

郑学晶 霍书浩 主编

天然高分子材料

TIANRAN GAOFENZI CAILIAO

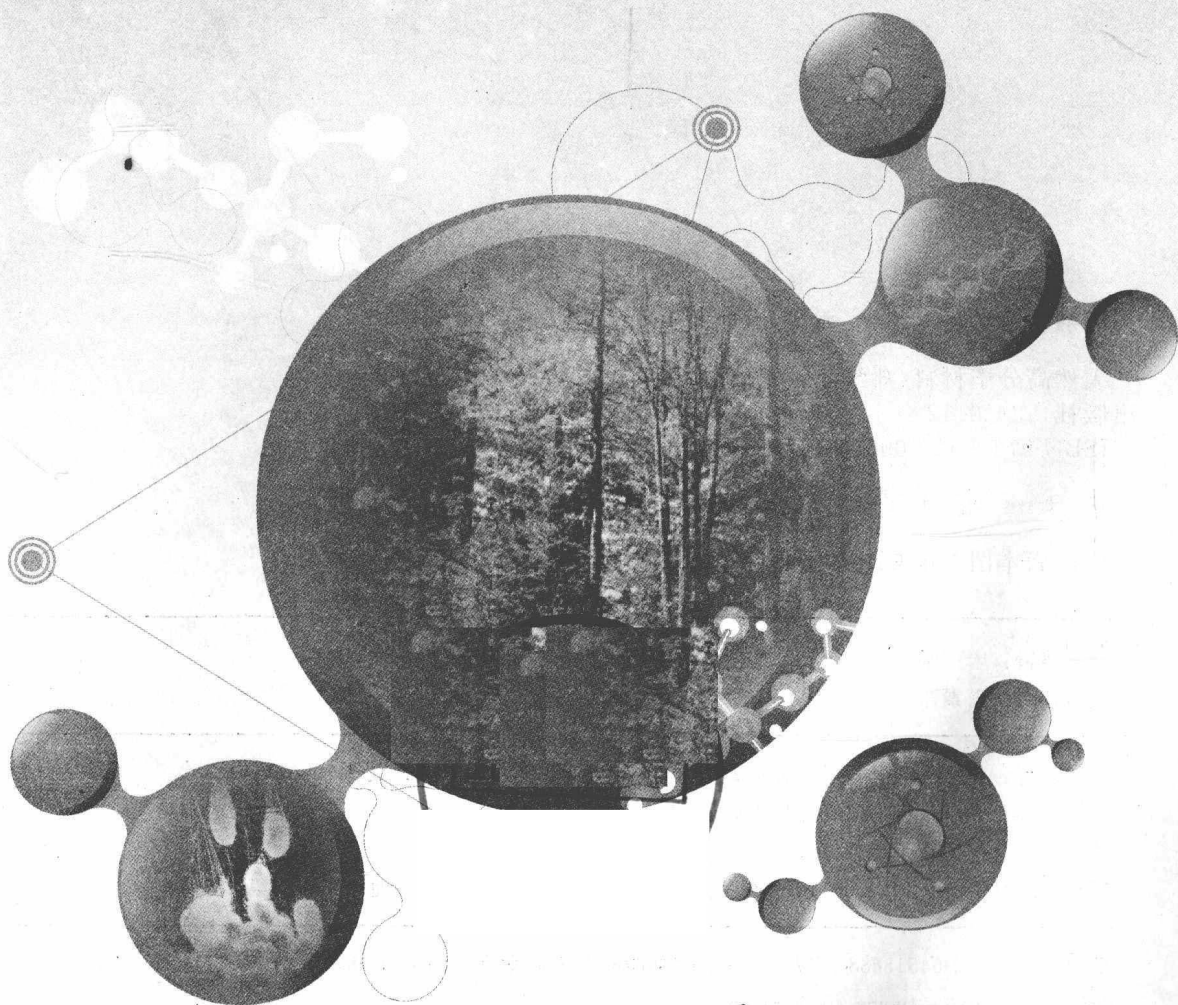


化学工业出版社

郑学晶 霍书浩 主编

天然高分子材料

TIANRAN GAOFENZI CAILIAO



化学工业出版社

·北京·

本书详细介绍了几种常见和重要的天然高分子材料,内容涉及纤维素、淀粉、甲壳素和壳聚糖、胶原和明胶、蚕丝和蜘蛛丝的结构、性能、改性及应用,涵盖了该领域的理论研究、开发应用的前沿与最新进展。

本书图文并茂,理论与应用并重,广度与深度相结合,可望为对天然高分子领域感兴趣的教师、学生、研究人员和科技工作者提供帮助和启示。

图书在版编目(CIP)数据

天然高分子材料/郑学晶,霍书浩主编. —北京:化学工业出版社, 2010.12

ISBN 978-7-122-09640-1

I. 天… II. ①郑…②霍… III. 高分子材料 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 232653 号

责任编辑:宋 薇

文字编辑:丁建华

责任校对:王素芹

装帧设计:张 辉

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 16 $\frac{3}{4}$ 字数 412千字 2010 年 12 月北京第 1 版第 1 次印刷

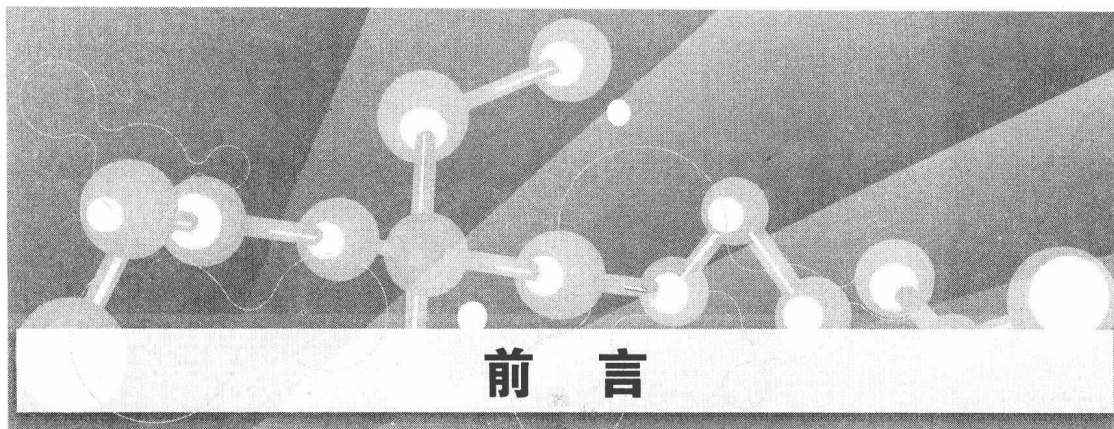
购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

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: 49.00 元

版权所有 违者必究



前言

从人类诞生时起,天然高分子材料就一直为我们的衣、食、住、行等各方面慷慨地提供各种保障。在人类文明高度发达的今天,天然高分子材料对人类的生存与发展起着更加重要的作用。这种不依赖于石油资源、绿色环保、来源广泛的材料,在能源危机和环境压力突显的今天,更加彰显出其无可比拟的优势和特色。作为中国这样地大物博但是经济发展相对滞后的发展中国家,如果能从自然界中汲取灵感,在天然材料的开发与应用中占据先机,就有可能超越其他国家,成为科技与经济实体的先行者。

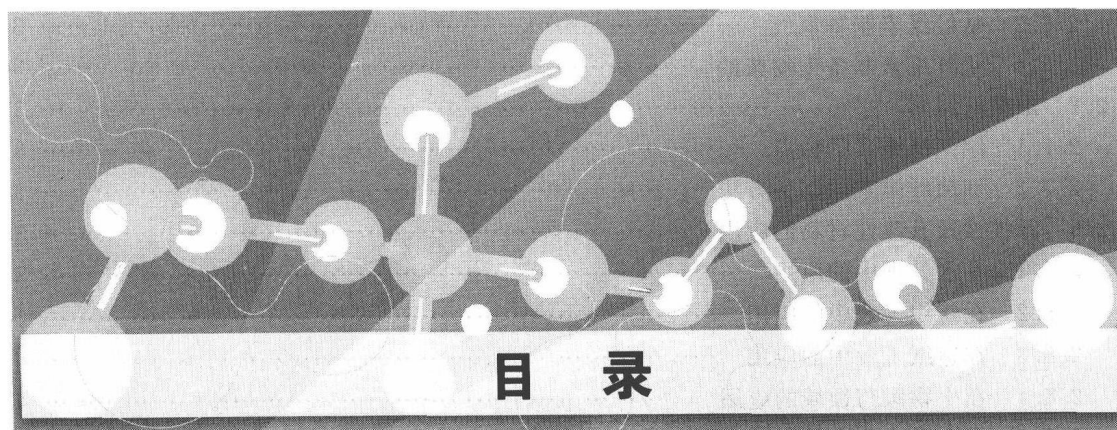
在查阅了大量国内外相关资料的基础上,本书详细介绍了几种常见和重要的天然高分子材料,内容涉及纤维素、淀粉、甲壳素和壳聚糖、胶原和明胶、蚕丝和蜘蛛丝的结构、性能、改性及应用,涵盖了该领域的理论研究、开发应用的前沿与最新进展。本书图文并茂,理论与应用并重,广度与深度相结合,可望为对天然高分子领域感兴趣的教师、学生、研究人员和科技工作者提供帮助和启示。

本书由郑学晶(郑州大学)和霍书浩(河南省电力勘测设计院)主编,参加本书编写的有汤克勇(郑州大学)、刘捷(郑州大学)、曹艳霞(郑州大学)和郑国强(郑州大学)。一些研究生同学积极热情地参与了书稿的校对和完善工作,在此表示衷心感谢。感谢国家自然科学基金委的支持。另外,对所有支持和关心本书编写和出版的人员表示深深的谢意。

遗憾的是,时间有限,而科学技术飞速发展,文献资料浩如烟海,再者,受作者相关知识水平所限,书中内容与行文方面难免存在欠妥之处,敬请读者不吝赐教。

编者

2010. 10



第 1 章 绪论	1
1.1 高分子科学发展简史	1
1.2 天然高分子材料来源、分类与应用	4
第 2 章 纤维素	5
2.1 纤维素简介	5
2.2 纤维素的来源与分类	5
2.2.1 植物纤维素	5
2.2.2 细菌纤维素	6
2.2.3 人工合成纤维素	7
2.3 纤维素的结构	7
2.3.1 纤维素的分子结构	7
2.3.2 纤维素的超分子结构	8
2.3.3 纤维素中的氢键	10
2.3.4 纤维素的结晶结构	10
2.3.5 纤维素的液晶结构	13
2.4 纤维素的溶解与再生	14
2.4.1 NaOH/CS ₂ 溶剂体系	14
2.4.2 铜铵溶剂	15
2.4.3 胺氧化合物系列	15
2.4.4 离子液体体系	17
2.4.5 NaOH/尿素体系	18
2.4.6 NaOH 稀溶液法及其直接纺丝技术	18
2.5 纤维素的改性	19
2.5.1 纤维素的功能化	19
2.5.2 纤维素衍生物	21
2.5.3 天然纤维复合材料	29
2.6 纤维素的生物质利用	33
2.6.1 从纤维素制备生物乙醇	34
2.6.2 从纤维素制备汽油	35

2.6.3	从纤维素制备氢气	35
2.6.4	从纤维素制备生物柴油	36
2.7	细菌纤维素	37
2.7.1	细菌纤维素的特点	37
2.7.2	细菌纤维素的制备方法	38
2.8	纤维素及其改性材料的应用	38
2.8.1	在水处理中的应用	38
2.8.2	在纺织工业中的应用	40
2.8.3	在造纸工业中的应用	41
2.8.4	在生物医药领域的应用	43
2.8.5	在食品工业中的应用	51
	参考文献	52
第3章	淀粉	57
3.1	淀粉简介	57
3.2	淀粉的结构	57
3.2.1	淀粉的化学结构和超分子结构	58
3.2.2	淀粉的颗粒结构	61
3.2.3	淀粉的结晶结构	63
3.3	淀粉的制备	64
3.4	淀粉的糊化	66
3.4.1	淀粉颗粒的糊化过程	66
3.4.2	淀粉的糊化性质	67
3.4.3	淀粉糊的基本性质	67
3.5	淀粉的改性	68
3.5.1	淀粉的物理改性方法	69
3.5.2	淀粉的化学方法改性	70
3.5.3	淀粉的功能化	84
3.6	全淀粉塑料	88
3.7	淀粉共混与复合材料	89
3.7.1	淀粉/聚乙烯共混材料	89
3.7.2	淀粉/可降解聚合物共混	91
3.7.3	淀粉与填料进行共混复合	92
3.8	淀粉材料的应用	94
3.8.1	在水处理中的应用	94
3.8.2	在造纸工业中的应用	95
3.8.3	在生物医用领域中的应用	95
3.8.4	在食品工业中的应用	96
	参考文献	97
第4章	甲壳素与壳聚糖	101

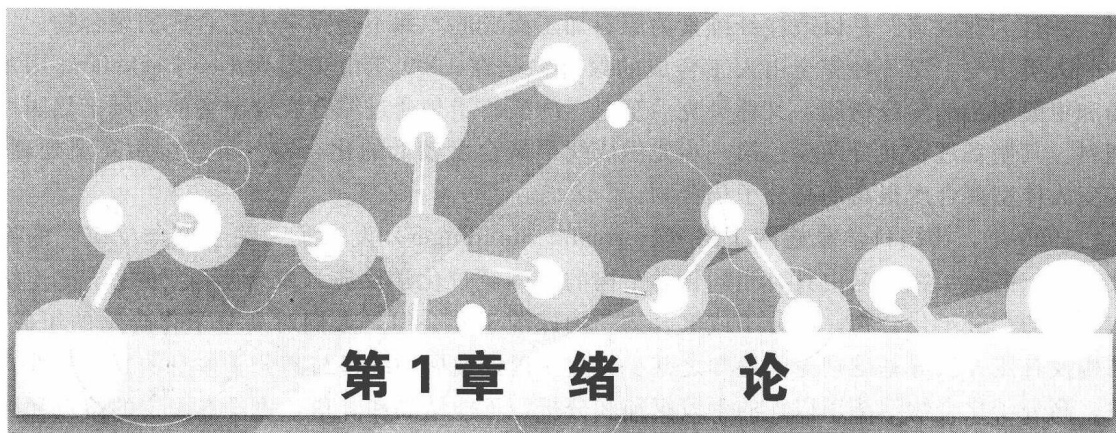
4.1	甲壳素与壳聚糖简介	101
4.2	甲壳素与壳聚糖的结构	102
4.2.1	甲壳素与壳聚糖的化学结构	102
4.2.2	甲壳素与壳聚糖的超分子结构	103
4.2.3	甲壳素与壳聚糖的晶体结构	104
4.2.4	甲壳素和壳聚糖的液晶结构	107
4.3	甲壳素的存在状态与提取方法	108
4.3.1	甲壳素的存在状态	108
4.3.2	甲壳素的提取方法	109
4.4	甲壳素的物理性质	110
4.4.1	一般物理性质	110
4.4.2	甲壳素与壳聚糖的溶解性质	110
4.5	甲壳素与壳聚糖的改性	112
4.5.1	甲壳素与壳聚糖的功能化	112
4.5.2	甲壳素与壳聚糖的化学改性	116
4.6	甲壳素与壳聚糖及其改性产物的应用	129
4.6.1	在水处理中的应用	129
4.6.2	在造纸工业中的应用	132
4.6.3	在生物医药领域的应用	133
4.6.4	在食品工业中的应用	135
	参考文献	136

第5章	胶原与明胶	139
5.1	胶原与明胶简介	139
5.2	胶原与明胶的来源与分类	139
5.2.1	胶原的来源与分类	140
5.2.2	明胶的来源与分类	142
5.3	胶原、明胶的提取与制备方法	143
5.3.1	胶原的提取方法	143
5.3.2	明胶的制备方法	144
5.4	胶原的结构	145
5.4.1	胶原的多级结构	145
5.4.2	稳定胶原结构的作用力	149
5.4.3	其他类型胶原的形态结构	152
5.4.4	胶原的聚集态结构	152
5.5	胶原的生物学合成	155
5.6	胶原与明胶的物理性质	156
5.6.1	明胶的一般物理性质	156
5.6.2	两性与等电点	157
5.6.3	力学性质	159
5.6.4	胶原与明胶的胶体性质	163

5.6.5 胶原的变性与收缩	164
5.7 胶原与明胶的改性方法	165
5.7.1 胶原及明胶的交联改性	165
5.7.2 胶原及明胶的共混与复合	168
5.8 胶原与明胶的应用	176
5.8.1 在水处理中的应用	176
5.8.2 在生物医药领域的应用	180
5.8.3 在食品工业中的应用	183
5.8.4 在保健品领域的应用	183
5.8.5 在照相工业中的应用	183
5.8.6 在造纸工业中的应用	184
5.8.7 在纺织工业中的应用	184
5.8.8 在美容及化妆品领域的应用	185
参考文献	186

第6章 蚕丝材料	193
6.1 蚕丝的来源、分类与生物纺丝过程	193
6.1.1 蚕丝的来源与分类	193
6.1.2 蚕丝的生物纺丝过程	193
6.2 蚕丝蛋白的结构	194
6.2.1 蚕丝蛋白的结构特征	195
6.2.2 蚕丝蛋白的结构组成	196
6.3 丝素和丝胶的分子量测定	203
6.3.1 丝胶分子量的测定	203
6.3.2 丝素分子量的测定	204
6.4 蚕丝蛋白的提取	205
6.4.1 丝素蛋白的提取	205
6.4.2 丝胶蛋白的提取	206
6.5 蚕丝的成纤机理	207
6.6 蚕丝的一般性质	210
6.7 蚕丝蛋白的改性	211
6.7.1 物理改性	211
6.7.2 化学改性	211
6.7.3 生物法改性	214
6.7.4 蚕丝的功能化	214
6.7.5 共混与复合改性	216
6.8 蚕丝及其改性材料的应用	218
6.8.1 在服装领域的应用	218
6.8.2 在生物医药领域的应用	221
6.8.3 在食品工业中的应用	224
6.8.4 在化妆品领域的应用	225

6.8.5 在生物技术领域的应用	225
6.8.6 在智能材料中的应用	226
参考文献	227
第7章 蜘蛛丝材料	233
7.1 蛛丝的来源	233
7.1.1 天然蛛丝	233
7.1.2 蛛丝的其他来源	234
7.2 蜘蛛丝的结网过程与生物纺丝过程	235
7.2.1 蜘蛛结网过程	235
7.2.2 蜘蛛的生物纺丝过程	236
7.3 蜘蛛丝的组成及结构	239
7.3.1 蜘蛛丝的基本化学组成	239
7.3.2 蛛丝纤维的高级结构和结构模型	240
7.3.3 蜘蛛丝的表现形貌和皮芯结构	242
7.4 蜘蛛丝的性质	246
7.4.1 蜘蛛丝的一般物理性质	246
7.4.2 蜘蛛丝的光泽	246
7.4.3 蜘蛛丝的力学性能	247
7.4.4 蜘蛛丝的力学滞变性	250
7.4.5 蜘蛛丝的化学性质	251
7.4.6 蜘蛛丝的超收缩性能	251
7.5 基于蜘蛛丝的人工纺丝	251
7.6 蜘蛛丝及其改性材料的应用	252
7.6.1 在纺织工业中的应用	253
7.6.2 在军事、民用等防御体系中的应用	253
7.6.3 在生物医药领域的应用	254
7.6.4 智能材料及功能性材料	255
7.6.5 在高强度材料方面的应用	256
7.6.6 在航天航空领域中的应用	256
参考文献	256



1.1 高分子科学发展简史

高分子是由碳、氢、氧、硅、硫等元素组成的分子量足够高并由共价键连接的一类的有机化合物。常用高分子材料的分子量在几千到几百万之间。因为高分子化合物一般具有长链结构，每个分子都好像一条长长的线，大分子链缠结在一起，这使高分子化合物具有较高强度，可以作为结构材料使用的根本原因。另一方面，人们还可以通过各种手段，用物理的或化学的方法，或者利用高分子与其他物质相互作用后产生物理或化学变化，从而使高分子化合物成为能完成特殊功能的功能高分子材料。

从来源分类，可将高分子材料分为天然高分子材料和合成高分子材料。

当人类从四肢攀爬的猿进化为直立行走、善于用脑的高等动物的时期起，我们的祖先便本能地利用着各种各样的天然高分子材料。他们用树叶、兽皮做成遮羞和御寒的衣物，用木头、竹子搭建房屋，用鱼骨制作缝衣针，钻木取火以获取能源……天然高分子材料为人类的祖先提供了丰富的食物、衣物、工具、建筑材料、武器以及能源利用。直至文明高度发达的今天，纯棉依旧是贴身衣物的首选材料，真皮皮草依旧是高档和奢华的象征，木柴和秸秆依旧是广大农村地区烧火做饭的重要能源，天然高分子材料的应用涉及人类生活的各个方面。

合成高分子材料的出现书写了材料史上的重要篇章。合成聚合物性能优异、易于设计与改性，虽然其诞生仅有短短百余年历史，却已成为国民生产生活中不可或缺的重要材料。

1812年，化学家在用酸水解木屑、树皮、淀粉等植物的实验中得到了葡萄糖，证明淀粉、纤维素都由葡萄糖单元组成。1826年，M. Faraday通过元素分析发现橡胶的单体分子是 C_5H_8 ，后来人们测出 C_5H_8 的结构是异戊二烯。就这样，人们逐步了解了构成某些天然高分子化合物的单体。这一发现的推广应用促进了天然橡胶工业的建立。

1839年，美国人 Charles Goodyear 发现，将天然橡胶与硫磺共热，可明显地改变天然橡胶的性能，改善其硬度较低、遇热发黏软化、遇冷发脆断裂的不实用性，变为富有弹性、可塑性的材料。天然橡胶这一处理方法，在化学上叫做高分子的化学改性，在工业上叫做天然橡胶的硫化处理。

1869年，美国人 John Wesley Hyatt 将硝化纤维、樟脑和乙醇的混合物在高压下共热，然后在常压下硬化成型，制造出了第一种人工合成塑料“赛璐珞”（cellulose），这种材料坚韧，具有很好的拉伸强度，而且耐水、耐油、耐酸。“赛璐珞”是人类历史上第一种合成塑

料，并且“赛璐珞”是以改性纤维素为原料加工而成的，并不是完全人工合成的聚合物。

人类历史上第一种完全由人工合成的聚合物是在 1909 年由美国人 Leo Baekeland 用苯酚和甲醛制造的酚醛树脂，又称贝克兰塑料。酚醛树脂是通过缩合反应制备的，属于热固性塑料。其制备过程共分两步：第一步先做成线形聚合度较低的化合物；第二步用高温处理，转变为体型聚合度很高的高分子化合物。

1920 年，德国科学家施陶丁格（Hermann Staudinger）发表了“关于聚合反应”的论文提出：高分子物质是由具有相同化学结构的单体经过化学反应（聚合），通过化学键连接在一起的大分子化合物。高分子或聚合物一词即源于此。但是人们对高分子化合物的组成、结构及合成方法等基础理论问题知之甚少，这一理论发展的缓慢与高分子本身的复杂特性有关。高分子化合物不能用以往的手段提纯和分析，不能结晶和升华，也没有固定的熔点和沸点，分子量也捉摸不定，难于透过半透膜而有点像胶体，这些独特的性质以当时流行的化学观来看是很难理解的，因此很多科学家认为这种物质是胶体体系。

早在 1861 年，胶体化学的奠基人，英国化学家格雷阿姆曾将高分子与胶体进行比较，认为高分子是由一些小的结晶分子所形成。并从高分子溶液具有胶体性质着眼，提出了高分子的胶体理论。这理论在一定程度上解释了某些高分子的特性，得到许多化学家的支持。他们拿胶体化学的理论来套高分子物质，认为纤维素是葡萄糖的缔合体。所谓缔合即小分子的物理集合。他们还因当时无法测出高分子的末端基团，而提出它们是环状化合物。在当时只有德国有机化学家施陶丁格等少数人不同意胶体论者的上述看法。施陶丁格从研究甲醛和丙二烯的聚合反应出发，认为聚合不同于缔合，聚合物的分子是靠化学键结合起来。天然橡胶应该具有线性直链的价键结构式。

胶体论者坚持认为，天然橡胶是通过部分价键缔合起来的，这种缔合归结于异戊二烯的不饱和状态。他们自信地预言：橡胶加氢将会破坏这种缔合，得到的产物将是一种低沸点的低分子烷烃，针对这一点，施陶丁格研究了天然橡胶的加氢过程，结果得到的是加氢橡胶而不是低分子烷烃，而且加氢橡胶在性质上与天然橡胶几乎没有什么区别。结论增强了他关于天然橡胶是由长链大分子构成的信念。随后他又将研究成果推广到多聚甲醛和聚苯乙烯，指出它们的结构同样是由共价键结合形成的长链大分子。

在 1925 年召开的德国化学会的会议上，施陶丁格详细地介绍了自己的大分子理论，与胶体论者展开了面对面的辩论。辩论主要围绕着两个问题：一是施陶丁格认为测定高分子溶液的黏度可以换算出其分子量，分子量的多少就可以确定它是大分子还是小分子。胶体论者则认为黏度和分子量没有直接的联系，当时由于缺乏必要的实验证明，施陶丁格显得较被动，处于劣势。施陶丁格没有却步，而是通过反复的研究，终于在黏度和分子量之间建立了定量关系式，这就是著名的施陶丁格方程。辩论的另一个问题是高分子结构中晶胞与其分子的关系。双方都使用 X 射线衍射法来观测纤维素，都发现单体（小分子）与晶胞大小很接近。对此双方的看法截然不同。胶体论者认为一个晶胞就是一个分子，晶胞通过晶格力相互缔合，形成高分子。施陶丁格认为晶胞大小与高分子本身大小无关，一个高分子可以穿过许多晶胞。对同一实验事实有不同解释，可见正确的解释与正确的实验同样是重要的。科学的裁判是实验事实。正当双方观点争执不下时，1926 年瑞典化学家斯维德贝格等人设计出一种超离心机，用它测量出蛋白质的分子量：证明高分子的分子量的确是从几万到几百万。这一事实成为大分子理论的直接证据。施陶丁格的科研成就对当时的塑料、合成橡胶、合成纤维等工业的蓬勃发展起了积极作用。由于他对高分子科学的杰出贡献，1953 年，施陶丁格

荣获诺贝尔奖。

1933年, Fawcett 和 Gibson 合成了低密度聚乙烯 (LDPE)。

1935年, 杜邦公司的卡罗瑟斯 (Wallace H. Carothers, 1896~1937) 合成出聚酰胺 66, 即尼龙。尼龙在 1938 年实现工业化生产。

1937年, 合成聚苯乙烯 (PS) 诞生。

1938年, Roy Plunkett 发现制备聚四氟乙烯的方法。

1940年, 英国人温费尔德 (T. R. Whinfield) 合成出聚酯纤维 (PET)。

1940年, Peter Debye 发明了通过光散射测定高分子物质分子量的方法。

1948年, Paul Flory 建立了高分子长链结构的数学理论。

1950年, Du Pont 公司首次将丙烯酸纤维商品化。

1950年, 德国人齐格勒 (Karl Ziegler) 与意大利人纳塔 (Giulio Natta) 分别用金属络合催化剂合成了聚乙烯与聚丙烯。

1955年, 美国人利用齐格勒-纳塔催化剂聚合异戊二烯, 首次用人工方法合成了结构与天然橡胶基本一样的合成天然橡胶。

1962年, 合成出聚酰亚胺树脂。

1971年, S. L. Wolek 发明 Kevlar。……

形形色色的合成高分子材料开辟了材料学的新窗口。由于高分子材料具有许多优良性能, 适合现代化生产, 经济效益显著, 且不受地域、气候的限制, 因而高分子材料工业取得了突飞猛进的发展。然而, 合成高分子材料的出现也为人类的生活带来了烦恼。合成高分子材料大多为不可降解材料, 且很多合成高分子材料难以回收和再次利用, 其废弃后对环境造成了严重的负面影响。再者, 合成高分子材料的原料来源于石油资源, 而石油属于不可再生资源, 在石油资源日渐匮乏的严峻形势下, 高分子材料领域应当何去何从引发了人们的深刻思考。

在严峻的资源、能源与环境危机的挑战下, 人们再一次将目光转向天然高分子材料, 希望能从大自然获取环境友好、高性能、低成本的天然材料, 为国民经济的可持续发展提供强有力的支持与保障。人们已经意识到, 一个国家能否发展成为世界强国, 不仅取决于目前是否具有较高的发展速度, 更大程度上取决于能否持续、稳定发展。充分利用可再生资源、开发可降解的材料是实现可持续发展的重要途径之一。目前, 世界各国都在大力开展可降解材料方面的研究工作, 尤其是生物可降解材料受到了格外关注。生物降解聚合物是指在自然环境中通过微生物的生命活动能很快降解的高分子材料。按照其降解特性可分为完全生物降解聚合物和生物破坏性聚合物。按照其来源则可以分为生物质聚合物、微生物合成聚合物、生物工程技术合成和石化产品合成聚合物。其中, 来源于自然、在自然环境中能自行降解的天然材料成为生物降解材料中的重要角色。

虽然人类的祖先从远古时期起就开始天天与天然高分子物质打交道, 但对天然高分子材料的利用只是出于本能, 对其本质却一无所知。在分子科学技术的理论指导下, 深入研究天然高分子材料的结构与性能、探索天然高分子材料的改性方法、拓宽天然高分子材料的应用领域, 充分利用上天赐予的宝贵材料, 符合可持续发展的需要和低碳循环经济发展的要求, 是一项十分重要的、有意义的工作。并且, 深入了解天然高分子材料的结构, 尤其是深入认识天然高分子材料在生物体合成过程中发生的构象及结构变化, 将有助于人类制备性能优异的仿生材料。

1.2 天然高分子材料来源、分类与应用

天然高分子是没有经过人工合成的，天然存在于动物、植物和微生物内的大分子有机化合物。

天然高分子及其衍生物性质多样、种类丰富，在众多的应用中日益重要。生命体能够合成多种多样的高分子，根据其化学结构的不同可以将天然高分子分为 8 大类：

- ① 核酸，如核糖核酸和脱氧核糖核酸；
- ② 聚酰胺，如蛋白质和聚氨基酸；
- ③ 多糖，如淀粉、纤维素、甲壳素、透明质酸和果胶等；
- ④ 有机聚氧酯，如聚羟基脂肪酸酯、聚苹果酸酯和角质；
- ⑤ 聚硫酯，这是最近才见报道的；
- ⑥ 无机聚酯，以聚磷酸酯为唯一代表；
- ⑦ 类聚异戊二烯，如天然橡胶或古塔波胶；
- ⑧ 聚酚，如木质素和腐殖酸。

天然高分子材料具有如下优异特性：

① 来源广泛。天然高分子材料来源于一切动物、植物和微生物。只要有空气、阳光和水，就有生命存在；只要有生命存在，就有天然高分子材料。

② 可再生。天然高分子材料可再生，取之不尽、用之不竭，符合可持续发展的需要，这是合成高分子材料无法比拟的优异特性。

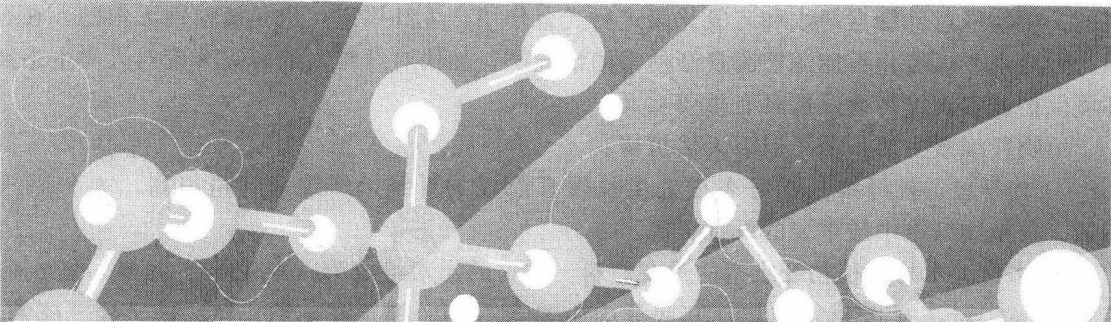
③ 种类多样，性能优异。天然高分子材料种类丰富，为实现不同的功能，天然高分子材料具有多种多样的性质。很多天然高分子材料具有很高的强度，这些特性直接或间接地为天然高分子材料在多方面的应用提供了可能。迄今为止，蜘蛛丝依旧是最强韧的材料，其比强度远远高于钢材。

④ 优异的生物相容性。天然高分子材料比合成高分子材料具有更好的生物相容性，使其在生物医用方面具有独特的优势。

⑤ 环境友好。天然高分子材料可在自然环境中为降解为水、二氧化碳和无机小分子，不污染环境形成良性循环的生态体系，符合可持续发展的需要。

⑥ 易于改性，用途广泛。许多天然高分子含有多种功能基团，可通过化学、物理、生物等多种手段对其进行改性，从而获得种类繁多的衍生物及性能各异的新材料。天然高分子材料的应用涉及材料工业、医药工业、农业、水处理工业、能源工业、食品工业、电子工业、日化工业等领域。

作为高分子科学、农林学、生命科学和材料科学的交叉学科和前沿领域，天然高分子材料科学正在迅速发展，天然高分子领域的研究及应用开发引起了广泛关注，而且也必将带动纳米技术、生物催化剂、生物大分子自组装、绿色化学、生物可降解材料、医药材料的发展，提供无限科学研究和技术发展空间。



第2章 纤维素

2.1 纤维素简介

纤维素 (cellulose) 的分子组成为 $(C_6H_{10}O_5)_n$, 是由许多葡萄糖分子通过 β -1,4-糖苷键连接而成的多糖。含 1500~5000 个葡萄糖单元或更多, 相对分子质量在 25000~1000000 或更高。

纤维素是地球上存在量最大的一类有机资源, 从其来源可分为植物纤维素、海藻纤维素和细菌纤维素, 纤维素还可由化学方法人工合成。工业中应用最多的是植物纤维素。植物纤维素广泛存在于树干、棉花、麻类植物、草秆、甘蔗渣等中, 为植物细胞壁的主要成分, 对植物体起着支持和保护的作用。纤维素是木材和植物纤维的主要成分。木材中含纤维素 40%~50%, 亚麻约含纤维素 80%, 棉花几乎是纯的纤维素, 其含量高达 95%~99%。另外, 在海洋生物的外膜中也含有动物纤维素, 如海洋中生长的若干绿藻和某些海洋低等动物体中含有纤维素。某些细菌也能合成纤维素。细菌纤维素具有很多优异的特性, 被认为是 21 世纪理想的生物材料。纤维素还可由化学方法人工合成。人工化学合成纤维素有两种合成路线: 酶催化和葡萄糖衍生物的开环聚合。

纤维素是自然界主要由植物通过光合作用合成的取之不尽、用之不竭的天然高分子材料, 主要用于纺织、造纸、精细化工等生产领域。除了传统的工业应用外, 如何交叉结合纳米科学、化学、物理学、材料学、生物学及仿生学等学科进一步有效地利用纤维素资源, 开拓纤维素的新应用, 成为国内外研究者开展的重要研究课题^[1,2]。

2.2 纤维素的来源与分类

纤维素主要来源于植物界。一些细菌、被囊类动物 (tunicate) 也可以合成纤维素。近年来, 利用纤维素酶催化聚合人工合成纤维素^[3] 以及完全化学的方法开环聚合人工合成纤维素^[4] 的研究工作也已经取得了较大的进展。

2.2.1 植物纤维素

地球上每年经光合作用生产的植物为 5000 亿吨, 可利用的植物资源约为 2000 亿吨。它们具有生物降解性和可再生性, 是理想的绿色环保材料。从能源观点看, 太阳能是清洁而无

限的，植物经过叶绿素与水 and 二氧化碳进行光合作用产生纤维素，也是清洁而无限的。在石油、天然气、煤等化石能源资源日渐枯竭的情况下，加快对纤维素的研究开发对人类生态及环境保护，实现可持续发展具有重要意义。

植物纤维素主要来源于以下天然植物：

① 棉纤维。棉纤维是棉籽表皮上生长发育而成的纤维，纤维素含量很高，为 95%~99%。是植物纤维中最重要的纤维资源。

② 木材。木材是植物纤维素的重要原料。木材的元素组成为：碳 49%~50%，氢 6%，氧 45%~50%，氮 0.1%~1%。其灰分中主要含有钙、钾、镁、钠、锰、铁、磷、硫等，有些热带木材中还含有较多的硅。木材和树皮的各种组织，都由复杂的有机物质构成。通常分为细胞壁物质和非细胞壁物质。细胞壁物质是构成木材和树皮的基本物质，主要含纤维素、半纤维素和木质素。非细胞壁物质种类多、含量少，且因树种、存在部位不同而变化较大，基本上是低分子化合物，能溶于水或中性有机溶剂，统称为提取物。经过科学研究和分析，各种化学组分在木材和树皮各种组织中的分布是不均一的，彼此之间存在有机联系。因此，木材的化学性质，不仅取决于其组织中各种化学成分的相对含量，而且与各组分的分布和相互间的联系相关。木材的化学组成，因树种、生长环境、组织存在的部位不同而差异较大。温带针、阔叶材的化学组成见表 2.1。

表 2.1 温带针、阔叶材的化学组成

名称	针叶材中含量/%	阔叶材中含量/%	名称	针叶材中含量/%	阔叶材中含量/%
纤维素	42±2	45±2	木质素	28±3	20±4
半纤维素	27±2	30±5	提取物	3±2	5±3

木材中的纤维素与半纤维素、木质素共存。研究表明，木材中的纤维素分子与半纤维素分子有氢键连接，半纤维素分子与木质素分子之间有共价键连接，而纤维素与木质素之间未见任何连接。由于木材高度木质化，从木材中分离纤维素时需先脱除木质素。实验室条件下，一般采用氯乙醇胺法、酸性亚硫酸盐法或过醋酸法。用这些方法处理所得的絮状物，其中含有纤维素和半纤维素。用碱液除去其中半纤维素后，保留下来的就是纤维素。工业上常用硫酸盐法或酸性亚硫酸盐法脱去木质素。木材纤维素除用作造纸原料外，还可以制成多种纤维素酯类和醚类衍生物，如纤维素与硝酸反应生成纤维素硝酸酯，是制造炸药、电影胶片、清漆、塑料等的重要原料；纤维素与冰醋酸和醋酐反应生成纤维素醋酸酯，是制造阻燃电影胶片、醋酸纤维、清漆、塑料等的原料；碱纤维素与二硫化碳反应生成纤维素黄原酸酯，是制造黏胶纤维和玻璃纸的原料；碱纤维素与氯乙酸反应生成的羧甲基纤维素醚，胶黏性能远远好于淀粉，是造纸、纺织等部门广泛应用的浆料。

③ 草类纤维。草类纤维的特征是纤维较短，非纤维细胞比率较高。草类纤维中半纤维素的比率较高，而木质素的比率较低，灰分较高。

④ 韧皮纤维。其中，常见的有亚麻、大麻、苧麻、剑麻、桑皮、棉秸皮、枸树皮及黄麻、红麻等。麻类纤维可以作为纺织工业原料，其他韧皮纤维是造纸工业原料。大麻、亚麻和苧麻等天然纤维和合成纤维的韧性及断裂伸长率可以同玻璃纤维相媲美。

2.2.2 细菌纤维素

许多微生物具有合成纤维素的能力。为了与植物纤维素相区别，人们将微生物合成的纤维素称为细菌纤维素 (bacterial cellulose, BC)。对细菌纤维素的详细介绍见 2.7。

2.2.3 人工合成纤维素

尽管纤维素的结构简单,然而人工合成却相当困难。人工合成纤维素主要有两种合成路线:酶催化 and 葡萄糖衍生物的开环聚合。由于技术的限制,人工合成的纤维素聚合度低,通常只有几十,分子量低,尚不能达到自然界中高结晶度、高聚合度的织态结构,无法满足现代工业的需要。

(1) 酶催化人工合成纤维素

1992年, Kobayashi 等^[5]在生物体外 30℃ 以纯化的纤维素酶在乙脲缓冲溶液中催化聚合氟化糖苷配糖体,得到产率为 54%、聚合度为 22 的人工合成纤维素。由此方法可以人工合成纤维素衍生物,如 6-O-甲基纤维素等^[2]。把纤维素酶吸附到铜网上用透射电子显微镜进行观察,可以观察到直径为 30nm 的纤维素酶分子的集合体。一旦加入底物,聚合反应就开始进行。仅仅 30s 就可以观察到纤维素的合成。同时,观察到更大的直径为 100nm 的纤维素酶集合体和合成的纤维素及络合物^[6]。

(2) 开环聚合人工合成纤维素

通过葡萄糖衍生物等低聚糖的阳离子开环聚合, Nakatsubo 等^[7]以 3,6-二-邻-苄基-*R*-D-葡萄糖和 1,2,4-邻叔戊酸盐为原料,三苯基碳正离子四氟硼酸酯为催化剂,用阳离子开环聚合的方法合成了 3,6-二-邻-苄基-2-叔戊酰- β -D-吡喃型葡萄糖,除去保护基后得到纤维素 II 晶体,聚合度为 19 左右。

2.3 纤维素的结构

2.3.1 纤维素的分子结构

纤维素的分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。1842 年 Payen 首次发现并证明纤维素为长链状 β -(1,4)-D-脱水葡萄糖聚合物。纤维素的纯品无色、无味、无臭,不溶于水和一般有机溶剂。纤维素的自然水解产物是纤维二糖。对纤维二糖进行结构分析,表明纤维二糖是 β -(1,4) 苷,这说明在纤维素中葡萄糖单元是通过 β -(1,4)-糖苷键连接的。另一方面,这说明纤维素的重复结构单元是纤维二糖。纤维二糖及纤维素的分子结构式可表示如图 2.1。纤维素分子中的每个葡萄糖残基上均有 3 个羟基,其中 1 个是伯羟基,位于 C6 上;2 个是仲羟基,分别位

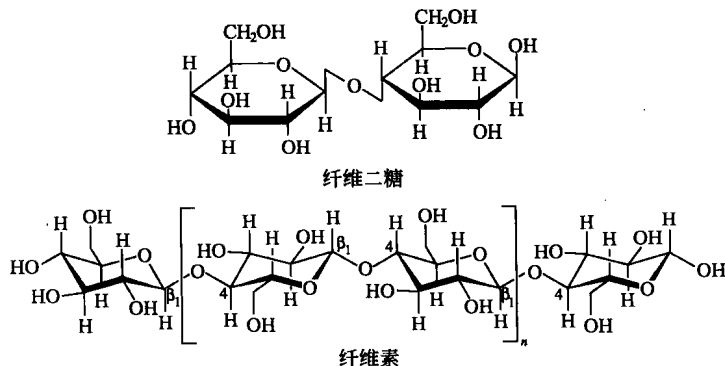


图 2.1 纤维二糖及纤维素的分子结构式

于 C2 和 C3 上。3 个羟基可发生一系列化学反应，如醚化、酯化、氧化等，因此很容易通过化学改性制备纤维素衍生物，赋予纤维素新的功能，扩大纤维素的应用范围。不同来源的纤维素的分子量差异较大，棉纤维素的聚合度为约 7000，大麻为约 8000，苧麻为约 6500。

由于内旋转作用，使分子中原子的几何排列不断发生变化，产生了各种内旋转异构体，称为分子链的构象。纤维素高分子中，6 位上的碳-氧键绕 5 和 6 位之间的碳-碳键旋转时，相对于 5 位上的碳-氧键和 5 位与 4 位之间的碳-氧键可以有 3 种不同的构象。如以 g 表示旁式，t 表示反式，则 3 种构象为 gt、tg 和 gg。一般认为，天然纤维素是 gt 构象，再生纤维素是 tg 构象。

纤维素大分子为无支链直线分子，分子链之间以及分子内存在着大量的氢键，使大分子牢固地结合着，在结构上具有高度的规整性（间同立构）。聚合物的致集密度较高，因此不溶于水 and 有机溶剂，只能溶于铜铵等特殊溶液。比淀粉难水解，一般需在浓酸中或在稀酸中加热下进行。在水解过程中可以得到纤维四糖、纤维三糖、纤维二糖，最终水解产物也是葡萄糖。

在实验室中可用下述方法检验纤维素是否发生水解。取少量反应液，滴加几滴硫酸铜溶液，再加入过量 NaOH 溶液，中和作催化剂的硫酸，一直加到出现 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀，最后加热煮沸，观察现象。如果出现红色沉淀，表明已经开始水解。

由 X 射线和电子显微镜观察得知：纤维素呈绳索状长链排列，每束由 100~200 条彼此平行的纤维素分子通过氢键聚集在一起。纤维素分子由排列规则的微小结晶区域（约占分子组成的 85%）和排列不规则的无定形区域（约占分子组成的 15%）组成。除去纤维素的无定形区域就得到白色微晶纤维。

2.3.2 纤维素的超分子结构

植物纤维素的来源和种类不同，其分子量相差很大。纤维素的分子量和分子量分布明显影响材料的力学性能（强度、模量、耐屈挠度等）、纤维素溶液性质（溶解度、黏度、流变性等）以及材料的降解、老化及各种化学反应。

纤维素大分子为无支链的线形分子。从 X 射线和电子显微镜观察可知，纤维素呈绳索状长链排列，每束由 100~200 条彼此平行的纤维素大分子链聚集在一起，形成直径约 10~30nm 的微纤维（microfibril）。若干根微纤维聚集成束，形成纤维束（fibril）。在植物细胞壁中，纤维素一般与木质素、半纤维素、淀粉类物质、蛋白质和油脂等物质相伴生，如图 2.2 所示。

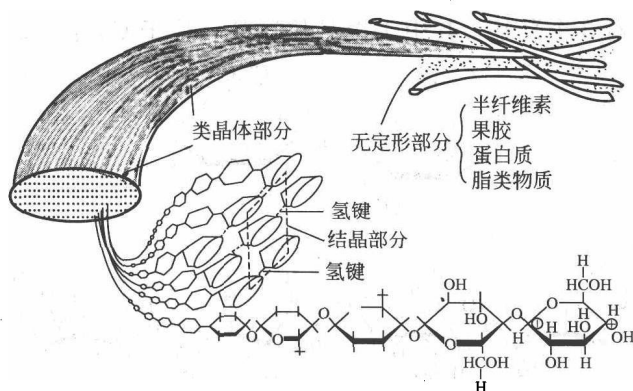


图 2.2 纤维素的结构示意图