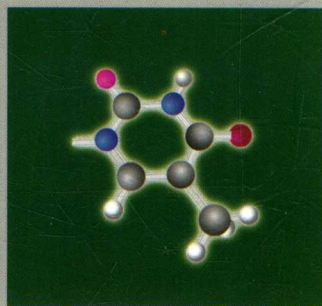
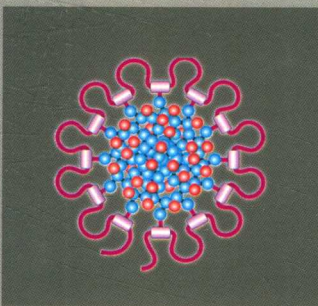
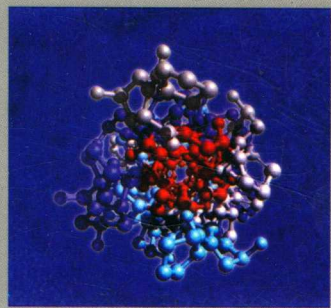




天然高分子材料

◎ 段久芳 编著

Natural
Polymer Material



华中科技大学出版社
<http://www.hustp.com>

天然高分子材料

段久芳 编 著



华中科技大学出版社

中国·武汉

内 容 简 介

本书较全面、系统地介绍了天然高分子材料的来源、分类、结构、性能、功能及材料改性。

本书共 11 章。在第 1 章和第 2 章详细介绍了天然高分子材料的应用、天然高分子材料的改性结构基础, 主要包含高分子链结构、高分子聚集态结构等。第 3 章至第 11 章重点介绍了纤维素、壳聚糖、淀粉、蛋白质、天然橡胶、生漆、糠醛、植物多酚等几种天然高分子材料的结构、基本性质、化学性质、物理改性、化学改性、产品开发应用及其进展。

本书适合从事天然高分子材料相关领域的科研人员、教师 and 研究生阅读, 也适合作为研究生、本科院校学生的专业教材。

图书在版编目(CIP)数据

天然高分子材料/段久芳编著. —武汉: 华中科技大学出版社, 2016. 9

全国普通高等院校工科化学规划精品教材

ISBN 978-7-5680-1309-3

I. ①天… II. ①段… III. ①高分子材料-高等学校-教材 IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 248889 号

天然高分子材料

段久芳 编著

Tianran Gaofenzi Cailiao

策划编辑: 罗 伟

责任编辑: 程 芳 罗 伟

封面设计: 原色设计

责任校对: 张会军

责任监印: 周治超

出版发行: 华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编: 430074 电话: (027)81321913

录 排: 华中科技大学惠友文印中心

印 刷: 武汉鑫昶文化有限公司

开 本: 787mm×1092mm 1/16

印 张: 24.25

字 数: 715 千字

版 次: 2016 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

定 价: 68.00 元



华中大版

本书若有印装质量问题, 请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线: 400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

前 言

随着开发使用石化资源带来的环境污染问题日益突出,传统合成高分子材料的使用和开发受到越来越多的限制,开发和利用绿色环保新技术成为经济社会发展的新趋势。“不使用也不产生有害物质,利用可再生资源合成环境友好化学品”也因此成为当前国内外科技前沿课题。纤维素、木质素、淀粉、甲壳素、壳聚糖及其他多糖、蛋白质以及天然橡胶等天然高分子材料作为一种可再生、环境友好型材料受到越来越多的青睐。研究、利用天然高分子材料并开发出各种新型功能材料以替代传统合成高分子材料,在能源问题、环境问题日益紧迫的今天,具有十分重要的经济和战略意义。

本书共 11 章。第 1 章和第 2 章详细介绍了天然高分子材料的应用、天然高分子材料的改性结构基础,主要包含高分子链结构、高分子聚集态结构等。第 3 章至第 11 章重点介绍了纤维素、淀粉、壳聚糖、蛋白质、天然橡胶、生漆、糠醛、植物多酚等几种天然高分子材料的结构、基本性质、化学性质、物理改性、化学改性、产品开发应用及其进展。

本书作者长期从事天然高分子材料的研究工作,在前人的研究基础上结合自己的研究成果编写成此书。其中,半乳甘露聚糖部分由蒋建新教授撰写,其余部分由编者撰写。在图书出版的过程中得到了郑玉斌、韩春蕊、刘六军、杨俊等专家的大力支持;编者在本书编著的过程中,参考了大量国内外有关资料,在此一并表示衷心感谢。

本书涉及内容广泛,由于编者水平及编写时间所限,书中难免存在不足之处,敬请各位读者批评指正。

段久芳

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 天然高分子材料的来源、分类与提取	(1)
1.2.1 天然高分子材料的来源	(1)
1.2.2 天然高分子材料的分类	(2)
1.3 天然高分子材料的发展历史	(3)
1.4 天然高分子材料的利用现状	(3)
1.4.1 水处理	(4)
1.4.2 生物医用高分子材料	(6)
1.4.3 组织工程材料	(8)
1.4.4 聚氨酯材料	(9)
1.4.5 农药	(12)
1.4.6 高吸水性材料	(12)
1.4.7 纤维	(13)
1.4.8 胶束	(15)
1.4.9 微球	(18)
1.4.10 油田钻井液	(20)
1.4.11 胶黏剂	(22)
1.4.12 天然高分子表面活性剂	(24)
参考文献	(26)
第2章 天然高分子改性结构基础	(29)
2.1 高分子的结构	(29)
2.1.1 高分子链的近程结构	(30)
2.1.2 高分子链的远程结构	(33)
2.2 高分子聚集态结构	(34)
2.2.1 高聚物分子间作用力	(35)
2.2.2 聚合物晶态结构	(36)
2.2.3 高聚物的非结晶态结构	(41)
2.2.4 聚合物液晶态	(43)
2.2.5 聚合物取向态结构	(44)
2.2.6 聚合物织态结构	(44)
参考文献	(44)
第3章 纤维 素	(46)
3.1 概述	(46)
3.2 纤维素的溶解	(47)
3.2.1 非反应性溶剂	(48)
3.2.2 反应性溶剂	(51)

3.3 纤维素的化学性质	(52)
3.3.1 纤维素化学改性的基本原理	(52)
3.3.2 纤维素羟基的氧化	(53)
3.3.3 纤维素羟基的酯化	(53)
3.3.4 纤维素的醚化反应	(55)
3.3.5 纤维素羟基的接枝共聚	(56)
3.3.6 纤维素交联共聚物	(58)
3.3.7 纤维素功能化修饰	(59)
3.4 纤维素物理改性	(69)
3.4.1 纯纤维素功能材料	(70)
3.4.2 纤维素复合材料	(71)
参考文献	(79)
第4章 淀粉	(81)
4.1 概述	(81)
4.2 淀粉的化学结构	(81)
4.2.1 直链淀粉	(82)
4.2.2 支链淀粉	(82)
4.2.3 直链淀粉、支链淀粉的分离	(83)
4.3 淀粉的基本性质	(83)
4.3.1 物理性质	(83)
4.3.2 淀粉粒的大小和形貌	(84)
4.3.3 淀粉的晶体结构	(85)
4.3.4 淀粉的理化特性	(85)
4.4 淀粉的化学改性	(88)
4.4.1 水解	(88)
4.4.2 酯化	(90)
4.4.3 醚化反应	(93)
4.4.4 氧化淀粉	(95)
4.4.5 交联	(98)
4.4.6 接枝淀粉	(99)
4.5 淀粉的物理改性	(101)
4.5.1 物理共混	(101)
4.5.2 全淀粉塑料	(105)
4.5.3 淀粉纳米晶	(106)
4.6 淀粉材料、研究进展及其应用	(106)
4.6.1 农用薄膜	(106)
4.6.2 包装材料	(107)
4.6.3 胶黏剂	(107)
4.6.4 降解塑料	(108)
4.6.5 医药	(108)
4.6.6 吸附材料	(109)

4.6.7 淀粉生产小分子有机化学品	(109)
4.6.8 其他应用	(110)
4.7 以淀粉为原料的生化合成聚合物——聚乳酸	(110)
4.7.1 聚乳酸	(111)
4.7.2 乳酸/乙醇酸/4-羟基-脯氨酸共聚物	(127)
4.7.3 乳酸/4-羟基脯氨酸/聚乙二醇共聚物	(139)
4.7.4 乳酸/乙醇酸/4-羟基脯氨酸/聚乙二醇共聚物	(151)
4.7.5 端基含磺胺嘧啶的 PLA 和 PLLGA-HPr-PEG	(167)
参考文献	(177)
第 5 章 甲壳素与壳聚糖	(179)
5.1 概述	(179)
5.2 甲壳素与壳聚糖的化学结构	(180)
5.3 甲壳素与壳聚糖的物理性质	(181)
5.3.1 甲壳素与壳聚糖的结晶结构	(181)
5.3.2 甲壳素和壳聚糖的溶解	(182)
5.3.3 壳聚糖一般物理性质	(182)
5.4 甲壳素与壳聚糖的化学性质	(183)
5.4.1 主链水解	(183)
5.4.2 羧基化反应	(184)
5.4.3 酰化反应	(184)
5.4.4 酯化反应	(186)
5.4.5 烷基化反应	(186)
5.4.6 醚化反应	(187)
5.4.7 羧基化反应	(187)
5.4.8 硅烷化反应	(188)
5.4.9 接枝改性	(188)
5.4.10 交联改性	(189)
5.4.11 树型衍生物	(190)
5.4.12 壳聚糖季铵盐	(190)
5.4.13 其他衍生物	(190)
5.5 壳聚糖的制备	(191)
5.6 甲壳素与壳聚糖材料应用	(192)
5.6.1 医用生物材料	(192)
5.6.2 环保材料	(193)
5.6.3 食品材料	(193)
5.6.4 化学工业材料	(194)
5.6.5 功能材料	(195)
参考文献	(202)
第 6 章 其他天然多糖	(204)
6.1 概述	(204)
6.2 海藻酸钠	(204)

6.2.1	海藻酸的结构	(205)
6.2.2	海藻酸钠的理化性质	(206)
6.2.3	海藻酸钠的提取	(207)
6.2.4	改性	(207)
6.2.5	应用	(218)
6.3	魔芋葡甘聚糖	(221)
6.3.1	魔芋葡甘聚糖的提取和纯化	(222)
6.3.2	魔芋葡甘聚糖的基本性质	(222)
6.3.3	魔芋葡甘聚糖改性	(224)
6.3.4	魔芋葡甘聚糖的应用研究	(227)
6.4	黄原胶	(228)
6.4.1	黄原胶分子结构	(228)
6.4.2	黄原胶的特性	(229)
6.4.3	黄原胶的提取	(231)
6.4.4	黄原胶的应用	(231)
6.5	半乳甘露聚糖	(232)
6.5.1	半乳甘露聚糖的性质	(232)
6.5.2	半乳甘露聚糖的应用	(233)
6.5.3	皂荚半乳甘露聚糖亲水性凝胶骨架片	(244)
6.5.4	皂荚甘露聚糖与黄原胶二元凝胶骨架材料	(250)
6.5.5	皂荚多糖胶与黄原胶二元凝胶骨架材料的缓释性能	(256)
参考文献		(267)
第7章 蛋 白 质		(269)
7.1	概述	(269)
7.2	蛋白质的化学结构	(270)
7.2.1	蛋白质的一级结构	(270)
7.2.2	蛋白质的二级结构	(270)
7.2.3	蛋白质的三级结构	(273)
7.2.4	蛋白质的四级结构	(273)
7.3	蛋白质的物理性质	(273)
7.3.1	蛋白质的胶体性质	(273)
7.3.2	蛋白质的两性电离和等电点	(274)
7.3.3	蛋白质的变性	(274)
7.3.4	蛋白质沉淀	(274)
7.3.5	蛋白质的颜色反应	(275)
7.4	玉米醇溶蛋白	(275)
7.4.1	玉米醇溶蛋白组成	(276)
7.4.2	玉米醇溶蛋白结构	(276)
7.4.3	玉米醇溶蛋白物理化学性质	(277)
7.4.4	玉米醇溶蛋白的提取	(278)
7.4.5	玉米醇溶蛋白的化学改性	(278)

7.4.6 玉米醇溶蛋白的应用	(281)
7.5 大豆蛋白	(283)
7.5.1 大豆蛋白的组成	(283)
7.5.2 大豆蛋白的结构	(284)
7.5.3 大豆蛋白的特性	(285)
7.5.4 大豆蛋白的改性	(286)
7.5.5 大豆蛋白的应用	(288)
7.6 蚕丝	(290)
7.6.1 蚕丝蛋白的结构及组成	(290)
7.6.2 丝素的结构	(291)
7.6.3 丝素蛋白性质与功能	(291)
7.6.4 丝素蛋白的改性	(292)
7.6.5 蚕丝的应用	(294)
7.7 蜘蛛丝	(296)
7.7.1 前言	(296)
7.7.2 蜘蛛丝蛋白结构及组成	(296)
7.7.3 蜘蛛丝的性能	(297)
7.7.4 蜘蛛丝蛋白的制备	(299)
7.7.5 蜘蛛丝的应用	(300)
参考文献	(300)
第8章 天然橡胶	(302)
8.1 天然橡胶	(302)
8.2 橡胶的硫化历程	(303)
8.2.1 橡胶硫化反应过程	(304)
8.2.2 天然橡胶硫化胶的结构	(304)
8.3 天然橡胶的改性	(304)
8.3.1 物理改性	(305)
8.3.2 化学改性	(310)
8.4 天然橡胶应用	(316)
8.5 杜仲胶	(317)
8.5.1 概述	(317)
8.5.2 杜仲胶的性能与提取工艺	(319)
8.5.3 杜仲胶的性能	(319)
8.5.4 杜仲胶的物理结构	(321)
8.5.5 杜仲胶改性	(323)
8.5.6 杜仲胶的应用	(324)
参考文献	(325)
第9章 生漆	(327)
9.1 概述	(327)
9.2 生漆的化学组成	(328)
9.2.1 漆酚	(329)

9.2.2 漆酶	(331)
9.2.3 漆多糖	(332)
9.2.4 糖蛋白	(332)
9.2.5 水分及其他物质	(333)
9.2.6 漆蜡与漆油	(333)
9.3 生漆的成膜与老化	(334)
9.3.1 生漆成膜的物质基础	(334)
9.3.2 生漆成膜的分子机理	(334)
9.3.3 生漆的老化机理	(335)
9.4 生漆的化学性质	(336)
9.4.1 聚合反应	(336)
9.4.2 氧化还原反应	(337)
9.4.3 酰化反应	(337)
9.4.4 醚化	(337)
9.4.5 金属配位反应	(337)
9.4.6 加氢反应	(338)
9.4.7 氧化反应	(338)
9.4.8 加成反应	(338)
9.5 生漆的改性方法	(339)
9.5.1 漆酚改性树脂	(340)
9.5.2 生漆水基化	(341)
9.5.3 漆酚金属螯合高聚物	(341)
9.5.4 纳米粒子改性	(342)
9.6 生漆的应用	(342)
9.6.1 涂料	(342)
9.6.2 催化剂	(343)
9.6.3 吸附材料	(343)
9.6.4 传感器	(344)
9.6.5 医药应用	(344)
9.6.6 其他	(344)
9.6.7 漆酶的应用	(345)
参考文献	(345)
第10章 植物单宁	(347)
10.1 概述	(347)
10.2 植物单宁的制备、组成和特性	(348)
10.2.1 植物单宁的提取	(348)
10.2.2 植物单宁的纯化	(350)
10.2.3 植物单宁的分析	(350)
10.2.4 单宁的特性	(351)
10.3 植物单宁的化学结构	(353)
10.4 植物单宁的化学特性	(355)

10.4.1 植物单宁与蛋白质、生物碱、多糖的反应	(355)
10.4.2 植物单宁与金属离子的配合反应	(355)
10.4.3 植物单宁的抗氧化性	(356)
10.4.4 衍生化反应	(356)
10.4.5 固化单宁	(357)
10.5 植物单宁的应用	(358)
10.5.1 单宁制备功能材料	(358)
10.5.2 在水处理领域的应用	(359)
10.5.3 单宁在医药中的应用	(360)
10.5.4 单宁在食品中的应用	(361)
10.5.5 单宁在日用化学品中的应用	(361)
10.5.6 单宁基胶黏剂	(362)
参考文献	(362)
第 11 章 糠醛	(364)
11.1 概述	(364)
11.2 糠醛生产原理	(364)
11.3 产品应用	(365)
11.3.1 糠醛的主要衍生物	(366)
11.3.2 在香料合成中的应用	(367)
11.3.3 医药合成	(368)
11.3.4 合成树脂	(368)
11.3.5 有机溶剂	(369)
11.3.6 合成纤维	(369)
11.3.7 食品行业	(369)
11.3.8 生物燃料	(369)
11.4 糠醛及糠醛聚合物的研究进展	(370)
11.4.1 糠醛和 5-羟甲基糠醛	(371)
11.4.2 糠醇及其聚合物	(371)
11.4.3 共轭聚合物	(372)
11.4.4 聚酯	(372)
11.4.5 D-A 反应系统	(373)
11.4.6 其他体系	(375)
11.4.7 展望	(375)
参考文献	(375)

第 1 章 绪 论

1.1 概 述

高分子材料(macromolecular material)是由相对分子质量较高的化合物构成的材料,包括橡胶、塑料、纤维、涂料、胶黏剂和高分子基复合材料,按合成来源可分为天然高分子材料和化学合成高分子材料。天然高分子材料是指没有经过人工合成,天然存在于动植物和微生物体内的大分子有机化合物,主要包括纤维素、木质素、淀粉、甲壳素、壳聚糖、其他多糖、蛋白质以及天然橡胶等。

天然高分子材料是生命起源和进化的基础。人类社会一开始就利用天然高分子材料作为生活资料和生产资料,并掌握了其加工技术,如棉、麻、丝、毛的加工纺织,用木材、棉、麻造纸,鞣革和生漆调制等分别是人类对天然高分子材料进行物理加工和化学加工的早期例证。人类的进化和社会进步的历史,始终与人类对天然高分子材料的加工和利用的进步过程密不可分。19 世纪 30 年代末期,进入天然高分子材料化学改性阶段,出现了半合成高分子材料。1839 年,人类首次对天然橡胶进行硫化加工;1868 年,赛璐珞(硝化纤维素)问世;1898 年,黏胶纤维问世。20 世纪 20—40 年代是高分子材料科学建立和发展的时期,30—50 年代是高分子材料工业蓬勃发展的时期,60 年代以来合成高分子材料进入了高速发展期,迎来了功能化、特种化、高性能化、大规模工业化的阶段。天然高分子材料已经渗透到医药、商业、国防、农业、工业的各个方面,与人们的日常生活密不可分。

天然高分子以高度有序的结构排列起来,具有完整而严谨的超分子体系,因此,天然高分子材料具有多种功能基团,可以利用化学、物理方法改性成为新材料。天然高分子材料的研究是材料科学、生命科学、农林学、高分子科学等几个学科的交叉利用。当今世界各国都在逐渐增加对天然资源尤其是天然高分子材料的开发和利用方面人力和财力的投入。天然高分子材料的开发及应用正在高速发展,预计到 2050 年来源于天然资源的材料将达到 50%,可再生的天然高分子资源的开发会极大地促进生物可降解材料、医药材料、生物大分子自组装、绿色化学、生物催化剂、纳米技术等新技术的发展。

1.2 天然高分子材料的来源、分类与提取

1.2.1 天然高分子材料的来源

天然高分子材料是指自然界生物体内存在的高分子化合物(表 1-1)。天然存在的高分子材料很多,包括作为生命基础的蛋白质,以及动物体细胞内的毛、角、革、胶,存在于生物细胞中的核酸,植物细胞壁中的纤维素、木质素、淀粉,橡胶植物中的天然橡胶,凝结的桐油,某些昆虫分泌的虫胶,针叶树埋于地下数万年形成的琥珀,漆树中的生漆以及存在于海洋中的甲壳素、藻类植物等。

表 1-1 主要天然高分子材料来源

天然高分子材料	来 源		
	植物	动物	微生物
多糖类	瓜尔胶、卡拉胶、果胶、海藻酸盐、淀粉、纤维素	肝素、硫酸软骨素、透明质酸、壳聚糖	裂褶菌多糖、香菇多糖、黄原胶、葡聚糖、细菌纤维素
蛋白质类	玉米醇溶蛋白、大豆蛋白	血清蛋白、干酪素	胶原蛋白

1.2.2 天然高分子材料的分类

天然高分子材料主要分为：多聚糖类，包含淀粉、纤维素、木质素、甲壳素等；多聚肽类，主要包含蛋白质、酶、激素、蚕丝等；遗传信息物质类，主要包含 DNA、RNA；动、植物分泌物类，主要包含生漆、天然橡胶、虫胶等。天然多聚糖高分子材料主要分为中性多糖聚合物、阳离子多糖聚合物、阴离子多糖聚合物、氨基聚合物、芳香族聚合物。自然界中主要的天然有机高分子材料如表 1-2 所示。

表 1-2 自然界中主要的天然有机高分子材料

	植物/海藻多糖	动物多糖	细菌多糖
多糖类	淀粉	透明质酸	甲壳素、壳聚糖(真菌)
	纤维素		果聚糖
	果胶		黄原胶
	魔芋葡甘聚糖	多糖(真菌)	聚氨基半乳糖
	海藻酸钠	出芽酶聚糖	凝胶多糖
	鹿角菜酸	胞外 α -D-葡聚糖	吉兰多糖
	胶质	硬质葡聚糖	葡聚糖
蛋白质类	大豆、玉米蛋白	酪蛋白、血清蛋白	胶原蛋白、凝胶
	丝蛋白	节肢弹性蛋白	聚赖氨酸
	弹性蛋白质	聚氨基酸	聚谷氨酸
聚酯类	聚羧基烷酸酯	聚乳酸	聚羧基丁二酸
脂类	乙酸甘油酯、石蜡		
其他高分子材料	木质素	紫虫胶	天然橡胶

其中，天然高分子材料主要有中性多糖聚合物、阳离子多糖聚合物、阴离子多糖聚合物、氨基聚合物、芳香族聚合物等，中性多糖聚合物主要有纤维素、淀粉、琼脂糖(琼脂)、葡萄糖。

纤维素主要来源于植物细胞壁、背囊动物、部分微生物，是地球上含量最多的天然线型高分子物质。纤维素难溶于水和常规有机溶剂，溶于离子液体，硫脲(尿素)/NaOH、DMAC/LiCl、NMMO。通过强酸处理可以得到纳米晶体。纤维素易改性，如羧甲基纤维素等。

淀粉是高等植物中储存能量的高分子， α -D-葡萄糖均聚物(直链淀粉和支链淀粉)的混合物，其结构与来源有关，具有结晶区和无定形区。其化学结构决定其亲水程度，通过乙酰化、水解等可得到功能化衍生物。

琼脂糖(琼脂)是红藻中酸或碱的提取物,属于线型交替共聚物。溶于沸水后呈无序状态;冷却后形成左手双螺旋结构,双螺旋间通过分子间氢键聚集成纤丝网络,形成热可逆凝胶。

阳离子多糖聚合物主要是壳聚糖(甲壳素),壳聚糖是节肢动物经脱乙酰化的产物,是地球上第二大多糖聚合物,壳聚糖的特性取决于其脱乙酰度,难溶于水和常规有机溶剂,溶于离子液体、DMAC/LiCl、CaCl₂/甲醇、稀酸溶液,对过渡金属离子有很强的吸附性。壳聚糖功能性强,应用面广。

阴离子多糖聚合物主要包括海藻酸(海藻酸盐)、角叉菜胶等。海藻酸是一类从褐藻中提取出的天然线性多糖,是甘露糖醛酸(M)与古洛糖醛酸(G)的线型共聚物。海藻酸不溶于水,Na⁺、K⁺、NH₄⁺的海藻酸盐可溶于水。多价金属离子会引发海藻酸交联。

角叉菜胶(又称卡拉胶)是红藻中热碱提取物,属于线型高分子,角叉菜胶在水中形成双螺旋,并通过无序卷曲状双螺旋结构转换形成热可逆的硬凝胶或弹性凝胶;金属阳离子会形成双螺旋间的连接域,从而引发聚合。

氨基聚合物明胶是动物界中最丰富的蛋白质,明胶的提取方法对化学特性有影响。分子链的肽序列、链长度取决于生物来源,通常有 1/3 是甘氨酸。在水中形成热可逆凝胶,凝胶强度取决于明胶类型。可溶于部分醇。

芳香族聚合物是造纸业主要副产品,是复杂的异质共聚物,具有三维结构,有疏水性质。硫酸盐制浆法制成的木质素磺酸盐则可溶于水。

1.3 天然高分子材料的发展历史

人们在远古时期,就已经利用天然高分子材料作为生活资料和生产工具,特别是纤维、皮革和橡胶。例如,我国商朝时蚕丝业就已极为发达,汉唐时代丝绸已行销国外,战国时代纺织业也很发达。公元 105 年(东汉)已发明了造纸术。至于用皮革、毛裘作为衣着和利用淀粉发酵的历史就更为久远了。

由于工业的发展,天然高分子材料已远远不能满足需要。19 世纪开始,人们发明了加工和改性天然高分子材料的方法,开始把天然高分子材料制成最早的塑料和化学纤维。例如,用天然橡胶经过硫化制成橡皮和硬质橡胶,用化学方法使纤维素改性为硝酸纤维等。1845 年舍恩拜因用硝酸和硫酸的混合酸硝化纤维素制成的高分子材料即是硝酸纤维素。1851 年硝酸纤维素被作为照相胶片使用。1869 年海厄特用樟脑与硝酸纤维素混合制成赛璐珞,这是第一种用作增塑剂的塑料制品。1865 年许岑贝格尔把纤维素乙酰化制成醋酸纤维素,1919 年被用作塑料。它们还先后被制成人造丝,例如硝酸人造丝和醋酸人造丝先后于 1889 年和 1921 年问世。这些以天然高分子材料为基础的塑料在 19 世纪末,已经具有一定的工业价值。20 世纪初,又开始了醋酸纤维的生产。合成纤维工业就是在天然纤维改性的基础上建立和发展起来的。

1.4 天然高分子材料的利用现状

天然高分子材料属于环境友好型材料。天然高分子材料具有多种功能基团,可以通过改性成为功能材料。纤维素是地球上最古老、最丰富的可再生资源,主要来源于树木、棉花、麻、谷类植物和其他高等植物,也可通过细菌的酶解过程产生。长期以来,人们利用传统的黏胶法

使用纤维素生产人造丝和玻璃纸,后来人们开发出一种价廉且无污染的在低温下能迅速溶解纤维素得到透明溶液的技术,这项技术具有广泛的市场前景。再生的纤维素性能优越,具有抗静电性、天然透气性、悬垂感、良好的舒适感,再生纤维素膜在安全性、耐 γ 射线性、耐热性、对蛋白质和血球的吸附性、亲水性等方面性能突出,具有较小孔径($<10\text{ nm}$)的再生纤维素膜适宜作为透析膜、包装材料使用,利用再生纤维素制备的无纺布在绷带、纱布、膏布底基、药棉、揩手布等方面用途较广。

淀粉改性后制成的热塑性塑料具有完全生物降解的特征,强度与常见塑料相当,伸长率略低,目前已经在日用品、缓冲材料、零件、餐具、衣架、食品包装等领域广泛应用。

甲壳素是重要的海洋生物资源,壳聚糖是它的乙酰化产物。甲壳素和壳聚糖具有生物相容性、抗菌性及多种生物活性、吸附功能和生物可降解性等,由于具有突出的抗菌消炎功能,在医用材料方面应用较多。用甲壳素制作的手术缝合线具有较好的力学性能,能满足临床对手术缝合线的性能要求,将胶原蛋白与甲壳素共混,在特制纺丝机上纺制出外科缝合线,其优点是手术后组织反应轻,无毒副作用,可完全吸收,伤口愈合后缝线针脚处无疤痕。壳聚糖在抑制细菌生长、创面止痛、促进创面皮肤愈合方面具有较好的效果,可以作为纱布涂层、膜、无纺布、人造皮肤等医用敷料使用,具有舒适、柔软、透气、吸水、创面贴合性好、抑制疼痛、止血、消炎、抑菌等作用及功能。

多糖除作为能量物质外,在医药、生物材料、食品、日用品等领域有着广泛的应用。比如易溶于水的海藻酸钠是理想的微胶囊材料,具有良好的生物相容性和免疫隔离作用,能有效延长细胞发挥功能的时间。

蛋白质来源广泛,在所有动植物的细胞中均存在,是由氨基酸组成的天然高分子材料,相对分子质量分布较广,一般可以从几万至上百万,乃至上千万。常见的蛋白质有角蛋白、丝蛋白、鱼肌原纤维蛋白、菜豆蛋白、玉米醇溶蛋白、大豆分离蛋白、面筋蛋白等。蛋白质中加入增塑剂交联后,经过一定工艺流程可以制备出生物可降解性塑料,可用于制作各种一次性用品,如盒子、杯子、瓶子、勺子、片材,以及玩具等日用品,育苗盆、花盆等农林业用品,以及各种功能材料、旅游和体育用品等。

天然橡胶具有很强的弹性和良好的绝缘性、可塑性、隔水隔气、抗拉和耐磨等特点,广泛应用于农业、国防、交通、运输、机械制造、医药卫生领域和日常生活等方面,其中,天然橡胶玩具由于无毒无害,已引起儿童玩具制造商的关注。

一般的天然高分子材料加工性能都很差,难以通过常用塑料的加工方法成型,并且存在力学性能、耐环境性能不良,应用范围较窄等问题,因此为了拓展天然高分子材料的应用范围、提高其使用性能,天然高分子材料的改性研究成为近年来的研究热点。目前对天然高分子材料开发利用的主要领域如下。

1.4.1 水处理

1. 絮凝剂

改性天然高分子材料用于废水处理具有无毒、生产成本低、合成方法简单、经济效益高、不会造成环境污染等诸多优点。城市生活污水和工业废水须经过处理除去水中的悬浮物、杂质、颗粒物和—些有害重金属离子等才能排放到天然水体之中。絮凝沉降法是目前国内外普遍采用的处理废水的一种既经济又简便的水质处理方法。天然有机高分子絮凝剂具有活性基团多、结构多样化、原料来源广泛、价格低廉、易于生物降解、无二次污染等特点,可以采用纯天然

高分子材料制备,也可以采用碳水化合物、甲壳素类、微生物等天然产物经官能团的化学改性和接枝共聚反应改性制备而成。

广泛存在于植物中的淀粉、纤维素、木素和单宁等含有较活泼的羟基、酚羟基等活性基团,可发生酯化、醚化、氧化、交联、接枝共聚等化学反应,增加材料的活性基团,聚合物呈枝化结构,可增强对悬浮体系中的颗粒物的捕捉与沉淀作用,絮凝效果得到大大提高。

天然淀粉资源十分丰富,如土豆、玉米、木薯、菱角、小麦中均有高含量的淀粉,乙烯类单体如丙烯腈、丙烯酸、丙烯酰胺等可以与淀粉起接枝共聚反应生成共聚物,用作絮凝剂、增稠剂、黏合剂、造纸助留剂等。

木薯粉阳离子絮凝剂用于污水处理厂二级污水的处理,可缩短泥水分离的絮凝沉降过程,提高出水水质。环氧氯丙烷改性玉米淀粉制成高交联淀粉,应用于含重金属离子废水的处理,取得了较好的效果。淀粉中引入季铵基团制备阳离子化淀粉絮凝剂,絮凝效果好、沉降速度快。用工业盐酸、三甲胺、环氧氯丙烷合成 R 型阳离子,再以氯化铵作保护剂与玉米淀粉反应而制得高级阳离子淀粉,用于污水处理时絮凝性能好,且生产成本低。

阳离子淀粉-二甲基二烯丙基氯化铵接枝淀粉具有优良的絮凝性,作为絮凝剂可以高效地处理生活废水、炼油废水。化学需氧量(COD)去除率较高($>70\%$),具有较低的颜色残留率($<20\%$)。丙烯腈接枝菱角粉改性淀粉在碱式氯化铝助凝剂的配合下,对印染废水的浊度去除率大于 70% 。

用木薯淀粉为原料制备接枝型阳离子淀粉絮凝剂,对洗煤废水的絮凝沉降速度和上层清液的透光率都比均聚丙烯酰胺好。淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物高分子絮凝剂,产品的成本大大降低,也容易改性成阳离子、阴离子型系列产品,可抵抗各种条件介质的酸碱度、离子杂质、温度等变化的影响。以淀粉为基本原料,加入丙烯酰胺、三乙胺、甲醛和适量的盐酸进行接枝共聚反应,制备阳离子型高分子絮凝剂,对城市污水在较低用量(10 mg/L)时能达到较理想的净化效果,如色度、浊度物质的去除率均大于 90% 。木质素含有羰基、羧基、羟基等官能团,木质素及其衍生物在螯合、黏合、分散等方面有一定的效果,造纸废液(含约 50% 的木质素)的排放污染环境,且浪费资源。木质素本身也可以作为絮凝剂使用,如从草浆黑液中提取木质素,木质素絮凝剂在处理味精废液和印染废水中的性能优越。

木质素(从造纸黑液中提取)经过改性也可以制备各种絮凝剂,如以木质素为原料,使用强碱催化体系,与季铵盐单体进行阳离子反应合成木质素的季铵盐型絮凝剂,对丁酸染料废水色度物质去除率达 90% 。

木质素经过碱处理(增加酚基团)、胺烷化反应(增加链长)、交联(双酯试剂),最后可制得木质素阳离子表面活性剂。木质素阳离子表面活性剂在絮凝性能方面较突出,对染料的脱色率超过 90% 。硫酸盐木质素与甲醛、二甲胺发生 Mannich 反应制备得到的木质素季铵盐衍生物可以作为絮凝剂,用于硫酸盐水厂的废水漂白处理,效果显著。

木质素接枝共聚物絮凝剂不论在最小投量、残留浊度和絮体平均粒径变化方面,还是对 pH 值波动的适应能力等方面都优于其他改性木质素。

单宁含有酚羟基、羟基等,具有活泼的化学性质,是资源丰富、价廉、易得的天然有机高分子化合物,作为絮凝剂、脱色剂、吸附剂等的研究从 20 世纪 70 年代就开始了。阳离子单宁与其他混凝剂制备复合絮凝剂用于钻井废水处理,在处理效果增高、处理费用降低方面效果良好。植物单宁与环氧氯丙烷、甲醛、二甲胺等发生季铵化反应得到的阳离子植物单宁改性絮凝剂,其絮凝效果优于硫酸铝、三氯化铁、壳聚糖,可以与无机絮凝剂一起复配使用,效果更好。

甲壳素是自然界含量仅次于纤维素的第二大天然有机高分子化合物,壳聚糖则是甲壳素重要的衍生物,是脱乙酰度达到 70% 以上的甲壳素衍生物,壳聚糖含有羟基、氨基、酰胺基等功能基团,壳聚糖的氨基溶于酸性介质会发生质子化,可以螯合吸附重金属及带负电荷的微细颗粒,呈现阳离子聚电解质的特征,因此具有絮凝、吸附等功能。壳聚糖接枝丙烯腈单体后进一步皂化可以得到接枝羟基壳聚糖,对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等金属离子的吸附容量比较大,在 Pb-Cr-Cd 三元体系中对 Pb^{2+} 的选择性吸附有较好效果。

羧甲基壳聚糖由壳聚糖经酸化反应制得,引入羧甲基后,在水中具有极好的水溶性,作为高分子絮凝剂,处理毛巾厂的印染废水,在废水的脱色和 COD 的去除方面优于常用的絮凝剂。将甲壳素、纤维素、活性炭、矿化石等混合制得甲壳素多聚糖废水净化剂,再生容易(用少量水洗涤后,在空气中氧化 6~8 h,即可恢复吸附功能,可重复再生 12 次),处理后废水 COD 物质去除率达到 90% 以上,脱色率达 94% 以上。

2. 重金属离子去除剂

重金属离子在水中不易除去,对健康、环境都具有较大的危害,如早期日本发生的镉、汞等重金属的污染事件,都产生了较大的影响。离子交换法是一种在水处理中常用的方法,是指用重金属离子与离子交换树脂发生离子交换以去除废水中重金属离子的方法,这种方法具有处理效果好、处理容量大的优点,并且经过该方法处理的重金属资源、水均可回收利用。纤维素、淀粉、壳聚糖、瓜尔胶、香胶粉、角蛋白、淀粉、壳聚糖、纤维素等可改性成为阴离子交换树脂、阳离子交换树脂或同时具备阴、阳离子基团的两性物质,可应用在治理重金属离子废水方面。

将壳聚糖在碱性条件下,经环氧氯丙烷交联制得水不溶性交联壳聚糖(CCTS),在 $\text{pH} 7 \sim 8$ 时,对 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 等有很好的吸附效果。

淀粉经交联反应和黄原酸化反应制得的不溶性淀粉黄原酸酯,具有离子交换的功能,处理含重金属离子的废水,操作简单,工作温度范围广,在 $\text{pH} 3 \sim 11$ 范围内均可有效地去除废水中的重金属离子。以可溶性淀粉为基体,经环氧氯丙烷交联、丙烯腈接枝,制得水不溶性接枝羧基淀粉,在 $\text{pH} 7 \sim 10$ 范围内可有效地去除水体中的 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cr^{3+} 等重金属离子,稀酸可脱附,回收重金属,再生离子交换树脂。淀粉的羟基基团可以与阴、阳离子醚化试剂分别反应,得到两性淀粉,如红薯改性两性淀粉具有对正、负重金属离子的螯合能力,且具有较高的吸附容量,并能重复利用,在污水处理、冶金工业提取重金属离子、电镀废水处理等行业有较好的应用。对羧甲基纤维素分子中的羧基酰胺化可制备具有多乙烯多胺螯合基团的螯合树脂,对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 具有良好的吸附性能。利用纤维素含羟基进行转化可制备各种离子交换纤维,如将棉纤维环氧化后分别与二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺反应,可制得阴离子交换剂——多胺型系列离子螯合棉纤维。

对天然植物香胶粉 F691 分子中葡萄糖苷的羟基进行化学改性,可制备出含不同阴、阳离子基团的两性高分子水处理剂。

将羽毛用稀碱液、 CS_2 等改性处理后,对于高浓度的含铅溶液其吸附量可达到 1.9%,对于低浓度的含镉溶液其吸附量为 0.2%,且经再生处理后,吸附能力可基本恢复。

1.4.2 生物医用高分子材料

多糖、蛋白质及其衍生物具有非常好的生物相容性、可降解性和低毒性,在生物、医学和药学领域有广泛的应用前景。生物医用高分子材料可用于疾病的诊断和治疗、损伤组织和器官的替换或修复、合成或再生等。天然生物医用高分子原材料源于自然界,资源丰富、容易获取,