

蔗渣木聚糖没食子酸酯-g-LME/AA/AM 复合功能性衍生物的合成与表征

左 凯 李和平* 钱敬侠 邹英东 孙 彦

(桂林理工大学化学与生物工程学院, 桂林 541004)

摘 要 以蔗渣木聚糖为主要原料,没食子酸为酯化剂,在丙酮溶剂中合成蔗渣木聚糖没食子酸酯。然后在交联剂 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺和引发剂过硫酸铵作用下,引发抗坏血酸(LME)、丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)与蔗渣木聚糖没食子酸酯发生接枝共聚反应,合成了蔗渣木聚糖没食子酸酯-g-LME/AA/AM 复合功能性衍生物。考察了接枝共聚反应时间、反应温度、引发剂浓度、蔗渣木聚糖没食子酸酯与混合单体质量比对接枝率(G)、接枝效率(GE)的影响。确定了适宜的接枝共聚反应条件:反应时间 5h,反应温度 45℃,引发剂浓度 0.008mol/L, m (蔗渣木聚糖没食子酸酯): m (混合单体)=1:2。在该反应条件下, G 可达 31.02%, GE 可达 76%。采用傅里叶红外光谱仪、扫描电子显微镜、X 射线衍射仪对蔗渣木聚糖和产物的结构进行了表征。

关键词 蔗渣木聚糖没食子酸酯-g-LME/AA/AM,复合功能性衍生物,合成,表征

Synthesis and characterization of composite functional derivative of ascorbic acid mono ester/acrylic acid/acrylamide grafted onto bagasse xylan gallate

Zuo Kai Li Heping Qian Jingxia Zou Yingdong Sun Yan

(College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004)

Abstract Bagasse xylan gallate was synthesized by using bagasse xylan as the main raw material, gallic acid as the esterification agent in the acetone solvent. The composite modified derivatives of ascorbic acid mono ester/acrylic acid/acrylamide grafted onto bagasse xylan gallate was synthesized by ascorbic acid mono ester (LME), acrylic acid (AA) and acrylamide (AM) grafted onto grafted bagasse xylan gallate in aqueous solution using ammonium persulfate as initiator and N,N' -methylene bisacrylamide as crosslinking agent. The influence of following single factor on the monomer grafting rate (G) and grafting efficiency (GE) was investigated. The optimal conditions of graft copolymerization were as follows: m (gallic acid esterification bagasse xylan): m (mixed monomer) = 1:2, temperature 45℃, time 5h, ammonium persulfate concentration 0.008mol/L. And G was 31.02% and GE was 76%. The structure of bagasse xylan and the composite modified derivatives were characterized by IR, SEM and XRD.

Key words ascorbic acid mono ester/acrylic acid/acrylamide grafted onto bagasse xylan gallate, composite functional derivative, synthesis, characterization

广西拥有丰富的蔗渣资源,甘蔗渣中含有大量的蔗渣木聚糖,蔗渣木聚糖是天然存在的易再生、可降解的半纤维素,是一种取之不尽、用之不竭的可再生性植物资源。蔗渣木聚糖是以 β -1,4 木糖苷键连接 D -木糖残基为主链的复杂分子多聚糖,其分子结构单元中的 2 个羟基可以连接上各种取代基^[1],而且还具有特殊的化学结构,如分枝、无定形组成的几

种不同类型的单糖(杂多糖)等。分子结构的复杂性和多样性决定了蔗渣木聚糖具有独特的生物活性^[2]。但是因其自身物理和化学性质的局限性和缺陷大大限制了它的应用范围,因此需要对木聚糖进行修饰改性,如采用酯化、磺化、羧甲基化、醚化、交联、接枝等方法引入活性官能团^[1],以拓宽其功能特性并提高附加值。

基金项目:国家自然科学基金项目(21466010)

作者简介:左凯(1992-),男,在读硕士,主要从事精细化工与功能高分子材料的研究。

联系人:李和平(1961-),男,教授,工学博士,主要从事精细化工与功能高分子材料方面的研究。

目前木聚糖酯化方面的研究主要包括羧酸酯、硫酸酯化和磷酸酯化等^[3-5],酯化处理改善和提高了木聚糖的理化性质,拓展了其在医药、精细化工、功能材料、食品和环境等领域的应用^[6]。硫酸酯化木聚糖在抗人类免疫缺陷病毒(HIV)等方面活性尤为明显^[7],由于其抗 HIV 活性低和选择性弱等问题,因此深入研究受到了限制。木聚糖接枝共聚衍生物在功能性、水溶性、热力学稳定性和抗碱性结晶度等方面得到了显著改善^[8],且增长支链及疏水基团的长度可以成倍地提高前药物活性^[9],具有直接抑制肿瘤细胞的效果,但是由于没有引入现有的抗癌药物,使得抗癌效果不明显。而关于蔗渣木聚糖酯化-多元接枝修饰改性的研究鲜见文献报道。将诱导肿瘤凋亡效果明显^[10]的没食子酸与蔗渣木聚糖酯化,然后接枝具有多种生物药理活性和抑制卵巢癌细胞增殖活性^[11]的抗坏血酸(LME)、丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM),合成一种多元复合功能性衍生物,有望开发一种同时具有抗肿瘤药物活性和选择性吸附多种重金属离子的新型功能材料。

本研究以蔗渣木聚糖为原料,没食子酸为酯化剂,在丙酮溶剂中首先合成了蔗渣木聚糖没食子酸酯;然后以 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,过硫酸铵为引发剂,引发 LME、AA、AM 与蔗渣木聚糖没食子酸酯发生接枝共聚反应,生成了最终产物蔗渣木聚糖没食子酸酯-g-LME/AA/AM 复合功能性衍生物。并研究了接枝共聚反应条件对接枝率(G)和接枝效率(GE)的影响,同时对产物进行了表征。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

蔗渣木聚糖,中国科学院广西植物研究所;醋酸酐,分析纯,洛阳昊华化学试剂有限公司;吡啶, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺,二氯亚砷,AA,过硫酸铵,没食子酸,LME 均为分析纯,均由汕头市西陇化工有限公司生产;盐酸(分析纯),衡阳市凯信化工试剂有限公司;环己烷,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;对甲苯磺酸,分析纯,北京西中化工厂;乙醇,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;AM,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;丙酮,分析纯,洛阳市化学试剂厂。

Avatar 370 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR),美国 Nicolet 公司;JSM-6380LV 型扫描电子显微镜(SEM),日本 JEOL 公司;X 射线粉末衍射仪

(XRD),荷兰 PA N-alytical B.V.公司。

1.2 蔗渣木聚糖没食子酸酯-g-LME/AA/AM 复合功能性衍生物的合成

按照 $n(\text{LME}):n(\text{AA}):n(\text{AM})=1:1:1$,称取 0.4~4.1 g LME、0.1~1.1 g AA、0.1~1.1 g AM,分别加入 50 mL 烧杯中,用 20~50 mL 质量分数为 10% 的 NaOH 溶液中和至 $\text{pH}=6\sim7$,配制成混合单体溶液后加入到 250 mL 的四口烧瓶中,并加入 1~5 g 蔗渣木聚糖没食子酸酯。滴加 $m(\text{蔗渣木聚糖没食子酸酯}):m(\text{混合单体})=(1:3)\sim(3:1)$ 的混合单体到四口烧瓶中,再加入浓度为 0.008 mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液和 15~20 mL N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(交联剂)溶液,搅拌、回流,在 35~55℃ 条件下反应 1~5 h,反应完毕后抽滤,洗涤沉淀,干燥至恒重,制得蔗渣木聚糖没食子酸酯-g-LME/AA/AM 复合功能性衍生物。

1.3 G 、 GE 的计算方法

G 和 GE 按以下公式计算^[8-9]:

$$G = \frac{W_2 - W_1}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$GE = \frac{W_2 - W_1}{W_1 - W_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, W_0 为原蔗渣木聚糖的质量, g; W_1 为混合单体的质量, g; W_2 为接枝支链的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对产物 G 、 GE 的影响

通过实验考察了接枝共聚反应时间对 G 、 GE 的影响(见图 1)。由图 1 可知, G 和 GE 随着反应时间的延长而增大,反应 5 h 后逐渐减慢,不再发生变化。这是由于反应初期,混合单体浓度较高,反应较快;但是反应一段时间后,混合单体浓度迅速降低,反应减慢,同时蔗渣木聚糖没食子酸酯表面存在接枝支链,蔗渣木聚糖没食子酸酯颗粒周围存在部分共聚物,另外体系黏度也较大,进而阻止混合单体向蔗渣木聚糖没食子酸酯颗粒扩散,使反应减慢。故适宜的反应时间为 5 h。

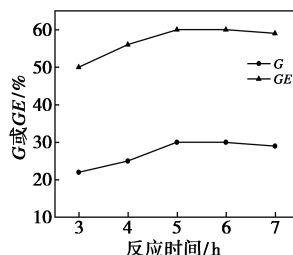


图 1 反应时间对 G 和 GE 的影响

2.2 反应温度对产物 G 、 GE 的影响

图2为接枝共聚反应温度对 G 、 GE 的影响。由图2可知,随着温度的升高, G 和 GE 先增大后减小。反应初期,随着温度的升高,混合单体易向蔗渣木聚糖没食子酸酯分子周围扩散,参加接枝共聚反应,引发剂的分解速率增大,链引发和链增长的反应也相应加快;但达到一定温度后,由于链转移和链终止反应的增多导致接枝共聚反应体系速率下降,进而导致 G 和 GE 下降,因此适宜的反应温度为45℃。

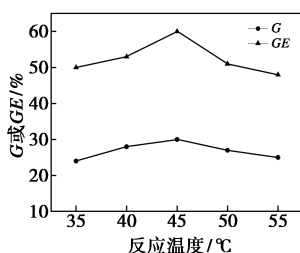


图2 反应温度对 G 和 GE 的影响

2.3 引发剂浓度对产物 G 、 GE 的影响

图3为接枝共聚反应引发剂浓度对 G 、 GE 的影响。由图3可知,随着引发剂过硫酸铵浓度的增加, G 和 GE 先增大后减小。这是因为随着引发剂浓度的增加,每个自由基引发接枝的混合单体平均数目增加,混合单体向活性链的扩散速率加快;但引发剂浓度过高时,混合单体在聚合反应体系中的均聚和共聚反应几率增大,导致其与接枝共聚反应的竞争,致使 G 和 GE 都减少。故引发剂的适宜浓度为0.008mol/L。

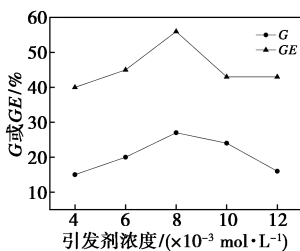


图3 引发剂浓度对 G 和 GE 的影响

2.4 m (蔗渣木聚糖没食子酸酯): m (混合单体)对产物 G 、 GE 的影响

图4为接枝共聚反应中, m (蔗渣木聚糖没食子酸酯): m (混合单体)对 G 和 GE 的影响。由图4可知, G 和 GE 均随配料质量比增加而先增大后减小。这是因为当混合单体用量较大时,反应速度加快,导致体系黏度上升,妨碍了混合单体在体系中的扩散,不利于接枝共聚反应的进行;但当混合单体用量较

小时,木聚糖链上的有效交联点会相应降低。故 m (蔗渣木聚糖没食子酸酯): m (混合单体)的适宜比例为1:1。

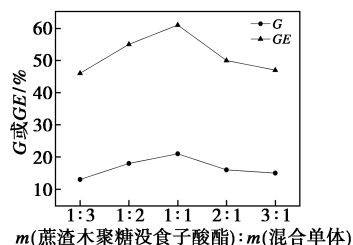


图4 m (蔗渣木聚糖没食子酸酯): m (混合单体)对 G 和 GE 的影响

2.5 FT-IR 分析

图5、图6分别为蔗渣木聚糖和蔗渣木聚糖没食子酸酯-g-LME/AA/AM复合功能性衍生物的FT-IR谱图。由图5可知:3471.62 cm^{-1} 处为—OH的吸收峰;2921.30 cm^{-1} 处为C—H的伸缩振动吸收峰;794.30 cm^{-1} 处为 β -D糖苷键构型的蔗渣木聚糖分子骨架振动峰。由图6可知:在3420.13 cm^{-1} 处—OH的吸收峰发生了偏移,在898.16 cm^{-1} 处为 β -D糖苷键构型的蔗渣木聚糖分子骨架振动峰;在1720.34 cm^{-1} 处出现新的特征吸收峰,这是酯羰基的伸缩振动峰,在1109.87 cm^{-1} 和1040.78 cm^{-1} 处为O—C—O基团的不对称和对称振动吸收峰(LME的伸缩振动特征峰);而1401.78 cm^{-1} 处出现了C—N的吸收峰(AM的特征峰);621.32 cm^{-1} 附近的吸收峰为聚丙烯酸的特征吸收峰。由以上分析可知,所得的产物为蔗渣木聚糖没食子酸酯-g-LME/AA/AM复合功能性衍生物。

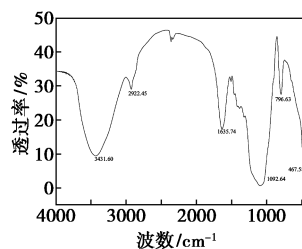


图5 蔗渣木聚糖的FT-IR谱图

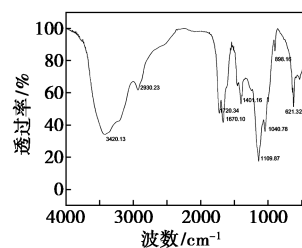


图6 蔗渣木聚糖没食子酸酯-g-LME/AA/AM复合功能性衍生物的FT-IR谱图

2.6 SEM 分析

图 7 和图 8 分别为蔗渣木聚糖及蔗渣木聚糖没食子酸酯-g-LME/AA/AM 复合功能性衍生物的 SEM 图。由图 7 可知,原蔗渣木聚糖颗粒的结构较为紧密,表面也较为粗糙,属于无定型非晶体。与图 8 对比可知,改性后的蔗渣木聚糖的色泽比原蔗渣木聚糖更加光鲜明亮,说明其表面结构比原蔗渣木聚糖的光滑,表面有明显斑点,并且改性后的蔗渣木聚糖的结构较为疏松,沟壑明显减少,与原蔗渣木聚糖相比显得更加不规则。这表明改性后的蔗渣木聚糖颗粒结构发生了改变。

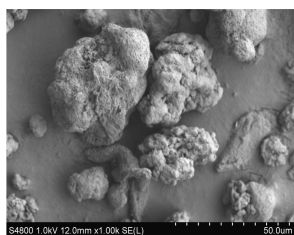


图 7 蔗渣木聚糖的 SEM 图

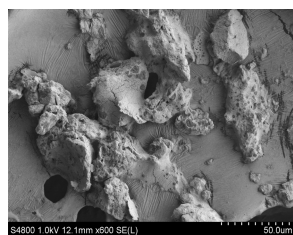


图 8 蔗渣木聚糖没食子酸酯-g-LME/AA/AM 复合功能性衍生物的 SEM 图

2.7 XRD 分析

图 9 和图 10 分别为蔗渣木聚糖及蔗渣木聚糖没食子酸酯-g-LME/AA/AM 复合功能性衍生物的 XRD 谱图。由图 9 可知,原蔗渣木聚糖杂峰较多,且衍射峰都较弱,只在 44° 、 72° 出现较明显的衍射峰,而经过改性(见图 10)后,木聚糖衍生物在 44° 的衍射峰消失,但在 23° 、 24° 、 27° 、 32° 、 34° 、 46° 、 52° 出现了新的衍射峰。由此可知,经过改性之后,蔗渣木

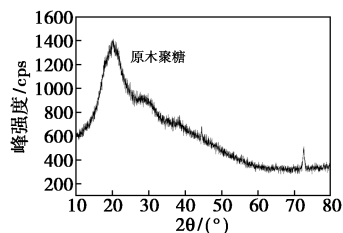


图 9 蔗渣木聚糖的 XRD 谱图

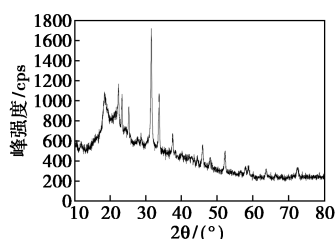


图 10 蔗渣木聚糖没食子酸酯-g-LME/AA/AM 复合功能性衍生物的 XRD 谱图

聚糖复合衍生物的衍射峰明显增多,峰更尖锐,结晶度提高。这是因为改性木聚糖本身的晶体结构并没有被破坏,而是增加了一些其他化学结构使得衍射峰增多,同时增强了球晶中的结晶相,使木聚糖结晶区变大。

3 结论

(1)经酯化-接枝合成蔗渣木聚糖没食子酸酯-g-LME/AA/AM 复合功能性衍生物的适宜条件为:接枝共聚时间 5h,引发剂过硫酸铵的浓度为 0.008mol/L , m (蔗渣木聚糖没食子酸酯): m (混合单体)为 1:2,接枝温度为 45°C 。在该反应条件下, G 可达 31.02% , GE 可达 76% 。

(2)FT-IR 表征表明,LME、AA、AM 交联接枝到蔗渣木聚糖没食子酸酯上。SEM 分析表明蔗渣木聚糖改性前后表面结构发生了明显的变化,证明交联接枝共聚反应改变了表面结构。XRD 分析表明,交联接枝共聚改性使得蔗渣木聚糖的晶型结构发生了改变。

(3)蔗渣木聚糖没食子酸酯-g-LME/AA/AM 引入了多个接枝酯化单体,在医药、生物、功能材料及重金属吸附等方面具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 李和平,何利霞.木聚糖的化学修饰及其衍生物的应用研究进展[J].化工进展,2009,28(11):1955-1961.
- [2] 刘秀珍,曹丽,彭代银,等.小麦阿拉伯木聚糖结构性质与生理功能研究进展[J].安徽医学,2010,14(6):629-631.
- [3] 李和平,李东旭,鲁勇.蔗渣木聚糖磷酸酯的合成与表征[J].化学研究与应用,2011,23(10):1353-1358.
- [4] 张佳.玉米芯木聚糖硫酸酯的制备及其抗炎活性研究[D].济南:山东大学,2011.
- [5] 李和平,何利霞,牛春花.羧甲基蔗渣木聚糖的合成与表征[J].精细化工,2010,27(3):254-259.
- [6] 张佳,姬胜利,王凤山.木聚糖及多硫酸化木聚糖生物活性研究进展[J].中国生化药物杂志,2011,32(2):162-164.
- [7] 陈俏.玉米芯木聚糖的提取、磺化及其抗凝血活性研究[D].芜湖:安徽工程大学,2015.
- [8] 鲁勇,李和平,李东旭.蔗渣木聚糖-丙烯酰胺交联接枝共聚物的合成与表征[J].精细石油化工进展,2011,2(12):43-46.
- [9] 李和平,鲁勇,李东旭.蔗渣木聚糖-丙烯酰胺/丙烯酸丁酯三元接枝共聚物的合成与表征[J].化工新型材料,2011,6(39):133-136.
- [10] 李沐涵,殷美琦,冯靖涵.王明艳没食子酸抗肿瘤作用研究进展[J].中医药信息,2011,28(1):109-111.
- [11] 李慧慧.雌激素及其代谢物和抗坏血酸对卵巢癌细胞的作用及相互影响[D].济南:山东大学,2013.

收稿日期:2017-01-26

修稿日期:2018-01-22