

高分子时代的天然高分子

严瑞芳

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

梁 锋

(中国科学院广州化学研究所, 广州, 510650)

胡汉杰

(国家自然科学基金委员会化学部, 北京, 100083)

宋肇堂

(苏州丝绸工学院染化系, 苏州, 215005)

提要 本文从资源利用的战略角度讨论了发展及加强天然高分子研究的重要性。以几个天然高分子为例讨论了它们的研究动向及进展。与合成高分子相比, 指出了天然高分子研究中存在的问题。文中对我国学者在这一领域中所作的卓越贡献做了简要介绍。

关键词 纤维素, 木质素, 蚕丝, 漆, 天然橡胶, 杜仲胶

一个色彩斑斓的高分子世界已展现在我们面前, 对此人们不能不为光辉的“高分子时代”而大唱赞歌。然而, 人们是否已知道, 给高分子提供原料来源的石油化工, 其好景能维持多久。这样提出问题, 是想请读者注意, 目前全世界石油总储量才 800 多亿米³, 而每年消耗掉 30 多亿米³, 这样, 用不了 30 年, 地球上的石油资源将消耗殆尽。面对这种挑战, 能源科学家们早已在为节能及开辟新能源进行着不懈斗争。高分子科学家怎么办? 是否应为迎接新的挑战作出战略决策。

天然高分子作为一种资源, 由于它来源丰富将会越来越显示其重要地位。如, 地球上每年生长的植物纤维素就高达千亿吨, 超过了现有石油总储量。这真是大自然给我们准备好的一种既价廉, 而又取之不尽的可再生资源。能否这么推测, 要迎接今后石油危机可能给高分子原料来源带来的挑战, 其重要出路之一将在于天然高分子的利用和开发。

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, 都不是一个简单的体系。拿木材来说, 它是由纤维素及木质素为主要成分构成的超分子体系。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,

它既有强度, 能立木顶千斤; 又耐老化, 作屋梁能百年不腐。因此, 它是大自然给人类提供的理想的复合材料。

人本身就是一个最高级的天然高分子体系, 人类赖以生存的大千世界, 就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, 今天, 我们对天然高分子的认识, 还只能说是刚刚起步。

对于天然高分子研究, 目前大致可归纳为几个方面: (1) 天然高分子的结构和性能; (2) 天然高分子及其合成酶的合成及研究; (3) 天然高分子的化学改性; (4) 天然高分子提取及加工; (5) 天然高分子降解。

我国天然高分子研究力量虽较薄弱, 但也



严瑞芳 中国科学院化学研究所研究员。1960 年天津大学毕业后, 一直在中国科学院化学研究所从事高分子物理及高分子材料科学研究工作。1980~1982 年在德国汉堡大学无机及应用化学研究所工作, 其间发明了“反式-聚异戊二烯高弹性橡胶制法”并获德国专利。现一直主持杜仲胶的研究及开发。

逐渐形成了自己特色,他们立足于我国丰富的天然资源,在进行资源利用开发的同时,不断地充实研究内容,有的还逐渐形成了自己的科学体系,并能在天然高分子研究领域争得一席之地。下面将会看到,我国学者在这一领地辛勤耕耘所留下的汗迹。

当然也应看到,与合成高分子研究相比,无论是研究队伍力量,还是研究工作的水平等,都有相当的差距。今后要使天然高分子研究工作能得到相应的发展,这一点也是不能忽视的。

1 纤维素

具体论及天然高分子时,首先应推荐纤维素,因为纤维素是人类研究最多、最早、与人类关系最密切、其资源又最丰富的一种天然高分子。我们的祖先最早认识到纤维素的重要功能并发明了造纸术,对人类文化起到了划时代的推动作用。

今天进入高科技兴起的时代,各种特殊功能高分子材料迅速发展;70年代,石油危机的不断冲击,又迫使人们再度重视可再生资源的利用,作为生物量在地球上首屈一指的纤维素自然也最引人注目。R. H. Marchessault 曾提出:“与用于高技术的工业材料相比,如何评价纤维素?从机械的、电的、磁的及压电等性质看,纤维素材料的全部潜力尚未充分发挥,如发挥纤维素的特点,如何制造有利于信息储存的纸,用纤维素及改性纤维素制造具有附加价值的高聚物以用于书画及刻印艺术…”。提出了一系列富有启发性的问题。

纤维素的分子结构^[1]是以(1→4)-葡萄糖苷键相互连结的 β -D吡喃葡萄糖单元组成的均聚多糖,是典型长链分子,有强的分子间及分子内氢键。其分子束是以微原纤状相互聚集,构成原纤,最后由原纤构成纤维素纤维。因此,这种材料具有很高的拉伸强度,不易溶于一般有机溶剂。

纤维素的合成是最热门的课题之一。1970年诺贝尔奖金获得者 Leleir 的开拓性研究中,

发现了一种重要的糖核苷酸(Sugar Nucleotide),尿苷二磷酸-D-葡萄糖(Lip-D-Glucose),从它合成了纤维素;另一种重要的糖核苷酸是 GOP-D-葡萄糖,从它合成半纤维素^[2]。

近10年来,以醋酸杆菌 *Xylium* 生物合成纤维素已受到各方面注意^[3]。其明显优点是加工时不用去木质素,可制成高强度纸及任何形状无纺布物,合成时,还能控制纤维素的结晶度。高聚物的结晶性直接影响其亲水性及机械性能,通过控制结晶度能就地控制纤维素的力学性能和物理性能,从而有可能开发有新的附加价值产品。如 Ajinomoto 公司与 Seny 公司合作在扬声器纸盆(audio speak cones)应用了醋酸杆菌纤维素。其他潜在用途有成图用纤维基质、超吸湿材料、食品乳化剂及纺织用变型剂。

在醋酸杆菌 *Xylium* 生物合成纤维素研究中,Rjmalcolm, Brousn Jr 指出^[4],研究的酶集中在末端络合物(TC₃);也研究了海藻到维管植物的许多有机组织;TC₃生物合成的细胞;细菌合成酶也能部分纯制;在体外合成纤维素已接近体内过程的速度;并发现了纤维素合成酶的激活剂。

总之,有关从醋酸杆菌制取纤维素生物合成酶及其纯制,结构与性能,合成纤维素的控制及初生结构的分析,有关绿藻、轮藻和红藻中细胞壁的生成和结构研究等等都是目前十分活跃的课题。

从纤维素及其衍生物制取液晶的研究,仅报道在 *N*-甲基吗啉-*N*-氮化物中^[5]或在 Li-Cl/DMAc 中形成浓溶液才得到液晶^[6],纤维素衍生物,如醋酸纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素和氰乙基纤维素等也需在相应溶剂中形成浓溶液才生成液晶。Siekmeyer 等^[7]研究三氨基甲酸酯的浓溶液生成胆甾型及向列相结构。W. P. Pawlowsni 研究对-苯乙氧基纤维素^[8],4-甲氧基苯乙氧基纤维素,三甲基硅烷纤维素等液晶性,发现了这些材料的向热性,浓度变化,则生成感胶离子型介晶。O. G. Grag^[9]

用园反射 NMR, FTIR 研究了纤维素醋酸酯在三氟醋酸中的胆甾型性质, 发现介晶相的反射性质与时间有关, 其原因是由于未取代的羟基的三氟乙酰化作用。G. Charlet 用扫描量热测定了羟丙基纤维素的胆甾型液晶相的各向同性转变温度及热焓^[10]。

总之, 纤维素液晶的研究, 还只是处在规律性探索阶段, 要达到开发模量高、强度大的纤维的实用化阶段还为时尚早。

有关纤维素的化学改性研究, 已经进入到功能化阶段^[11]; 在这方面日本最活跃。主要结果有: 抗凝剂、人工肾、膜等特种医用功能材料; 高性能纤维; 表面活性剂、高吸湿材料、离子交换、吸附纤维素材料、分离用凝胶等表面活性材料; 固定化酶、固定化细胞、固定化抗原、分离抗体的基质等生物功能材料; 医用, 农药及化肥等的慢释放用包裹材料; 纤维素塑化材料及精制化工制品等。

由于纤维素不溶于一般溶剂, 影响了它的加工性。因此, 纤维素溶剂体系的研究也是热点之一。我国学者如杨之礼等用 $\text{CH}_2\text{O}/\text{DMSO}$ 体系制成了纤维^[12], 王庆瑞等制成了中空纤维及人工肾^[13]; 杨克萱, 梁锋用^[14] CH_2/DMSO , 罗孟奎, 梁锋用 LiCl/DMAC ^[15], 进行了共混成纤研究, 得到了弹性好, 钩强高的共混纤维; 凌善庆, 梁锋用有机(DMSO)及无机(NaOH)双溶胀剂对苧麻进行改性处理^[16], 取得了突破性进展。这表明我国在纤维素体系的选择及加工研究方面已进入国际先进水平, 并形成了自己的研究体系。

纤维素降解的研究是国际上出现石油危机后, 寻求可再生能源及化工原料中间体的最关心热点。这方面主要在降解方法及效率的探索。目前酸水解法, 葡萄糖产率一般只有 60%, 为此必须提高产率, 加快速度, 防止回聚及简化设备。酶水解^[17]法很时髦, 但纤维素结晶度高, 酶攻击常常遇到困难。为此常采用磨碎, 辐射或溶剂处理来破坏纤维素结构或提高酶活力。有关这方面, 我国研究还很弱。至于热解法^[17], 产物

不单一, 是混合物, 因此, 如何定向控制反应以得到有用的目的物, 是热解法必须攻下的难题。

2 木质素

木质素与纤维素一起, 共生于植物中, 也是植物主要组成部分。由于它是不溶不熔的三维结构高分子, 一般无法利用。长期来, 在从植物中提取纤维素时(如造纸), 往往要用酸碱处理法, 将木质素去掉, 这就造成了大量热能及试剂的消耗, 并使大量废液流入周围环境, 造成严重污染。因此, 木质素综合利用的研究是很紧迫的课题。

本质素是一种含芳香环的三维大分子体系, 不易氧化, 不易发酵, 又不溶不熔, 因此, 不好处理。

木质素利用的途径: 传统方法是从造纸废液—碱木素制成粘合剂, 化学灌浆材料, 水质去垢剂, 印染油墨添加剂, 油井泥浆成球物质, 电极增强剂, 香兰素等。另一途径是直接将木质素上的酚羟基与不同试剂反应, 经缩聚或接枝, 制成各种热塑性材料。

J. J. Lindberg 用图示概括了木质素及其溶解产物经改性得到的各种高聚物路线(见图 1)。

关于木质素改性方面的研究, 近 10 年, 对木材蒸煮液派生物及分离的木素进行了大量工作。如 T. A. Kansela 等从分离的木素及蒸解产物废渣制成了芳香族热塑性树脂及高温聚合物, 并用作导电高聚物、稳定剂和复合塑料。Henryk Struszezyk 提出木素改性的方向在耐焰, 耐化学及有生物活性几方面考虑。T. T. Meister 将木素置于多种极性溶剂或溶剂+水体系中, 再加单体, CaCl_2 及 H_2O_2 , 制成了多种功能基团的聚合物及接枝共聚物。Ramani Narayan 等用阳离子聚合, 研究了可控制结构的木素聚苯乙烯工程塑料的合成。A. Relman 等从硫酸盐木素和低分子量聚乙二醇及甲苯二异氰酸酯制得了柔软的聚氨酯薄膜, 比较新奇的尝试是 T. A. Kansela 把木质素改性为导电

剂中(如 LiCl/DMAC 等^[18]),在碱中不溶胀,在酸中溶胀剧烈。

甲壳素的应用开发较晚^[19],已报道的用途有理想的絮凝剂,可降低食物色素毒性,可处理奶酪,蛋类,水产和面包加工厂的废水。絮凝效果高于合成高分子絮凝剂。还可用于酒类及饮料的除浊剂,醋的防沉淀剂,原料糖汁的纯化剂,面包及食品添加剂。甲壳素微晶,可形成分散体,作为食品增稠剂,性能优于微晶纤维素,由于具有生理相容性,医用上可制成可溶性手术用缝线,不需拆线。制成人造皮肤,用于烧伤,能很好地再生愈合。改性的甲壳质具有凝聚白血病细胞的能力,可用于制造抗血凝材料,在纺织应用中作防缩,防皱整理剂^[20],硫化染料的固色剂,印花、涂料的固着剂,以及防雨布上的浆料。在造纸工业中,加入甲壳素的衍生物,可提高纸的强度,抗水性及绝缘性,适于作绝缘用纸。作凝絮剂,可有效地改善水质。壳聚糖有胺基,对工业污水有良好吸附性,可吸附海水中的铀,及脱离放射性污水的核素^[19]。甲壳素及其衍生物的微孔珠,有可能做生物大学子的亲和层析,分离生物物质,可将无用的核酸及有毒性的内毒素形成沉淀而分离。有人研究用作固定酶及固定细胞的载体。在农业中,用壳聚糖拌种子,可提高种子发芽率及产量。

4 蚕丝

蚕丝是一种天然蛋白质纤维,中国是天然蚕茧的故乡,又是缫丝术的发源地,发现并使用蚕丝有近 5000 年的历史。目前,我国是世界上家蚕丝及柞蚕丝产量最大的国家,家蚕生丝产量约占世界一半^[21]。因此,加强蚕丝研究,保持并发扬东方丝绸特色,乃是中国丝绸研究工作者当务之急。

蚕丝由丝素及丝胶组成,两根极细的丝素相互绞合在一起,再由丝胶包裹起来,蚕丝中丝素含量达 70%~80%,丝胶占 20%~30%,其余含极少量腊质,碳水化合物,色素及灰分。

丝素由十八种氨基酸组成,并以一定顺序

以肽键相连,但其排列顺序至今尚难弄清。它由两种不同的分子量级份组成,大分子量在 $(3.5 \sim 44) \times 10^5$ 左右^[22],小分子量级份在 27000 左右^[23]。

丝素为部分结晶高分子,由晶区及非晶区组成,晶区主要由乙、丙及丝氨酸组成,非晶区除上述成分外,还含有大侧链的氨基酸。

丝胶需在丝绸精制中除去,因此,其重要性不能和丝素相比。它也是由 18 种氨基酸组成,但含量不同。丝胶中极性氨基酸含量比丝素中高得多,因而易溶于水。它的氨基酸分子排列顺序也未弄清。其分子量低,约 10×10^3 。丝胶大部分由无规线团状非结晶的球状蛋白质组成,只有一个小部分是定向的结晶性丝胶组成。

蚕丝用作织物纤维,其所以出类拔萃,是由于它具有多孔性及很高的吸水回潮率,透气性好,光滑柔软,手感好,因而穿着舒适;又因其具有特殊的光泽,使织物显得很华贵,故有“纤维皇后”之称。但其缺点易折皱,洗后起茸毛,光照后易泛黄。为此,要作改性研究。

物理改性方法是用混纺改性,这里就不再赘述了。化学改性是:

最先用疏水性单体(如苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯等)接枝整理,以提高抗皱性及弹性,但产品亲水性下降,手感差;

为此改用弱亲水性单体^[24](如丙烯酰胺和羟甲基丙烯酸酯)接枝,改性后情况有好转,但亲水性仍不够;

进一步改用亲水性单体(如羟乙基甲基丙烯酸酯,羟丙基甲基丙烯酸酯及乙氧基乙基丙烯酸酯等)接枝^[25],所得产品性能有明显改进;

近来使用高活性基团单体(如环氧丙基甲基丙烯酸酯、环氧乙基乙基丙烯酸酯等)进行接枝,有利于在丝素无定形团形成网状结构,并提高织物弹性。最近报道,用聚氧乙烯双(或单)甲基丙烯酸酯及多元醇双缩水甘油醚,聚氧乙烯的双缩水甘油醚改性,改性后不仅基本保持了真丝原有品格,而且又明显提高了防皱性及防泛黄性。

由于丝素蛋白对人体无害,其超微结构能很好地适应机体组织,已做成了透气性优良的丝素膜,可作人工皮肤、隐形眼镜及人工角膜等。

丝素蛋白还具有截留葡萄糖氧化酶(GOD)的能力,被截留的 GOD 既保留了较高的活性,而对热及 pH 的稳定性又大大提高,因此,可望固定酶用于食品、医疗及药物中^[26,27]。

由于丝素蛋白吸湿性,保湿性,对人体无害,故可作化妆品。其方法是用酸或酶将其水解成多肽,而易于被皮肤吸收,以改善皮肤的营养状况。

丝蛋白膜装入血液及过氧化氢酶抗体,测量癌细胞释出的氧量,能作癌症自动诊断系统^[28],丝素蛋白还能用于测量糖尿病人的血糖值等。

5 大漆

大漆,又名中华生漆。顾名思义,中国乃生漆的故乡。我国是世界上最早使用大漆的国家,浙江省姚县河姆渡村考古发现的新石器时代遗址出土的漆器证明,大约在 7000 年前,中华先民就已开始使用漆了。可见,漆的发现及使用,虽不能和我国古代四大发明对人类文明产生的影响相比,但中华生漆史之悠久^[29],可能是“人类认识到的最古老的工业塑料”(李约瑟)。这充分地说明我们祖先在天然高分子利用方面所表现出的先知先觉。

中华生漆,数千年长用不衰,主要在于它的性能。即漆膜的机械性能、抗腐蚀性、耐热性及超耐久性。这已为考古出土文物所证明,如长沙马王堆西汉墓出土文物,漆器至今还色泽艳丽^[44]。

天然生漆主要由漆酚、漆酶、树脂质及水分组成。

漆酚是生漆主要组分,一般含量在 50%~80%,是含有不饱和脂肪侧基的邻苯二酚的混合物。这种结构可溶于有机溶剂、植物油而不溶于水,生漆中漆酚比例越大,或脂肪取代基双键

比例高,生漆的性能越好。

漆酶 是生漆常温下干燥必需的天然催干剂,不溶于有机溶剂及水,而溶于漆酚中,是一种氧化酶,能促进多羟基酚的氧化,其化学结构尚未弄清。

树脂质 一种多糖类化合物,可溶于水,是很好的悬浮剂及稳定剂,能使生漆中各主要成分均匀分布成乳胶体而不易变质。在成膜过程中不起主要作用。

水分 是乳胶体的主要成分,也是生漆在自然干燥中,漆酶发挥作用不可缺少的物质。

上述 4 种组分有机配合,使生漆能形成具有特殊性能的漆膜,这已是多少年来有关生漆的大量研究及实际使用所证明。然而,事物总有两面性,随着现代化工的进展,合成油漆品种日新月异,各种不同用途的特殊要求,使生漆在某些方面显示出不足之处。如生胶干燥太慢,由于受漆酶限制,干燥条件太苛刻(在 20~30℃下使用,相对湿度不低于 80%),粘度太大,施工受限制,对金属表面粘接力差,对某些介质(尤其是强碱)耐腐蚀性差;对人体产生过敏性毒性。因此,目前大量化工设备的防腐涂料,仍然用合成油漆。为了扩大生漆用途,存在对生漆的改性问题。如有人用甲醛、环氧类单体或乙烯类单体进行改性,但大多数改性产物,不能保持生漆原有的优良性能。我国学者甘景鎬等^[30,31],将生漆中漆酚与有机或无机金属化合物反应,合成了漆酚-金属螯合物,并进一步聚合,得到了防腐性涂料(耐强酸及强碱),具有比国内外文献报道的各种涂料更优越的抗腐蚀性,又保持了生漆原有的优良性能,为开辟生漆应用的新途径奠定了基础。不仅如此,还发现这类新型螯合聚合物还具有光敏、热敏、半导、耐高温、阻燃、耐有机溶剂及具有催化作用等特性。他们以生漆改性研究为出发点,把立足于我国生漆有机资源及丰富的稀土无机资源的利用结合起来,开拓了一类新型金属-螯合聚合物膜的生成及其物理化学的研究,并很有可能为有机生化合成及高分子聚合反应催化剂开拓出新型材料

或新型功能膜材料。

6 天然橡胶与杜仲胶

天然橡胶的研究开发,是近代工业发展的产物。因此,在谈论它时,不象纤维素、蚕丝及大漆那样,有悠久历史可言。

二次大战前,天然橡胶一直在垄断着橡胶工业。战后,由于合成橡胶工业的发展,它所具备的工业化生产的特征及廉价优势,有力地冲击着天然橡胶工业。至今,除轮胎工业外,很多橡胶制品已被或将被合成橡胶或塑料取代。因此,在讨论天然橡胶发展前景时,主要将围绕在轮胎工业中的应用前景考虑。今天,西方工业化国家高速公路普及,对轮胎提出了高速,小型,平稳及节能的要求,导致子午胎大幅度代替斜交胎,并对轮胎用胶提出了更高要求。合成橡胶品种虽多,但与天然橡胶相比,其综合性能皆相形见绌。天然橡胶综合性能上的优势,使它在轮胎工业中用量再度回升。如果我们来看看它的拉伸应力~应变曲线,就会看出,高的拉断强度,是由于它具有其他橡胶所没有的大形变下诱导结晶,30年代以来^[32],辉煌一时的熵弹性理论在解释天然橡胶的应力~应变行为时,对大形变下与理论曲线偏离一筹莫展,其症结也在这里。为什么它在大形变下有诱导结晶,为什么在室温下长期存放亦能结晶,其原因应在其链结构上。如果它是典型无规线团,绝不会出现上述两类结晶现象,因此,只能把它看成是部分有序的非典型无规线团结构^[33]。从工程力学结构考虑,这种材料的性能也并不是尽善尽美,因为,它的应力~应变曲线在中等变形下定伸强度偏低,轮胎在高速行驶时,胎面变形大,滚动阻力大,从而能耗加大。这是不符合高速子午胎要求的。如果天然橡胶能保留大形变下强伸性能,而又提高中等变形下的定伸强度,那么轮胎的性能将会有新的飞跃。最近,日本报道,硬度接近塑料的轮胎问世,其思路不知是否亦有此目的。

天然橡胶改性方向,一方面要看橡胶工业

发展趋势,也要注意合成橡胶工业的新潮流。因后者门类多,变化莫测,今后是否还会构成对天然橡胶新的冲击,也不可掉以轻心。目前,在合成橡胶中,共混,共聚以发展改性材料的潮流,已波及到天然橡胶,这种带有炒菜式的探索方法,总可导致一些有价值的结果。有关天然橡胶改性,只想提如下几方面。

天然橡胶异构化是一种重排反应,当异构化程度控制在6%左右时,综合力学性能不会降低,又明显改善低温结晶性。

环氧化天然橡胶是目前较热门的改性品种,控制一定的环氧化程度,既能保持原来力学性能,又明显改善耐油性、气密性及白炭黑的增强作用。

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。这可能与上述提高定伸强度的思路吻合。

有关和PP,PE等共混,这是跟在合成橡胶潮流后面,开发热塑弹性体的范畴内的内容,这里不打算讨论了。

天然橡胶的孪生兄弟杜仲胶(国外习称古塔波胶),它们是同分异构体,但两者的物理形态及性能迥然不同,杜仲胶由于易结晶,常温下表现为硬质塑料,长期来只能作塑料代用品(海底电缆等)。由于它与天然橡胶的化学组成相同,人们一直试图用传统的硫化方法将其加工成弹性体,但未能成功。也有人进行过异构化尝试,虽得到了弹性体,但无力学强度,没有实用价值^[34]。

80年代,严瑞芳首次将易结晶的合成反式-聚异戊二烯硫化成了高弹性体^[35],继而又将同类天然高分子杜仲胶硫化成弹性橡胶,并将杜仲胶/顺丁胶共混首次制成了3.25-16型外胎^[36]。从而改写了杜仲胶不能作橡胶的历史。不仅如此,杜仲胶资源也非常丰富,国际上,在印度尼西亚,马来西亚一带出产同类结构的古塔波胶,巴西,圭亚那等国出产同类结构的巴拉塔胶,杜仲胶则是中国特有资源,产自同名杜仲树,可在我国南起两广,北至长城沿线十余省的

广大地区内普遍种植,又适于在山区生长,其适应性及可种植范围是天然橡胶树无法比拟的。杜仲硫化橡胶的成功,将会为橡胶工业开创一个潜力巨大的后备资源。

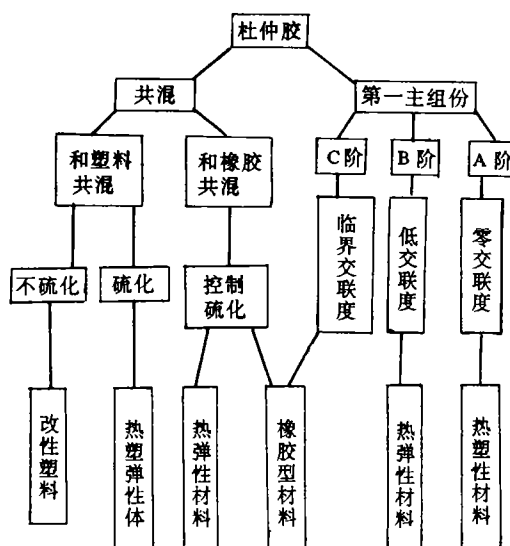
在此,人们不禁要问,杜仲胶获得高弹性的关键在何处?为何以往的硫化方法就得不到高弹性体?为了说清楚问题的思路,首先讨论天然橡胶为何要硫化?天然橡胶本身就是弹性体,硫化的目的并不是为了获得高弹性,而是通过硫化使它从线型高分子变成网状高分子,从而获得足够的工程力学性能(高的强伸性,低的蠕变等),因此,它只需要在链间建立必要的桥键就行了。然而,对于杜仲胶,由于它是易结晶高分子,少量桥键不足以有效地抑制结晶,如果沿用天然橡胶硫化的思路确定硫化体系,硫化后的杜仲胶仍然是硬质材料。如果我们把交联度逐渐提高,到达一个确定的临界值后,杜仲胶就会出现高弹性,这是因为交联是一个各向同性过程,每增加一个交联点,就会增加其无规度。一旦到达临界交联度,就使硫化网络获得整体无序。显然,这种由有序分子链组成的交联网络,其高弹性不能只用建立在单分子无规线团模型基础上的熵弹性解释,而应考虑分布在整个网络上的交联点桥键的各向同性构象记忆的贡献。

通过对交联过程的深入认识,还发现杜仲胶的硫化过程存在着受交联度控制的 3 个阶段。三者对应 3 种不同性能的材料^[37]。A 阶段:零交联度,为线性热塑性结晶高分子;B 阶段:低交联度,为网状热弹性结晶高分子;C 阶段:临界交联度,为无定型网状橡胶型高分子。杜仲胶三阶段特性的揭示,把杜仲胶结构与性能关系的研究及其用途大大向前推进一步。它是继刚性链高分子-热固性酚醛树脂固化过程三阶段规律之后,对柔性链高分子交联过程认识的新进展。可以说,迄今为止,还找不到另外一种高分子链结构能同时以 3 种性能迥然不同的材料出现。杜仲胶有此特色,并非偶然,如果我们把一系列典型大分子,按其性能从橡胶到塑料

排成一个表,我们称它为橡胶-塑料材料谱^[38],那么杜仲胶正好处在从橡胶到塑料过渡的临界位置。不仅如此,杜仲胶的链结构还具有三大特征:双键,链柔性及有序链的易结晶性。因此,辩证处理好三者的关系,就能使处于临界位置的杜仲胶获得不同性能的材料。

杜仲胶不仅通过交联度控制获得不同性能材料,而且由于它在表中的过渡位置及优良的加工性(低的热塑加工),既易于塑料共混,又易于和橡胶共混,又由于所含双键,既可硫化,也可不硫化,共混时能以双重身份出现,从而又可得到性能不同,用途各异的材料,这些材料亦组成了从橡胶到塑料的材料谱,因而把杜仲胶研究推进到具有系统性的材料工程学阶段^[36,37](表 2)。

表 1 杜仲胶材料工程学



以上只是就几个天然大分子品种作了简单介绍,读者从中可看出,天然高分子的应用开发已经从传统领域逐步或已进入高科技领域,尤其是利用天然高分子结构特征开发各种特殊用途的功能产品,在纤维素、甲壳素及蚕丝方面显得特别突出,有些老品种,天然橡胶,杜仲胶等其基础性及应用研究也走出了传统的格局,可以预料,由于天然高分子具有合成材料无法匹敌的优越性,它们的发展前景将是极为光明和

吸引人的。然而,要实现这种美好的境界,一些艰巨的,更富基础性的工作有待人们去探讨。

7 参考文献

- Eero Sjöström. Wood Chemistry Fundamentals and Applications, 1981, Chapter 3, 52
- White Donald G, et al. The Tenth Cellulase Conference Abstracts and Program, 1988, BG8; P30
- White Donald G, et al 见(2)
- Brown R Malcolm, Jr. 见(2) 1988, BG12; P30
- Chauzy H M, et al. J. Polym Sci, Polym Lett. Ed, 1979, 17; 219
- McCormick C C, et al. Polym. Preprints, 1983, 24(2); 271
- Siekmeyer M, et al, 见(2), 1988, ST16; 21~22
- Pawloaski W P, Gilbert R D, et al. Cellulose, Paper and Textile Division ACS Meeting, June 5-11 (1988) Toronto, Canada, Abstracts 148 1988; 148
- Gray B G, et al. 见(8), 1988; 168
- Charlet G. 见(8) 1988; 187
- 松崎启, 纤维机械学会志, 1985, 38(1); 923
宫本武明. 纤维学会志(纤维与工业), 1986, 42(1); 25
- 杨之礼, 邬国铭, 梅千芳等. 广东化纤(技术通讯), 1986, (1); 5
- 陈雪英, 王庆瑞, 沈新元. 中国纺织大学学报, 1988, 14(2); 1
- 杨克萱, 梁锋. 高分子学报, 1990, (1); 25, 1989, (5); 606
杨克萱, 梁锋. 高分子材料与工程, 1987, (3); 42
- 罗孟奎, 梁锋. 合成纤维工业, 1989, 12(1); 32
- 凌善庆, 马德尧, 梁锋等. 化学通报 1984, (1); 13
- 何源禄, 第二次全国纤维素科学与技术会议论文预印本, 1988; 17
- Rutherford R A. in Proceeding of First International Conference in Chitin at MIT, Cambridge MA 1978; 182
- 缪宏良, 现代化工, 1984(3); 50; 1984, (4); 59; 1985, (6); 73
- 林伟忠, 印染, 1987, 13(1); 55
- 夏建国. 蚕业, 1989, (3); 51
- 宋肇堂等. 纺织学报, 1984, 10(5); 585
- 宋肇堂等. Biochem. Soc. Trans, 1986, Vol. 14; 332
- 马石平, 丝绸, 1988, (6); 44
- 松村正明, 纤维加工, 1984, 36(2); 28
- 朝仓哲郎等. 日本蚕丝学杂志 1988, 57(3); 203
- 朝仓哲郎等. J. of. Biotechnology, 1987, (5); 199
- 中山博. 纤维学会志, 1989, 45(5); 258
- 钱保功. 全国高分子会议论文预印集, 1987, 02. 甘景镐. 同上, 1987, 1333
- 胡炳环, 陈文定, 甘景镐. 福建师范大学学报, 自然科学版, 1987, 3; 1~12
- 胡炳环, 陈文定, 甘景镐. 福建师范大学学报, 自然科学版, 1987, 3; 13~46
- Traloe L R G. 橡胶弹性物理学. 中译本, 北京: 科学出版社, 1982, P196
- 严瑞芳等. 全国高分子学术会议论文预印集, 1989, P1035. 成都
- Bateman L. The Chemistry and Physics of Rubber - Like Substances, 1963, 35~36
- Yan Ruifang. Verfahren zum Herstellen von Gummi aus Trans- Polyisoprene, Germany Patent, DE 3227757, 1984
- 严瑞芳. 高分子通报, 1989, (2); 39
- 严瑞芳. 化学通报, 1991, (1); 1~6
- 严瑞芳. 橡胶工业, 1992, 39(10); 620

Natural Polymer in Polymer Age

Yan Ruifang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Hu Hanjie

(National Natural Science Foundation Committee, Beijing 100083)

Liang Feng

(Institute of Chemistry, Guang-Zhou, Academia Sinica, 510650)

Zong Zhaotang

(College of Silk - Cloth Engineering, Suzhou, 215005)

Summary The importance for developing and strengthening the study on natural polymer has been discussed on the strategy viewpoint of resources utilization in this paper. Several natural polymers have been used as example to discuss the tendency and advance of the study. To compare with synthetic polymer, the problems in natural polymer study have been pointed out. The excellent works in this field contributed by Chinese scientists are briefly introduced.

Key words Cellulose, Lignin, Natural silk, Lacquer, Natural rubber, Eucommia Ulmoides gum