M-M) glycosidic bonds approaching to 90°C was to a great extent weakened in mixed systems. It was interpreted that in HPMC-KGM systems, the unsubstituted mannan regions of KGM and hydrophobic groups of HPMC formed weak junction zones through hydrophobic interactions, and the structure of HPMC as main network with KGM combined was finally formed, resulting in retardation or partial prevention to the thermal gelation of HPMC and degradation of KGM. Viscoelastic behavior characteristics and loss tangent values obtained from oscillatory measurements combined with thermal hysteresis observed from DMA tests showed that the hydrophobic association effects were more stable than hydrogen bonds, and more pronounced with HPMC/KGM mass ratios from 3:1 to 1:1 (W/W).

**Keywords** HPMC-KGM mixed system, Hydrophobic association, Thermal gelation, Hydrogen bonding, Interaction