

·研究简报·

米根霉细胞壁结构性多糖与丙烯酸接枝共聚反应研究*

张 诚 孟 琴 吕德伟

(浙江大学联合化学反应工程研究所 杭州 310027)

关键词 接枝共聚, 絮凝, 米根霉, 丙烯酸, 硝酸铈铵

化学改性天然高分子絮凝剂是利用天然高分子物质进行化学改性而成的. 与人工合成的有机高分子絮凝剂相比, 它具有选择性大、无毒、价廉、易降解等优点, 因此将会有广阔的应用前景. 近几年, 将乙烯基单体接枝到生物高分子上的工作引起了人们的兴趣. 这种天然高分子与合成高分子的结合有可能得到理想的性能, 获得新的材料: 如生物降解塑料、絮凝剂、离子交换剂等. 目前这方面的研究主要集中在纤维素、淀粉和壳聚糖的接枝共聚上^[1-4].

本实验室在以往的研究中, 采用一系列物化方法处理米根霉菌丝体, 去掉其中原生质等可溶性物质, 得到了既不溶于酸也不溶于碱的米根霉细胞壁结构性多糖. 其主要成分为壳聚糖. 以往的实验研究表明^[5], 胺基含量在 3.02% 左右的米根霉细胞壁结构性多糖是一种良好的絮凝剂, 但此种菌丝体的获得比较偶然且产率很低^[6,7]. 而我们获得最多的胺基含量在 1.28% 左右的米根霉细胞壁结构性多糖则只有吸附能力, 没有显示出絮凝剂的特性, 这可能与细胞壁结构性多糖的吸附位点数和电荷密度有关. 我们以硝酸铈铵为引发剂, 通过接枝丙烯酸, 将胺基含量较低的米根霉细胞壁结构性多糖制成具有良好絮凝性能的生物絮凝剂. 我们在直接对真菌细胞壁结构性多糖进行接枝改性并将其作为生物絮凝剂的研究方面做一些开创性工作.

1 原料和试剂

米根霉细胞壁结构性多糖(实验室自制), 丙烯酸(AA)化学纯, 硝酸铈铵, 分析纯.

2 接枝共聚反应

在带有搅拌器、温度计的 250mL 三颈烧瓶中加入干重为 1g 的米根霉细胞壁结构性多糖、

180mL 蒸馏水、一定量的单体丙烯酸及一定量的引发剂硝酸铈铵, 通氮气 10min, 以除去瓶中空气. 然后在连续通氮气保护的情况下, 升温至预定温度恒温搅拌反应一定时间. 反应完毕后, 将产物用丙酮沉淀, 过滤, 滤物用蒸馏水洗至中性. 称得湿重后, 取少量湿产物, 干燥至恒重, 计算干基含量, 然后计算产物干重.

接枝率是评价接枝反应的一个重要指标, 接枝率越高, 则接枝上去的丙烯酸的量越多. 接枝率的计算方法如下式:

$$\text{接枝率 } G(\%) = \frac{\text{接枝产物重} - \text{接枝前细胞壁材料重}}{\text{接枝前细胞壁材料重}} \times 100$$

3 接枝的表征

从物理性质上看, 产物的重量和粘性较接枝前有明显的增加. 将接枝共聚物和未接枝的米根霉细胞壁结构性多糖的红外光谱对照如图 1. 由图可知, 未接枝细胞壁结构性多糖在 1722cm^{-1} 处没有特征吸收峰, 而接枝共聚物在 1722cm^{-1} 处明显增加了 $\text{C}=\text{O}$ 键的特征吸收峰, 这就进一步证实生成了接枝共聚物.

4 各种因素对接枝反应的影响

考虑到影响接枝反应的主要因素有: 引发剂浓度、单体浓度、反应时间、反应温度. 我们分别改变它们的大小, 研究其与接枝率之间的关系.

4.1 引发剂浓度 改变引发剂浓度对接枝率的影响如图 2 所示. 随着 Ce^{+4} 浓度的增加, Ce^{+4} 与细胞壁结构性多糖生成络合物也增加, 由于络合物分解, 在细胞壁结构性多糖上生成的接枝活性中心也增加, 有利于接枝共聚. 但当 Ce^{+4} 浓度较大时, Ce^{+4} 与自由基反应引起的链终止反应几率增大, 对接枝链的增长不利, 且有进一步氧化自由基的可能, 因而接枝率下降.

* 1999-12-27 收稿, 2000-03-25 修稿

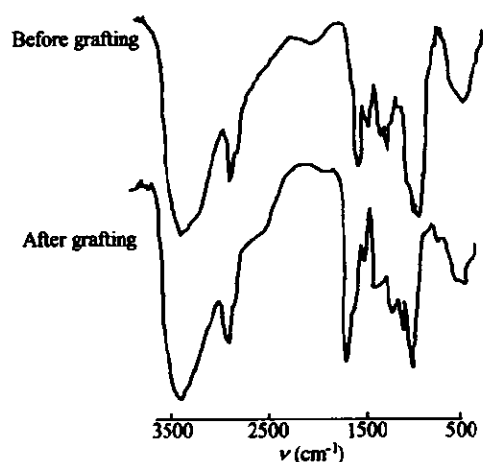


Fig. 1 Infrared spectra of *Rhi.oryzae* cell wall structural polysaccharide before and after grafting

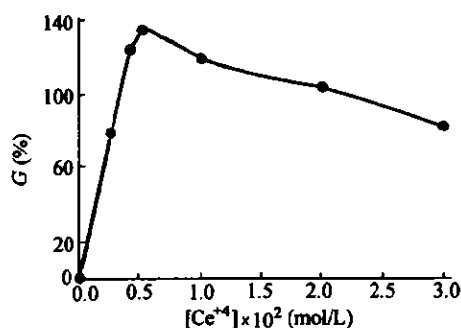


Fig. 2 Effect of $[Ce^{4+}]$ on grafting percentage
[AA] = 1 mol/L, $T = 60^\circ C$, $t = 3h$

4.2 单体浓度 改变单体浓度对接枝率的影响如图 3 所示. 在单体浓度较低的情况下, 细胞壁材料接枝活性中心点周围的可接枝单体数量少, 增加单体浓度有利于提高反应速率. 但当丙烯酸浓度达到一定限度后, 由于接枝活性点数的限制, 而且与接枝反应相竞争的均聚反应可能性增加, 导致接枝率不再提高.

4.3 反应时间 改变反应时间对接枝率的影响如图 4 所示. 反应开始时单体浓度较大, 反应速率较快, 接枝率随着反应时间的增加而增加. 但过度延长反应时间可能导致细胞壁材料中壳聚糖水解等副反应, 所以接枝率下降.

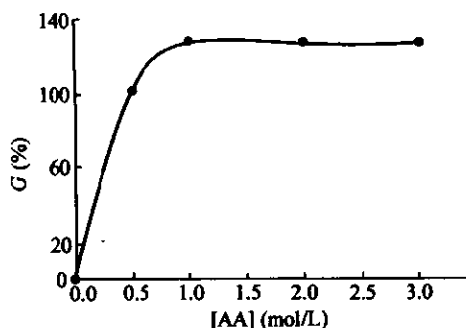


Fig. 3 Effect of [AA] on grafting percentage
 $[Ce^{4+}] = 5 \text{ mmol/L}$, $T = 60^\circ C$, $t = 3h$

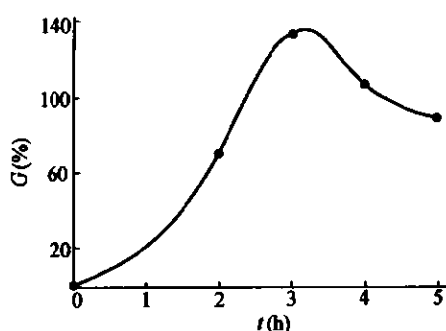


Fig. 4 Effect of reaction time on grafting percentage
 $[Ce^{4+}] = 5 \text{ mmol/L}$, [AA] = 1 mol/L, $T = 60^\circ C$

4.4 反应温度 改变反应温度对接枝率的影响如图 5 所示. 反应温度较低时, 由于温度升高, 引发剂分解速率增大, 链引发和链增长反应加快, 接枝率增加. $60^\circ C$ 以后, 链转移反应、 Ce^{4+} 与活性链自由基的终止反应几率随温度的升高而增加导致

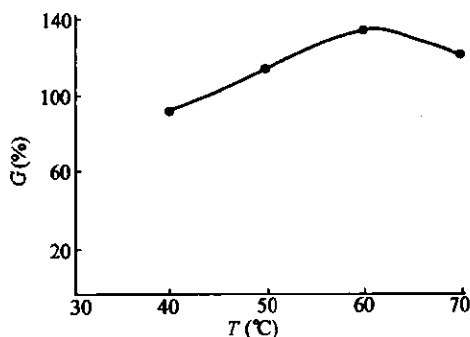


Fig. 5 Effect of reaction temperature on grafting percentage
 $[Ce^{4+}] = 5 \text{ mmol/L}$, [AA] = 1 mol/L, $t = 3h$

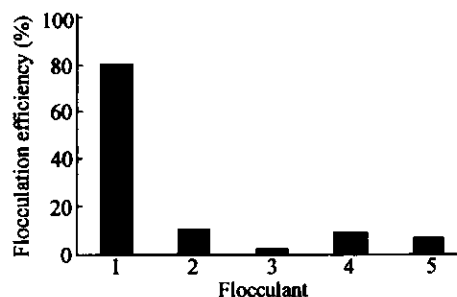


Fig. 6 The flocculation efficiency of five kinds of flocculant on methylene blue

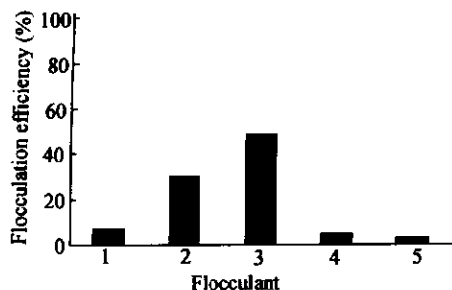


Fig. 7 The flocculation efficiency of five kinds of flocculant on acid red

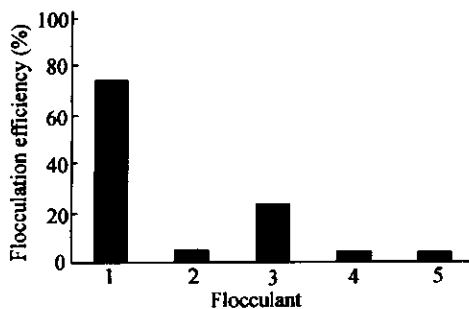


Fig. 8 The flocculation efficiency of five kinds of flocculant on neutral red

接枝率下降,加之引发剂硝酸铈铵在高温下不稳定,影响引发效率。以上实验结果表明在引发剂浓

度为 5mmol/L, 单体浓度为 1mol/L, 温度为 60℃, 反应时间为 3h 的条件下米根霉细胞壁材料接枝丙烯酸的接枝率最高, 达到 135.5%。

关于硝酸铈铵体系引发乙烯基单体与壳聚糖接枝共聚的机理, 冯新德等曾进行了深入的研究, 指出首先 Ce^{+4} 与壳聚糖或几丁质形成络合物, 然后络合物分解, C_2-C_3 键断裂, 2 位转化为亚胺而 3 位转化为醛基, 在 3 位上产生自由基引发接枝聚合反应^[8,9]。

5 接枝产物对有机染料的絮凝效果

取三种不同性质的染料——亚甲基蓝、中性红、酸性红为研究对象, 在装有 10mL 不同染料的试管中分别加入 200mg/L 的接枝产物(絮凝剂 1)、未接枝的胺基含量为 3.02% 的米根霉细胞壁结构性多糖(絮凝剂 2)、壳聚糖(絮凝剂 3)、阳离子聚丙烯酰胺(絮凝剂 4)、阴离子聚丙烯酰胺(絮凝剂 5)进行絮凝实验, 其结果如下。a) 碱性染料: 如图 6 所示, 接枝了丙烯酸的细胞壁结构性多糖对碱性染料和中性染料表现出良好的絮凝效果是由于米根霉细胞壁结构性多糖接枝丙烯酸后, 在材料上引入了带负电的羧酸基团, 增加了负电荷的密度及多糖的伸展性。在对碱性染料的絮凝过程中更好地发挥了电中和凝集和化学架桥絮凝的双重作用。b) 酸性染料: 从图 7 可以看出, 几种絮凝剂的絮凝性能和氨基含量成正比。壳聚糖的絮凝效果最好。絮凝剂 2 次之, 聚丙烯酰胺最差。壳聚糖由于分子结构上带有大量氨基 ($-NH_2$), 在醋酸溶液中几乎全部氨基都以四级胺正离子形式存在, 在对酸性染料的絮凝中能发挥了电中和凝集和化学架桥絮凝的双重作用, 因此, 其絮凝性能优于其它几种絮凝剂。c) 中性染料: 从图 8 中可以看出, 由于接枝了丙烯酸的米根霉细胞壁结构性多糖具有较高的电荷密度及大量能形成氢键的基团, 对中性染料的吸附优于其它絮凝剂, 因此絮凝效果最佳。而壳聚糖的絮凝效果主要体现在大量胺正离子能络合吸附染料中的铬。

REFERENCES

- 1 Wu Gongshen(巫拱生), Cui Jianguo(崔建国), Zhang Guo(张国). Petrochemical Technology(石油化工), 1994, 23(10): 651~656
- 2 Hamit Caner. Eur Polym J, 1998, 34: 493~497
- 3 Huang Chengya(黄承亚), Li Hong(李红). Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1996, 4(12): 45~49
- 4 Rath S K, Singh R P. Journal of Polymer Science, 1997, 66: 1721~1729
- 5 Chen Shinian(陈世年). Journal of Huaqiao University(华侨大学学报), 1995, 16(2): 323~327
- 6 Meng Qin(孟琴), Lu Dewei(吕德伟), Zhang Guoliang(张国亮). Environmental Chemistry(环境化学), 1998, 17(4): 355~359
- 7 Meng Qin(孟琴). Doctor Degree Thesis of Zhejiang University(浙江大学博士学位论文), 1999
- 8 Zhang Guodong(张国栋), Feng Xinde(冯新德). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (4): 505~508
- 9 Li W, Li Z Y, Liao W S. J Biomater Sci Polymer Ed, 1993, 4(5): 557~566

STUDY ON REGULARITIES OF GRAFT COPOLYMERIZATION OF
ACRYLIC ACID ONTO FUNGAL CELL WALL

ZHANG Cheng, MENG Qin, LÜ Dewei

(United Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Zhejiang University Branch, Hangzhou 310027)

Abstract For the aim of getting macromolecular flocculant, we studied the copolymerization of acrylic acid onto *Rhi. oryzae* cell wall structural polysaccharide by the initiation of ceric ammonium nitrate. The effect of concentration of initiator and monomer, reaction temperature and reaction time on grafting percentage was investigated. To *Rhi. oryzae* cell wall structural polysaccharide the maximal grafting percentage of 135.5% was achieved at $[Ce^{+4}] = 5\text{mmol/L}$, $[AA] = 1\text{mol/L}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 3\text{h}$. Then choosing organic dyes as the flocculated substances, by comparing with the chitosan, polyacrylamide and *Rhi. oryzae* cell wall structural polysaccharide before grafting, we studied the flocculent capability of *Rhi. oryzae* cell wall structural polysaccharide after grafting acrylic acid. The grafting product had excellent flocculent effect on basic and neutral dyes.

Key words Grafting, Flocculation, *Rhi. oryzae*, Acrylic acid, Ceric ammonium nitrate