

κ -卡拉胶热可逆凝胶化行为研究*

罗 亮¹ 左 渠^{1,2**} 陈兴国² 孟凡玲² 黄剑锋² 何炳林¹

(南开大学¹ 吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 ² 化学系 天津 300071)

摘 要 用固体小角激光散射方法研究 κ -卡拉胶(KC)的热可逆凝胶化行为.以散色斑点的突停点温度为体系的凝胶化点 T_{gel} ,考察了溶液中加入 Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 等抗衡离子对 T_{gel} 的影响.结果是随抗衡离子浓度增大 T_{gel} 上升; T_{gel} 与 Na^+ 的浓度呈线性关系,与 K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 等离子浓度的平方根成线性关系;另外,还得到 30℃ 时 KC 在 KCl 盐溶液中的溶胶-凝胶相图,并对比了 KC 在 NaCl 溶液中透析前后 T_{gel} 的变化.

关键词 κ -卡拉胶, 凝胶化, 抗衡离子

KC 是一种从多种红藻中提取的离子多糖.由于具有热可逆凝胶化,抗蛋白凝结及亲水无毒等特性,因而很早就开始应用于食品,医药,包装,化妆品等领域,并引起人们广泛的研究兴趣,其中尤以对其凝胶化机理等的探讨最为关注^[1].虽然在对凝胶化的二步机理(线团到螺旋、聚集到凝胶)已成共识^[2],但对热可逆凝胶化中是经历单螺旋还是双螺旋过程仍存在两种对峙观点^[3,4],盐对凝胶化的诱导作用机理也有争议^[5],因此仍是研究的热点.本文用固体小角激光散射法,以散射斑点的突停点温度为凝胶化点 T_{gel} 的判据,系统研究食品级 KC 的凝胶化过程,测定 T_{gel} 与抗衡离子种类、浓度的变化关系,已得到了较有价值的规律,不仅有助于凝胶化机理的研究,还为实际应用提供了科学数据.

1 实验部分

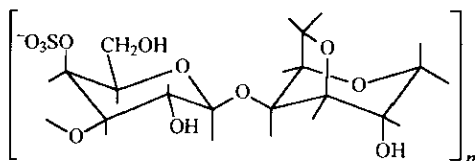
1.1 主要试剂及仪器

KC,食品级,ABC-484,英国安迪布朗(中国)有限公司.

KC 是由 $\beta(1\rightarrow3)$ -D-半乳糖-4-硫酸基和 $\alpha(1\rightarrow4)$ -3,6-内醚-D-半乳糖形成的交替共聚物,结构式如结构式 1 所示.

氯化钠,氯化钾,氯化铵,氯化铜,氯化钙,氯化锌,(皆分析纯);去离子水.

用自制多功能激光散射仪^[6]测定 T_{gel} .



Scheme 1

1.2 凝胶化点 T_{gel} 的测定

溶液中的 KC 分子是运动的无序线团,经激光照射,屏幕上呈现无规运动的散射斑点.随着温度降低,KC 分子的运动逐渐减慢,散射斑点的运动也随之变缓.当三维网络结构一形成,因 KC 分子的运动受限,导致散射斑点的运动突然停止.因此可以用散射斑点的运动状况来探测溶胶-凝胶转变,并以散射斑点突停点作为该体系的 T_{gel} ^[7],即 T_{gel} 为散射斑点突然停止运动瞬间的溶液温度.

测定过程中 KC 水溶液的浓度为 1%(重量),抗衡离子浓度在 0.05 ~ 0.50 mol/L 之间递增.溶液加热至 80℃ 后置于多功能激光散射仪样品池中,观察溶液自然降温过程中散射斑点的运动状况,测定该条件下的 T_{gel} .将 KC 水溶液在 NaCl 溶液中透析,然后用异丙醇沉淀出 KC,配成溶液再在相同条件下测定 T_{gel} ,比较透析前后 T_{gel} 的变化.

2 结果与讨论

2.1 抗衡离子种类、浓度对 T_{gel} 的影响

图 1 是 KC 浓度为 1% 时,不同抗衡离子的浓

* 2002-12-17 收稿,2003-01-20 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 20174019);** 通讯联系人

度与 T_{gel} 的关系. T_{gel} 随抗衡离子浓度增大逐渐上升,表明抗衡离子有促凝胶化作用.降温过程中同浓度的 K^+ , NH_4^+ 溶液比其它溶液先凝胶化(T_{gel} 较高),显示出 K^+ , NH_4^+ 具有较强的促凝胶化能力, Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 次之, Na^+ 的促凝胶化能力最弱.

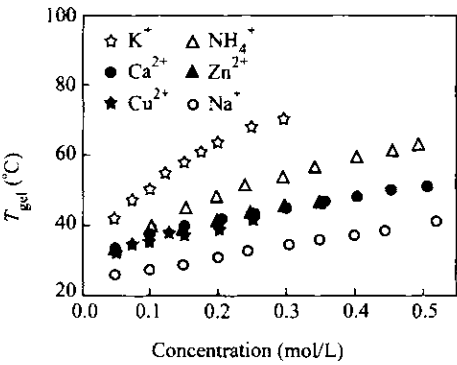


Fig. 1 The dependence of T_{gel} on the concentration of counterions
 κ -Carrageenan(KC) concentration: 1 wt%

图 1 是典型聚电解质行为的体现.首先,KC 两步凝胶化机理是 KC 分子从线团到螺旋(Coil to helix),螺旋再聚集(Aggregation)形成三维网络结构的过程^[2];第二,从结构上,聚阴离子的静电排斥作用不利于螺旋结构的生成;第三,抗衡离子可屏蔽聚阴离子,是生成螺旋结构,并聚集生成凝胶网状结构的先决条件,且屏蔽作用随抗衡离子强度增大而增大^[8]. 综上抗衡离子强度 $I_m = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$ (m 、 z 分别为离子的浓度和电荷数),显然,

浓度相同时二价离子强度比一价离子大,能够更好的屏蔽电荷,因而 Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 应该比 Na^+ 具有更强的促凝胶化作用,图 1 的结果与一般规律很好一致.

对于为什么 K^+ , NH_4^+ 比二价离子有更强的促凝胶化能力的分析是,它们除了能屏蔽阴离子外,还能以离子结合和静电引力在 KC 分子中 3, 6-内醚的氧与邻近的 4-硫酸基之间构成分子内桥,稳定螺旋构型,加速凝胶化进程^[5,9],它们引发螺旋构型的速率是其他离子的 10~60 倍^[10].

图 2 是 T_{gel} 与抗衡离子浓度的平方根关系图,它表明除 Na^+ 外, T_{gel} 与离子浓度的平方根呈线性关系,拟合得到的关系式如下:

$$T_{gel} = \alpha + \beta \times c^{1/2}$$

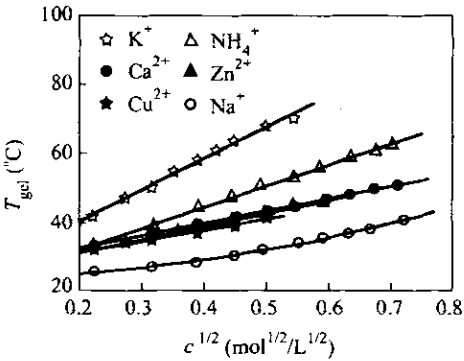


Fig. 2 The dependence of T_{gel} on the square roots of counterion concentrations
KC concentration: 1 wt%

不同离子的 α , β 值和相关系数 R 值列于表 1. R 值表明二者间线性关系很好.

Table 1 The values of α , β , R for different counterions

	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
α	22.4	20.4	25.7	25.7	24.1
β	90.5	60.5	35.5	31.3	37.5
R	0.997	0.998	0.999	0.976	0.998

在溶液和松散的网状结构模型中,可以假设抗衡离子和聚合物上的阴离子在体系中均分布,且互不影响.并由 Payens^{〔11〕} 等导出:

$$T_{gel} = T_{gel}^0 + T_{gel}^0 K \Delta V \sqrt{c} / n \Delta H'_0$$

T_{gel}^0 为当抗衡离子浓度 c 外推到零时的凝胶化温度, n 为抗衡离子与聚合物的总键合数, $\Delta H'_0$ 为转变过程的焓变.该式为定量描述 T_{gel} 与抗衡离子浓度平方根的线性关系提供了理论依据,解释

了图 2 中的线性关系.

另外,图 1、2 中随浓度变化, Na^+ 也表现出促凝胶化作用,这与它不存在促凝胶化能力的报道并不相符^{〔5,11〕}.

2.2 KC 浓度对 T_{gel} 的影响

在 NaCl 和 KCl 溶液中,KC 浓度与 T_{gel} 的关系如图 3、图 4 所示.

在 NaCl 溶液中, T_{gel} 随 KC 浓度增大而明显上

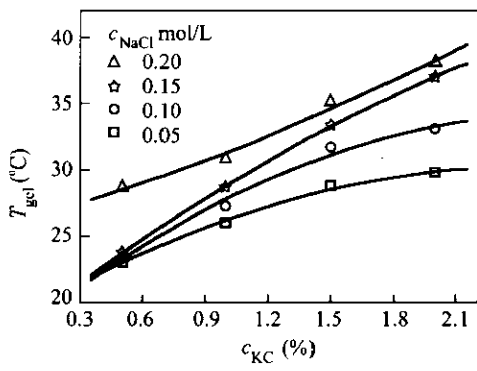


Fig. 3 The influence of KC concentration on T_{gel} in NaCl aqueous solutions

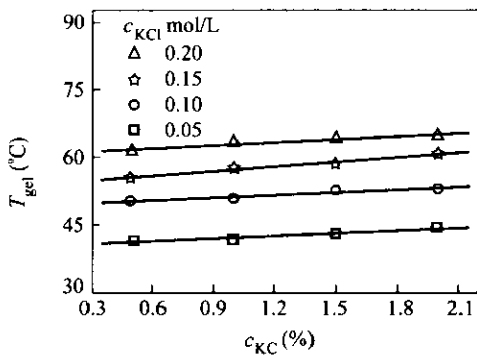


Fig. 4 The influence of KC concentration on T_{gel} in KCl aqueous solutions

升. 即 Na^+ 浓度增加, 溶液离子强度增大, T_{gel} 明显提高, 并且受 KC 浓度影响程度增大, 这再次表明了 Na^+ 的促凝胶化作用. 在 KCl 溶液中, T_{gel} 受 KC 浓度的影响不明显, 但当 K^+ 浓度增大时, T_{gel} 也有明显的上升, 显示出 K^+ 有很强的促凝胶化作用. 由图 3, 图 4 还可以得到固定温度下 KC 盐溶液的溶胶-凝胶相图. 如图 5 是 30°C 时 KC 的 KCl 溶液的溶胶-凝胶相图, 图中曲线表明, 随 KC 浓度增大, 发生溶胶-凝胶转变所需 K^+ 的浓度降低, 更容易发生凝胶转变. 因此, 图 5 可以指导按需要选择配比, 以满足高温呈溶胶, 而 30°C 却呈凝胶态的要求, 具有一定的应用价值.

2.3 透析前后 T_{gel} 的变化

前述图 1、2、3 中随浓度变化, Na^+ 表现出的行为与它不存在促凝胶化能力的报道并不相符^[5,11], 这是否与样品中离子纯度有关, 为此用 NaCl 溶液透析处理 KC, 以排除其他可促凝胶化离子的影响. 图 6 是透析处理前、后 T_{gel} 的变化比

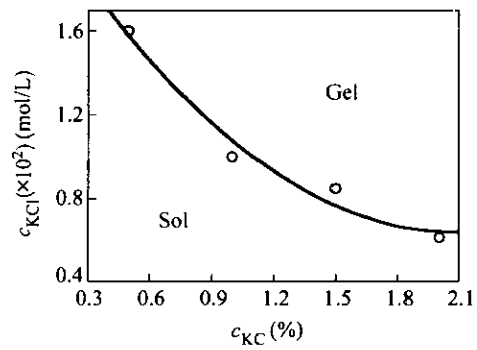


Fig. 5 Phase diagram of KC-KCl aqueous solutions at a fixed temperature $T = 30^\circ\text{C}$

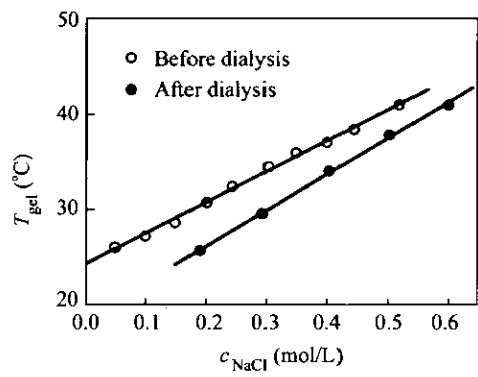


Fig. 6 The dependence of T_{gel} on the concentration of NaCl
KC concentration: 1 wt%

较, 结果表明, 虽然透析后 KC 的 T_{gel} 整体向下平移, 但 KC 溶液仍可以凝胶化, 而且 T_{gel} 依然随 Na^+ 浓度线性上升, 这再次证实了 Na^+ 对 KC 的促凝胶化作用确实存在. 我们初步认为, 这种差异可能与检测方法的灵敏度有关. 一般是通过“倾斜实验”等实验^[12], 即以降温过程中体系宏观性质的变化来判别是否存在溶胶-凝胶转变, 而判定 Na^+ 不能促凝胶化. 但按定义, 刚一出现三维网状结构的瞬间即为凝胶化, 凝胶化是临界现象, T_{gel} 是临界点, 此时体系只是刚刚失去流动性, 处于几乎没有强度的果冻状态, 如果不用比较灵敏的检测手段, 往往认为并没有凝胶化, 而用比较灵敏的检测手段结论显然会不同. 文献报道可用散射光强、粘度等物理参数的发散来判断凝胶化转变^[13-15], 这些方法原理上就比较灵敏, 本文的散射斑点突停点方法也显然比“倾斜实验”灵敏, 因为它们反映的是体系中大分子微观运动状态的变化, 所以得出 Na^+ 有促凝胶化作用应该可以接受. 若此时用“倾斜实验”等宏观检测体系的状态, 得出尚未发

生溶胶-凝胶转变当然也是正确的. 总之, 有关金属离子对 KC 的促凝胶化机理尚存在诸多争议, 仍有待进一步研究.

REFERENCES

- 1 Rochas C, Rinaudo M. *Biopolymers*, 1984, 23: 735 ~ 745
- 2 Sergio P, Franco D, Attilio C, Hans G. *Macromolecules*, 1985, 18: 1834 ~ 1841
- 3 Viebke C, Piculell L, Nillsson S. *Macromolecules*, 1994, 27: 4160 ~ 4166
- 4 Kazuyoshi V, Miyuki I, Yuka M. *Macromolecules*, 1998, 31: 675 ~ 680
- 5 Yuryev V P, Blumenfeld A L, Braudo E E, Tolstogusov V B. *Colloid & Polymer Science*, 1991, 269: 850 ~ 854
- 6 Zuo J(左渠), Huang J F(黄吉甫), Hu Y Z(胡永中). *Bulletin of Science and Technology Research*(科学技术研究成果公报), 1985, (4): 56
- 7 Schimanowski R, Strelitzki R, Mulin D A, Wayne F R. *Macromolecules*, 1999, 32: 7055 ~ 7063
- 8 Braudo E E, Muratalieva I R, Tolstogusov V B, Markovich I S. (1987) 8th All-Union Conference Chemistry and Biochemistry of Carbohydrates, Abstracts, 1987: 106
- 9 Tako M, Nakamura S. *Carbonhyd Res*, 1986, 155: 200 ~ 205
- 10 Nilsson S, Piculell L. *Macromolecules*, 1991, 24: 3804 ~ 3811
- 11 Payens T A J, Snoeren T H. *J Electroanal Chem*, 1972, 37: 291 ~ 296
- 12 Lang P, Burchard W. *Macromolecules*, 1991, 24(3): 814 ~ 815
- 13 Zuo Ju(左渠), Chen Wurong(陈武荣), Luo Yan(罗炎), Han Xinhua(韩兴华), Zhou Yimin(周逸民). *Scientia Sinica (Series B)* (中国科学 B 辑), 1986, 29(3): 225 ~ 232
- 14 Zuo Ju(左渠), Chen Tianhong(陈天红), Wu Peiqiang(吴佩强), Zheng Rong(郑容). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报), 1995, 11(1): 83 ~ 86
- 15 Zuo Ju(左渠), Niu Aizhen(牛爱珍), An Yingli(安英丽), He Binling(何炳林), Liang Dehai(梁德海), Ran Shaofeng(冉少峰). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1998, (4): 419 ~ 423

A STUDY OF THERMOREVERSIBLE GELATION OF κ -CARRAGEENAN BY SMALL ANGLE LASER LIGHT SCATTERING

LUO Liang², ZUO Ju^{1,2}, CHEN Xingguo², MENG Fanling², HUANG Jianfeng², HE Binglin¹

(¹ State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation, ² Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The thermoreversible gelation of κ -carrageenan (KC) was studied by small angle laser light scattering (SALLS). The mobility of random fluctuation of scattering speckles is used to detect the sol-gel transition, and the mobility disappears suddenly at a point during the cooling process of KC solutions. The temperature at that point is designed as gelation point (T_{gel}). Effects of several counterions, including Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} , on T_{gel} were determined. Although all ions are able to promote the gelation of KC, the promoting ability can be ranged to three regions: K^+ , NH_4^+ (I), Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} (II) and Na^+ (III), their promoting abilities have the following sequence: I > II > III. T_{gel} is found to be proportional to the square root of concentrations of counterions, except Na^+ . The influence of KC concentration on T_{gel} in NaCl and KCl aqueous solutions also shows the promoting abilities of both Na^+ and K^+ ions. Furthermore, the phase diagram of KC-KCl aqueous solutions at 30°C was obtained. The comparison of T_{gel} values for KC-NaCl solutions before and after dialysis further reveals the promoting function of Na^+ ions, and some controversial results in literature concerning the function of Na^+ ions are supposed to result from the different methods used for T_{gel} determination.

Key words κ -Carrageenan, Gelation point, Counterions