

高等学校教材



天然高分子材料 改性与应用

◆ 胡玉洁 主编



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

天然高分子材料改性与应用

胡玉洁 主编

化学工业出版社
教材出版中心
·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

天然高分子材料改性与应用/胡玉洁主编. —北京:
化学工业出版社, 2003. 7
高等学校教材
ISBN 7-5025-4586-7

I. 天… II. 胡… III. ①高分子材料-改性-高等学校-教材 ②高分子材料-应用-高等学校-教材
IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 055044 号

高等学校教材
天然高分子材料改性与应用

胡玉洁 主编
责任编辑: 杨 菁
文字编辑: 赵媛媛
责任校对: 郑 捷
封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市彩桥印刷厂印刷
北京市彩桥印刷厂装订
开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 10³/₄ 字数 262 千字
2003 年 7 月第 1 版 2003 年 7 月北京第 1 次印刷
ISBN 7 5025-4586-7/G · 1255
定 价: 18.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

天然高分子材料（纤维素、淀粉、甲壳素、天然胶等）来源于树木、棉花、麻类植物和其他农副渔业产品，是自然界中取之不尽用之不竭的可再生资源。天然高分子科学是研究天然高分子及其伴生物的合成、结构、沉积分级及实现其物理和化学转变的科学。天然高分子是高分子化学诞生和发展时期的主要研究对象。纤维素研究的成果对高分子学科的创立和发展做出了重要贡献。由于合成材料资源紧张、价格昂贵且可能危害环境与健康，所以人们又把注意力重新集中到天然高分子——世界上价廉物丰的可再生资源上来。这些天然高分子及改性产品，除用于塑料、纺织和造纸等传统工业外，还在食品化工、日用化工、医药、建筑、油田化学与生物化学等领域得到广泛开发和应用。

本书编写目的是将主要的天然高分子改性方法及加工应用最新成果介绍给广大读者和科技工作者及农副产品加工新产品的开发者，力图吸引更多的科技人员对天然高分子改性及应用的关注，唤起人们对重新回归大自然的浓厚兴趣，从中获得全面、广泛的天然高分子材料改性及应用的基本知识和技法。以利推动本学科的研究、生产、开发，促进天然高分子资源的综合开发与利用。

本书的编写分工如下：胡玉洁编写第3章、第5章、第6章；胡玉洁与李青山顾晓华合编第1章；吴学栋编写第2章、第7章；顾晓华编写第8章、第9章；顾晓华与李青山胡玉洁合编第4章。全书插图由顾晓华完成，胡玉洁统稿。

本书由李青山、王庆瑞教授主审，谨此表示感谢！

由于本书内容广泛及编者水平有限、编写经验不足，书中难免有不足之处，敬请各位专家和读者批评指正。

编者

2003年6月

内 容 提 要

本书系统介绍了淀粉、纤维素、天然橡胶、蚕丝蛋白、甲壳质、环糊精等的改性、加工与功能化研究。并对天然高分子材料的循环利用进行了举例说明,如再生纸、塑料的再生循环过程。书中最后对液态高分子材料及固态高分子材料的改性工艺设备分别进行了阐述。

本书适合相关专业本科生、研究生作为教材使用,及科研工作者作为参考使用。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 纤维素	1
1.2 淀粉	2
1.3 甲壳素	2
1.4 蚕丝	3
1.5 大漆	4
1.6 天然橡胶	5
参考文献	5
第 2 章 淀粉和淀粉深加工	7
2.1 天然淀粉的来源	7
2.1.1 玉米淀粉	7
2.1.2 其他谷类淀粉	8
2.1.3 薯类淀粉	9
2.1.4 野生植物淀粉	10
2.2 淀粉的结构与性质	10
2.2.1 淀粉的化学结构与性质	10
2.2.2 淀粉的颗粒结构及物理性状	12
2.2.3 淀粉的胶体化学性质	13
2.3 淀粉深加工方法	14
2.4 淀粉的物理法变性加工	15
2.4.1 分离淀粉	15
2.4.2 预糊化淀粉	15
2.4.3 热转化淀粉	17
2.4.4 高能辐射淀粉	18
2.4.5 喷雾淀粉	18
2.5 淀粉的化学法变性加工	19
2.5.1 氧化淀粉	20
2.5.2 酸变性淀粉及淀粉高分子表面活性剂	22
2.5.3 淀粉酯	23
2.5.4 淀粉醚	28
2.5.5 交联淀粉	34
2.5.6 接枝共聚淀粉及功能性淀粉基材料	36
2.5.7 复合变性淀粉	42
2.6 淀粉的生物法变性加工	46
2.6.1 酶转化淀粉	46

2.6.2 环糊精	47
2.6.3 普鲁兰	47
参考文献	49
第3章 纤维素和纤维素材料	50
3.1 纤维素的化学结构及其来源	50
3.1.1 纤维素的化学结构及基本性质	50
3.1.2 纤维素的存在	50
3.2 纤维素纤维的应用	51
3.2.1 棉纤维	51
3.2.2 木材	51
3.2.3 草类纤维	51
3.2.4 韧皮纤维	52
3.3 纤维素材料	52
3.3.1 纤维素无机酸酯	52
3.3.2 纤维素有机酸酯	55
3.3.3 纤维素醚类	57
3.3.4 纤维素混合酯	68
3.3.5 纤维素混合醚	71
3.4 其他功能纤维素的制备及应用	73
3.4.1 物理方法	74
3.4.2 化学方法	74
3.4.3 表面、界面化学修饰法	77
3.5 接枝改性纤维素纤维材料	77
3.5.1 纤维素纤维与乙烯基类单体的接枝共聚引发体系及方法	77
3.5.2 纤维素及其衍生物与其他类型单体的接枝共聚	80
3.5.3 麻类纤维接枝改性的研究进展	83
参考文献	84
第4章 天然橡胶的改性与功能化研究	86
4.1 概述	86
4.2 环氧化天然橡胶	86
4.2.1 与胺类防老剂反应	86
4.2.2 与硅氧烷反应	87
4.2.3 与卤素反应	87
4.2.4 环氧化天然橡胶的共混改性	87
4.3 粉末改性天然橡胶	87
4.4 树脂纤维改性	88
4.5 氯化天然橡胶	88
4.6 氢化及氢氯化改性	89
4.7 环化和接枝改性	89
4.8 与其他物质的共混改性	89

4.9 热塑性(环氧化)天然橡胶	90
4.10 液体橡胶	90
参考文献	90
第5章 蚕丝蛋白的结构与性能	92
5.1 蚕丝蛋白的结构与性能	92
5.1.1 蚕丝的组成	92
5.1.2 丝素蛋白的结构	93
5.1.3 丝素蛋白的性能	93
5.1.4 蚕丝腺体内丝素蛋白的形态及蚕吐丝机理	93
5.2 蚕丝蛋白的改性	93
5.2.1 接枝改性	93
5.2.2 共混改性	94
5.2.3 整理改性	94
5.3 蚕丝的应用	94
5.3.1 共混纺丝	94
5.3.2 丝素蛋白在生物材料方面的应用	95
5.3.3 丝素蛋白在其他方面的应用	96
5.3.4 药物缓慢释放	97
5.3.5 蚕丝蛋白的食用	97
5.4 展望	97
参考文献	97
第6章 甲壳质	99
6.1 甲壳质及其衍生物	99
6.2 甲壳质及壳聚糖的化学结构及制备方法	99
6.2.1 甲壳质及壳聚糖的化学结构	99
6.2.2 甲壳质及壳聚糖的制备方法	100
6.2.3 甲壳质的生物合成及分解	100
6.3 甲壳质的化学改性	100
6.3.1 甲壳质化学改性的目的	100
6.3.2 甲壳质化学改性的方法	101
6.4 甲壳质类纤维的制备	103
6.5 二丁酰甲壳质	104
6.5.1 二丁酰甲壳质	104
6.5.2 二丁酰甲壳质纤维的制备	104
6.5.3 纤维性能	104
6.6 甲壳质类纤维	106
6.6.1 甲壳质类纤维纺丝原液的制备	106
6.6.2 甲壳质纤维的成形	107
6.6.3 甲壳质类纤维的后处理	107
6.7 甲壳质、壳聚糖及其衍生物的应用	107

6.7.1 生物医用材料	107
6.7.2 功能材料	109
参考文献	110
第7章 环糊精	112
7.1 环糊精的结构与化学性质	112
7.1.1 化学结构特点	112
7.1.2 对热、酸、碱的稳定性	114
7.1.3 化学反应活性	115
7.2 环糊精的物理性质	115
7.2.1 水中结晶与吸湿性	115
7.2.2 溶解度	117
7.3 修饰环糊精	117
7.4 酶法修饰环糊精	119
7.5 环糊精聚合的改性	120
7.6 环糊精聚合物的应用	121
参考文献	121
第8章 天然高分子材料的循环利用	123
8.1 环境与材料	123
8.1.1 环境与材料的关系	123
8.1.2 材料对环境的作用	124
8.1.3 环境材料	125
8.2 环境材料的评价方法	130
8.2.1 环境材料评价标准的制定	130
8.2.2 环境材料评价指标定量方法	130
8.2.3 环境材料的判定方法	131
8.3 材料的再生循环	133
8.3.1 物质循环	133
8.3.2 再生循环的形态	134
8.3.3 天然高分子材料的循环再生设计	134
8.3.4 天然高分子材料再生循环的问题	135
8.3.5 再生循环的发展方向	136
8.4 再生纸是否与环境协调	136
8.4.1 利用再生纸的背景	136
8.4.2 造纸工艺及再生纸循环工艺	137
8.4.3 再生纸的环境负荷	137
8.4.4 环境协调性评价方法评价再生纸	138
8.5 塑料的再生技术	139
8.5.1 塑料再生循环与化学再生循环	139
8.5.2 塑料再生循环	139
8.5.3 天然高分子材料再生循环实例——内装修材料的再生循环	139

8.5.4	化学再生循环的基本思想	140
8.5.5	化学再生循环实例——分馏回收技术	141
8.5.6	环境材料与再生技术	141
8.6	生物降解高分子材料	141
8.6.1	与地球环境要协调的塑料	141
8.6.2	生物降解塑料	142
8.6.3	利用微生物合成的生物降解塑料	142
8.6.4	利用植物合成的生物降解塑料	143
8.6.5	生物降解化学合成高分子的研究	143
	参考文献	144
第9章	天然高分子改性工艺设备	145
9.1	概述	145
9.2	天然高分子化学改性及制造设备	145
9.2.1	液态天然高分子化学品的制备工艺	146
9.2.2	固态天然高分子化学品的制造工艺与设备	156
9.3	大分子的反应工艺和加工工艺	162
	参考文献	163

第 1 章 绪 论

人类经过石器时代、铁器时代，在 20 世纪 80 年代进入高分子材料时代。大多数合成高分子的原料是石油和煤，但目前全世界石油总储量才 800 多亿立方米，而每年要消耗掉 30 多亿立方米，预计用不了几十年，地球上的石油资源将消耗殆尽，煤的贮存虽然多一些但也用不到百年。面对这种形势，能源和材料科学家们早已在为节能开源进行着不懈努力，高分子科学家也必须为开发新的原料资源而做出战略决策。

天然高分子作为一种可持续发展的资源，因其来源丰富而将会越来越显示其重要地位。地球上每年生长的植物所含纤维素高达千亿吨，超过了现有石油总储量，这是大自然给我们的一种既价廉而又取之不尽的可再生资源。淀粉与天然胶都是可以利用自然去生产的。要迎接今后石油危机、能源危机可能给高分子原料来源带来的挑战，重要出路之一在于对天然高分子的开发和利用。

天然高分子都是处在一个完整而严谨的有机超分子体系内，如，最简单的木材、牙骨、毛发及甲壳等，它们都不是一个简单的体系。木材是由纤维素及木质素为主要成分构成的超分子体系，是一种复合材料。纤维素是增强剂，木质素是基质，它的三维体型结构把纤维包裹起来。因此，木材既有强度，又耐老化，能作立木顶千斤，能作屋梁百年不腐，它堪称是大自然提供给人类的理想复合材料。

人本身是一个最高级的天然高分子体系；人类赖以生存的世界是无数个层次不同的天然高分子体系组成的和谐的统一体。因此，天然高分子对于人类的重要性绝不仅仅表现在衣、食、住、行这些有形的作用上，更是今后主要的可再生的物质资源。

对于天然高分子的研究开发与应用，可归纳为以下几个方面：①天然高分子的结构和性能；②天然高分子的化学改性；③天然高分子提取及加工；④天然高分子降解；⑤绿色材料开发；⑥天然高分子改性加工与应用。

天然高分子的改性是从 19 世纪中叶开始的，德国人用硝酸溶解纤维素，然后纺成丝或制成膜，并利用易燃特性制成炸药，加入樟脑加工成了世界上第一种塑料。用醋酸将纤维素酯化，可制成不易燃烧的照相底片、电影胶片以及飞机涂料，或重新纺丝制成人造织物。

1.1 纤 维 素

纤维素是研究得最多最早、与人类关系最密切，且资源最丰富的一种天然高分子。中国最早认识到纤维素的重要功能并发明了造纸术，对人类文化起到了划时代的推动作用。

进入高科技时代，各种特殊功能高分子材料迅速发展。作为生物界在地球上首屈一指的纤维素自然最引人注目。R. H. Marchessault 曾提出：“与用于高技术的工业材料相比，如何评价纤维素？从机械的、电的、磁的及压电等性质看，纤维材料的全部潜力尚未充分发挥，如何发挥纤维素的优点，如何制造有利于信息储存的纸，用纤维素及改性纤维素制造具有附加值的高聚物半合成纸以用于书画及刻印艺术……”。他提出的一系列富有想像力的问题对纤维素的研究开发很有启发性。

1.2 淀 粉

近几年来,以醋酸杆菌 *Xylium* 生物合成纤维素已受到各方面注意。其明显优点是:加工时不用去除木质素,可制成高强度纸及任何形状的无纺布物,合成时还能控制纤维素的结晶度。高聚物的结晶性直接影响其亲水性及机械性能,因此,通过控制结晶度就能控制纤维素的力学性能及物理性能,从而有可能开发有新的附加价值的产品。如应用醋酸杆菌纤维素制造扬声器纸盒、制图用纤维纸、超吸湿材料、食品乳化剂及纺织用变性剂等。

总之,有关从醋酸杆菌制取纤维素生物合成酶及其纯制、结构与性能、合成纤维素的控制及初生结构的分析,有关绿藻、轮藻和红藻中细胞壁的生成和结构研究等都是目前十分活跃的课题。

从纤维素及其衍生物制取液晶研究已有报道。纤维素在溶液中的液晶研究仅报道在 *N*-甲基玛琳-*N*-氧化物中或在 LiCl/DMAc 中形成浓溶液才得到液晶,纤维素衍生物(如醋酸纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素和氰乙基纤维素等)也需在相应溶剂中形成浓溶液才生成液晶。Siekmeier 等研究三氨基甲酸酯的浓溶液生成胆甾型及向列型结构。W. P. Paolowski 研究对苯乙氧基纤维素、4-甲氧苯乙氧基纤维素、三甲基硅烷纤维素等的液晶性,发现了这些溶液在温度变化情况下,出现了液晶态。G. Grag 用 NMR、FTIR (核磁共振/傅里叶变换红外光谱)研究了纤维素醋酸酯在三氟醋酸中的胆甾型性质,发现介晶相与时间有关,其原因是由于未取代的羟基的三氟乙酰化作用。G. Charlet 用 DSC (扫描量热)测定了羟丙基纤维素的胆甾型液晶相的各向同性转变温度及热焓。

有关纤维素的化学改性研究,已经从各种纤维素酯制备改性纤维素阶段进入到功能化阶段。关于这方面的研究日本最活跃,主要成果有抗凝血剂、人工肾、膜等特种医用功能材料;高性能纤维;表面活性剂、高吸湿材料、离子交换、吸附纤维素材料、分离用凝胶等表面活性材料;固定化酶、固定化细胞、固定化抗原、分离抗体的基质等生物功能材料;医用、农药及化肥等的缓释用材料;纤维素塑化材料及精细化工制品等。可见,这些研究结果已覆盖了许多方面,预计纤维素功能化产品的迅速开发有可能是天然高分子进入大规模应用的前奏。

在纤维素加工方面,由于纤维素不溶于一般溶剂,影响了它的加工性。因此,纤维素溶剂体系的研究也是很活跃的热点之一。杨之礼等用 $\text{CH}_2\text{O}/\text{DMSO}$ 体系制成了纤维,王庆瑞等制成了中空纤维及人工肾;凌善庆、梁锋用有机(DMSO)及无机(NaOH)双溶胀剂对苧麻进行改性处理,曲丽君、胡玉洁、巫拱生等在大麻、亚麻、罗布麻改性应用等方面做了大量工作,并取得了突破性进展。在纤维体系的选择及加工研究方面达到国际先进水平,并形成了自己的研究体系。纤维素纤维在向高性能、多功能和高感性方向发展。

淀粉是植物中储存的一种糖类物质,主要沉积在植物的种子、块茎或根部中,遍布整个植物世界,但主要是来自玉米、小麦、马铃薯等。变性淀粉通过有效的分子切断、重排、氧化或在淀粉分子中引入化学取代基团,以改变天然原淀粉的物理性能及化学性能。如:转化淀粉、酸化淀粉、氯化淀粉、热转化淀粉、支链淀粉及所有引入取代基的淀粉衍生物。特别是接枝改性淀粉、环糊精,已成为食品添加剂、织物整理剂不可缺少的助剂原料,现形成 13 个系列上千种产品。

1.3 甲 壳 素

甲壳素(chitin)又称甲壳质,是一种结构多糖,常与蛋白质以共价键结合形式存在。

甲壳素广泛存在于节足动物的甲壳中，每年海洋产甲壳量达 10 亿吨。

甲壳素结构很像纤维素，是 β -(1,4)-键连结构的 N-乙酰基-D-葡萄糖胺残基的高聚物，乙酰基取代到葡萄糖残基上的 C₂ 位上的羟基。

由于甲壳素分子链的刚性结构及其很强的氢键，它不溶于一般有机溶剂，但可溶于某些配位化合物溶剂中（如 LiCl/DMAC 等）。在碱中不溶胀，在酸中剧烈溶胀。

甲壳素的应用开发较晚。它是理想的絮凝剂，可降低食物色素毒性，可处理奶酪、蛋类、水产和面包加工厂的废水，絮凝效果高于合成高分子絮凝剂。甲壳素作絮凝剂，可有效地改善水质。壳聚糖有胺基，对工业污水有良好吸附性，可吸附海水中的铀及脱离放射性污水的核素。它还可用作酒类及饮料的除浊剂、醋的防沉淀剂、原料糖的纯化剂及食品添加剂。甲壳素微晶可形成分散体，作为食品增稠剂其性能优于微晶纤维素。甲壳素由于具有生物相容性，故医用上可制成可溶性手术用缝线，术后刀口不需拆线。甲壳素制成的人造皮肤用于修复烧伤，能很好地再生愈合。改性的甲壳质具有凝聚白血病细胞的能力，可用于制造抗血凝材料。在纺织应用中甲壳素可做防缩、防皱整理剂，硫化染料的固色剂，印花、涂料的固着剂，以及防雨布上的浆料。在造纸工业中，加入甲壳素的衍生物可提高纸的强度、抗水性及绝缘性，适于作绝缘用纸。甲壳素及其衍生物的微孔珠有可能用于生物大分子的亲和层析，分离生物物质，还可将无用的核酸及有毒性的内毒素形成沉淀而分离。也有人研究将甲壳素用作固定酶及固定细胞的载体。在农业中，用壳聚糖拌种子，可提高种子发芽率及作物产量。

1.4 蚕 丝

中国是天然蚕茧的故乡，又是缫丝术的发源地，发现并使用蚕丝有近 5000 年历史。目前，我国是世界上家蚕丝及柞蚕丝产量最大的国家，家蚕生丝产量约占世界产量一半。因此，加强蚕丝研究，保持并发扬东方丝绸特色，乃中国丝绸研究工作者当务之急。

蚕丝是一种天然蛋白质纤维，由丝素及丝胶组成。每根蚕丝由两根极细的丝素相互绞合在一起，再由丝胶包裹起来。蚕丝中丝素含量达 70%~80%，丝胶占 20%~30%，其余为极少量的蜡质、碳水化合物、色素及灰分。

丝素由 18 种氨基酸组成，并按一定顺序以肽键相连，但其排列顺序至今尚难弄清。丝纱由两种不同的相对分子质量级分组成，大相对分子质量级分在 $(3.5 \sim 44) \times 10^5$ 左右，小相对分子质量级分在 27000 左右。

丝素为部分结晶高分子，含晶区及非晶区。晶区主要由乙氨酸、丙氨酸及丝氨酸组成，非晶区除上述成分外，还含有大侧链的氨基酸。

丝胶需在丝绸精制中除去，因此，它不如丝素重要。丝胶也是由 18 种氨基酸组成的，但含量不同。丝胶中极性氨基酸含量比丝素中高得多，因而易溶于水。它的氨基酸分子排列顺序也未弄清。其相对分子质量低，约 1×10^4 。丝胶大部分由无规线团状非结晶的球状蛋白质组成，只有一小部分是定向的结晶性丝胶。

蚕丝具有多孔性，有很高的吸水回潮率，透气性好、光滑柔软、手感好，因而穿着舒适；又因其具有特殊的光泽，使织物显得很华贵，故有“纤维皇后”之称。其缺点是易褶皱，洗后起绒毛，光照后易泛黄，因此，应进行改性研究。

最先使用的化学改性方法是用疏水性单体（如苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯等）接枝整理，以提高抗皱性及弹性，但产品亲水性下降，手感差。

为此改用弱亲水性单体（如丙烯酰胺和羟甲基丙烯酰胺）接枝，改性后情况有好转，但亲水性仍不够。

进一步改用亲水性单体（如羟乙基甲基丙烯酸酯、羟丙基甲基丙烯酸酯及乙氧基乙基丙烯酸酯等）接枝，所得产品性能有明显改进。

在此基础上，近来使用高活性基团单体（如环氧丙基甲基丙烯酸酯、环氧乙基丙烯酸酯等）进行接枝，这有利于在丝素无定形区形成网状结构，可提高织物弹性。最近报道，用聚氧乙烯单（双）甲基丙烯酸酯及多元醇双缩水甘油醚、聚氧乙烯的双缩水甘油醚改性，改性后不仅基本保持了真丝原有品质，而且明显提高了防皱性及防泛黄性。

蚕丝除主要用于服饰外，由于技术进步，尤其是生物工程的进展，蚕丝及其相关产品应用开发也展现出新的天地。

用生物工程技术制造医用蛋白。日本前田进等用 BmNPV（家蚕核多角体病毒）作载体，培养细胞及蚕体表在人的 α -干扰素获得成功，随后，他又和乌取大学合作，利用 BmNDV 作载体，生产人的 α -干扰素，将效率提高了 4 倍。

由于丝素蛋白对人体无害其超微结构能很好地适应机体组织，已做成了透气性优良的丝素膜，可作人工皮肤、隐形眼镜及人工角膜等。

丝素蛋白还具有截留葡萄糖氧化酶（GOD）的能力，被截留的 GOD 既保留了较高的活性，又大大提高了对热及 pH 的稳定性，因此，可望将固定酶用于食品、医疗及药物中。

由于丝质蛋白具有吸湿性、保湿性且对人体无害，故可做化妆品。其方法是用酸或酶将其水解成多肽从而易于被皮肤吸收，改善皮肤的营养状况。

丝蛋白膜装入血液及过氧化氢酶抗体，测量癌细胞释出的氧量，能作癌症自动诊断系统；丝素蛋白还能用于测量糖尿病人的血糖值等。于同隐等应用蚕丝蛋白改性中做了系列工作。

1.5 大 漆

大漆又名中华生漆，顾名思义，中国是生漆的故乡。我国是世界上最早使用大漆的国家，浙江省余姚县河姆渡村考古发现的新石器时代遗址出土的漆器证明，大约在 7000 年前中华民族就已开始使用漆了。漆的发现及使用虽不能和我国古代四大发明对人类文明产生的影响相比，但中华生漆史之悠久可能是“人类认识到的最古老的工业塑料”（李约瑟）。

天然生漆主要由漆酚、漆酶、树脂质及水分组成。

漆酚是生漆的主要组分，一般含量在 50%~80%，是含有不饱和脂肪侧基的邻苯二酚的混合物。这种结构可溶于有机溶剂、植物油而不溶于水。生漆中漆酚比例越大，或脂肪取代基双键比例越高，生漆的性能越好。

漆酶是常温下生漆干燥必需的天然催干剂，它不溶于有机溶剂及水，而溶于漆酚中。漆酚是一种氧化酶，能促进多羟基酚的氧化，其化学结构尚未弄清。

树脂质是一种多糖类化合物，可溶于水，是很好的悬浮剂及稳定剂，能使生漆中各主要成分均匀分布成乳胶体而不易变质。在成膜过程中不起主要作用。

水分是乳胶体的主要成分，也是生漆自然干燥中漆酶发挥作用不可缺少的物质。

上述 4 种组分有机地配合，使生漆能形成具有特殊性能（机械性能、抗腐蚀性、耐热性有超耐久性）的漆膜。但生漆干燥太慢；由于受漆酶限制，干燥条件太苛刻（在 20~30℃ 下使用，相对湿度不低于 80%）；黏度太大，施工受限制；对金属表面粘接性差；对某些介质

(尤其是强碱)耐腐蚀性差;对人体产生过敏性毒性。因此,目前大量化工设备的防腐涂料,用的仍然是合成油漆。为了扩大生漆的用途,必须对生漆进行改性。如有人用甲醛、环氧类单体或乙烯类单体对大漆进行改性,但大多数改性产物不能保持生漆原有的优良性能。我国学者甘景镐等将生漆中漆酚与有机或无机金属化合物反应,合成了漆酚-金属螯合物;将其进一步聚合,得到了防腐性涂料(耐强酸及强碱),具有比国内外文献报道的各种涂料更优越的抗腐蚀性,而且保持了生漆原有的优良性能,为开辟生漆应用的新途径奠定了基础。

1.6 天然橡胶

天然橡胶的改性有以下几个方面。

(1) 天然橡胶异构化。这是一种重排反应。当异构化程度控制在 6 左右时,其综合力学性能不会降低,又明显改善低温结晶性。

(2) 环氧化天然橡胶。这是目前较热门的改性品种。控制一定的环氧化程度,既能保持天然橡胶原来的力学性能,又能明显改善耐油性、气密性及白炭黑的增强作用。

(3) 甲基丙烯酸甲酯接枝。可有效地提高硬度,并明显改善粘接能力。

(4) 与聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)等共混,这是与用合成橡胶开发热塑性弹性体类似的一种方法。

马来西亚用天然橡胶开发出透明镜片,给橡胶行业开辟了新视野、给玻璃行业提供了弹性材料。杜仲胶(国外习称古塔波胶)与天然橡胶是同分异构体(反式-聚异戊二烯),但两者的物理形态及性能迥然不同。杜仲胶由于易结晶,常温下表现为硬质塑料,长期以来只能作塑料代用品(海底电缆等)。由于它与天然橡胶的化学组成相同,人们一直试图用传统的硫化方法将其加工成弹性体,但未能成功。也有人进行过异构化尝试,虽得到了弹性体,但因毫无力学强度而没有实用价值。

20 世纪 80 年代,严瑞芳首次将易结晶树脂以合成方法制备的反式-聚异戊二烯硫化制成了高弹性体,继而又将天然高分子杜仲胶硫化成弹性橡胶,并将杜仲胶/顺丁胶共混首次制成了 3.25—16 型高性能外胎,实现了杜仲胶研究的突破。

通过对交联过程的深入认识,还发现杜仲胶的硫化过程存在着受交联度控制的 3 个阶段,三者对应 3 种不同性能的材料。A 阶段:零交联度,为线性热塑性结晶高分子。B 阶段:低交联度,为网状热弹性结晶高分子。C 阶段:临界交联度,为无定型网状橡胶型高分子。杜仲胶三阶段特性的揭示,把杜仲胶结构与性能关系的研究向前推进了一大步。它是继刚性链高分子——热固性酚醛树脂固化过程三阶段规律之后,对柔性链高分子交联过程认识的新进展。

以上对几个天然高分子品种作了简单介绍中可看出,天然高分子的应用开发已经从传统领域逐步进入高科技领域,尤其是利用天然高分子结构特征开发各种特殊用途的功能产品在纤维素、甲壳素及蚕丝方面显得特别突出,有些老品种,如天然橡胶、杜仲胶等其基础性及应用研究也走出了传统的格局。可以预料,它们的发展前景是极为光明和吸引人的。特别是在资源紧张、能源危机的今天,发展天然高分子,开发利用新的天然高分子材料意义更大。

参 考 文 献

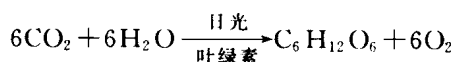
- 1 应礼文著. 走向高分子时代. 南宁:广西教育出版社, 1999
- 2 严瑞芳, 梁锋, 宋肇崇. 高分子时代的天然高分子; 施良和, 胡汉杰主编. 高分子科学的今天与明天. 北京: 化学工

业出版社, 1994

- 3 冯新德. 高分子化学与工业. 院士展望 21 世纪. 上海: 上海科学技术出版社, 2000
- 4 杨克萱, 梁锋. 高分子学报. 1990, (1): 25
- 5 曲丽君. 大麻脱胶及改性. 纺织科学研究. 2000, (3)
- 6 胡玉洁. 丙烯酸丁酯接枝罗布麻反应及产物性能. 吉林大学自然科学学报, 1990, (4)
- 7 巫拱生. 丙烯酸酯类单体与亚麻纤维共聚反应研究. 高等学校化学学报, 1991, (6)
- 8 Y. J. Hu, H. S. Wu 亚麻接枝改性研究进展. IUPAC, 2002
- 9 李青山, 武利顺, 王庆瑞. 纤维素纤维改性. 国外化纤, 2002, (1)
- 10 李青山, 何春莉, 王庆瑞. 纤维素纤维向高性能、多功能、高感性方向发展. 人造纤维, 2002, (2)
- 11 于同隐, 邵正中. 桑蚕丝素蛋白的结构、形态及其化学改性. 高分子通报, 1999, (3): 154~160
- 12 严瑞芳. 化学通报, 1991, (1): 1~6
- 13 李青山. 功能高分子与智能材料. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2001

第 2 章 淀粉和淀粉深加工

淀粉是自然界植物体内存在的一种高分子化合物，在自然界中的产量仅次于纤维素。植物以叶绿素为催化剂，通过光合作用将二氧化碳和水合成葡萄糖，葡萄糖再经过各种生物化学反应，最终生成淀粉等多聚糖，合成葡萄糖的反应可作如下表示：



淀粉既是食品工业的原料，也是基础工业的原料，因此一个多世纪以来淀粉工业发展很快。全世界淀粉年产量，在 20 世纪 70 年代中期为 700 余万吨，到 80 年代已发展到 1800 余万吨，到 90 年代初期突破 2000 万吨，目前已超过 3600 万吨。

美国的淀粉产量居世界首位，达 2000 余万吨，我国淀粉工业起步较晚，但从 20 世纪 80 年代中期粮食生产出现转机之后，尤其是进入 90 年代取得了长足的发展，目前我国淀粉年产量达 470 多万吨，详见 1999 年中国年产淀粉产量汇总表 2-1。

表 2-1 1999 年中国淀粉生产量汇总/t

玉米淀粉	薯 类 淀 粉			谷物淀粉	总产量
	木 薯	马铃薯	甘 薯	小麦等	
4225985.075	346762.825	96264.66	33262	6600.73	4708875.290

注：资料来源，中国淀粉网(<http://www.ex-starch.com/>)。

从现代观点看，淀粉作为一种可由生物合成的可再生资源，是取之不尽、用之不竭的有机原料，必将愈来愈受到人们的重视，淀粉及其深加工产品的开发与应用前景广阔、机遇无限。

2.1 天然淀粉的来源

天然淀粉又称原淀粉，其来源是依赖于植物体内的天然合成。就其分布而言，淀粉来源遍布整个植物界，广泛存在于高等植物的各经济价值中，如根、块茎、籽粒、髓、果实、叶子等。根据生产淀粉的植物来源命名或分类，可见到种类繁多的淀粉品种，如玉米淀粉、木薯淀粉、马铃薯淀粉、甘薯淀粉、小麦淀粉、稻米淀粉、高粱淀粉、绿豆淀粉、豌豆淀粉、蚕豆淀粉、藕淀粉、菱淀粉、百合淀粉、山药淀粉、葛根淀粉、蕨根淀粉等。但作为商业化生产的原料，淀粉原料一般仅局限在少数几个品种的范围里。以我国为例，目前玉米淀粉约占总产量的 80%，木薯淀粉占 14%，其他薯类、谷类及野生生物淀粉占 6%。

2.1.1 玉米淀粉

玉米属一年生草本植物，又名玉蜀黍，在世界谷类作物中，玉米的种植面积和总产量仅次于小麦和水稻而居第三位，平均单产则居首位。根据联合国粮农组织（FAO）统计，目前世界玉米种植面积为 $1.35 \times 10^{12} \text{ m}^2$ ，总产量在 5.0 亿吨左右，我国玉米种植面积占世界种植面积的 15% 左右，总产量已高居世界第二位。

玉米籽粒的化学组成因玉米的品种、产地及气候条件的不同而有可差异。表 2-2 为玉米