

文章编号: 1006-9941(2008)01-0041-03

魔芋葡甘聚糖含能材料的制备及表征

张正光, 罗学刚

(西南科技大学生命科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 利用资源丰富的可再生天然高分子材料魔芋葡甘聚糖为原料, 以发烟硝酸、浓硫酸、五氧化二磷为反应体系制备了不溶于水而在丙酮等有机溶剂中溶解性好的葡甘聚糖含能材料; 并通过元素分析、FT-IR、SEM、X 衍射、TG-DSC 等对其含氮量、结构、和性能等进行了分析表征。结果表明: 新型的材料含有一-ONO₂ 基团, 含氮量达 13.59%, 疏松的网络结构, 结晶性增强, 分解温度为 161 °C, 有较大的放热峰, 具有含能材料的性质。

关键词: 材料学; 含能材料; 葡甘聚糖; 疏水; 改性

中图分类号: TJ55; O621.3

文献标识码: A

1 引 言

魔芋葡甘聚糖(KGM)是一种天然高分子聚合物, 在自然界中是继纤维素和淀粉之后的第三大可再生资源。它是由 β -1,4 糖苷键连接的 D-甘露糖和 D-葡萄糖以 1.6 : 1 的比例构成的复合多^[1]。其主链上存在支链, 支链长度为 11 ~ 16 个甘露糖残基, 最新的研究表明其支链以 β -1,6 糖苷键连接在葡萄糖基的碳 6 位上^[2], 并且每隔约 19 个糖残基连接有一个乙酰基^[3]。KGM 中各结构单元的 C₆ 位上都有活泼的伯羟基—CH₂OH, 在一定条件下可以进行酯化、醚化、硝化、接枝聚合等多种化学反应^[4], 可以得到能量高, 热塑性好的 KGM; 目前, 关于 KGM 的研究主要集中在其分子结构^[2-3]、互穿聚合物网络的制备^[5]以及交联微球吸附材料的研制^[6]等方面, 这些主要应用于生物化学、医学、食品 and 环境保护等领域。而将 KGM 作为一种含能材料的研究还未见报道。

本研究通过 KGM 与发烟硝酸、浓硫酸、五氧化二磷在无水条件进行硝化反应制备了新型的魔芋葡甘聚糖含能材料(EKGM); 并通过元素分析、红外、电镜扫描、X 衍射、综合热分析等对其进行了表征, 为 EKGM 在固体推进剂和炸药中的应用提供了一定的参考数据。

2 实 验

2.1 主要试剂

魔芋精粉(特级, 四川安县魔芋精粉厂), 发烟硝酸、浓

硫酸、五氧化二磷、丙酮(均为分析纯, 绵阳化学试剂公司)。

2.2 KGM 提纯^[7]

将适量的魔芋精粉于浓度为 50% 的乙醇中浸提 2 次, 然后用蒸馏水洗涤 3 次, 溶胀后过滤, 再用无水乙醇沉淀出初产品, 初产品先用 95% 的乙醇洗涤, 然后用无水乙醇洗涤, 洗涤后的产品放置自然条件下风干即可获得纯 KGM。

2.3 EKGM 的制备

将 35 g 五氧化二磷, 65 mL 发烟硝酸, 8 mL 硫酸和 4 g 纯 KGM 按照先后顺序加入到带有搅拌器的圆底烧瓶中, 密封装好药品, 并置于冰浴中冷却 2 h, 在 20 °C 下反应 60 h。反应后的溶液倒入过量的蒸馏水中, 沉淀出 EKGM; 再用丙酮溶解 EKGM 后用蒸馏水洗 3 ~ 4 次, 抽滤样品, 并置于真空干燥箱中 50 °C 干燥 8 h, 得 5.4 g EKGM 的白色粉末。

2.4 表征测试方法

元素分析: 用 Carlo Erba 1106 型元素分析仪(意大利)。FT-IR: 取少量的 KGM 和 EKGM 粉末与溴化钾混合均匀压片, 用 Thermo Electron Corporation 公司的 NICOLET 5700 型傅立叶红外光谱仪测定其波数在 4000 ~ 400 cm⁻¹ 内的红外光谱图。

SEM: 取少量 KGM 和 EKGM 粉末, 表面喷金后用 Leica Cambridge LTD 公司的 S440 型扫描电子显微镜观察它们的表面形态。

X 射线衍射: 用日本理学公司的 D/max-3A 全自动 X 射线衍射仪, 采用 CuK α 射线, 在 35 kV、60 mA 条件下以步宽 0.02 的速度测定 3° ~ 75° 下试样的 X 衍射强度。

TG-DSC: 取样品粉末 3 ~ 4 mg, 用德国耐驰公司的 STA449C 型综合热分析仪于 20 mL · min⁻¹ 流量的空气氛环境下进行综合热分析测定, 升温速度 10 °C, 扫描温度范围: 139 ~ 600 °C。

收稿日期: 2007-06-20; 修回日期: 2007-09-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29876017)

作者简介: 张正光(1982-), 男, 硕士, 主要从事天然大分子材料改性与深加工研究。e-mail: zhangzhengguang01@163.com

通讯联系人: 罗学刚, 教授, 博士生导师, 主要从事生物物质化学衍生物与环境友好材料研究。e-mail: lxgqx@my-public.sc.cninfo.net

3 实验结果及分析

3.1 元素组成及分子结构

KGM 和 EKGM 的元素组成见表 1。

表 1 KGM 和 EKGM 的元素分析结果

Table 1 Element analysis of KGM and EKGM

element	C	O	H	N
KGM	42.23	49.82	7.95	0
EKGM	23.83	60.15	2.43	13.59

KGM 的取代度 (DS) 可以按照式 (1)^[8] 计算:

$$DS = \frac{162 \times W_N}{14 - 45 \times W_N} \quad (1)$$

其中, W_N 表示 EKGM 中 N 的含量。计算得 EKGM 的取代度为 2.8。

图 1 是 KGM 和 EKGM 的傅立叶红外光谱。从图中可以看出, KGM 在 3429 cm^{-1} 附近与氢键相关的一OH基团的伸缩振动在 EKGM 的红外光谱中急剧减弱,这说明 KGM 中的氢键基团一OH被一NO₂ 取代;亲水基团一OH 的大量减少同时也解释了 EKGM 不溶于水的原因。 $1680 \sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ 是一ONO₂ 不对称振动; 1280 cm^{-1} 左右是一ONO₂ 对称振动; $1070 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 是 $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{N}$ 价键振动; 840 cm^{-1} 是 $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{N}$ 弯曲振动; 750 cm^{-1} 是 $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{N}$ 面外摇摆振动; 690 cm^{-1} 是 $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{N}$ 平面弯曲振动。可以看到, EKGM 的红外光谱图在 $1655, 1280, 1070, 839, 745, 690 \text{ cm}^{-1}$ 处的一ONO₂ 特征峰都很明显,这说明合成了水不溶性的 EKGM。

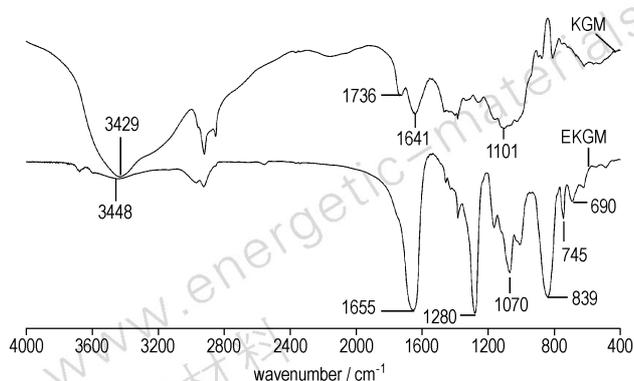


图 1 KGM 与 EKGM 的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of KGM and EKGM

3.2 表面结构分析

图 2 和图 3 分别为 KGM 和 EKGM 的扫描电镜图。

从图中可以看出其表观形态是完全不同的,纯 KGM 粉末为不规则孔径的球状颗粒,粒径较小,并且彼此间分散;而经改性后的 EKGM 成颗粒较大的片状粉末,且具有了疏松多孔的网络结构。这是由于硝化过后, KGM 分子链上大量的羟基被一ONO₂ 取代而形成弱极性的硝化 KGM 分子链,使硝化 KGM 溶于弱极性的丙酮溶剂中;同时硝化 KGM 分子链间的氢键作用大大降低,分子链间的相互作用力减弱,分子链段运动能力增大,当溶于丙酮中的硝化 KGM 用水分离时,水的巨大表面张力会造成硝化 KGM 分子的快速团聚而形成块状,而样品在真空干燥时,结合在硝化 KGM 分子链上的丙酮以及水分在高温真空下会快速挥发,从而使得硝化 KGM 的体积膨胀,形成疏松多孔的网络结构。

3.3 结晶性能分析

图 4 和图 5 分别为 KGM 和 EKGM 的 X 衍射图, KGM 样品 2θ 在 $12.22^\circ, 13.78^\circ, 16.56^\circ, 19.18^\circ, 20.36^\circ$ 处有很弱的干涉,出现近似无定形的 α -光谱形式,结晶性不良,这与 Kishida 等^[9] 提出的 KGM 是由放射状排列的胶束组成的无定形粉末的结论基本一致。而经硝化改性后的 KGM 材料 2θ 分别在 $12.28^\circ, 18.48^\circ, 19.78^\circ, 22.56^\circ, 24.14^\circ$ 出现了多个衍射峰,其中在 12.28° 出现了强峰,在 22.56° 和 24.14° 出现了相对强峰,结晶强度增大,这说明 EKGM 产生了明显的结晶区,呈现出 β -光谱的形式。

3.4 热分析

热重法 (TG) 和差式扫描量热法 (DSC) 已经广泛地应用于含能材料的热安全性和相容性研究中,是评价含能材料热性能的主要方法之一^[10]。图 6 和图 7 分别为 KGM 和 EKGM 的 TG-DSC 曲线。从图中我们可以看出 KGM 的分解温度为 253°C ,其分解可以分为 3 个阶段,第一个阶段是 $253 \sim 353^\circ\text{C}$,失重达到 50.39%,对应的 DSC 曲线上可以看到一个较弱放热峰,这是 KGM 的分解放热,这与王运^[11] 等人的研究结果一致;第二、三个阶段分别是 $353 \sim 465^\circ\text{C}$ 和 $465 \sim 533^\circ\text{C}$,失重分别为 22.46% 和 15.28%,对应的 DSC 曲线上有两个很明显的放热峰,这是 KGM 的在高温下的分解放热。而 EKGM 的 TG-DSC 曲线则与 KGM 完全不一样, EKGM 从 161°C 时就开始分解,比 KGM 的分解温度降低了 92°C ,这说明 EKGM 的分解活化能明显降低;并且从 194°C 到 199°C 较小的温度区间内 EKGM 的失重率达 81.57%,对应的 DSC 曲线在 197.5°C 有一个窄而尖锐的放热峰,这是 EKGM 的瞬间燃烧(爆炸)放热造成的,说明 NKMG 具有了含能材料的性质。

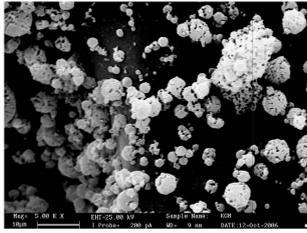


图 2 KGM 的扫描电镜图

Fig. 2 SEM photograph of KGM

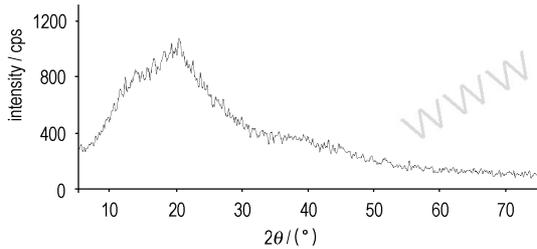


图 4 KGM 的 X 衍射图

Fig. 4 XRD of KGM

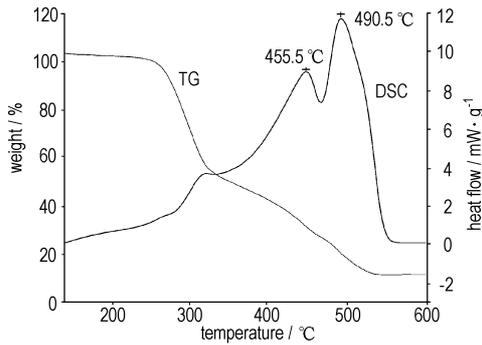


图 6 KGM 的 TG-DSC 曲线

Fig. 6 TG-DSC curves of KGM

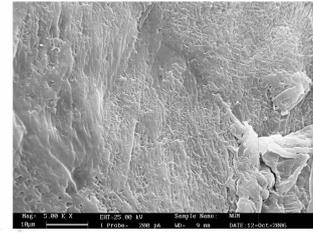


图 3 EKGM 的扫描电镜图

Fig. 3 SEM photograph of EKGM

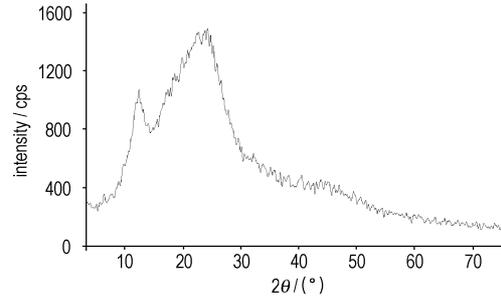


图 5 EKGM 的 X 衍射图

Fig. 5 XRD of EKGM

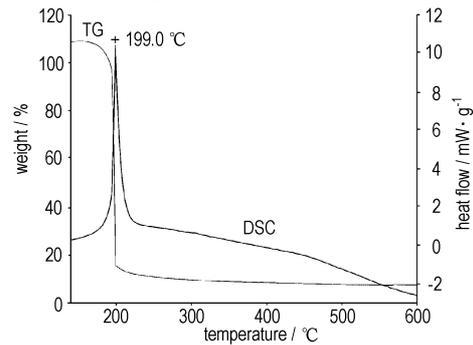


图 7 EKGM 的 TG-DSC 曲线

Fig. 7 TG-DSC curves of EKGM

4 结 论

(1) 通过硝化反应获得了 DS 值较高的 EKGM, DS 值达 2.8; EKGM 不溶于水, 而溶于有机溶剂丙酮。

(2) EKGM 改性材料具有规整的网状结构, 明显的结晶区, 结晶强度增大。

(3) EKGM 改性材料的起始分解、放热温度较 KGM 降低了 92 °C; 硝基的加入改变了 EKGM 材料的放热分解历程, 显著提高了 EKGM 材料的燃速。

(4) KGM 是一种资源丰富的可再生原料, 其改性后的 EKGM 材料在 197.5 °C 左右发生爆炸, 可以彻底分解为 NO₂, CO₂, H₂O 无环境污染, 可望作为一种新型的绿色环保含能材料应用于固体推进剂和炸药方面。

参考文献:

[1] Lu Y, Zhang L, Xiao P. Structure, properties and biodegradability of water resistant regenerated cellulose films coated with polyurethane/

benzyl Konjac glucomannan semi-IPN coating[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 86(1): 51-57.

[2] Kaname K, Kohsaku O, Kenichi H. Constitution of Konjac glucomannan: chemical analysis and ¹³C NMR spectroscopy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 53(2): 183-189.

[3] Li B, Xie B J, Kennedy J F. Studies on the molecular chain morphology of Konjac glucomannan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 64(4): 510-515.

[4] 田志高. 魔芋葡甘聚糖改性胶的研究[J]. *粘接*, 2003, 24(6): 33-35. TIAN Zhi-gao. Research to viscosity of modification for Konjac glucomannan[J]. *Adhesion in China*, 2003, 24(6): 33-35.

[5] Lu Y S, Zhang L N, Xiao P. Structure, properties and biodegradability of water resistant regenerated cellulose films coated with polyurethane/benzyl Konjac glucomannan semi-IPN coating[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 86(1): 51-57.

[6] Niu C M, Wu W H, Wang Z. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by crosslinked carboxymethyl Konjac glucomannan [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(1): 209-214.

(下转 48 页)

- [2] Hung D S. Preparation of 2,4,6-trinitro-2,4,6-triaza-cyclohexanon [P]. US,5391736,1995.
- [3] Sikder N, Bulakh N R, Sikder A K, et al. Synthesis, characterization and thermal studies of 2-oxo-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane (Keto-RDX or K-6) [J]. *J Hazard Mat A*,2003,96: 109 – 119.
- [4] Bachman W E, Horton W J, Jenner E L, et al. Cyclic and linear nitramines formed by nitrolysis of hexamine [J]. *J Am Chem Soc*, 1951,73: 2769 – 2779.
- [5] Zhang Y, Yu M, Li W. Relationships between electron structures of substitutive ureas and their reactivity in mannich reaction [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*,1997,22: 279 – 283.
- [6] Ruzi C C, Bayona A H, Sanchez F G. Derivative spectrophotometric determination of vanillin and p-hydroxybenzaldehyde in vanilla bean extracts [J]. *J Agric Food Chem*,1990,38: 178 – 181.
- [7] Merrick M F, Paradv H L. Evaluation of the absorption and first-and second-derivative spectra for simultaneous quantification of bilirubin and hemoglobin [J]. *Clin Chem*,1986,32: 598 – 602.
- [8] Pouretedal H R, Rafat M. Simultaneous determination of nickel(II) and Copper(II) by second-derivative spectrophotometric method in micellar media [J]. *J Chin Chem Soc*,2007,54: 157 – 164.
- [9] Keshavarz H. Detonation velocity of pure and mixed CHNO explosives at maximum nominal density [J]. *J Hazard Mat A*,2007,141: 536 – 539.
- [10] Keshavarz M H. Theoretical prediction of detonation pressure of CHNO high energy materials [J]. *Indian J Eng Mater Sci*,2007,14: 77 – 80.
- [11] Hobbs M L, Baer M R. Calibrating the BKW-EOS with a large product species database and measured C-J properties [C] // Tenth Symposium (International) on Detonation, Boston, MA, 1993.
- [12] Keshavarz M H, Oftadeh M, Shokrolahi A. Theoretical study of K-6 as high performance explosive and oxidizer [C] // Theory and Practice of Energetic Materials, 2003, Part B: 718 – 721.
- [13] Mader C L. Numerical Modeling of Explosives and Propellants [M]. CRC Press, second edition, 1998.
- [14] Keshavarz M H. Correlations for predicting detonation temperature of pure and mixed CNO and CHNO explosives [J]. *Indian J Eng Mater Sci*,2005,12: 158 – 164.
- [15] Keshavarz M H, Nazari H R. A simple method to assess detonation temperature without using any experimental data and computer code [J]. *J Hazard Mat B*,2006,133: 129 – 134.
- [16] Keshavarz M H. Detonation temperature of high explosives from structural parameters [J]. *J Hazard Mat A*,2006,137: 1303 – 1308.
- [17] Keshavarz M H, Pouretedal H R. An empirical method for predicting detonation pressure of CHNO/Cl Explosives [J]. *Thermochim Acta*, 2004,414: 203 – 208.
- [18] Kamlet M J, Adolph H G. [C] // Proceedings of the Seventh Symposium (International) on Detonation, Anapolis, Maryland, 1981. 84.
- [19] Storm C B, Stine J R, Kramer J F. Chemistry and physics of energetic materials [M] // S. N. Bulusu, Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1990. 605 – 639.
- [20] Keshavarz M H, Motamedoshariati H, Pouretedal H R, et al. Prediction of shock sensitivity of explosives based on small scale gap test [J]. *J Hazard Mat A*, in press.
- [21] Keshavarz M H, Kavosh Tehrani M, Pouretedal H R, et al. A new pathway for quick estimation of gas phase heat of formation of non-aromatic energetic compounds [J]. *Indian J Eng Mater Sci*,2006,13: 542 – 548.
- [22] Keshavarz M H, Kavosh Tehrani M, Pouretedal H R, et al. A new method for determining gas phase heats of formation of aromatic energetic compounds [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*,2007,32: 155 – 159.

(上接 43 页)

- [7] 胡敏, 李波, 龙萌, 等. 魔芋葡甘聚糖的提纯方法比较 [J]. 食品科技, 1999, (1): 31 – 33.
HU Min, LI Bo, LONG Meng. Comparison of different purify methods to konjac glucomannan [J]. *Food Science and Technology*, 1999, (1): 31 – 33.
- [8] Gao S J, Zhang L N. Semi-interpenetrating polymer networks from castor oil-based polyurethane and nitrokonjac glucomannan [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81: 2076 – 2083.
- [9] Kishida N, Okimasu S. Preparation of water-soluble methyl Konjac glucomannan [J]. *Agric Biol Chem*, 1978, 42(3): 669 – 670.
- [10] 楚士晋. 炸药热分析 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [11] 王运, 郑兴愿, 谢劲松. 魔芋全降解塑料薄膜的制备和性能研究 [J]. 塑料工业, 2006, 34 (2): 60 – 63.
WANG Yun, ZHENG Xin-yuan, XIE Jin-song. Preparation and properties of Konjac based full-degradable plastics film [J]. *China Plastic Industry*, 2006, 34 (2): 60 – 63.

Synthesis and Characterization of Energetic Konjac Glucomannan

ZHANG Zheng-guang, LUO Xue-gang

(College of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Using Konjac glucomannan as the raw material, energetic glucomannan (EKGM) was synthesized in the mixture of fuming nitric acid, concentrated sulfuric acid and phosphoric anhydride, and was characterized by elementary analysis, FTIR, SEM, XRD and TG-DSC. The results indicate that the nitrogen content of EKGM is 13.59% due to the presence of —ONO₂, and crystallinity is higher than that of original KGM because of a loose network structure and the decomposition temperature is 161 °C with a high exothermic peak.

Key words: materials science; energetic materials; Konjac glucomannan; water resistant; modification