

霍书浩 庞 可 郑学晶 主编

生物高分子材料 及应用

SHENGWU GAOFENZI
CAILIAO JI YINGYONG



化学工业出版社

霍书浩 庞 可 郑学晶 主编

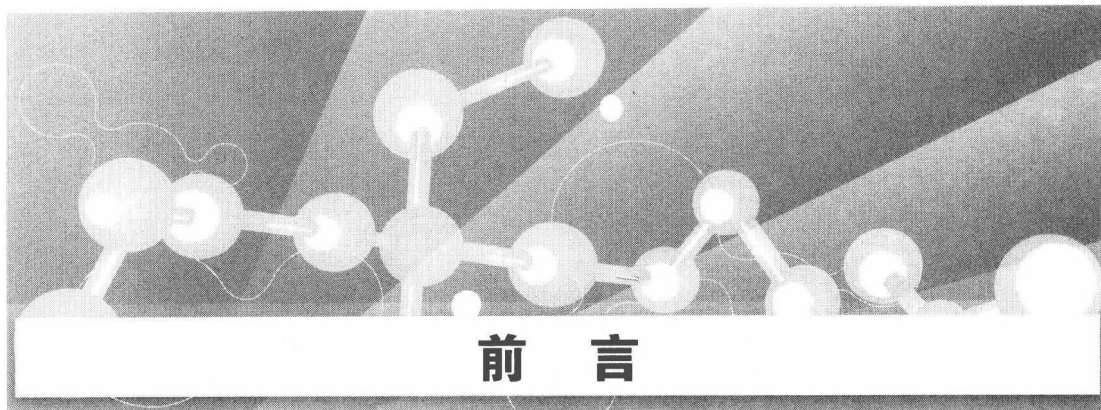
生物高分子材料 及应用

SHENGWU GAOFENZI
CAILIAO JI YINGYONG



化学工业出版社

· 北京 ·



前言

石化资源的日渐枯竭以及人类生存对经济可持续发展的要求，促使生物高分子重新成为当今新材料研究的热点。生物高分子在性能和环保上具有合成高分子无可替代的优势，决定了它必将得到更大的发展。在 21 世纪，生物高分子材料将在人类的日常生活、医药、农业、工业等各个领域被广泛地应用。

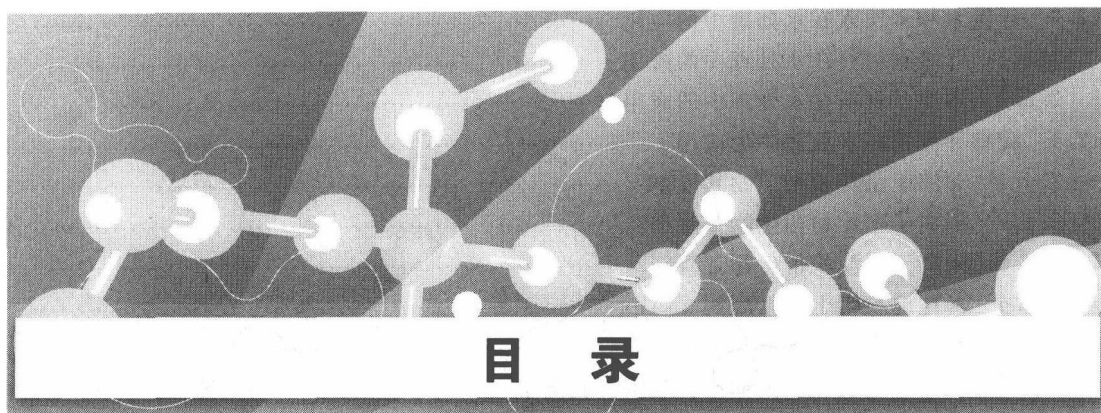
在研究了大量国内外相关资料的基础上，本书详细介绍了几种重要的生物高分子材料及其应用，领域涵盖水处理、生物医用、纺织工业、造纸工业、轻工技术和日化、食品工业，并描述了生物高分子在先进功能材料中的应用前景。本书理论与应用并重，广度与深度相结合，可为对生物高分子领域感兴趣的教师、学生、研究人员和科技工作者提供帮助和启示。

本书由霍书浩（河南省电力勘测设计院）、庞可（河南省电力勘测设计院）和郑学晶（郑州大学）主编，参加编写的有汤克勇（郑州大学）、曹艳霞（郑州大学）和刘捷（郑州大学）。一些研究生和本科生同学积极热情地参与了书稿的校对和完善工作，在此表示衷心感谢。感谢国家自然科学基金委的支持。另外，对所有支持和关心本书编写和出版的人员表示深深的谢意。

写作本身就是学习，这是我们在编写本书过程中的体会。生物高分子材料涉及的领域如此之多，而每一位研究者可能亲身涉足其中有限的方面，为此，我们必须花大量的时间去学习有关的知识。受编者相关知识水平所限，书中内容与行文方面若有欠妥之处，敬请读者不吝赐教。

编者

2011. 9



第 1 章 生物高分子材料简介	1
1.1 纤维素和木质素	1
1.1.1 纤维素和木质素的来源与结构	1
1.1.2 细菌纤维素	3
1.1.3 纤维素的改性	3
1.1.4 木质素的改性	7
1.2 淀粉和糊精	8
1.2.1 淀粉和糊精的来源与结构	8
1.2.2 淀粉的改性	10
1.2.3 糊精的改性	18
1.3 甲壳素和壳聚糖	18
1.3.1 甲壳素和壳聚糖的来源与结构	18
1.3.2 甲壳素和壳聚糖的改性	18
1.4 胶原和明胶	20
1.4.1 胶原和明胶的来源与结构	20
1.4.2 胶原和明胶的改性	21
1.5 蚕丝和蛛丝	23
1.5.1 蚕丝和蛛丝的来源与结构	23
1.5.2 蚕丝和蛛丝的改性	24
1.6 海藻酸盐	25
1.6.1 海藻酸盐的来源与结构	25
1.6.2 海藻酸盐的改性	26
参考文献	28
 第 2 章 生物高分子材料在水处理领域中的应用	 31
2.1 水处理的重要性	31
2.2 高分子材料在水处理中的应用形式	33
2.2.1 絮凝剂	33
2.2.2 膜分离技术	35

2.3 纤维素和木质素在水处理中的应用	36
2.3.1 纤维素材料在水处理中的应用	36
2.3.2 木质素材料在水处理中的应用	38
2.4 淀粉和糊精在水处理中的应用	39
2.4.1 非离子型淀粉衍生物絮凝剂	39
2.4.2 阴离子型淀粉衍生物絮凝剂	41
2.4.3 阳离子型淀粉衍生物絮凝剂	42
2.4.4 两性淀粉衍生物絮凝剂	43
2.5 甲壳素和壳聚糖在水处理中的应用	43
2.5.1 利用甲壳素和壳聚糖材料吸附金属离子	44
2.5.2 甲壳素和壳聚糖材料在食品工业废水处理中的应用	46
2.5.3 甲壳素和壳聚糖在处理印染废水方面的应用	47
2.5.4 甲壳素和壳聚糖在造纸废水处理方面的应用	49
2.5.5 甲壳素和壳聚糖材料在含酚废水处理中的应用	50
2.5.6 甲壳素和壳聚糖用作污泥调理剂	51
2.5.7 甲壳素和壳聚糖在城市生活污水处理方面的应用	51
2.5.8 甲壳素和壳聚糖在饮用水处理中的应用	52
2.6 胶原和明胶在水处理中的应用	53
2.6.1 胶原材料对废水中 Cr(VI) 的吸附	56
2.6.2 胶原材料对水溶液中铅和汞的吸附	56
2.6.3 胶原材料对废水中磷的去除	57
2.6.4 胶原材料对水体中染料的吸附	57
2.6.5 胶原材料对水体中钼和砷的吸附	58
2.6.6 胶原材料对水体中放射元素 UO_2^{2+} 的吸附	59
2.6.7 胶原材料对水体中痕量重金属离子的富集与测定	59
参考文献	59

第3章 生物高分子材料在生物医用领域中的应用	63
3.1 生物医用材料简介	63
3.1.1 药物缓释剂简介	64
3.1.2 医用敷料简介	65
3.1.3 人工皮肤	67
3.1.4 组织工程支架	67
3.2 纤维素材料在生物医用领域的应用	68
3.2.1 纤维素材料在药物可控释放中的应用	68
3.2.2 纤维素材料在组织工程中的应用	69
3.2.3 纤维素材料在医用敷料中的应用	71
3.3 淀粉材料在生物医用领域的应用	72
3.3.1 淀粉材料用作片剂辅料	72
3.3.2 淀粉材料用作血浆代用品	74

3.3.3 淀粉微球用作药物载体	74
3.3.4 淀粉材料用作组织工程材料	75
3.4 甲壳素和壳聚糖材料在生物医用领域的应用	75
3.4.1 甲壳素和壳聚糖用于可吸收手术缝合线	76
3.4.2 甲壳素和壳聚糖用于固定化酶载体	77
3.4.3 甲壳素和壳聚糖用于药物控释载体	78
3.4.4 甲壳素和壳聚糖材料用于医用敷料及人工皮肤	79
3.4.5 甲壳素和壳聚糖用于人工泪液	80
3.4.6 甲壳素和壳聚糖用于组织工程材料	80
3.5 胶原和明胶在生物医用领域的应用	81
3.5.1 胶原及明胶用作医用海绵及敷料	81
3.5.2 胶原及明胶用作人工皮肤	83
3.5.3 胶原及明胶用作骨组织工程支架材料	84
3.5.4 胶原基手术缝合线	85
3.5.5 胶原与明胶药物载体	86
3.6 蚕丝在生物医用领域的应用	88
3.6.1 蚕丝材料用作医用材料	88
3.6.2 蚕丝材料用作护肤药品	89
3.6.3 蚕丝材料在生物技术中的应用	90
3.7 海藻酸盐在生物医用领域中的应用	91
3.7.1 海藻酸盐作为药物控释载体	91
3.7.2 海藻酸盐在组织工程化软骨中的应用	92
参考文献	92

第4章 生物高分子材料在纺织工业中的应用	96
4.1 纤维素在纺织工业中的应用	96
4.1.1 传统纤维素再生纤维	96
4.1.2 新型纤维素再生纤维	97
4.1.3 纤维素超细纤维	98
4.1.4 新型天然植物纤维的开发与改性	99
4.1.5 纤维素在非织造布领域的应用	101
4.1.6 纤维素醚在纺织领域的应用	102
4.2 蚕丝在纺织工业中的应用	104
4.2.1 蚕丝应用于服装的优点	104
4.2.2 蚕丝蛋白纤维的改性	104
4.2.3 用蚕丝蛋白改性合成服装材料	105
4.2.4 功能性丝织物	106
4.3 淀粉在纺织工业中的应用	106
4.3.1 淀粉材料在上浆中的应用	106
4.3.2 淀粉材料在印花染色中的应用	107

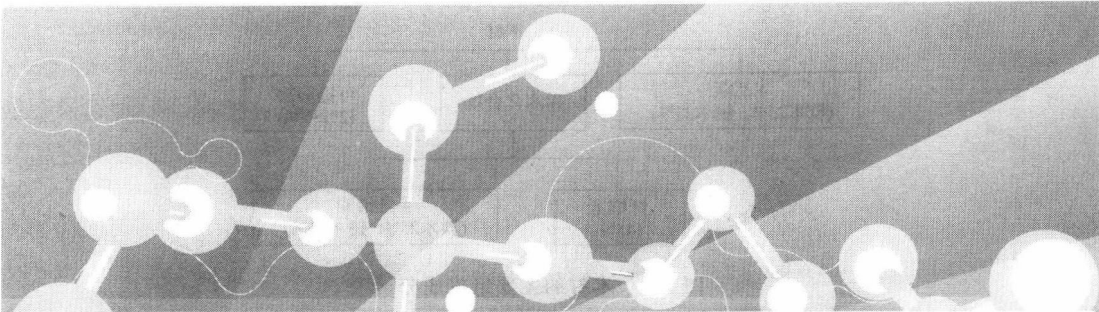
4.3.3	用淀粉材料改善织物手感	107
4.4	胶原和明胶在纺织工业中的应用	108
4.4.1	胶原蛋白对桑蚕丝结构与性能的改性研究	108
4.4.2	胶原蛋白对棉纤维结构与性能的改性研究	109
4.4.3	胶原蛋白与合成纤维的共混改性研究	109
4.4.4	胶原蛋白和明胶与丝素、壳聚糖静电纺丝制备共混纳米复合纤维	110
参考文献		111
第5章	生物高分子材料在造纸工业中的应用	113
5.1	纤维素在造纸工业的应用	113
5.1.1	植物纤维素在造纸中的应用	113
5.1.2	纤维素醚在造纸工业中的应用	116
5.1.3	细菌纤维素在造纸工业中的应用	119
5.2	淀粉材料在造纸工业中的应用	121
5.2.1	淀粉材料在造纸工业中的应用	121
5.2.2	淀粉材料在造纸工业中的使用方法	122
5.2.3	改性淀粉较天然淀粉在造纸中的优势	123
5.3	甲壳素和壳聚糖在造纸工业中的应用	124
5.3.1	甲壳素和壳聚糖用作造纸施胶剂	124
5.3.2	甲壳素和壳聚糖用作纸张增强剂	124
5.3.3	甲壳素和壳聚糖用作助留助滤剂	126
5.3.4	甲壳素和壳聚糖用作纸张表面改性剂	126
5.3.5	甲壳素和壳聚糖用作纸张整理剂	126
5.3.6	甲壳素和壳聚糖用作特种纸	126
5.4	胶原和明胶在造纸工业中的应用	127
5.4.1	胶原纤维的复合抄纸	127
5.4.2	胶原和明胶用作造纸化学品	128
5.5	蚕丝蛋白在造纸工业中的应用	129
参考文献		129
第6章	生物高分子材料在日化等领域的应用	131
6.1	在新能源领域的应用	131
6.1.1	基于植物的生物质燃料的发展现状与意义	131
6.1.2	从纤维素制备生物燃料乙醇	132
6.1.3	生物柴油的制备	133
6.2	在制糖工业中的应用	134
6.2.1	淀粉制糖	134
6.2.2	纤维素制糖	136
6.3	在日化产品中的应用	136
6.4	在美容化妆品中的应用	137

6.4.1 淀粉在美容化妆品中的应用	137
6.4.2 甲壳素和壳聚糖在美容化妆品中的应用	138
6.4.3 胶原和明胶在美容及化妆品中的应用	138
6.4.4 蚕丝蛋白在化妆品领域的应用	140
6.5 在表面活性剂中的应用	142
6.5.1 淀粉基表面活性剂	142
6.5.2 纤维素基表面活性剂	144
6.5.3 甲壳素、壳聚糖类表面活性剂	145
参考文献	146

第7章 生物高分子材料在食品工业的应用..... 148

7.1 纤维素在食品工业的应用	148
7.1.1 纤维素作为膳食纤维	148
7.1.2 纤维素作为食品添加剂使用	149
7.2 淀粉在食品工业中的应用	151
7.2.1 淀粉在面制品中的应用	151
7.2.2 淀粉在焙烤食品中的应用	152
7.2.3 淀粉在甜品中的应用	152
7.2.4 淀粉在饮料中的应用	152
7.2.5 淀粉在调味品和馅料中的应用	153
7.2.6 淀粉在糖果中的应用	154
7.2.7 淀粉在肉制品中的应用	154
7.2.8 可食性淀粉包装材料	154
7.3 糊精在食品中的应用	155
7.3.1 麦芽糊精在食品中的应用	155
7.3.2 环糊精在食品中的应用	155
7.4 甲壳素和壳聚糖在食品工业中的应用	157
7.4.1 甲壳素和壳聚糖在果蔬保鲜中的应用	157
7.4.2 甲壳素和壳聚糖在肉制品保鲜中的应用	158
7.4.3 甲壳素和壳聚糖在其他食品中的保鲜应用	159
7.4.4 甲壳素和壳聚糖用作液体食品澄清剂	159
7.4.5 甲壳素和壳聚糖在保健食品中的应用	160
7.4.6 甲壳素和壳聚糖用作可食性包装	161
7.5 胶原和明胶在食品工业中的应用	161
7.5.1 胶原和明胶在食品工业中的应用优势	161
7.5.2 胶原和明胶在食品添加剂中的应用	162
7.5.3 胶原和明胶在食品包装材料中的应用	162
7.6 蚕丝蛋白在食品工业中的应用	163
7.6.1 蚕丝蛋白作为保健食品添加剂	163
7.6.2 蚕丝蛋白作为食品添加剂	166

7.6.3 功能性食品或饮料	168
7.7 海藻酸盐在食品工业中的应用	169
参考文献	169
第8章 生物高分子在先进功能材料中的应用	172
8.1 高吸水性树脂	172
8.1.1 淀粉类高吸水性树脂	173
8.1.2 纤维素类高吸水性树脂	174
8.1.3 海藻酸盐类高吸水性树脂	174
8.1.4 甲壳素和壳聚糖类高吸水性树脂	175
8.1.5 蛋白质类和聚氨基酸类高吸水性树脂	175
8.2 生物高分子水凝胶	176
8.2.1 智能水凝胶	176
8.2.2 多孔水凝胶	178
8.3 导电性功能材料	179
8.4 光催化活性功能高分子材料	180
8.5 生物高分子磁性复合材料	180
8.6 环境友好催化材料	181
8.7 高性能含能黏合剂	182
参考文献	183



第1章 生物高分子材料简介

高分子是由碳、氢、氧、硅、硫等元素组成的分子量足够高并由共价键连接的一类有机化合物。常用高分子材料的相对分子质量在几千到几百万之间。生物高分子 (biopolymer) 一般是指自然界生物体内存在的高分子有机化合物。生物高分子及其衍生物是一类重要的生命物质,协助生命体实现着许多重要的生理功能。这些天然生物高分子材料具有优良的性能,废弃物可以被微生物降解,参加自然界生态大循环,是优良的低碳材料。同时,生物界奇妙的遗传技术将材料的特性一代一代地传递下去。

生物高分子种类繁多、性能优异,为人类的生活、生产的各个方面提供各种保障。例如,人体自身就是由多种高分子、无机物和小分子物质组成的复杂体系。按照生物高分子的结构,可将其分为8类^[1]:核酸,如核糖核酸和脱氧核糖核酸;聚酰胺,如蛋白质和聚氨基酸;多糖,如淀粉、纤维素、甲壳素、透明质酸和果胶等;脂肪族聚酯,如聚羟基烷酸酯等;聚硫酯;无机聚酯,聚磷酸酯;类聚异戊二烯,如天然橡胶或古塔波胶;聚酚,如木质素和腐殖酸。

生物高分子材料具有许多优异的特性,如来源广泛,可再生,种类多样,环境友好,性能优异,具有生物活性,易于改性等。深入认识生物高分子材料的结构,掌握生物高分子材料的改性方法,拓展其应用领域,是一项重要的研究工作,符合可持续发展的需要,对推动低碳经济的发展、缓解环境压力和能源危机将起到重要的作用。

本章介绍几种重要生物高分子材料的来源、分类、结构及改性方法。

1.1 纤维素和木质素

1.1.1 纤维素和木质素的来源与结构

纤维素和木质素主要来源于植物。纤维素和木质素是木材的主要组成成分,如图1.1所示。

纤维素 (cellulose) 是地球上存在量最大的一类有机资源,从其来源可分为植物纤维素、海藻纤维素和细菌纤维素,纤维素还可由化学方法人工合成。工业中应用最多的是植物纤维素。纤维素的分子组成为 $(C_6H_{10}O_5)_n$,是由许多葡萄糖分子通过 β -1,4 糖苷键连接而成的多糖,其分子结构式如图1.2所示。含1500~5000个葡萄糖单元或更多,相对分子质量为25000~1000000或更高。

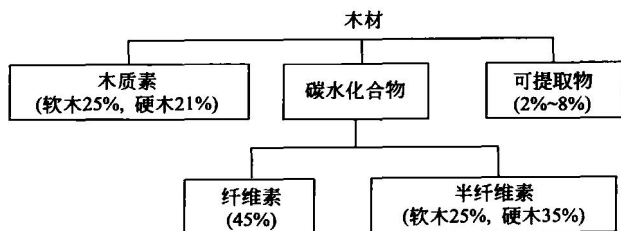


图 1.1 木材的主要组成成分

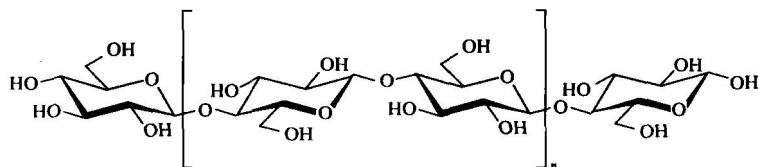


图 1.2 纤维素的分子结构式

纤维素大分子为无支链的线型分子，呈绳索状长链排列，每束由 100~200 条彼此平行的纤维素大分子链聚集在一起，形成直径约 10~30nm 的微纤维（microfibril）。若干根微纤维聚集成束，形成纤维束（fibril）。纤维素具有天然的多级结构，如图 1.3 所示。

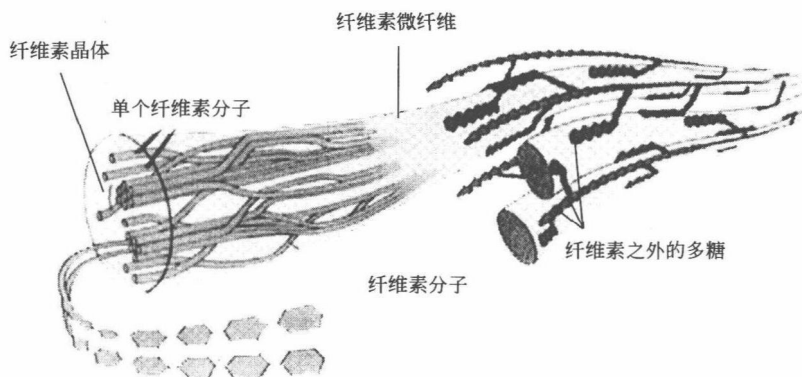


图 1.3 纤维素的超分子结构

木质素（lignin）是植物细胞中一类复杂的芳香聚合物，是针叶树类、阔叶树类的草类植物的基本化学组成之一。作为一种多聚体，木质素的化学结构十分复杂。木质素的单体主要有 3 种：香豆醇（*p*-coumaryl alcohol）、松柏醇（coniferyl alcohol）和芥子醇（sinapyl alcohol），分别聚合成 3 种不同的木质素：对羟苯基木质素（*p*-hydroxyphenyl lignin, H 型木质素），愈创木基木质素（guaiacyl lignin, G 型木质素）和紫丁香木基木质素（syringyl lignin, S 型木质素）。这些单元的结构如图 1.4 所示。

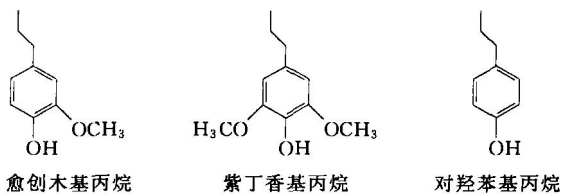


图 1.4 木质素的基本结构

在地球上，除菌类和苔藓外，一切植物都含有木质素。H 型木质素主要存在于禾本科植物中，S 型主要存在于被子植物中，G 型则广布于裸子植物和被子植物中^[2]。

作为木材水解工业和造纸工业的副产物,木质素一直得不到充分利用,成为环境污染物。特别是造纸工业,其废水排放量占全国工业废水总量的10%以上,其中以黑液对环境危害最大。造纸黑液中除了含有碱以外,大约含有50%的木质素。充分开发利用木质素,可使黑液得到有效治理,并带来可观的经济效益。

1.1.2 细菌纤维素

细菌纤维素(bacterial cellulose, BC)是一种天然的生物高聚物,具有生物活性、生物可降解性、生物适应性,具有高结晶度、高持水性、超细纳米纤维网络、高抗张强度和弹性模量等许多独特的物理、化学和力学性能。

① 高结晶度和高化学纯度。不含半纤维素、木质素和其他细胞壁成分,以100%纤维素的形式存在,提纯过程简单。

② 高持水性。其内部有很多“孔道”,有良好的透气、透水性能,能吸收60~700倍于其干重的水分,并具有高湿强度。

③ 高抗张强度和弹性模量。细菌纤维素经洗涤、干燥后,杨氏模量可达10MPa,经热压处理后,杨氏模量可达30MPa,比有机合成纤维的强度高4倍。

④ 极佳的形状维持能力和抗撕力。细菌纤维素膜的抗撕能力比聚乙烯膜和聚氯乙烯膜要强5倍。

⑤ 较高的生物适应性和良好的生物可降解性。最终降解成单糖等小分子物质。

⑥ 生物合成时性能和形状的可调控性。通过调节培养条件,可得到化学性质有差异的细菌纤维素。

细菌纤维素由于具有独特的生物亲和性、生物相容性、生物可降解性、生物适应性、高持水性和结晶度、良好的纳米纤维网络、高张力和强度以及良好的机械韧性,被广泛地应用于食品、化工、造纸、医药及组织工程等领域,是国际生物医用材料研究的热点之一。

1.1.3 纤维素的改性

纤维素可以通过改性获得具有特殊性能的纤维素衍生物。纤维素改性产品主要指纤维素分子链中的羟基基团被部分或全部酯化或醚化反应后的生成物,主要包括纤维素醚和纤维素酯类,也包括酯醚混合衍生物。经过改性后的纤维素,其功能的多样性和应用的广泛性都得到了很大提高,并且纤维素功能材料所具有的环境协调性,使其成为目前材料研究中最活跃领域之一。纤维素衍生物是指纤维素的羟基基团部分或全部被酯化或醚化而形成的一系列化合物,主要可分为纤维素酯和纤维素醚两类。

纤维素分子链中由于含有大量的氢键,使纤维素分子结构紧密,结晶度较高。大多数反应试剂只能渗透到纤维素的无定形区,而不能进入紧密的晶区。由于结晶区和非结晶区(无定形区)共存的复杂形态结构,以及分子内和分子间氢键的影响,纤维素很难溶于普通的溶剂,这就决定了纤维素多数的化学反应都是在多相介质中进行的,难以进行均匀的化学改性。此外,纤维素链中葡萄糖基环上3个羟基的反应能力也不一样。为了克服多相反应的非均匀性和提高纤维素的反应性能,在进行反应之前,纤维素材料通常都经历溶胀或活化处理^[3,4]。

1.1.3.1 纤维素酯

纤维素酯类是指在酸催化作用下,纤维素分子链中的羟基与酸、酸酐、酰卤等发生酯化

反应的生成物。

纤维素酯类根据与其反应的酸的种类不同可分为无机酸酯和有机酸酯。纤维素无机酸酯是指纤维素分子链中的羟基与无机酸,如硝酸、硫酸、磷酸等进行酯化反应的生成物。其中最重要并已形成工业化生产的是硝酸纤维素酯和磺酸纤维素酯。纤维素有机酸酯是指纤维素分子链中的羟基与有机酸、酸酐或酰卤反应的生成物。主要有纤维素甲酸酯、乙酸酯、丙酸酯、丁酸酯、醋酸丁酸酯、高级脂肪酸酯、芳香酸酯和二元酸酯等。纤维素有机酸酯受到酯化剂(有机酸及其酸酐)来源的限制,有实用价值且已形成规模性工业生产的有醋酸纤维素、醋酸丙酸纤维素以及醋酸丁酸纤维素。

下面介绍纤维素无机酸酯和有机酸酯的典型代表,纤维素黄原酸酯和纤维素乙酸酯。

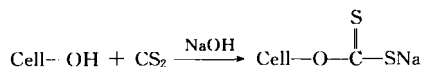
(1) 纤维素黄原酸酯。纤维素黄原酸酯用途广泛,是生产人造丝和玻璃纸的传统方法。

① 浸渍压榨。首先用碱对纤维素进行处理,一般,用20%左右的NaOH溶液在室温下浸渍纤维素,再用压榨机将过剩的碱压出。碱处理时纤维素发生润胀,生成碱纤维素。

② 粉碎。将碱纤维素置于粉碎机中粉碎,使碱化纤维素松散,有利于均匀吸氧,进行老化,调节碱纤维素的聚合度。

③ 老化。纤维素在空气中氧的作用下发生一定程度的降解,调整碱纤维素的聚合度。

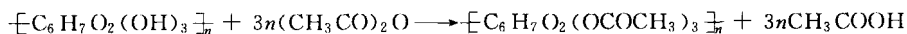
④ 黄原酸化。将碱纤维素与CS₂进行反应:



⑤ 溶解。纤维素黄原酸酯溶解于碱液中,变成黏胶液,通常用于制造黏胶纤维的黏液含8%~9%纤维素黄原酸酯与6%~7%NaOH,溶解时温度常在0~10℃。

⑥ 过滤、熟成、脱泡。制得的黏胶液要经过3~4道过滤,除去不溶性固体杂质。过滤后,黏胶液要经过静置,进行熟成,并抽真空使气泡溢出。

(2) 纤维素乙酸酯。用乙酸酐在催化剂的作用下在不同的稀释剂中可制备不同酯化度的纤维素乙酸酯。



反应中,乙酸酐须过量,否则酯化度将降低。乙酸化的催化剂一般使用H₂SO₄,用量约为纤维素量的5%~10%。稀释剂可分为两种:一种是使纤维素乙酸酯溶解的稀释剂,即溶剂,如冰醋酸、三氯甲烷、三氯乙烷等,使用这类稀释剂时,反应前期时为非均相反应,后期为均相反应;另一种是不使纤维素乙酸酯溶解的稀释剂,如苯、四氯化碳等,使用这类稀释剂时,酯化反应一直为非均相。

非均相法存在试剂用量大、流程长、反应难以控制和产物不均匀等缺点。近年来,纤维素的均相衍生化反应引起人们越来越多的重视。张军等人^[5]用离子液体1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐(AMIMCl)为介质,探讨了纤维素乙酸酯的制备,发现用其可一步合成出不同取代度的纤维素乙酸酯,并且能方便地控制产物的取代度,进一步的研究表明,通过选择乙酰化反应条件可改变产物中取代基的分布。其制备过程如下:将纤维素于70℃真空干燥2h,称取适量纤维素,加入装有计量离子液体的烧瓶中,于100℃油浴中加热搅拌,至完全溶解,配制成质量分数为5%纤维素的离子液体溶液。取一定量的纤维素溶液于试管中,用移液管加入计量的乙酰化试剂,用玻璃棒搅拌至混合均匀,然后移入已恒温的油浴中,在N₂气条

件下搅拌至预定反应时间,将反应物倾入过量的异丙醇中,沉淀出产物,抽滤并反复洗涤,将产物晾干后于80℃真空干燥。研究表明,通过均相反应制备纤维素衍生物时,一般其伯羟基(C6—OH)反应活性最高,而两个仲羟基(C2—OH, C3—OH)的反应活性相近。这表明在以离子液体为介质进行的一些化学反应中,表现出不同于一般有机溶剂的反应立体选择性和反应效率。

1.1.3.2 纤维素醚

纤维素醚是以天然纤维素(浆)为基本原料,经过碱化、醚化反应的产物,其羟基的氢被烃基取代。合成纤维素醚的反应与酯化作用类似,经由一个水合氢离子中间体,再与过量的醇反应生成醚。根据取代基种类、醚化程度、溶解性能以及有关应用性能等的区别,可将纤维素醚进行分类。按分子链取代基类型可分为单醚和混合醚两类,前者取代基只有一种,后者则有两种以上不同的取代基,可视为单醚的改性衍生物。

通常用取代度(degree of substitute, DS)来表示纤维素分子中平均每个葡萄糖残基上取代基的数量,即醚化反应程度。对于羟烷基纤维素,取代反应会从新的自由羟基上再开始醚化,其取代程度可由摩尔取代度(MS)进行量化。MS表示加在每个脱水葡萄糖单元上的醚化剂反应物的平均物质的量。一种典型的反应物是环氧乙烷,产物具有羟乙基取代基。理论上讲,MS值没有上限,如果已知每个葡萄糖环基上的取代度(DS),醚侧链的平均链长可由MS/DS得到。

纤维素醚的性质取决于取代基的种类、数量和分布。将纤维素进行醚化后,与纤维素相比,纤维素醚的很多性质发生了改变,如溶解性能、熔融性质、可降解性能等都会发生变化。由于分子链中引入了取代基团,纤维素分子内与分子间的部分氢键被破坏,分子间距离扩大,使纤维素醚能够溶解在水或溶剂中,这极大地扩大了纤维素的应用。表1.1列出一些醚化基团。

表 1.1 纤维素醚的取代基团^[6]

缩 写	基 团	结 构	离子活性	工业化产品缩写
CM 或 SCM	羧甲基钠盐	$-\text{CH}_2-\text{COO}^-\text{Na}^+$	阴离子型	CMC、CMHEC(CM-MC)
M	甲基	$-\text{CH}_3$	非离子型	MC、HEMC、HPMC(HBMC、CMMC、EMC)
E	乙基	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	非离子型	EC、EHEC(EMC)
HE	2-羟乙基	$\text{-(CH}_2-\text{CH}_2-\text{O)}_n$	非离子型	HEC、HEMC、CM-HEC、EHEC(HEHPC)
HP	2-羟丙基	$\text{-(CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O)}_n$	非离子型	HPC、HPMC(HEH-PC)
HB	2-羟丁基	$\text{-(CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{O)}_n$	非离子型	HBMC
TMAHP	2-羟基-3-(N, N-三甲铵)丙基	$\text{-(CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-)$	阳离子型	TMAHPC
AE	2-氨基乙基	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	非离子型	AEC
DEAE	2-(N, N-二乙铵)乙基	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	非离子型	DEAEC
B	苯甲基	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	非离子型	BC
CNE	2-氰乙基	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	非离子型	CNEC
CE	2-羧乙基钠	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-\text{Na}^+$	阴离子型	CEC
SE	2-磺乙基钠	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$	阴离子型	SEC
PM	磷酸甲基单钠	$-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}^-\text{Na}^+$	阴离子型	PMC

纤维素醚的种类很多,按不同的方法可有不同的分类。一般可根据取代基种类、醚化程度、溶解性能以及有关应用性能进行分类。表 1.2 所示为纤维素醚的分类及主要的纤维素醚品种。按照分子链上取代基的种类,可分为单一醚和混合醚。前者的取代基只有一种,后者有两种或两种以上的不同取代基。如甲基纤维素为单一醚,羟丙基甲基纤维素为混合醚。按照溶解性能,可将纤维素醚分为两类:水溶性纤维素醚和非水溶性纤维素醚。对于水溶性纤维素醚,按取代基的电离性质可分为离子型和非离子型两类。水溶性离子型纤维素醚指的是溶解于水能电离的纤维素醚,主要由羧甲基纤维素和磺酸乙基纤维素醚;水溶性非离子型纤维素醚主要由烷基醚和羟烷基醚两大系列品种组成,最重要的是甲基纤维素和羟乙基纤维素。

表 1.2 纤维素醚的分类及主要的纤维素醚品种^[6]

分 类		纤维素醚	取 代 基	缩写符号
取代基种类	单一醚	烷基醚	甲基纤维素 乙基纤维素	MC EC
		羟烷基醚	羟乙基纤维素 羟丙基纤维素	HEC HPC
		其他	羧甲基纤维素 磺乙基纤维素	CMC CEC
		混合醚	乙基羟乙基纤维素 羟乙基甲基纤维素 羟乙基羧甲基纤维素 羟丙基羧甲基纤维素	EHEC HEMC HECMC HPCMC
	电离性	离子型 非离子型 混合型	CMC MC,CMC,HEC,HPC 等 HPCMC,HECMC 等	
溶解度	水溶性	MC,CMC,HEC,HPC 等		
	非水溶性	EC,CEC 等		

其中,重要的纤维素醚有羧甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟乙基羧甲基纤维素、羟丙基羧甲基纤维素、乙基羟乙基纤维素等。

纤维素醚的常规制备流程如图 1.5 所示。



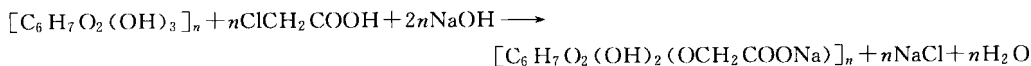
图 1.5 纤维素醚的常规制备流程

将纤维素粉碎后,传统的工艺是将纤维素浸泡在 NaOH 溶液中,使纤维素溶胀、活化。再经过卷轴挤压得到所要求的碱/水含量。为了得到较均匀的取代,用于醚化的碱化纤维素体系的碱含量是 1mol 脱水葡萄糖至少要 0.8mol 的 NaOH。体系中的水含量要求为: 1mol 脱水葡萄糖单元大概需要 5~20mol 水以使得活化的碱纤维素充分溶胀,并具有一定的可及度。醚化反应是以低碳氯化烷或环氧化物为醚化剂,反应温度为 50~120℃。由于纤维素溶解性能差,常采用非均相的淤浆工艺进行生产,在惰性有机溶剂中进行。醚化反应结束,待淤浆冷却后,对体系多余的碱用酸进行中和,一般使用盐酸、草酸、硝酸或乙酸。在后处理中,油溶性或热凝胶水溶性纤维素醚通过热水洗涤、提纯。对于水溶性的纤维素醚,要用醇(酮)水混合有机溶剂进行分级萃取。经过离心或过滤分离,产物在水或溶剂中进行分离提纯。对剩余溶剂加以回收利用。对纤维素醚产物进行干燥后,在适当的条件下粉碎、筛分,

得到粒状或粉状产品。

下面介绍纤维素醚中最为重要的羧甲基纤维素 (CMC), 是最早工业化生产并获得广泛用途的水溶性纤维素醚产品。羧甲基纤维素属于离子型纤维素醚, 常见的应用形式有羧甲基纤维素及其盐, 如羧甲基纤维素钠 (Na-CMC)。

羧甲基纤维素由碱化纤维素通过与醚化剂氯乙酸作用生成, 涉及的主要化学反应有纤维素的碱化和醚化, 如下:



可用水媒法或溶媒法制备羧甲基纤维素。水媒法是以水为反应介质, 将碱化纤维素与醚化剂在存在游离碱和水的条件下进行反应, 碱化与醚化过程中体系不存在醇等有机溶剂。溶媒法是以有机溶剂为反应介质, 在有机溶剂中进行碱化和醚化反应。与传统水媒法相比, 溶媒法可省去纤维素碱浸渍、压榨、粉碎、老化等工序, 缩短生产周期。但溶媒法需使用大量有机溶剂, 增加了有机溶剂的分离、回收工艺, 成本较高。

用非均相法制备的纤维素醚结构不均匀, 醚基团的位置、数量以及产物纯度都是有差异的。目前的研究热点之一是用均相法生产纤维素醚。将纤维素溶解在非衍生化溶剂中, 使醚化反应在均相体系中进行, 可得到性能更优越的产品^[7,8]。

1.1.4 木质素的改性

木质素分子中具有芳香基、酚羟基、醇羟基、羰基、羧基等多种活性基团, 其改性研究备受关注^[9]。通过对木质素的磺化、硫化、氧化、接枝共聚、缩合、交联等改性可极大地提高木质素的应用性能, 拓展其应用领域。

根据反应机理, 可将木质素的聚合改性分为两类: 木质素在非酚羟基位置或游离酚羟基可与多个官能团化合物发生缩合反应。例如, 在碱催化下, 木质素与甲醛产生缩合反应, 生成木质素酚醛树脂。在一定条件下, 木质素还能与苯酚缩合, 生成木质素-苯酚缩合物。

磺化改性木质素的大多产品来源为改性亚硫酸盐法造纸制浆废液和碱法造纸制浆黑液。与碱法造纸制浆黑液的木质素产物相比, 亚硫酸盐法造纸制浆废液改性后的产品其水溶性、分散性、表面活性等较好。亚硫酸盐法造纸制浆废液的磺化改性一般采用的是高温磺化法, 即将木质素与 Na_2SO_3 在 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 下进行反应, 使木质素侧链上引进磺酸基, 得到水溶性好的产品。

用稀硝酸可对木质素进行氧化改性。稀硝酸改性的活性氧化木质素能影响磷酸钙的溶解性, 用其能制得螯合锌肥和氯化木质素缓释肥料。氧化改性的工艺条件为硝酸质量分数 4%, 固液质量比 1:10, 在 50°C 恒温条件下振动反应 2h, 进一步冷却、过滤、干燥后得到红棕色固体。

木质素可与多种单体, 如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸、丙烯腈和苯乙烯等, 发生接枝反应。例如, 以硝酸铈盐为引发剂, 在少量 CaCl_2 的存在下, 木质素与丙烯酰胺可发生接枝共聚反应, 接枝改性后木质素的吸附性能大大提高, 可以用作水处理剂。采用 H_2O_2 为引发剂, 木质素磺酸盐与马来酸和丙烯酰胺进行三元共聚, 其产品具有良好的降黏性能和抗温性能, 同时具有一定的抗盐、抗钙性能。

1.2 淀粉和糊精

1.2.1 淀粉和糊精的来源与结构

淀粉 (starch) 是绿色植物进行光合作用的产物, 是碳水化合物主要储存形式。淀粉的来源十分广泛。淀粉以微小的、不溶于冷水的颗粒存在于植物的种子、块茎、根、果实和叶子的细胞组织中。例如,

谷物种子: 玉米、小麦、大麦、燕麦、高粱等;

块茎: 马铃薯等;

根: 木薯、甜薯、山药等;

豆籽: 豌豆、蚕豆、绿豆、赤豆等;

果实: 苹果、香蕉、芒果、芭蕉、白果等;

叶子: 烟叶等。

此外, 一些细菌、藻类中也含有淀粉或糖元。

淀粉是由许多葡萄糖分子脱水聚合而成的一种高分子碳水化合物, 分子式可写为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。淀粉在酸作用下加热逐步水解生成糊精、麦芽糖或异麦芽糖, 最终水解为葡萄糖。淀粉是由两种高分子组成的, 分别由直链结构和支链结构的淀粉大分子构成, 称为直链淀粉和支链淀粉。直链淀粉是 D-葡萄糖残基通过 α -1,4 糖苷键连接成的一条长链。支链淀粉是由数千个 D-葡萄糖残基中一部分通过 α -1,4 糖苷键连接成的一条长链为主链, 再通过 α -1,6 糖苷键与由 20~25 个 D-葡萄糖残基构成的短链相连形成支链, 支链上每隔 6~7 个 D-葡萄糖残基形成分支、呈树状分支结构。主链、支链均呈螺旋状, 各自均为长短不一的小直链。直链淀粉与支链淀粉的分子结构式如图 1.6 所示。直链淀粉是一种线型聚合物, 其结构

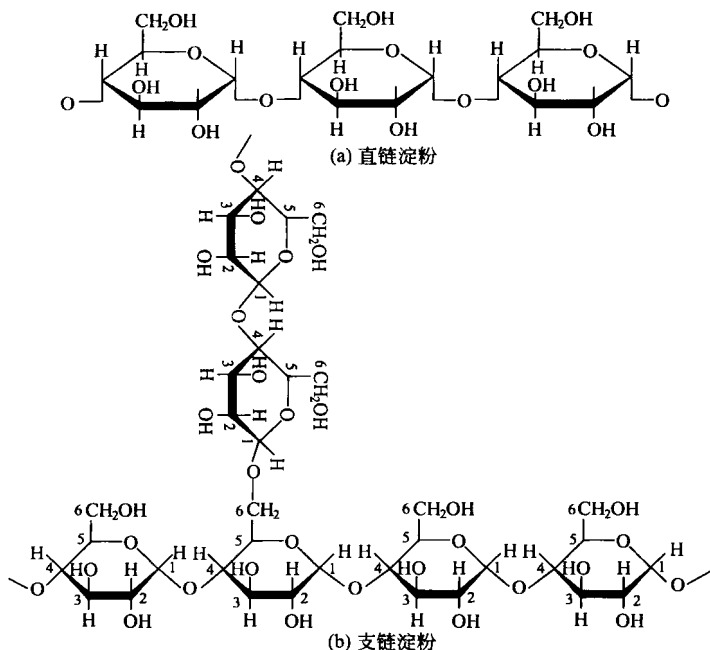


图 1.6 直链淀粉和支链淀粉的分子结构式