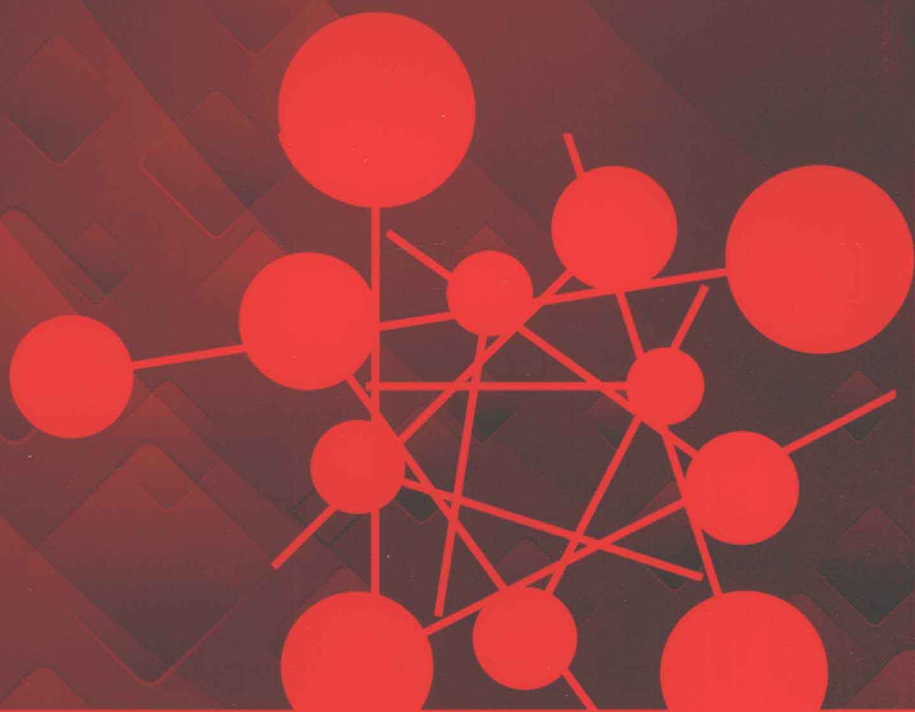


 工程应用型高分子材料与工程专业系列教材

TIANRAN
GAOFENZI
CAILIAO

天然高分子材料

■ 胡玉洁 何春菊 张瑞军 等编著



化学工业出版社

工程应用型高分子材料与工程专业系列教材

天然高分子材料

胡玉洁 何春菊 张瑞军 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书介绍了天然高分子材料的相关知识,具体内容包括:绪论,天然高分子材料的结构和表征,纤维素材料,淀粉,甲壳素、壳聚糖材料,蛋白质纤维,多糖改性材料,天然橡胶,生漆,木质素材料,天然无机高分子化合物,天然高分子材料的循环利用。

本书可作为高分子材料专业的教材,也可供高分子材料行业从业人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

天然高分子材料/胡玉洁,何春菊,张瑞军等编著. —北京:化学工业出版社,2012.6

工程应用型高分子材料与工程专业系列教材

ISBN 978-7-122-14245-0

I. 天… II. ①胡…②何…③张… 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(2012)第 093714 号

责任编辑:杨 菁

文字编辑:颜克俭

责任校对:王素芹

装帧设计:史利平

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 刷:北京市振南印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 14 字数 354 千字 2012 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:29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

天然高分子 (natural polymer) 是由自然界产生的有机或无机高相对分子质量的物质。天然有机高分子物质多由植物或动物产生, 如各种天然纤维素、甲壳素、木质素、多糖类、淀粉、天然橡胶、天然树脂、皮革、核酸及蛋白质等; 天然无机高分子物质包括由地球运动所形成的石墨、云母、石棉、纤维水镁石、纤维电气石、蛋白石、古海岩等。

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, 由于合成材料资源紧张、价格昂贵且可能危害环境与健康, 人们又把注意力重新集中到天然高分子——自然界中的可再生资源上来。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。在分子领域, 完全脱离石油资源的天然高分子科学与技术正在迅速兴起, 将对人类的生存、健康与发展起更大作用。

本书的编写分工如下: 胡玉洁编写第 1、6~9、12 章; 何春菊编写第 2、3、5 章; 吴学栋编写第 4、10 章; 张瑞军编写第 11 章。燕山大学徐明双、于伟岸、左春燕、郭彬、王鑫春、张爽、吕珍珍等参加资料文献查阅和翻译工作, 付出了艰辛的劳动。李青山教授和王庆瑞教授主审了本书, 编著者在此表示衷心感谢。

由于编著者水平有限, 书中难免有不足之处, 敬请各位专家和读者批评指正。

编著者

2012 年 5 月

目 录

第1章 绪论	1	3.1.5 农业废物	29
1.1 纤维素	1	3.2 纤维素的性能	29
1.2 淀粉	2	3.2.1 纤维素的物理与物理化学性质	29
1.3 甲壳素和壳聚糖	2	3.2.2 纤维素的化学性质	30
1.4 蛋白质材料	3	3.3 纤维素的溶解与再生	30
1.5 多糖改性材料	4	3.3.1 传统溶解方法	30
1.6 天然橡胶	4	3.3.2 纤维素的新型溶剂体系	31
1.7 生漆	5	3.3.3 再生纤维素制品	35
1.8 木质素	6	3.4 纤维素的降解	38
1.9 无机天然高分子	6	3.4.1 纤维素的酸水解降解	38
参考文献	7	3.4.2 纤维素的碱性降解	39
第2章 天然高分子材料的结构和表征	8	3.4.3 纤维素的氧化降解	39
2.1 纤维素、木质素	8	3.4.4 纤维素的热降解	39
2.1.1 纤维素的化学结构	8	3.4.5 纤维素的光降解	40
2.1.2 纤维素链的构象	9	3.4.6 纤维素的机械降解	40
2.1.3 纤维素的相对分子质量和聚合度	10	3.4.7 纤维素的离子辐射降解	40
2.1.4 纤维素的聚集态结构	11	3.5 纤维素的衍生物	40
2.1.5 木质素的结构	15	3.5.1 纤维素的多相反应与均相反应	41
2.2 淀粉	17	3.5.2 纤维素的衍生化反应	41
2.2.1 淀粉的结构	17	3.6 纤维素的改性	44
2.2.2 淀粉的存在状态及其组成	17	3.6.1 纤维素及其衍生物的接枝共聚	44
2.2.3 淀粉的结晶性质	18	3.6.2 纤维素及其衍生物的交联	45
2.3 甲壳素、壳聚糖	19	3.6.3 等离子体改性	46
2.3.1 甲壳素和壳聚糖的化学结构	19	3.6.4 共混改性	46
2.3.2 甲壳素和壳聚糖的晶体结构	21	3.7 功能纤维素材料制备及应用	48
2.4 其他多糖材料	21	3.7.1 吸附分离纤维素材料	48
2.4.1 海藻酸钠	22	3.7.2 高吸水性纤维素材料	48
2.4.2 魔芋	22	3.7.3 微晶纤维素材料	48
2.4.3 黄原胶	23	3.7.4 医用纤维素材料	49
2.5 蛋白质材料	24	3.7.5 离子交换纤维	49
2.6 核酸	25	3.8 细菌纤维素的制备及应用	50
2.7 天然橡胶材料	26	3.8.1 细菌纤维素的制备及性能	50
参考文献	26	3.8.2 细菌纤维素的应用	50
第3章 纤维素材料	28	参考文献	52
3.1 植物纤维素的来源	28	第4章 淀粉	54
3.1.1 棉花	28	4.1 天然淀粉	54
3.1.2 木材	28	4.1.1 淀粉的来源分类	54
3.1.3 禾草类纤维	28		
3.1.4 韧皮纤维	29		

4.1.2 淀粉的含量	54	5.5.4 甲壳质和壳聚糖的其他应用	98
4.2 淀粉结构和性质	55	参考文献	99
4.2.1 淀粉的化学结构	56	第6章 蛋白质纤维	101
4.2.2 淀粉颗粒的结构	57	6.1 蚕丝	101
4.2.3 淀粉的主要性质	58	6.1.1 蚕丝蛋白的结构与性能	101
4.3 淀粉的变性加工方法	62	6.1.2 蚕丝蛋白的改性	103
4.3.1 淀粉物理法变性加工	62	6.1.3 蚕丝蛋白在生物材料方面的 应用	104
4.3.2 淀粉酶生物法变性加工	62	6.1.4 其他应用	105
4.3.3 淀粉化学法变性加工	63	6.2 大豆蛋白质材料	106
4.3.4 发展前景	64	6.2.1 大豆蛋白质结构及性能	106
4.4 变性淀粉的性质与应用	65	6.2.2 大豆蛋白塑料	108
4.4.1 变性淀粉的性质	65	6.2.3 大豆蛋白质的应用现状	110
4.4.2 变性淀粉的应用	68	6.2.4 其他蛋白质塑料	111
4.5 环糊精	71	6.3 羊毛	114
4.5.1 生产工艺	72	6.3.1 羊毛的结构、性质与表征	114
4.5.2 质量标准	72	6.3.2 羊毛的改性与应用	117
4.5.3 性质与应用	73	6.4 羽绒	119
参考文献	74	6.4.1 羽绒纤维结构与性能表征	120
第5章 甲壳素、壳聚糖材料	75	6.4.2 羽绒混纤絮料	122
5.1 甲壳质及其衍生物	76	参考文献	123
5.1.1 树型衍生物	76	第7章 多糖改性材料	124
5.1.2 壳聚糖季铵盐	77	7.1 动植物多糖	124
5.1.3 其他衍生物	78	7.1.1 魔芋葡甘聚糖	124
5.2 甲壳素及壳聚糖的结构、性能及 制备	80	7.1.2 海藻酸盐	125
5.2.1 甲壳素、壳聚糖的化学结构	80	7.1.3 透明质酸	126
5.2.2 甲壳素、壳聚糖的物理性能	81	7.2 微生物多糖	126
5.2.3 甲壳素、壳聚糖的提取	82	7.2.1 茯苓多糖	127
5.3 甲壳素、壳聚糖的化学改性	84	7.2.2 香菇多糖	127
5.3.1 酰化反应	84	7.2.3 灵芝多糖	127
5.3.2 醚化反应	87	7.2.4 黄原胶	128
5.3.3 烷基化反应	87	7.2.5 裂褶菌多糖	128
5.3.4 接枝共聚反应	88	7.2.6 凝胶多糖	129
5.3.5 水解反应	89	7.2.7 茁霉多糖	129
5.4 甲壳质类纤维	91	7.3 多糖的改性与应用	130
5.4.1 甲壳素和壳聚糖的成形加工	91	7.3.1 魔芋葡甘聚糖的改性与应用	130
5.4.2 甲壳素与壳聚糖纤维的制备	91	7.3.2 海藻酸钠的改性与应用	132
5.4.3 甲壳素与壳聚糖纤维的性能	93	7.3.3 透明质酸的改性与应用	134
5.4.4 甲壳素与壳聚糖纤维的性能	94	参考文献	135
5.5 甲壳质、壳聚糖及其衍生物应用	94	第8章 天然橡胶	136
5.5.1 生物医用材料	94	8.1 天然橡胶的结构与性能	136
5.5.2 甲壳质和壳聚糖在复合材料方面 应用	97	8.1.1 天然橡胶的化学结构	136
5.5.3 甲壳质和壳聚糖在吸附材料方面 应用	97	8.1.2 天然橡胶的性能	136
		8.2 天然橡胶的改性与应用	137
		8.2.1 环氧化天然橡胶	137

8.2.2 氯化天然橡胶	139	10.4.6 木质素的聚酯化改性	178
8.2.3 接枝天然橡胶	141	10.5 木质素共聚高分子材料	179
8.2.4 环化天然橡胶	142	10.5.1 木质素基酚醛树脂	179
8.2.5 热塑性天然橡胶	144	10.5.2 木质素基聚氨酯	180
8.2.6 液体橡胶	146	10.6 木质素共混高分子材料	180
8.2.7 天然胶与其他物质的共混改性 ..	150	10.6.1 木质素共混聚烯烃	180
8.2.8 氢化及氢氯化天然橡胶	152	10.6.2 木质素增强橡胶	181
参考文献	153	10.6.3 木质素共混聚酯/聚醚	183
第9章 生漆	154	10.6.4 木质素与其他天然高分子材料 共混	183
9.1 生漆的来源与组成	154	10.7 木质素基高分子新材料的应用 前景	184
9.1.1 生漆的来源	154	10.7.1 木质素对改性高分子新材料性能的 影响	184
9.1.2 生漆的性质	154	10.7.2 提高木质素基高分子材料 性能	185
9.1.3 生漆的组成	155	10.7.3 木质素基高分子新材料存在的 问题与发展	185
9.2 漆酚	156	参考文献	186
9.2.1 漆酚的研究概况	156	第11章 天然无机高分子化合物	188
9.2.2 漆酚的结构	156	11.1 碳及其化合物	188
9.2.3 漆酚的性质	156	11.1.1 单质碳的形式	188
9.3 漆酚类化合物及应用	157	11.1.2 碳元素的化合物	192
9.3.1 漆酚化合物种类	157	11.2 硅氧聚合物	193
9.3.2 酚类化合物的生物学功能	158	11.2.1 辉石	193
9.3.3 漆酚类化合物的应用展望	159	11.2.2 闪石	193
9.4 漆酚基聚合物	160	11.2.3 滑石	194
9.4.1 漆酚基功能材料的研究与 应用	160	11.2.4 云母	195
9.4.2 漆酚基涂料的研究与应用	160	11.2.5 黏土	195
9.5 漆酚的改性	162	11.2.6 纤蛇纹石	196
9.5.1 天然生漆与改性生漆的性能	162	11.2.7 水镁石	196
9.5.2 改性生漆的研究进展	162	11.2.8 石英	196
参考文献	163	11.2.9 蛋白石	197
第10章 木质素材料	164	11.2.10 电气石	198
10.1 木质素的生物合成	165	11.2.11 合成无机高分子材料结构	200
10.2 木质素的分离与测定	166	第12章 天然高分子材料的循环利用	201
10.2.1 可溶性木质素的分离	167	12.1 环境与材料	201
10.2.2 不溶性木质素的分离	168	12.1.1 环境材料的概念与特点	201
10.2.3 木质素含量的测定	169	12.1.2 环境材料与传统材料的对比 分析	201
10.3 木质素结构与性能	170	12.2 环境材料的评价	202
10.3.1 木质素的结构	170	12.2.1 材料的 LCA 评价	202
10.3.2 木质素的物理性质	174	12.2.2 材料再生循环利用度的评价及表示 系统	203
10.3.3 木质素的生物降解	175	12.2.3 环境材料设计的原则	204
10.4 木质素的化学改性	176		
10.4.1 木质素的胺化改性	176		
10.4.2 木质素的环氧化改性	177		
10.4.3 木质素的酚化改性	177		
10.4.4 木质素的羟甲基化改性	177		
10.4.5 木质素氧化改性	178		

12.3	高分子材料的再生循环	205	12.4.1	中国废纸回收利用现状	208
12.3.1	高分子材料循环利用技术	205	12.4.2	国内废纸回收过程中存在的 问题	209
12.3.2	物理循环技术	205	12.4.3	中国废纸回收利用可行性 分析	210
12.3.3	塑木技术	206	12.5	可降解高分子材料	212
12.3.4	土工材料化	206	12.5.1	可生物降解高分子材料的 种类	212
12.3.5	化学循环利用	206	12.5.2	人工合成可降解高分子材料	214
12.3.6	油化技术	206	参考文献		216
12.3.7	焦化、液化技术	207			
12.3.8	超临界流体技术	207			
12.4	再生纸的循环利用	208			

第 1 章 绪 论

人类经过石器时代、青铜器时代、铁器时代、陶瓷时代，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，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开源节能进行着不懈努力，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。

天然高分子是一种可持续发展的资源，用作工业原料和材料的天然高分子主要来源于动物和植物。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，这是大自然给人类的一种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物质去生产的。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，能做立木顶千斤，能做屋梁百年不腐，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，更是可作为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。

1.1 纤维素

纤维素是由 β -葡萄糖苷键与脱水 D-六环葡萄糖所组成的线型多糖。植物通过光合作用每年可产生亿万吨的纤维素，植物纤维素主要来源于木材，部分来源于非木材，非木材包括草本类或称禾本科（如麦草、稻草、芦苇和竹子等）、韧皮类（麻类、桑皮、构皮和檀皮等）和种毛类（棉花）等，因此植物纤维素迄今为止仍然是纤维素的唯一来源，但这并不意味着只有植物界才有纤维素。例如：人们对细菌纤维素已有较多的研究；动物纤维素已在某些海洋生物的外膜中被发现；据研究宇宙空间中也有纤维素存在。但无论如何在未来很长的一段时间内，植物纤维素仍然具有研究和应用价值。

纤维素在结构上可以分为 3 层：①单分子层，纤维素单分子即葡萄糖的高分子聚合物；②超分子层，自组装的结晶的纤维素晶体；③原纤结构层，纤维素晶体和无定形纤维素分子组成的基元原纤等进一步自组装的各种更大的纤维结构以及其中的各种孔径的微孔等。

纤维素资源目前大部分未能被有效利用，因此深入研究纤维素结构与性能的关系，寻找纤维素的新来源，如何进一步高效地分离出纤维素；从分子水平上研究控制合成纤维素衍生物、再生纤维素以及纤维素晶体的物理化学结构，从而获得特殊性能的功能精细化工产品；

开展人工合成纤维素,研究细菌纤维素及其功能特性,寻找植物合成纤维素的机制;研究开拓纤维素在新技术、新材料和新能源中的应用等,成为国内外科学家竞相开展的研究课题。

1.2 淀粉

淀粉是由 α -D-葡萄糖单元通过 α -(1 $\rightarrow$ 4)-D糖苷键连接形成的共价化合物。另外,淀粉分子中还含有一定量的 α -(1 $\rightarrow$ 6)-D糖苷键。淀粉是绿色植物进行光合作用的最终产物。淀粉广泛存在于许多植物的种子、根、茎等组织中,尤其是谷类如稻米、小麦、玉米等;马铃薯、木薯、甘薯等薯类的组织中大量贮存。由于淀粉原料来源广泛,种类多,产量丰富,特别是中国以农产品为主,资源极为丰富,而且价廉。因此研究和开发淀粉化学品是极有价值的。它的可再生性是现代人注目的焦点,同时也成为现代有机化工和分子化工的主要原料之一。淀粉及淀粉化学品与不可再生资源石油和煤相比,已再次由于环境保护及资源的可持续利用与发展的战略,使人们的目光转向可再生资源,对它的开发和利用已引起许多国家的重视。

淀粉及淀粉化学品具有毒性低、易生物降解、同环境适应性好等特点。同时随着人们生活水平的提高,对化工产品品种和质量上提出了更高的要求,正向着低毒、天然产品方向发展。由此,目前淀粉及淀粉化学品已广泛用于造纸工业、日用化工、纺织工业、石油工业、食品、建材、印染、皮革、水处理、水土保持等国民经济的众多领域。淀粉化学品在发达国家已发展成完整的工业体系。中国淀粉深加工也开始起步,研究开发工作近年来呈迅速发展之势,已逐步形成一类独特的具有行业和技术特点的门类体系。

淀粉的基本性质是由五种基本因素所决定的:淀粉是葡萄糖的聚合物;淀粉聚合物有两种类型,直链型和支链型;直链型高分子能互相缔合,而对水有不溶性;高聚物的分子可以形成和压成不溶于水的粒状物;需要破坏淀粉的粒状结构,使它能扩散于水。淀粉改性需要这些因素。淀粉在水中可煮成糨糊是它的最重要性质之一。

1.3 甲壳素和壳聚糖

甲壳素(chitin)又称甲壳质、几丁质,是一种特殊的纤维素,也是自然界中少见的一种带正电荷的碱性多糖。它的化学名称是(1,4)-2-乙酰氨基-2-脱氧- β -D-葡萄糖,或简称聚乙酰氨基葡萄糖。其结构与纤维素相似,若把组成纤维素的单个分子——葡萄糖分子第二个碳原子上的羟基(OH)换成乙酰氨基(NHCOH₃),纤维素就变成了甲壳素。

甲壳素广泛存在于昆虫类、水生甲壳类的外壳和菌类、藻类的细胞壁中,在地球上,甲壳素的年生物合成量达100亿吨以上,是一种蕴藏量仅次于植物纤维素的有机可再生资源。

纯甲壳素是一种无毒无味的白色或灰白色半透明的固体,在水、稀酸、稀碱以及一般的有机溶剂中难以溶解,因而限制了它的应用和发展。后来人们在研究探索中发现,甲壳素经浓碱处理脱去其中的乙酰基就变成可溶性甲壳素,又称甲壳胺或壳聚糖,它的化学名称为(1-4)-2-氨基-2-脱氧- β -D-葡萄糖或简称聚胺基葡萄糖。这种壳聚糖由于它的大分子结构中存在大量氨基,从而大大改善了甲壳素的溶解性和化学活性,因此使它在医疗、营养和保健等方面具有广泛的应用价值。近十年来国内外的科学家都将它作为人体第六生命要素深入进行研究和开发。

甲壳素是长链型高分子化合物,其链的规整性好并具有刚性,形成分子内和分子间很强

的氢键,这种分子结构有利于晶态结构的形成。甲壳素存在着晶区和非晶区两部分。甲壳素的分解温度、模量、硬度、吸水性和它们吸附气体、液体的能力取决于结晶度,此外,拉伸强度、弹性模量、伸长率和密度等也与结晶度有关。由于甲壳素有较高的相对分子质量和结晶度,因此它可以制成强度较高的纤维材料。

近年来,由甲壳素和壳聚糖改性制得的衍生物显示出优越的功能性质,具有很大开发价值。甲壳素和壳聚糖大分子链上含有羟基、乙酰胺基和氨基,可以通过引入其他官能团进行化学改性,也可采用共混的方法改善其溶解性和成型加工性,制备出新的功能材料,使其获得更广泛的用途。

1.4 蛋白质材料

蛋白质是生命细胞中最主要的物质之一,它们在生命过程中体现出许多功能。这里所说的蛋白质是指具有工业应用价值的蛋白质材料,如胶原蛋白(动物皮等)和蛋白质纤维(羊毛、蚕丝等)。

蛋白质的基本单位是氨基酸,蛋白质的元素组成与氨基酸基本相同,主要是碳、氢、氧、氮和少量的硫元素,有些蛋白质还含有一些其他元素,它们是磷(P)、铁(Fe)、锌(Zn)和铜(Cu),这类蛋白质是比较复杂的蛋白质。对大多数蛋白质而言,一般都含有50%~55%的碳、6%~7%的氢、20%~23%的氧、0.2%~0.3%的硫,蛋白质的平均氮含量约为16%,这是蛋白质元素组成的一个特点。

大豆蛋白质(soy protein isolate, SPI)是自然界中含量最丰富的蛋白质,被誉为“生长着的黄金”。对SPI材料的研究主要集中在三个方面:以甘油、水或其他小分子物质为增塑剂,通过热压成型制备出具有较好力学性能、耐水性能的热塑性塑料;对SPI进行化学改性,如用醛类、酸酐类交联,提高材料的强度和耐水性,或与异氰酸酯、多元醇反应,制备泡沫塑料甚至弹性体;大豆分离蛋白(SPI)通过与其他物质共混等物理改性而制备具有较好加工性能、耐水性的生物降解性塑料。用SPI和MMT(蒙脱土)通过中性水介质中的溶液插层法成功制备出具有高度剥离结构或插层结构的生物可降解SPI/MMT纳米复合材料。实验结果表明,该纳米复合物的结构强烈依赖于MMT的含量,当MMT含量低于12%(质量)时,MMT被剥离成厚度约为1~2nm的片层;当MMT含量高于12%(质量)时,则插层结构占优势。由于MMT片层高度无序的分散及其对SPI链段的限制,SPI/MMT纳米复合材料的力学强度和热稳定性均明显高于纯SPI材料。蛋白质是一种能将纳米颗粒组装成有机复合物的万能载体,利用蛋白质制备的超分子纳米杂化材料已应用于传感器、分析探测器和生物模板等方面。Verma等将单蛋白间隔区用作纳米金的自组装模板,有效地控制纳米颗粒间的距离,从而得到纳米颗粒不同分布的纳米复合物。同时,以蛋白质为模板制备仿生纳米复合材料的研究也引人注目。Hartgerink等用pH驱动自组装形成两亲性纳米多肽纤维为基体,让羟基磷灰石在其表面矿化仿生,制备出一种可用于组织工程中的纳米复合纤维,它可进一步制备各种骨骼替代品、骨组织填料以及骨修复用生物材料。

近年来,蚕丝和蜘蛛丝由于极高的力学强度而引起人们重视。它们的主要成分均是纯度很高的丝蛋白,在自然界用作结构性材料。蚕丝有很高的强度,这与其内在的紧密结构有关。蚕丝分为两层:外层以丝胶为皮,内部以丝蛋白为芯,而且中间的丝蛋白纤维结构紧密,使蚕丝具有优良的力学性能。研究从静止不动的蚕中以不同速度强制抽出的丝与蚕自然吐出的丝以及蜘蛛丝的强度,发现人工抽出的蚕丝的强度和韧性都明显优于自然吐出的蚕

丝,而且随着强制抽丝速度的提高,蚕丝的强度明显增加。和蚕丝相比,蜘蛛丝的强度和韧性更高,而且在低温($-60\sim 0^{\circ}\text{C}$)下表现出比常温下更为优异的“反常”力学性能,显示出动物丝作为“超级纤维”,在“严酷”的温度环境下的应用前景。据报道,蜘蛛丝对其扭转形状具有记忆效应,很难发生扭曲,在不需要任何外力作用的情况下保持最初的形状。

1.5 多糖改性材料

多糖(polysaccharide)是由单糖之间脱水形成糖苷键,并以糖苷键线型或分枝连接而成的链状聚合物。多糖是除了蛋白质和核酸以外的一类重要的生物大分子,主要来源于动物、植物、微生物。研究发现,多糖具有显著的免疫活性,现已广泛应用于食品工业、医药工业和农业领域。

植物多糖广泛存在于陆生植物和水生植物中。植物多糖的提取大多先用石油醚、乙醚等有机溶剂除去植物中脂溶性杂质后,再用不同温度的稀碱或稀盐溶液提取,但是水提法大都效率较低,且酸碱容易破坏多糖的立体结构及活性。酶法提取多糖由于其具有条件温和、杂质易除和效率高等优点而备受关注。复合酶-水浸结合法多采用果胶酶、纤维素酶及中性蛋白酶,此法多糖获得率高、杂质少,且多糖的生物活性能够得到较好的保存。根据各多糖的不同特性采用分级沉淀、反复溶解等。目前,还可通过凝胶过滤法、高效液相色谱法、电泳技术和质谱检测技术对粗多糖进行纯化和纯度及相对分子质量的测定,这些技术都较为准确、灵敏、操作简便。

动物多糖分布较为广泛,大多来自动物结缔组织基质和细胞间质,是脊椎动物组织胞外空间的特征组分。在提取动物多糖之前,应根据多糖的存在形式及提取部位的不同确定预处理的方法。动物多糖的提取,首先要去除表面脂肪,一般将原料经粉碎后加入丙酮等溶剂脱脂,然后对脱脂后过滤得到的残渣进行多糖提取。由于动物多糖通常都与蛋白质相连,因此动物多糖的提取分离首要问题是在多糖不被显著降解的条件下去除结合的蛋白质。动物多糖提取方法主要有酸提取法、碱提取法和蛋白酶水解法。稀碱液提取法适用于多糖与蛋白质间结合型的转化,碱提取法是基于蛋白多糖中的糖肽键对碱的不稳定性,提取过程应在温和条件下,以避免氨基多糖的碱降解。提取完毕应根据目的多糖的理化性质及生物活性进一步分离纯化。利用多糖在不同溶剂中溶解度不同的分离方法。常用的沉淀剂有乙醇、锌盐、硫酸铵-吡啶、乙酸钾等;利用电离性质不同的分离方法有季铵盐络合法和电泳分离法。此外,离子交换层析法、平板技术法、凝胶过滤法、酶法、超离心法、HPLC法等也已被广泛应用。

微生物多糖主要来源于细菌和真菌,是细菌、真菌等微生物在代谢过程中产生的对微生物有保护作用的生物高聚物。微生物多糖一般由淀粉水解发酵生产,也可直接利用可溶性淀粉经微生物酶作用制得。胞外多糖是由微生物大量产生的多糖,易与菌体分离,可通过深层发酵实现工业化生产。到目前为止,已大量投产的微生物多糖主要有黄原胶、结冷胶、右旋糖酐、小核菌葡聚糖、短梗霉多糖、热凝多糖、海藻糖、透明质酸、壳聚糖等。

1.6 天然橡胶

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的成分,但具有经济价值的仅有二三十种,如三叶橡胶树、杜仲树、马来胶和古塔波橡胶树。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。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乳胶和干胶(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。

天然橡胶系生物合成的产物, 由于化学组成、分子结构及相对分子质量与分布等方面的特征, 使其综合物理性能比合成橡胶优越, 应用范围更加广泛。比如, 天然橡胶是一种结晶性高分子, 在形变下易产生诱导结晶, 具有很好的强度性能和加工性能。纯胶硫化胶的拉伸强度为17~25MPa; 炭黑补强的硫化胶可达25~35MPa, 具有良好的高弹性, 弹性模量为24MPa, 回弹率可达85%以上, 弹性伸长率可达100%。但天然橡胶的不饱和度较高, 化学性质活泼, 耐老化性能较差。

从橡胶种植园收集的胶乳经过胶乳的保存→清除杂质→混合→加工凝固→洗涤→压片或造粒→干燥→检验和包装等工序制成各种片状和颗粒状的固体天然橡胶。可分为标准胶、烟胶片、绉胶片、风干胶片、浓缩胶和胶清橡胶等, 最常用的是标准胶和烟胶片。

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。

1.7 生漆

生漆又名大漆、天然漆, 是漆树的一种生理分泌物。人工利用刀刃在漆树上割出一个深可见其木质部的切口, 从切口处流出的乳白色乳胶体便是天然生漆。漆树作为中国特产的重要经济树种, 在中国已有3000万年的栽种历史。漆树在中国的分布十分广泛, 从辽宁以南到西藏高原都有生长, 尤其以陕西的安康、汉中; 四川的绵阳、涪陵; 湖北的施恩; 贵州的毕节、遵义等最为有名。中国生漆的应用已有上千年的历史, 所以生漆也称为国漆、中国漆等, 英国人李约瑟称之为世界上第一个塑料。

生漆的化学成分主要是漆酚(60%~70%)、漆多糖(5%~7%)、漆酶(<1.0%)和水分(20%~30%)。影响其质量的主要成分是漆酚、漆酶和水分。漆酚是邻苯二酚衍生物的混合物, 由饱和漆酚、单烯漆酚、双烯漆酚和三烯漆酚等漆酚类化合物组成。它是生漆固化成膜的基本反应物, 构成漆膜的基本骨架, 直接影响漆膜的光泽、附着力、韧性等性能。漆多糖是优良的稳定剂, 使生漆的各种成分成为稳定而均匀的乳液, 且漆多糖对于干燥速度和漆膜性能也有重要作用。生漆多糖还具有良好的促进白细胞生长等免疫方面的作用。漆酶(lactase)是存在于生漆中的一种含铜的多酚氧化酶, 在它的催化作用下漆酚才能常温固化成膜。水分是生漆自然干燥不可缺少的成分, 水分含量的多少对生漆性能有较大的影响。水分过多, 则漆酚相对减少, 漆膜光泽、附着力等性能较差, 且易变质发臭, 不耐久存。加工后的生漆含水量应在4%~6%, 低于此值则难以固化成膜。据研究, 在漆酚总量中当三烯漆酚与单烯漆酚之和占90%、二烯漆酚占10%时, 漆膜表干时间最短、耐冲击强度最大、

附着力较强、光泽较佳。以上说明,生漆的优良特性和质量,只有在漆酚、漆酶、树胶质、水分等主要成分互相配合、综合作用下才能予以保证。目前,漆树漆酶的应用研究主要集中在生漆干燥成膜、毛发染色、固定化漆酶电极、催化有机物合成、催化酚类和芳胺有毒物质的氧化聚合而除去等。此外,生漆中还含有油分、甘露醇、葡萄糖、微量的有机酸、烷烃、二黄烷酮以及钙、锰、镁、铝、钾、钠、硅等元素。近来还发现微量的 α , β 不饱和六元环内酚等挥发性致敏物。

虽然生漆有许多优点,但它也存在一些性能缺陷,如会引起人体皮肤过敏、固化成膜必须具有特定条件(相对湿度不低于80%, 20~30℃)、黏度大、不易施工、对金属附着力不好、耐碱性差等,这些因素使其应用范围受到限制。因此人们以天然生漆的主要成膜物质——漆酚为原料,与甲醛、糠醛、环氧树脂、有机钛酸酐(螯合剂)等进行了系列合成反应,制成了多种性能优异的高分子合成树脂。

1.8 木质素

木质素是植物体中仅次于纤维素的一种重要大分子有机物质,具有重要生物学功能。木质素填充于纤维素构架中增强植物体的机械强度,利于疏导组织的水分运输和抵抗不良外界环境的侵袭。陆生植物的木质素合成是适应陆地环境的重要进化特征之一。

木质素是复杂的苯丙烷单体聚合物,三种主要单体为香豆醇、松柏醇和芥子醇。因单体不同,可将木质素分为三种类型:由紫丁香基丙烷结构单体聚合而成的紫丁香基木质素(S-木质素);由愈创木基丙烷结构单体聚合而成的愈创木基木质素(G-木质素)和由对羟基苯基丙烷结构单体聚合而成的对羟基苯基木质素(H-木质素)。

苯丙烷结构单元聚合成木质素大分子已被证明为脱氢聚合。Takahama等首先用松柏醇与采自蘑菇真菌的漆酶在有氧的条件下生产出人工合成木质素。以后又发现过氧化物酶(peroxidase)也可有效地催化该聚合反应。几种可能参与木质素聚合的过氧化物转化酶已在百日草、马铃薯、番茄、杨树及矮牵牛植物中分离。Ipelcl等利用从豆科植物中克隆的过氧化物酶基因 $Shpx6a$ 反向转入杨树,使木质素含量降低10%~20%,表明过氧化物酶确实与木质素单体聚合有关,过氧化物酶在植物体中广泛存在,且多样性很高。

1.9 无机天然高分子

自然界中的岩石、陶土、土壤和砂砾都含有硅酸盐类,其中有不少是天然高分子。鉴于硅和氧是地壳中最丰有的元素,所以这些天然高分子的重要性也不低于有机高分子。它们在工业上、生活上有着非常广泛的用途。

当然,从生物合成角度考虑,天然的无机高分子不属于这个范围。但鉴于近来的发展,无机高分子物涉及范围还不只局限在碳、硅范围内,甚至某些过渡族元素也已被发现有这些苗头,估计将来还将扩大。

从目前的情况看,天然无机高分子的生成,无论是自然界或人造的生成中总离不了高温和高压。在地壳的成因中,这些单体或元素生成以后,受着压力挤出地壳,并同时受着水、氧和二氧化碳等作用,而成为目前可见到或是可探索的高聚体。

早期人们对于硅酸盐进行分类,总是以它们的成分为标准。可是按此分类却发现许多成分相同的硅酸盐矿物其性质却差之千里。恰恰相反,有的具有相同性质的矿物按原有分类法

却要把它们区分入他类物质中。

参 考 文 献

- [1] 甘景镐, 甘纯机. 天然高分子化学. 北京: 高等教育出版社, 1993: 163.
- [2] Wgberg L, Decher G, Norgren M, et al. *Fibre Polym Technol*, 2008, 24: 784-795.
- [3] Jung R, Kim H S, Kim Y, et al. *J Polym Sci, Part B*, 2008, 46: 235-1242.
- [4] Brown E E, Laborie M P G. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 3074-3081.
- [5] 高洁, 汤烈贵. 纤维素科学. 北京: 科学出版社, 1999: 41-63.
- [6] 冯国涛, 单志华. 变性淀粉的种类及其应用研究. *皮革化工*, 2005, 22 (4): 18-19.
- [7] 章毅鹏, 廖建和. 浅析中国变性淀粉的应用现状. *中国粮油学报*, 2007, 22 (6): 181.
- [8] 吴清基, 吴鸿昌. 甲壳素——21 世纪的绿色材料. *东北大学学报*, 2004, 30 (1): 133.
- [9] 乃普, 宋鹏飞, 王荣民等. 甲壳素/壳聚糖及其衍生物抗菌、抗肿瘤活性研究进展. *高分子通报*, 2004, 6: 14.
- [10] 蒋挺大. 甲壳素. 北京: 化学工业出版社, 2003: 217-220.
- [11] 张俐娜. 天然高分子改性材料及应用. 北京: 化学工业出版社, 2006: 4-8.
- [12] 阎隆飞, 孙之荣. 蛋白质分子结构. 北京: 清华大学出版社, 1999.
- [13] 戈进杰. 生物降解高分子材料及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2002: 203-205.
- [14] 胡玉洁等. 天然高分子材料改性与性用. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1-48.
- [15] 孔繁祚. 糖化学. 北京: 科学出版社, 2005.
- [16] 晓波, 司书毅. 微生物来源活性多糖的研究进展. *中国抗生素杂志*, 2006, 2: 127-131.
- [17] Hwang H S, Lee S H, Baek Y M, et al. Production of extracellular polysaccharides by submerged mycelial culture of *Laefiporus sulphureus* var. *miniatus* and their insulinotropic preperities. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2008, 78: 419-429.
- [18] 张悦, 宋晓玲, 黄健. 微生物多糖结构与免疫活性的关系. *动物医学进展*, 2005, 26 (8): 10-12.
- [19] 田庚元, 冯宇澄, 林颖. 植物多糖的研究进展. *中国中药杂志*, 1995, 20 (7): 441.
- [20] 赵艳芳, 廖建和, 廖双泉. 特种橡胶制品, 2006, 27 (1): 55-62.
- [21] 李青山, 马云兰, 张好宽等. 天然橡胶的改性与功能化研究. *化工时刊*, 2002, 26 (7): 13-16.
- [22] 李萍, 侯雪棉. 中国漆树研究发展概况. *中国生漆*, 1991, (4): 21-24.
- [23] 廉鹏. 生漆的化学组成及成膜机理. *陕西师范大学学报 (自然科学版)*, 2006, 32 (6): 100-101.
- [24] Lu R, Yoshida T, Nakashima H, et al. Specific biological activities of Chinese lacquer polysaccharides. *Carbohydrate Polymet*, 2000, 43 (1): 47-54.
- [25] Anloun A, Jelidi A, Chaabouni M. Evaluation of the performance of sulfonated esparto grass lignin as a plasticizer-water reducer for cement. *Cem Concr Res*, 2003, 33 (7): 995-1003.

第2章 天然高分子材料的结构和表征

天然高分子材料主要有纤维素、木质素、淀粉、甲壳素、壳聚糖、其他多糖、蛋白质、核酸以及天然橡胶等，通过化学、物理方法以及纳米技术改性可制备出具有优异性能和功能性的材料。

2.1 纤维素、木质素

纤维素是地球上最古老和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（细菌纤维素）。纤维素由 β -(1,4)-链接的D-葡萄糖组成，每个葡萄糖单元中有三个极性羟基，并且是多环结构，故分子链为半刚性链，在结构上具有高度的规整性（间同立构）。大分子在平衡态时是无定型的，定向后可有相当程度的规整结晶结构。纤维素含有大量羟基，易形成分子内和分子间氢键，使它难溶、难熔，从而不能熔融加工。

2.1.1 纤维素的化学结构

1838年，法国科学家Payen（1795—1871）首次用硝酸、氢氧化钠交替处理木材后，分离出一种均匀的化合物并命名为纤维素（cellulose）。纤维素是由纤维二糖（cellobiose）重复单元通过1,4- β -苷键连接而成的线型高分子，其化学式为 $C_6H_{10}O_5$ ，化学结构的实验分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ （ n 为聚合度），由质量分数分别为44.44%、6.17%、49.39%的碳、氢、氧三种元素组成。

（1）葡萄糖环形结构的确定

① 纤维素完全水解时得到99%的葡萄糖，其分子式为 $C_6H_{10}O_5$ ，说明有一定的未饱和，其还原反应产物证明有相当于六个碳原子组成的直链，并存在着羰基。

② 葡萄糖的羰基是半缩醛基（hemiacetal group）。很多实验证明葡萄糖有一个醛基，这个醛基位于葡萄糖的端部，且是半缩醛的形式。

③ 葡萄糖半缩醛结构的立体环为（1-5）连接。以证明葡萄糖的半缩醛基由同一葡萄糖分子中的两种基团—OH、—CHO形成，所以是环状的半缩醛结构，位于 C_5 上的羟基优先与醛羰基起作用，形成 $C_1 \sim C_5$ 糖苷键（glycosidic bond）连接的六环（吡喃环）结构。

④ 葡萄糖的三个游离羟基位于2, 3, 6三个碳原子上。由于葡萄糖环内为（1-5）连接，葡萄糖基间形成（1-4）连接，所以留下的三个羟基经证明，分别为位于 C_2 、 C_3 上的仲羟基和位于 C_6 上的伯羟基。三个羟基的酸性大小按 $C_2 < C_3 < C_6$ 位排列，反应能力也不同， C_6 位上羟基的酯化反应速率比其他两位羟基约快10倍， C_2 位上羟基的醚化反应速率比 C_3 位上的羟基快2倍左右。

（2）纤维素分子链上葡萄糖基间的连接 纤维素的重复单元是纤维素二糖（cellulose），已证明纤维素的 C_1 位上保持着半缩醛的形式，有还原性，而在 C_4 上留有一个自由羟基，说明纤维素二糖的葡萄糖基间为（1-4）苷键连接。所以，纤维素的结构式可用Haworth式表示（图2-1）。

（3）葡萄糖的立体异构体 如上所述，葡萄糖是一种醛式单糖，目前沿用三种结构式表

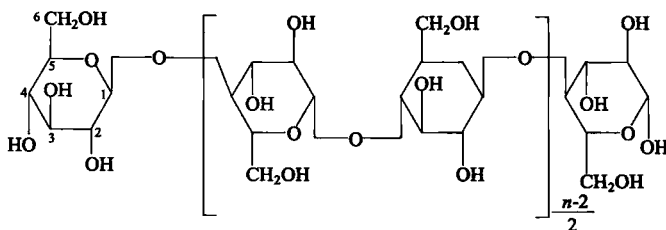
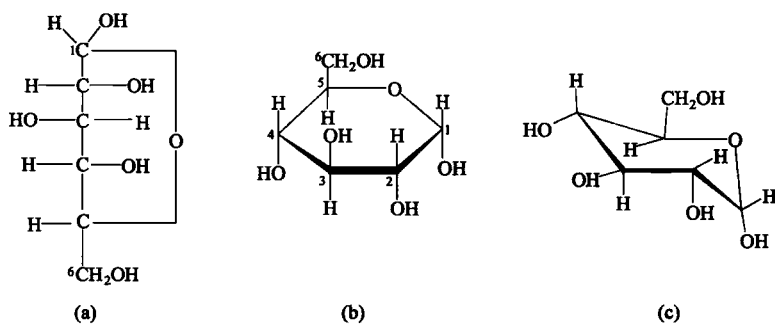


图 2-1 纤维素的分子链结构式

n 为 D-葡萄糖基的数目即聚合度

示：直链结构式，又称 Fischer 结构式或投影结构式 [图 2-2(a)]；Haworth 结构式，又称透视结构式或环形结构式 [图 2-2(b)]；构象结构式 [2-2(c)]。

图 2-2 α -D-葡萄糖的三种结构式

葡萄糖分子有四个不对称原子，可形成 2^n ($n=4$ ，为不对称原子数) 个同分异构体，葡萄糖的 16 个同分异构体中，最重要的异构化形式有：D-型和 L-型、吡喃糖和呋喃糖环的结构、 α -和 β -异构体。

综上所述，纤维素化学结构特点为：①纤维素大分子的基本结构单元是 β -D-葡萄糖残基以 1,4-苷键相连接，相邻残基相互旋转 180° ，各大分子间有着良好的对称性，而且结构规整；②纤维素大分子中的每一个葡萄糖残基（不含两端）上有三个自由羟基，都具有一般羟基的性质；③纤维素大分子末端基的性质是不同的，其中一端的一个碳原子上的羟基在葡萄糖环结构变成开链式时会变成醛基而具有还原性。

2.1.2 纤维素链的构象

(1) 葡萄糖环的构象 吡喃葡萄糖为了保持结构的稳定，糖环不可能是一个平面，六环糖有 8 种不同的构象，其中 2 种为椅式构象 (chair conformation)、6 种为船式构象 (boat conformation)。椅式构象比船式构象能量低而稳定，所以，吡喃葡萄糖环可能以 C1 或 1C 两种椅式构象之一存在 (图 2-3)。因为 C1 构象中各碳原子上的羟基都是平伏键 (e 键)，而 1C 构象中各碳原子上的羟基都是直立键 (a 键)，所以 α -和 β -D-葡萄糖环为 C1 椅式构象，且较为稳定，已由 X 射线衍射光谱和红外光谱所证实。

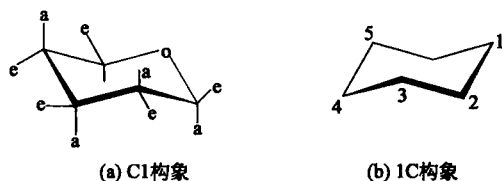


图 2-3 葡萄糖的椅式构象

(2) 纤维素大分子链的构象 纤维素是由葡萄糖通过 1,4- β -苷键连接起来的大分子，