

内 容 简 介

本书较全面、系统地介绍了天然高分子材料的来源、分类、结构、性能、功能及材料改性。

本书共 11 章。在第 1 章和第 2 章详细介绍了天然高分子材料的应用、天然高分子材料的改性结构基础，主要包含高分子链结构、高分子聚集态结构等。第 3 章至第 11 章重点介绍了纤维素、壳聚糖、淀粉、蛋白质、天然橡胶、生漆、糠醛、植物多酚等几种天然高分子材料的结构、基本性质、化学性质、物理改性、化学改性、产品开发应用及其进展。

本书适合从事天然高分子材料相关领域的科研人员、教师和研究生阅读，也适合用作研究生、本科院校学生的专业教材。

图书在版编目(CIP)数据

天然高分子材料/段久芳编著. —武汉：华中科技大学出版社，2016.9
全国普通高等院校工科化学规划精品教材
ISBN 978-7-5680-1309-3

I. ①天… II. ①段… III. ①高分子材料-高等学校-教材 IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 248889 号

天然高分子材料

Tianran Gaofenzi Cailiao

段久芳 编著

策划编辑：罗 伟
责任编辑：程 芳 罗 伟
封面设计：原色设计
责任校对：张会军
责任监印：周治超
出版发行：华中科技大学出版社(中国·武汉)
武昌喻家山 邮编：430074 电话：(027)81321913
录 排：华中科技大学惠友文印中心
印 刷：武汉鑫昶文化有限公司
开 本：787mm×1092mm 1/16
印 张：24.25
字 数：715 千字
版 次：2016 年 9 月第 1 版第 1 次印刷
定 价：68.00 元



本书若有印装质量问题，请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线：400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

定、保水;成型、保鲜、成膜、溶胶/凝胶可逆性;受热形成凝胶热不可逆、具有成膜性。

6.3.3 魔芋葡甘聚糖改性

魔芋葡甘聚糖具有优良的亲水性、凝胶性、增稠性、黏滞性、可逆性、悬浮性、成膜性与赋味性等特性,对高血脂、高血压、糖尿病、冠心病、肥胖症、便秘等有很好的预防和治疗作用,并有一定的抗癌效果,因而被广泛应用于凝胶缓释材料、手术缝合线、清水凝胶骨架、色谱填料、人工水晶体等功能材料领域。但魔芋葡甘聚糖也存在相对分子质量较大、流变性较差、亲水性强、溶胶稳定性差、易降解、在室温下 24 h 完全变稀、近中性条件下形成的魔芋葡甘聚糖膜抗水性很弱、在水中很快就会溶胀分解等问题,这些缺点限制了其应用。故实际应用中,常常采用生物学手段、物理学手段以及化学手段对其进行改性。

1. 魔芋葡甘聚糖的物理改性

魔芋葡甘聚糖的物理改性涉及纯化改性和机械共混改性。用乙醇冷浸结合胶体挤压的方法来纯化处理魔芋精粉,魔芋葡甘聚糖分子由于强烈的物理挤压和物理交联,高级结构改变,导致其黏度、水溶性及成膜性提高,拓宽了魔芋葡甘聚糖在食品领域的应用。可以用机械方法将魔芋葡甘聚糖与其他天然高分子共混以增强魔芋精粉的凝胶性能。

KGM 通过与其他天然高分子材料合成高分子材料共混可以大大改善 KGM 内部分子中的氢键作用,形成分子间的空间网络,从而使获得的膜具有较好疏水能力。用聚电解质配位法制备魔芋葡甘聚糖/壳聚糖共混物纳米粒子,饱和蛋白质和氨基酸,饱和率达 89%,释放率与魔芋葡甘聚糖和壳聚糖共混的比例有关,这种纳米粒子有望作为蛋白质的传输材料。超声波可使 KGM 主链上的 β -1,4-糖苷键发生断裂,导致相对分子质量下降,KGM 发生降解而性质发生变化。在 γ 射线的照射下,KGM 主链上的 β -1,4-糖苷键发生断裂,导致相对分子质量下降,辐射降解过程中没有产生羰基,也没有使 KGM 发生交联,形成支链或网状结构。

KGM 与黄原胶以及其他多糖如壳聚糖和卡拉胶等在热、机械作用以及溶剂分散的作用下共混,共混后高分子间相互作用导致产生物理交联,其凝胶性和成膜性得到提高,广泛地应用在医药及食品领域,如风味释放膜、温敏溶胀膜、速溶热封性膜、抗菌膜、药物缓释剂、凝胶食品等。

2. 魔芋葡甘聚糖的化学改性

有关魔芋葡甘聚糖用化学方法制备的改性衍生物早在 1959 年就有报道,Smith 等人就对魔芋葡甘聚糖的化学结构以及其甲基醚等衍生物的化学结构和制备等内容做过报道。魔芋葡甘聚糖分子结构中含有活性乙酰基和羟基,可以进行酯化、醚化、氧化、接枝、交联等化学结构的改性。

1) 酯化改性

利用 KGM 环上 2,3,6 位羟基在适宜条件下与酸、酸酐等发生酯化反应生成相应的酯,从而改善其性质。如利用马来酸酐酯化改性 KGM 后,该产物对热、pH 值稳定性好,黏度为 KGM 的 20~30 倍,稳定性提高约 4 倍。苯甲酸酯化改性 KGM 后,其成膜性、稳定性均有了明显的改善,黏度提高 2 倍以上,并具有良好的抑菌效果,可作为保鲜剂。加热魔芋葡甘聚糖、尿素(催化剂)、磷酸二氢钠和磷酸氢二钠(酯化剂),使其发生磷酸盐酯化反应,生成魔芋葡甘聚糖磷酸酯(KGMP),魔芋葡甘聚糖磷酸酯比魔芋葡甘聚糖具有更好的水溶性和分子极性,其絮凝能力也较强,可提高絮凝沉淀设备的处理能力,便于大规模应用。乙酸酯化改性 KGM 后,获得不同乙酰化程度的 KGM,产物不溶于水,可溶于氯仿。

单糖分子上的某些羟基被硫酸根所取代具有良好的血液相容性或抗凝血等生物活性。如用氯磺酸对魔芋葡甘聚糖进行硫酸酯化改性,得到的硫酸酯化葡甘聚糖凝胶颗粒(KGMS),具有显著的抗凝血活性。

2) 醚化改性

利用碱催化 KGM 分子结构中的活性羟基,KGM 与醚化剂(如卤代烃氯乙酸、氯乙醇等)发生醚化反应,不同的醚化剂,会形成不同的物质结构,从而具有独特的性质。魔芋精粉进行醚化改性后得到的 KGM 产物主要用于絮凝剂、印花糊料等领域。如以 NaOH 和氯乙酸为醚化剂,以乙醇溶液为反应介质对魔芋葡甘聚糖醚化改性,改性后水溶胶的成膜性能、抗菌性能等均有明显提高,热稳定性好。羧甲基魔芋葡甘聚糖具有较高的水溶胶透光率、较快的溶胀速率。

3) 魔芋甘露聚糖氧化改性

通过选择不同的氧化体系,可得到不同氧化程度的氧化 KGM 衍生物,如双醛基 KGM 和双羧基 KGM。双羧基 KGM 具有很好的水溶性、可生物降解性及免疫激励能力。氧化魔芋葡甘聚糖(OKGM)与魔芋甘露聚糖相比,颜色洁白,糊液黏度低且稳定性、透明性和成膜性好,氧化主要发生在糖残基的 C_2 及 C_3 位,OKGM 的特性黏度降至 $272.9 \text{ cm}^3/\text{g}$,约为改性前的 $1/7$ 。魔芋甘露聚糖经双氧水、过醋酸、次氯酸钠、高锰酸钾等氧化剂氧化而引起解聚,结果产生低黏度分散体,使其糊液黏度稳定性增加。氧化剂的用量、反应温度、反应的 pH 值、其他因素,如糊液的浓度等会影响 OKGM 的性能。

4) 魔芋葡甘聚糖去乙酰基改性

魔芋葡甘聚糖在碱性环境中去掉乙酰基后,其发生了改变,有利于魔芋葡甘聚糖大分子氢键的形成,从而导致原来魔芋葡甘聚糖高级结构改变,有利于节点交联,进而使魔芋葡甘聚糖产生各种性能的改变。在微量碱存在下对 KGM 进行脱乙酰反应,产物具有良好的耐水性、耐热性、可分解性,且具有良好的拉伸强度、断裂伸长率、耐折度和透明度。直接对 KGM 进行脱乙酰改性,比未改性 KGM 膜的抗张强度和耐折度均有显著提高,膜面的均匀性也有一定改善。采用化学机械法脱除魔芋葡甘聚糖乙酰基的具体步骤是将含水量小于 4% 的魔芋葡甘聚糖与 0.5%~5% 的碱振荡研磨 20~60 s,得到脱除乙酰基的魔芋葡甘聚糖,机械力化学改性可以降低 KGM 水溶胶的触变性,提高 KGM 的吸水性,使其具有较好的热稳定性。

5) 魔芋葡甘聚糖的交联改性

魔芋葡甘聚糖可与硼砂、环氧氯丙烷以及戊二醛等具有两个或多个官能团的化学试剂起反应,进行化学交联,其衍生物称为交联魔芋葡甘聚糖。目前,在工业上应用于多糖的交联剂不多,主要有三聚磷酸钠、三偏磷酸钠、六偏磷酸钠、三氯氧磷以及双官能团的醛类物质。用三聚磷酸钠对 KGM 进行交联,改性后的 KGM 透明度、黏度、冻融稳定性均比未改性的 KGM 有了明显的改善,并具有一定的耐酸、耐高温能力,且有相当的抑菌效果。用三偏磷酸钠作酯化交联剂交联魔芋葡甘聚糖,可以通过调节三偏磷酸和魔芋葡甘聚糖的比来调控醚化交联改性后的凝胶的吸水溶胀程度,这种改性后的凝胶可以用作结肠靶向释药。采用三氯氧磷、氯乙酸醚化对 KGM 进行改性,可有效调控魔芋胶的流变性。魔芋葡甘聚糖通过阳离子醚化剂 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵可进行酸化交联,交联改性后的魔芋葡甘聚糖具有抗细菌和真菌活性,阳离子醚化剂使魔芋葡甘聚糖具有了阳离子高聚物的抗菌特性。魔芋葡甘聚糖、丙烯酸、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺等交联制备魔芋超强吸水树脂,凝胶强度最大可达到 $153.7 \text{ g}/\text{cm}^2$,以甘油为交联剂制得的 KSAP 的吸水倍率最高可达 $1201 \text{ g}/\text{g}$ 。

6) 魔芋葡甘聚糖的接枝共聚

通过接枝共聚可以解决 KGM 膜在水中柔软性和透水性较差的缺陷,接枝共聚物兼有天然和合成高分子的特性,其延展性、机械加工性能都有不同程度的改善。因魔芋葡甘聚糖分子结构中含大量的仲—OH 及 CH_3CO —,借引发剂可将丙烯酸、丙烯腈、丙烯酰胺和甲基丙烯酸甲酯等不饱和烯烃单体接枝到 KGM 聚合物的主链功能基上,形成接枝共聚物。接枝不同的单体,可以得到吸附、吸水性及热塑性等独特的接枝共聚魔芋葡甘聚糖材料。甲基丙烯酸甲酯以及丙烯酸甲酯接枝魔芋葡甘聚糖共聚材料,对废水中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量可达 64.5 mg/g 以及 91.3 mg/g。乙酸乙烯酯接枝魔芋葡甘聚糖材料具有不溶于水、可降解、热塑加工性等特性。以 KGM 为原料接枝丙烯酰胺、丙烯酸制备耐盐性吸水树脂,吸生理盐水倍率达 125 g/g,吸纯水倍率达 700 g/g。采用辐照技术制备丙烯酸接枝魔芋葡甘聚糖材料具有较好的吸水性能,常温 120 s 时达最大吸水量的 866.5 倍,产物内聚性、硬度和胶黏性随辐射剂量的增加而增加,而黏度随辐射剂量的增加而降低。

魔芋改性后由片状变为多孔结构,吸水倍数大增,再生后由多孔结构变为树丛状结构,孔隙变大,吸水能力进一步提升,接枝物与尿素复合后基本保持网孔结构,但网孔边缘变厚部分出现断裂。丙烯酰胺与魔芋粉的接枝共聚物是性能优良的增稠剂,基本上保留了丙烯酰胺均聚物的特点(优良的增稠、絮凝和对流体流变性的调节等作用),但共聚物相对分子质量比丙烯酰胺均聚物的大得多,而且分子链刚柔相济,对介质的适应性更强。丙烯酸丁酯接枝魔芋葡甘聚糖共聚物,接枝共聚物水溶胶的黏度和对热、酸、碱的稳定性都有明显的提高。

3. 魔芋葡甘聚糖的生物改性

KGM 的生物改性主要是酶法改性,魔芋葡甘聚糖酶催化进行酶的降解、生物酰化等化学反应生物改性最为常见。通过甘露糖酶等酶的作用,使 KGM 的空间结构发生相应的改变,长链分子水解为短链分子,酶的降解使魔芋葡甘聚糖的相对分子质量降低,使 KGM 多糖部分地转化为低聚糖或寡糖,低聚魔芋葡甘聚糖可应用于食品、医药、生物制品、农药等方面。如嗜碱性 β -甘露糖酶作为催化剂可以实现 KGM 的可控降解。魔芋葡甘聚糖用脂肪酶进行生物酰化反应制备酯化的魔芋葡甘聚糖酯,有机溶剂二甲基乙酰胺、甲苯和异辛烷以及其他非水相有机介质如离子液体 N-甲基-咪唑四氟硼酸盐和丁二酸二辛基磺酸钠异辛烷反相胶束体系均有利于脂肪酶 Novozym435 催化的魔芋葡甘聚糖与乙酸乙烯酯的酯交换反应。这种在非水介质中进行生物酶催化魔芋葡甘聚糖的改性研究可以极大地利用酶,使 KGM 生物催化成本得到降低。

4. 互穿聚合物网络改性

由两种或两种以上交联聚合物通过网络的互相贯穿缠接而成互穿聚合物是高分子材料常用的改性方法。具有不同相对分子质量的苯基和硝基魔芋葡甘聚糖,与蓖麻油基聚氨酯预聚物反应制备相容性较好的互穿网络材料,相对分子质量较低、链刚性较大的苯基魔芋葡甘聚糖在材料中起到类似“纳米粒子”的填充效果,互穿网络材料具有优良的力学性能、热稳定性、耐水性和生物降解性。带有半互穿聚合物网络结构的有蓖麻油基聚氨酯/硝化魔芋葡甘聚糖复合材料制膜具有显著高于聚氨酯的透光率和力学性能。用聚酯型聚氨酯与硝化魔芋葡甘聚糖在四氢呋喃中混合后交联,成功地制备了半互穿网络复合膜,复合膜具有良好的透光性,这主要是由于线型硝化魔芋葡甘聚糖穿透进入聚氨酯网络,并更容易与聚氨酯链紧密缠结,从而引起两种高聚物间相容性增加。当硝化魔芋葡甘聚糖含量为 10% 时,复合膜具有最优良的力学性能和透光性,而且伸长率高达 96%,是理想的弹性材料。当硝化魔芋葡甘聚糖的用量从