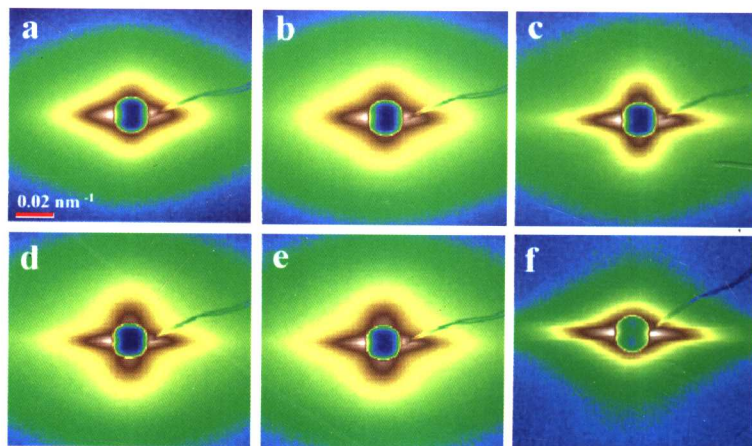


现代化学基础丛书 12

天然高分子科学与材料

Science and Materials in Natural Polymers

张俐娜 主编



内 容 简 介

本书较全面、系统地介绍了天然高分子的来源、结构(一级、二级和聚集态)、性能、功能及材料改性。主要内容包括天然高分子科学与材料领域的基本概念、理论、表征方法以及化学和物理改性途径。采用图文并茂的形式详细叙述了天然高分子及其改性物的化学结构、分子量及分布、链构象、结晶和取向、分子运动和力学松弛、力学性能、热性能、生物降解性、生物相容性、分离功能以及表征它们的先进技术,如光谱、波谱、色谱、电子显微技术、光散射、尺寸排除色谱、X射线衍射、动态力学热分析与差热分析等。全书共收录 1000 多篇参考文献,汇集了在天然高分子领域的国内外最新研究成果,具有内容丰富、新颖、简明易懂的特点。

本书是涉及高分子科学、生物学、农林学、医学和环境科学的交叉学科的专著,可供这些领域的学者、工程技术人员、研究生及企业管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

天然高分子科学与材料/张俐娜主编. —北京:科学出版社,2007

(现代化学基础丛书 12/朱清时主编)

ISBN 978-7-03-018757-4

I. 天… II. 张… III. 高分子材料-研究 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 037900 号

责任编辑:周巧龙 吴伶伶 / 责任校对:张小霞

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007 年 4 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2007 年 4 月第一次印刷 印张: 22 3/4

印数: 1—3 000 字数: 426 000

定价: 50.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

《现代化学基础丛书》编委会

主 编 朱清时

副主编 (以姓氏拼音为序)

江元生 林国强 佟振合 汪尔康

编 委 (以姓氏拼音为序)

包信和 陈凯先 冯守华 郭庆祥

韩布兴 黄乃正 黎乐民 吴新涛

习 复 杨芄原 赵新生 郑兰荪

卓仁禧

编写人员

主编 张俐娜

编委 许小娟 周金平 蔡 杰 彭湘红

马 睿 陶咏真 刘大刚 王晓华

马兆成 梁松苗 吕 昂 汪恽翔

刘石林 祁海松 陈晓宇

《现代化学基础丛书》序

如果把 1687 年牛顿发表“自然哲学的数学原理”的那一天作为近代科学的誕生日,仅 300 多年中,知识以正反馈效应快速增长;知识产生更多的知识,力量导致更大的力量。特别是 20 世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲,发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域,化学与人类的日常生活关系最为密切,对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成 DDT 开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料,把农业生产推到了前所未有的高度,以至人们把 20 世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活,使材料科学成为了 20 世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到,化学虽然创造了大量人类需要的新物质,但是在许多场合中却未有效地利用资源,而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在 21 世纪开始之时,化学正在两个方向上迅速发展:一是在 20 世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展;二是全方位的“绿色化”,即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变,既满足人们的需求,又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状,科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主,介绍这些学科领域目前发展的重点和热点,并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物,希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。

朱清时

2005 年 2 月

序 言

半个多世纪以来,高分子科学的迅速发展对人类作出了重大贡献。目前,全球每年生产约 2 亿 t 塑料供 60 亿人使用,并且对世界经济产生了巨大影响。今天,面对石油资源日益枯竭以及基于石油为原料的聚合物产品对环境污染日益严重的局面,高分子科学家有责任为开发新的原料资源以及环境友好材料作出不懈努力。

天然高分子来源于动物、植物和微生物,是取之不尽、用之不竭的可再生资源。不少天然高分子本身就是优良的纤维、涂料、黏合剂和弹性材料,而且它们具有多种结构和功能基,易于进行化学和物理修饰生成各式各样的新材料。早在古代,我国就已用木材(木质纤维素)作建筑材料,用糯米饭和蛋清混合物(淀粉/蛋白质)作为墙壁涂料和黏合剂,这样的建筑物坚固结实、经久耐用长达数百年。这些天然高分子埋在土壤中经微生物作用后可以完全生物降解,属环境友好材料。随着科学与技术的迅猛发展,我相信人类一定能够以可再生资源为原料研究和开发出性能更加优异的各种高分子新材料。我很高兴武汉大学长期从事天然高分子研究的教授和研究生们共同编写了《天然高分子科学与材料》一书。该书比较全面、系统地介绍了天然高分子的来源、结构、性能以及材料的改性和加工。我认为该书具有“新颖”、“内容丰富”和“简明易懂”的特点,有助于读者深入了解和认识天然高分子,从而有效地研究、开发和利用它们。我国是农业大国,动植物资源很丰富,然而从事天然高分子研究的队伍与先进国家相比还有相当差距。因此,我衷心希望高分子、生物、农林和材料领域更多的教授、学者、工程师、研究生及管理人员能参加到天然高分子材料的研究、开发和应用行列,共同促进人与自然的和谐,并推进社会的可持续发展。

中国科学院院士

王佛恩

前 言

目前,全球一年生产大约 2 亿 t 塑料供世界 60 亿人口使用。各种高分子产品的广泛应用已经对世界经济产生了巨大影响,在美国它们已占国内生产总值(GDP)的 4%,而且其产量将继续增加。然而,基于石油资源的合成高分子由于不能生物降解,其大量使用已对人类赖以生存的环境造成严重的“白色污染”。同时,预计 70 年后石油资源将逐渐枯竭,合成这些高分子产品又将面临原料短缺及价格上涨的威胁。天然高分子,如纤维素、淀粉、甲壳素、蛋白质、天然橡胶及各种多糖是地球上取之不尽、用之不竭的可再生资源,而且它们具有多种结构和功能基,易于化学和物理修饰,同时具有生物可降解性、生物相容性及安全性等特点。为此,世界发达国家都把眼光投向可再生资源——天然高分子的研究与开发。美国能源部(DOE)技术规划的目标是到 2020 年他们的基本化学材料中来源于可再生植物资源的材料要达到 10%,而到 2050 年则要进一步增加到 50%。开发和推广可再生资源产品不仅有利于保护生态环境,而且有利于发展新农作物和新化学技术以及促进农业增收和增加就业机会,为发展中国家带来较大经济效益。

为了更有效地研究、开发与利用天然高分子,必须深入了解和认识天然高分子的结构、性能和功能,同时也必须知道可以运用哪些高分子物理理论以及采用哪些仪器和方法有效地研究它们的结构、性能和功能。然而,国内目前尚缺少一部全面、系统介绍天然高分子基础知识以及天然高分子新材料、新理论和新方法等以及最新研究成果方面的书。为此,我受科学出版社邀请,专门组织我的科研组成员共同编写了本书。编写人员具体分工如下:张俐娜、吕昂负责第 1 章,蔡杰、刘大刚、马兆成、汪恽翔负责第 2 章,许小娟、陶咏真、陈晓宇负责第 3 章,张俐娜、彭湘红、马睿负责第 4 章,张俐娜、王晓华、梁松苗负责第 5 章,周金平、祁海松、刘石林负责第 6 章。同时,还有很多我的其他研究生也积极、热情地参加了编写工作,并为查阅资料和打印、校对付出了辛勤劳动。我特别感谢王佛松院士热情为本书作序。程镭时院士、杨弘远院士、杜予民教授、余龙教授、邵正中教授、陆君涛教授、袁直教授、章晓联教授、程巳雪教授、杨光教授、王念贵副教授、周道博士、张玫博士、曹晓东博士、陈续明博士等为本书提出了宝贵意见和建议,在此一并致谢。

本书将高分子科学与生物学、农林学、医学以及资源化学相结合,形成一本交叉学科的专著,主要介绍天然高分子的来源和提取分离,它们的一级、二级和聚集态结构,以及高分子物理和生物学领域的相关仪器、原理、理论和方法。尤其,本书列举了一些天然高分子及其改性材料的结构、性能、功能的基础研究及应用方面的

最新成果,收录的参考文献达到 1000 多篇,有利于正确引导读者从事天然高分子科学与材料的学习、科研以及应用开发。此外,本书的内容主要涉及可再生资源和生物可降解材料的基础知识,因此符合可持续发展战略和国家“十一五”科技规划目标。

张俐娜

目 录

《现代化学基础丛书》序

序言

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 天然高分子来源	1
1.2 天然高分子研究进展	8
1.3 天然高分子应用前景	24
参考文献	43
第 2 章 天然高分子的化学结构和物性	53
2.1 纤维素和木质素	53
2.2 淀粉	64
2.3 甲壳素和壳聚糖	70
2.4 动植物多糖	73
2.5 微生物多糖	77
2.6 天然橡胶	87
2.7 蛋白质和核酸	90
参考文献	103
第 3 章 天然高分子链构象和表征	110
3.1 高分子链构象	110
3.2 高分子溶液理论	117
3.3 天然高分子链构象表征方法	138
参考文献	167
第 4 章 天然高分子聚集态结构和表征方法	172
4.1 天然高分子聚集态结构	172
4.2 表征方法	196
参考文献	239
第 5 章 天然高分子材料的性能和功能	242
5.1 力学性能	242
5.2 热性能	249
5.3 生物降解性	265

5.4 生物相容性	273
5.5 膜分离功能	290
参考文献	302
第6章 天然高分子材料改性	306
6.1 化学修饰	306
6.2 物理改性	328
6.3 复合材料	337
参考文献	345

第 1 章 绪 论

1.1 天然高分子来源

石油资源的枯竭以及石油日益增长的价格及对环境的污染促进了生物质材料、可再生资源和能源的发展。今天,在 高分子领域一支完全脱离石油资源的天然高分子科学正在迅速兴起,而且对人类的生存、健康与发展将起重要作用。20 世纪 70 年代出现了可再生资源(renewable resources,RR)一词,它定义为“来源于动物、植物且用于工业上(包括能源、功能化应用和化学修饰)的产物,也包括非营养食物以及食品加工中的废弃物和副产物”^[1]。地球上光合作用合成植物生物质(纤维素、淀粉、蛋白质、多糖等),利用它们可生产燃料乙醇、生物柴油、生物降解性塑料等化工产品,而且它们可以被微生物降解成水和二氧化碳,从而形成生态良性循环,符合可持续发展的要求^[2]。这些自然界动物、植物以及微生物资源中的大分子一般称为天然高分子,包括纤维素、木质素、甲壳素、淀粉、蛋白质、多糖以及天然橡胶等,它们可能成为未来的主要化工原料。尤其是它们具有多种功能基团,可以通过化学、物理方法改性成为新材料,也可以通过化学、物理及生物技术降解成单体或齐聚物用作能源以及化工原料,因此将发展成一新兴工业^[4]。天然高分子材料科学是高分子科学、农林业、生命科学和材料科学的交叉学科和前沿领域。早在几年前,可再生资源的研究已被列为国际 24 个前沿领域之一,而且各国都已投入大量资金对它们进行研究与开发。美国能源部(DOE)预计到 2020 年,来自植物可再生资源的基本化学结构材料要达到 10%,而到 2050 年要达到 50%^[5]。地球上存在各种结构、形态和功能的天然高分子,它们是自然界赋予人类的宝贵资源和财富。本节主要介绍有机天然高分子的来源和种类。

1.1.1 植物

自然界植物分为四大类:藻类植物、苔藓植物、蕨类植物和种子植物。迄今为止,天然高分子用的原料多半属于种子植物。植物中的天然高分子主要有纤维素(cellulose)、木质素(lignin)、淀粉(starch)、蛋白质(protein)、天然橡胶(natural rubber)、生漆(lacquer)、果胶(pectin)、魔芋葡甘露聚糖(konjaku glucomannan, KGM)、木聚糖(xylan)、果阿胶(guar gum)、藻酸盐(alginate)和鹿角菜胶(carrageen)等^[3]。在绿叶中通过光合作用使 CO_2 、 H_2O 转变成葡萄糖等小分子碳水化合物(也称糖类),并输送到植物的各个器官如根、茎、种子中,然后在不同种类酶的

作用下生物合成纤维素、淀粉、多糖及各种天然大分子化合物。此外,由 C、H、O 和 N 生物合成氨基酸后可转化为蛋白质。因此,植物是生产天然高分子原料的绿色大工厂,是取之不尽、用之不竭的资源宝库。图 1.1 为自然界中光合作用产生天然高分子的几种植物。

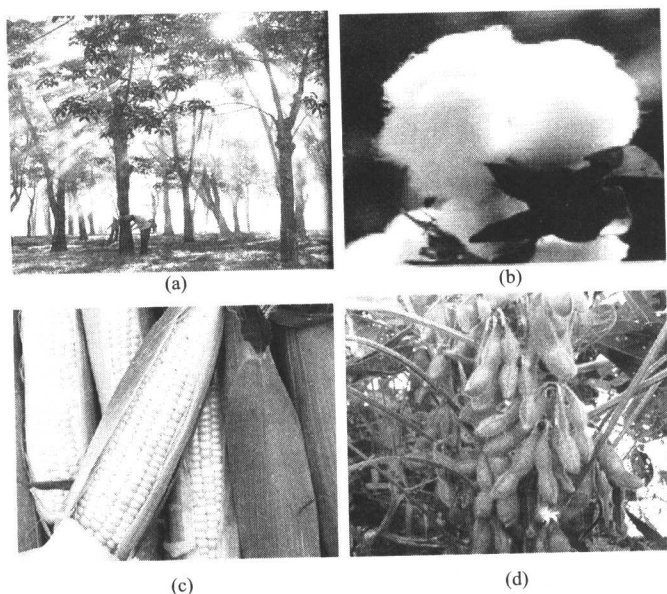


图 1.1 自然界中光合作用产生天然高分子的几种植物

(a) 木材; (b) 棉花; (c) 玉米; (d) 豆类

纤维素是地球上最丰富而古老的天然高分子。植物每年通过光合作用产生约 2000 亿 t 纤维素。木材(针叶材、阔叶材)、草类(麦秸、稻草、芦苇、甘蔗渣、龙须草、高粱秆、玉米秆)、竹类(毛竹、慈竹、白夹竹)、韧皮类(亚麻、大麻、苧麻、苕麻)以及籽毛类(棉花)都是纤维素的主要来源^[6,7]。植物的细胞壁主要含纤维素、半纤维素和木质素。通常用酸、碱处理使木质素和半纤维素溶解而分离出来,由此制备出纤维素浆(白色纤维状纸浆板),它主要含 α -纤维素。木质素是造纸工艺的副产物,主要存在于“黑液”中。由亚硫酸盐法、烧碱法和碱介质中牛皮纸法制纸浆的副产物分别得到木质素磺酸盐、碱木质素和牛皮纸木质素。全球每年约产生 600 亿 t 木质素。同时,半纤维素具有较好的水溶性且可以从纸浆中通过碱水溶液分离出。半纤维素含有不同糖单元如 L-阿拉伯呋喃糖、D-甘露糖醛、D-葡萄糖醛、D-半乳糖醛,并且带有支链结构,分子链较短。

淀粉是植物体中碳水化合物储藏的主要形式,它多半存在于植物块根、块茎和种子中。全球淀粉年产量已超过 5 亿 t。淀粉按来源分为四类:禾谷类(玉米、大

米、大麦、小麦、燕麦、黑麦)、薯类(甘薯、马铃薯、木薯)、豆类(蚕豆、绿豆、豌豆、赤豆)及其他淀粉(如莲藕、菱角、板栗等)。淀粉颗粒的形状一般为球形、卵形和多角星形,如小麦、黑麦、粉质玉米淀粉颗粒为球形。它们的颗粒尺寸为 $2\sim 120\mu\text{m}$,其中马铃薯淀粉颗粒最大($15\sim 120\mu\text{m}$),而大豆淀粉颗粒最小($2\sim 10\mu\text{m}$)。目前,工业上采用酸浆工艺及湿法提取和分离淀粉。为了进一步分离直链和支链淀粉,实验室采用热水溶解直链淀粉,然后用正丁醇结晶得到纯的直链淀粉^[8]。淀粉由于价廉、易加工和可生物降解,因而是目前实际应用最广泛的天然高分子之一。其中以玉米淀粉为原料的研究与开发比较多。

植物蛋白质主要包括大豆蛋白质、玉米醇溶蛋白质、绿豆蛋白质、小麦蛋白质等。其中大豆蛋白质来源最丰富、价廉、应用潜力大,被誉为“生长着的黄金”^[9]。据估计,全球每年大豆蛋白质的产量将近2亿t。大豆的成分主要包括蛋白质(40%)、脂肪(20%)、碳水化合物(20%)、纤维素(5%)、矿物质(5%)和水分(10%),此外还含有微量的Zn、Mg、Fe和Cu。蛋白质是由20种氨基酸为单体以肽键键合成的大分子,它以直径为 $5\sim 20\mu\text{m}$ 的蛋白球状物存在于大豆中。大豆蛋白质由大豆榨油后的副产物——豆粕中分离得到。豆粕经碱提取、酸沉淀且中和、灭菌、干燥后的精制产物为大豆分离蛋白质(soy protein isolate, SPI)。这种SPI是天然高分子材料领域常用的蛋白质原料,其蛋白质含量达92%以上。

天然橡胶来源于热带和亚热带橡胶树中的胶乳。很多植物都含有橡胶成分,但具有经济价值的仅二三十种,如三叶橡胶树、杜仲树、马来胶和古塔波橡胶树^[10]。其中最好的品种为三叶橡胶树,又称巴西橡胶树,它主要含顺式-聚异戊二烯成分,因而具有弹性和柔软性。古塔波橡胶树含反式-聚异戊二烯,它在室温下呈硬质状,不能用作弹性材料。橡胶树内有乳管,把它切断后乳胶便会流出。新鲜乳胶经过加工处理后制成浓缩胶乳和干胶(烟胶片、风干胶片、绉胶片、颗粒胶),它们分别用于生产橡胶乳制品和生胶。天然橡胶乳的组成主要包括聚异戊二烯、高级脂肪酸和固体醇类(1.0%~1.3%)、蛋白质(1.6%~2.0%)、灰分(0.3%~0.5%)和水(55%~60%),因此烟胶片中天然橡胶含量在91%以上。

生漆又名大漆、天然漆、国漆,它是我国著名特产之一,是一种优质的天然涂料,被誉为“涂料之王”^[11]。生漆来源于漆树(被子植物的一种乔木)。它是从漆树韧皮层内割流出的灰白色乳浊液。生漆是一种油包水球形乳浊液,漆液的主要成分是漆酚(65%)、碳水化合物(6.4%)、漆酶(0.23%)、糖蛋白(0.05%)、油分(10%)、水分及有机化合物^[12]。通常,用丙酮从漆液中提取分离出漆酚及其二聚体和多聚体,然后对丙酮的不溶部分(丙酮粉末)再用水溶解分离出水溶性漆多糖和它的低聚糖(在清液中)。其中,用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 得到的沉淀物含漆酶(laccase)、又称“漆树蓝蛋白”(stellacyanin)、同工酶(isoenzyme)及其他糖蛋白。漆液中的漆酚和微量挥发性 α -、 β -不饱和六元环内酯化合物为致敏物质。

魔芋葡甘露聚糖(KGM)是中性杂多糖,它由 D-葡萄糖和 D-甘露糖醛组成。魔芋(*Amorphophallus*,我国的魔芋学名为 *Amorphophallus rivieri* Konjaku)是单子叶植物纲天南星科魔芋属多年生草本植物。我国魔芋资源丰富,已发现 26 种如白魔芋、疏生魔芋等^[13]。魔芋葡甘露聚糖的提取纯化方法是将魔芋精粉水溶液搅拌 3h 后进行离心得到沉淀物,然后用 0.5g/L 叠氮钠水溶液使魔芋溶胀后再离心分离出水溶性部分。它经 Sevag 法脱蛋白、透析后得到 KGM 纯品^[14]。也可以用乙醇将 KGM 从魔芋水溶液中沉淀而分离出。KGM 是魔芋精粉的主要成分,占 70%~80%。

海藻(seaweed)是生长在海洋中的低等隐花植物,它包括褐藻(巨藻属、海带属、裙带菜属等)、红藻(江蓠属、石花菜属、麒麟菜属等)和绿藻(石莼属、浒苔属和蕨藻属)^[15]。海藻酸钠是一种酸性杂多糖,由 β -D-甘露糖醛酸(M)和 α -L-葡萄糖醛酸(G)组成。它主要存在于褐藻的细胞壁和细胞间隙中^[16]。海藻酸钠主要是海带加工的副产物,即将海藻原料干燥达含水率 20%以下,洗净后用热水提取海藻酸盐,然后经甲醇或乙醇沉淀、干燥后得出产物。鹿角菜胶,又名卡拉胶,存在于红藻类海藻的细胞膜和细胞间。它由半乳糖-2,4-二硫酸酯或半乳糖 ss-4-硫酸酯组成。依结构组成不同,分为 κ 、 λ 、 ι 三种鹿角菜胶,它们的黏度高、易产生凝胶。

果胶(pectin)由 α -(1 $\rightarrow$ 4)连接的 D-半乳糖醛酸或它们的甲酯组成,它存在于陆地植物的细胞壁中。果胶一般以甜萝卜、蜜瓜、葡萄柚、酸橙、柠檬和苹果为原料,用热水或稀酸水溶液提取后再用碱性水溶液或酶分解得到^[16,17]。其含糖量很高,而且容易促进凝胶形成。

1.1.2 动物

来自于动物的天然高分子主要有甲壳素(chitin)、壳聚糖(chitosan)、酪蛋白(casein)、透明质酸(hyaluronic acid)、蛋白质(protein)、核酸(nucleic acid)、丝蛋白(silk fibroin)、紫虫胶(shellac)等^[3]。动物摄取食物后在酶作用下通过消化、分解、再合成转化成蛋白质、糖原、脂肪等。动物中均聚糖较少,大部分糖以络合的杂多糖形式存在,有的还含有氨基糖。动物中最简单的均聚糖是糖原,其分子量^①很高,它作为贮存的碳水化合物存在于动物中。图 1.2 为自然界中产生天然高分子的几种动物。

甲壳素和壳聚糖分别由 2-乙酰氨基-2-脱氧-D-吡喃葡聚糖和 2-氨基-2-脱氧-D-吡喃葡聚糖以 β -1,4-糖苷键连接。前者脱乙酰度很低,而后者较高。甲壳素广泛存在于甲壳纲动物和昆虫的甲壳以及真菌和植物的细胞壁中。它的主要来源包括虾、蟹、蝗、蝇、蚕蛹、石鳖、蜗牛、牡蛎、水螅等的壳。甲壳素的制备通常以虾壳、

① 分子量现应改为相对分子质量或分子质量,但本书作者为尊重读者的阅读习惯仍延用分子量,特此声明。

蟹壳为原料,将它们用稀盐酸浸泡除去大量的碳酸钙及其他无机盐,然后再依次用碱水溶液和稀酸萃取分离出蛋白质,并经脱色后得到甲壳素白色粉末状产品^[18]。甲壳素用 45%NaOH 溶液进行脱乙酰化(>55%)处理后,得到壳聚糖。自然界每年产生的甲壳素约 100 亿 t,因此是尚待开发的宝贵资源。

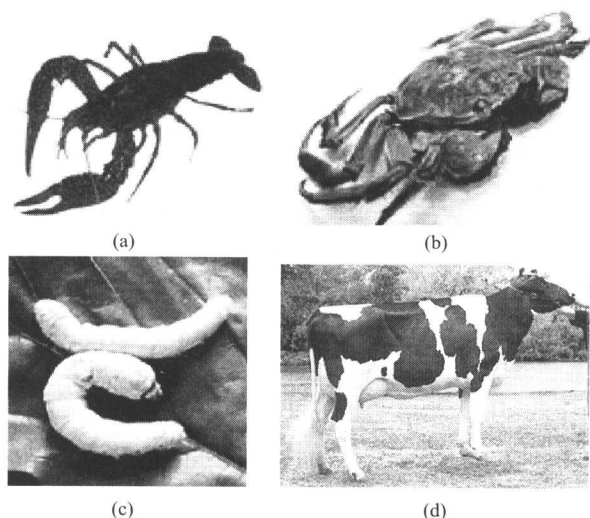


图 1.2 自然界中产生天然高分子的几种动物
(a) 虾; (b) 蟹; (c) 蚕; (d) 奶牛

酪蛋白又名酪素,主要来源是奶。酪蛋白并非均一的蛋白质组成,它含有 α -s1-、 α -s2-、 β -和 κ -酪蛋白^[19]。它们通过奶的凝结脱脂获得,一般采用酸沉淀法[酪蛋白在其等电点(pH 4.6)时会凝固析出而呈不溶性状态]、加钙分离和酶水解等方法进行提取和纯化。

蛋类蛋白质主要存在于各种禽蛋中,其氨基酸组成与人体组织蛋白质最接近,一般采用水溶液提取法、有机溶剂提取法分离获得。

胶原蛋白是蛋白质中的一种,主要存在于动物的皮、骨、软骨、牙齿、肌腱、韧带和血管中。明胶是胶原蛋白产品之一,它由猪皮、牛皮或猪骨、牛骨用酸法提取。它也可用鞣革工业的废渣经 CaO 处理后用热水提取,并经 HCl 水溶液中和、浓缩、干燥制得^[20]。

核酸是存在于生物细胞中的天然高分子。核酸常与蛋白质结合存在,称为核蛋白。核酸分脱氧核糖核酸(DNA)和核糖核酸(RNA)。核酸由核苷三磷酸和含水杂环碱基缩合而成,它们经水解后产生核苷酸与核苷及磷酸。人们一般从植物或动物细胞的细胞核与细胞质中提取核酸。它的分离和纯化主要是去除与核酸结合的蛋白质以及多糖、脂类等生物大分子、无用的核酸分子、盐类及有机溶剂等杂

质,然后进一步纯化核酸^[21]。

透明质酸是人体基质的重要成分之一。它是由 *N*-乙酰葡萄糖胺和葡萄糖醛酸通过 β -1 $\rightarrow$ 4 和 β -1 $\rightarrow$ 3 糖苷键反复交替连接而成的一种高分子,分子中两种单糖即 β -D-葡萄糖醛酸和 *N*-乙酰氨基-D-葡萄糖胺按等物质的量比组成。它广泛存在于高等动物和低等动物的细胞外间质中,也存在于动物和人体的肝脏、关节、眼玻璃体、脐带、动脉壁等器官和血浆等体液中。通常,用 0.1mol/L NaCl 水溶液从雄鸡冠、脐带、牛眼中提取,再用乙醇或丙酮沉淀得到透明质酸^[22]。此外也可以通过发酵法进行制备^[23]。

丝蛋白广泛存在于各种蚕丝、蜘蛛丝中。地球上有几十万种能吐丝的动物,其中研究得最多的是蚕丝和蜘蛛丝。它们的主要成分均是纯度很高的丝蛋白。天然蛋白纤维由丝蛋白和丝胶组成。丝胶溶于热水中,可以通过脱胶获得丝蛋白。丝蛋白包含 18 种氨基酸,其中较简单的是甘氨酸、丙氨酸和丝氨酸,约占总组成的 85%,三者之比为 4:3:1^[24]。

1.1.3 微生物

由微生物得到的高分子主要有茁霉聚糖(pullulan)、凝胶多糖(curdlan)、黄原酸胶(xanthan gum)、裂褶菌葡聚糖(schizophyllan)、吉兰糖胶(gellan gum)和各种真菌多糖(fungi polysaccharides)等^[3]。聚乳酸(poly-lactic acid, PLA)、聚己内酯(PCL)、聚羟基烷酸酯(polyhydroxyalkanoates, PHA, PHB, PHH, PHBV)则是由微生物发酵得到单体后再合成的生物大分子。图 1.3 示出几种微生物。

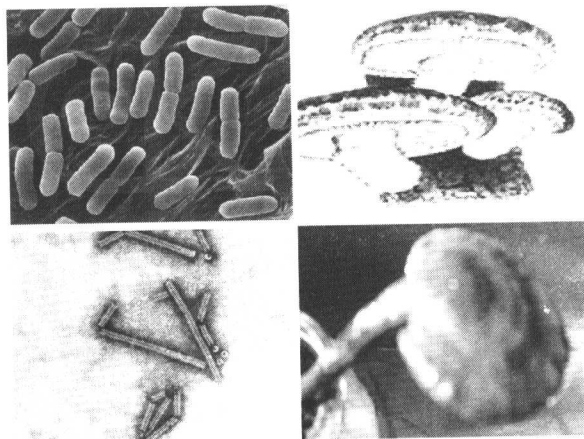


图 1.3 自然界中产生天然高分子的几种微生物

茁霉聚糖是出芽短梗霉产生的胞外多糖。它由麦芽糖以 α -1,6-糖苷键结合构成,它用出芽短梗酶在通用型搅拌发酵罐中,以淀粉水解物为碳源直接发酵生产,

其发酵化率接近 60%。它易溶于水,黏度较低、不凝胶化、不老化、易于加工成型、无毒副作用,是一种很有前途的工业用多糖^[24,25]。

凝胶多糖是由产碱杆菌(*Alcaligenes faecalis* var. *myxogenes*, 10C3 K)的变异菌株代谢而产生的一种微生物胞外多糖(extracellular polysaccharide, EPS)。这种多糖完全由 D-葡萄糖残基经 β -葡萄糖苷键在 C-1 和 C-3 连接形成线性的 β -1,3-葡聚糖。一般可以用蔗糖发酵直接得到^[26]。

黄原胶是假黄单胞菌属(*Xanthomonas campestris*)发酵产生的单胞多糖。黄原胶聚合物骨架结构类似于纤维素,但是每隔一个单元上存在由甘露糖乙酸盐、终端甘露糖单元以及一个葡萄糖醛酸盐组成的三糖侧链,因此它属于聚电解质,呈双螺旋链构象。黄原胶最早(1952 年)由美国农业部一研究所分离得到的甘蓝黑腐病黄单胞菌发酵制得,并使其多糖提取物转化为水溶性的酸性杂多糖。其工业化生产是采用微生物发酵制取,选择合适的微生物菌种,调配含碳源培养液,在一定环境条件下发酵即得黄原胶混合物,再经分离、提纯后加工制得产品。目前,全球黄原胶的年产量在 12 万 t 左右,我国黄原胶生产能力约 2000t/a^[27]。

裂褶菌葡聚糖是由高等真菌裂褶菌(*Schizophyllum commune*)分离纯化的 β -1,3-糖苷键构成主链骨架,6 位上有分支的葡聚糖。1986 年,日本开始采用深层发酵法生产。

吉兰糖胶是用伊乐藻假单胞菌(*Pseudomonas elodea*)在含有碳源(碳水化合物)、磷酸盐、有机和无机氮源及适量微量元素的介质中,经嗜氧发酵产生的。它是一种阴离子型线性聚合物,以两种形式存在:高酰基吉兰糖胶(也称天然吉兰糖胶)和低酰基吉兰糖胶。美国 Kelco 公司已利用伊乐藻假单胞菌生产吉兰糖胶^[28]。

许多微生物能合成糖缀合体(glycoconjugates)作为荚膜或细胞外产物。众所周知, β -或 α -(1 $\rightarrow$ 3)-葡聚糖、半乳甘露聚糖等是很多真菌菌丝体细胞壁的主要组分。香菇、茯苓、灵芝、黑木耳的菌丝体、菌核及子实体中存在各种真菌多糖。一般用盐水、热水、碱水溶液可以从它们中依次提取出水溶性杂多糖、 α -或 β -(1 $\rightarrow$ 3)-D 葡聚糖和含羧基或支链的 β -(1 $\rightarrow$ 3)-D 葡聚糖等 5 种以上的多糖。将干香菇脱脂后依次用 0.9% NaCl 水溶液、热水(130℃、高压)各提取三次分离出杂多糖,然后用 5% NaOH/0.05% NaBH₄ 水溶液从剩余残渣中可以提取出 β -(1 $\rightarrow$ 3)-D 葡聚糖。该葡聚糖经 Sevag 法除蛋白质、H₂O₂ 脱色以及用再生纤维素透析袋经大量水透析后可以制得三螺旋葡聚糖^[29]。

聚乳酸(PLA)的化学结构式为 $[-OCH(CH_3)CO-]_n$,是以菇类微生物菌发酵得到的乳酸为原料聚合而得的。一般聚乳酸可由多种单体通过不同途径合成:一是乳酸的直接聚合;二是乳酸的环状二聚体-丙交酯的开环聚合^[30]。聚羟基乙酸(PGA)的化学结构式为 $[-OCH_2CO-]_n$,它由乙交酯开环聚合制取,降解后生成羟基乙酸。聚己