



珠状纤维素的制备及其应用*

印寿根 李朝兴 徐欢驰 李 欣 何炳林

(南开大学高分子化学研究所, 天津, 300071)

摘要 珠状纤维素是一种新型的可反应性高分子材料, 在生物物质的分离、纯化, 生物工程和其他领域有良好的应用前景。本文系统地回顾了珠状纤维素的制备方法, 对珠状纤维素的应用研究也作了简要介绍。

关键词 纤维素, 珠状纤维素

纤维素是自然界广泛存在的天然高分子物质, 近年来, 随着石油、煤炭储量的下降, 其重要性日益显著。由纤维素制得的珠状纤维素是一种新型的可反应性高分子材料, 已广泛用做吸附剂、离子交换剂、催化剂和氧化还原剂, 亦用于处理含金属、有机物、色素的废水, 还用于从海水中回收铀、金、铜等贵重金属。更重要的是, 由于其具有良好的亲水性网络、大的比表面和通透性以及很低非特异性吸附, 而且来源广泛、价格低廉, 使其在生物工程和生物物质的分离、纯化方面比葡聚糖凝胶、琼脂糖凝胶、聚丙烯酰胺等类似材料具有更广阔的应用前景。

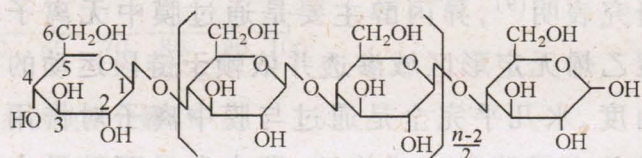
1 纤维素的性质

1.1 纤维素的存在

纤维素是地球上最丰富的天然高分子物质, 是一种可以更新的资源, 是植物细胞壁的主要组成部分, 广泛存在于各种高级植物、若干种低级植物、细菌和极少数低级动物中。不同植物含纤维素量存在差别, 其中棉花含纤维素量最高, 达 98% (干基), 纯度也最高。麻类作物的纤维含量也较高, 如亚麻约 80% ~ 90%, 大麻约 65% ~ 75%, 黄麻约 60% ~ 70%, 苧麻约 80% ~ 85%。木材含纤维量较低一些, 约 40% ~ 50%。农业废料如玉米秆和芯、麦秆等含纤维量约 30%^[1]。

1.2 纤维素的物理化学性质

纤维素是由 D-吡喃葡萄糖经 β -1,4 糖甙键组成的直链多糖^[2], 其化学结构式表示如下。



应用粘度法, 超离心法和光散射法等物理方法测得纤维素的聚合度一般在 5000 ~ 10000 左右。

纤维素不溶于水和一般有机溶剂^[2], 但能溶于若干种碱性溶剂和高浓度的无机酸溶液中。重要的碱性溶剂为铜络合溶剂, 如铜铵碱 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, 铜乙二胺碱 $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$ 。无机酸溶剂为 72% 硫酸、44% 盐酸、85% 磷酸等。若干种盐的浓水溶液也能溶解纤维素, 如高氯酸铍和酒石酸钠铁的碱性溶液。尽管纤维素不溶于水, 但由于天然纤维素分子链上存在



印寿根 助研。1965 年生, 江苏人, 1987 年毕业于江苏苏州大学化学系, 获理学学士学位, 同年考入天津南开大学元素有机化学研究所从事有机合成的学习和研究, 1990 年获理学硕士学位, 是年就职于南开大学高分子化学研究所, 现

为在职博士生, 在何炳林教授指导下从事电致发光高分子材料的研究。已发表专业论文近 10 篇。

* 本课题为天津市 21 世纪青年科学基金资助课题。

大量的羟基,使其具有强的亲水性能。一般天然纤维素含水 8% ~ 9%,而相对湿度大到 100%时,含水量可达 23%,对于某些纤维素的珠体,则含水量可达 300%^[3]。

纤维素分子链上存在大量的羟基,因此在其分子链间和分子链内部广泛地形成氢键。这样的氢键网络使得纤维素分子链趋于平行排列而形成微晶和微晶束。在晶区内,所有的羟基都形成了距离合适的氢键,因此羟基的反应活性有所下降,其化学反应活性顺序为 2 位 > 6 位 > 3 位^[4],但纤维素中仍存在非晶区作为晶区的连续相,因此纤维素仍具有良好化学反应活性。

1.3 纤维素的结晶结构

X-光衍射证明,纤维素是由结晶结构和无定形结构所构成,两者之间没有明确的界限,转变是逐渐的,其结晶程度在各种不同的天然纤

维间存在差别,苧麻 > 动物纤维 > 细菌纤维 > 棉 > 水。一般而言,结晶程度高则拉伸强度大,但弹性低且易脆。

研究发现,纤维素分子所构成的晶体中,存在 5 种结晶变体,即纤维素 I、II、III、IV 和 V 型。纤维素 I 型是天然存在的晶体形式,主要包括细菌和高等植物(如棉、麻、木材)的纤维素。纤维素 II 型是 I 型经由溶液中再生或碱丝光化处理而得到的结晶变体,是工业上使用最多的纤维素形式。

2 珠状纤维素的制备

自 1951 年 O'Neil 首次制备了珠状纤维素^[5]后,几十年来许多学者开展了大量的基础研究,通过各种方法制备了纤维素及其衍生物的珠状产品,见表 1。

表 1 珠状纤维素的制备

作者及年代	起始物	制备方法	固化方法	产 品
O'Neil ^[5] (1951)	粘胶液	喷嘴喷射入惰性液体	酸沉淀	珠状纤维素
Determann ^[6] (1968)	粘胶液	喷嘴喷射入空气	酸沉淀	珠状纤维素
	铜氨纤维素溶液	惰性介质分散	酸沉淀	珠状纤维素
	粘胶液	惰性介质分散	酸沉淀	珠状纤维素
	纤维素锑乙二氨溶液	惰性介质分散	酸沉淀	珠状纤维素
	纤维素酒石酸钠铁溶液	惰性介质分散	酸沉淀	珠状纤维素
Yasui ^[7] (1971)	粘胶液	喷嘴喷射入空气	酸沉淀	珠状纤维素
Chitumbo ^[8] (1971)	粘胶液	二氯乙烷分散	交联	纤维素微球
Andreassen ^[9] (1972)	纤维素聚电解质	水中分散	交联	珠状离子交换纤维素
Brown ^[10] (1972)	羟乙基纤维素	水中分散	交联	珠状羟乙基纤维素
Satake ^[11] (1972)	纤维素聚电解质	水中分散	交联	珠状离子交换纤维素
Satake ^[12] (1974)	羟乙基纤维素	水中分散	交联	珠状羟乙基纤维素
Chandler ^[18] (1975)	乙酸纤维素/DMSO/丙酮	水中分散	冷却	珠状乙酸纤维素
Peska ^[14] (1976)	粘胶液	氯苯中分散	加热	纤维素微球
Li Fu Chen ^[15] (1976)	乙酸纤维素/DMSO/丙酮	水中分散	水中固化	珠状乙酸纤维素
Motozato ^[16] (1978)	乙酸纤维素溶液	硅油中分散	冷却	珠状乙酸纤维素
Genrish ^[17] (1980)	粘胶液	喷射入惰性液体	加热	珠状纤维素
Kuga ^[18] (1980)	纤维素硫氰酸钙水溶液	氯苯中分散	大量甲醇稀释	珠状多孔纤维素
Chisso ^[19] (1982)	纤维素多聚甲醛/DMSO	煤油中分散	表面活性剂 催化固化	珠状多孔纤维素凝胶粒
Lesene ^[20] (1982,1983)	乙酸纤维素/丙酮溶液	水/Glycerol/ 碱中分散	皂化	珠状多孔纤维素
Motozato ^[21] (1984)	乙酸纤维素 CH ₂ Cl ₂ 溶液	水中分散	大量甲醇稀释	珠状多孔纤维素

作者及年代	起始物	制备方法	固化方法	产 品
Namikoshi ^[22] (1987)	乙酸纤维素 CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH 溶液	水中分散	大量甲醇稀释	珠状多孔纤维素
Kagotani ^[23,24] (1987,1988)	乙酸纤维素 CH ₃ OH/CH ₂ Cl ₂ 溶液	水(含异丙醇)/PhCH ₂ ⁺ NMe ₃ Cl ⁻	水沉淀	纤维素微球
	以上溶液加少量水配成 乳液乙酸纤维素	水中分散(含明胶)	加热	纤维素微球
		甲醇/1%明胶水溶液	乙二醇/水, 异丙 醇/水沉淀	纤维素微球
Okuma ^[25] (1988)	乙酸纤维素/CH ₂ Cl ₂ /异丙醇溶液	1%明胶水溶液分散	去除异丙醇	纤维素微球
	软木纸浆	聚乙烯醇/氨水中分散	加热	纤维素微球
	粘胶液(含 9.2%)	碳酸钙粉末的聚丙	加热	纤维素微球
	聚乙烯醇	烯酸钠水中分散		
Eguchi ^[26] (1991)	乙酸纤维素的 <i>N</i> -甲基- 2 吡咯烷酮/丙酮	喷射入 40%乙醇水溶液	乙醇水溶液沉淀	珠状乙酸纤维素

DMSO—二甲基亚砷。

纵观文献,制备珠状纤维素大致需如下步骤。

第一,制备纤维素或其衍生物的溶液 由前所述,纤维素的结构使其难溶于一般溶剂,所以常将纤维素或其衍生物溶于适当的溶剂而形成溶液或熔液。常用的纤维素溶液有粘胶液^[12,14,19,20,22~24],铜氨纤维素溶液^[7],羟乙基纤维素溶液^[10],镉乙二胺纤维素溶液^[6],纤维素酒石酸钠铁溶液^[6],纤维素硫氰酸钙溶液^[15]等。不同纤维素溶液或熔液会影响珠状纤维素的再生过程及产品性能,但从原料的生产过程及来源来看,以粘胶液为起始原料为佳。

第二,将纤维素或其衍生物的溶液或熔液分散成珠状液滴 就被分散相而言,选择正确的分散介质是至关重要的。对于可溶于水的纤维素溶液或熔液可以使用大多数的惰性有机溶剂,如烃类、卤代烃^[7,8]。另外,由于甲醇的沉淀性能,因此甲醇也具有特殊的使用价值。水溶液也偶尔用做纤维素衍生物的分散介质^[14],但是纤维素溶液或熔液必须是溶于有机溶剂而不溶于水。纤维素珠状液滴的大小与溶剂系统、分散介质、表面活性剂、搅拌强度及反应器形状因子有关^[27,28]。

第三,珠状纤维素液滴的固化 纤维素液滴的固化主要是溶凝胶的转相过程,亦即纤维

素由液相转变成溶胀的固相。固化的方法视情况而定,一般地讲,有酸沉淀法、盐沉淀法、交联法、加热冷却法和稀释法等手段。

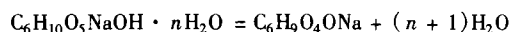
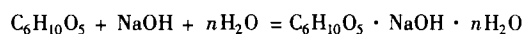
第四,珠状纤维素的再生 再生要求不破坏纤维素固相珠体的球形外观和孔结构。再生过程的完善程度决定着珠状纤维素的纯度及亲水性能。

第五,珠状纤维素的后处理 珠状纤维素还必须进行一些后处理,如干燥、孔度调节、活化等。

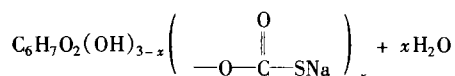
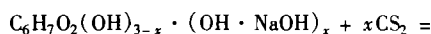
由表 1 可以看出,珠状纤维素的制备方法可以分为两类。其一,由一带有合适喷嘴的设备将纤维素或其衍生物的溶液射入分散相,称之为“喷射法”。其二,将纤维素或其衍生物的溶液分散于不混溶的介质称之为“悬浮法”。两种制备方法中“喷射法”报道的较少,而“悬浮法”则较多。“悬浮法”的制备过程类似于反相悬浮聚合。尽管有大量不同的“悬浮法”被报道,但只有利用工业粘胶液通过“热溶胶转相”(Thermal-Sol-Gel-Transition)过程制备珠状纤维素的技术受到了广泛的重视。70 年代中期 Stamberg 生 Kuga^[28,29]等独创地发展了一种制备珠状纤维素的新方法,简称“热溶胶转相”法(TSGT),其过程大致如下:

(1) 纤维素与碱作用,生成纤维素的加成

物及醇化物



(2) 碱纤维素与二硫化碳作用生成纤维素黄酸钠



(3) 纤维素黄酸钠溶于碱液中,使黄原酸基发生移动,得到取代均匀的粘胶液;

(4) 粘胶液分散于适当的分散相中,搅拌、加热固化、过筛、干燥得珠状纤维素。

由上可知,Stamberg 等人的“热溶胶转相”法用价廉易得的工业粘胶液为原料合成珠状纤维素,具有简便易行的特点,有良好的工业应用前景。

近年来,也有文献报道珠状纤维素复合材料的制备方法。1988 年 Okuma 等用粘胶液于苯乙烯、丙烯酸树脂混合制备了含此树脂 92% 的纤维素微球^[30]。这可能成为开发新型纤维素材料和改进珠状纤维素性能的一个重要途径。

3 珠状纤维素的应用

珠状纤维素及其衍生物作为反应性高分子材料在环保、生化、生物工程、医学、药学等方面有着十分广泛的应用前景。美国的 Amicon - Grace Co., Chisso Co., Pierce Chemical Co.^[31,32], 日本的 Daicel Chemical Industries^[33] 和捷克的 North - Bohemian Chemical Works SECHEZA, Lovosice^[34] 等公司已有商品化的珠状纤维素及其衍生物的产品供应。

在环保方面,珠状纤维素制成的螯合剂可选择性吸附金属离子^[35], Z. Matejka^[36] 等用珠状纤维素阴离子交换剂对纯水生产中的原水进行预处理,可代替常规的预絮凝。

珠状纤维素及其衍生物在蛋白质的分离纯化方面的应用十分广泛。Stamberg 等成功地分离了植物凝血素^[37]。人体血浆^[38]、血清^[39]、葡

萄糖的同分异构酶^[40]、内脱氧核糖核酸酶^[40]、果胶甲酯酶^[41]、聚乳糜酶、调钙蛋白^[42] 等得到了很好的分离。珠状纤维素及其衍生物作为亲和吸附剂已分离纯化了脱氧核糖核酸酶^[43]、糜蛋白酶^[44]、激态释放酶^[45]、免疫球蛋白^[46,47]、乳酸脱氢酶^[48-50]、脲酶^[51]。将珠状纤维素及其衍生物进行修饰和活化,已成功地用于胰蛋白酶、葡萄糖氧化酶^[52]、葡萄糖淀粉酶^[53]、转化酶^[54]、溶菌酶、卵亲蛋白^[55] 的固定化。

作为排阻色谱材料^[56-58],珠状纤维素由于具有较高的机械强度、大孔径、良好的水力学性能以及对热、化学的稳定性等优良的性能,比葡聚糖凝胶、琼脂糖凝胶、聚丙烯酰胺等类似材料的应用更加广泛。

另外,珠状纤维素在医学上也有广泛的应用。Eguchi 利用其产品进行血液净化^[59],1989 年 Baumann 总结了化学修饰纤维素使其提高生物相容性的方法^[60],1990 年 Arai 等又以体外循环的方法用珠状纤维素凝胶去除血液中毒物^[61]。

珠状纤维素对于药物及农药的缓释作用也在考虑之中^[62],其阴离子交换剂柱层析已成为纯化具有生物活性多糖的一种重要手段^[63]。

4 结术语

珠状纤维素由于其低廉的价格、无毒、规则的外形、良好的亲水性、较高的孔度等优点,在反应性高分子及生化生物领域有着良好的应用前景。希望通过交联、接枝、制备复合材料等手段进一步改善珠状纤维素的性能,使其在生物大分子的分离、纯化等方面得到更广泛的应用。

5 参考文献

- 1 张力田.碳水化合物化学,北京:轻工业出版社,1988
- 2 杨之礼,苏茂尧.纤维素醚基础与应用,广州:华南理工大学出版社,1990
- 3 Ott E, Tennent H G. Cellulose and Cellulose Derivatives, 2nd edn Part I, 1954, 1
- 4 Stamberg J, et al. Affinity Chromatography and Related Techniques, 1982, 131 ~ 140

- 5 O'Neil J, et al. U. S. Pat. 2,543,928
- 6 Determann H, et al. Makromol Chem, 1968, 114:253
- 7 Yasui K, et al. J. P. 73, 34, 082
- 8 Chitumbo K, et al. J Polym Sci, Part C. 1971, 36:279
- 9 Andreassen B A, Swedish Pat. 343,306
- 10 Brown W, et al. Chemical Scripta 1972, 2:88 ~ 92
- 11 Satake T, et al. J. P. 74, 91, 977
- 12 Satake T, et al. J. P. 75, 151, 289
- 13 Chandler B V, et al. German Offen. 2,507,551
- 14 Peska J, Stamberg J, et al. U. S. Pat. 4,055,501
- 15 Chen Li Fu, et al. Biotenchnol Bioeng, 1976, 18:1507 ~ 1516
- 16 Motozato Y, et al. J. P. 78, 07, 759
- 17 Genrish H J, et al. Czech. Pat. Appl. 3634 ~ 3680
- 18 Kuga Schifeneri, J Chromatography, 1980, 195:221
- 19 Chisso Corp, J. P. 57, 195, 801
- 20 Lesene J, et al. U. S. S. R. SU 931,727
- 21 Motozato Y, et al. J Chem Soc Japan, 1984, 5:722
- 22 Namikoshi Hajime, et al. J. P. 87, 267, 399
- 23 Kagotani Masahiro, et al. J. P. 87, 277, 401
- 24 Kagotani Masahiro, et al. J. P. 88, 83, 144
- 25 Okuma Shigeru, et al. J. P. 88, 90, 501
- 26 Eguchi Tamiyuki, et al. J. P. 91, 62, 847
- 27 Determann H, et al. Makromol Chem, 1968, 114:268
- 28 Kuga S, J Chromatography, 1980, 195:221
- 29 Stamberg J, et al. React Polym, 1983, 1:145
- 30 Okuma Shigeru, et al. J. P. 88, 90, 502
- 31 Anonymous, Amicon Technical Data. Publication 504. A Grace Co, Danvers U. S. A.
- 32 Anonymous, Previews, P. 1, 12. Pierce Chemical Co, 1984
- 33 Kagotani M. Personal Communication; cf. Jpn Kokai Tokkyo Koho 87, 253, 601
- 34 Anonymous, Perloza Chemopetrolo, North Bohemian Works Lovosice, 1988
- 35 Hradil J, et al. Sorbents of Heavy Metals Based on Bead Cellulose, International Conference on Chromatography, Bratislava Czechoslovakia, April, 1977
- 36 Matejka, Z et al. 离子交换技术, 湿法冶金编辑部, 1986, 87 ~ 90
- 37 Horejsi V, Drobnik J, Stamberg J. Czechoslovak Patent, 203,767
- 38 Matsumoto K, Hirayama C, Motozato Y. Nippon Kagaku Kaishu, 1981, 1890
- 39 Motozato Y, Hirayama C. J Chromatography, 1984, 298:499
- 40 Gong S, Chen L F, Tsao G T. Biotechnol Bioeng, 1980, 22:837
- 41 Navratil O, Benada O, Brana H, Hubacek L. Folia Microbiol, 1983, 28:249
- 42 Markovic O, Machova E, Dankova L, Slezarik A. Biologia, 1988, 43:1069
- 43 Zubor V, Strausova K. Personal Communication
- 44 Saudek V, Drobnik J, Kalal J. Polym Bull (Berlin), 1980, 2:7
- 45 Kucera J. J Chromatography, 1981, 213:352
- 46 Rybak M, Simonianova E, Easafirek E, Coupek J. In Recent Progress on Kinins, 1982, 77
- 47 Peng L, Calton G J, Burnett J W. Enzyme Microb Technol, 1986, 8:681
- 48 Peng L, Calton G J, Burnett J W. J Biotechnol, 1987, 5:255
- 49 Mislovicova D, Gemeiner P, Kuniak L, Zemek J. J Chromatography, 1980, 194:95
- 50 Mislovicova D, Gemeiner P, Breier A. Enzyme Microb Technol, 1988, 10:568
- 51 Affinity Chromatography: A Practical Approach, IRL Press, Oxford, 1985, 1 ~ 31
- 52 Gemeiner P, Breier A, Benes M. J in Progress in Biotechnology 4 Interbiotech 87 Enzyme Technologies, Elsevier, Amsterdam, 1988, 261 ~ 274
- 53 Valentova O, Marek M, Svec F, Stamberg J, Vodrazka Z. Biotechnol Bioeng, 1981, 23:2093
- 54 Chen L F, Taso G T. Biotechnol Bioeng, 1976, 18:1507
- 55 Chen L F, Taso G T. Biotechnol Bioeng, 1977, 19:463
- 56 Gemeiner P, Pasteka M. Appl Biochem Biotechnol, 1983, 8:381
- 57 Chitumbo K, Brown H. J Polym Sci Polym Symp, 1971, 36:279
- 58 Chitumbo K, Brown H. J Chromatography, 1973, 80:187
- 59 Eguchi Tamiyuki, et al. E. P. 265,924
- 60 Baumann H, et al. Papier, 1989, 43, 12, 674 ~ 681
- 61 Arai Makoto, et al. J. P. No. 90, 75, 340
- 62 Peska J, Stamberg J, et al. Cellulose Chemistry and Technology, 1978, 21:419 ~ 428
- 63 方积年. 药学通报, 1984, 19(10):46

(下转第 109 页)

4 参考文献

1 Fang Tianru, Xu Suxian, Lei Yan, Polymer Bulletin, 1989, 22: 317

2 Ceresa R J. Block and Graft Copolymerization. Wiley, New York, 1972

3 Fang Tianru. Polymer Bulletin, 1991, 25: 467

4 Riess G, Neno, J, Rogez D. ACS Polym Prepr, 1977, 18: 329

5 Maxell H, et al. J Polym Sci Part A: Polymer Chemistry, 1989, 27: 1883 ~ 1890

6 Paul L V, Jan Bock. U S Patent, 4492785, 1985

7 Hill A, Candau F, Joseph S. Macromolecules, 1993, 26: 4521

8 Turner S R, Jan Bock. U S Patent, 4528348, 1985

9 Zhou Guangchang, Huang Pengcheng, Zhu Hesun. Polymer Bulletin, 1995, 34: 295

10 Piirma I. Polymeric Surfactants. Basel, Hong Kong, New York, 1992: 127

11 秦同洛. 国外油工程, 1992, 1: 1 ~ 8

12 Turner S R, Jan Bock. U S Patent, 4520182, 1985

13 Schulz P L, et al. Polymer, 1987, 28: 2110

14 McCormick C L, et al. Polymer, 1988, 29: 731

15 Evani S. U S Patent, 4814096, 1989

16 McCormick C L, et al. Macromolecules, 1992, 25: 1201

17 Paul L V, Jan Bock. U S Patent, 5089578, 1992

18 张留成. 高分子材料导论, 北京: 化学工业出版社, 1993, P179

19 Noda I. Surface - hydrophilic Elastomers, Polymer Solutions Blands and Interfaces, 1992

20 Piirma I. Polymeric Surfactants. Basel, Hong Kong, New York, 1992: 165

21 藏庆达, 李卓美. 功能高分子学报, 1993, 6(1): 63

22 谢志朋, 高翊, 李卓美. 物理化学学报, 1994, 10(5): 438

Synthesis and Application of Amphiphilic Block Polymers

Yang Shize, Zhou Guangchang, Wang Jixun, Huang Pengcheng
(College of Chemical Engineering and Materials Science , Beijing Institute of Technology , Beijing 100081)

Summary Synthesis and application of Amphiphilic Block Polymer were described in this paper. The amphiphilic block polymer were prepared by various method for example: cosolvent method, postpolymerization functionalization, micellar copolymerization, free radical interfacial copolymerization and other copolymerization method. The amphiphilic block polymer were applied for emulsion polymerization, Enhanced Oil Recovery (EOR), medical polymer materials et al.

Key words Amphiphilic block polymer

(上接第 104 页)

The Synthesis and Applications of Bead Cellulose

Yin Shougen, Li Chaoxing, Xu Huanchi, Li Xin, He Binglin
(Institute of Polymer Chemistry , NanKai University , Tianjin 300071)

Summary Bead Cellulose is a new type of reactive polymer material, it is now applied very well in many fields, especially in seperating and purifying biochemical macromolecules. The study of synthesizing methods and applications of bead cellulose were introduced.

Key words Cellulose, Bead cellulose