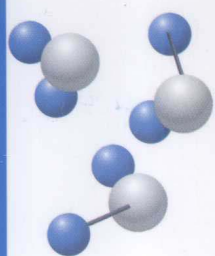


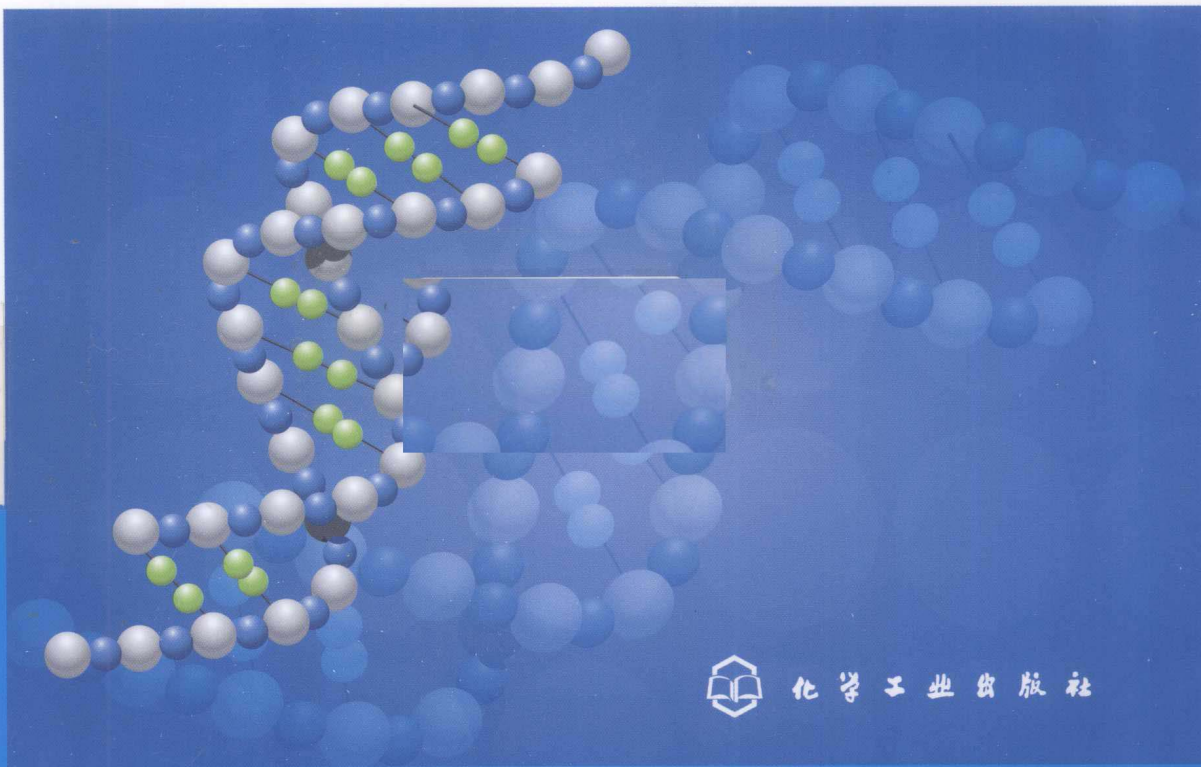
SHENGWUZHI

CAILIAO XIANDAI FENXI JISHU



生物质材料 现代分析技术

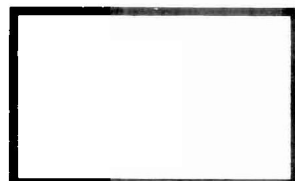
邸明伟 高振华 主 编
张大伟 吕新颖 张彦华 副主编



化学工业出版社

SHENGWUZI

CAILIAO XIANDAI FENXI JISHU



生物质材料 现代分析技术

张 大 伟 邸 明 伟 高 振 华 主 编
 吕 新 颖 张 彦 华 副 主 编



化学工业出版社
· 北京 ·

本书较为系统地介绍了现代分析技术在生物质材料结构分析中的应用, 主要内容包括傅里叶变换红外光谱、核磁共振谱、X射线光电子能谱、凝胶渗透色谱、电子自旋共振谱、气相色谱-傅里叶红外光谱联用、X射线衍射、激光小角散射、扫描电子显微技术、原子力显微技术、动态力学分析、热重分析、差示扫描量热分析、锥形量热分析以及流变分析等现代分析技术。本书内容丰富, 简明易懂, 注重应用实例的分析。

本书适合材料科学与工程等专业技术人员和科技工作者阅读参考, 同时可作为相关学科专业的本科生和研究生的教材或参考书使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

生物质材料现代分析技术/邸明伟, 高振华主编. —北京: 化学工业出版社, 2010. 10

ISBN 978-7-122-09316-5

I. 生… II. ①邸…②高… III. 生物材料-分析方法 IV. Q81

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 156904 号

责任编辑: 曾照华

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 宋 夏

装帧设计: 杨 北

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: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 14 $\frac{1}{4}$ 字数 365 千字 2010 年 10 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: 48.00 元

版权所有 违者必究

前 言

生物质材料 (biomass) 是指由动物、植物及微生物等生命体衍生得到的材料, 主要由有机高分子物质组成, 在化学成分上生物质材料主要由碳、氢和氧三种元素组成。因此, 这类材料具有原料广泛、可再生和生物降解的特性, 有别于生物材料、天然高分子材料和合成高分子材料。20 世纪 70 年代的石油危机使世界各国在寻求可替代化石资源以及对可持续发展、保护环境和循环经济的追求中, 纷纷把目光集中到可再生资源上, “生物质经济” 渐渐浮出水面。人类社会进入 21 世纪, 石油危机日益加剧, 许多国家都制定和实施了相应的开发生物质能源产业计划。随着化石能源的渐趋枯竭、减排温室气体保护环境的需要以及实现人类可持续发展的目标, 发展生物质产业已成为许多国家的重要发展战略。

众所周知, 结构决定性能是自然界永恒的规律, 材料的性能是由其内部的微观结构所决定的。生物质材料具有多样的、复杂的结构, 包括构象及聚集态结构, 而这些结构又直接影响生物质材料或制品的加工和使用性能, 因而, 如何表征这些结构, 并且研究结构与性能的关系, 对于合理利用生物质材料具有重要的现实意义。鉴于此, 作者在广泛收集国内外资料的基础上, 全面系统地介绍了生物质材料的现代分析技术, 力图通过本书对研究开发生物质材料的研究人员表征生物质材料的结构与性能有所帮助, 从而更好地利用生物质材料, 推动本学科的发展, 促进生物质材料资源的综合开发和利用。

全书共 11 章, 第 1 章和第 9 章由邸明伟编著; 第 11 章由邸明伟和张彦华共同编著; 第 3 章和第 10 章由高振华编著; 第 2 章和第 4 章由吕新颖编著; 第 5 章和第 7 章由张彦华编著; 第 6 章和第 8 章由张大伟编著。全书最终由邸明伟和高振华共同统稿。

在本书编写过程中, 承蒙东北林业大学顾继友教授、王清文教授及于海鹏博士等领导 and 同事的大力支持与热心帮助; 同时得到刘杨、陶岩、滕晓磊、王辉等的大力协助, 在收集资料、文字校对等方面尽心尽力, 在此一并致以深深的谢意!

鉴于本书内容广泛, 加之作者水平有限, 疏漏之处在所难免, 恳请广大读者不吝指正。

编著者
2010 年 3 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 生物质材料概述	1
1.2 生物质材料的基本组成	2
1.3 生物质材料的一般特性和特征	3
1.4 生物质材料的结构与表征	5
1.4.1 生物质材料的化学结构	5
1.4.2 生物质材料的链构象和聚集态 结构	12
1.4.3 生物质材料的结构表征	16
参考文献	17
第 2 章 傅里叶变换红外光谱	18
2.1 傅里叶变换红外光谱概述	18
2.1.1 FTIR 光谱仪的组成结构	18
2.1.2 FTIR 光谱仪的特点	19
2.2 红外光谱的产生	20
2.3 傅里叶变换红外光谱实验技术	23
2.3.1 红外光谱的透光材料	23
2.3.2 固体制样技术	23
2.3.3 FTIR 光谱的数据处理	24
2.4 傅里叶变换红外光谱的解析	25
2.4.1 红外谱图的三要素	25
2.4.2 红外光谱的定性分析	25
2.4.3 红外光谱的定量分析	27
2.5 FTIR 在生物质材料中的应用实例	29
2.5.1 FTIR 在生物质材料研究中的 应用概述	29
2.5.2 FTIR 在纤维素研究中的应用 实例	32
2.5.3 FTIR 在木质素研究中的应用 实例	35
2.5.4 FTIR 在木材研究中的应用实例	39
2.5.5 FTIR 在其他生物质材料研究中 的应用实例	43
参考文献	46
第 3 章 核磁共振谱	48
3.1 核磁共振概述	48
3.2 核磁共振基本原理	48
3.3 核磁共振的化学位移	50
3.4 $^1\text{H-NMR}$ 在生物质材料中的应用实例	54
3.4.1 $^1\text{H-NMR}$ 谱提供的主要信息及其 解析	54
3.4.2 $^1\text{H-NMR}$ 在生物质材料中的应用 实例	55
3.5 $^{13}\text{C-NMR}$ 在生物质材料中的应用 实例	62
3.5.1 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱提供的主要信息及其 解析	62
3.5.2 $^{13}\text{C-NMR}$ 在生物质材料中的应用 实例	63
3.6 二维核磁共振谱及应用	70
参考文献	72
第 4 章 扫描电子显微镜	73
4.1 概述	73
4.1.1 扫描电子显微镜的构造	73
4.1.2 扫描电子显微镜的工作原理	75
4.1.3 扫描电子显微镜的三要素及焦深	76
4.1.4 扫描电子显微镜的特点	77
4.2 扫描电子显微镜的样品制备技术	77
4.2.1 扫描电子显微镜样品的基本要求	77
4.2.2 扫描电子显微镜的一般制样方法	78
4.3 电子显微镜的微区化学分析技术	78
4.4 SEM 在生物质材料中的应用实例	79
4.4.1 SEM 对材料表面形貌的分析	79
4.4.2 SEM 对材料断口形貌的分析	81
4.4.3 SEM 对纳米材料形态及结构的 分析	83
4.4.4 SEM 对多相复合体系结构的 分析	85
4.4.5 SEM 对材料微区化学成分分析	88
4.4.6 SEM 在生物质材料研究中的其他	

应用	90	参考文献	93
第 5 章 X 射线光电子能谱	94		
5.1 X 射线光电子能谱概述	94	5.4.1 表面元素定性分析	98
5.2 X 射线光电子能谱实验技术	94	5.4.2 表面元素的化学价态分析	99
5.2.1 样品的制备技术	94	5.4.3 表面元素的定量分析	100
5.2.2 离子束溅射技术	95	5.4.4 元素沿深度方向的分布分析	102
5.2.3 样品荷电的校准	96	5.5 X 射线光电子能谱分析在生物质材料中	
5.2.4 XPS 的采样深度	96	的应用实例	103
5.3 结合能	96	5.5.1 表面元素的组成	104
5.3.1 结合能的概念	96	5.5.2 表面结构的表征	106
5.3.2 XPS 电子结合能的测定	97	5.5.3 生物质材料性能演变的表征	111
5.4 XPS 谱图分析技术	98	参考文献	113
第 6 章 动态力学分析	114		
6.1 动态力学基础	114	6.3.2 生物质材料玻璃化温度的确定	123
6.2 动态力学分析实验技术	116	6.3.3 生物质材料耐热性的表征	124
6.3 动态力学分析在生物质材料中的应用		6.3.4 其他	125
实例	119	参考文献	126
6.3.1 生物质材料力学性能的表征	119		
第 7 章 热重分析	127		
7.1 热重分析概述	127	7.2.5 浮力	131
7.1.1 TG 的基本原理与仪器	127	7.3 热重分析在生物质材料中的应用	
7.1.2 热天平的基本结构	127	实例	131
7.1.3 热重分析的应用	129	7.3.1 生物质材料热稳定性的表征	131
7.2 热重分析实验技术	129	7.3.2 生物质材料热氧稳定性的表征	134
7.2.1 试样量和试样皿	129	7.3.3 生物质材料化学反应过程中的	
7.2.2 升温速率	129	动力学解析	135
7.2.3 气氛的影响	131	7.3.4 其他	137
7.2.4 挥发物的冷凝(再凝聚)	131	参考文献	139
第 8 章 差示扫描量热分析	141		
8.1 差示扫描量热分析概述	141	应用实例	144
8.1.1 差示扫描量热分析的测量原理	141	8.3.1 结晶度和结晶温度的测定	145
8.1.2 差示扫描量热分析曲线方程	141	8.3.2 熔点和玻璃化温度的测定	147
8.2 差示扫描量热分析实验技术	143	8.3.3 反应动力学	149
8.2.1 仪器方面的因素	143	8.3.4 结合水含量的测定	151
8.2.2 操作条件的因素	143	8.3.5 化学反应的测定	154
8.2.3 试样方面的因素	144	8.3.6 其他	155
8.3 差示扫描量热分析在生物质材料中的		参考文献	157
第 9 章 锥形量热分析	159		
9.1 锥形量热分析概述	159	9.2.3 燃烧体系氧含量的分析与测定	160
9.2 锥形量热分析实验技术	159	9.2.4 锥形量热仪的工作原理	161
9.2.1 耗氧原理	159	9.2.5 锥形量热仪的构造及测量技术	162
9.2.2 不完全燃烧及特殊元素成分对耗氧		9.3 锥形量热分析的燃烧参数	164
燃烧热的影响	160	9.4 锥形量热分析在生物质材料中的应用	

实例	165	9.4.2 生物质材料的阻燃机理解析	170
9.4.1 生物质材料的阻燃性表征	165	参考文献	173
第 10 章 生物质材料的流变分析	175		
10.1 材料流变学概述	175	10.3.2 生物质材料的流变行为	182
10.2 材料的流变测量学	176	10.3.3 生物质材料的蠕变行为	186
10.3 流变分析在生物质材料中的应用		10.3.4 转矩流变仪在生物质材料中的	
实例	178	应用	190
10.3.1 黏度的表征与应用	178	参考文献	192
第 11 章 其他现代分析技术	193		
11.1 X 射线衍射分析	193	11.4.1 原理及技术	211
11.1.1 原理及技术	193	11.4.2 激光小角散射技术分析在生物质	
11.1.2 X 射线衍射分析在生物质材料中		材料中的应用实例	213
的应用实例	195	11.5 电子自旋共振谱	216
11.2 原子力显微镜分析	198	11.5.1 原理及技术	216
11.2.1 原理及技术	199	11.5.2 电子自旋共振谱在生物质材料中	
11.2.2 原子力显微镜分析在生物质材料		的应用实例	219
中的应用实例	200	11.6 气相色谱-傅里叶红外光谱联用技术	224
11.3 凝胶渗透色谱分析	206	11.6.1 原理及技术	224
11.3.1 原理及技术	206	11.6.2 气相色谱-傅里叶红外光谱联用技术	
11.3.2 凝胶渗透色谱分析在生物质材料		在生物质材料中的应用实例	225
中的应用实例	207	参考文献	227
11.4 激光小角散射技术	211		

第 1 章 绪 论

1.1 生物质材料概述

生物质材料 (biomass) 是指由动物、植物及微生物等生命体衍生得到的材料, 主要由有机高分子物质组成。生物质材料在化学成分上主要由碳、氢和氧三种元素组成。由于是由动物、植物及微生物等生命体衍生得到, 未经化学修饰的生物质材料容易被自然界微生物降解为水、二氧化碳和其他小分子, 其产物能再次进入自然界循环, 因此生物质材料具备可再生和可生物降解的重要特征。常见的生物质材料主要有木材、秸秆、竹材、树皮、纤维素、半纤维素、木质素、淀粉、蛋白质、甲壳素等。

生物质材料具有资源丰富、来源广泛、可再生以及可生物降解等特点, 使其得到了广泛的应用。20 世纪 70 年代的石油危机, 唤起了世界各国在寻求可替代化石资源以及对可持续发展、保护环境和循环经济的追求中, 纷纷把目光集中到可再生资源上, “生物质经济” 渐渐浮出水面。人类社会进入 21 世纪, 石油危机日益加剧, 许多国家都制定和实施了相应的开发生物质能源和产业计划。随着化石能源的渐趋枯竭、减排温室气体保护环境的需要以及实现人类可持续发展的目标, 发展生物质产业已成为许多国家的重要发展战略。

目前, 生物质材料已逐渐得到广泛的应用。如同合成高分子材料一样, 生物质材料可以制成塑料、工程塑料、纤维、涂料、胶黏剂、功能材料、复合材料等, 应用在生产生活的各个领域。概括来说, 生物质材料的利用方法主要有如下四个方面。

(1) 直接利用 通过物理或者机械加工, 直接将生物质材料制成各种产品。例如将棉花纺线, 再制成布匹、纱布等; 将木材制成各种实木家具、饰品, 或者制成各种用途的板条、圆木、木方等; 利用猪皮移植到烧伤的皮肤; 西药制备中, 将淀粉提纯后用于稀释医药; 通过将提纯的纤维素溶于铜铵溶液或者尿素-氢氧化钠溶液, 再经纺丝制成纤维等。

(2) 改性利用 基于生物质材料所含的功能基, 通过聚合物化学反应, 制备出化学结构和性能与反应前不同的材料, 这是生物质材料应用的主要方法。主要的聚合物化学反应如下。

① 衍生化 基于生物质材料所具有的功能基, 通过与有机化学相似的相关聚合物化学反应, 在生物质材料分子链上接上一定数量的新基团或将原有的部分基团转变成新基团。例如通过纤维素在氢氧化钠水溶液中与一氯代乙酸反应制备羟甲基纤维素钠, 使纤维素可以溶解在水中, 纤维素原有的羟基衍生成成为羧甲基醚。

② 接枝 在生物质材料分子链上接上一定数量的链段, 使得生物质材料获得新的功能和物理化学性质, 或者改良生物质材料原来不理想的性质。例如纤维素极性较大, 与聚乙烯等非极性聚合物相容性较差, 在制备纤维素-聚合物复合材料前, 将纤维素与甲基丙烯酸甲酯在自由基引发剂存在下, 在纤维素分子上接枝一定分子量的聚甲基丙烯酸酯链段, 从而提高纤维素与聚乙烯的相容性。

③ 交联 应用多官能度扩链剂或者通过自由基体系的反应, 将生物质材料分子连接在

一起。例如利用环氧氯丙烷与淀粉的羟基反应制备交联淀粉。

(3) 复合或者共混 将一种生物质材料与另一种生物质材料或者合成高分子材料通过复合或者共混的方法,制备具有更好品质的新材料,这是生物质材料应用的另一种主要方法。例如,将淀粉添加到聚乙烯中,制成淀粉共混型聚乙烯农用薄膜,使之具有一定的生物降解性;将木质素在偶联剂存在下与聚乙烯复合,制得的木质素-聚乙烯复合材料不仅成本降低,还能够增加机械强度和提提高热稳定性。

(4) 转化利用 在热、催化剂存在下,将生物质材料转化成为分子量较小的化工原料,这是近十几年来逐渐兴起的一种生物质材料利用途径。例如将木材、木质素、单宁、淀粉、树皮等在苯酚或者聚乙二醇存在下液化,转变成为活性基团更多、分子量小的产物。这些产物被用作制备塑料、泡沫、胶黏剂等高分子材料。当然,通过裂解或者发酵,将生物质制成燃油、燃气、乙醇等能源物质也是生物质材料的一种转化利用方法。

总而言之,生物质材料的加工利用正受到各国政府和学者的密切关注,大量的人力、物力投到高效、低成本、高性能的生物质材料研究与开发上,生物质材料科学与工程将不断发展,其应用也不断扩展,在未来必将能够支撑人类的持续发展。

1.2 生物质材料的基本组成

(1) 按照其来源分类 按照生物质材料的来源,可将生物质材料分为植物基生物质材料、动物基生物质材料和微生物基生物质材料三类。

① 植物基生物质材料 是指由植物衍生得到的生物质材料或者直接利用具有细胞结构的植物本体作为材料。常见的植物衍生得到的生物质材料有:纤维素、木质素、半纤维素、淀粉、植物蛋白、果胶、木聚糖、魔芋葡甘聚糖、果阿胶、鹿角菜胶等;直接利用具有细胞结构的植物本体实际上是由上述植物衍生的生物质“复合”组成的复合材料,诸如木材、稻秸、麦秸、玉米秸等作物秸秆以及藤类、树皮等。

② 动物基生物质材料 是指由动物衍生得到的生物质材料或者直接利用具有细胞结构的动物的部分组织作为材料。常见的由动物衍生得到的生物质材料有:甲壳素、壳聚糖、动物蛋白、透明质酸、紫虫胶、丝素蛋白、核酸、磷脂等;直接利用具有细胞结构的动物的部分组织主要是皮、毛等。

③ 微生物基生物质材料 是指通过微生物的生命活动合成出的一种可生物降解的聚合物。主要有:出芽霉聚糖(pullulan)、凝胶多糖(curdlan)、黄原胶(xanthan gum)、聚羟基烷酸酯(polyhydroxyalkanoate, PHA)、聚氨基酸等。

(2) 按照组分分类 按照生物质材料的组分,可将生物质材料分为均质生物质材料和复合生物质材料两大类。

① 均质生物质材料 所谓的均质指每个生物质材料分子都具有相同或者相似的化学结构组分,例如纤维素、木质素、半纤维素、淀粉、蛋白质、木聚糖、魔芋葡甘聚糖、甲壳素、壳聚糖、核酸、黄原胶、聚羟基烷酸酯等,它们的特征是结构已知或者用化学结构式可以表达。对于均质生物质材料又可分为均聚型生物质材料和共聚型生物质材料,前者表示生物质材料由一种化学结构组成(类似于均聚高分子材料),组成单一、易于纯化、化学性质差异小,例如纤维素和聚木糖分别只由吡喃型D-葡萄糖基和吡喃型D-木糖基聚合而得;后者表示生物质材料分子链中由多种化学结构组成(类似共聚高分子材料),例如海藻酸钠是

由 α -L-古罗糖醛酸(GC)和 β -D-甘露醛酸(MM)形成的共聚物,而半纤维素则是由戊糖基、己糖基、己糖醛酸基及脱氧己糖基构成的支化线型高分子。

② 复合生物质材料 所谓复合指材料中同时含有两种以上结构单元组成不同的分子,它是一种混合物或者复合体,例如木材、作物秸秆、树皮、皮、毛等,它们主要纤维素、木质素、半纤维素、其他多糖、果胶、胶原、角蛋白、黏蛋白或脂类等生物质材料组成,其主要特点是多组分,通常具有细胞残留结构。

(3) 按照所含的化学结构单元分类 按照生物质材料所含的化学结构单元,可将生物质材料分为多糖类、蛋白质类、核酸、脂类(脂质)、酚类、聚羟基烷酸酯、聚氨基酸、综合类等。

① 多糖类生物质材料 指分子的结构单元由吡喃糖基或/和呋喃糖基组成的有机高分子物质,常见的多糖类生物质材料有:纤维素、半纤维素、淀粉、木聚糖、魔芋葡甘聚糖、甲壳素、壳聚糖、黄原胶等。

② 蛋白质类生物质材料 指分子的结构单元含有肽键(由一个氨基酸的氨基与另一个氨基酸的羧基反应形成的酰胺键)的有机高分子物质,常见的蛋白质类生物质材料有:大豆蛋白、丝蛋白、胶原、角蛋白、酪蛋白、藤壶胶、明胶、透明质酸等。

③ 核酸 是由核苷酸聚合而成的大分子,它是构成生命现象非常重要的一种高分子,主要指核糖核酸(RNA)和脱氧核糖核酸(DNA)。

④ 脂类 指分子的结构单元含有有机酯键的有机高分子物质。它包含由动物体内衍生出的脂质和通过微生物的生命活动合成出的聚酯。动物体内衍生出的脂质主要有:磷脂、神经磷脂、糖脂、紫胶等,单个脂类分子虽较小(分子量750~1500),但上千个脂质分子经常结合在一起,形成非常大的结构,就像高分子那样发挥作用,因此,脂类结构也可纳入生物大分子之列;前面所说的核酸就是一种磷酸酯。由微生物通过生命活动合成出的一种可生物降解的聚酯通常称为聚羟基烷酸酯,也称聚羟基脂肪酸酯(polyhydroxyalkanoate, PHA),现在报道的聚羟基脂肪酸酯有聚3-羟基丁酸(PHB)、聚3-羟基戊酸、聚3-羟基己酸、聚3-羟基庚酸、聚3-羟基辛酸、聚3-羟基壬酸以及它们的共聚物等。

⑤ 酚类 指分子的结构单元含有丰富的酚基或者酚的衍生物,属于多酚类的生物质材料有:木质素、大漆(中华漆)、单宁等。

⑥ 聚氨基酸 是指分子的结构单元含有一种氨基酸形成的酰胺键的有机高分子物质。这里所说的聚氨基酸指由微生物通过生命活动合成出的一种可生物降解的聚合物,目前报道的聚氨基酸主要是聚 γ -谷氨酸(PGA)和聚 ϵ -赖氨酸(PL)两种。

⑦ 综合类生物质材料 指材料或者分子中同时含有两种以上不同类别的化学结构单元,例如皮革中的硫酸肤质蛋白多糖是由硫酸肤质(由艾杜糖醛酸与硫酸化氨基半乳糖生成的直链多糖聚合物)与非胶原蛋白通过共价键结合而得的;阿拉伯树胶是由多糖和阿拉伯胶糖蛋白(GAGP)组成;木材和作物秸秆是由多糖类(纤维素与半纤维素)和多酚类(木质素)生物质材料复合而成。

1.3 生物质材料的一般特性和特征

生物质材料通常都具有如下的特性和特征。

(1) 生物质材料都含有碳、氢和氧三种元素,部分生物质材料还可能含有氮、硫或者钠

等元素，因此生物质材料归属于有机高分子材料，具有有机物和高分子的一般特性和特征，例如可以燃烧、分子量大、分子量分布不均一、能够进行与功能基相关的聚合物化学反应、存在不同聚集态结构等。含有氮元素和硫元素的生物质材料通常为蛋白质和聚氨基酸，含钠元素的通常为海藻酸钠。

(2) 生物质材料的种类多、分布广、储量丰富。生物质材料由动物、植物和微生物衍生得到，包括动物和植物本身具有细胞结构的组织，因此不同的动物、植物和微生物能够产生不同的生物质材料。以植物为例，如果利用植物本身具有细胞结构的组织作为材料，可以有木材、竹材、秸秆、藤类组分等几大类，而它们又可细分出上百种甚至上千种。生物质材料的分布非常广，可以说地球上只要有生命的地方都能找到或者获得生物质材料，从高山到平原，从湿地到海洋，都存在很多不同形态的、不同种类的生物质材料。生物质材料资源极为丰富，单植物每年光合作用生成的生物质材料就达 1500 亿吨，是每年合成高分子材料产量 600~800 倍，然而人们目前对生物质材料的利用还不到其总量的 1%。

(3) 生物质材料与合成高分子材料相比，具有较好的生物降解性，绝大部分生物质材料在自然环境中很快被微生物完全降解为水、二氧化碳和其他小分子。对于合成高分子材料，只要分子结构中含有酰胺基、酯基或醚键的脂肪族，都容易引起微生物降解。绝大多数生物质材料的分子结构中都含有醚键、酰胺键或酯基，而且多数为脂肪族类物质，因此生物质易于被生物降解。对于木质素，因其分子主体结构是苯丙烷，相对于其他生物质材料生物降解较为困难，但它也能够为白腐菌分解。由于生物质材料的生物降解性，使其废弃物不会产生像合成高分子一样的“白色垃圾”，属于环境友好性材料。

(4) 生物质材料能够再生。合成高分子材料的原料是储量有限的石油和煤炭等化石资源，而生物质材料的原料是二氧化碳和水。通过植物的光合作用，将二氧化碳和水转化成植物基生物质材料，部分动物或者微生物再以植物基生物质材料为原料就可获得动物基生物质材料或者微生物基生物质材料。合成高分子材料废弃后，通过降解、燃烧等处理不能再转化为起始的石油和煤炭，而绝大部分生物质材料在自然环境中通过生物降解，完全降解为水、二氧化碳和其他小分子有机组分，产物再次成为原料，进入自然界循环。因此，生物质材料是资源丰富、可再生的材料。生物质材料使得自然界碳循环可以实现永续利用，是未来支撑人类可持续发展的重要材料资源。

(5) 生物质材料能够进行与功能基相关的聚合物化学反应，这是对生物质材料进行改性利用的重要基础。不同种类的生物质材料，其功能基种类不同，多数都富含羟基（酚羟基）和烷基。对于多糖类生物质材料、木质素和核酸等，其富含醚键；对于蛋白质类生物质材料、聚氨基酸和核酸等，其富含酰胺基、氨基或者羧基；对于脂类生物质材料和核酸，其含有丰富的酯基；对于酚类和部分蛋白质类生物质材料，其含有丰富的苯环。针对生物质材料所含的功能基，就可以设计合适的化学反应，实现生物质材料的改性与利用。例如，利用生物质材料所含的烷基，通过自由基反应，实现对生物质材料的接枝改性和交联化；利用纤维素羟基的酯化反应，可以制得硝化纤维、醋酸纤维、纤维素磺酸酯等多种改性纤维素。

(6) 水分对生物质材料的性能影响明显。水是不可或缺的物质，因此水对生物质材料的作用比大多数合成高分子材料更为显著，这是由于绝大多数生物质材料都含有丰富的亲水性羟基，很多生物质材料还含有氨基、酰胺基、羧基等亲水性基团。这些亲水性基团通过氢

键作用,使得生物质材料具有较明显的吸湿性,宏观上表现为吸湿膨胀、干燥收缩,并伴随着一些性能的改变。典型的例子是书本易吸水,并且吸水膨胀、易撕坏(机械强度降低);还有实木地板在夏天因为空气潮湿出现鼓起现象,到冬天则因为空气干燥而出现缩缝现象。

(7) 生物质材料通常是多组分伴生。生物质材料取自生命体或者由生命体衍生,生命体为了维持生命,需要多种组织结构和不同的生理物质,单一的生物质材料并不能构成生命,这就注定绝大多数生物质材料的多组分特征。例如皮毛主要由胶原、弹性蛋白、角蛋白、白蛋白、球蛋白、黏蛋白、类黏蛋白等蛋白质组成,同时还含有脂类、碳水化合物、水分、无机盐等组分;甲壳素主要取自虾、蟹等动物的壳体,壳体中除了甲壳素还有粗蛋白、碳酸钙等物质;大豆蛋白取自大豆仁,大豆仁的主要成分有大豆蛋白、油脂(豆油)、多种碳水化合物、粗纤维、无机盐和水等。

(8) 生物质材料的结构和性能变异大。不同来源、不同产地、不同气候、不同取材部位、不同生长期,生物质材料的分子结构和多种性能性质不尽相同。结构变异主要表现为分子量大小与分布差异、分子中结构单元及其含量不同、结构单元的排序差异等。而材料的诸多性能与分子量大小、分子量分布、所含功能基种类和含量、分子种类等结构因素密切相关,并且随着生物质材料的结构变化而发生不同程度的变异。例如同是木材的半纤维素,来自针叶材的半纤维素主要由半乳糖甘露糖、木聚糖和阿拉伯半乳糖组成,而来自阔叶材的半纤维素主要由酸性木聚糖和葡甘露聚糖组成。再例如不同来源的天然纤维素,其相对分子质量分布范围差别很大:棉花次生壁纤维素的相对分子质量在 $2.1 \times 10^6 \sim 2.3 \times 10^6$ 之间,棉花韧皮纤维的相对分子质量在 $1.1 \times 10^6 \sim 2.4 \times 10^6$ 之间,木材纤维素的相对分子质量在 $1.1 \times 10^6 \sim 1.6 \times 10^6$ 之间,细菌纤维素的相对分子质量在 $3.2 \times 10^5 \sim 6.0 \times 10^5$ 之间。

由于生物质材料的多组分伴生以及结构和性能变异大等特征,使得生物质材料的提取、加工和利用相对比较困难。

1.4 生物质材料的结构与表征

1.4.1 生物质材料的化学结构

(1) 纤维素 纤维素由碳、氢和氧三种元素组成,其分子结构如图 1-1 所示。天然纤维素的聚合度 n 通常在 $500 \sim 15000$ 之间,其相对分子质量在 $8.1 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^6$ 之间。

由图 1-1 的化学结构式可见,纤维素分子的化学结构具有以下特点。

① 纤维素由一种糖基即 D-葡萄糖基组成,糖基之间以 $1,4-\beta$ -苷键连接,即一个 D-葡萄糖单元 C1 位置上的羟基(—OH)与相邻 D-葡萄糖单元 C4 位置上的羟基之间脱水所形成的连接键。

② 纤维素大分子链的重复单元是纤维素二糖基,长度为 1.03nm ;每个 D-葡萄糖基与相邻的 D-葡萄糖基组成依次在纸面旋转 180° 。

③ 除两端的葡萄糖基外,中间的每个葡萄糖基都具有三个游离羟基,分别位于 C2、C3 和 C6 位置上,所以纤维素的化学式也可写作 $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 。其中,在 C2 和 C3 位置上的羟基为仲醇羟基,在 C6 位置上的为伯醇羟基,它们的反应活性不同,对纤维素的性质

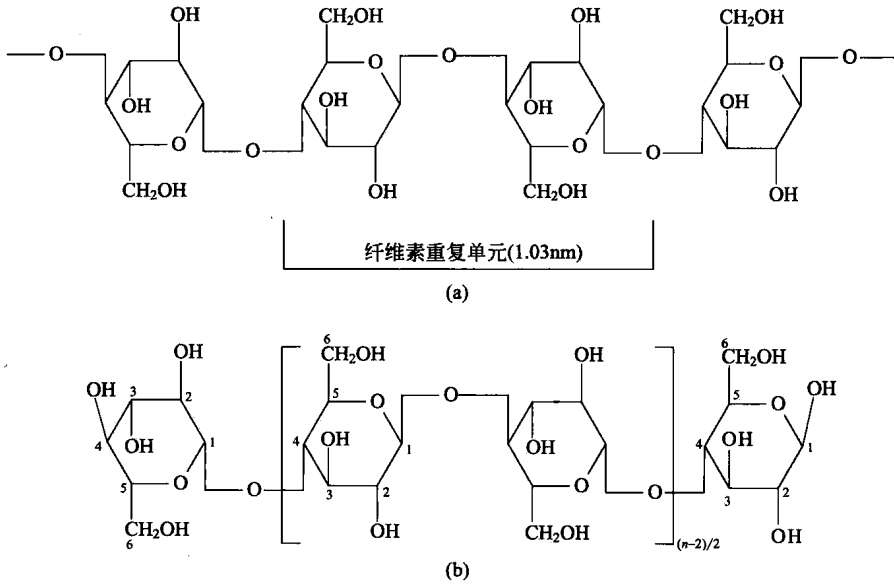


图 1-1 纤维素结构单元 (a) 和纤维素分子链结构 (b)

有着重要影响。

④ 纤维素分子的右端基是一个半缩醛结构，在 C1 位置上羟基的氢原子在外界条件作用下易发生转位，并与端基环上的氧原子结合，从而使右端基开环形成开链式结构，C1 位置上的羟基转变为醛基，体现出一定的还原性，因此右端基也被称为还原性端基；但是由于醛基数量甚少，因此还原性不显著，然而会随着纤维素分子量的变小而逐渐明显起来。纤维素左端基 C4 位置上的羟基为仲醇羟基，且不是半缩醛结构上的羟基，因此左端基也被称为非还原性端基。

⑤ 除还原性右端基外，纤维素大分子链上的其他葡萄糖基均为吡喃环式结构，一般情况下较为稳定。

⑥ 纤维素分子链为线型结构，结构规整，无大的侧链，同时分子链上富含易形成氢键的羟基，因此纤维素分子易结晶。

(2) 木质素 木质素由碳、氢和氧三种元素组成，是一类由苯丙烷单元通过醚键和碳-碳键连接的无定形高聚物，通常与纤维素伴生，与纤维素和半纤维素一起构成植物骨架的主要成分。

木质素的苯丙烷主体共有三种基本结构，即愈创木基结构、紫丁香基结构和对羟基基结构，如图 1-2 所示。



图 1-2 木质素主体的基本结构

木质素结构主体之间的连接方式主要是醚键，占 $2/3 \sim 3/4$ ，此外，还有 $1/4 \sim 1/3$ 是碳-碳键连接。如图 1-3 所示为一种针叶材木质素的结构模型，由此可见木质素结构中含有多种官能团，常见的有芳香基（苯基）、酚羟基、醇羟基、羰基、醛基、甲氧基、共轭双键等，

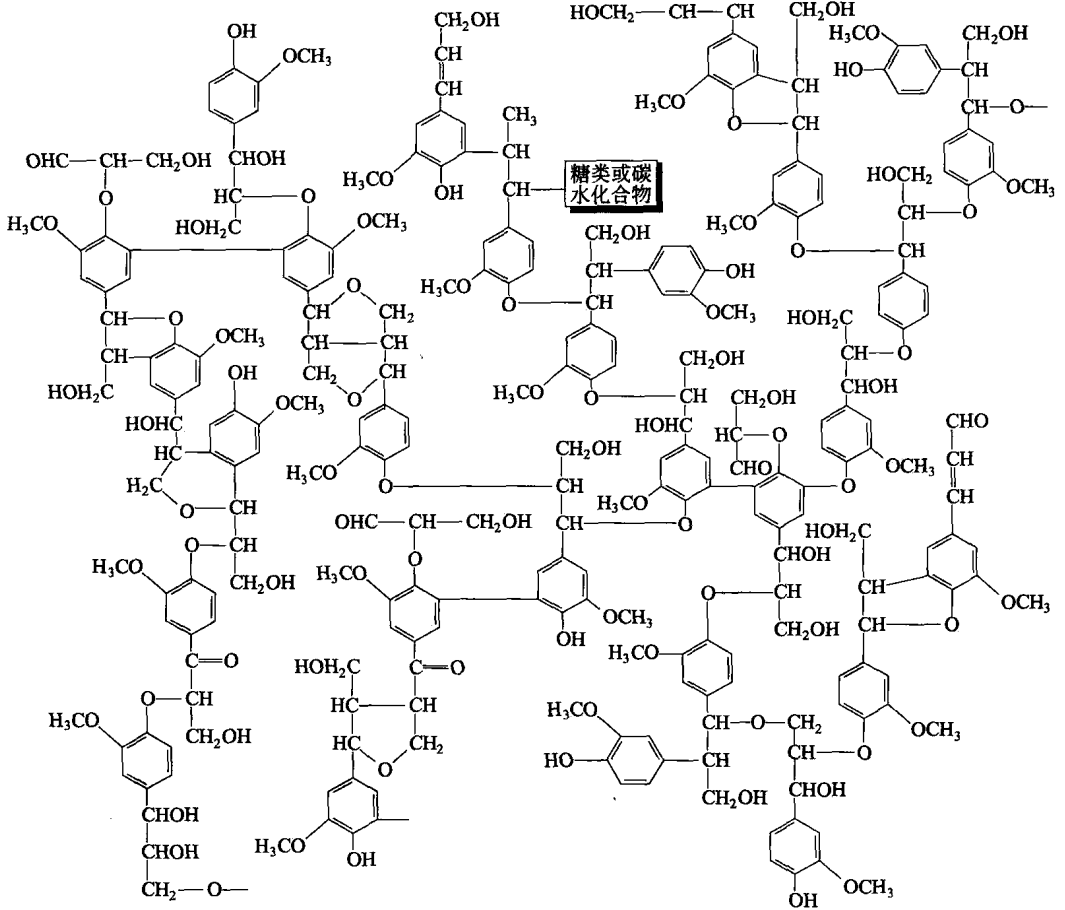


图 1-3 一种针叶材木质素的结构模型

因此木质素的化学反应性较为活跃，能够发生多种化学反应。其中，影响木质素反应性能的主要官能团是羟基和羰基。

(3) 淀粉 淀粉是由 α -D-葡萄糖单元通过 α -1,4-D-糖苷键连接而成的聚合物，其化学结构式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，式中 $C_6H_{10}O_5$ 为脱水葡萄糖单元， n 为组成淀粉高分子的脱水葡萄糖单元的数量，即聚合度。除 α -1,4-D-糖苷键外，淀粉中还含有一定量的 α -1,6-D-糖苷键。以此，又将淀粉分为直链淀粉 (amylose) 和支链淀粉 (amylopectin)。直链淀粉和支链淀粉的结构及性质具有明显的差异，直链淀粉可溶解于 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 的热水中，而支链淀粉则不溶，借此特性可将两者区分开并测定出两者所占天然淀粉的比例。

直链淀粉是一种线型高聚物，由 α -D-葡萄糖通过 α -D-糖苷键连接，其分子结构如图 1-4 所示。

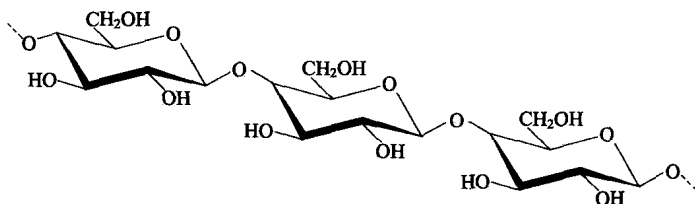


图 1-4 直链淀粉的结构

支链淀粉是指在其直链部分仍是由 α -1,4-糖苷键连接, 而在其分支位置则由 α -1,6-糖苷键连接, 如图 1-5 所示。

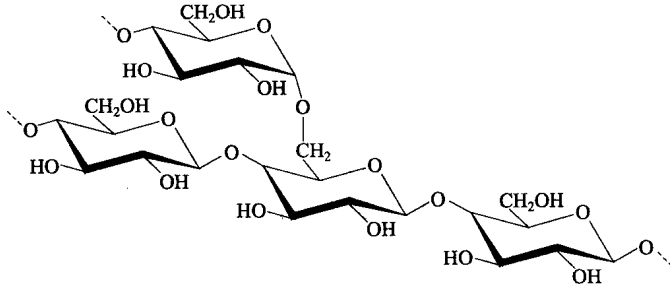


图 1-5 支链淀粉的结构

(4) 甲壳素和壳聚糖 甲壳素化学名称为 1,4-二-乙酰氨基-2-脱氧- β -D-葡聚糖, 分子量在一百万左右, 是 *N*-乙酰-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖以 β -1,4-糖苷键形式连接而成的多糖。甲壳素的结构与纤维素非常相似, 只是 2 位上的一OH 基被—NHAc 置换。由于甲壳素分子中—O—H \cdots O 型及—N—H \cdots O 型强氢键作用, 分子间存在有序结构, 使结晶质密稳定, 因而一般反应较纤维素更困难, 成本更高一些。壳聚糖是甲壳素脱去 55% 以上 *N*-乙酰基的产物, 甲壳素和壳聚糖的化学结构如图 1-6 所示。

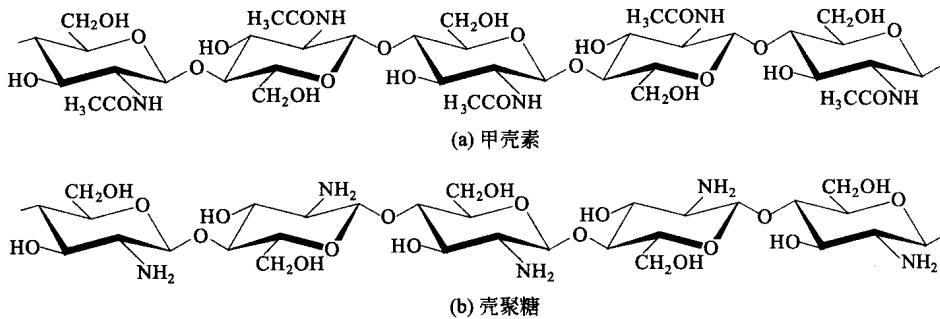
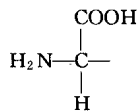


图 1-6 甲壳素和壳聚糖的结构

(5) 蛋白质 蛋白质一般含碳 50%~55%、氢 6%~8%、氧 20%~23%、氮 15%~18%、硫 0~4%, 特种蛋白质还含有铜、铁、磷、钼、锌、碘等元素, 因此蛋白质分子的组成较为复杂。各种蛋白质的含氮量较为接近, 平均为 16%, 因而通过测定生物制品中的含氮量就可以计算出其蛋白质的含量。

组成蛋白质的单体为氨基酸类。当氨基位于与羧基相邻的第一个碳原子上即 α -碳原子上时, 这种氨基酸称为 α -氨基酸, 构成蛋白质的氨基酸全部都是 α -氨基酸。目前已发现的氨基酸有很多种类, 其中都带有不同的侧链, 常见的氨基酸除脯氨酸外都具有共同的基本结构, 即:



这些氨基酸除最简单的甘氨酸外都具有旋光性, 但在一般蛋白质中却仅有一种旋光体, 即 L-异构体。这些旋光体的结构如下:



D-型的旋光体仅见于细菌体中。氨基酸类的突出性质既取决于其所带有的侧链，更主要的是取决于氨基和羧基的空间结构。

蛋白质是一种生物大分子，基本上是由 20 种氨基酸以肽键连接成肽链。一个蛋白质分子由一条或多条肽链组成。每条肽链由所组成的氨基酸按照一定的顺序以肽键首尾连接而成。肽键是指一个氨基酸的羧基和另一个氨基酸的氨基之间失水所形成的酰胺键。通过肽键连接而成的化合物则称为肽 (peptide)。由两个氨基酸组成的肽称为二肽，由几个到几十个氨基酸组成的肽称为寡肽，由更多个氨基酸组成的肽则称为多肽。组成肽链的氨基酸由于参加了肽键的形成而不再是完整的分子，故称为氨基酸残基，而第一个和最后一个氨基酸残基与其他残基不同，分别带有一个游离的氨基和羧基，分别称为氨基末端 (N-末端) 和羧基末端 (C-末端)。氨基酸序列即从 N-末端氨基酸残基开始一直到 C-末端氨基酸残基为止。超过 100 个氨基酸所组成的多肽即为蛋白质。蛋白质中主要的共价键是肽键，除此之外，某些蛋白质中还存在着肽链间或肽链内的二硫键。二硫键在蛋白质分子中起着稳定空间结构的作用。如图 1-7 所示为世界上第一个人工合成的蛋白质——牛胰岛素的结构示意图。

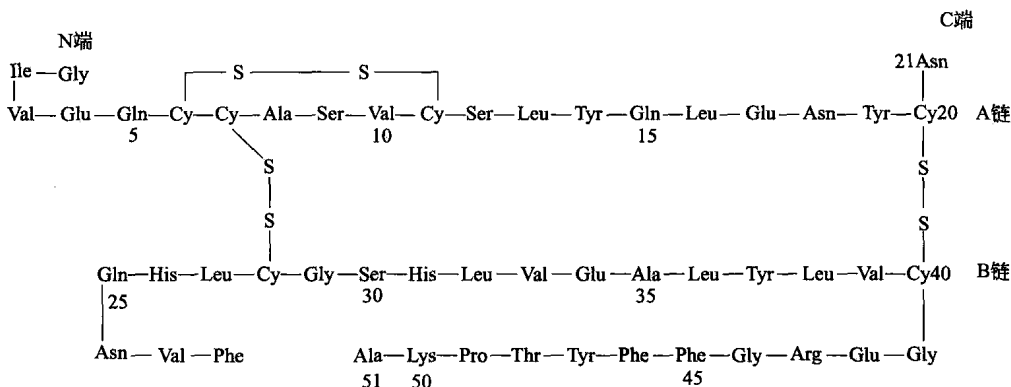


图 1-7 牛胰岛素的结构示意图

(6) 其他多糖 多糖 (polysaccharide) 是生物体内一类重要的大分子，是由多个单糖分子缩合、失水而成的一类分子机构复杂且庞大的糖类物质。多糖是构成生命的基本物质之一，同时又是一类重要的信息分子，在生物体内起着信息传递的功能。多糖根据其来源又可分为植物多糖 (如半纤维素、魔芋多糖、海藻酸钠等)、动物多糖 (如糖原、甲壳素、肝素、透明质酸等) 以及微生物多糖 (如环糊精、黄原胶、短梗霉多糖等)。

半纤维素是两种或两种以上单糖组成的不均一聚糖，是一群复合聚糖的总称。组成半纤维素的糖基主要有 D-木糖基、D-甘露糖基、D-葡萄糖基、D-半乳糖基、L-阿拉伯糖基、4-O-甲基-D-葡萄糖醛酸基、D-半乳糖醛酸基、D-葡萄糖醛酸基等，还有少量的 L-鼠李糖基、L-岩藻糖基和乙酰基等。半纤维素一般由两种或两种以上的糖基组成，大多是带有短支链的线状结构。构成半纤维素主链的主要单糖有木糖、甘露糖和葡萄糖，构成半纤维素支链的主要单糖有半乳糖、阿拉伯糖、木糖、葡萄糖、岩藻糖、鼠李糖、葡萄糖醛酸和半乳糖醛酸

等。半纤维素主要分为三类，即聚木糖类、聚葡萄糖甘露糖类和聚半乳糖葡萄糖甘露糖类。聚木糖类是以 β -1,4-D-吡喃型木糖构成主链，以 4-O-甲基-吡喃型葡萄糖醛酸为支链的多糖；聚葡萄糖甘露糖类是由 D-吡喃型葡萄糖基和吡喃型甘露糖基以 β -1,4-型键连接成主链的多糖；而聚半乳糖葡萄糖甘露糖类则是在此主链的若干 D-吡喃型甘露糖基和 D-吡喃型葡萄糖基上用支链的形式以 α -1,6-型键连接 D-吡喃型半乳糖基的多糖。

魔芋葡甘聚糖 (KGM) 是由 β -D-葡萄糖和 β -D-甘露糖以 1,4-型键连接的杂多糖，而且 KGM 分子中甘露糖和葡萄糖的摩尔比为 1.6~4.2，依魔芋来源不同而异。在主链甘露糖的 C3 位上存在 β -1,3-键合的支链结构，每 32 个糖残基上存在大约 3 个支链，支链只有几个糖残基的长度。KGM 的化学结构如图 1-8 所示。不同品种与来源的 KGM 分子量有所不同，其黏均分子量 (M_v) 一般在 $7 \times 10^5 \sim 8 \times 10^5$ ，重均分子量 (M_w) 为 $8 \times 10^5 \sim 2.6 \times 10^6$ 。

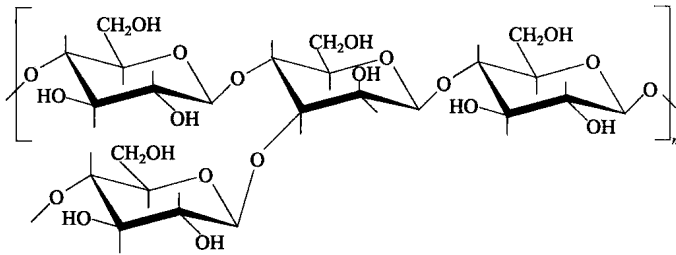


图 1-8 魔芋葡甘聚糖的化学结构

海藻酸钠又名褐藻酸钠、海带胶、褐藻胶、藻酸盐，是从褐藻类的海带或马尾藻中提取碘和甘露醇后的天然多糖碳水化合物。海藻酸钠是线型的聚糖醛酸水凝胶，是海藻酸用碱中和后的产物，分子量为 10^6 左右；而海藻酸 (alginate) 是存在于褐藻类植物中的天然高分子，是从褐藻或细菌中提取出的天然多糖，是由 β -D-甘露糖醛酸 (记为 M 段) 和其立体异构体 α -L-古洛糖醛酸 (记为 G 段) 通过 α -1,4-糖苷键链接的线型共聚物。由于 M 和 G 是 C5 的差向异构体，导致单分子手性构象的转变，从而引起了分子水平上四种不同的葡萄糖残基的连接，其结构如图 1-9 所示。海藻酸钠中 M 和 G 是嵌段构成的，并且这种嵌段方式是无规的，即这两种糖醛酸可以均聚或杂聚，从而形成均聚甘露糖醛酸 (MM)、均聚古洛糖醛酸 (GG) 以及甘露糖醛酸和古洛糖醛酸的杂聚物 (MG)。

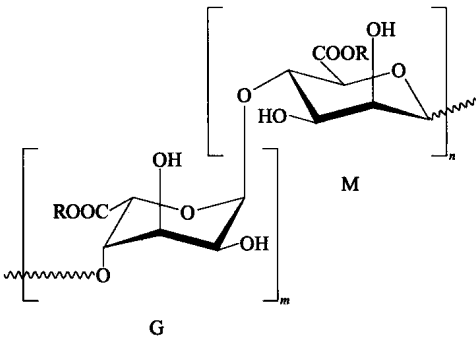


图 1-9 海藻酸 ($R=H$) 和海藻酸钠 ($R=Na$) 的化学结构

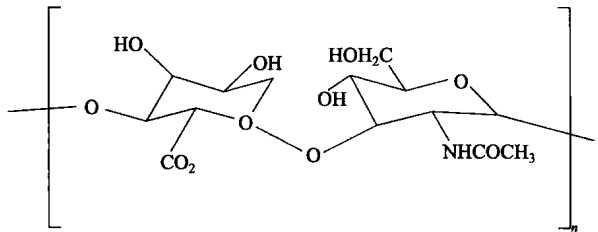


图 1-10 透明质酸的结构示意图

黏多糖 (mucopolysaccharide) 是广泛存在于动物体内的一类多糖，因该类物质的水溶液具有较高的黏度而得名。作为黏多糖的一种，透明质酸是 1,4-D-葡萄糖醛酸- β -1,3-N-乙