

分类号_____

密级_____

U D C_____

编号_____

厦 门 大 学

博 士 后 研 究 工 作 报 告

电致魔芋葡甘聚糖凝胶形成机理的研究

王丽霞

工作完成日期 2016/2/11

报告提交日期 2016/3/16

厦门大学

2016 年 3 月

电致魔芋葡甘聚糖凝胶形成机理的研究

Study on the formation mechanism of gelation of konjac glucomannan
under electric fields

博 士 后 姓 名 王丽霞

流动站（一级学科）名称 材料科学与工程

专 业（二级学科）名称 材料学

研究工作起始时间 2013 年 11 月

研究工作期满时间 2015 年 11 月

厦 门 大 学

2016 年 3 月

厦门大学博士后研究工作报告

著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用博士后研究工作报告的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究工作报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究工作报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密（ ）， 2、不保密（）

纸本在 年解密后适用本授权书；

电子版在 年解密后适用本授权书。

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

摘要

利用直流电，在添加CaCl₂、MgCl₂、FeCl₃、钨酸钠的条件下，分别制备了KGM-Ca、KGM-Mg、KGM-Fe、KGM-T凝胶，对获得凝胶后电处理KGM溶胶电极两侧pH进行了测试，并对KGM-T凝胶进行了FTIR、Raman、SEM、XRD、DSC表征。结果表明，正极附近KGM溶胶为酸性，负极一侧KGM溶胶为碱性。SEM表明KGM在粉末状态下，外表呈现规则的微纤维状，KGM分子间有氢键；KGM溶胶冻干后呈现大小孔洞不均匀的支架结构，直流电处理的KGM溶胶冻干后的扫描电镜没有发生明显的变化，电处理未使KGM链的糖苷键发生断裂；KGM-Ca凝胶的表面形貌呈现大小孔洞不规则的絮状结构，KGM-Mg凝胶呈现褶皱样的片状结构，KGM-Fe凝胶呈现均匀致密的纤维丝网状结构，而KGM-T凝胶呈现蜂窝状孔洞结构。FTIR、Raman、XRD、DSC结果表明KGM-T凝胶中可能含有[W₇O₂₄]⁶⁻，[H₂W₁₂O₄₂]¹⁰⁻和WO₃等同多钨酸根离子和三氧化钨结晶水合物，此结果相互一致，并与pH试验吻合。

研究了KGM-T凝胶的流变性能，结合FTIR、Raman、SEM、XRD、DSC分析，推测了KGM-T凝胶可能的形成机理。结果表明，KGM浓度、钨酸钠浓度、电压及电处理时间均影响凝胶的流变性能。频率扫描表明，随着电压增大、电处理时间延长、钨酸钠浓度增加，凝胶的弹性模量和损耗模量增加；而随着KGM浓度的增加，凝胶的弹性模量和损耗模量减小。温度扫描表明凝胶体系具有较高的热稳定性。凝胶还具有电化学可逆性。推测凝胶形成机理为：在直流电作用下，水电解成H⁺和OH⁻，钨酸钠分解产生Na⁺和WO₄²⁻，在酸性条件下，WO₄²⁻转变成同多钨酸根离子，同多钨酸根离子在电场作用下吸附在KGM分子链上，并与KGM分子链上糖单元C-6位羟基发生交联，在直流电驱动下于正极聚集，形成三维网络结构的凝胶。

采用质构仪、流变仪研究了凝胶的质构性能，并利用有限元分析软件ANSYS模拟了静电场下电极和溶液中的电场强度及其分布。结果表明，钨酸钠浓度、KGM浓度、电压及电处理时间对凝胶弹性和硬度均有显著影响。根据响应面优

化设计结果，获得凝胶最大弹性的参数条件为：钨酸钠浓度0.32%，KGM浓度0.54%，电压24.66V，电处理时间12.37min，在此条件下，制得的凝胶弹性最大，为1.21mm。稳态剪切扫描表明，KGM-T凝胶表现出非牛顿流体行为，在剪切变稀区域有低的流动指数。ANSYS分析表明，电场强度从高到底顺次为电极两端的电场强度、两电极内侧的电场强度、两电极外侧的电场强度、电极间溶液区域的电场强度、烧杯壁周围溶液区域的电场强度，由此造成了凝胶的不均匀性，影响了凝胶的质构性能。

关键词：魔芋葡甘聚糖；直流电；凝胶；流变性能；质构性能

Abstract

Konjac glucomannan (KGM) -Ca、KGM-Mg、KGM-Fe、KGM-tungsten (KGM-T) gels were successfully produced under DC electric fields in the presence of CaCl_2 、 MgCl_2 、 FeCl_3 and sodium tungstate. pH experiments were conducted to measure pH value of DC treated KGM sol. And KGM-T gels were characterized by FTIR、Raman、SEM、XRD and DSC. pH experiments showed that KGM sol containing $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the vicinity of the positive electrode became acidic and the negative electrode basic after the application of DC electric field. SEM demonstrates KGM powder presents regularly fibred morphology. Hydrogen bonds exist between KGM molecular chains. KGM shows irregular bracket structure after vacuum frozen drying. The morphology of KGM doesn't change after treated by DC, which indicates DC treatment doesn't cause the glycosidic bonds break down. KGM-Ca gel presents cotton-like structure of ununiform holes. KGM-Mg gel has wrinkled sheet structure. The microstructure of KGM-Fe gel shows uniform and dense tridimensional fibronet structure. While KGM-T gel showed network structure like honeycomb. FTIR、Raman、XRD、DSC studies indicated that the product may contain isopoly- tungstic acid ions and tungsten trioxide crystalline hydrate such as $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 、 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ and WO_3 . The results are consistent with each other and corresponds to pH measurements.

The rheological properties of KGM-T gels were investigated and the possible mechanism of gel formation was proposed combining the analysis from FTIR、Raman、SEM、XRD and DSC. The results showd four factors including sodium tungstate concentration, KGM concentration, voltage and electric processing time all have influence on the rheological properties of the gel. Frequency sweep data showed with increasing sodium tungstate concentration, voltage, and electric processing time, the viscoelastic moduli, i.e., the storage and the loss moduli of the gel increased, whereas an increase in KGM concentration led to a decrease in gel viscoelastic moduli. The temperature sweep measurements indicated the obtained gel exhibited

high thermal stability. The gel also has electrochemical reversibility. The possible mechanism of gel formation was as follows: H^+ and OH^- ions were produced by water electrolysis. Na_2WO_4 dissociates into Na^+ and WO_4^{2-} ion. WO_4^{2-} interacts with H^+ to produce isopoly-tungstic acid ions and tungsten trioxide. Isopoly-tungstic acid ions absorb on KGM molecular chains and cross-link with $-OH$ groups at C-6 position on sugar units of KGM, assemble toward positive electrode and form into a three-dimensional gel network.

The textural properties of KGM-T gels were investigated by Texture Analyzer and Rheometer. ANSYS, a finite element analysis (FEA) software was also used to analyze the distribution of electric field intensity on the electrodes as well as in the solutions. The results showed four factors including sodium tungstate concentration, KGM concentration, voltage and treatment time all had influence on the hardness and springiness of KGM-T gels. Basing on the results of response surface methodology (RSM), the optimum conditions for KGM-T gel springiness is 0.32% sodium tungstate concentration, 0.54% KGM concentration, 24.66V voltage and 12.37 min treatment time. Under these conditions, the maximum springiness value of KGM-T gel is 1.21mm. Steady flow measurement indicated that KGM-T gel showed characteristic non-Newtonian pseudoplastic behavior with low flow behavior indexes in the shear thinning region. The simulation result shows that electric field intensity distribution from high to low is both ends of the electrode, the inner side and outer side of the two electrodes, the solution region between the two electrodes, and the solution region near the beaker wall. The inhomogeneity of electric field intensity leads to an uneven texture of gels.

Keywords: konjac glucomannan, DC electric fields, gel, rheological properties, textural properties

目 次

摘要	I
Abstract	III
第一章 直流电场下魔芋葡甘聚糖凝胶的制备及结构表征	1
1 材料与amp;方法	2
1.1 材料与试剂	2
1.2 仪器与设备	2
1.3 实验方法	2
1.3.1 电场下魔芋葡甘聚糖凝胶的制备	2
1.3.2 pH 测试	2
1.3.3 红外光谱	2
1.3.4 拉曼光谱	3
1.3.5 扫描电子显微镜	3
1.3.6 χ -射线衍射	3
1.3.7 差示量热扫描	3
2 结果与分析	3
2.1 电场下魔芋葡甘聚糖凝胶的制备	3
2.2 pH 分析	5
2.3 红外光谱分析	5
2.4 拉曼光谱分析	6
2.5 扫描电镜分析	7
2.6 X 射线衍射分析	8
2.7 差示量热扫描分析	9
3 本章小结	9
第二章 魔芋葡甘聚糖-钨 (KGM-T) 凝胶流变性能的研究	11
1 材料与amp;方法	11
1.1 实验材料	11
1.2 材料与仪器	11
1.3 实验方法	11
1.3.1 魔芋葡甘聚糖-钨 (KGM-T) 凝胶的制备	11
1.3.2 凝胶流变性能的测试	12
2 结果与分析	12
2.1 应变扫描分析	12
2.2 钨酸钠浓度对 KGM-T 凝胶流变性能的影响	13
2.3 KGM 浓度对 KGM-T 凝胶流变性能的影响	14
2.4 电处理时间对 KGM-T 凝胶流变性能的影响	15
2.5 电压对 KGM-T 凝胶流变性能的影响	16
2.6 KGM-T 凝胶的热稳定性分析	16
2.7 KGM-T 凝胶形成机理的分析	17
3 本章小结	18
第三章 魔芋葡甘聚糖-钨 (KGM-T) 凝胶质构性能的研究	20
1 材料与amp;方法	20

1.1 实验材料	20
1.2 仪器与设备	20
1.3 实验方法	20
1.3.1 KGM-T 凝胶的制备	20
1.3.2 响应面优化 KGM-T 凝胶制备的实验设计	21
1.3.3 质构性能的测试	21
1.3.4 稳态剪切扫描	21
1.3.5 ANSYS 分析	21
2 结果与分析	22
2.1 单因素实验	22
2.1.1 钨酸钠浓度对 KGM-T 凝胶硬度和弹性的影响	22
2.1.2 KGM 浓度对 KGM-T 凝胶硬度和弹性的影响	23
2.1.3 电处理时间对 KGM-T 凝胶硬度和弹性的影响	23
2.1.4 电压对 KGM-T 凝胶硬度和弹性的影响	23
2.2 响应面法优化凝胶制备条件参数	24
2.2.1 模型建立	25
2.2.2 响应面法分析各因素最佳水平	27
2.2.3 模型的验证	29
2.3 稳态剪切扫描分析	30
2.4 Ansys 分析	30
3 本章小结	31
参考文献	32
致谢	36
博士生期间发表的学术论文、专著	37
博士后期间发表的学术论文、专著	37
个人简历	38
联系地址	39

说 明

博士后研究工作报告的排版以全国博士后管理委员会办公室制定的统一格式为准（参见以上排版范例），研究报告封面统一以彩色羊皮卡纸制作，颜色不限，内页用纸为普通 A4 打印纸，单面或双面打印不限，正文字体为宋体小四。

为更好地保护博士后研究报告的著作权，请各位博士后在博士后研究工作报告中文摘要前加做《厦门大学博士后研究报告著作权使用声明》（具体格式见附件 2），并在该声明中明确保密年限。

出站时，提交 1 份研究报告至厦门大学图书馆，2 份给厦门大学人事处博士后管理办公室（学校定期提交给国家图书馆）。

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 直流电场下魔芋葡甘聚糖凝胶的制备及结构表征

凝胶作为食品的常见形态之一，赋予食品特殊组织结构和口感。多糖的特殊凝胶性能对改善食品的质构特性起到重要作用，已成为重要的食品原料^[1]。但多糖凝胶属亚稳体系，尤其是对热不稳定，因此如何提高多糖凝胶热稳定性成为当今食品领域亟待解决的关键科学问题之一。研发多糖热不可逆凝胶是解决该问题的有效途径，然而目前对此类凝胶仍缺少全面、深层的认知。

魔芋葡甘聚糖 (Konjac glucomannan, KGM)，是从植物魔芋块茎中提取制备而得，具有优良的胶凝性能，广泛应用于食品、医药、材料工程等领域^[2-4]。目前，魔芋葡甘聚糖的凝胶主要有3类：1) 加碱形成不可逆凝胶^[5-6]；2) 加硼形成热可逆凝胶^[7-9]；3) 与黄原胶、卡拉胶等其它胶复配形成可逆凝胶^[10-12]。90%以上的KGM此类凝胶制品存在析水率高、赋味难、赋色难、碱味重^[13]等问题，每年造成数十亿元的经济损失。常因碱味重，需反复用清水或酸水漂洗，最终影响产品的品质。此外，其碱凝胶产品通常需用碱水进行保藏，造成了运输保鲜的不便与人力、物力的不必要消耗。KGM-硼砂凝胶，硼离子有毒，不可食用。某些高分子化合物的加入可以改善KGM的理化性质，起到复配增效作用。目前研究主要集中于KGM与黄原胶、卡拉胶及结冷胶等存在强烈的协同作用。此类通过与多糖胶复配协同形成的凝胶，易脱水，热稳定性差，这对于需要加热蒸煮的传统食品来说是一个严峻的考验。主要用于果冻加工上，局限于需要塑形的产品上，应用范围窄。因此寻找新的替代物或利用新技术制备KGM凝胶是克服现有凝胶局限的重要途径之一。

环境因素如 pH、温度、化学物质、电场、磁场等的刺激会导致凝胶网络构象发生变化，从而导致物质对凝胶通透行为的变化^[14]。在这些环境因素中电场由于容易施加，并且易于控制，其在凝胶中的应用引起了人们极大的关注，但这类研究主要集中于凝胶在电场下的刺激响应，制备智能型凝胶，而在凝胶形成过程中施加电场，诱导凝胶形成的研究少见报道。利用场效应诱导生物聚合物自组装已经在生物材料领域得到应用，其目标是为了设计和控制物质结构以用于食品、生物、医学等各种用途^[15]。其中，报道最多的是电场在丝素蛋白 (SF) 自组装中的应用^[16-18]。Tasoglu, S.等^[19]利用稳态自由基的顺磁性作为驱动机制，诱导了磁性可调凝胶的自组装。然而，电场、磁场等场效应能否诱导多糖形成凝胶未见报道。KGM 是一种天然高分子多糖，分子中存在着易解离基团—乙酰基及

对电场敏感的糖苷键^[20]，并且具有能够与许多金属离子络合的羟基结构^[21-22]，推测 KGM 在电场作用及金属离子存在的条件下可能发生结构和构象的改变，从而引起其性能包括流变性能、凝胶性能等的变化。因此，本研究试图利用电场促进 KGM 自组装形成凝胶，并采用 FTIR、Raman、SEM、DSC、XRD 等对 KGM-T 凝胶的结构进行表征，分析凝胶形成的原因及维系凝胶稳定的分子间作用力，以期为 KGM 新型凝胶的制备提供理论基础和一种全新的技术手段。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

魔芋精粉（KGM 含量 91.4%），云南昭通市三艾公司提供；钨酸钠（ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）为分析纯，购于漳州翠林化玻有限公司。

1.2 仪器与设备

BS210S 分析天平，Sartorius；磁力搅拌器；GPC-6030D 直流电源，台湾固纬；Labconco plus 12 冷冻干燥机，美国 Labconco；Starter 2100 pH 计，奥豪斯仪器（上海）有限公司；Nicolet iS10 红外光谱仪，USA；Labram Aramis 激光拉曼光谱仪上，FRA；S-4800 场发射扫描电子显微镜，日本日立公司；D818KW 多晶 X 射线衍射仪，德国布鲁克公司；DSC 200 F3 高温 DSC 仪，德国耐驰。

1.3 实验方法

1.3.1 电场下魔芋葡甘聚糖凝胶的制备

精确称量 KGM 粉末样品，室温分散在蒸馏水中，配制成 0.5% 的溶胶，磁力搅拌 1h，4℃ 贮藏过夜，以确保粒子充分水合，溶胀，分散。另配制 0.5% KGM 含 0-0.5% CaCl_2 、 MgCl_2 、 FeCl_2 、钨酸钠的溶胶。电极插入含或不含上述离子的 KGM 水溶胶中，通上直流电，电压 30V/cm，时间 15min。正负电极间的距离以烧杯的直径为依据。电场处理时没有搅拌。获得的凝胶魔芋葡甘聚糖-钨凝胶，记为 KGM-M 凝胶。其中 M 为金属离子。KGM-M 凝胶冻干，待测。

1.3.2 pH 测试

采用 Starter 2100 pH 计及 pH 试纸条测试电处理 KGM 溶胶后电极两侧 KGM 溶胶的 pH 值。

1.3.3 红外光谱

采用 Nicolet iS10 FTIR spectrometer 收集红外光谱数据，分别测定 KGM 粉末、KGM-M 凝胶的红外光谱。测定波数范围 $4000\text{cm}^{-1} \sim 400\text{cm}^{-1}$ ，样品和 KBr

1:100 的质量比混合压片，仪器分辨率 0.4 cm^{-1} ，扫描次数为 64，空白 KBr 作对照。

1.3.4 拉曼光谱

拉曼光谱在 Labram Aramis 激光拉曼光谱仪上 (Horiba Jobin-Yvon, FRA) 进行。激发波长：633nm，样品点功率：0.7mW power，分辨率： 1 cm^{-1} 。

1.3.5 扫描电子显微镜

扫描电镜根据 Hou 等^[23]的方法。KGM 粉末及冷冻干燥后的 KGM-M 凝胶用双面导电胶黏贴在铝盘上，在用 SCD- 500 离子溅射仪喷金粉后，使用 S-4800 日立扫描电子显微镜下观察其表面形貌。测定条件：放大倍率：500-10000 \times ；最大加速电压：10-20kV。

1.3.6 χ -射线衍射

测定条件：Cu靶 $k\alpha$ 辐射、波长1.5406、管压30 kV、管流50 mA、扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 、粉末法、 2θ 从 $5\sim 60^\circ$ 、狭缝宽度0.3 mm、滤波片Ni、室温下测定。

1.3.7 差示量热扫描

将纯化干燥好的 KGM，取 2.0000-6.0000mg 于铝盒中密封，用热分析仪测定其变性温度。氮气气氛，流速为 $40\text{ mL}/\text{min}$ ；升温范围 $0^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ ，升温速率 $10\text{ K}/\text{min}$ 。

2 结果与分析

2.1 电场下魔芋葡甘聚糖凝胶的制备

利用直流电处理一定体积一定浓度（大于等于 0.5%）KGM 的水溶胶，观察到正负电极上都产生气泡，这是由于水电解产生 H^+ 和 OH^- ，分别在电极上放出氢气和氧气，电场处理 45min，仍未观察到凝胶形成。然而，利用直流电处理一定浓度（同上）KGM（含 0.5% $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）水溶胶，观察到在正极上产生了白色凝胶，在电处理过程中伴随着释放出了大量的热。电处理装置及凝胶见图 1。

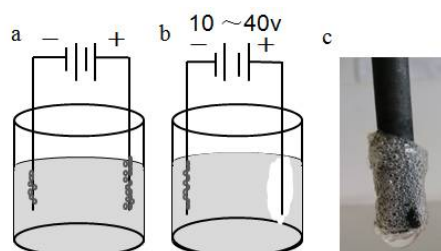


图1 对0.3~1.1 wt% KGM溶胶含一定量 $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 施加10~40V电压
a) 两电极上产生气体；b) 正极上产生白色凝胶；c) KGM-T凝胶实物图

做了一系列对照试验来探讨 KGM 电凝胶可能的形成机理。详细地说, 0.5%KGM 含一定量钨酸钠的水溶胶置于 20-60℃水浴或恒温培养箱中, 然而没有观察到凝胶, 这排除了凝胶是由温度诱导的可能性。为了探讨 pH 对凝胶形成的影响, 0.1%HCl 或 NaOH 滴定 0.5%KGM 含一定量钨酸钠的水溶胶来调节 pH4.0~12.0, 也没有观察到凝胶形成。

此外, 为了进一步讨论离子种类对凝胶形成的影响, 我们还采用直流电处理了 0.5%KGM 的水溶胶 (含 0.5%NaCl、KCl), 均未发现 KGM 凝胶的形成, 但是对添加 KCl 的 KGM 溶胶中观察到明显的聚集趋势, 说明 K⁺存在条件下, 电场驱动了 KGM 分子沿着电场方向运动。当用电场处理 0.5%KGM 含一定量 CaCl₂、MgCl₂、FeCl₃ 的水溶胶一定时间时, 在负极可获得一小片凝胶 (图 2)。

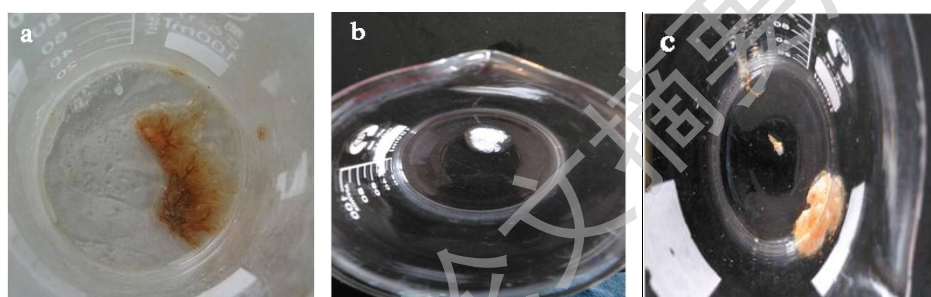


图 2 直流电致 KGM 凝胶实物图(a.KGM-Ca、b.KGM-Mg、c.KGM-Fe)

对于KGM-T凝胶, 结合凝胶在正极形成的事实, 我们推测WO₄²⁻在电场作用下促进KGM凝胶的形成。我们还发现如果电极倒置, 重新施加低压, 凝胶消失, 新鲜的凝胶在新建立的正极上形成。这种现象也出现在蚕丝蛋白电凝胶中^[16]。Ick Chan Kwon也报道了一种新型的聚合物体系, 在低压电流的作用下, 它通过将固体聚合物分解成两种水溶性的聚合物, 快速的从固态转变成溶液^[24]。

对于KGM-Ca、KGM-Mg、KGM-Fe凝胶, 我们推测Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺吸附在KGM分子链上, 然后带有正电荷的KGM分子在电场作用下向负极移动和KGM上的-OH基团交联, 聚集形成凝胶。相似的研究由Yoshihito Osada等^[25]报道, 直流电能够驱动带正电荷的表面活性剂分子有选择的结合在阴离子凝胶一侧。G. Filipcsei 等总结了电场对聚合物凝胶运动的影响, 把它分为几种类型, 其中之一就是电激活复合物形成或者是聚合物-金属离子复合物相互作用^[14]。

由于添加 CaCl₂、MgCl₂、FeCl₃ 制备的 KGM 电凝胶相对较小, 我们选择了添加钨酸钠制备 KGM 电凝胶。

2.2 pH 分析

获得 KGM-T 凝胶后, 用 Starter 2100 pH 计以及 pH 试纸条测试了电处理后的 KGM 溶胶正极和负极邻近溶液的 pH。正极附近的溶液变成酸性, 负极变成碱性, 这可能是由于在直流电下水解产生的 H^+ 和 OH^- 扩散所致^[15,24]。钨酸盐水溶液的酸化导致了一个混合的 pH 依赖的同多钨酸盐的形成, 即: $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 、 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 、 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ 离子^[26]。在相对较高的钨(VI)浓度下($>10^{-3}$), 存在于 pH4-7 的溶液中的主要的聚合物有 $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 、 $[\text{HW}_7\text{O}_{24}]^{5-}$ 以及 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ ^[27]。pH 值的降低($\text{pH}<6.5$), 亦会引起 WO_4^{2-} 的聚合, 并转变成双质子化的六配位 $\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ^[27]。

2.3 红外光谱分析

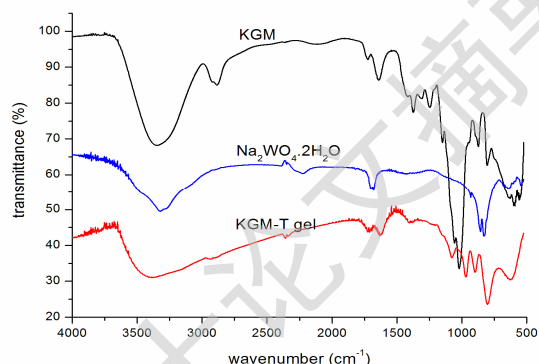


图 3 KGM、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 KGM-T 凝胶的红外光谱

对 KGM、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 KGM-T 凝胶进行了红外光谱表征 (图 3)。由 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 图谱可以看出, 结晶水中 $-\text{OH}$ 的伸缩和弯曲振动分别在 3321.92 和 1682.17 cm^{-1} 处^[28-29]。 831.20 cm^{-1} 处的条带归因于 WO_4^{2-} 四面体中 $\text{W}-\text{O}$ 的反对称伸缩振动^[30-31]。 642.68 和 546.74 cm^{-1} 的振动条带归因于 $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ 伸缩模式^[32]。

由 KGM 谱图可知, KGM 在 3346.99 cm^{-1} 处有强吸收, 显示有 $-\text{OH}$ 基团的伸缩振动; 在 2884.14 cm^{-1} 处有吸收, 显示 $-\text{CH}_2$ 或 $-\text{CH}_3$ 基团的 $\text{C}-\text{H}$ 键伸缩振动; 1724.12 cm^{-1} 处的吸收峰, 表示有 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, 代表了 KGM 分子链上特征性的乙酰基团; 1640.23 cm^{-1} 处的吸收峰归因于与 $-\text{OH}$ 有关的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动 (即 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 中的 $\text{C}-\text{O}$)。 1022.13 cm^{-1} 处的一强吸收峰, 是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (糖环) 的伸缩振动; 899 cm^{-1} 和 805.65 cm^{-1} 处表征是 KGM 中甘露糖单元的振动峰。

比较 KGM 与 KGM-T 凝胶的红外光谱发现, 3346.99 cm^{-1} 处的吸收峰明显减弱, 而且变宽, 说明 OH 的振动受到影响; 同时 2884.14 cm^{-1} 处的吸收峰消失,

说明-CH₂或-CH₃基团的C-H键伸缩振动受到影响；1724.12cm⁻¹处的吸收峰仍然存在，表示有C=O伸缩振动，表明KGM-T凝胶中仍然保留了KGM分子链上特征性的乙酰基团^[33]，这和pH实验结果一致，即凝胶一侧溶液pH为酸性，在酸性条件下，KGM没有脱乙酰。1640.23cm⁻¹处的吸收峰减弱，说明与-OH有关的C-O伸缩振动受到影响，由此推测糖单元C₆位的-CH₂OH发生变化。1022.13cm⁻¹处的振动峰移至1077.57cm⁻¹，说明C-O-C振动受到影响^[34]。898.70cm⁻¹处的吸收峰归因于W-O-W的伸缩振动和甘露糖单元的重叠，而803.24cm⁻¹处的吸收峰为O-W-O伸缩振动和甘露糖单元振动峰的叠加^[32,35]。969.57cm⁻¹处以及898.70cm⁻¹处的吸收峰意味着[W₇O₂₄]⁶⁻，[H₂W₁₂O₄₂]¹⁰⁻和WO₃可能存在于产物中^[32,36]。

另外，比较KGM-T凝胶和钨酸钠的红外光谱发现，831.20cm⁻¹处的吸收峰消失，说明凝胶中不包含WO₄²⁻，这个pH实验一致，凝胶一侧pH为酸性，而WO₄²⁻仅存在pH>7的溶液中。这样，由钨酸钠带来的产物的毒性就克服了，这个发现是令人高兴的。675.95cm⁻¹和545.77cm⁻¹处W-O-W的振动峰消失了，伴随着622.9cm⁻¹处新的振动峰的出现。

2.4 拉曼光谱分析

图4呈现了KGM、Na₂WO₄·2H₂O和KGM-T凝胶的拉曼光谱。在Na₂WO₄·2H₂O的拉曼光谱中，出现4个条带，930.57, 838.37cm⁻¹（归因于W=O的对称和反对称伸缩振动），334.69cm⁻¹（归因于W-O的弯曲振动）。另有两个条带出现在100cm⁻¹附近（归因于固体晶格的振动）^[27]。图中可以看出，930.57cm⁻¹处的条带是最强烈和尖锐的，表明Na₂WO₄·2H₂O中的WO₄²⁻离子^[27]。而此处的条带没有出现在KGM-T凝胶中，表明产物中不含WO₄²⁻离子。KGM-T凝胶拉曼光谱中806cm⁻¹处的条带是干燥的结晶WO₃的典型特征峰^[26]。此外，我们还观察到704cm⁻¹处的一个峰，早期报道其为水合结晶WO₃的特征峰^[26]。KGM分子上特定的2893.46cm⁻¹处的C-H振动峰及1111.16cm⁻¹处的C-O-C振动峰^[20]在KGM-T凝胶中缺失，说明KGM糖单元C-6位上的-OH可能与同多钨酸根离子交联。拉曼光谱和红外光谱数据一致。

然而，众所周知，大量的同多钨酸根在溶液中不是非常稳定，它们仅短时间存在。这些同多钨酸根共存于广泛pH范围的溶液中^[37]。因此，在我们的实验中，同多钨酸根离子标记为(W_xO_y)ⁿ⁻。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.