

水溶性壳低聚糖快速制备的方法及其性能表征

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.02.001

黄海波^{1,2} 曾广胜^{1,3}
陈一^{1,3} 李知函^{1,2,3}

1. 湖南工业大学
包装材料与工程学院
湖南 株洲 412007
2. 广西清洁化制浆造纸与
污染控制重点实验室
广西 南宁 530004
3. 湖南省生物质纤维材料与
应用国际科技合作基地
湖南 株洲 412007

摘要: 针对天然壳聚糖不溶于水的特点, 采用微波辅助下的 H_2O_2/UV 体系快速氧化降解壳聚糖, 制备得到不同低分子质量的水溶性壳低聚糖, 并对壳低聚糖的分子质量、分子结构和水溶性进行表征。实验结果表明, 天然壳聚糖在微波辅助下的 H_2O_2/UV 体系中 5 min 内发生快速降解, 制备得到的壳低聚糖在较宽的 pH 值范围内都具有良好的水溶性。FTIR 结果表明, 水溶性壳低聚糖的化学结构和功能基团与壳聚糖原料一致; XRD 结果表明 H_2O_2 会对壳聚糖的结晶结构造成破坏, 从而使壳低聚糖的水溶性得到提升; TG 结果表明水溶性的壳低聚糖结晶区被破坏后, 热稳定性变差。

关键词: 壳低聚糖; 微波辅助 H_2O_2/UV 体系; 结构表征; 水溶性评价

中图分类号: O636.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2018)02-0001-07

0 引言

壳聚糖 (chitosan, CS), 是一系列部分或完全脱乙酰化的甲壳素衍生物, 是目前世界上仅次于纤维素的天然聚多糖, 是一种来源广泛、可实现生物降解的绿色资源^[1-2]。目前各种壳聚糖衍生物已经被广泛地应用于食品、纺织、生物技术、医药、农业、包装和水处理等领域。壳聚糖由于制备原料和制备工艺的差别, 使得其相对分子质量分布为数十万至数百万; 同时由于壳聚糖大分子中稳定的晶体结构和分子间大量的氢键存在, 使得壳聚糖不溶于水、碱溶液和常见的有机溶剂, 只能溶于少数的有机酸和无机酸稀溶液中^[3-4], 这在一定程度上限制了壳聚糖的应用范围。近年来, 有研究表明, 当壳聚糖的相对分子质量降解到 10 000 以下成为壳低聚糖时, 分子内的氢键作用

大为减弱, 可以直接溶解于水中, 具有良好的水溶性, 这一特殊性质进一步拓宽了壳聚糖的应用领域^[5]。

目前壳低聚糖的制备方法主要有: 化学降解法、物理降解法和生物酶降解法^[6-12]。化学降解法中的 H_2O_2 氧化降解法因其反应试剂成本低廉、对环境友好无污染且易实现工业化的优点^[13], 具有一定的应用前景。但是单独使用 H_2O_2 对壳聚糖进行降解处理, 存在着电离产生 $\cdot OH$ 的过程相对缓慢, 降解反应速率缓慢、降解后的低聚壳聚糖分子量分布范围偏大的缺点^[14]。目前促进 H_2O_2 产生 $\cdot OH$ 的方法主要有 H_2O_2/O_3 、 H_2O_2/Fe^{2+} 和 H_2O_2/UV 等^[15-18], 其中以 H_2O_2/UV 光催化具有氧化能力强和洁净环保的优势, 且应用较为广泛, 在波长小于 300 nm 的紫外光 (ultra-violet, UV) 照射下, 1 mol 的 H_2O_2 能够产生 2 mol 的 $\cdot OH$ 自由基^[19-21]。此外有研究表明, 物理降

收稿日期: 2018-01-08

基金项目: 湖南省科技厅重点研发计划基金资助项目 (2017WK2042), 湖南省教育厅基金资助项目 (17C0461), 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室开放基金资助项目 (KF201712)

作者简介: 黄海波 (1988-), 女 (瑶族), 广西平乐人, 湖南工业大学助理研究员, 硕士, 主要研究方向为生物质资源绿色应用, E-mail: huanghaibo2012@126.com

通信作者: 李知函 (1987-), 男, 湖南洞口人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事生物质资源绿色应用研究, E-mail: lizh@hut.edu.cn

解方法中的微波 (microwave) 辐射法可以改善反应的选择性, 加快降解速率^[22]; 同时有大量实验结果表明, 在均相反应体系中, 通过乙酸 (acetic acid, HAc) 溶解壳聚糖再进一步降解得到水溶性低聚壳聚糖的得率较高^[23-26]。因此本文利用 HAc 溶液先对壳聚糖原料进行溶解, 再在微波辐射的辅助条件下, 实现壳聚糖在 H_2O_2/UV 体系中发生均相反应, 快速降解得到壳低聚糖。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

1) 实验材料

壳聚糖 (脱乙酰度为 85%, 相对分子质量为 5×10^5), 购自于山东济南海得贝海洋生物工程有限公司, 通过黏度法^[27] 测得其黏均相对分子质量 M_v 为 5×10^5 。

葡聚糖标准品, 其标准物质相对分子质量分别为 2.89×10^5 , 1.10×10^5 , 6.06×10^4 , 1.26×10^4 , 4.32×10^3 , 购自于上海阿拉丁试剂公司。

HAc、 H_2O_2 、NaOH 等试剂均为分析纯, 购自于国药集团, 使用前不需纯化。实验中所有溶液均使用去离子水配制。

2) 实验仪器

傅里叶红外光谱仪 (fourier transform infrared spectrometer, FTIR), Nicolet FTIR 5700, 美国 Nicolet 公司; X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD), D8 型, 德国 Bruker 公司; 热重分析仪 (thermo gravimetric, TG), SDT-Q600 型, 美国 TA 公司; 凝胶渗透色谱 (gel permeation chromatography, GPC) 仪, Agilent 1100, 美国 Agilent 公司; 凝胶色谱柱, 79911GF-084 PL 型, 美国 Agilent 公司; 微波合成仪, MicroSYNTH 型, 意大利 Milestone 公司; 紫外分光光度计, 岛津 2201 型, 日本岛津公司。

1.2 微波辅助 H_2O_2/UV 氧化降解壳聚糖

实验反应装置示意图如图 1 所示, 参照文献 [28], 首先称取 2 g 壳聚糖分散于 100 mL 质量分数为 1% 的 HAc 溶液中, 通过高速分散机搅拌至均匀溶液, 然后转移至微波合成仪的反应瓶中, 再加入一定量的 H_2O_2 ; 持续搅拌下, 打开紫外灯进行光照, 同时控制微波反应功率为 800 W, 控制反应温度为 60 °C, 进行微波辅助下 H_2O_2/UV 氧化降解壳聚糖。最后测定降解后低聚壳聚糖的分子量。

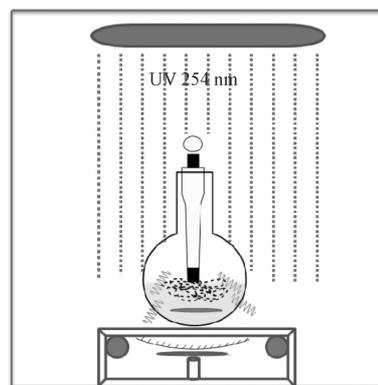


图 1 实验反应装置示意图

Fig. 1 The diagrammatic drawing of experimental equipment

为了证实壳聚糖在微波、UV 和 H_2O_2 的共同作用下存在协同降解作用, 通过调节紫外灯照射时间和微波辐射反应时间, 具体实验条件如表 1 所示。

表 1 实验反应条件

Table 1 The experimental condition

样品序号	H_2O_2 用量 /mL	反应温度 /°C	辐射时间 /min	
			UV	microwave
0	3	60		
1	3	60	20	
2	3	60	40	
3	3	60	60	
4	3	60	80	
5	3	60	100	
6	3	60	120	
7	3	60		20
8	3	60		40
9	3	60		60
10	3	60		80
11	3	60		100
12	3	60		120
13	3	60	5	5
14	3	60	10	10
15	3	60	15	15
16	3	60	20	20
17	3	60	25	25
18	3	60	30	30

1.3 壳低聚糖相对分子质量的测定及结构表征

1.3.1 壳低聚糖相对分子质量的测定及其水溶性评价

1) 壳低聚糖相对分子质量的测定

采用凝胶渗透色谱仪对壳低聚糖的相对分子质量及其分布进行测定。柱温为 30 °C, 流动相为 0.2 mol/L NaCl、0.2 mol/L CH_3COOH 和 0.1 mol/L CH_3COONa 的混合溶液, 流速为 1.0 mL/min, 样品质量分数为 0.4%, 采用不同相对分子质量的葡聚糖

标准品对凝胶色谱柱进行校准。

通过 GPC 测定, 选取 6 种不同相对分子质量的壳低聚糖, 根据相对分子质量由高到低分别命名为 LMWCS1~6 (相对分子质量分别为 1.45×10^4 , 1.25×10^4 , 9.0×10^3 , 7.9×10^3 , 4.2×10^3 , 2.0×10^3), 并对其进行水溶性评价及结构表征。

2) 水溶性评价

壳聚糖降解产物的水溶性评价按照文献 [18] 中报道的方法进行。称取 2.0 g 壳聚糖及壳低聚糖分别溶于 100 mL 质量分数为 1% 的 CH_3COOH 溶液中, 并向该溶液中连续滴加 NaOH 溶液调节其 pH 值, 记录壳低聚糖溶液在紫外分光光度计 600 nm 处的吸光度变化, 从而评价壳低聚糖在不同 pH 条件下的水溶性。

1.3.2 壳低聚糖的结构表征

1) XRD 测定

壳低聚糖的结晶行为通过 X 射线衍射分析仪进行测定。测试条件: $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 电压 40 kV, 电流 50 mA, 扫描范围 $5^\circ \sim 45^\circ$, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。

2) FTIR 测定

将研磨后的壳低聚糖在玛瑙研钵中按照质量分数为 1% 的量与溴化钾充分混合均匀并研磨压片成透明薄片。通过傅里叶红外光谱仪记录测得壳低聚糖的 FTIR 谱图, 波长范围测量为 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

3) TG 测定

壳低聚糖的热稳定性通过热重分析仪进行测定。测试条件: 从 50°C 升温至 600°C , 升温速率设定为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 并用 N_2 保护。

2 结果与讨论

2.1 壳低聚糖相对分子质量的测定结果与水溶性评价分析

2.1.1 壳低聚糖相对分子质量的测定结果

在固定微波反应功率为 800 W、反应温度为 60°C 和 H_2O_2 用量的条件下, 不同处理方法时, 壳聚糖降解所得产物的相对分子质量变化曲线如图 2 所示。

由图 2 可知, 通过 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 对壳聚糖进行降解, 随着 UV 辐射时间增加, 壳聚糖降解得到的壳低聚糖的相对分子质量持续降低, 而且在前 80 min 内降解幅度较大, 之后降解幅度减缓。这是因为在波长为 254 nm 的 UV 辐射下, H_2O_2 会产生光解反应, 不断生成具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 自由基^[29-30], 对壳聚糖

进行氧化降解, 使得壳聚糖分子链中的 β -(1-4) 糖苷键断裂。因此在 UV 辐射初期随着时间的延长, 降解产物的相对分子质量越低, 但是随着反应时间的延长, 反应体系中 H_2O_2 浓度降低, 降解反应速率减缓。

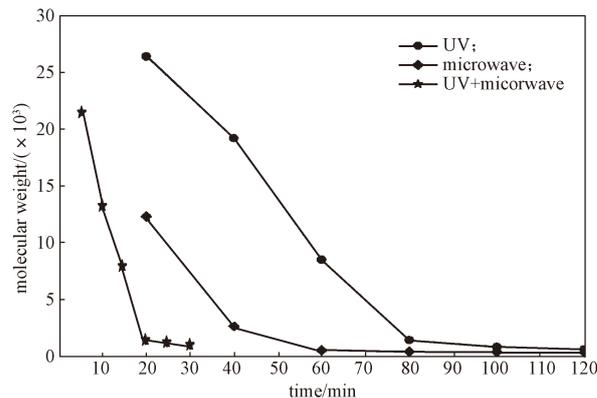


图 2 不同处理条件下壳聚糖降解产物相对分子质量的变化

Fig. 2 The molecular weight of degraded chitosan derivative under different treatment conditions

通过 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{微波}$ 对壳聚糖进行降解后发现, 在反应初期, 壳聚糖的相对分子质量就存在较大幅度的下降, 微波辐射时间为 40 min 时, 壳低聚糖的相对分子质量已经急剧降至 3 000 左右; 这是因为在微波辐射条件下, 微波能量能够快速被极性键吸收, 导致反应体系中的极性分子与微波发生强烈的耦合作用, 增加极性键 (分子间糖苷键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 的反应活性并降低活化反应能, 进一步促进 H_2O_2 对壳聚糖分子链中的 β -(1-4) 糖苷键的破坏, 从而快速降解壳聚糖分子链得到低分子质量的壳低聚糖^[24]。

在微波辅助 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 氧化降解壳聚糖的过程中发现, 微波辅助下的 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 氧化降解, 辐射时间为 5 min 时, 降解产物的相对分子质量已经下降至 2.2 万; 而微波辐射时间进一步延长至 20 min, 降解产物的相对分子质量发生陡降; 辐射时间为 20 min 时, 壳低聚糖相对分子质量已经已经降至 2 000 左右, 当进一步延长微波辐射时间, 壳低聚糖的相对分子质量已经无明显变化。相比较于 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{微波}$ 氧化降解壳聚糖, 微波辅助 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 氧化降解壳聚糖制备相同分子质量的壳低聚糖耗费的时间更短。这是因为在除了 UV 辐射激活 H_2O_2 的 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 微波辅助能够使极性分子产生强烈的耦合作用, 进一步激活反应分子, 使离子的传递速率加快, 从而加速破坏壳聚糖分子链中的 β -(1-4) 糖苷键连接, 最终导

致降解产物的相对分子质量迅速下降^[24]。

2.1.2 水溶性评价分析

图3展示了壳聚糖及壳低聚糖溶液在不同pH值条件下透光率的变化。可以从壳聚糖的透光曲线看到,壳聚糖只在酸性条件下才溶于水,而在中性和碱性条件下不溶于水,这是由于壳聚糖独特的刚性分子结构所决定的。壳聚糖是通过 β -(1-4)糖苷键连接而成的线性大分子多糖,分子结构规整,分子结构单元中大量存在的羟基和氨基之间能形成广泛的氢键作用,进而形成较强固的结晶,从而使得壳聚糖分子不溶于水。而在酸性条件下,壳聚糖分子结构中 C_2-NH_2 会在HAc溶液中发生氨基质子化,形成氨基盐,从而溶解于酸溶液中^[31]。而经过氧化降解得到的壳低聚糖在整个测定的pH值范围内都具有良好的水溶性,这是因为在 H_2O_2 氧化降解过程中,促进壳聚糖分子结构单元之间糖苷键的断裂,破坏了壳聚糖分子内和分子间的氢键作用,进而破坏壳聚糖的结晶结构导致壳低聚糖水溶性增加^[32]。

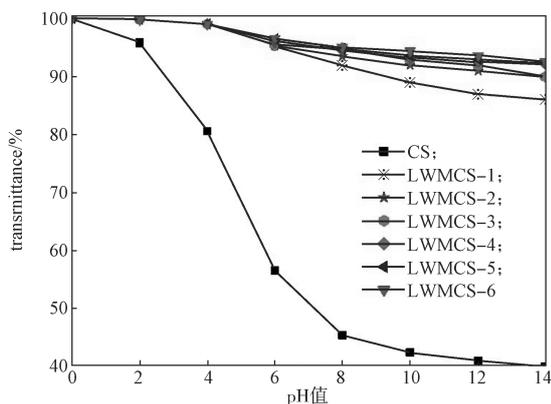


图3 pH值对壳聚糖和壳低聚糖溶解性的影响

Fig. 3 Effect of pH on solubility of chitosan and low molecular weight of water-soluble chitosan

2.2 壳低聚糖的表征

2.2.1 XRD 图谱分析

壳聚糖原料和6种微波辅助下 UV/H_2O_2 氧化降解制得的壳低聚糖的XRD谱图如图4所示,可以通过XRD谱图观察壳聚糖在降解前后的晶型改变。壳聚糖原料在 $2\theta=11.7^\circ$ 和 20.3° 处分别在存在很强的特征峰,这表明壳聚糖是一种高结晶性的的大分子物质^[33]。随着氧化降解反应的发生,氧化程度的加剧,壳低聚糖相对分子质量逐渐减小,之前在壳聚糖样品中存在的特征峰已经消失,只有一个平缓的峰形,这表明壳聚糖样品在降解过程中随着分子链发生断裂,

结晶区已经遭到破坏形成了无定型区域,从而促进壳低聚糖的水溶性^[34]。

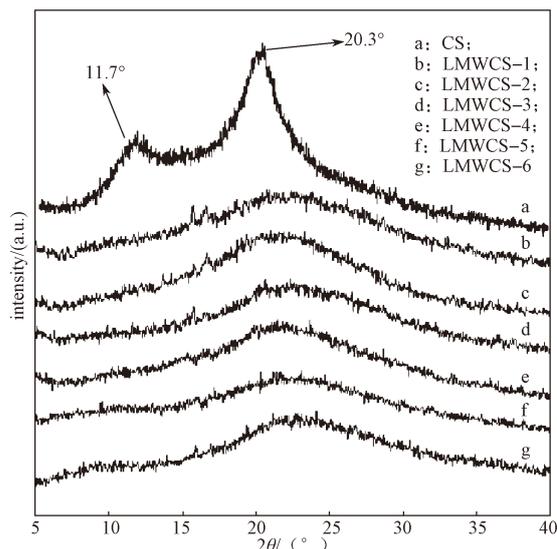


图4 壳聚糖原料及壳低聚糖的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of chitosan and low molecular weight of water-soluble chitosan

2.2.2 FTIR 图谱分析

图5是壳聚糖原料和经过氧化降解后不同相对分子质量的壳低聚糖的FTIR图。从壳聚糖的FTIR图中可看出, 3425 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于壳聚糖分子中的 $-OH$ 和 $N-H$ 的伸缩振动,在 $2850-2950\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰归属于壳聚糖分子结构中饱和的 $C-H$ 伸缩振动, 1650 和 1598 cm^{-1} 处分别归属于酰胺I型中的 $C(=O)-NH$ 的伸缩振动、酰胺II型中的 $C-N$ 伸缩振动和 $N-H-CONH$ 变形振动, $1050-1200\text{ cm}^{-1}$ 处属于壳聚糖结构单元吡喃环中的 $C-O-C$ 的伸缩振动谱带^[13,17]。

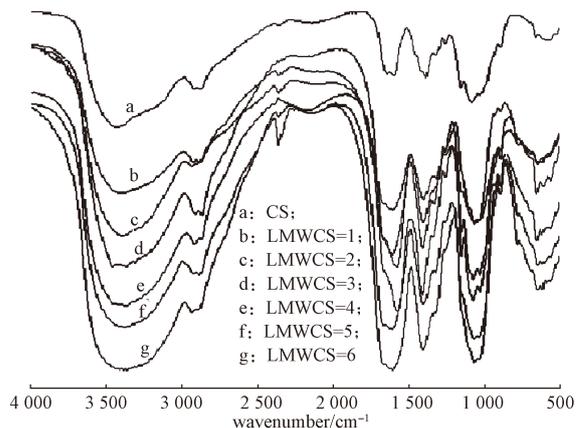


图5 壳聚糖及降解后的壳低聚糖的FTIR图谱

Fig. 5 FTIR spectrogram of chitosan and chitoooligosaccharide

对比壳聚糖原料和氧化降解后壳低聚糖的 FTIR 图, 可以清晰地看到, 随着氧化降解程度的加剧, 制备得到壳低聚糖的相对分子质量减小, 壳低聚糖中的葡萄糖胺 β -(1-4)-2-氨基-B-D 葡萄糖单体数目减少, 分子间暴露出更多的羟基和氨基, 在壳低聚糖分子内和分子间形成更多的氢键, 因此壳低聚糖在 $3\ 250\sim 3\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 处的谱带更宽, 特征吸收峰更强^[26]。同时在 $1\ 600\sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处的酰胺谱带, 在降解后的壳低聚糖中更加明显, 这说明在氧化降解的过程中, 部分乙酰基继续发生了脱除, 导致酰胺—C(=O)—NH 的伸缩振动和 C—N 的伸缩振动发生了耦合, 形成一个更宽的吸收谱带^[35]。降解后壳低聚糖在 $899\ \text{cm}^{-1}$ 处对应的 β -吡喃型糖苷键的特征吸收峰仍然存在, 说明壳聚糖的分子基本骨架结构并未发生改变, 主链仍为吡喃型糖环结构。

FTIR 分析的结果表明, 微波辅助下的 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 氧化降解处理对壳低聚糖的主链糖环结构和功能基团不会产生影响。

表 2 是壳聚糖及壳低聚糖主要的红外特征吸收峰归属汇总。

表 2 壳聚糖及壳低聚糖中在红外谱图中特征吸收峰的归属

Table 2 Frequencies of the main signals of chitosan and low molecular weight of degraded water-soluble chitosan

波数 / cm^{-1}	吸收峰归属
3 250~3 450	—OH 和 N—H 伸缩振动
2 850~2 950	饱和的 C—H 伸缩振动
1 620~1 660	酰胺 I 型—C(=O)—NH 伸缩振动
1 550~1 600	酰胺 II 型 C—N 伸缩振动和 N—H—CONH 变形振动
1 380~1 480	C—H 弯曲振动和不对称变形振动
1 050~1 200	C—O—C 不对称伸缩振动
890~899	β -吡喃型糖苷键

2.2.3 TG 图谱分析

图 6 为壳聚糖原料和不同相对分子质量的壳低聚糖的热重稳定性曲线。从曲线 a 可以看出, 壳聚糖原料的热分解主要分为明显的 3 个阶段: 第一阶段为初始加热的 $50\sim 240\ \text{℃}$ 区间, 这一阶段主要是壳聚糖样品中的吸附水和结合水的失去, 失重率约为 5%^[36]。第二阶段主要发生在 $250\sim 305\ \text{℃}$ 区间, 为样品的快速热分解阶段; 这一阶段主要是壳聚糖中吡喃糖环中的糖苷键 (C—O—C 和 C—C) 开始发生断裂^[37], 在 $305\ \text{℃}$ 达到峰值, 此时壳聚糖原料的失重率为 33%。第三个阶段为 $305\sim 600\ \text{℃}$ 区间, 这一阶段主要是壳

聚糖吡喃糖单元分子链的热氧化分解至碳化烧蚀挥发的缓慢分解阶段^[38], 在 $600\ \text{℃}$ 时, 达到最大失重率 61.5%。

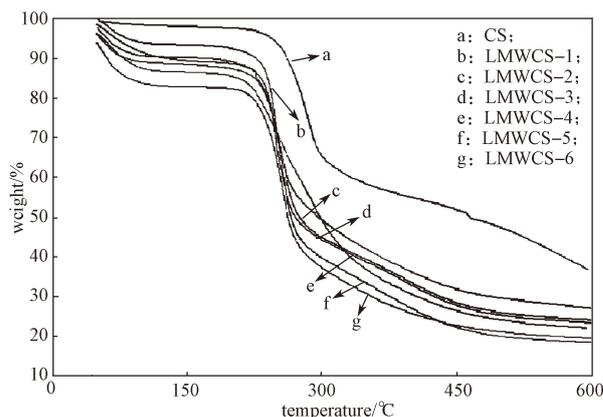


图 6 壳聚糖和降解后的壳低聚糖的 TG 曲线

Fig. 6 TG curves of chitosan and chitooligosaccharide

图 6 的曲线 b~f 与曲线 a 对比后可以看出, 氧化降解后低分子质量的壳聚糖在第一个失重阶段的失重率为 8%~18% 不等, 其中随着相对分子质量的降低, 相应的质量损失更加明显; 这是因为随着壳聚糖降解成为水溶性的低分子量壳聚糖, 分子中氢键增加, 分子亲水性变强, 分子中结合水的含量升高, 因此在第一个失重阶段会有更多结合水丢失。在第二个热失重阶段, 随着加热温度的上升, 壳低聚糖样品发生快速分解, 在 $275\ \text{℃}$ 时失重率基本达到峰值, 质量损失率约为 40%。说明壳低聚糖与壳聚糖相比分子链的热降解的温度更低, 热稳定性低于壳聚糖。在第三个热失重阶段, 随着温度逐渐升高, 壳低聚糖在这一阶段继续发生缓慢降解, 在 $600\ \text{℃}$ 加热结束后, 总失重率约为 80%, 说明壳聚糖的热稳定性要好于壳低聚糖。

3 结论

本文在微波和 UV 辐射的辅助条件下, 采用 H_2O_2 作为氧化剂, HAc 为均相反应介质对壳聚糖进行降解, 通过控制辐射反应时间和 H_2O_2 添加量, 可以制备出不同相对分子质量的水溶性壳低聚糖, 具体结论如下。

1) 采用微波辅助条件下的 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 氧化降解壳聚糖原料, 使得氧化降解能在较低的 H_2O_2 浓度和反应温度下进行, 同时与 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{微波}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 相比, 反应时间最短, 降解速率最高。

2) 采用微波辅助条件下的 H_2O_2/UV 氧化降解壳聚糖原料, 分别制备出 6 个不同相对分子质量的壳低聚糖样品 LMWCS1~6, 经测试, 壳低聚糖样品在较宽的 pH 值范围内都具有良好的水溶性。

3) 经过 FTIR 和 XRD 对壳聚糖降解产物进行化学结构的表征, 结果表明壳低聚糖仍然保持着糖环结构, 氧化降解主要导致主链 β 糖苷键断裂, 产物仍然保持着基本化学结构和功能基团; H_2O_2 降解会对壳聚糖的结晶结构起显著破坏作用, 结晶区最终都被破坏变成无定性区。TG 测试证明降解后的壳低聚糖随着相对分子质量的下降, 结晶区被破坏以后产物的热稳定性变差。

参考文献:

- [1] KIM C H, CHOI J W, CHUN H J, et al. Synthesis of Chitosan Derivatives with Quaternary Ammonium Salt and Their Antibacterial Activity[J]. *Polymer Bulletin*, 1997, 38(4): 387-393.
- [2] 李知函, 姚进, 黄海波, 等. 壳聚糖衍生物改性磷酸铝自组装纳米材料的制备及抑菌性能研究[J]. *包装学报*, 2017, 9(6): 16-23.
LI Zhihan, YAO Jin, HUANG Haibo, et al. Preparation and Antimicrobial Property of Self-Assembly Nanocomposites of Chitosan Derivatives/Zirconium Phosphate[J]. *Packaging Journal*, 2017, 9(6): 16-23.
- [3] GUO Z, LIU H, CHEN X, et al. Hydroxyl Radicals Scavenging Activity of N-Substituted Chitosan and Quaternized Chitosan[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2006, 16(24): 6348-6350.
- [4] 李雪, 匡文轩, 王军. 以壳聚糖为主要囊材的微胶囊技术及其在包装领域的应用研究[J]. *包装学报*, 2017, 9(4): 48-57.
LI Xue, KUANG Wenxuan, WANG Jun. Microcapsule Technology with Chitosan as the Main Wall Material and Its Application in Packaging[J]. *Packaging Journal*, 2017, 9(4): 48-57.
- [5] SAJOMSANG W, TANTAYANON S, TANGPASUTHADOL V, et al. Quaternization of N-Aryl chitosan derivatives: Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity[J]. *Carbohydrate Research*, 2009, 344(18): 2502-2511.
- [6] BAKER T J, LUEDTKE N W, TOR Y, et al. Synthesis and Anti-HIV Activity of Guanidinoglycosides[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2000, 65(26): 9054-9058.
- [7] ELCHERT B, LI J, WANG J, et al. Application of the Synthetic Aminosugars for Glycodiversification: Synthesis and Antimicrobial Studies of Pyranmycin[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2004, 69(5): 1513-1523.
- [8] CRUZ A, PADILLA-MARTÍNEZ I I, GARCÍA-BÁEZ E V. A Synthetic Method to Access Symmetric and Non-Symmetric 2-(N, N'-disubstituted) Guanidinebenzothiazoles[J]. *Molecules*, 2012, 17(9): 10178-10191.
- [9] STOEKE R F. Aminosaccharide Biguanides: US5637681[P]. 1997-06-01.
- [10] 乔真真. 壳聚糖双胍酸盐的合成及在羊毛抗菌和染色中的应用[D]. 上海: 东华大学, 2010.
QIAO Zhenzhen. Synthesis of Chitosan Biguanidine Hydrochloride and Its Application in Antimicrobial Finishing and Dyeing of Wool Fabric[D]. Shanghai: Donghua University, 2010.
- [11] 王红丽. 壳聚糖单胍酸盐的合成及其在微波作用下对羊毛抗菌整理的应用[D]. 上海: 东华大学, 2011.
WANG Hongli. Synthesis of a Chitosan Guanidine Hydrochloride and Its Application to Wool Fabric by Microwave[D]. Shanghai: Donghua University, 2011.
- [12] XIAO B, WAN Y, ZHAO M, et al. Preparation and Characterization of Antimicrobial Chitosan-N-Arginine with Different Degrees of Substitution[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(1): 144-150.
- [13] 肖波. 壳聚糖及其衍生物在抗菌与转基因领域的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
XIAO Bo. Preparation of Chitosan Derivatives and their Applications as Antimicrobial Materials and Gene Carriers[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2011.
- [14] ROOSEN J, SPOOREN J, BINNEMANS K. Adsorption Performance of Functionalized Chitosan-Silica Hybrid Materials Toward rare Earths[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(45): 19415-19426.
- [15] JAYAKUMAR R, PRABAHARAN M, KUMAR P T S, et al. Biomaterials Based on Chitin and Chitosan in Wound Dressing Applications[J]. *Biotechnology Advances*, 2011, 29(3): 322-337.
- [16] DASH M, CHIELLINI F, OTTENBRITE R M, et al. Chitosan-A Versatile Semi-Synthetic Polymer in Biomedical Applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(8): 981-1014.
- [17] SZYMANSKA E, WINNICKA K. Stability of Chitosan-a Challenge for Pharmaceutical and Biomedical Applications[J]. *Marine Drugs*, 2015, 13(4): 1819-

- 1846.
- [18] ZHANG H, DU Y, YU X, et al. Preparation of Chitooligosaccharides from Chitosan by a Complex Enzyme[J]. Carbohydrate Research, 1999, 320(3): 257-260.
- [19] CABRERA J C, CUTSEM V P. Preparation of Chitooligosaccharides with Degree of Polymerization Higher Than 6 by Acid or Enzymatic Degradation of Chitosan[J]. Biochemical Engineering Journal, 2005, 25(2): 165-172.
- [20] LEE D X, XIA W S, ZHANG J L. Enzymatic Preparation of Chitooligosaccharides by Commercial Lipase[J]. Food Chemistry, 2008, 111(2): 291-295.
- [21] XIE Y, HU J, WEI Y, et al. Preparation of Chitooligosaccharides by the Enzymatic Hydrolysis of Chitosan[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(10): 1895-1899.
- [22] CZECHOWSKA-BISKUP R, ROKITA B, LOTFY S, et al. Degradation of Chitosan and Starch by 360-kHz Ultrasound[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 60(2): 175-184.
- [23] LIU H, BAO J, DU Y, et al. Effect of Ultrasonic Treatment on The Biochemophysical Properties of Chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64(4): 553-559.
- [24] CARUSO M M, DAVIS D A, SHEN Q, et al. Mechanically-Induced Chemical Changes in Polymeric Materials[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(11): 5755-5798.
- [25] PINGRET D, FABIANO-TIXIER A S, CHEMAT F. Degradation During Application of Ultrasound in Food Processing: a Review[J]. Food Control, 2013, 31(2): 593-606.
- [26] CHANG K L B, TAI M C, CHENG F H. Kinetics and Products of the Degradation of Chitosan by Hydrogen Peroxide[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(10): 4845-4851.
- [27] BAGAL-KESTWAL D R, KESTWAL R M, HSIEH W T, et al. Chitosan-Guar Gum-Silver Nanoparticles Hybrid Matrix with Immobilized Enzymes for Fabrication of Beta-Glucan and Glucose Sensing Photometric Flow Injection System[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2014, 88: 571-578.
- [28] CARUSO M M, DAVIS D A, SHEN Q, et al. Mechanically-Induced Chemical Changes in Polymeric Materials[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(11): 5755-5798.
- [29] NEYENS E, BAEYENS J, WEEMAES M, et al. Advanced Biosolids Treatment Using H₂O₂-Oxidation[J]. Environmental Engineering Science, 2002, 19(1): 27-35.
- [30] ALIOUCHE S, DJEBBAR K, SEHILI T. Removal of an Azo Dye (Alizarin Yellow) in Homogeneous Medium Using Direct Photolysis, Acetone/UV, H₂O₂/UV, H₂O₂/UV, and Heat[J]. Desalination and Water Treatment, 2015: 1-12.
- [31] 黄群增. 水溶性壳聚糖的制备及其应用研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2005.
- HUANG Qunzeng. Preparation and Application of Water-Soluble Chitosan[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2005
- [32] 刘松. 微波辐射制备甲壳低聚糖衍生物及抗氧化、杀菌活性研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2008.
- LIU Song. Study on Preparation, Antioxidant and Fungicidal Activity of Chitooligosaccharide Derivatives by Microwave Irradiation[D]. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2008.
- [33] HU C C. Research Advances in Wastewater Treatments with Hydrogen Peroxide[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2006, 6: 1.
- [34] YIN X, ZHANG X, LIN Q, et al. Metal-Coordinating Controlled Oxidative Degradation of Chitosan and Antioxidant Activity of Chitosan-Metal Complex[J]. Arkivoc, 2004, 9: 66-78.
- [35] 张勇. 水溶性壳聚糖的制备及性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- ZHANG Yong. Preparation and Property of Water-Soluble Chitosan[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.
- [36] 李克成. 单一聚合度和特定 N-乙酰化壳寡糖的分离及抗氧化活性研究[D]. 青岛: 中国科学院大学(海洋研究所), 2013.
- LI Kecheng. Preparative Separation and Antioxidant Activity of Chitooligosaccharides with Single Degree of Polymerization and Well-Defined N-Acetylation[D]. Qingdao: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Oceanology), 2013.
- [37] JEON Y J, PARK P J, KIM S K. Antimicrobial Effect of Chitooligosaccharides Produced by Bioreactor[J]. Carbohydrate Polymers, 2001, 44(1): 71-76.
- [38] DE OLIVEIRA A G, RIBEIRO J P, DE OLIVEIRA J T, et al. Degradation of the Pesticide Chlorpyrifos in Aqueous Solutions with UV/H₂O₂: Optimization and Effect of Interfering Anions[J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2014, 17(1): 133-138.

(下转第50页)



The Influence of Multivariate Composite Modifier on Properties of Waste High Density Polyethylene

ZHOU Leiyong¹, ZENG Fanzhan¹, TAN Yuming¹, CHEN Xianhong²

(1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. School of Metallurgy and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Multivariate composite modifier (MCM) was successfully prepared by blending out method and was used to modify waste high density polyethylene (WHDPE), while the effect of MCM addition on comprehensive performance of WHDPE composite system was studied. The results showed that the impact strength of composite system increased significantly, and the tensile and bending strength decreased with the increase of MCM addition. The increase amplitude of impact strength and the decrease amplitude of stretch and flexural strength were both reduced when MCM added quality score was over 10%. Melt index of composite system was generally in the trend of decrease with the increase in MCM addition, but the increase of MCM addition had no obvious influence on the fusion, crystallization behavior and thermal stability of composite system. The impact section of composite materials had obvious ductile fracture characteristics with the increase of MCM addition. However, with more than 10% of added MCM, reunion phenomenon occurred in the section and the characteristics of ductile fracture gradually began to disappear.

Keywords: multivariate composite modifier; waste high density polyethylene; composite system

.....
(上接第7页)

Preparation and Characterization of Water-Soluble Chitooligosaccharides Produced by a Facile Method

HUANG Haibo^{1,2}, ZENG Guangsheng^{1,3}, CHEN Yi^{1,3}, LI Zhihan^{1,2,3}

(1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, Nanning Guangxi 530004, China;

3. Hunan International Scientific and Technological Cooperation Base of Biopolymer Fiber Materials and Application, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In view of the fact of natural chitosan being insoluble in water, chitosan was rapidly oxidized and degraded by microwave assisted H₂O₂/UV system in experiment, with different low molecular weight water-soluble chitooligosaccharides prepared, while the molecular weight, molecular structure and water solubility of chitooligosaccharides were characterized. The experimental results showed that natural chitosan degraded rapidly within 5 min in the microwave-assisted H₂O₂/UV system. The prepared chitooligosaccharides had good water solubility in a wide range of pH. FTIR results indicated that the chemical structures and functional groups of the water-soluble chitooligosaccharides were consistent with the chitosan raw materials; XRD results showed that H₂O₂ played a significant role in destroying the crystalline structure of chitosan and improved the water solubility of chitooligosaccharides. TG results showed that the thermal stability of the water-soluble chitosan crystallization zone was deteriorated after it had been destroyed.

Keywords: chitooligosaccharides; microwave-assisted H₂O₂/UV system; structure characterization; water-soluble evaluation