

木聚糖酯化衍生物的合成、性能及应用研究进展

李和平, 牛春花, 何利霞

(桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要:综述了近年来木聚糖酯化衍生物的合成途径,包括羧酸酯化、硫酸酯化和芳香酯化等。分析了木聚糖酯化衍生物的性能以及应用,同时讨论了木聚糖硫酸酯化衍生物的结构与功能之间的关系,并对木聚糖酯化改性及应用发展趋势进行了简要阐述。

关键词:木聚糖衍生物;合成;酯化;性能;应用

中图分类号:TQ352

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)03-0035-05

Advances in synthesis, property and application of xylan ester derivatives

LI He-ping, NIU Chun-hua, HE Li-xia

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

Abstract: The synthetic pathways of xylan ester derivatives in recent years are reviewed, including carboxylic acid esterification, sulfation and aromatic esterification. The properties and application of xylan ester derivatives are analyzed. It is pointed out the structure-function relations of xylan sulfated derivatives, and the future development trends of xylan esterification and their application are also discussed.

Key words: xylans derivatives; synthesis; esterification; properties; application

木聚糖是许多植物如玉米芯、棉籽壳、木屑、甘蔗渣和桦木等细胞壁半纤维素的主要成分,在植物资源如玉米芯、蔗渣、棉籽壳、稻壳、麦秆、油茶壳和桦木中含量较高^[1]。植物资源中这种相对高的木聚糖含量使它们可以作为工业聚合物的新型原料来取代对环境有害的石化产品。木聚糖具有特殊的化学结构,如由分枝、无定形组成的几种不同类型的单糖(杂多糖)和不同类型的官能团(如羟基、乙酰基、羧基、甲氧基)等^[2]。其种类可大致分为线性均一木聚糖、阿拉伯木聚糖(A_X)、葡糖醛酸木聚糖(G_X)以及葡糖醛酸阿拉伯木聚糖(GA_X)。多数木聚糖具有很强的氢键,在水中是不溶的。分子结构决定了木聚糖具有独特的生物活性和生理功能^[3-6]。

近几十年来,越来越多的国内外学者对木聚糖等农林废弃物资源的改性产生浓厚兴趣,对木聚糖的分离^[7-11]、改性^[12-13]及应用^[6-7]等方面的研究进展较快。对木聚糖的化学改性方法很多,酯化是其中一种极为重要的方法。木聚糖经过酯化修饰后,不仅改善了水溶性^[14-15]、阳电性^[16]、热塑性和表面活性^[17]等,更重要的是增加了特定的生物学活性,如抗凝血活性、抗病毒活性和抗 HIV 活性^[18-22]

等,这在生物学和医药学领域都是重大的突破,具有很大的应用潜力。本文针对木聚糖的结构特点,主要介绍了木聚糖酯化改性的途径和改性产物的性能及应用领域,并提出了目前木聚糖酯化改性及应用中存在的问题及今后的研究趋势。

1 木聚糖的酯化反应路线

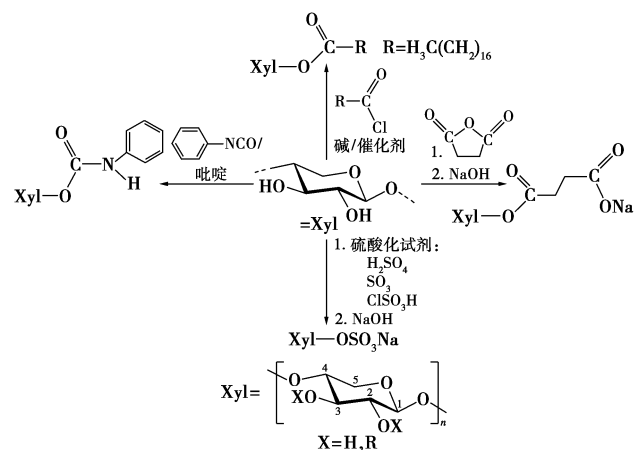


图1 木聚糖的酯化^[13]

木聚糖主链的木糖重复单元上的糖组成、糖苷键及糖基侧链结构的多变性及2个反应性羟基为

木聚糖的化学改性和酶法改性提供了各种可能的机会。木聚糖的羟基可与许多化合物发生酯化反应(如图 1)^[23],如硫酸化试剂、酰氯、酸酐、异氰酸苯酯等。

2 木聚糖的羧酸酯化

2.1 木聚糖羧酸酯化衍生物的合成

木聚糖的羧酸酯化改性^[24]是多糖羧酸酯化改性中的典型,即活化的羧酸衍生物分别在不同条件下与聚合物发生反应。通常,这类反应可在多相介质或均相介质中完成,生成相应不同取代度的产物。

乙酰基比羟基更加疏水,因此乙酰化是一种改善聚合物疏水性能最广泛的方法。木聚糖的乙酰化反应一般采用酸酐或酰基氯在叔胺(如吡啶和 4-二甲氨基吡啶)催化剂存在的条件下进行。Fang 等^[25]认为,木聚糖的均相乙酰化反应大多是在 DMF/LiCl 均相体系中进行的。在温和的反应条件下,白杨木木聚糖(MGX)和小麦木聚糖^[24](AGX)的乙酰化产物的取代度在 0.18 ~ 1.71。DMF/LiCl 溶剂也用于从小麦和白杨中分离乙酰化木聚糖片段^[26-27]。SEC 检测表明聚合物降解温度低于反应温度,低于 80℃。

各种催化剂被用于加快小麦麦秆和甘蔗木聚糖的乙酰化、琥珀酰化和油酰化^[28-29]。如 Sun^[24]在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)/氯化锂均相体系中,以 *N*-溴丁二酰亚胺(NBS)为催化剂对从蔗渣中分离的木聚糖进行了乙酰化,发现 *N*-溴丁二酰亚胺(NBS)不仅是一种快速高效的乙酰化催化剂,可在接近中性的温和反应条件下催化反应,而且还具有价格便宜、容易获得等优点。通过热分析发现,乙酰化的木聚糖随着取代度(*DS*)的增加,热稳定性也增

加;还发现使用 NBS 作催化剂得到的木聚糖乙酸酯取代度较低,一般在 0.41 ~ 0.82^[30]。以甲磺酸为催化剂,木聚糖与乙酸酐、丙酸酐和丁二酸酐等反应制备玉米纤维阿拉伯木聚糖酯^[31],所得衍生物分子质量高,不溶于水。其玻璃态转化温度由 *DS* 和取代方式确定,在 61 ~ 138℃。产物在 200℃ 以下热稳定性良好,200℃ 以上稳定性迅速下降。

小麦秆木聚糖和甘蔗木聚糖与琥珀酰酐在碱溶液中反应生成含酰基的衍生物,*DS* < 0.26^[27]。Thiebaud 等^[26]研究发现,橡木木屑和小麦麸木聚糖与过量辛酰氯可在无溶剂条件下发生非均相酯化反应。Liu 等^[32]发现木聚糖可以与马来酸酐在吡啶中发生马来酰化反应,反应前后显示出的热稳定性均为 200℃。反应温度高于 90℃ 时不利于反应的进行。

2.2 木聚糖羧酸酯化衍生物的活性及应用

用乙酸酐对木聚糖进行乙酰化反应,能够增强其抗水性能;木聚糖也可与长链酰氯类酯化剂反应,以赋予其抗水性能。相反,木聚糖与丁二酸反应可赋予木聚糖亲水性能。另外,木聚糖侧链高密度的羧基能够表现出优良的性能,如金属螯合作用等^[33-34]。

木聚糖羟基基团的羧酸酯化作用,可以增加木聚糖的疏水性,减少木聚糖形成强氢键结合网络的倾向,提高木聚糖膜的柔韧性,赋予木聚糖羧酸酯化衍生物适当的表面活性、热塑性和生物降解性,进而提高羧酸酯化木聚糖在塑料生产中的应用潜力,特别是用于生产食品工业中的生物降解塑料、环境降解塑料、树脂、薄膜和涂料等,还可以作为金属螯合剂和除油剂等应用于工业生产中^[35]。

(上接第 34 页)

[24] 孙颢,何向明,王莉,等. 离子液体电解质的研究进展[J]. 中国有色金属学报,2005,15:162-166.
 [25] 王森,林原,肖绪瑞. 离子液体在 TiO₂ 纳晶染料敏化太阳能电池中的应用[J]. 化学通报,2004,67(4):266-270.
 [26] Buzzeo M C, Evans R G, Compton R G. Non-haloaluarinate room-temperature ionic liquids in electrochemistry: A Review[J]. Chem Phys Chem,2004,5(8):1107-1120.
 [27] Li B, Wang L D, Kang B N, et al. Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells,2006,90(5):549-573.

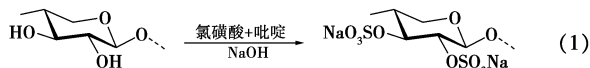
[28] Nogueira A F, Durrant J R, De Paoli M A. Dye-sensitized nanocrystalline solar cells employing a polymer electrolyte[J]. Adv Mater, 2001,13(11):826-830.
 [29] Stergiopoulos T, Arabatzis I M, Katsaros G, et al. Binary polyethylene oxide/Titanic solid-state redox electrolyte for highly efficient nanocrystalline TiO₂ photoelectrochemical cells[J]. Nano Letters, 2002,2(11):1259-1261.
 [30] Chatzivasiloglou E, Stergiopoulos T, Spyrellis N, et al. Solid-state sensitized solar cells, using [Ru(dcbpyH₂)₂Cl₂]·2H₂O as the dye and PEO/titania/I⁻/I₃⁻ as the redox electrolyte[J]. Journal of Materials Processing Technology,2005,161(1/2):234-240. ■

3 木聚糖的硫酸酯化

3.1 木聚糖硫酸酯化衍生物的合成

木聚糖的硫酸酯化指的是磺酸基团与木聚糖羟基发生酯化脱水的反应过程^[36]。木聚糖硫酸酯化的方法有氯磺酸-吡啶法、Nagasawa 法、浓硫酸法、三氧化硫-吡啶(SO₃-Py)法、氯磺酸-二甲基甲酰胺法(DMF)等^[37]。

Yoshida^[38]将木聚糖与吡啶-*N*-磺酸盐在二甲基亚砜(DMSO)中反应,制备出了取代度在0.2~1.6的吡啶-*N*-磺酸基木聚糖,并对产物的抗凝血活性和抗 HIV 活性做了详尽的研究。韩亮^[39]用氯磺酸-吡啶法对玉米芯木聚糖进行了硫酸酯化,经正交实验以及单因素分析得到最佳酯化条件为:氯磺酸和吡啶的摩尔比为1:2,酯化温度80℃,反应时间6 h。经过 DEAE-Sephrose Fast Flow 阴离子交换层析柱分离得到了取代度为1.62、相对分子质量为10万左右的水溶性白色絮状固形物。对此木聚糖硫酸酯进行红外光谱分析,结果显示在1259 cm⁻¹和813 cm⁻¹处分别有S=O和C—O—S键的特征吸收峰。通过活化部分凝血活酶时间(APTT)测定、凝血酶原时间(PT)测定和凝血酶时间(TT)测定实验发现,此木聚糖硫酸酯具有抗凝血活性,还可以抑制纤维蛋白原向纤维蛋白的转化过程,反应方程式如式(1)。



3.2 木聚糖硫酸酯化衍生物的生物活性及应用

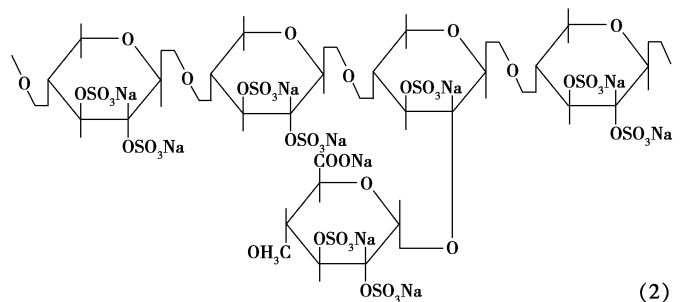
木聚糖经过硫酸化修饰后,除了能获得抗病毒活性外,还可产生其他生物学活性,如增强机体免疫功能、抗肿瘤、抗氧化、抗 HIV 等,它们通过与蛋白质相互作用在许多生物学过程中起着重要作用,如信号传导、细胞生长与分化等,用途非常广泛。目前国际上已报道的关于硫酸酯化木聚糖应用方面的研究主要集中在抗凝血和抗 HIV 病毒几个方面。

Kollar 等^[40]对山毛榉葡萄糖醛酸木糖进行衍生化,生成的戊聚糖多硫酸盐(PPS)近30年来一直被作为抗凝血剂,其抗凝血能力与肝素相当。另外 PPS 的生物学行为非常广泛,目前文献中对其应用方面的报道也越来越多。与肝素钠对比,PPS 能延迟皮肤过敏反应,能够降低患有结石的老鼠体内血清中胆固醇和甘油三酸酯的水平^[41]。此外 Sun 等^[28]研究发现,PPS 不仅是一种有效的抗癌剂,还对疼痛、急症和间质性膀胱炎等的治疗有显著疗效。

Anees^[42]对木聚糖硫酸化后,发现标记了红色的木聚糖硫酸盐可用作一种新型荧光探针,用来探测人类克隆组织的冷冻切片中肿瘤细胞的位置,它还具有将细胞素的化合物运输到克隆组织的作用。Stone^[43]报道的一种榉木木聚糖硫酸酯化衍生物 SP₅₄TM,具有抗血栓及抑制 HIV-1 引起的细胞融合等作用。德国 Bayer 公司和 Hoechst 公司联合研制的一种木聚糖硫酸酯 Hoe/Bay946,相对分子质量为6000左右,平均每个单糖残基含有1.8个硫酸根,为蛋白激酶 C 抑制剂,主要是干扰 HIV 穿透进入 CD4 细胞。在体外实验中,当其质量浓度为25 μg/mL 时能100%抑制 RT 及合体细胞的生成;体内按12.5~50.0 mg/mL 给药,获得满意疗效。除抗凝血作用外,未发现有其他严重副作用^[44]。Dace 等^[19]发现燕麦木聚糖硫酸酯具有抗凝血、溶血栓的作用等。

3.3 木聚糖硫酸酯化衍生物的构效关系

Stone 等^[44]还以 SP₅₄TM 为例,对硫酸酯化木聚糖在体外实验中抑制艾滋病病毒的构效关系做了系统的研究。SP₅₄TM 是山毛榉木聚糖的硫酸酯化衍生物,是一种混合物。山毛榉木聚糖分子的平均聚合度为70,理想情况下,其硫酸酯化衍生物的相对分子质量应在24000左右,但事实上其平均相对分子质量仅为4000~6000,这说明在硫酸化过程中发生了降解。SP₅₄TM 的结构式见式(2)。



为进一步探讨该混合物结构和功能的关系,Stone 等首先用凝胶层析法对 SP₅₄TM 混合物进行层析,得到平均分子质量范围划分为15个区域的层析图谱。然后分别对4个分子质量范围进行抗 HIV-1 病毒侵染测试和抗 HIV-1 合体形成感染测试,得到硫酸酯化木聚糖中各组分在人体淋巴细胞中对 HIV-1 病毒侵染的不同抑制性曲线。Stone 等分析了各敏感性曲线,得到如下4个结论:

(1)较高的抑制 HIV-1 病毒侵染能力与2种结构有关,一种是硫酸酯化木聚糖混合物的平均相对分子质量在5500左右,质量浓度为0.5~0.8

$\mu\text{g/mL}$;另一种能够表现出高活性的硫酸酯化木聚糖混合物的最低平均相对分子质量范围在 4 500 ~ 5 000,以低聚物(即硫酸酯化低聚木糖)形式存在。

(2)具有较高抑制 HIV-1 合胞体形成感染能力的硫酸酯化木聚糖混合物的平均相对分子质量为 4 000 ~ 5 500,但该分子质量范围内的硫酸酯化木聚糖是否具有同类结构还不清楚。

(3)低活性组分若具有较高的聚阴离子特性,同样具有很强的抗病毒活性。

(4)硫酸酯化木聚糖分子的硫酸化程度、硫酸化位置、分子大小以及葡糖醛酸支链等直接影响其抗病毒活性。

总之,特定的结构决定了木聚糖硫酸酯化衍生物具有多种生物活性,使其不仅可以作为抗凝血材料和抗凝血制剂;在治疗弥散性血管内凝血(DIC)综合症、阻止手术后血管内凝血、治疗深度静脉栓塞以及预防心肺系统凝血的发生等方面也有着广泛的用途;在抑制艾滋病病毒的感染及扩散方面同样存在极大的发展空间^[20]。

4 木聚糖的其他酯化

木聚糖与芳香性单异氰酸酯在无水吡啶中反应,其结构主链上呈规律性分布的羟基可被完全取代,生成产率较高的 2,3-二(氨基甲酸苯酯)木聚糖和 2,3-二(甲苯氨基甲酸酯)木聚糖。这类芳香性氨基甲酸酯化木聚糖衍生物属于罕见的能在极性溶剂(如 DMSO、*N,N*-甲基乙酰胺和 *N,N*-二甲基甲酰胺)中溶解良好的多聚糖酯,这种性能决定了芳香性氨基甲酸酯化木聚糖类衍生物的一个重要应用,那就是通过凝胶渗透色谱手段去测定一些聚合物的相对分子质量和分子质量分布状况^[45]。通过热分析,发现它们的热塑性温度均在 300℃ 左右,在极高的温度下才开始分解,可用作热塑性材料。

斯佩耳特燕麦木聚糖与苯或异氰酸甲苯酯在吡啶(相当于氨基甲酸酯的作用)中反应,得到的 3,5-二(甲基苯甲酸酯)木聚糖与同类纤维素衍生物相比具有更高的手性药物识别能力^[42]。

5 结语

木聚糖经过酯化修饰后,构象发生了很大的变化,而构象的变化往往是理化性质和生物活性变化的决定因素。因此,经酯化衍生化后的木聚糖显示出更多的生物活性,如水溶性、阳电性、疏水性、热塑性、降解性、抗氧化性、增强免疫力、降血糖、抗凝血

及抗 HIV 活性等,这为最大限度开发利用木聚糖提供了必要条件,在攻克人类重大疑难杂症、新药的研发、保健食品开发、涂膜保鲜及环境保护等领域有巨大的发展潜力。

由于木聚糖酯化衍生物具有较高的抗凝血活性和较低的副作用,国外已经研制出工业化产品如 PPS 抗凝血制剂应用于临床,但木聚糖酯化衍生物的合成及应用还存在不少问题,如木聚糖硫酸酯化衍生物的抗 HIV 活性的应用,仅在体外实验中取得不小的成就,离在人体内进行实验还存在很大的差距;木聚糖硫酸酯的合成、性能及应用在国内仅处于实验室研究阶段,研究不太深入,合成工艺流程繁杂,整体成本较高,不适合工业化生产。今后的研究趋势是加强理论研究,开发新型木聚糖酯化衍生物品种,探索各类木聚糖酯化衍生物的性能及构效关系,降低生产成本,改进现有的合成工艺,解决工艺中存在的不足,实现操作简便、提高产率、降低能耗并且适用于大规模工业化生产。

笔者已开始进行木聚糖酯化方面的研究,并对其抗凝血活性做了初步探索,这些研究将推动木聚糖其他众多改性的发展。随着人们对木聚糖及其衍生物功能性认识的提高,其应用范围也会越来越广。木聚糖衍生物作为新一代生物制品,应用于医药、保健食品、环境、精细化工等领域,应用前景十分广阔。

参考文献

- [1] Ebringerová A, Hromádková Z, Heinze T. Hemicellulose [J]. *Advances in Polymer Science*, 2005, 186: 1-67.
- [2] Amash A, Zugenmaier P. Study on cellulose and xylan filled polypropylene composites [J]. *Polymer Bulletin*, 1998, 40: 251-258.
- [3] Ebringerová A, Hromádková Z, Alföldi J, *et al.* Structural and solution properties of corn cob heteroxylans [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1992, 19(2): 99-105.
- [4] Kardosova A, Malkova A, Pätöprsty V, *et al.* Structural characterization and antitussive activity of a glucuronoxylan from *Mahonia aquifolium* (Pursh) Nutt [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 47(1): 27-33.
- [5] Ebringerová A, Heinze T. Xylan and xylan derivatives - biopolymers with valuable properties: Part 1. Naturally occurring xylans structures, isolation procedures and properties [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, 21(9): 542-556.
- [6] Sun R C, Mark L J, Banks W B. Isolation and characterization of hemicellulose B and cellulose from pressure refined wheat straw [J]. *Industrial Crops and Products*, 1998, 7(2/3): 121-128.
- [7] Sun R C, Sun X F, Sun J X. A convenient acetylation of sugarcane bagasse using NBS as a catalyst for preparation of oil sorption-active materials [J]. *Journal of Material Sciences*, 2003, 38(19): 3915-3923.

- [8] Glaudemans C P J, Timell T E. The polysaccharides of white birch. IV. The constitution of the hemicellulose [J]. Amer Chem Soc, 1958, 80(5):1209-1213.
- [9] Jain R K, Sjöstedt M, Glasser W G. Thermoplastic xylan derivatives with propylene oxide [J]. Cellulose, 2001, 7:319-336.
- [10] Barroso N. P, Costamagna J, Matsuhira B, et al. Xylan from *Palmeria decipiens*; Chemical modification and formation of a Cu(II) complex [J]. Boletín de la Sociedad Chilena de Química, 1997, 42(3):301-306.
- [11] Sun J X, Sun X F, Sun R C, et al. Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses [J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 56(2):195-204.
- [12] Antal M, Ebringerová A, Hromádková Z. Structure and papermaking properties of (aminoalkyl)-xylans [J]. Paper, 1997, 51(5):223-226.
- [13] Ebringerová A, Novotná Z, Kačuráková M, et al. Chemical modification of beechwood xylan with *p*-carboxybenzyl bromide [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 62:1043-1047.
- [14] Sun X F, Sun R C, Tomkinson J, et al. Preparation of sugarcane bagasse hemicellulosic succinates using NBS as a catalyst [J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 53:483-495.
- [15] Matsumura S, Nishioka M, Yoshikawa S. Enzymically degradable poly-(carboxylic acid) derived from polysaccharide [J]. Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1991, 12(2):89-94.
- [16] Amash A, Zugenmaier P. Study on cellulose and xylan filled polypropylene composites [J]. Polymer Bulletin, 1998, 40:251-258.
- [17] 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.
- [18] Schwikal K, Heinze T, Ebringerová A, et al. Cationic xylan derivatives with high degree of functionalization [J]. Macromolecular Symposia, 2005, 232(1):49-56.
- [19] Wagner W H. Hoe/Bay 946-A new compound with activity against the AIDS Virus [J]. Arzneimittel-Forschung/Drug Research, 1989, 39(1):112-113.
- [20] Dace R, McBride E, Brooks K, et al. Comparison of the anticoagulant action of sulphated and phosphorylated polysaccharides [J]. Thrombosis Research, 1997, 87(1):113-121.
- [21] Chaidedgumjom A, Toyoda H, Woo E R, et al. Effect of (1→3)- and (1→4)-linkages of fully sulfated polysaccharides on their anticoagulant activity [J]. Carbohydrate Research, 2002, 337:925-933.
- [22] Lewis D, Coleman M, Marbley E. Anticoagulant properties of semi-synthetic polysaccharide sulfates [J]. Thrombosis Research, 1991, 64(4):413-425.
- [23] Ebringerová A, Heinze T. Xylan and xylan derivatives-biopolymers with valuable properties [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2000, 21:542-556.
- [24] Sun R C, Fang J M, Tomkinson J, et al. Esterification of hemicelluloses from Poplar chips in homogeneous solution of *N,N*-dimethylformamide/lithium chloride [J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1999, 19(4):287-306.
- [25] Fang J M, Sun R C, Fowler P, et al. Esterification of wheat straw hemicelluloses in the *N,N*-dimethylformamide/lithium chloride homogeneous system [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74(9):2301-2311.
- [26] Thiebaud S, Borredon M E. Analysis of the liquid fraction after esterification of saw-dust with octanoyl chloride-production of esterified hemicelluloses [J]. Bioresource Technology, 1998, 63(2):139-145.
- [27] Sun R C, Fang J M, Tomkinson J. Stearoylation of hemicelluloses from wheat straw [J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 67(2):345-353.
- [28] Sun R C, Fang J M, Tomkinson J, et al. Acetylation of wheat straw hemicelluloses in *N,N*-dimethylacetamide/LiCl solvent system [J]. Industrial Crops and Products, 1999, 10(3):209-218.
- [29] Sun R C, Fang J M, Tomkinson J, et al. Fractional isolation, physico-chemical characterization and homogeneous esterification of hemicelluloses from fast-growing poplar wood [J]. Carbohydrate Polymers, 2001, 44(1):29-39.
- [30] Sun X F, Sun R C, Sun J X. Oleoylation of sugarcane bagasse hemicelluloses using *N*-bromo-succinimide as a catalyst [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2004, 84(8):800-810.
- [31] Buchanan C M, Buchanan N L, Debenham J S, et al. Preparation and characterization of arabinoxylan esters and arabinoxylan ester/cellulose ester polymer blends [J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52(4):345-357.
- [32] Liu C F, Sun R C, Qin M H, et al. Chemical modification of ultrasound-pretreated sugarcane bagasse with maleic anhydride [J]. Industrial Crops and Products, 2007, 26:212-219.
- [33] Sun R C, Fang J M, Tomkinson J, et al. Acetylation of wheat straw hemicelluloses in *N,N*-dimethylacetamide/LiCl solvent system [J]. Industrial Crops and Products, 1999, 10(3):209-218.
- [34] Sun R C, Tomkinson J. Chemical modification of hemicelluloses from cereal straws as novel materials for industrial utilization [C]. Montpellier: Conference of Polymers in the Third Millennium, 2001.
- [35] Aspinall G O. Chemistry of cell wall polysaccharides, 473-500. The biochemistry of plants (a comprehensive treatise) [M]. Vol 3. Carbohydrates: Structure and function. New York: Academic Press, 2001.
- [36] 韩亮, 许正宏, 陶文沂. 玉米芯木聚糖硫酸酯化条件的研究 [J]. 纤维素科学与技术, 2005, 13(2):26-29.
- [37] 何智健, 陈建伟, 李祥. 多糖的硫酸酯化研究探要 [J]. 中医药学刊, 2003, 21(12):2087-2088.
- [38] Yoshida T, Kanga B W, Hattoria K. Anti-HIV activity of sulfonated arabinofuranan and xylofuranan [J]. Carbohydrate Poly, 2001, 44:141.
- [39] 韩亮. 木聚糖硫酸酯化条件及木聚糖硫酸酯抗凝血活性研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2005:3-8.
- [40] Kollar L, Scholz M E, Rozsos I. Petosan polysulfate sodiumgel and heparoid gel in the treatment of infusion thrombophlebitides: A randomized double-blind study [J]. Perfusion, 1994, 7:18.
- [41] Shuba K, Sivamurugesan A, Varabakshmi P. Changes in serum lipids and lipoproteins in calciumoxalate stone forming rats treated with sodiumpentosan polysulfate [J]. Biochemistry International, 1992, 27:1011.

(2-EHA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、丙烯酸(AA)、醋酸乙烯酯(VAc),聚合级;乙酸乙酯、二甲苯、过氧化二苯甲酰(BPO),分析纯;聚磷酸铵(APP),微米级;抗沉剂118,工业级;分散剂963,化学纯。

1.2 制备丙烯酸酯共聚物溶液

在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计和恒压滴液漏斗的500 mL及氮气导管的三口烧瓶中,加入100 g乙酸乙酯、6 g二甲苯、100 g混合单体(BA、HEA、2-EHA、AA、VAc)。用50 g乙酸乙酯溶解BPO引发剂。通氮气、搅拌并升温至78℃左右,出现回流时加入50%引发剂,恒温反应0.5 h,降温至75℃反应2 h;然后再加入25%的引发剂溶液,回流反应2.5 h;加入最后25%的引发剂溶液,反应2 h后降温至30℃出料备用。

1.3 配制聚磷酸铵浆料

在LJQ-4型分散机的1 L分散缸中加入180 g乙酸乙酯、1.5 g颜料分散剂963,搅匀,然后向体系中缓慢加入300 g的APP和1.5 g的油性抗沉剂118,分散1 h;将上述浆料倒入LSMJ-1型研磨机中,研磨4 h,出料备用。

1.4 制备阻燃压敏胶带

称取一定量丙烯酸酯共聚物溶液和聚磷酸铵浆料,混合均匀。将上述混合料按施胶量 20 g/m^2 分2

次均匀涂抹在BOPP薄膜或铝箔玻纤布上(300 mm×25 mm),每次涂完都将胶带放入热鼓风干燥箱中120℃干燥10 min。

1.5 测试与表征

分别按照GB 4852—2002、GB 4851—1998、GB/T 2792—1998标准,用济南兰光测试仪器有限公司产CZY—G型初黏性测试仪、CZY—6S型持黏性测试仪、BLD—200S电子剥离机测试BOPP压敏胶带的初黏性、持黏性和180°剥离强度;按GB/T 15903—1995标准测定铝箔玻纤布压敏胶带的难燃性。

2 结果与讨论

2.1 引发剂用量的影响

压敏胶的分子质量及其分布是决定压敏胶性能(如初黏力、持黏力和剥离强度)的重要因素,而在自由基聚合中,动力学链长与引发剂浓度的平方根成反比,因此笔者通过自由基溶液聚合法制备了溶剂型丙烯酸酯压敏胶(空白样),考察了引发剂BPO的用量对压敏胶性能的影响,结果如表1所示。同时还在空白样中添加聚磷酸铵阻燃浆料制得阻燃压敏胶(共混样),并考察阻燃剂的加入对压敏胶性能的影响。

表1 引发剂BPO用量对压敏胶性能的影响

引发剂 用量 ^② /%	凝胶质量 分数/%	持黏性/h		初黏性 ^① (球号数/ 下滑距离 mm)		180°剥离强度/ $\text{N} \cdot (20 \text{ mm})^{-1}$		阻燃性		
		空白样	共混样	空白样	共混样	空白样	共混样		共混样	
									自熄时间/s	燃烧长度/mm
0.2	11.6	0.03	0.06	3/10	3/20	6.83	10.93	—	26.31	165
0.6	27.4	0.11	0.40	4/20	4/29	11.45	12.20	—	26.33	160
1.0	30.5	0.20	0.62	4/25	4/60	8.59	9.13	—	26.12	167
1.2	36.7	0.27	0.63	4/21	4/50	6.47	10.92	—	26.12	167
1.4	74.1	0.85	0.90	4/15	4/38	5.72	13.08	—	26.31	155
1.6	78.7	2.50	5.01	4/50	4/62	16.31	13.75	—	25.30	153
1.8				反应液爬杆,实验失败						
BMS5-133D	—	>48		4/50		3.96		—	5.41	53

注:设计压敏胶的玻璃化温度 -55°C ,单体质量配比BA/HEA/VAc/2-EHA/AA为42.6:4.2:8.5:42.6:2.1,理论固含量40%(g/mL),APP质量分数用量4%。①球号数越大,下滑距离越短,初黏性越好。②引发剂用量指占单体单质量的百分数。

(上接第39页)

- [42] Hwang P, Auclair B, Beechinor D. Efficacy of pentosan polysulfate in the treatment of interstitial cystitis[J]. Urology, 1997, 50:39.
- [43] Anees M. Location of tumor cells in colon tissue by red labeled pentosan polysulfate: An inhibitor of a cell surface protease[J]. Journal of Enzyme Inhibition, 1996, 10:203.

- [44] Stone A L, Melton D J, Lewis M S. Structure-function relations of heparin-mimetic sulphated xylan-oligosaccharides inhibition of human immunodeficiency Virus-1 infectivity in vitro[J]. Glycoconjugate, 1998, 15:697-712.
- [45] Vincendon M. Xylan derivatives: Aromatic carbamates[J]. Makromol Chem, 1993, 194:321-328. ■