

文章编号: 1674-9057(2018)02-0312-07

doi:10.3969/j.issn.1674-9057.2018.02.020

磷酸酯化-CHPTAC 醚化交联两性 蔗渣木聚糖的合成与表征

李和平, 邹英东, 孙彦, 钱敬侠, 左凯

(桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 将蔗渣木聚糖(BX)经氢氧化钠活化、多聚磷酸钠(STTP)酯化得磷酸酯化蔗渣木聚糖,再经3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHPTAC)醚化、盐酸酸化、乙二醛交联等反应得到新型生物活性物质磷酸酯化-CHPTAC 醚化交联两性蔗渣木聚糖(PCBX)。通过考察影响产物取代度和黏度的主要因素,得到较佳的酯化反应条件: $m_{\text{NaOH}}:m_{\text{BX}}=0.5:1$, $m_{\text{STTP}}:m_{\text{BX}}=2:1$,反应温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间 7 h ;醚化反应条件: $m_{\text{CHPTAC}}:m_{\text{BX}}=1:1$,反应温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间 6 h ;交联反应条件: $m_{\text{GO}}:m_{\text{BX}}=0.4:1$,反应温度 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间 2.5 h 。测得产物PCBX的阴离子取代度(DS)为 0.08 ,阳离子取代度(DS_C)为 0.25 ,2%水溶液黏度为 $60\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。用红外光谱仪、扫描电镜、X射线衍射和热分析仪对PCBX结构、表面形貌和热稳定性进行了测试表征。

关键词: 两性蔗渣木聚糖;合成;酯化;醚化;交联

中图分类号: O636.1

文献标志码: A

木聚糖是一种生物物质多糖,具有生物生理活性、可降解、可再生等特点,是一种较有开发前景的天然产物^[1]。但是因木聚糖本身存在溶解性差等缺陷,限制了其应用范围,对木聚糖进行化学改性可以改善其性能,从而拓宽木聚糖的应用范围^[2]。木聚糖的化学改性通常是对主链上的羟基进行修饰反应,主要包括酯化、醚化、氧化、交联及接枝等^[3]。

木聚糖经过酯化和醚化改性后,其抗HIV活性、抗菌活性、溶解性、表面活性及热稳定性等性能得到一定提高^[4-5]。木聚糖经过阳离子化改性后,其阳离子醚化木聚糖的得率和阳离子性都会提高,水溶性得到增强,呈现较强的吸附能力和抗菌活性^[6-9]。阳离子木聚糖通常由木聚糖与阳离子醚化剂发生醚化反应得到,最常用的阳离子醚化剂是3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHPTAC)^[10]。木聚糖与硫酸、磷酸及羧酸发生酯化反应得到阴离子木聚糖,如羧甲基化木聚糖可用于

制备包装薄膜^[11]。与单电性木聚糖相比,两性木聚糖不仅兼具阳离子木聚糖和阴离子木聚糖的基本特性,还具有因阴阳离子协同作用而产生的其他独特性能^[12-14]。此外,木聚糖经过交联后其颗粒间的结合作用加强^[15-16],具有了强度高、耐热性和耐酸碱性等特点,交联两性木聚糖是一种很有前景的新型功能活性聚合物。

本文首先用蔗渣木聚糖与多聚磷酸钠发生酯化反应,所得蔗渣木聚糖酯化产物再与预先制备的3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵^[17]发生醚化反应,最后,加入乙二醛使两性蔗渣木聚糖发生交联反应得到磷酸酯化-CHPTAC 醚化交联两性蔗渣木聚糖(PCBX)。该产物具有较高的离子取代度和一定的黏度,且颗粒表面疏松多孔。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

蔗渣木聚糖,中国科学院广西植物研究所提

收稿日期: 2016-12-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(21466010); 桂林市科学研究与技术开发计划项目(2016010103)

作者简介: 李和平(1961—),男,博士,教授,研究方向: 精细化工与功能高分子, lhpp2008@163.com。

引文格式: 李和平, 邹英东, 孙彦, 等. 磷酸酯化-CHPTAC 醚化交联两性蔗渣木聚糖的合成与表征 [J]. 桂林理工大学学报, 2018, 38(2): 312-318.

供;三甲胺水溶液,化学纯,上海三爱思试剂有限公司;浓盐酸,分析纯,洛阳昊华化学试剂有限公司;环氧氯丙烷、浓硫酸、钼酸铵,均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂;无水乙醇、丙酮、抗坏血酸,均为分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;多聚磷酸钠、乙二醛(GO, 40%)、氢氧化钠、硼酸,均为分析纯,汕头市西陇化工有限公司;CHPTAC,按照文献[17]方法自制。

美国 Nicolet Avatar 370 型红外光谱仪;日本 JEOL JSM - 6380LV 型扫描电子显微镜;德国 NETZSCH STA 449C 型综合热分析仪;荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪;NDJ-1 旋转粘度计,上海越平科学仪器有限公司。

1.2 磷酸酯化蔗渣木聚糖钠盐合成

在装有搅拌器、球型冷凝管、温度计的 250 mL 四口烧瓶中,加入 2.0 g 的 BX 和一定量 5% 的 NaOH 溶液,在室温下搅拌 1 h;然后搅拌下加入 1.0~6.0 g 的多聚磷酸钠,于 60~70 °C 下反应 7 h,得到磷酸酯化蔗渣木聚糖钠盐。

1.3 磷酸酯化-CHPTAC 醚化两性蔗渣木聚糖钠盐合成

将 1.0~4.0 g 预先制备好的 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵与适量的无水乙醇混合,用恒压滴液漏斗将其缓慢滴加到上述四口烧瓶中,50~60 °C

下反应 4 h,得到磷酸酯化-CHPTAC 醚化两性蔗渣木聚糖钠盐。

1.4 PCBX 合成

称取一定量的乙二醛(GO)加入到上述四口烧瓶中,用质量分数为 10% 的稀盐酸溶液调节反应体系 pH 为 6.0~7.0,40~50 °C 下反应 2 h。将反应物料倒入烧杯中,用无水乙醇反复洗涤、抽滤,所得滤饼在 50 °C 下干燥至恒重,得到磷酸酯化-CHPTAC 醚化交联两性蔗渣木聚糖粗产物。以丙酮作溶剂,用索氏提取器将粗产物提纯 24 h,然后在 50 °C 下干燥至恒重,即得到精制产物 PCBX,合成路线如图 1 所示。

1.5 产物离子取代度和粘度的测定

1.5.1 阴离子取代测定 采用磷钼蓝分光光度法测定产物中磷含量。准确称取一定量样品,置于凯氏烧瓶内,加入适量浓硫酸使其裂解消化,消化完全后冷却至室温,定量转移至 100 mL 容量瓶内,加入去离子水定容。用移液管移取 1 mL 于 50 mL 容量瓶中,再向其中加入预先配制好的 5 mL 2% 钼酸铵溶液,摇匀,再加入 10 mL 26% 硫酸溶液于上述混合体系中,再次摇匀。之后用去离子水稀释至约 45 mL,加入 2 mL 5% 抗坏血酸溶液,摇匀,100 °C 水浴加热 10 min 左右,冷却后稀释至刻度。以试剂作空白,2 cm 比色皿在 690 nm 处测

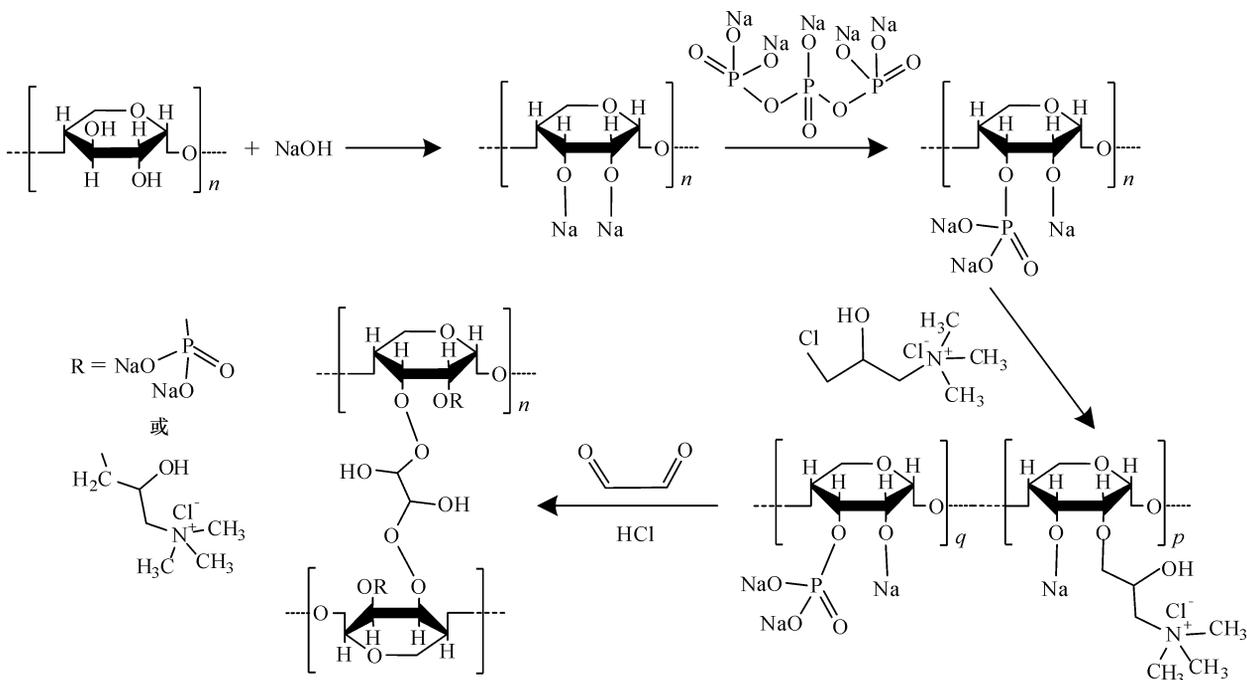


图1 PCBX 的合成

Fig.1 Synthesis of PCBX

定吸光度, 对比样品液中磷质量与吸光度标准曲线确定样品液中磷质量。样品中磷含量 W_p 和阴离子取代度 DS 的计算式如下:

$$W_p = \frac{m_1 \times V_0}{m_0 \times V_1 \times 10^6} \times 100\%,$$

$$DS = \frac{W_p/31}{(100 - 3.29 \times W_p)/132},$$

式中: W_p —样品中磷含量, %; m_0 —样品质量, μg ; m_1 —从标准曲线上确定的样品液的磷质量, g ; V_0 —样品液的定量体积, mL ; V_1 —用于测定样品液的等分体积, mL ; DS —阴离子取代度。

1.5.2 阳离子取代度测定 采用凯氏定氮法测定产物中氮含量。准确称取一定量样品置于凯氏烧瓶内, 加入适量浓硫酸使其裂解消化, 之后加入过量的氢氧化钠溶液, 加热蒸馏, 产生的氨气用硼酸溶液吸收, 再用 HCl 标准溶液滴定。样品中氮含量 n 和阳离子取代度 DS_c 的计算式如下:

$$n = 1.4c(V_3 - V_2)/121.5,$$

$$DS_c = \frac{132 \times (n - n_0)}{m - 121.5 \times (n - n_0)},$$

式中: n —样品中氮含量, mol ; c — HCl 标准溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V_2 —测定空白样品所耗用 HCl 标准溶液的体积, mL ; V_3 —测定样品所耗用 HCl 标准溶液的体积, mL ; m —木聚糖衍生物样品的质量, g ; DS_c —阳离子取代度; n_0 —原蔗渣木聚糖中氮含量, mol 。

1.5.3 黏度测定 准确称取 2.0 g 样品, 置于 150 mL 烧杯中, 加入 98 g 去离子水, 搅拌且升温到 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 使产物完全溶解, 冷却至室温, 用 $\text{NDJ}-1$ 旋转式粘度计测定其黏度。

2 结果与讨论

2.1 酯化反应条件探讨

2.1.1 NaOH 用量 图 2 为多聚磷酸钠用量 $m_{\text{STTP}}:m_{\text{BX}}=3:1$ 、反应温度为 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 5 h , NaOH 用量对阴离子取代的影响。阴离子取代度随着 NaOH 用量的增加先增大, 但达到一定的值后, 增加 NaOH 用量, 阴离子取代度反而减小。原因是碱量较少时, 木聚糖活化不充分, 活性自由基较少, 很难与多聚磷酸钠发生酯化反应; 但碱液浓度过高时木聚糖酯化产物会发生水解, 从而导致酯化取代度降低。因此, 酯化反应的较佳 NaOH 用量为 $m_{\text{NaOH}}:m_{\text{BX}}=0.5:1$ 。

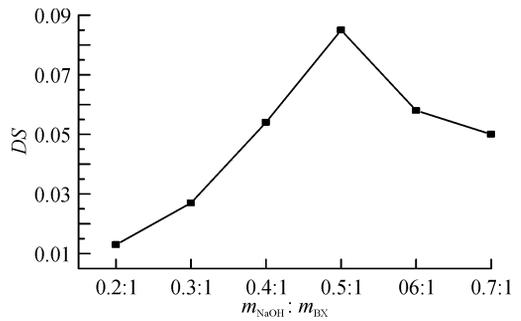


图 2 NaOH 用量对阴离子取代度的影响

Fig. 2 Effects of the amount of sodium hydroxide on DS

2.1.2 酯化剂用量 图 3 为 NaOH 用量 $m_{\text{NaOH}}:m_{\text{BX}}=0.5:1$ 、反应温度为 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 6 h , 多聚磷酸钠用量对阴离子取代的影响。随着 STTP 用量的增加, 阴离子取代度逐渐增大, 当 STTP 用量达到一定量之后, 阴离子取代度变化不大。因为 STTP 的相对分子质量很大, 当用量较少时大部分生成盐, 只有少部分参与酯化反应; 当用量超过一定量时, 其中部分 STTP 就完全满足酯化反应所需用量, 酯化反应基本达到最大取代度。因此较佳 STTP 用量为 $m_{\text{STTP}}:m_{\text{BX}}=2:1$ 。

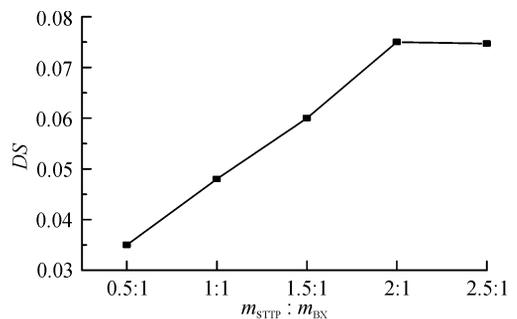


图 3 多聚磷酸钠用量对阴离子取代度的影响

Fig. 3 Effects of the amount of STTP on DS

2.1.3 反应温度 图 4 为 NaOH 用量 $m_{\text{NaOH}}:m_{\text{BX}}=0.5:1$ 、多聚磷酸钠用量 $m_{\text{STTP}}:m_{\text{BX}}=2:1$ 、反应时间为 6 h , 反应温度对阴离子取代的影响。随着温度

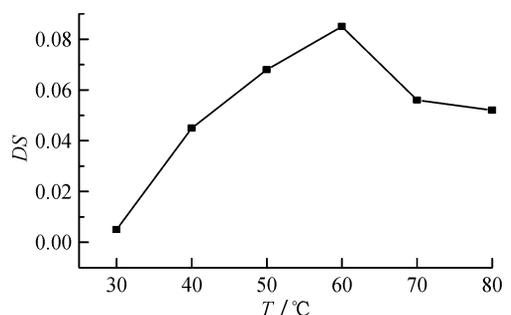


图 4 反应温度对阴离子取代度的影响

Fig. 4 Effects of reaction temperature on DS

的升高,阴离子取代度先增大后减小。这是由于木聚糖本身羟基的活性较低,当温度较低时反应活性较低,阴离子取代度较小;但当温度过高时又会抑制酯化反应,导致酯化取代度降低。因此,较佳的酯化反应温度为 60 ℃。

2.1.4 反应时间 图5为NaOH用量 $m_{\text{NaOH}}:m_{\text{BX}}=0.5:1$ 、多聚磷酸钠用量 $m_{\text{STTP}}:m_{\text{BX}}=2:1$ 、反应温度为60 ℃,反应时间对阴离子取代度的影响。反应时间从3 h增加到7 h,阴离子取代度从0.005增加到了0.091,继续延长时间,阴离子取代度变化不大。原因是当反应时间较短时,反应尚未完全,当达到一定反应时间,体系达到反应平衡,取代度不再增大。因此,较佳的酯化反应时间为7 h。

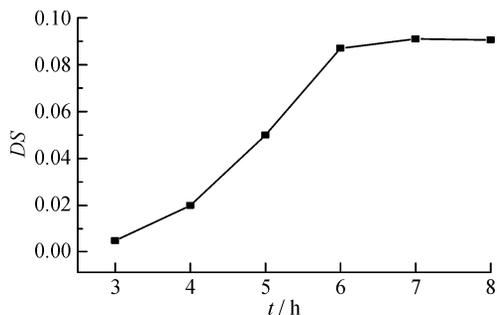


图5 反应时间对阴离子取代度的影响
Fig. 5 Effects of reaction time on DS

2.2 醚化反应条件探讨

2.2.1 醚化剂用量 图6为反应温度为70 ℃、反应时间为5 h,CHPTAC用量对阳离子取代的影响。随着CHPTAC用量的增加,阳离子取代度先增大,达到一定值后,阳离子取代度减小。其主要原因是醚化剂较少时,参加醚化反应醚化剂用量不足,但当醚化剂过多时,发生的副反应增多导致阳离子取代度降低。因此,醚化反应较佳的醚化剂用量为 $m_{\text{CHPTAC}}:m_{\text{BX}}=1:1$ 。

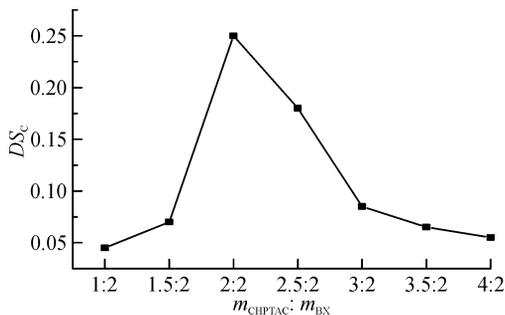


图6 CHPTAC用量对阳离子取代度的影响
Fig. 6 Effects of the amount of CHPTAC on DS_c

2.2.2 反应温度 图7为CHPTAC用量为 $m_{\text{CHPTAC}}:m_{\text{BX}}=1:1$ 、反应时间为5 h,反应温度对阳离子取代的影响。可以看出,随着温度升高阳离子取代度先增大,在60 ℃时阳离子取代度达最大值,之后温度升高阳离子取代度减小。原因是在温度较低时,升温导致木聚糖分子的溶胀性增强,有利于醚化剂在木聚糖分子周围扩散,促进反应向正向进行;但醚化反应是可逆反应,温度过高时,醚化产物分解速率加快,抑制醚化反应,从而导致阳离子取代度减小。因此,较佳的醚化反应温度为60 ℃。

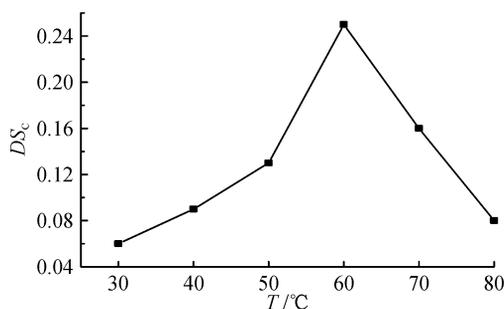


图7 反应温度对阳离子取代度的影响
Fig. 7 Effects of reaction temperature on DS_c

2.2.3 反应时间 图8为CHPTAC用量为 $m_{\text{CHPTAC}}:m_{\text{BX}}=1:1$ 、反应温度为60 ℃,反应时间对阳离子取代度的影响。反应时间从2 h逐步延长到6 h,阳离子的取代度从0.09增加到0.24,继续增加反应时间,阳离子取代度变化不大。原因是当反应时间较短时反应尚未完全,当反应达到一定时间后,反应体系达到平衡,阳离子取代度不再增大。因此,较佳醚化反应时间为6 h。

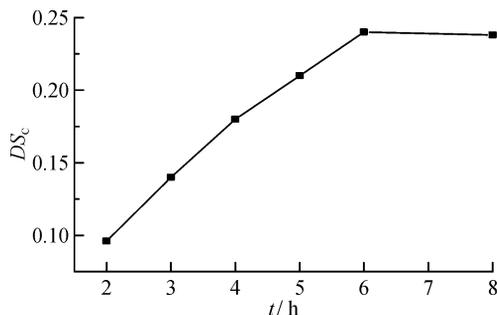


图8 反应时间对阳离子取代度的影响
Fig. 8 Effects of reaction time on DS_c

2.3 交联反应条件探讨

2.3.1 乙二醛用量 图9为反应温度为40 ℃、反应时间为2 h,乙二醛用量对产物黏度的影响。随着乙二醛用量的增加黏度增大,当乙二醛用量达到一定值后,黏度变化不大。原因是乙二醛用量较少

时,交联剂含量不足,产物交联程度不高,因此黏度较低;随着乙二醛用量增加产物交联程度增大,交联产物分子网状结构更加复杂,空间位阻增大,交联反应达最大程度后黏度不再增大。因此,较佳的40%乙二醛用量为 $m_{GO}:m_{BX}=0.4:1$ 。

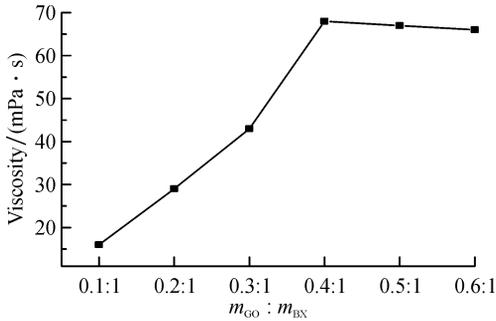


图9 乙二醛用量对黏度的影响

Fig. 9 Effects of the amount of glyoxal on viscosity

2.3.2 反应温度 图10为在乙二醛用量为 $m_{GO}:m_{BX}=0.4:1$ 、反应时间为2 h,反应温度对产物黏度的影响。随着温度升高,产物的黏度先增大后减小。原因是温度在较低时,升温使反应活性提高,有利于交联反应向正向进行;但超过一定温度后,生成的交联产物交联键会断裂,使产物的黏度减小。因此,较佳的交联反应温度为45℃。

2.3.3 反应时间 图11为乙二醛用量为 $m_{GO}:m_{BX}=0.4:1$ 、反应温度为45℃,反应时间对产物黏度

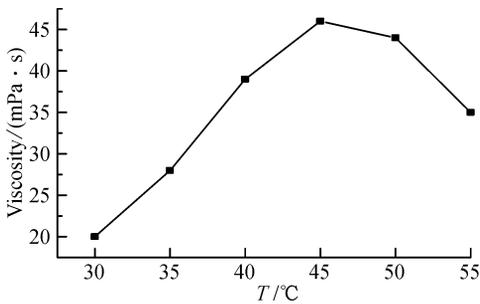


图10 反应温度对黏度的影响

Fig. 10 Effects of reaction temperature on viscosity

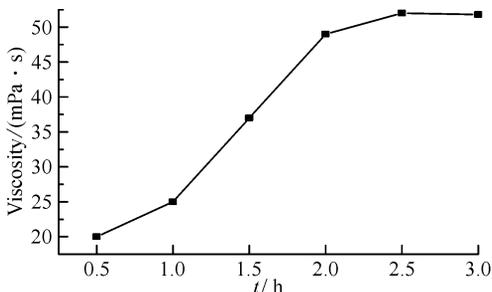


图11 反应时间对黏度的影响

Fig. 11 Effects of reaction time on viscosity

的影响。随着反应时间的增加,产物的黏度先增大,达到一定时间后黏度不再增大。原因是开始时反应时间过短,交联反应未完全,产物交联程度较低,故黏度较低;当时间足够长时,交联反应完全,产物交联程度达到最大,故产物黏度不再增大。因此,较佳的交联反应时间为2.5 h。

3 产物的表征

3.1 红外光谱分析

BX和PCBX的红外光谱图如图12所示。PCBX与BX相比,在1654和985 cm^{-1} 处新出现了多聚磷酸酯基 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}$ 的伸缩振动,553 cm^{-1} 处为 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的弯曲振动;1212和1160 cm^{-1} 处新出现了季铵化醚类物质中 $\text{C}-\text{N}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动,1477 cm^{-1} 处为铵盐离子吸收峰。同时,3400和2900 cm^{-1} 左右为木聚糖分子骨架中 $-\text{OH}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰,因PCBX分子的酯基有较强的吸水作用导致其羟基吸收峰变宽,而BX改性后分子中 $\text{C}-\text{H}$ 所处环境变化较大导致此处吸收峰被削弱,这说明成功合成了交联两性蔗渣木聚糖PCBX。

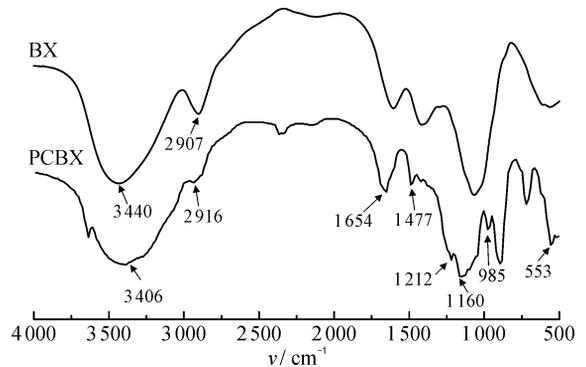


图12 BX和PCBX的红外光谱图

Fig. 12 IR spectra of BX and PCBX

3.2 X射线衍射分析

BX和PCBX的X射线衍射图如图13所示。蔗渣木聚糖在22°、24°、29°、34°处有较弱的衍射峰,PCBX与BX相比,衍射峰不仅增多而且增强,特别是在14°、18°、29°、31°、34°、35°处出现了较强的衍射峰。这是因为改性后的木聚糖,其结构更复杂,结晶化程度更高。

3.3 扫描电镜分析

BX颗粒表面较为光滑,结构较紧密(图14a),属于非晶体的无定形态。与BX相比,PCBX颗粒表面更加粗糙(图14b),结构更加疏松多孔。

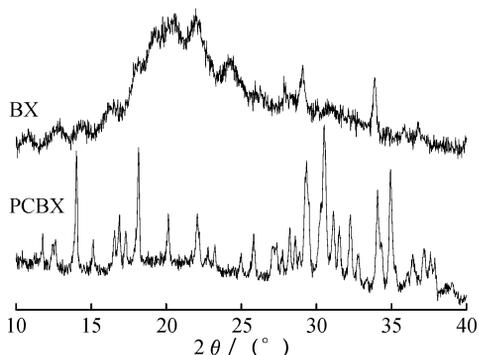


图 13 BX 和 PCBX 的 X 射线衍射图

Fig. 13 XRD patterns of BX and PCBX

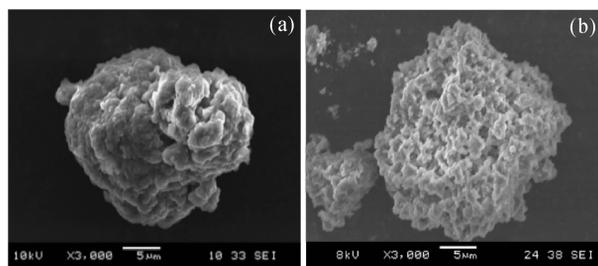


图 14 BX (a) 和 PCBX 的扫描电镜图 (b)

Fig. 14 SEM images of BX (a) and PCBX (b)

3.4 热重分析

BX 和 PCBX 的 TG 和 DTG 曲线见图 15。BX 主要失重区间有两段: 50 ~ 100 °C 和 200 ~ 300 °C;

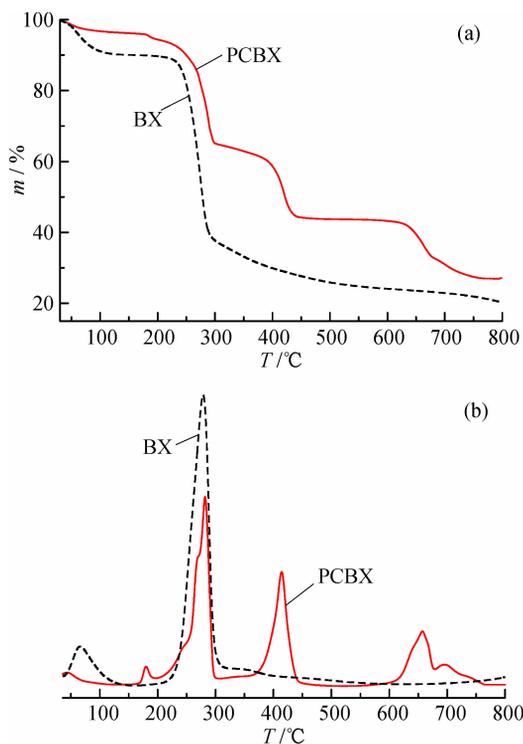


图 15 BX 和 PCBX 的 TG 曲线 (a) 和 DTG 曲线 (b)

Fig. 15 TG (a) and DTG (b) curves of BX and PCBX

而 PCBX 主要失重区间有 3 段: 200 ~ 300 °C, 350 ~ 450 °C 和 600 ~ 750 °C。在温度达到 300 °C 时, BX 和 PCBX 质量损失分别为 67% 和 36%; 500 °C 时, BX 和 PCBX 质量损失分别为 75% 和 55%; 800 °C 时, BX 和 PCBX 质量损失分别为 78% 和 70%。与 BX 相比, PCBX 的初始分解温度和半寿命温度明显提高, 且失重速率降低, 说明改性后的木聚糖热稳定性增强。这是因为 PCBX 比 BX 分子中增加了酯键、醚键等化学键, 所以需要更多的热量使其分解。

4 结论

(1) 合成 PCBX 三步反应较佳的实验条件分别为 $m_{\text{NaOH}}:m_{\text{BX}}=0.5:1$, $m_{\text{STTP}}:m_{\text{BX}}=2:1$, 反应温度 60 °C, 反应时间 7 h; $m_{\text{CHPTAC}}:m_{\text{BX}}=1:1$, 反应温度 60 °C, 反应时间 6 h; $m_{\text{GO}}:m_{\text{BX}}=0.4:1$, 反应温度 45 °C, 反应时间 2.5 h。在此条件下, 合成产物的阴离子取代度为 0.08, 阳离子取代度为 0.25, 黏度为 60 mPa·s。

(2) 红外分析表明, 成功合成了预期目标产物; X 射线衍射分析表明, 木聚糖改性产物比木聚糖的结晶度更高; 扫描电镜分析表明, 木聚糖改性后表面形貌发生变化, 其表面更加疏松多孔; 热重分析表明, 改性后的木聚糖热稳定性提高。

(3) 合成的产物 PCBX, 兼具阳离子高聚物和阴离子高聚物的特性, 且具有一定的黏度和较大的比表面积, 有望在表面活性剂、缓释药物微球、功能材料、包装薄膜及添加剂等方面得到应用。

参考文献:

- [1] Simkovic I, Gedeon O, Uhliarikova I, et al. Xylan sulphate films [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86: 214–218.
- [2] Wrigstedt P, Kylli P, Pitkänen L, et al. Synthesis and antioxidant activity of hydroxycinnamic acid xylan esters [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58: 6937–6943.
- [3] Petzold-Welcke K, Schwikal K, Daus S, et al. Xylan derivatives and their application potential—Mini-review of own results [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 100: 80–88.
- [4] Melo-Silveira R F, Fidelis G P, Costa M S, et al. *In vitro* antioxidant, anticoagulant and antimicrobial activity and in inhibition of cancer cell proliferation by xylan extracted from corn cobs [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2012, 13: 409–426.
- [5] Peresin M S, Kammiovirta K, Setälä H, et al. Structural fea-

- tures and water interactions of etherified xylan thin films [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012, 20: 895 - 904.
- [6] Ren J L, Sun R C, Liu C F, et al. Synthesis and characterization of novel cationic SCB hemicelluloses with a low degree of substitution [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67: 347 - 357.
- [7] Schwikal K, Heinze T, Saake B, et al. Properties of spruce sulfite pulp and birch kraft pulp after sorption of cationic birch xylan [J]. *Cellulose*, 2011, 18: 727 - 737.
- [8] Schwikal K, Heinze T, Ebringerová A, et al. Cationic xylan derivatives with high degree of functionalization [C] // *Macromolecular Symposia*. WILEY - VCH Verlag, 2006, 232: 49 - 56.
- [9] Ünlü C H, Kutlu M, Atici O G. Mannich reaction of polysaccharides: xylan functionalization in aqueous basic medium [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 127: 19 - 27.
- [10] Wang S J, Konduri M K R, Hou Q X, et al. Cationic xylan-METAC copolymer as a flocculant for clay suspensions [J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 40258 - 40269.
- [11] Alekhina M, Mikkonen K S, Alén R, et al. Carboxymethylation of alkali extracted xylan for preparation of bio-based packaging films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 100: 89 - 96.
- [12] Simkovic I, Gedeon O, Uhlířiková I, et al. Positively and negatively charged xylan films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83: 769 - 775.
- [13] Vega B, Petzold-Welcke K, Fardim P, et al. Studies on the fibre surfaces modified with xylan polyelectrolytes [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89: 768 - 776.
- [14] Peng X W, Ren J L, Zhong L X, et al. Synthesis and characterization of amphoteric xylan-type hemicelluloses by microwave irradiation [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60: 1695 - 1702.
- [15] 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, 12 (2): 43 - 46.
- [16] Barakat A, Winter H, Rondeau-Mouro C, et al. Studies of xylan interactions and cross-linking to synthetic lignins formed by bulk and end-wise polymerization; a model study of lignin carbohydrate complex formation [J]. *Planta*, 2007, 226: 267 - 281.
- [17] 李莹, 郭瓦力, 程怡, 等. 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵一步合成动力学研究 [J]. *化学工程师*, 2014 (1): 4 - 7.

Synthesis and characterization of phosphate esterified-CHPTAC etherified crosslinked amphoteric bagasse xylan

LI He-ping, ZOU Ying-dong, SUN Yan, QIAN Jing-xia, ZUO Kai

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

Abstract: Bagasse xylan (BX) was first activated with sodium hydroxide and esterified with sodium polyphosphate (STTP) to produce the phosphate esterified BX. The phosphate esterified BX was etherified with 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride (CHPTAC), acidified with hydrochloric acid and crosslinked with glyoxal to synthesize a new type of bioactive polymer phosphate esterified-CHPTAC etherified crosslinked amphoteric bagasse xylan (PCBX). The major factors influencing the substitution and viscosity of PCBX were investigated. The optimum esterification conditions were: $m_{\text{NaOH}}: m_{\text{BX}} = 0.5:1$, $m_{\text{STTP}}: m_{\text{BX}} = 2:1$, reaction temperature at 60 °C and reaction time for 7 h. The etherification conditions were: $m_{\text{CHPTAC}}: m_{\text{BX}} = 1:1$, reaction temperature at 60 °C and reaction time for 6 h. The crosslinking conditions were: $m_{\text{GO}}: m_{\text{BX}} = 0.4:1$, reaction temperature at 45 °C and reaction time for 2.5 h. The anionic substitution degree (DS) of PCBX was 0.08, and the cation substitution degree (DS_c) was 0.25. The 2% aqueous solution viscosity of PCBX was 60 mPa · s. The structure, surface topography and thermal stability of the PCBX were characterized by FT-IR, XRD, SEM and TG-DTG.

Key words: amphoteric bagasse xylan; synthesis; esterification; etherification; crosslinking