



TIANRAN GAOFENZIJI XINCAILIAO CONGSHU

《天然高分子基新材料》丛书

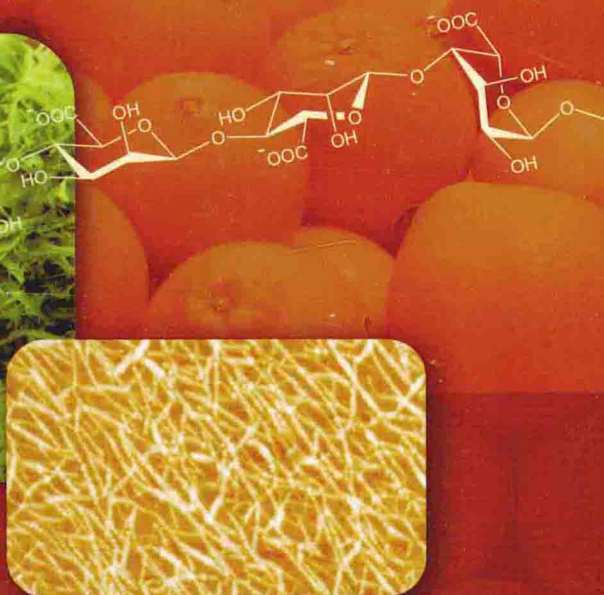


张俐娜 总主编 邵正中 总副主编

“十二五”国家重点图书

多糖及其改性材料

张洪斌 编著



化学工业出版社

TIANRAN GAOFENZIJI XINCAILIAO CONGSHU

《天然高分子基新材料》丛书



张俐娜 总主编 邵正中 总副主编

“十二五”国家重点图书

多糖及其改性材料

张洪斌 编著



化学工业出版社

本书为《天然高分子基新材料》丛书之一。基于天然高分子和高分子物理以及材料科学基本概念和理论，本书全面系统地论述了几类典型的、不同来源的重要工业化多糖的结构、性能、改性和应用，所涉及的多糖主要为透明质酸、结冷胶、可德胶（可得然胶）、黄原胶、果胶、魔芋葡甘聚糖、阿拉伯胶和海藻酸盐。本书还介绍了这些多糖及其改性材料，特别是水凝胶的研究热点和最新进展，以及它们在食品、医药、生物组织工程、材料、石油化工、化妆品等诸多工业领域的实际应用及应用前景。

本书内容既包含了近年来发展起来的一些多糖及其改性材料的基础理论和方法，同时也反映了一些最新前沿研究成果，适合高分子化学与物理、高分子材料与工程、胶体化学、食品科学与工程、农林、医药及生物学等专业的本科生、研究生、教师及相关专业科技人员参考学习。

图书在版编目（CIP）数据

多糖及其改性材料 / 张洪斌编著. —北京：化学工业出版社，2014.9

（《天然高分子基新材料》丛书. 张俐娜总主编）

“十二五”国家重点图书

ISBN 978-7-122-19978-2

I. ①多… II. ①张… III. ①多糖-改性-研究
IV. ①Q539

中国版本图书馆CIP数据核字（2014）第042510号

责任编辑：翁靖一

文字编辑：糜家铃

责任校对：宋玮 李爽

装帧设计：刘丽华

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

印 装：北京画中画印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张20 字数393千字 2014年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）

售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：98.00元

版权所有 违者必究

《天然高分子基新材料》丛书编委会

编委会主任：张俐娜 中国科学院院士，武汉大学教授

编委会副主任：邵正中 复旦大学教授，长江学者特聘教授

周伟斌 化学工业出版社社长

委员（按姓氏汉语拼音排序）：

蔡 杰 武汉大学教授

陈国强 清华大学教授，长江学者特聘教授，国家“973”项目首席科学家

陈 云 武汉大学教授

杜予民 武汉大学教授

付时雨 华南理工大学教授，珠江学者特聘教授

黄 进 武汉理工大学教授，教育部新世纪优秀人才

任 杰 同济大学教授，教育部新世纪优秀人才

邵正中 复旦大学教授，长江学者特聘教授，国家杰出青年科学基金获得者

汪秀丽 四川大学教授，教育部新世纪优秀人才

王玉忠 四川大学教授，长江学者特聘教授，国家杰出青年科学基金获得者

张洪斌 上海交通大学教授

张立群 北京化工大学教授，长江学者特聘教授，国家“973”项目首席科学家

张俐娜 中国科学院院士，武汉大学教授

周伟斌 化学工业出版社社长

《天然高分子基新材料》丛书编著人员

丛书总主编：张俐娜

丛书总副主编：邵正中

分册编著人员：

- | | |
|----------------|------------------|
| 《纤维素科学与材料》 | 蔡杰 吕昂 周金平 张俐娜 编著 |
| 《蚕丝、蜘蛛丝及其丝蛋白》 | 邵正中 著 |
| 《甲壳素/壳聚糖材料及应用》 | 施晓文 邓红兵 杜予民 编著 |
| 《木质素化学及改性材料》 | 黄进 付时雨 编著 |
| 《大豆蛋白质科学与材料》 | 陈云 王念贵 编著 |
| 《淀粉基新材料》 | 王玉忠 汪秀丽 宋飞 编著 |
| 《多糖及其改性材料》 | 张洪斌 编著 |
| 《天然橡胶及生物基弹性体》 | 张立群 编著 |
| 《聚乳酸》 | 任杰 李建波 编著 |
| 《微生物聚羟基脂肪酸酯》 | 陈国强 魏岱旭 编著 |

生物经济是建立在生物资源可持续利用和生物技术基础之上，而不完全依赖于化石资源的一种新经济形态。它的创建正在挑战并推动着传统工业、农业、林业等产业的发展，引起了工业界、学术界和政府的高度关注和协力应对，以形成新的资源配置和利用。在材料科学领域，基于“可持续发展”和“环境保护”两方面的考虑，利用可再生的生物质创造新材料同样面临着重要的发展机遇。显然，这是由于化石资源的日益枯竭及其产品对环境造成不同程度的污染所致。

在可再生的生物质中，天然高分子占据非常重要的地位。天然高分子是一类来源于自然界广泛存在的动物、植物以及微生物中的大分子有机物质，主要包括多糖（如纤维素、甲壳素/壳聚糖、淀粉、透明质酸等）、蛋白质（植物蛋白如大豆蛋白，动物蛋白如蚕丝、各类酶等）以及木质素、天然橡胶、天然聚酯等。它们是自然界赋予人类最重要的物质资源和宝贵财富。天然高分子，可以被直接利用及通过化学或物理方法构建成新的功能材料，也可以制备成各种化工原料、生化品、低聚物及生物柴油等。广义的天然高分子还包括天然高分子衍生物以及用天然有机物质作为原料通过生物合成、化学合成或复合而形成的各种高分子材料（如聚乳酸、聚羟基脂肪酸酯、生物基弹性体等）。天然高分子材料废弃后很容易被土壤中的微生物降解和无害化处理，是典型的环境友好材料。

当前，化学科学发展的趋势之一是致力于解决人类社会中的环境问题并促进世界的可持续发展。近年来，科学界和工业界正在积极关注建立环境友好的技术和方法及基于天然高分子的“绿色”产品和材料的研究与开发。很多全球性大公司对于生物质材料、生物燃料及相关的加工技术都制订了高瞻远瞩的发展计划，尤其瞄准天然高分子基新材料在生物医药、纺织、包装、运输、建筑、日用品，乃至光电子器件等诸多领域的应用前景。美国能源部(DOE)

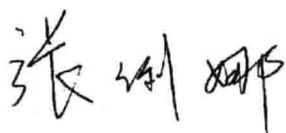
预计，在2020年源于植物生产的基本化学结构材料将增加到10%，而在2050年将达到50%。可见，天然高分子基新材料领域的研究及应用正在蓬勃展开，它们必然带动农业、绿色化学、生物医学、可生物降解材料以及纳米技术、生物技术、分子组装等多学科的发展，最终对人类的生存与健康和世界经济发展起不可估量的作用。

顺应于天然高分子科学与技术的发展，迫切需要该领域的科技工作者对这些生物质大分子及其改性材料的基本概念、基础理论、实验技术、应用前景以及学科的发展历史和最新研究成果有足够的了解和认识，因此亟须有套权威丛书来系统介绍它们。同时，为了培养一大批从事天然高分子材料科学与技术的科技人才，极力促进各相关知识领域及其应用产业链间资源与信息的整合，也急需一套全面、系统介绍天然高分子材料与应用的专著供大家参考。为此，我受化学工业出版社邀请，专门组织我国长期从事天然高分子研究的老、中、青年专家、教授共同编写了《天然高分子基新材料》丛书（共10册）。该丛书包括《纤维素科学与材料》、《蚕丝、蜘蛛丝及其丝蛋白》、《甲壳素/壳聚糖材料及应用》、《木质素化学及改性材料》、《大豆蛋白质科学与材料》、《淀粉基新材料》、《多糖及其改性材料》、《天然橡胶及生物基弹性体》、《聚乳酸》和《微生物聚羧基脂肪酸酯》。我国可利用的生物质资源极其丰富，相关研究和产业化也取得了长足发展。尤其近几年，我国在纤维素低温溶解、天然高分子纺丝、丝蛋白和多糖结构功能解析、生物塑料和生物基弹性体等方面取得了一系列国际瞩目的研究成果。本套书以高质量、科学性、准确性、系统性和实用性为目标，图文并茂、深入浅出地表述，具有科普性强，内容新颖、丰富的特点；不仅全面介绍了许多重要天然高分子材料的基本概念、基础理论、实验技术以及最新研究进展和发展趋势，也反映了所有编著者在各自领域的研究成果和经验积累，涵盖了天然高分子基新材料基础研究和应用的诸多方面，便于读者拓展思路、开阔眼界。

历经近两年时间，这套《天然高分子基新材料》丛书即将问世。在此，我衷心地感谢杜予民教授（武汉大学）、邵正中教授（复旦大学）、陈国强教授（清华大学）、张立群教授（北京化工大学）、王玉忠教授（四川大学）、张洪斌教授（上海交通大学）、

任杰教授（同济大学）、陈云教授（武汉大学）、黄进教授（武汉理工大学）、蔡杰教授（武汉大学）等积极热心地参加并负责完成了书稿。同时，他们的很多研究生也参与了这项工作，并在文献查阅和翻译外文资料以及编写、制图等方面付出了艰辛的劳动。尤其，一些国内外知名专家如江明院士（复旦大学）、Gregory F Payne教授（美国马里兰大学）、张厚民教授（Hou-min Chang，美国北卡罗来纳州立大学）、谢富弘教授（Fu-hung Hsieh，美国密苏里大学哥伦比亚分校）、王彦峰教授（武汉大学中南医院）和杨光教授（华中科技大学）等热情地为这套书提出了一些宝贵的意见，在此一并表示感谢。最后，也感谢化学工业出版社为这套书的出版所做的一切努力。

资源、健康、环境与发展是人类关心的根本问题。我们期待本套书的出版对天然高分子基材料的创新和技术进步及国民经济的发展有积极的促进作用，进而有效地提升我国天然高分子研究的国际地位，推动整个学科的全新发展。我衷心地希望更多的教师、研究生、工程师、生物学家及高分子学家能参与到天然高分子基新材料的研究、开发及应用行列，共同推进人类社会的可持续发展，共建我们美丽的家园。



中科院院士

武汉大学教授

2014年2月28日

天然高分子是生命起源和进化的基础。天然高分子材料自人类社会一开始就被用作生活资料和生产资料，由天然高分子加工而来的制品更是交织于人类文明发展的整个进程。现代高分子科学与工程的发端即是基于对天然高分子如天然橡胶、天然树脂的研究和利用。人类历史上最早的塑料和化学纤维都是由改性的天然高分子制成的。多糖是三大天然高分子中除核酸和蛋白质之外的一类十分重要的天然大分子，具有独特的分子结构和构象、生物学功能以及物理化学特性。人们对多糖的认识已从将其简单地视为在生物体内仅作为能量储存物质和结构材料至了解到多糖参与和介导了许多重要的生命过程，具有重要的生理功能和生物活性。多糖被认为是继核酸和蛋白质之后，最后一类有待攻破的生物大分子。自然界中多糖资源极其丰富。目前来源于生物质资源的工业多糖的深度开发业已极大地推动了相关技术和产业，特别是食品工业和生物制造技术与产业的发展。

多糖有着复杂的化学结构、分子构象和功能性，其生理功能、生物活性、对健康的作用、增稠增黏和凝胶化等流变学特性、乳化特性、物理的和化学的改性、水凝胶等各类材料的开发一直是多糖相关研究的主要内容。多糖研究也已经迅速发展成为一个交叉的、跨学科的研究，其成果在促进揭示生命现象的本质、多糖类创新药物和功能性食品的研发，以及开辟新的工业应用领域起到了重要作用。多糖研究作为生物化学中最后一个广袤前沿——糖生物学时代来临的典型代表，其内涵和外延早已突破了生物化学的研究范畴，除在传统的功能性食品和自身生理功能研究方面外，近些年特别是在与生物材料、纳米材料和新型药物相结合的研究领域有着迅速发展。

许多多糖都具有一经发现即迅速形成工业化应用的特点。本书有选择性地重点论述了几类典型的、不同来源的重要工业化多糖的结构、性能、改性和应用，涉及的多糖主要有透明质酸、结冷胶、可德胶（可得然胶）、黄原胶、果胶、魔芋葡甘聚糖、阿拉伯胶和海藻酸盐。这些多糖有的是近些年开发的，有些则已被人类应用了数千年。透明质酸可从动物体提取，它与结冷胶、可德胶和黄原胶这些微生物多糖一样也可通过微生物发酵进行生物合成，而果胶、

魔芋葡甘聚糖和阿拉伯胶来源于陆上植物，海藻酸盐则来源于海洋植物海藻。本书还同时介绍了这些多糖及其改性材料，特别是多糖水凝胶的研究热点和最新进展，以及它们在食品、医药、生物组织工程、材料、石油化工、化妆品等诸多工业领域的实际应用和应用前景。淀粉、纤维素和甲壳素（壳聚糖）及其改性产物也是目前研究和应用的重要多糖，在本套丛书中有专册介绍。这些多糖是能为人类提供各类实际和潜在用途的可再生资源。对这类可再生的、环境友好的自然资源的充分合理利用，对于应对和解决日益紧迫的生态和环境问题、能源和资源枯竭等问题无疑有着积极的意义和作用。

十余年来，多名本科生、硕士生、博士生以及前日本流变学会主席大阪市立大学西成胜好教授与编著者一起共同对一些多糖进行了探索。我们着重开展了本书述及的可德胶、魔芋葡甘聚糖、透明质酸、阿拉伯胶等多糖以及其他一些有重要工业应用价值多糖的流变学和凝胶的相关研究。多糖展现出的奇妙功能和性质以及丰富多彩的应用是我们科研工作的乐趣所在。我们的多糖研究工作也是在国家自然科学基金委员会项目的数次资助下开展的，在此表示衷心的感谢。

在本书编著过程中得到了张俐娜院士的指导，丛书编委会的多位专家也提出了许多建设性的意见，本书由张洪斌编著，但部分章节的编写、修改和有关文献收集整理工作亦得到了多位毕业和在读学生们的帮助，在此一并深表感谢。其中，栾途和张飞博士参与了第2章透明质酸的编写，邬娟博士参与了第3章可德胶的编写，研究生康丁参与了第4章结冷胶和第5章黄原胶的编写，研究生周凝参与了第6章果胶的编写，黄龙博士参与了第7章魔芋葡甘聚糖的编写，李晓钊博士和研究生靳蔷薇参与了第8章阿拉伯胶和第9章海藻酸盐的编写。

限于编者学识水平，书中疏漏失误、文笔粗涩之处在所难免，恳请诸位师长和广大读者朋友不吝批评指正。

张洪斌

2014年2月

于上海交通大学闵行校区



1.1 引言	002
1.1.1 天然高分子和天然高分子材料	002
1.1.2 多糖类天然大分子研究概况	003
1.2 糖的分类	004
1.2.1 单糖和双糖	004
1.2.2 低聚糖和多糖	006
1.2.3 糖复合物	006
1.3 多糖概述	006
1.3.1 多糖的来源	006
1.3.2 多糖的主要特性	008
1.4 多糖的多级结构	008
1.4.1 多糖的化学结构	009
1.4.2 多糖的高级结构	010
1.5 多糖水凝胶	010
1.5.1 高含水多糖水凝胶的类固 (solid-like) 特征	011
1.5.2 水凝胶的网络结构	013
1.5.3 凝胶的黏弹性与流变学表征	014
1.5.4 化学凝胶和物理凝胶	016
1.5.5 多糖水凝胶材料的功能和应用	023
1.6 多糖和改性多糖的功效和应用	025
1.6.1 食品工业中的应用	025
1.6.2 多糖的健康作用	027
1.6.3 纳米材料领域中的应用	028
1.6.4 作为功能核苷酸的传递载体	034
1.7 多糖及其改性材料展望	036
参考文献	037

2.1 引言	042
2.2 透明质酸的结构及性质	042
2.2.1 透明质酸的来源和制备	042
2.2.2 透明质酸在组织中的分布及其生理功能	043
2.2.3 透明质酸的化学结构	044
2.2.4 透明质酸的分子构象	044
2.3 透明质酸的分子表征	047
2.3.1 透明质酸的分子表征方法	048
2.3.2 不同技术手段的表征结果比较	055
2.4 透明质酸溶液的流变学性质	059
2.5 透明质酸水凝胶材料	063
2.5.1 化学凝胶和物理凝胶	063
2.5.2 透明质酸冷冻解冻凝胶的微结构和凝胶机理	064
2.5.3 透明质酸与其他聚合物形成的复合凝胶	067
2.6 透明质酸的改性及其改性材料	068
2.6.1 交联改性	069
2.6.2 非交联改性	072
2.6.3 复合改性	075
2.7 透明质酸参与构建的功能性无机纳米材料	077
2.8 透明质酸及其基于透明质酸的功能性材料的应用	081
2.8.1 医药领域中的应用	081
2.8.2 食品领域中的应用	083
2.8.3 化妆品及其他领域中的应用	083
2.9 结语	084
参考文献	085

3.1 引言	090
3.2 可德胶的来源和分子结构	091
3.3 可德胶的物理性质	092
3.3.1 溶解性	092

3.3.2	染色性	093
3.3.3	旋光性	093
3.4	可德胶的分子构象	093
3.4.1	固体状态下的分子构象	093
3.4.2	溶液中的分子构象	094
3.4.3	可德胶链的柔顺性和分子参数	095
3.5	可德胶水凝胶	097
3.5.1	热致凝胶	097
3.5.2	非热致凝胶	099
3.5.3	凝胶抗脱水性和冷冻解冻性质	100
3.6	可德胶的应用	100
3.6.1	食品工业方面的应用	100
3.6.2	医药方面的应用	102
3.7	可德胶的化学改性及改性材料的应用	103
3.7.1	主链水解	103
3.7.2	磺酸化衍生物	104
3.7.3	羧甲基化衍生物	107
3.7.4	其他类型改性衍生物	108
3.7.5	“点击化学”在可德胶改性中的应用	109
3.7.6	两亲性衍生物	110
3.8	展望	113
	参考文献	114

第4章 结冷胶

117

4.1	引言	118
4.1.1	结冷胶的来源和生理特性	118
4.1.2	结冷胶的化学组成和结构	119
4.1.3	结冷胶在溶液中的构象和构象转变	120
4.2	结冷胶水凝胶	123
4.2.1	水凝胶的制备	123
4.2.2	结冷胶的凝胶化及其影响因素	125
4.2.3	高酰基和低酰基结冷胶的混合凝胶	136
4.2.4	结冷胶水凝胶的凝胶化模型	136

4.3 结冷胶的改性及其改性材料	137
4.3.1 衍生化改性	138
4.3.2 疏水改性	141
4.3.3 交联改性	141
4.3.4 接枝共聚改性	145
4.4 双重互穿网络凝胶	146
4.5 复合改性	148
4.5.1 结冷胶与其他生物大分子的复合	148
4.5.2 结冷胶与其他化合物复合	150
4.6 结冷胶及其改性材料的应用	151
4.6.1 在食品工业中的应用	151
4.6.2 在生物医用领域的应用	152
参考文献	157

第5章 黄原胶

162

5.1 引言	163
5.2 黄原胶的来源和结构	163
5.2.1 黄原胶的来源	163
5.2.2 黄原胶的分子结构	163
5.2.3 黄原胶在溶液中的构象	165
5.3 黄原胶溶液的性质	167
5.3.1 黄原胶的水合和溶液的制备	167
5.3.2 黄原胶溶液的聚电解质行为	168
5.3.3 黄原胶溶液的流变学性质和触变性	168
5.3.4 黄原胶流变学性质的影响因素	171
5.3.5 黄原胶溶液的液晶行为	174
5.3.6 在多孔介质中的吸附	175
5.3.7 黄原胶的凝胶化	175
5.4 黄原胶的改性	176
5.4.1 黄原胶的复配改性	176
5.4.2 黄原胶的化学改性	181
5.5 黄原胶的应用	181
5.5.1 食品工业中的应用	182

5.5.2	石油工业中的应用	182
5.5.3	纺织印染工业中的应用	182
5.5.4	农业中的应用	183
5.5.5	医药工业中的应用	183
5.5.6	吞咽困难的饮食护理	183
5.5.7	牙膏工业及其他领域的应用	184
5.6	结语	185
	参考文献	185

第6章 果胶

189

6.1	引言	190
6.2	果胶的生物功能性	190
6.3	果胶的来源和制备	191
6.4	果胶的分子结构和构象	192
6.4.1	分子结构	192
6.4.2	分子链的尺寸和构象	194
6.5	果胶的物化性质	196
6.6	果胶水分散体系的流变学性质	198
6.6.1	稀溶液性质	198
6.6.2	链间相互作用	200
6.6.3	溶液流动行为	201
6.7	果胶的凝胶特性	206
6.7.1	HM果胶和LM果胶的凝胶机理	206
6.7.2	凝胶强度的影响因素	208
6.8	果胶的改性	208
6.8.1	物理共混	209
6.8.2	化学改性	212
6.8.3	生物改性	213
6.9	果胶及其改性果胶的应用	213
6.9.1	食品领域中的应用	214
6.9.2	医药领域中的应用	215
6.9.3	水处理及其他领域中的应用	217
6.10	结语	217

参考文献	217
------	-----

第7章 魔芋葡甘聚糖

222

7.1 概述	223
7.2 魔芋葡甘聚糖的来源、结构和性能	224
7.2.1 魔芋精粉	224
7.2.2 魔芋葡甘聚糖的结构和组成	225
7.2.3 魔芋葡甘聚糖的分子参数	226
7.2.4 魔芋葡甘聚糖的结晶行为	229
7.3 魔芋葡甘聚糖的水分散液和水凝胶	230
7.3.1 魔芋葡甘聚糖的水分散液	230
7.3.2 魔芋葡甘聚糖水凝胶	232
7.4 魔芋葡甘聚糖的物理改性	239
7.5 魔芋葡甘聚糖的化学改性及其改性材料	241
7.5.1 魔芋葡甘聚糖的化学改性	241
7.5.2 魔芋葡甘聚糖改性材料	242
7.6 魔芋葡甘聚糖及其改性材料的应用	244
7.6.1 魔芋葡甘聚糖作为食品添加剂	244
7.6.2 魔芋葡甘聚糖的健康促进作用	245
7.6.3 魔芋葡甘聚糖改性材料的应用	246
参考文献	246

第8章 阿拉伯胶

251

8.1 引言	252
8.2 阿拉伯胶的来源	252
8.3 阿拉伯胶的生产与加工	254
8.4 阿拉伯胶的组成、结构及性质	255
8.4.1 组成和化学结构	255
8.4.2 物理性质和溶液行为	260
8.4.3 乳化性能	264
8.5 阿拉伯胶的物理改性和化学改性	265

8.5.1 “熟化”处理对阿拉伯胶乳化性能的影响	265
8.5.2 阿拉伯胶静电复合物对阿拉伯胶乳化性能的影响	268
8.5.3 阿拉伯胶的化学改性	269
8.6 阿拉伯胶的应用	270
8.6.1 阿拉伯胶在食品中的应用	270
8.6.2 阿拉伯胶的健康作用	272
8.6.3 阿拉伯胶在医药工业中的应用	274
8.6.4 阿拉伯胶在材料科学中的应用	275
8.6.5 阿拉伯胶在其他工业中的应用	277
8.7 结语	278
参考文献	278

第9章 海藻酸盐

282

9.1 引言	283
9.2 来源和制备	284
9.3 海藻酸盐的分子组成和分子构象	285
9.3.1 海藻酸盐的化学结构和分子链中的糖单元序列	285
9.3.2 海藻酸盐的分子参数和构象	286
9.4 海藻酸盐的物化性质	286
9.4.1 海藻酸盐与金属离子的结合	286
9.4.2 海藻酸盐的溶解性	287
9.4.3 海藻酸盐的溶液性质	288
9.5 海藻酸的凝胶化	288
9.5.1 海藻酸凝胶	288
9.5.2 钙离子型海藻酸凝胶	289
9.6 海藻酸盐的化学改性	292
9.6.1 对羟基的化学修饰	292
9.6.2 对羧基的化学改性	295
9.7 海藻酸盐及基于海藻酸盐凝胶材料的应用	296
9.7.1 食品工业中的应用	297
9.7.2 生物医药领域的应用	297
9.8 展望	301
参考文献	302