

羟丙基决明子多糖的制备及性能研究

徐玉枫,王若琳,安英杰,牛春梅*

(河北科技大学材料科学与工程学院,河北 石家庄 050018)

摘要:采用非均相方法制备了 3 种不同取代度的羟丙基决明子多糖。决明子多糖经羟丙基改性后,改善了冷水可溶性,胶液透光率可达 95%;取代度越大,黏度越大,对质量分数的依赖性越明显;羟丙基决明子能溶于甘油中,取代度越大,溶解性越好,增稠性越强。羟丙基决明子多糖与牙膏常用的黄原胶复配使用具有协同性,当添加质量分数为 2%、复配质量比为 1.2:0.8 时协同性最显著,其黏度为 2% 黄原胶黏度的 3.5 倍、羟丙基决明子的 10.6 倍;复配体系具有较好的抗盐性、抗酸性,作为牙膏增稠剂使用优势显著。

关键词:决明子;羟丙基决明子;黄原胶;流变性

中图分类号:Q539

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)12-0132-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.12.027

Preparation of hydroxypropyl cassia polysaccharide and study on its properties

XU Yu-feng, WANG Ruo-lin, AN Ying-jie, NIU Chun-mei*

(School of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Heterogeneous method is employed to prepare three kinds of hydroxypropyl cassia polysaccharides with different degrees substitution. The modified cassia polysaccharide has an improved cold water solubility and its glue transmittance is increased to as high as 95%. The greater the substitution degree, the greater the viscosity and the more obvious the dependence on the mass fraction. Hydroxypropyl cassia polysaccharides can be dissolved in glycerol, and the greater the substitution degree, the better the solubility and the stronger the thickening. It is synergistic for the compound of hydroxypropyl cassia polysaccharide with xanthan gum commonly used as toothpaste thickening agent. The synergy effect is the best when the total mass amount is 2%, and the compound mass ratio of hydroxypropyl cassia polysaccharide to xanthan gum is 1.2:0.8. Under these compounding conditions, the viscosity of compound system is 3.5 times that of xanthan gum and 10.6 times that of hydroxypropyl cassia. The compound system shows better salt and acid resistance, exhibiting significant advantages when it is used as toothpaste thickeners.

Key words: cassia; hydroxypropyl cassia; xanthan gum; rheology

决明子多糖是天然高分子半乳甘露聚糖家族中的一种多聚糖,主链是以 1-4 吡喃苷键连接的甘露糖,侧链为连接在甘露糖 C6 羟基上的半乳糖,其中半乳糖与甘露糖单元比例为 1:5^[1-4]。决明子多糖除了可作为食品、药品、化妆品的增稠剂以及印染色素的载体外^[5],还可用作甘汞、重质陶土和滑石的悬浮剂以及橄榄油、液体石蜡和松节油的乳化剂^[6]。

决明子多糖原粉存在冷水溶解性差、耐盐性差和黏度不易控制等缺点^[7],这在很大程度上限制了其在某些领域的应用。通过对决明子进行改性,合成综合性能优异的改性决明子多糖,可拓宽决明子多糖的工业应用范围并提高其开发潜能^[8]。

作为醚化改性手段之一的非离子改性,主要赋予了被改性物较好的水溶性、较强的耐电解质性以及一定的增稠性^[9-10]。现国内研究较成熟的羟丙基化天然多糖有羟丙基化瓜尔胶^[11-12]、羟丙基化淀

粉^[13]等。吉毅等^[9]指出瓜尔胶的分子结构上引入羟烷基可增强瓜尔胶溶液的耐电解质性,可作为油田压裂稠化液和钻井液;周兴华^[14]公开羟丙基瓜尔胶合成方法,主要应用于牙膏黏合剂,可取代传统的羧甲基纤维素。徐忠等^[15]研究了羟丙基淀粉制备的影响因素及性能,产品的冻融稳定性、糊化温度以及溶液的透明度均有显著提高。但国内对决明子的羟丙基化改性研究较少,尤其是有关羟丙基决明子多糖性能的研究尚未见报道。

黄原胶又名汉生胶^[16-17],是经发酵工程生产的一种作用广泛的微生物胞外多糖,现广泛用作牙膏增稠剂,但存在耐盐性差及酸性或碱性条件下易水解的缺陷。

笔者采用非均相法制备了 3 种取代度不同的羟丙基决明子多糖,并研究了羟丙基决明子多糖冷水可溶性、胶液透光率、耐电解质性及与黄原胶组成的

收稿日期:2020-02-18;修回日期:2020-10-27

基金项目:河北省基金面上项目(E2016208083)

作者简介:徐玉枫(1995-),男,硕士研究生,研究方向为精细功能高分子材料,1653474767@qq.com;牛春梅(1971-),女,博士,副教授,研究方向为精细功能高分子材料,通讯联系人,sjzncm@163.com。

复配胶的耐酸性、耐盐性。通过对羟丙基决明子复配体系的流变性研究以及数学方程的拟合^[18-20],定量比较不同复配体系流变性能上的差异。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

决明子原粉,工业级,商丘益源科技有限公司生产;环氧丙烷、亚硫酸氢钠、异丙醇、无水乙醇、氢氧化钠,天津市百世化工有限公司生产;浓硫酸,分析纯,石家庄市诺特化工厂生产;茚三酮,分析纯,天津市永大化学有限公司生产;丙二醇,分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂生产;黄原胶,牙膏级,美国斯比凯可生产;甘油,分析纯,丰益油脂科技有限公司生产;磷酸,西陇化工股份有限公司生产。

1.2 仪器

722型可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司生产;博勒飞流变仪, DV3T型,东南科技生产;旋转式黏度计, NDJ-1型,上海民桥精密科技仪器有限公司生产;pH计, PHS-3C型,上海仪电科学仪器股份有限公司生产;电子天平, FA2004B型,河南恒信仪器设备有限公司生产。

2 实验方法

2.1 羟丙基决明子合成

称取质量分数为80%的异丙醇水溶液45 g倒入100 mL三口瓶中,开启搅拌,缓慢加入16 g决明子原粉,升温至45℃加入一定量质量分数为32%的NaOH溶液碱化1.0 h后,加入不同量的环氧丙烷,搅拌均匀后升温至55℃反应2 h后停止反应,抽滤、洗涤烘干至恒重以备用。

2.2 取代度测定

羟丙基取代度的测定参考分光光度法测定羟丙基淀粉取代度方法^[21]。羟丙基决明子取代度的计算式为:

$$MS = (A \times 162) / (m \times M - 58.08 \times A) \quad (1)$$

式中:A为吸光度对应的丙二醇的含量,g/(100 mL);m为羟丙基决明子质量;M为丙二醇的分子质量。

2.3 羟丙基水溶液性能测试

2.3.1 透光率的测定

利用721型分光光度计测定1%溶液的透光率,以蒸馏水为参比,波长为600 nm。

2.3.2 黏度的测定

表观黏度的测定参见GB/T 10247—2008。具体测定方法为:配置一定质量分数的产品溶液,静置

2 h后用NDJ-1型旋转黏度计测定溶液黏度。

2.3.3 耐盐性测定

配制一定质量分数的样品溶液,分别加入一价盐(NaCl、KCl)、二价盐(CaCl₂),然后搅拌使其完全溶解,用NDJ-1旋转黏度计测其黏度。

2.4 羟丙基决明子胶和黄原胶的复配实验

参照牙膏基础配方,按表1配方采用慢加快搅法配制7种溶液。常温搅拌30 min后,将混合均匀的溶液置于60℃水浴中3 h,取出溶液,用博勒飞流变仪测试其流变性能。

表1 羟丙基决明子和黄原胶复配配方

编号	w(决明子)/%	w(黄原胶)/%	w(水)/%	w(甘油)/%
1	0.0	2.0	58.8	39.2
2	0.4	1.6	58.8	39.2
3	0.8	1.2	58.8	39.2
4	1.0	1.0	58.8	39.2
5	1.2	0.8	58.8	39.2
6	1.6	0.4	58.8	39.2
7	2.0	0.0	58.8	39.2

2.5 耐盐性测试

按表2中所示的各组分配方称取不同质量分数的NaCl、NaF、水和甘油并充分混合,得到不同NaCl质量分数的盐溶液,然后加入质量分数1.2%的羟丙基决明子和0.8%的黄原胶,常温搅拌30 min后,将混合均匀的溶液置于60℃水浴中3 h,取出溶液,用博勒飞流变仪测试其流变性能。

表2 耐盐性溶液各组分配方

w(NaCl)/%	w(NaF)/%	w(水)/%	w(甘油)/%
1	0.2	58.08	38.72
2	0.2	57.48	38.32
3	0.2	56.88	37.92
4	0.2	56.28	37.52
5	0.2	55.68	37.12

注:NaF的加入是为了增加该体系的含氟量,多在牙膏产品中加入。

2.6 耐酸性测试

按表1编号5配方称取样品配制溶液,然后通过加入不同量的磷酸调节体系pH分别为6、5、4、3、2。

3 结果与讨论

3.1 羟丙基决明子制备条件及性能

保持体系其他反应条件不变,只改变32%

NaOH 溶液和环氧丙烷用量,制备了 3 种不同取代度的羟丙基决明子,测试原粉和改性后 1% 胶液的透光率和黏度,结果如表 3 所示。

表 3 羟丙基决明子多糖制备工艺及性能

编号	m(32% NaOH)/g	m(环氧丙烷)/g	MS	黏度/(mPa·s)	透光率/%
0	—	—	0	400	46
1	3.5	5	0.3	76	84
2	4.2	10	1.5	94	91
3	4.6	15	2.7	110	95

注:原粉 0 号样 1% 溶液是在 80℃ 加热条件下溶解配制,1~3 号为室温配制。

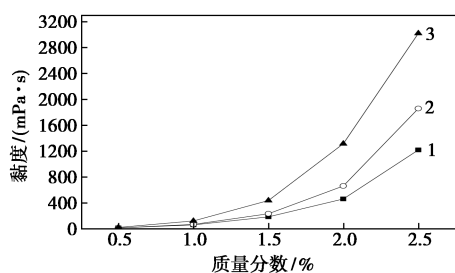
由表 3 可知,改性后的羟丙基决明子胶液的透光率明显提高,表明冷水可溶性得到明显改善,水不溶物质量分数降低;样品取代度越大胶液透光率越高,3 号样品的透光率可达到 95%;改性后样品的 1% 胶液黏度下降,表明制备过程中在碱性条件下发生了降解。

3.2 羟丙基决明子水溶液性能测试

溶液的黏度是从宏观的角度来说明体系的微观结构以及分子链基团之间的相互作用。因此可以通过测定溶液的黏度得到溶液在不同环境下的稳定性。

3.2.1 溶液质量分数对黏度的影响

取 MS 分别为 0.3、1.5 和 2.7 三种样品,研究其质量分数与黏度的变化关系,结果如图 1 所示。



1—MS=0.3;2—MS=1.5;3—MS=2.7

图 1 质量分数对溶液黏度的影响

不同取代度产品溶液的黏度均随质量分数的增加而呈现指数增长趋势;取代度越大的产品,黏度对质量分数的依赖性越大,即随着质量分数的增加黏度增加趋势更明显。这是由于质量分数的增加使分子链之间容易产生相互缠绕点^[22],导致溶液的黏度变大;取代度越大说明引入的羟丙基支链越多或是羟丙基支链越长,均使溶液黏度增大。

3.2.2 产品溶液的耐盐性

配制质量分数为 1.5% 的溶液并测试其耐盐性,结果如图 2 所示。

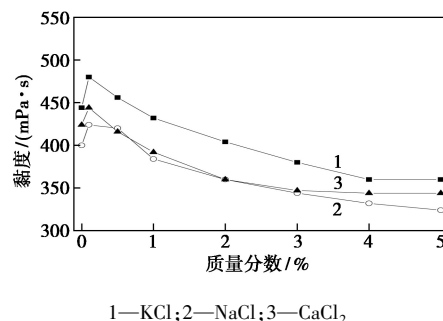


图 2 KCl、NaCl 以及 CaCl₂ 质量分数对黏度的影响

由图 2 可知,随着溶液中 KCl、NaCl 以及 CaCl₂ 质量分数的增加,溶液黏度先上升后下降。将加有 KCl、NaCl 以及 CaCl₂ 溶液的最终黏度与加盐前的黏度进行对比发现,黏度下降均约为初始黏度的 19%,可知羟丙基决明子的耐盐性较好。

3.3 羟丙基决明子胶甘油溶液的流变性研究

以甘油为溶剂,将制备的 3 种羟丙基决明子多糖溶于甘油中配制不同质量分数的溶液,用方程(2)、(3)描述无屈服应力的非牛顿流体行为及表观黏度。

$$\tau = K\gamma^n \quad (2)$$

$$\tau = \eta\gamma \quad (3)$$

式中: τ 为剪切应力,Pa; K 为常数,Pa·s; γ 为剪切速率, s^{-1} ; n 为幂律指数; η 为表观黏度,Pa·s。

将测试样品的应力曲线用幂率方程拟合,得拟合参数如表 4 所示。

表 4 羟丙基决明子多糖甘油溶液的流变参数 (25℃、5 r/min)

样品编号	质量分数/%	K/(mPa·s)	n	r	黏度/(mPa·s)
1	1.3	32.1884	0.8321	0.9984	1700
	1.4	13.8644	0.9346	0.9998	2100
	1.5	25.4273	0.8784	0.9996	2300
	1.6	27.6949	0.8788	0.9992	2700
2	1.3	12.6269	0.9261	0.9997	1200
	1.4	24.4231	0.8789	0.9994	1400
	1.5	17.2942	0.9201	0.9998	1600
	1.6	22.5684	0.9062	0.9995	2000
3	1.3	32.4713	0.8083	0.9996	2800
	1.4	38.1681	0.8073	0.9991	3200
	1.5	40.7193	0.8032	0.9997	3600
	1.6	90.8448	0.6760	0.9985	7900

由表 4 可知,方程拟合相关系数 $r > 0.99$,且 $n < 1$ 。当幂律指数 $n < 1$ 时,不遵循牛顿黏度定律,其剪切黏度随剪切速率增大而变小,发生剪切稀化。通过对上述流变曲线的拟合分析,这里 k 值和 n 值对胶体的表观黏度都有影响,但由于 n 值为指数,因此 n 值的重要性大于 k 值。由测定的黏度可知,羟丙基决明子能溶解在甘油中,对比而言 3 号羟丙基决明子更适合作增稠剂。

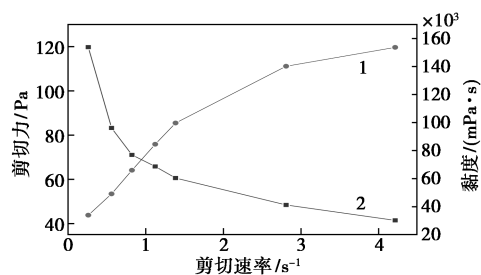
3.4 羟丙基决明子多糖和黄原胶的复配体系流变性

目前黄原胶是牙膏里普遍采用的增稠剂,但存在耐盐性差、易在酸或碱条件下水解、膏体不太稳定的问题,为此研究了 3 号羟丙基决明子多糖和黄原胶复配胶体的流变性,测定了不同复配体系的流变参数,结果如表 5 所示。

表 5 3 号羟丙基决明子/黄原胶复配体系流变参数 (25°C、5 r/min)

w (羟丙基决明子)/%	w (黄原胶)/%	$K/$ (mPa·s)	n	r	黏度/(mPa·s)
0.4	1.6	407.00	0.2170	0.9987	30600
0.8	1.2	498.54	0.2044	0.9937	37400
1.0	1.0	474.24	0.2118	0.9816	35000
1.2	0.8	708.27	0.3991	0.9932	60700
1.6	0.4	316.45	0.4096	0.9997	26600
2.0	0.0	59.21	0.8063	0.9952	5700
0.0	2.0	226.98	0.2135	0.9991	17300

由表 5 数据可知,复配体系仍是假塑性流体,即具有剪切稀变的特点。黏度测定值都明显高于单一多糖的黏度,二者具有协同性,且羟丙基决明子多糖与黄原胶二者质量比为 1.2:0.8 时协同效应最好,黏度为 2% 黄原胶的 3.5 倍、羟丙基决明子多糖的 10.6 倍,二者配合使用可明显降低增稠剂用量。最终选定 1.2% 羟丙基决明子与 0.8% 黄原胶复配体系,其剪切力、黏度流变曲线和拟合曲线及参数分别如图 3、图 4 所示。



1—剪切力;2—黏度

图 3 1.2% 决明子和 0.8% 黄原胶复配体系的剪切力、黏度流变曲线

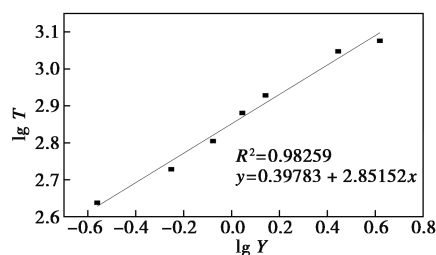


图 4 1.2% 决明子和 0.8% 黄原胶复配体系的拟合曲线

3.5 耐盐性测试

抗盐性测试优选协同效应最优的 1.2% 3 号羟丙基决明子与 0.8% 黄原胶复配体系,研究不同 NaCl 水溶液中流变性,结果如表 6 所示。

表 6 羟丙基决明子和黄原胶在不同浓度 NaCl 水溶液中流变参数 (25°C、5 r/min)

w (NaCl 水溶液)/%	$K/$ (mPa·s)	n	r	黏度/(mPa·s)
0	708.27	0.3991	0.9932	60700
1	421.79	0.3997	0.9997	34000
2	433.11	0.3982	0.9996	34400
3	508.86	0.4242	0.9963	44100
4	343.24	0.4394	0.9990	47800
5	660.85	0.4188	0.9976	55200

由表 6 中可以看出,羟丙基决明子多糖和黄原胶体系受盐的影响较大,随着盐质量分数的增大,黏度增大,在 1% 时为最低。盐质量分数增加,改性决明子胶与黄原胶的复配稳定性更优。

3.6 耐酸性测试

首先测定 40% 甘油水溶液 pH=6.32,羟丙基决明子/黄原胶复配胶的甘油水溶液 pH=9.08,通过控制加入磷酸的量得到 pH 不同的甘油水溶液,测试其在不同酸性条件下的流变性,结果如表 7 所示。

表 7 羟丙基决明子多糖和黄原胶在不同酸性条件下的流变参数 (25°C、5 r/min)

黄原胶油水溶液 pH	$K/$ (mPa·s)	n	r	黏度/(mPa·s)
2	508.86	0.3612	0.9946	45300
3	484.62	0.3175	0.9878	40800
4	337.52	0.3168	0.9944	37300
5	397.28	0.2243	0.9922	30000
6	466.12	0.2364	0.9844	34100

由表 7 可知,在不同的酸性条件下,测定的黏度虽有所变化但不太显著,复配体系具有较好的耐酸性。

4 结论

(1) 决明子多糖羟丙基改性后,改善了冷水可溶性,降低了水不溶物含量,取代度越大,胶液透光率越高,黏度越大。溶液具有较好的耐盐性,取代度越大的溶液黏度对质量分数的依赖性越明显。

(2) 羟丙基决明子能溶于甘油中,取代度越大,溶解性越好,增稠性越强。

(3) 羟丙基决明子多糖与黄原胶复配使用具有协同性,当添加质量分数为 2%、复配比例为 1.2 : 0.8 时协同效应最优,其黏度为 2% 黄原胶黏度的 3.5 倍,羟丙基决明子黏度的 10.6 倍;羟丙基决明子多糖与黄原胶的复配体系具有较好的耐盐性和耐酸性,作为牙膏增稠剂使用优势显著。

参考文献

- [1] 章晋武. 决明子多糖的结构及其对仔猪生长、免疫和肠道微生态的影响研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2005.
- [2] Shang Mingsheng, Zhang Xiaoman, Dong Qun, *et al.* Isolation and structural characterization of the water-extractable polysaccharides from *Cassia obtusifolia* seeds[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(2): 827-832.
- [3] Tegshi Muschin, Takashi Yoshida. Structural analysis of galactomannans by NMR spectroscopy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(3): 1893-1898.
- [4] Paulo A G Soares, José R P C De Seixas, Priscilla B S Albuquerque, *et al.* Development and characterization of a new hydrogel based on gaactomannan and κ -carrageenan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 134: 673-679.
- [5] 刘义, 高俊. 化妆品用增稠剂[J]. 日用化学工业, 2003, (1): 44-48.
- [6] 张铁军. 食药两用植物——决明和钝叶决明[J]. 植物杂志, 1992, (4): 15.
- [7] Vipul D Prajapati, Girish K Jani, Naresh G Moradiya, *et al.* Randeria. Pharmaceutical applications of various natural gums, mucilages and their modified forms[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(2): 1685-1699.
- [8] Sarika Gupta, Pradeep Sharma, Soni P L. Chemical modification of *Cassia occidentalis* seed gum: Carbamoylethylation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 59(4): 501-506.
- [9] 吉毅, 李宗石, 乔卫红. 瓜尔胶的化学改性[J]. 日用化学工业, 2005, (2): 111-114.
- [10] 彭传波, 黄志宇, 鲁红升, 等. 油田压裂用羟丙基胍胶的合成及性能评价[J]. 精细石油化工进展, 2009, 10(3): 9-11.
- [11] 李杰. 羟丙基瓜尔胶生产配方优化[J]. 化工管理, 2014, (24): 100.
- [12] Sun Zhixiang, Wang Lulu, Jiang Xinyan, *et al.* Self-healing, sensitive and antifreezing biomass nanocomposite hydrogels based on hydroxypropyl guar gum and application in flexible sensors[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 155: 1569-1577.
- [13] 王凤英, 刘杰, 张海宁, 等. 羟丙基淀粉的研究进展[J]. 现代食品, 2019, (20): 50-53.
- [14] 周兴华. 新型牙膏黏合剂——非离子改性瓜尔胶: CN, 1401726A[P]. 2003-03-12.
- [15] 徐忠, 赵丹. 羟丙基淀粉制备的影响因素及性能研究[J]. 农产品加工(学刊), 2011, (5): 7-9.
- [16] 宋丽红, 刘欣. 黄原胶的生产及其在食品中的应用[J]. 食品安全导刊, 2018, (36): 146.
- [17] Soleymannpour Zahra, Nikzad Maryam, Talebnia Farid, *et al.* Xanthan gum production from acid hydrolyzed broomcorn stem as a sole carbon source by *Xanthomonas campestris* [J]. *3 Biotech*, 2018, 8(7): 296.
- [18] Galkowska Dorota, Pycia Karolina, Juszczyk Leslaw, *et al.* Influence of cassia gum on rheological and textural properties of native potato and corn starch[J]. *Starch-Starke*, 2014, 66(11-12): 1060-1070.
- [19] Mika Iijima, Tatsuko Hatakeyama, Hyoe Hatakeyama. Gelation of cassia gum by freezing and thawing[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 113(3): 1073-1078.
- [20] 戴振刚, 刘亚男. 黄原胶复配 CMC 对牙膏性能的影响及流变学表征[J]. 口腔护理用品工业, 2016, 26(2): 30-32.
- [21] 赵凯, 刘丽艳, 刘婧婷. 分光光度法测定羟丙基淀粉取代度[J]. 食品科学, 2011, 32(22): 201-203.
- [22] Khoumvilay K, Sittikijyothin W. Rheological behaviour of tamarind seed gum in aqueous solutions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 26(2): 334-338. ■
- [7] Xiong X, You C, Liu Z, *et al.* Co-doped CuO nanoarray: An efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst with enhanced activity[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3): 2883-2887.
- [8] Zhuang Z, Su X, Yuan H, *et al.* An improved sensitivity non-enzymatic glucose sensor based on a CuO nanowire modified Cu electrode[J]. *Analyst*, 2008, 133(1): 126-132.
- [9] Chawla M, Sharma V, Randhawa J K. Facile one pot synthesis of CuO nanostructures and their effect on nonenzymatic glucose biosensing[J]. *Electrocatalysis*, 2017, 8(1): 27-35.
- [10] Tian L, Liu B. Fabrication of CuO nanosheets modified Cu electrode and its excellent electrocatalytic performance towards glucose[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283: 947-953.
- [11] Choudhury T, Saied S O, Sullivan J L, *et al.* Reduction of oxides of iron, cobalt, titanium and niobium by low-energy ion bombardment[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1989, 22(8): 1185-1195.
- [12] Tian L, Xia K, Hu W, *et al.* A wide linear range and stable H₂O₂ electrochemical sensor based on Ag decorated hierarchical Sn₃O₄ [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 231: 190-199.
- [13] Guascito M R, Filippo E, Malitesta C, *et al.* A new amperometric nanostructured sensor for the analytical determination of hydrogen peroxide[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2008, 24(4): 1057-1063.
- [14] Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1979, 101(1): 19-28.
- [15] Chen J, Wu X, Selloni A. Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(24): 29-34. ■

(上接第 131 页)