

文章编号: 1004-1656(2008)03-0265-04

魔芋葡甘聚糖 / SiO_2 纳米复合物的制备与表征

田大昕^{1*}, 李金林², 徐玲玲¹, 胡卫兵¹, 谢洪泉³

(1 湖北民族学院化学与环境工程学院, 湖北恩施 445000;

2 中南民族大学催化材料科学湖北省暨国家民委—教育部共建重点实验室, 湖北 武汉;

3 华中科技大学化学系, 湖北 武汉 430074)

摘要: 用纳米 SiO_2 为原料, 以魔芋葡甘聚糖 (KGM) 为基体, 采用共混法制得 KGM / SiO_2 纳米复合物。通过傅立叶红外光谱 (FTIR)、热重分析 (TG)、透射电镜 (TEM) 等手段对该体系进行了表征。结果表明: 由于纳米 SiO_2 粒子的引入, KGM 分子 FTIR 的某些特征峰的波数发生明显变化; 纳米 SiO_2 在复合物中的分散性较好; 复合材料的热稳定性高于 KGM 薄膜; 此外, 复合材料的力学性能有所提高。

关键词: 魔芋葡甘聚糖; 纳米 SiO_2 ; 纳米复合材料; 共混

中图分类号: O631 **文献标识码:** A

魔芋是继淀粉和纤维素之后, 一种较为丰富的可再生天然高分子资源, 它属于天蓝星科魔芋属植物。其主要成分魔芋葡甘聚糖 (konjac glucmannan 简称 KGM), 系由 D 葡萄糖和 D 甘露糖按约 2:3 左右物质的量的比例, 以 β -1, 4 糖苷键连接而成, 其水溶胶具有很高的粘度和多种特性如增稠、凝胶和成膜等性能。KGM 在医药、纺织、石油、化工、食品等领域有很高的应用价值。因此天然 KGM 及其改性产物, 成为众多研究者的研究对象^[1-2]。

有机高分子/无机物纳米杂化材料由于纳米分散相大的比表面和无机相与有机相之间的强大的界面相互作用, 可能产生一些新的效应, 如量子耦合效应、协同效应, 在光、电、磁、机械、微处理器件、药物控释、生物化学等方面具有广阔的应用前景^[3-6]。

用合成高分子与无机物制备纳米杂化材料已有大量报道, 而将天然高分子的魔芋葡甘聚糖作为基体的研究则很少^[7-11]。虽然对魔芋葡甘聚糖的化学或物理改性研究已有大量报道 (诸如接枝共聚、醚化、酯化等^[1-2]), 但这些改性都是属于传统的方法, 将其作为杂化材料的基体的报道还不多。本课题组曾用原位光还原的方法制备了魔芋

葡甘聚糖 /Ag 纳米复合物^[12], 本文则通过共混法制备了魔芋葡甘聚糖 / SiO_2 纳米复合材料, 并对复合物的结构与性能进行了表征, 以期制备一种新型纳米复合材料。

1 实验部分

1.1 试剂

魔芋葡甘聚糖 (KGM, 湖北恩施宏业魔芋公司, 使用前用乙醇精制, 然后真空干燥至恒重); 纳米 SiO_2 (浙江弘鼎材料科技股份有限公司)。

1.2 复合材料的制备

称取一定质量的纳米 SiO_2 粉体, 放入烧杯中, 加入一定量的二次蒸馏水, 超声振荡一段时间后形成乳白色悬浮液。然后加入一定质量的 KGM 粉, 用电动搅拌器搅拌使 KGM 直接在其中完全溶解, 从而导致二者充分混合均匀。再用超声波振荡 30 min 从而形成乳白色的复合溶胶。然后将其用流延法在玻璃上涂膜, 置于红外灯下干燥 10 h, 在 50℃ 恒温真空干燥 24 h 即得到 KGM / SiO_2 纳米复合膜。

1.3 红外光谱分析

对复合膜用美国 Nicolet Avatar370 FTIR 光谱

收稿日期: 2007-09-25; 修回日期: 2007-12-07

基金项目: 湖北省教育厅自然科学重点项目 (D200629003) 资助; 催化材料科学湖北省暨国家民委—教育部共建重点实验室开放基金 (CHCL0506) 资助; 湖北民族学院自然科学重大项目资助

联系人简介: 田大昕 (1968—) 男, 副教授, 主要从事功能高分子材料研究。Email: tianchen@163.com

仪分析。

1.4 热重分析

复合膜剪成粉末后,采用 WRT-2P 型热分析仪,静态空气气氛,升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 温度范围 $50\sim 600^{\circ}\text{C}$ 。

1.5 透射电镜分析

将 KGM/ SD_2 纳米复合溶胶滴在附有铜网的

炭膜上,用 FET 公司产的 G2 20 型透射电子显微镜进行观测,加速电压为 195kV。

1.6 力学性能

膜的抗张强度 (σ) 及断裂伸长率 (ϵ) 采用万能电子拉力试验机 (KDIII-2 深圳凯强利试验仪器有限公司) 按照国家标准 (GB13022-91) 进行测量。

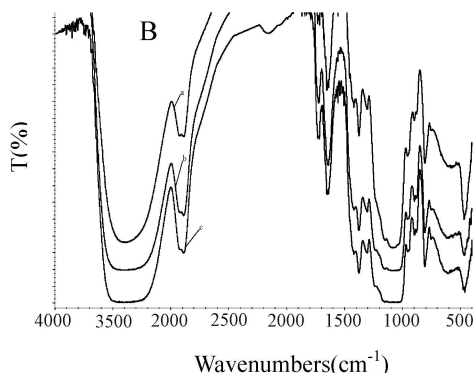
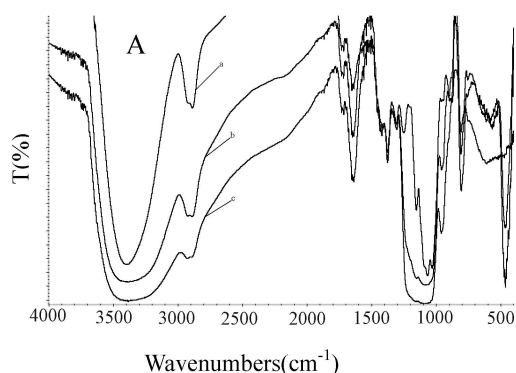


图 1 SD_2 用量 (A) 及 KGM 用量 (B) 对纳米复合材料红外光谱的影响

A: ($\omega(\text{SD}_2)$) = (a) 0%; (b) 0.025%; (c) 0.050%; ($\omega(\text{KGM})$) = 1.0%;

B: ($\omega(\text{KGM})$) = (a) 0.5%; (b) 1.0%; (c) 1.5%; ($\omega(\text{SD}_2)$) = 0.025%

Fig. 1 Effects of amount of SD_2 (A) and amount of KGM (B) on the FTIR of nanocomposites

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析 (FTIR)

2.1.1 纳米 SD_2 质量分数的影响

图 1-A 是分别由不同质量分数的 SD_2 制备的纳米复合材料的 FTIR (KGM 的质量分数固定为 1.0%)。在魔芋葡甘聚糖的 IR 图中, 3380 cm^{-1} 左右为多糖类的缔合 O-H 的伸缩振动, 890 cm^{-1} 左右为 β -1,4 糖苷键构型的特征峰, 800 cm^{-1} 左右为吡喃环扩环运动特征峰, 1150 cm^{-1} 左右的尖峰为 C-O(H) 中的 C-O 伸缩振动, 在 1050 cm^{-1} 左右的两个峰则是 C-O-C 醚键的吸收, 在 1350 cm^{-1} 左右的强峰则是 C-O-H 弯曲振动峰。从图上可以看出, 随着 SD_2 用量的增加, 位于 3380 cm^{-1} 左右的 O-H 伸缩振动的吸收峰逐渐变宽, 同时在 1350 cm^{-1} 左右的 C-O-H 弯曲振动峰也是逐渐变宽的, 此外也可看出 1150 cm^{-1} 左右为 C-O(H) 中的 C-O 伸缩振动吸收峰逐渐变钝。此外, SD_2 的特征吸收即在 1100 cm^{-1} 处 Si-O-Si 的吸收带也与 KGM 在此区域的吸收峰发生叠合。我们认为, 引起这些变化的原因可能是, SD_2 表面有许多羟基, 而 KGM 分子中也有许多 -OH, 二者可以形成强烈的缔合作

用, 这种强烈的作用是导致 KGM 的吸收峰发生以上变化的根本原因。而且随着 SD_2 用量的增加, 这种作用会更明显, 因而相应的吸收峰会越变越宽。

2.1.2 魔芋葡甘聚糖质量分数的影响

图 1-B 是保持 SD_2 的用量不变, 改变 KGM 的用量制备的纳米复合材料的傅立叶红外光谱 (SD_2 的质量分数固定为 0.025%)。可以看出, 随着 KGM 用量的增加, 在 3390 cm^{-1} 处 O-H 的吸收峰越变越宽; 在 1050 cm^{-1} 处 C-O-C 的吸收峰也越变越宽。这可能是因为以下两个原因: 一方面, 随着 KGM 质量分数的增加, 其与纳米 SD_2 粒子结合的羟基的数目增加, 因而二者的相互作用加强; 另一方面, 随着 KGM 本身浓度的增加, O-H 数目也增加, 分子内的相互作用也会加强。

2.2 透射电镜分析 (TEM)

图 2 为 KGM 与 SD_2 共混的 TEM 照片。从图中可以看出纳米 SD_2 粒子很均匀的分布在 KGM 中, 团聚的部分较少。由于在制备过程中, 首先采用超声波处理形成了均匀的悬浮体, 而 KGM 则直接在其中现场溶解。这种处理的好处是, 纳米 SD_2 在 KGM 溶解时就均匀分散其中, 而 KGM 在溶解成溶胶后则具有很高的粘度, KGM 大分子能够起到空

间稳定作用,因而有效地阻止了 SD₂ 的团聚。

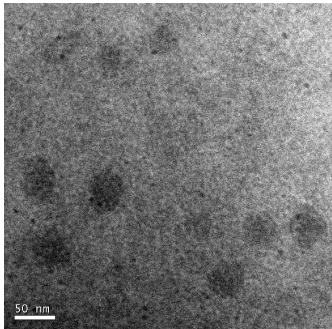
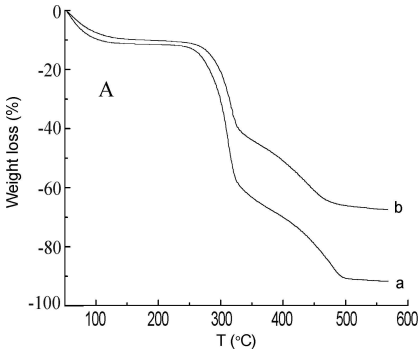


图 2 KGM/SS1 电镜图
($\omega(\text{SD}_2)=0.01\%$)

Fig.2 TEM micrograph of
nanocomposite($\omega(\text{SD}_2)=0.01\%$)

2.3 热重分析 (TG)

图 3-A 与图 3-B 分别是 KGM 薄膜和 KGM /SD₂ 纳米复合材料的 TG 和 DTG 曲线。从图 3-A 中可以看出,与 KGM 相比,复合材料的热失重曲线向高温方向偏移,在高温段比如 300℃ 以上,复合膜的失重率要低于 KGM 薄膜。从图 3-B 还可以看出,复合材料的最大热分解速率所对应的温



度要明显高于 KGM。这都说明复合材料的热稳定性比 KGM 薄膜好。这可解释为:一方面,在 KGM 基体中分散的纳米 SD₂ 粒子对 KGM 分子链的活动性有明显的限制作用,使 KGM 分子链在受热分解时不完全自由的分子链具有更高的分解温度;另一方面,纳米 SD₂ 与 KGM 分子间存在比较强的相互作用,在一定程度上抑制了 KGM 的分解,提高了体系的耐热性;此外,复合材料中的纳米 SD₂ 粒子能很好的阻隔内部因 KGM 分子链热分解而产生的小分子的迁移,从而延缓了 KGM 分子的分解,提高了复合材料的热稳定性。

2.4 力学性能

图 4 是纳米 SD₂ 用量对复合膜的拉伸强度 (σ) 和断裂伸长率 (ϵ) 的影响。从图中可以看出复合膜的 σ 和 ϵ 随着纳米 SD₂ 的加入而增加,当加入量达到一定量后, σ 和 ϵ 随之增加反而减低。当 $\omega(\text{SD}_2)=0.01\%$ 时, σ 达到最大值 11.44MPa, ϵ 也达到最大值 16.69%。表明适当含量的 SD₂ 能同时提高复合材料的强度和韧性。其原因可能是纳米 SD₂ 和 KGM 之间强烈的相互作用,起到了交联作用,从而提高了复合膜的力学性能。

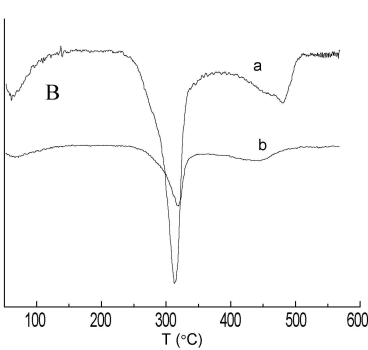


图 3 KGM 薄膜和 KGM /SD₂ 纳米复合材料的 TG 曲线 (A) 和 DTG 曲线 (B) (a: $\omega(\text{SD}_2)=0$; b: $\omega(\text{SD}_2)=0.01\%$)

Fig.3 TG curves(A) and DTG curves(B) of KGM films and KGM /SD₂ nanocomposites

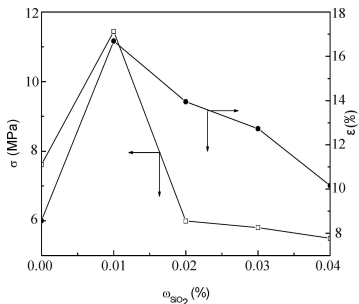


图 4 纳米 SD₂ 含量对复合膜的拉伸强度 (σ) 和断裂伸长率 (ϵ) 的影响

Fig.4 Effect of amount of SD₂ on the tensile strength(σ) and elongation at break(ϵ) of nanocomposites

3 结论

- (1) FTR 表明纳米 SD₂ 粒子对 KGM 分子中某些特征官能团的波数影响比较大, 纳米 SD₂ 和 KGM 之间存在较强的相互作用;
- (2) TGM 电镜表明纳米 SD₂ 在复合材料中的分散性较好。
- (3) 制备的 KGM /SD₂ 纳米复合材料的热稳定性比 KGM 有所提高。
- (4) 纳米 SD₂ 的加入对复合膜的力学性能有所提高。

参考文献:

- [1] 庞杰, 林琼, 张普生, 等. 魔芋葡甘聚糖功能材料研究与应用进展 [J]. 结构化学, 2003, 22(6): 633-642.
- [2] 田大昕, 米远祝, 王晖, 等. 用焦磷酸络锰(III)引发丙烯酰胺接枝魔芋粉合成增稠剂 [J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5): 167-170.
- [3] Kommann X, Linbderc H, Befrichund L A. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure [J]. Polymer, 2001, 42: 1303-1307.
- [4] LAN T, WANG Z, SHI H, et al. Clay-epoxy nanocomposites: relationships between reinforcement properties and the extent of clay layer exfoliation [J]. Polym. Mater. Sci. Eng., 1995, (73): 296-299.
- [5] Sohn B H, Seo B H. Fabrication of the multilayered nanostructure of alternating polymers and gold nanoparticles with thin films of self-assembling diblock copolymers [J]. Chem Mater, 2001, 13(5): 1752-1756.
- [6] 晋圣松, 石岩, 徐学诚. 聚苯乙烯接枝修饰碳纳米管 [J]. 化学研究与应用, 2006, 18(8): 943-946.
- [7] 李凤生, 罗付生, 杨毅, 等. 磁响应纳米四氧化三铁壳聚糖复合微球的制备及特性 [J]. 磁性材料及器件, 2002, 33(6): 1-4.
- [8] 闻燕, 杜予民, 李湛. 壳聚糖/纳米 TiO_2 复合膜的制备和性能 [J]. 武汉大学学报(理学版), 2002, 48(6): 701-704.
- [9] 金炎, 蒋雪茵, 桑文斌, 等. 壳聚糖中 ZnS:Mn 纳米微晶的制备及其发光特性 [J]. 发光学报, 1997, 18(3): 253-257.
- [10] 姚素薇, 刘恒权, 张卫国, 等. 在线性壳聚糖膜内原位还原制备银纳米粒子及银单晶体 [J]. 物理化学学报, 2003, 19(5): 464-468.
- [11] 王宝祥, 李佳, 赵晓鹏. 高岭土/羧甲基淀粉复合颗粒的制备及其协同电流变效应 [J]. 化学学报, 2003, 61(2): 240-244.
- [12] Tian D T, Hu W B, Zhen Z, et al. Study on in-situ synthesis of konjac glucmannan/silver nanocomposites via photochemical reduction [J]. J Appl Polym. Sci, 2006, 100: 1323-1327.

Preparation and characterization of konjac glucmannan/ SiO_2 nanocomposites

TIAN Da-ting¹, LI Jin-ling², XU Ling-ling¹, HU Wei-bing¹, XIE Hong-quan³

(1. School of Chemical and Environmental Engineering Hubei Institute for Nationalities Enshi 445000;

2. Key Laboratory of Catalysis and Materials Science of the State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education Hubei Province South Central University for Nationalities Wuhan 430074;

3. Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology Wuhan 430074)

Abstract: Silicon dioxide nanoparticles (SiO_2) were dispersed into Konjac glucmannan (KGM) matrix to get nanocomposites through blending method. The nanocomposites were characterized by Fourier transform infrared spectra (FTIR), thermogravimetry (TG), and transmission electron microscopy (TEM). The result indicated that the FTIR characteristic peaks of KGM had been changed obviously as the introduction of nano- SiO_2 and the thermostability of KGM/ SiO_2 nanocomposites was better than the KGM film. The nanometer SiO_2 particles were finely dispersed in the KGM/ SiO_2 nanocomposites as shown in the TEM images. Moreover, the mechanical performance of nanocomposites had been improved.

Key words: konjac glucmannan (KGM); nano- SiO_2 ; nanocomposites; blending.

(责任编辑 钟安永)