



TIANRAN GAOFENZIJI XINCAILIAO CONGSHU

《天然高分子基新材料》丛书

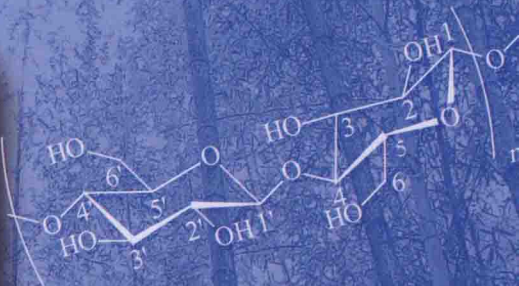


张俐娜 总主编 邵正中 总副主编

“十二五”国家重点图书

纤维素科学与材料

蔡杰 吕昂 周金平 张俐娜 编著



化学工业出版社

TIANRAN GAOFENZIJI XINCAILIAO CONGSHU

《天然高分子基新材料》丛书 

张俐娜 总主编 邵正中 总副主编

“十二五”国家重点图书

纤维素科学与材料

蔡杰 吕昂 周金平 张俐娜 编著

本书为《天然高分子基新材料》丛书之一，全面系统地描述了纤维素的生物合成与分离、链结构与聚集态结构、溶胀与溶解、衍生化反应以及纤维素新材料（再生纤维素纤维、膜、纳米纤维、气凝胶和水凝胶）。尤其在第1章绪论中既回顾了纤维素的诞生和发展历史，又阐述了纤维素科学与技术研究的最新进展和当前热点，同时展望了纤维素材料的应用前景。

本书适合从事纤维素及其材料相关领域的科技人员、教师和研究生阅读，也适合用作研究生、大专院校学生的专业教材。

图书在版编目（CIP）数据

纤维素科学与材料/蔡杰，吕昂，周金平，张俐娜
编著. —北京：化学工业出版社，2015.3
（《天然高分子基新材料》丛书. 张俐娜总主编）
“十二五”国家重点图书
ISBN 978-7-122-21839-1

I. ①纤… II. ①蔡…②吕…③周…④张…
III. ①纤维素-科学-材料及改性-研究 IV. ①TQ079

中国版本图书馆CIP数据核字（2014）第214565号

责任编辑：翁靖一
责任校对：王 静

装帧设计：刘丽华

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 装：北京画中画印刷有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张22¹/₂ 字数446千字 2015年3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：168.00元

版权所有 违者必究

《天然高分子基新材料》丛书编委会

编委会主任：张俐娜 中国科学院院士，武汉大学教授

编委会副主任：邵正中 复旦大学教授，长江学者特聘教授

周伟斌 化学工业出版社社长

委员（按姓氏汉语拼音排序）：

蔡 杰 武汉大学教授

陈国强 清华大学教授，长江学者特聘教授，国家“973”项目首席科学家

陈 云 武汉大学教授

杜予民 武汉大学教授

付时雨 华南理工大学教授，珠江学者特聘教授

黄 进 武汉理工大学教授，教育部新世纪优秀人才

任 杰 同济大学教授，教育部新世纪优秀人才

邵正中 复旦大学教授，长江学者特聘教授，国家杰出青年科学基金获得者

汪秀丽 四川大学教授，教育部新世纪优秀人才

王玉忠 四川大学教授，长江学者特聘教授，国家杰出青年科学基金获得者

张洪斌 上海交通大学教授

张立群 北京化工大学教授，长江学者特聘教授，国家“973”项目首席科学家

张俐娜 中国科学院院士，武汉大学教授

周伟斌 化学工业出版社社长

TQ 352.14
02

《天然高分子基新材料》丛书编著人员

丛书总主编：张俐娜

丛书总副主编：邵正中


分册编著人员：

- | | |
|----------------|------------------|
| 《纤维素科学与材料》 | 蔡杰 吕昂 周金平 张俐娜 编著 |
| 《蚕丝、蜘蛛丝及其丝蛋白》 | 邵正中 著 |
| 《甲壳素/壳聚糖材料及应用》 | 施晓文 邓红兵 杜予民 编著 |
| 《木质素化学及改性材料》 | 黄进 付时雨 编著 |
| 《大豆蛋白质科学与材料》 | 陈云 王念贵 编著 |
| 《淀粉基新材料》 | 王玉忠 汪秀丽 宋飞 编著 |
| 《多糖及其改性材料》 | 张洪斌 编著 |
| 《天然橡胶及生物基弹性体》 | 张立群 编著 |
| 《聚乳酸》 | 任杰 李建波 编著 |
| 《微生物聚羟基脂肪酸酯》 | 陈国强 魏岱旭 编著 |

生物经济是建立在生物资源可持续利用和生物技术基础之上，而不完全依赖于化石资源的一种新经济形态。它的创建正在挑战并推动着传统工业、农业、林业等产业的发展，引起了工业界、学术界和政府的高度关注和协力应对，以形成新的资源配置和利用。在材料科学领域，基于“可持续发展”和“环境保护”两方面的考虑，利用可再生的生物质创造新材料同样面临着重要的发展机遇。显然，这是由于化石资源的日益枯竭及其产品对环境造成不同程度的污染所致。

在可再生的生物质中，天然高分子占据非常重要的地位。天然高分子是一类来源于自然界广泛存在的动物、植物以及微生物中的大分子有机物质，主要包括多糖（如纤维素、甲壳素/壳聚糖、淀粉、透明质酸等）、蛋白质（植物蛋白如大豆蛋白，动物蛋白如蚕丝、各类酶等）以及木质素、天然橡胶、天然聚酯等。它们是自然界赋予人类最重要的物质资源和宝贵财富。天然高分子，可以被直接利用及通过化学或物理方法构建成新的功能材料，也可以制备成各种化工原料、生化品、低聚物及生物柴油等。广义的天然高分子还包括天然高分子衍生物以及用天然有机物质作为原料通过生物合成、化学合成或复合而形成的各种高分子材料（如聚乳酸、聚羟基脂肪酸酯、生物基弹性体等）。天然高分子材料废弃后很容易被土壤中的微生物降解和无害化处理，是典型的环境友好材料。

当前，化学科学发展的趋势之一是致力于解决人类社会中的环境问题并促进世界的可持续发展。近年来，科学界和工业界正在积极关注建立环境友好的技术和方法及基于天然高分子的“绿色”产品和材料的研究与开发。很多全球性大公司对于生物质材料、生物燃料及相关的加工技术都制订了高瞻远瞩的发展计划，尤其瞄准天然高分子基新材料在生物医药、纺织、包装、运输、建筑、日用品，乃至光电子器件等诸多领域的应用前景。美国能源部(DOE)



预计，在2020年源于植物生产的基本化学结构材料将增加到10%，而在2050年将达到50%。可见，天然高分子基新材料领域的研究及应用正在蓬勃展开，它们必然带动农业、绿色化学、生物医学、可生物降解材料以及纳米技术、生物技术、分子组装等多学科的发展，最终对人类的生存与健康和世界经济发展起不可估量的作用。

顺应于天然高分子科学与技术的发展，迫切需要该领域的科技工作者对这些生物质大分子及其改性材料的基本概念、基础理论、实验技术、应用前景以及学科的发展历史和最新研究成果有足够的了解和认识，因此亟须有套权威丛书来系统介绍它们。同时，为了培养一大批从事天然高分子材料科学与技术的科技人才，极力促进各相关知识领域及其应用产业链间资源与信息的整合，也急需一套全面、系统介绍天然高分子材料与应用的专著供大家参考。为此，我受化学工业出版社邀请，专门组织我国长期从事天然高分子研究的老、中、青年专家、教授共同编写了《天然高分子基新材料》丛书（共10册）。该丛书包括《纤维素科学与材料》、《蚕丝、蜘蛛丝及其丝蛋白》、《甲壳素/壳聚糖材料及应用》、《木质素化学及改性材料》、《大豆蛋白质科学与材料》、《淀粉基新材料》、《多糖及其改性材料》、《天然橡胶及生物基弹性体》、《聚乳酸》和《微生物聚羧基脂肪酸酯》。我国可利用的生物质资源极其丰富，相关研究和产业化也取得了长足发展。尤其近几年，我国在纤维素低温溶解、天然高分子纺丝、丝蛋白和多糖结构功能解析、生物塑料和生物基弹性体等方面取得了一系列国际瞩目的研究成果。本套书以高质量、科学性、准确性、系统性和实用性为目标，图文并茂、深入浅出地表述，具有科普性强，内容新颖、丰富的特点；不仅全面介绍了许多重要天然高分子材料的基本概念、基础理论、实验技术以及最新研究进展和发展趋势，也反映了所有编著者在各自领域的研究成果和经验积累，涵盖了天然高分子基新材料基础研究和应用的诸多方面，便于读者拓展思路、开阔眼界。

历经近两年时间，这套《天然高分子基新材料》丛书即将问世。在此，我衷心地感谢杜予民教授（武汉大学）、邵正中教授（复旦大学）、陈国强教授（清华大学）、张立群教授（北京化工大学）、王玉忠教授（四川大学）、张洪斌教授（上海交通大学）、

任杰教授（同济大学）、陈云教授（武汉大学）、黄进教授（武汉理工大学）、蔡杰教授（武汉大学）等积极热心地参加并负责完成了书稿。同时，他们的很多研究生也参与了这项工作，并在文献查阅和翻译外文资料以及编写、制图等方面付出了艰辛的劳动。尤其，一些国内外知名专家如江明院士（复旦大学）、Gregory F Payne教授（美国马里兰大学）、张厚民教授（Hou-min Chang，美国北卡罗来纳州立大学）、谢富弘教授（Fu-hung Hsieh，美国密苏里大学哥伦比亚分校）、王彦峰教授（武汉大学中南医院）和杨光教授（华中科技大学）等热情地为这套书提出了一些宝贵的意见，在此一并表示感谢。最后，也感谢化学工业出版社为这套书的出版所做的一切努力。

资源、健康、环境与发展是人类关心的根本问题。我们期待本套书的出版对天然高分子基材料的创新和技术进步及国民经济的发展有积极的促进作用，进而有效地提升我国天然高分子研究的国际地位，推动整个学科的全新发展。我衷心地希望更多的教师、研究生、工程师、生物学家及高分子学家能参与到天然高分子基新材料的研究、开发及应用行列，共同推进人类社会的可持续发展，共建我们美丽的家园。

张训娜

中科院院士
武汉大学教授
2014年2月28日

近年，基于化石资源的高分子材料由于其不可再生性以及非生物降解性引起的资源和环境问题日益突出。随着天然高分子的发展，国际上纤维素科学与技术已逐渐引人注目，尤其在材料、能源、资源和环境等领域受到极大的关注。在这一形势下，纤维素科学与技术的发展如何应对和满足社会的需求以及未来的发展趋势，今后有哪些重要突破都需要我们深入地研究和清醒地认识。前几年，国内已出版了几本有关纤维素的专著，但多半偏重于介绍纤维素的应用。为此，本书在查阅大量国内外有关纤维素科学与材料资料的基础上，对纤维素科学的基本概念和理论以及近十几年的研究成果及进展进行介绍。

本书基于高分子科学的基本理论，全面系统地描述了纤维素的生物合成与分离、链结构与聚集态结构、溶胀与溶解、衍生化反应以及纤维素基新材料（再生纤维素纤维、膜、纳米纤维、气凝胶和水凝胶）。尤其在绪论中既回顾了纤维素的诞生和发展历史，又阐述了纤维素科学与技术研究的最新进展和当前热点，同时展望了纤维素材料的应用前景。全书共分为6章，由蔡杰、吕昂、周金平和张俐娜共同编著，具体撰写情况为：第1章绪论（吕昂、张俐娜）、第2章纤维素的生物合成与分离（吕昂）、第3章纤维素的结构（蔡杰）、第4章纤维素的溶胀和溶解（蔡杰）、第5章纤维素的衍生化反应（周金平）、第6章纤维素材料（第1、4节由蔡杰撰写，第2节由吕昂撰写、第3节由周金平撰写、第5节由常春雨撰写），全书由张俐娜院士统稿并审校。本书不仅适合从事纤维素及其材料相关领域的科技人员、教师和研究生阅读，也适合作为研究生、大专院校学生的专业教材。

在本书的编著过程中，得到国内外众多同行专家学者的指导、支持和帮助，尤其是《天然高分子基新材料》丛书编委会专家为本书提出了诸多宝贵的修改建议，在此一并表示诚挚的谢意！特别要

感谢张俐娜院士认真、细致地审查了全书内容，并对全书进行了修改，尤其对内容、图表等提出了诸多宝贵的意见。我们还要感谢化学工业出版社的责任编辑认真、细致的工作，使此书得以顺利地出版。此外，汪森、方燕、黄俊超、封娇、丁贝贝、贺盟、王其洋、赵丹、贾宝泉、尤俊、付飞亚等一批研究生均参与资料收集、图表整理等工作，在此对他们也深表感谢！

由于本书汇集了众多研究者的科研成果，他们的参与使得本书内容更为丰富，但写作风格上可能会有所不同，虽然我们尽量协调使之一致，仍难免有些不尽人意之处；此外，纤维素科学与材料涉及诸多学科和交叉领域，目前也正处于快速发展时期，加之编著者的水平和时间有限，所以本书不足之处在所难免，敬请广大读者和同行专家批评指正！

蔡 杰

2014年8月

于武汉大学



1.1 纤维素的诞生和发展历史	002
1.1.1 纤维素的出现	002
1.1.2 纤维素化学发展初期	003
1.1.3 纤维素的溶解及衍生物的产生	004
1.1.4 纤维素科学的形成	005
1.1.5 纤维素科学的发展	006
1.1.6 近半个世纪纤维素科学与技术发展中的主要贡献者	010
1.2 纤维素科学与技术研究新进展	016
1.2.1 纤维素新溶剂	017
1.2.2 纤维素新材料	020
1.2.3 纤维素液晶	028
1.2.4 细菌纤维素	029
1.2.5 纤维素衍生物	031
1.2.6 无机/纤维素杂化材料	032
1.2.7 纤维素结构表征手段	034
1.3 纤维素材料应用前景展望	036
1.3.1 纳米纤维素	036
1.3.2 纤维素功能材料	037
1.3.3 纤维素衍生化新方法及新型衍生物	037
1.3.4 细菌纤维素高性能材料	037
1.3.5 纤维素纺丝工业的清洁生产工艺	037
1.3.6 基于纤维素的新材料应用前景	038
参考文献	039

2.1 植物中纤维素的生物合成与提取	044
2.1.1 高等植物	045
2.1.2 低等植物	049
2.1.3 植物中纤维素的提取	050
2.2 动物中纤维素的合成与提取	053
2.2.1 被囊动物	053
2.2.2 海鞘的被囊组织	054
2.2.3 海鞘的纤维素合成酶复合体	055
2.2.4 海鞘中含有纤维素的其他组织	056
2.2.5 被囊动物中纤维素的提取	056
2.3 细菌纤维素的合成与提取	057
2.3.1 细菌纤维素的结构性	057
2.3.2 细菌纤维素的合成菌种	057
2.3.3 细菌纤维素的合成	059
2.3.4 纤维素链的组装	059
2.3.5 细菌纤维素的发酵生产	060
2.3.6 细菌纤维素的提取和纯化	063
2.4 纤维素资源展望	065
参考文献	066

3.1 纤维素的链结构	070
3.1.1 纤维素的化学结构	070
3.1.2 纤维素的分子量和特性黏数表征方法	071
3.1.3 纤维素的Mark-Houwink方程	078
3.1.4 纤维素的链构象	079

3.2 纤维素的聚集态结构	082
3.2.1 纤维素的多晶型	082
3.2.2 聚集态结构表征方法	083
3.2.3 纤维素的分子和晶体结构	098
参考文献	113

第4章 纤维素的溶胀和溶解

117

4.1 纤维素的有限溶胀	118
4.1.1 纤维素与水的作用	119
4.1.2 纤维素与碱性氢氧化物水溶液的作用	120
4.1.3 纤维素与氨类化合物的作用	134
4.1.4 纤维素与脂肪胺的作用	138
4.2 纤维素的溶解	141
4.2.1 纤维素溶剂概述	141
4.2.2 纤维素的衍生化溶剂	143
4.2.3 纤维素的非衍生化有机溶剂体系	145
4.2.4 纤维素的非衍生化水溶剂体系	163
参考文献	177

第5章 纤维素的衍生化反应

181

5.1 纤维素的酯化反应	182
5.1.1 纤维素酯化的基本原理	182
5.1.2 纤维素无机酸酯	183
5.1.3 纤维素有机酸酯	189
5.2 纤维素的醚化反应	196
5.2.1 纤维素醚合成原理及方法	197
5.2.2 烷基纤维素醚	199

5.2.3	羟烷基纤维素醚	202
5.2.4	阴离子纤维素醚	204
5.2.5	阳离子纤维素醚	207
5.2.6	氰乙基纤维素	208
5.2.7	其他纤维素醚	209
5.3	纤维素接枝共聚反应	210
5.3.1	纤维素接枝共聚反应的原理及方法	210
5.3.2	纤维素本体非均相接枝共聚物的合成	215
5.3.3	纤维素衍生物接枝共聚物的合成	217
5.3.4	纤维素接枝共聚物的应用	218
5.4	纤维素的均相衍生化反应	219
5.4.1	LiCl/DMAc 体系	219
5.4.2	DMSO/TBAF · 3H ₂ O 体系	222
5.4.3	离子液体	223
5.4.4	NaOH 或 LiOH/ 尿素体系	227
5.4.5	其他均相反应介质	229
5.5	取代度和取代基分布的测定	230
5.5.1	化学分析方法	230
5.5.2	液相色谱和气相色谱	233
5.5.3	核磁共振波谱	236
	参考文献	243

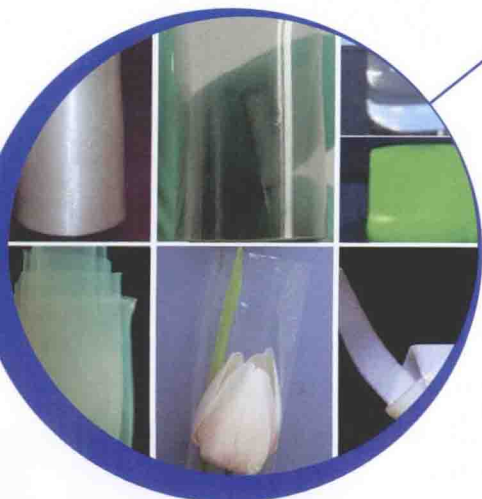
第6章 纤维素材料

249

6.1	再生纤维素纤维	250
6.1.1	再生纤维素纤维概述	250
6.1.2	再生纤维素纤维的溶液纺丝过程	250
6.1.3	黏胶纤维	252
6.1.4	铜氨纤维	254
6.1.5	莱塞尔纤维	255

6.1.6 近年发展的新型再生纤维素纤维	259
6.2 再生纤维素膜	263
6.2.1 再生纤维素膜的概述	263
6.2.2 再生纤维素膜材料	266
6.2.3 纤维素复合膜	269
6.3 纳米纤维素	277
6.3.1 纳米纤维素概述	277
6.3.2 纤维素纳米晶体	279
6.3.3 微纤化纤维素	285
6.3.4 细菌纤维素	291
6.3.5 静电纺丝纤维素超细纤维	295
6.3.6 展望	299
6.4 纤维素及其衍生物气凝胶	300
6.4.1 气凝胶概况	300
6.4.2 纤维素气凝胶的干燥方法	300
6.4.3 纤维素及其衍生物气凝胶	301
6.4.4 纤维素及其衍生物气凝胶的应用	310
6.5 纤维素及其衍生物水凝胶	320
6.5.1 水凝胶概述	320
6.5.2 纤维素水凝胶	323
6.5.3 纤维素衍生物水凝胶	325
6.5.4 纤维素复合水凝胶	329
参考文献	334

第1章 绪论



今天，在科技迅速发展的同时，人类面临着资源和环境的双重严峻挑战。预计到2100年，世界人口将达到100亿^[1]。届时人类对物资的需求将以指数增长，与有限的资源之间形成尖锐矛盾。自20世纪30年代高分子科学创立以来，烃类聚合物迅猛发展，来自化石资源的煤、石油和天然气已成为保证能源和原材料供应的重要基础。目前，基于化石资源的高分子材料已对经济发展作出巨大贡献，但是不可再生的资源储藏量令人十分担忧，而且非降解性聚合物及化工产品带来的生态和环境污染问题也日益严重^[2]。因此，可持续发展战略已成为全球共识，各国政府和产业界都在呼吁努力开发和利用可再生资源，并以此补充和取代目前过于依赖的化石资源。众所周知，来源于动、植物的生物质大分子，如纤维素、淀粉、甲壳素、蛋白质、天然橡胶及各种多糖等都是地球上取之不尽、用之不竭的可再生资源。它们具有多种结构及功能基团，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优点，是自然界赋予人类的宝贵资源和财富^[3,4]。为此，自20世纪中叶，部分发达国家开始把目光投向天然高分子的研究与开发。利用可再生的生物大分子为原料生产化工产品，不仅有利于保护生态环境，而且能够促进农作物和新化学技术的进步及可持续发展。地球上产量最丰富的天然高分子是纤维素，每年全球植物纤维素的产量约1800亿吨^[5]。因此纤维素的研究、开发与利用已日益引人注目，近年也取得了一系列重大研究成果。本章主要介绍纤维素的产生、发展历史、最新研究进展，并展望其应用前景。

1.1 纤维素的诞生和发展历史



1.1.1 纤维素的出现

在人类的进化过程中，含纤维素的木材被人们使用的历史非常悠久。人类祖先曾利用木材制作各种工具（原始的锄头、锄棒、矛柄、犁、手织机等），建造房屋、桥梁，制造船舶、马车、家具、器皿及日用品（勺子、杯子）、纸张、木炭等。同时，一万年人类就开始利用亚麻和棉花制作衣物和被服。公元105年，东汉的蔡伦（图1.1）改进了造纸技术，利用树皮、渔网和竹子压制成纸，被誉为我国古代四大发明之一^[6]。18世纪，为了进一步提高生产效率以满足市场对棉织物不断增长的需求，人类发明了机械化纺



图1.1 蔡伦画像^[6]