



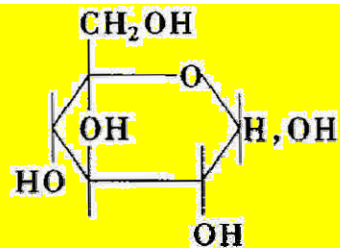
# 第九章 天然高分子

---

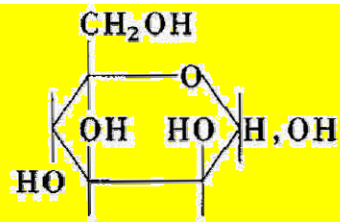
2007年6月21日星期  
四



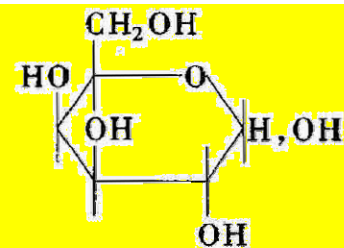
# 第一节 多糖类高分子



D-吡喃葡萄糖

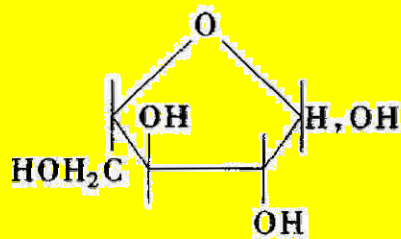


D-吡喃甘露糖

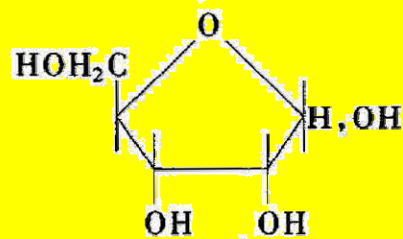


D-吡喃半乳糖

(a)

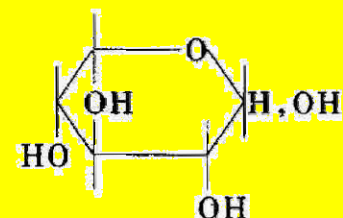


L-呋喃阿拉伯糖



D-呋喃核糖

(b)



D-吡喃木糖

## (二) 纤维素的化学结构和物理结构

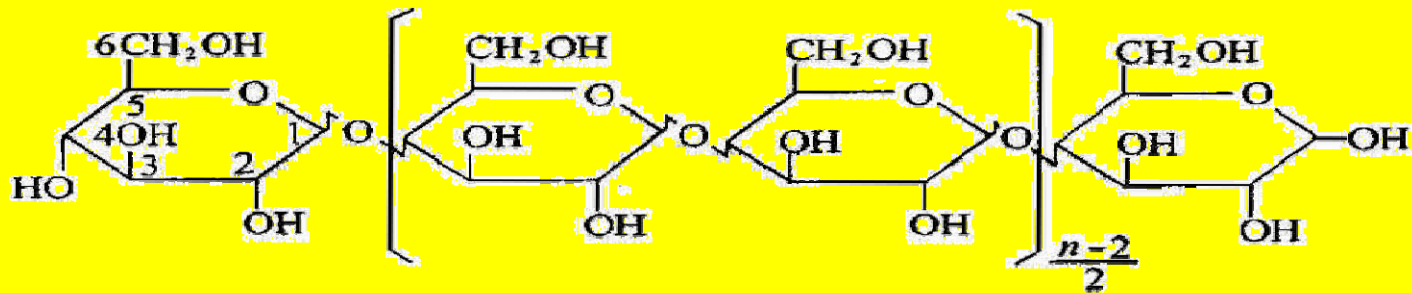


图 6-2 纤维素的分子链结构式  
 $n$  为 D-葡萄糖酐的数目, 即聚合度

## 纤维素有机酯

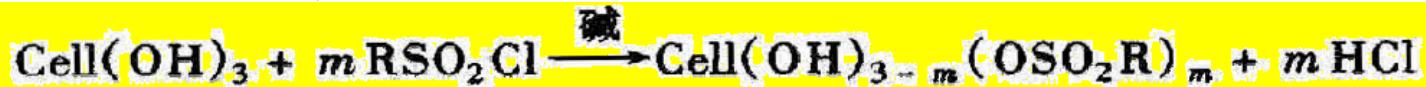
① 纤维素醋酸酯：



② 纤维素氨基甲酸酯：



③ 纤维素磺酰酯：



④ 其它脂肪酸纤维素酯：纤维素甲酸酯、丙酸酯、丁酸酯等，还可制备多种纤维素脂肪酸的混合酯，如纤维素醋酸—丙酸酯、醋酸—戊酸酯、醋酸—丁酸酯、丁酸—戊酸酯等。

### (3) 纤维素黄原酸酯



纤维素黄原酸酯的生成及其生存在复杂的副反应，可参考有关专著。由于生产过程存在较大的环境污染问题，20多年来一直进行纤维素新溶剂和技术路线的研究，目前已工业化的新溶剂为N—甲基吗啉—N—氧化物（即NMMO），生产出的纤维素纤维称为Lyocell纤维。

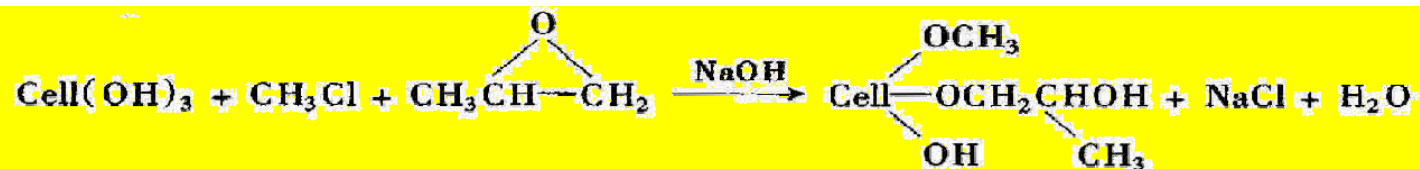


# (1) 离子型醚

---



## (2) 非离子型醚



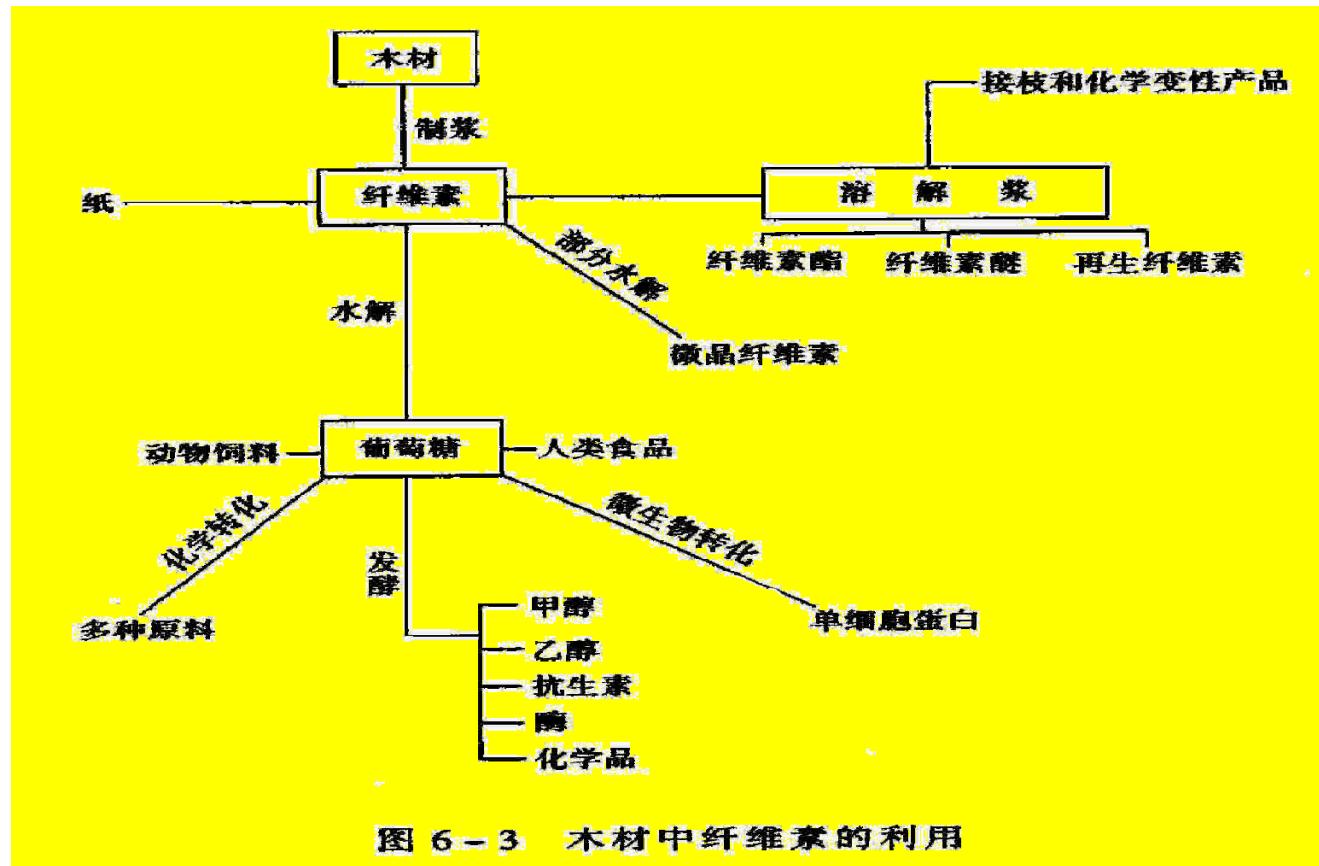
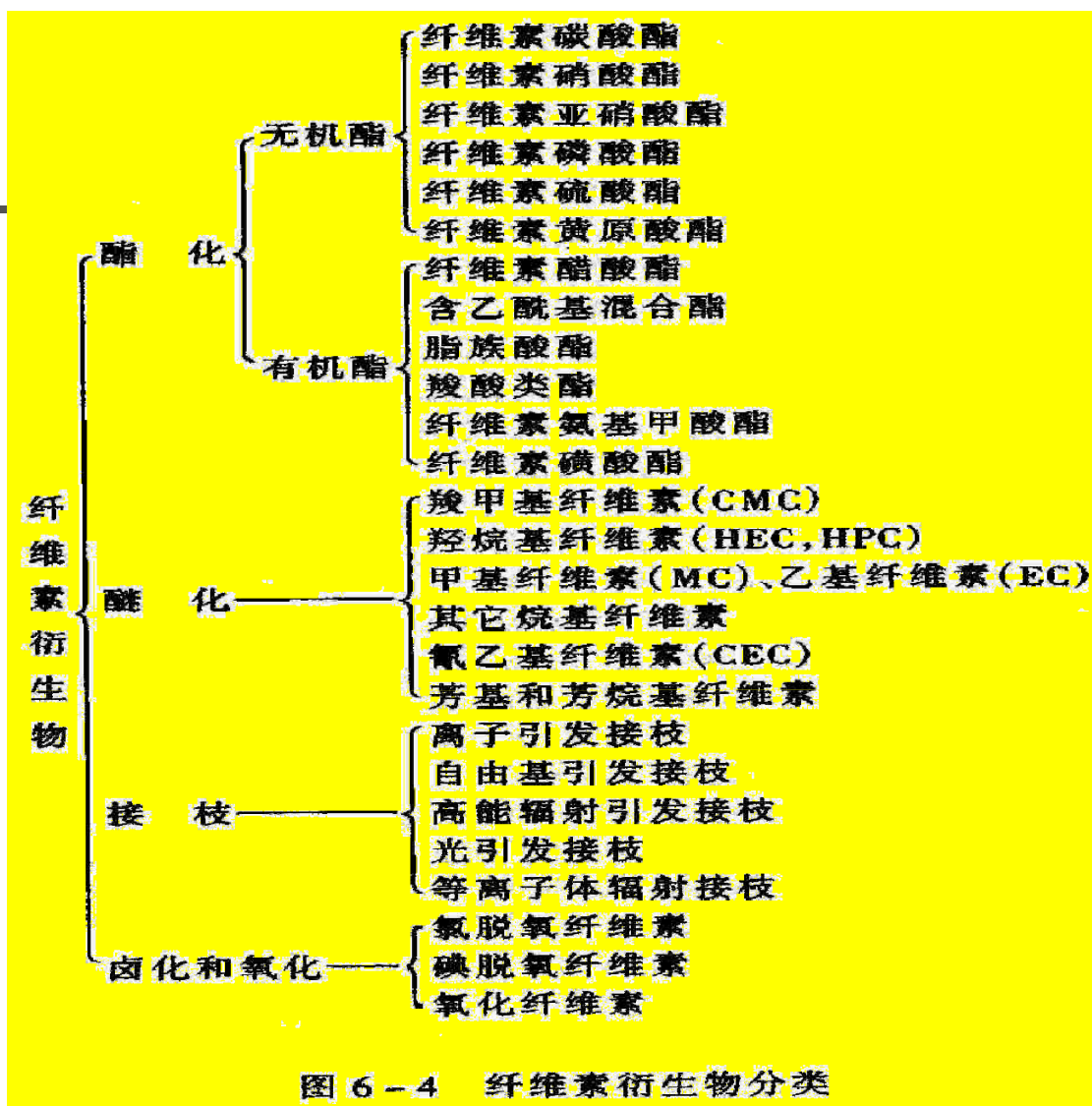


图 6-3 木材中纤维素的利用





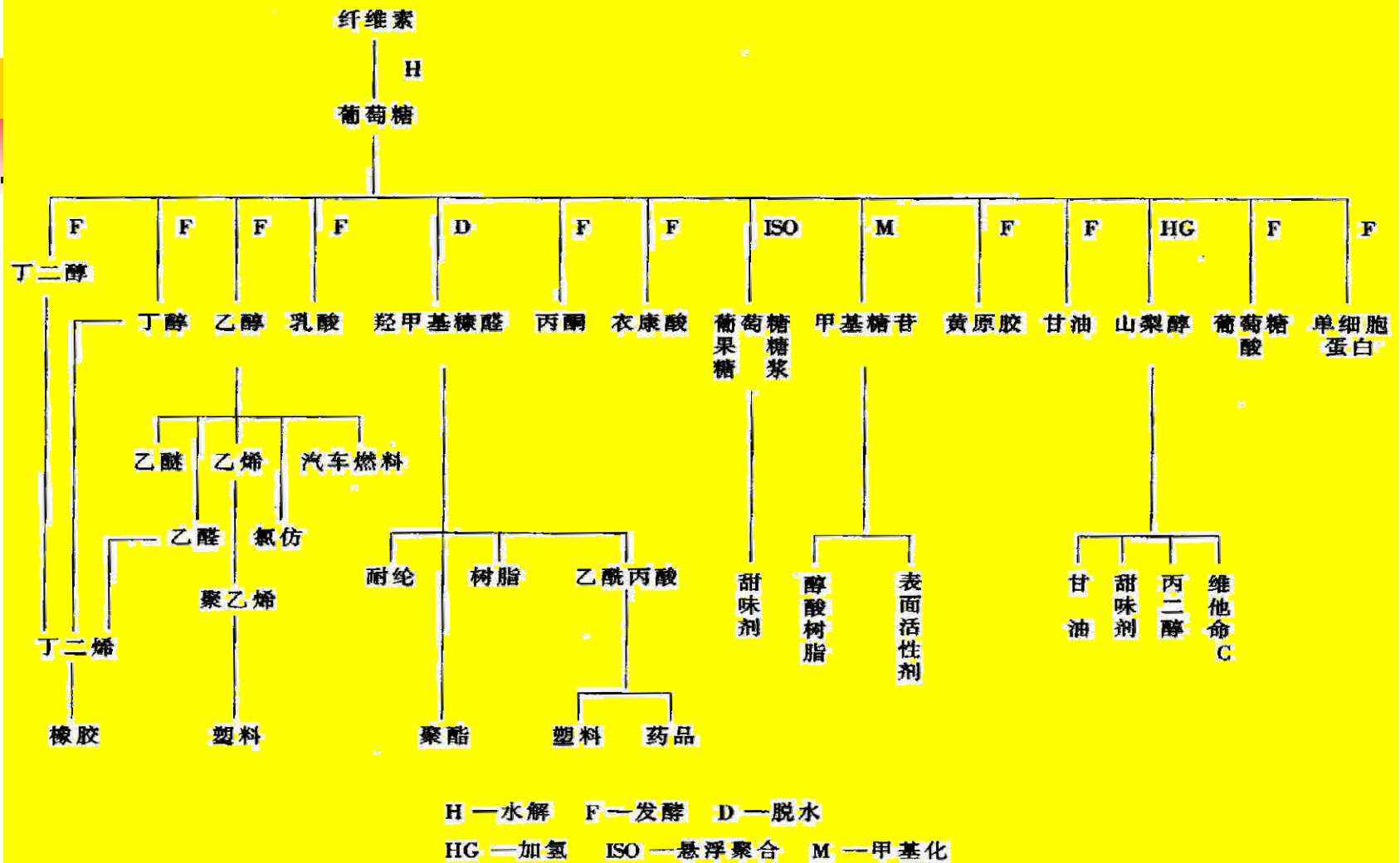


图 6-5 纤维素潜在的利用

## 2. 化学结构



图 6-6 直链淀粉分子结构

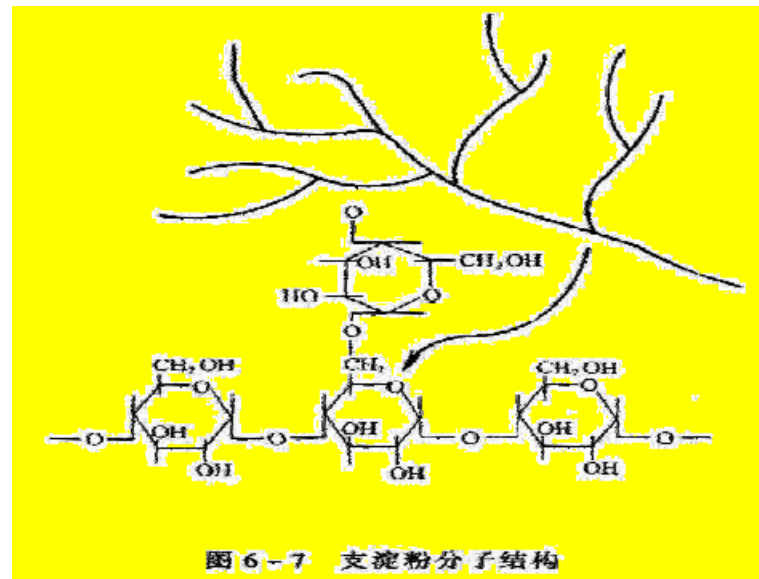
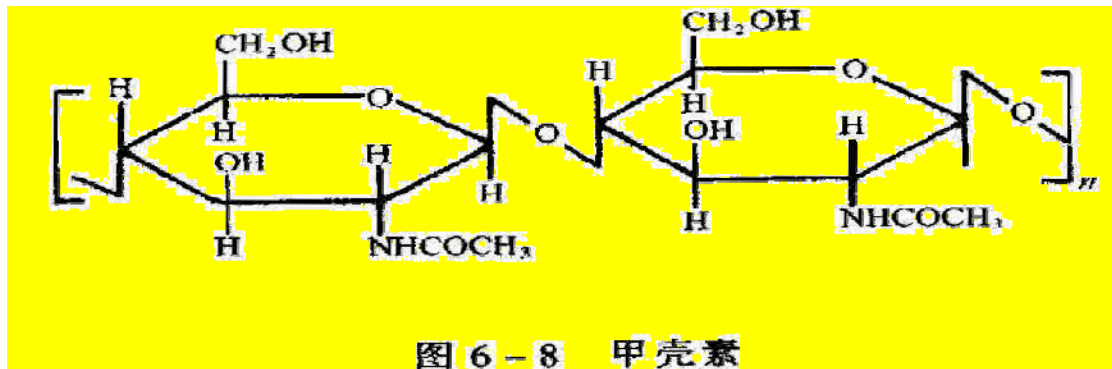
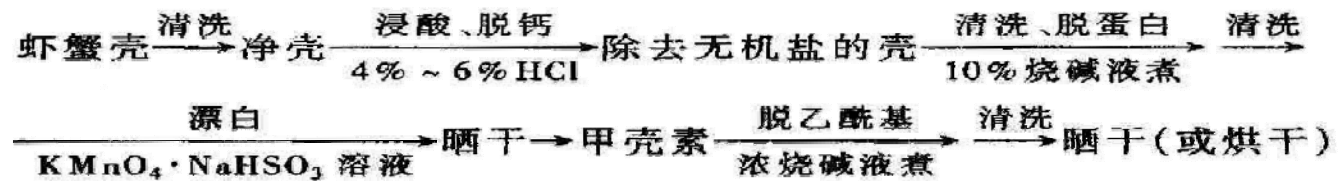


图 6-7 支链淀粉分子结构

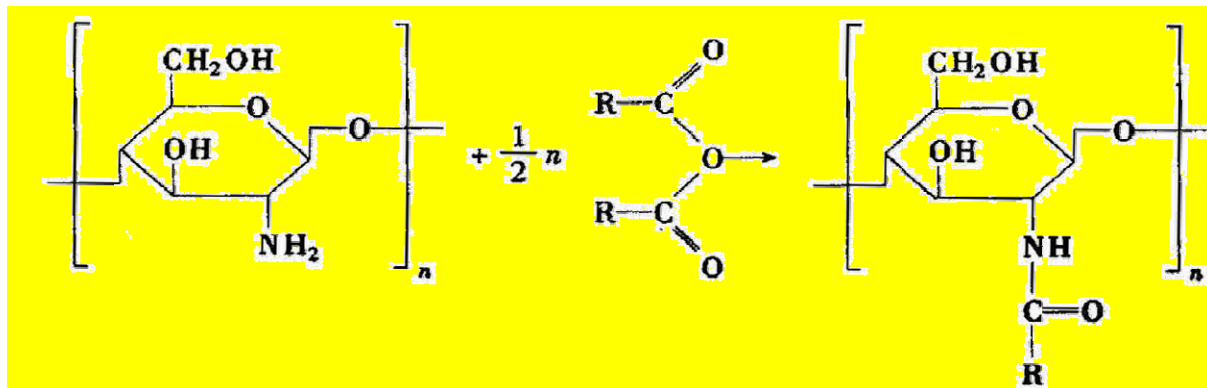
### 三、甲壳素和壳聚糖



## (二)壳聚糖



### (3) 酰化反应



## 四、海藻酸盐

### (一) 化学结构

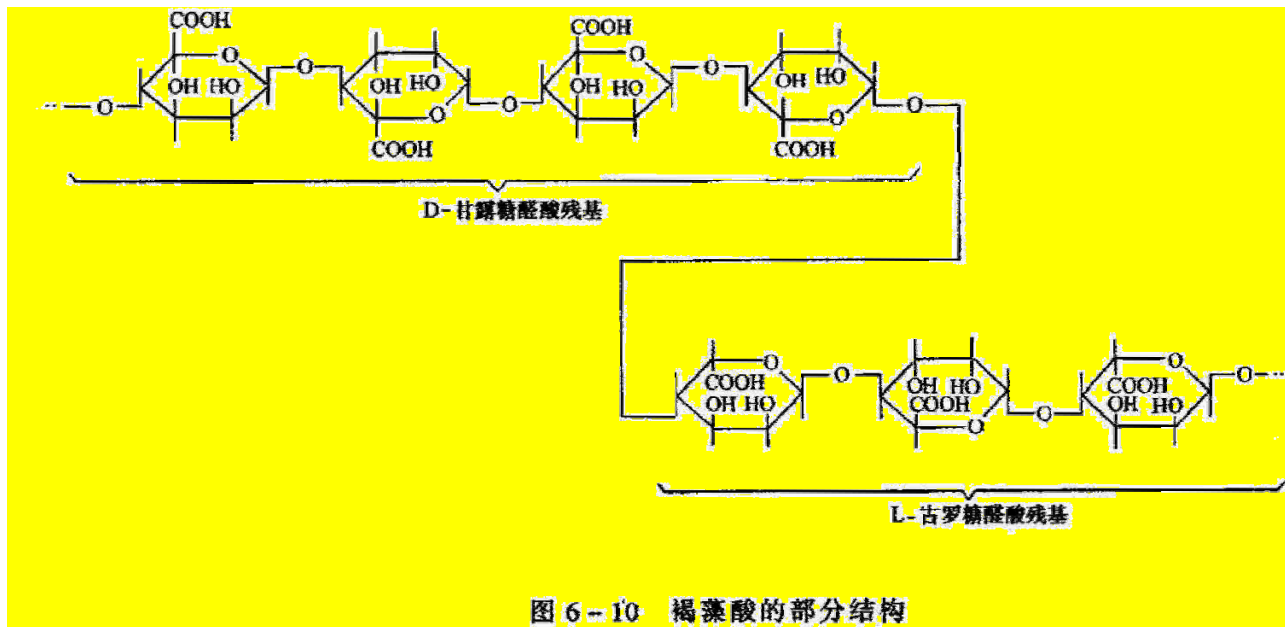


图 6-10 褐藻酸的部分结构

## 海藻酸中甘露糖醛酸与古洛糖醛酸的比例

**表 6-2 不同藻类的褐藻酸中甘露糖醛酸与古洛糖醛酸的比例**

藻 类	甘露糖醛酸(M)含量/%	古罗糖醛酸(G)含量/%	M/G 比	M/G 比范围
巨藻	61	39	1.56	—
泡叶藻	65	35	1.85	1.40 ~ 1.95
掌状海带	59	41	1.45	1.40 ~ 1.60
长角藻( <i>laminaria hyperborea</i> (stipes))	31	69	0.45	0.40 ~ 1.00
腔昆布与羽叶藻( <i>ecklonia cava</i> 与 <i>biscnia bicyclis</i> )	62	38	1.60	—



## (二) 海藻胶的性质与用途

表 6-3 典型的褐藻胶物理性质

项 目	褐藻酸	精制褐藻酸钠	特别澄清的褐藻酸钠	褐藻酸铵	褐藻酸丙二酯
干燥失重/%	7	13	9	13	13(最大)
灰分/%	2	23	23	2	10(最大)
色泽	白	乳白	奶油色	棕色	奶油色
相对密度	—	1.59	1.64	1.73	1.46
堆积密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	—	54.62	43.38	56.62	33.71
褐变温度/ $^{\circ}\text{C}$	160	150	130	140	155
碳化温度/ $^{\circ}\text{C}$	250	340,460	410	200	220
灰化温度/ $^{\circ}\text{C}$	450	480	570	320,470	400
发火温度/ $^{\circ}\text{C}$	—	—	—	—	—
燃烧热/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	11.72	10.47	10.21	12.73	18.59
1%水溶液时:溶解热/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	0.377	0.335	0.481	0.188	0.377
折射率( $20^{\circ}\text{C}$ )	—	1.3343	1.3342	1.3347	1.3343
pH 值	2.9	7.5	7.2	5.5	4.3
表面张力/ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	0.53	0.62	0.70	0.62	0.58
冰点降低/ $^{\circ}\text{C}$	0.010	0.035	0.020	0.060	0.030



## 第二节 橡胶与古塔波胶（杜仲胶）

---

2007年6月21日星期  
四





# 一、橡膠的來源

---

- 橡膠存在于天然膠乳(latexes)中，膠乳是由橡膠樹中得到的膠質物質。
- 天然膠乳存在于橡膠樹樹皮內真皮層的膠乳漿管(乳管)中，當割開樹干下部的樹皮時，就分泌出白色的乳漿，其中含40%左右的生膠。



## 二、天然胶乳的化学组成

水分	52% ~ 70%	树脂	1.0% ~ 1.7%
橡胶烃	27% ~ 40%	糖类	0.5% ~ 1.5%
蛋白质	1.5% ~ 2.8%	灰分	0.2% ~ 0.9%

# 1 橡胶烃

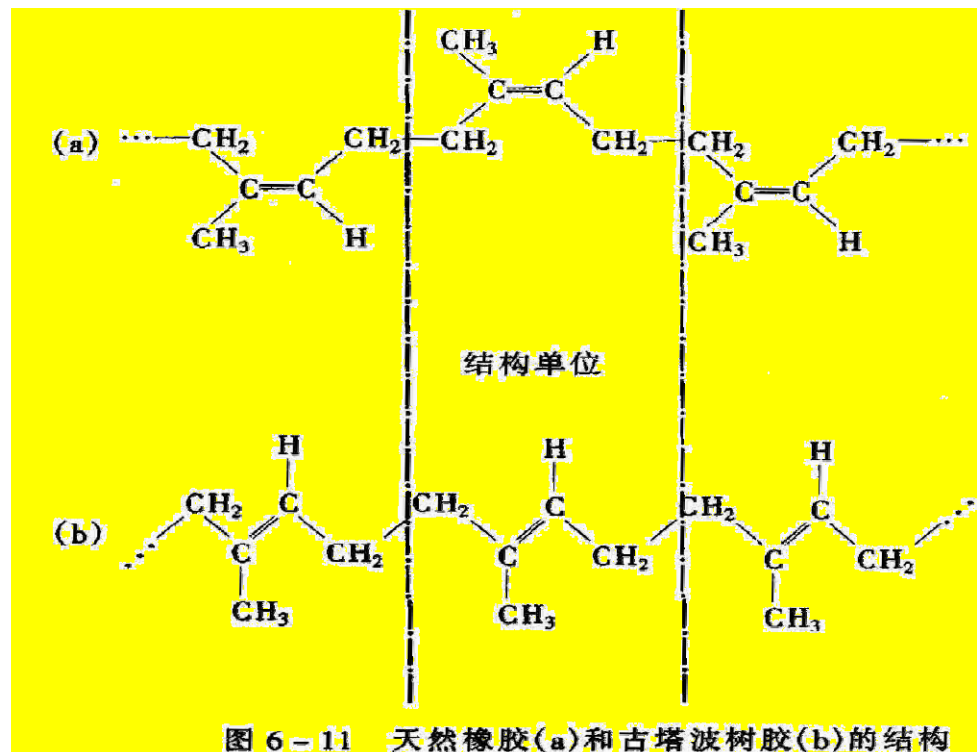
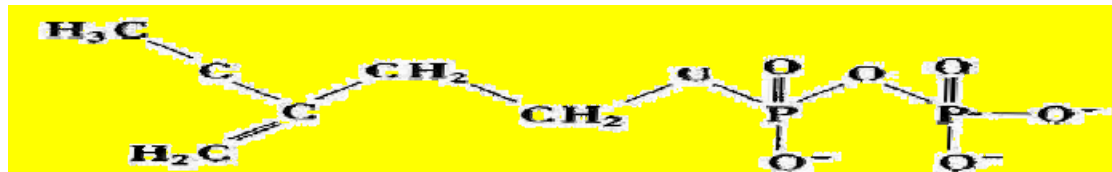


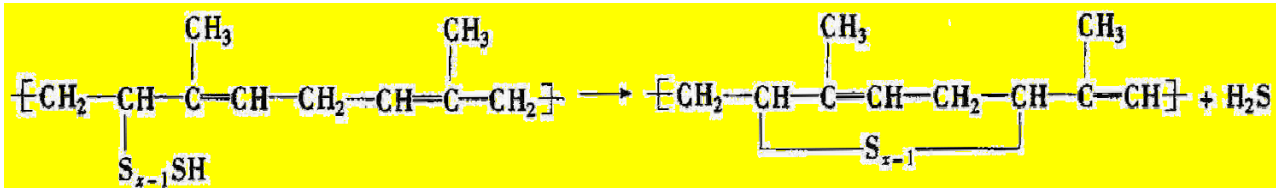
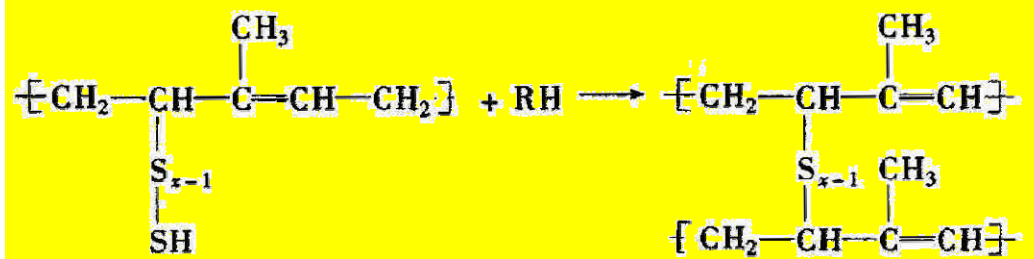
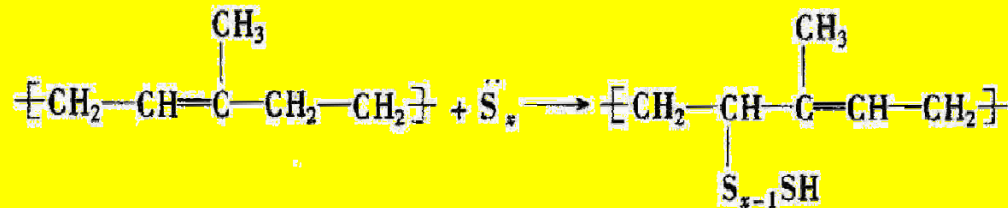
图 6-11 天然橡胶(a)和古塔波树胶(b)的结构

# 表6-5 生胶的组成及含量

表6-5 生胶的组成及含量

组 成	含量/%
水分	0.18~1.08
丙酮可萃取物(脂肪酸、固醇等)	1.52~3.50
蛋白质	2.18~3.76
矿物质(CaO, MgO, K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SO <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup> , Fe)	0.15~0.27
烃类(主成分)	约 90

### 三、橡膠的彈性和硫化





## 第三节 木质素、生漆

---

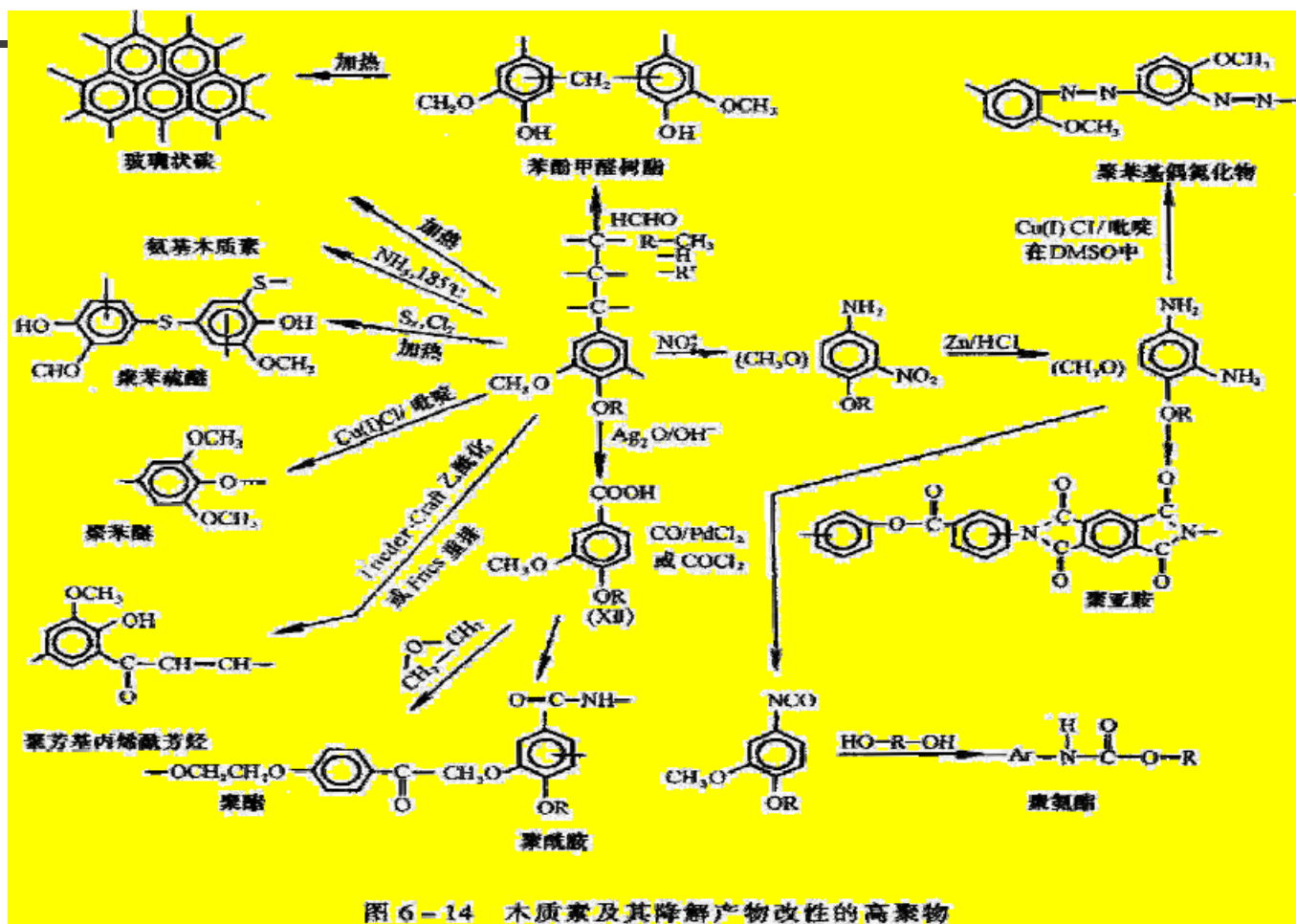
2007年6月21日星期  
四



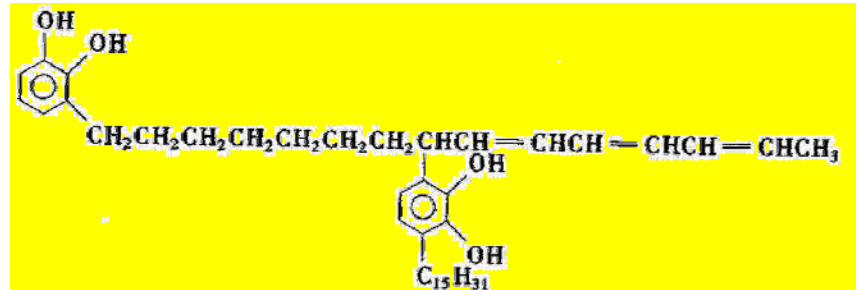
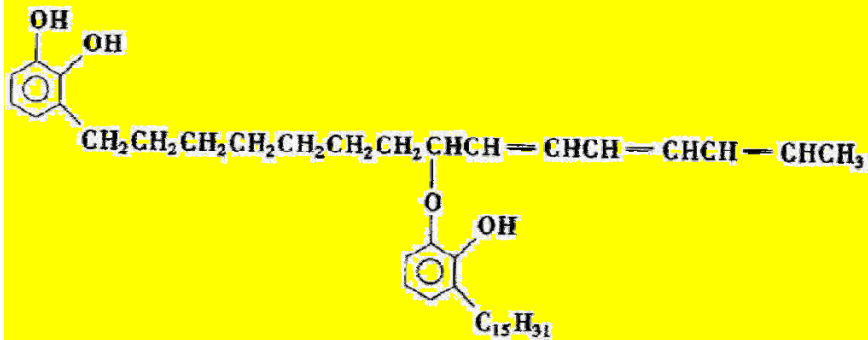
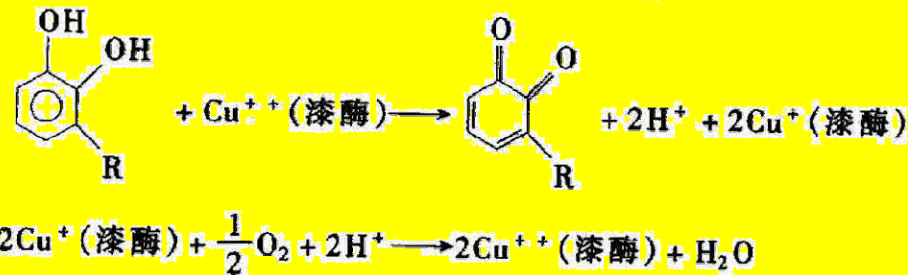




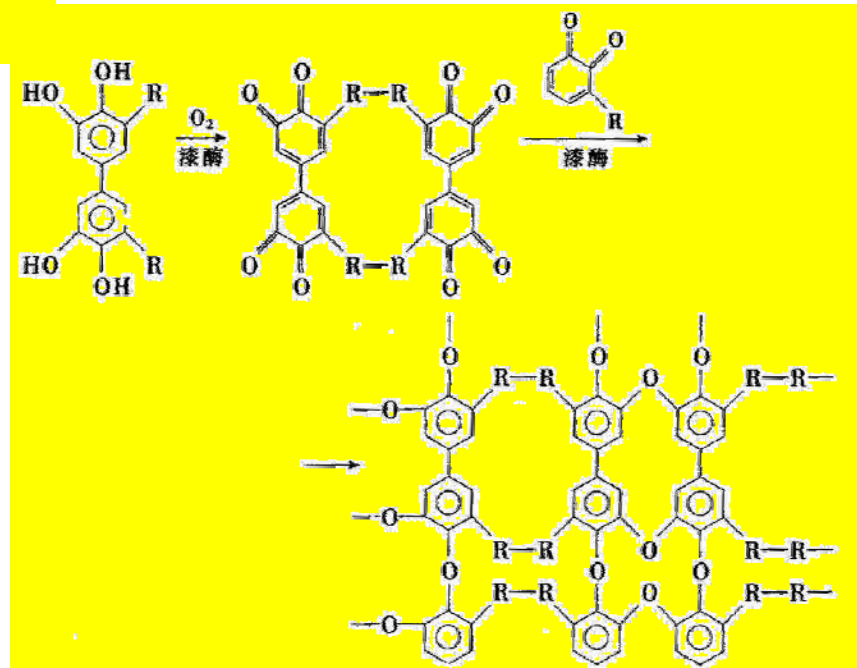
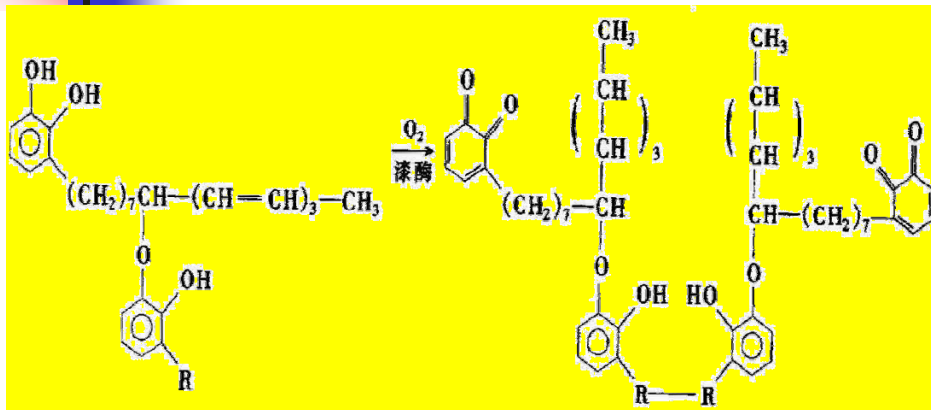
# 木质素的分离和利用



# 生漆



# 生漆的成膜机理



## 第四节 蛋白质

- 一、蛋白质的元素组成及其单体
- 蛋白质由C、H、O、N、S等元素组成，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、铂、锌、碘等元素。
- 组成蛋白质的单体为氨基酸类，蛋白质水解得到各种 $\alpha$ -氨基酸的混合物。 $\alpha$ -氨基酸具有如下的通式：

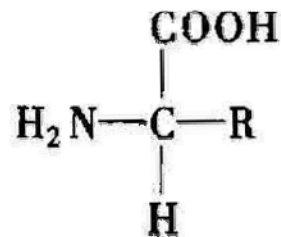




表 6-6 常见的氨基酸及其侧链

名 称	代 号	侧链 R
甘氨酸(glycine)	Gly	H—
丙氨酸(alanine)	Ala	CH <sub>3</sub> —
缬氨酸(valine)	Val	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{—CH—} \end{array}$
亮氨酸(leucine)	Leu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{—} \end{array}$
异亮氨酸(isoleucine)	Ile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH—} \end{array}$
丝氨酸(serine)	Ser	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{—} \end{array}$



续表

名 称	代 号	侧链 R
苏氨酸 (threonine)	Thr	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}- \end{array}$
天冬氨酸 (aspartic acid)	Asp	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$
天冬酰胺 (asparagine)	Asn	$\begin{array}{c} \text{CONH}_2 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$
谷氨酸 (glutamic acid)	Glu	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
谷氨酰胺 (glutamine)	Gln	$\begin{array}{c} \text{CONH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
赖氨酸 (lysine)	Lys	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2- \end{array}$
ε-氨基赖氨酸 (hydroxylysine)	Hyl	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{OH} \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$
精氨酸 (arginine)	Arg	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2- \\   \\ \text{NH} \end{array}$
半胱氨酸 (cysteine)	Cys	$\begin{array}{c} \text{SH} \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$
胱氨酸 (cystine)	(Cys) <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{S}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{S}-\text{CH}_2- \end{array}$
蛋氨酸 (甲硫氨酸) (methionine)	Phe	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{HC} \quad \text{C}-\text{CH}_2- \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array}$
酪氨酸 (tyrosine)	Tyr	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{HO}-\text{C} \quad \text{C}-\text{CH}_2- \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array}$
色氨酸 (tryptophan)	Trp	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{HC} \quad \text{C}-\text{CH}_2- \\ \backslash \quad / \\ \text{HC} \quad \text{C} \\   \quad   \\ \text{CH} \quad \text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$
组氨酸 (histidine)	His	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{HC} \quad \text{C}-\text{CH}_2- \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$



续表

名称	代号	侧链 R
		全分子式
脯氨酸 <sup>*</sup> (proline)	Pro	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \quad \quad \text{NH} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH}_2 \quad \text{CH}-\text{COOH} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \quad \quad \text{CH}_2  \end{array}  $
4-羟基脯氨酸 <sup>①</sup> (4-hydroxyproline)	Hyp	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \quad \quad \text{NH} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{HOCH} \quad \text{CH}-\text{COOH} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \quad \quad \text{CH}_2  \end{array}  $

注 ①含有仲氨基基团的环型氨基酸类称为亚氨基酸(imino acids)。

# 蛋白质分子的空间结构

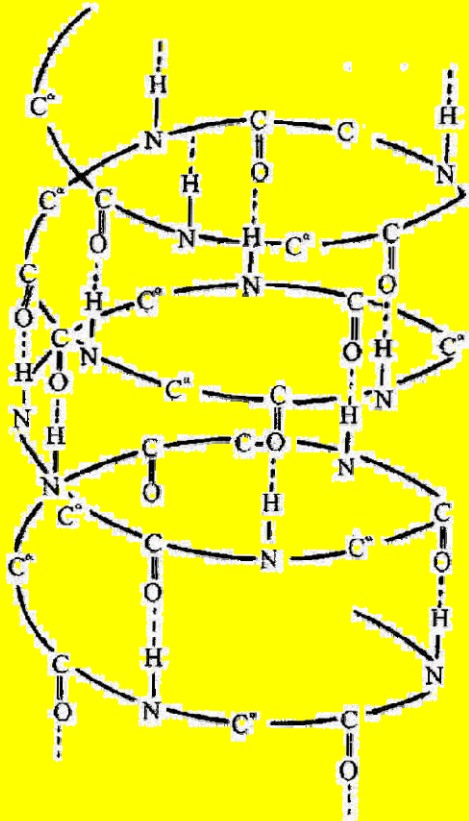


图 6-16  $\alpha$ -螺旋体空间结构

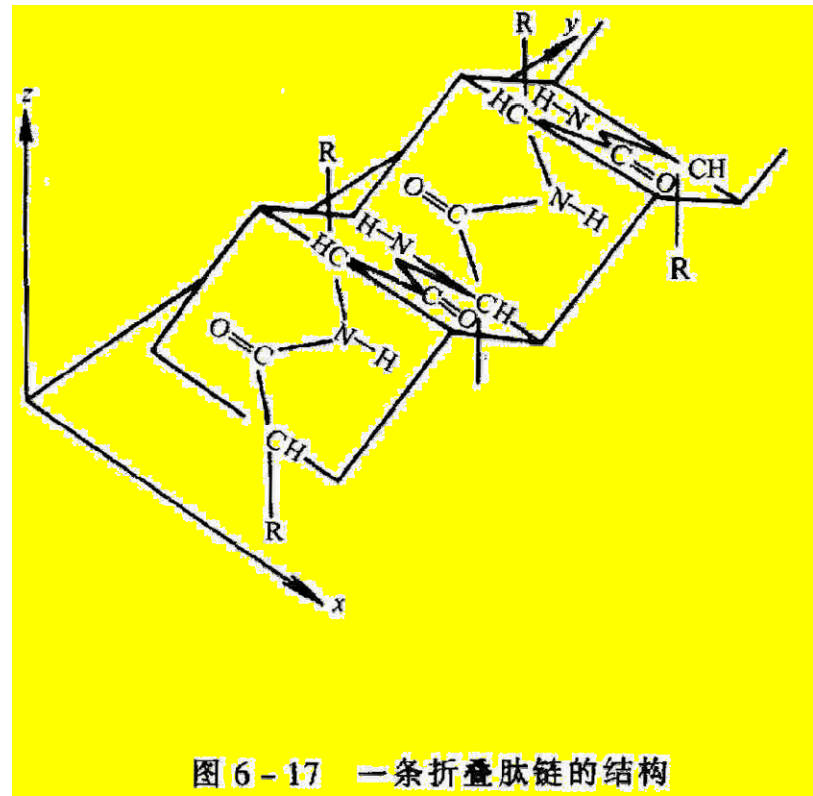


图 6-17 一条折叠肽链的结构



# 蛋白质分子的空间结构

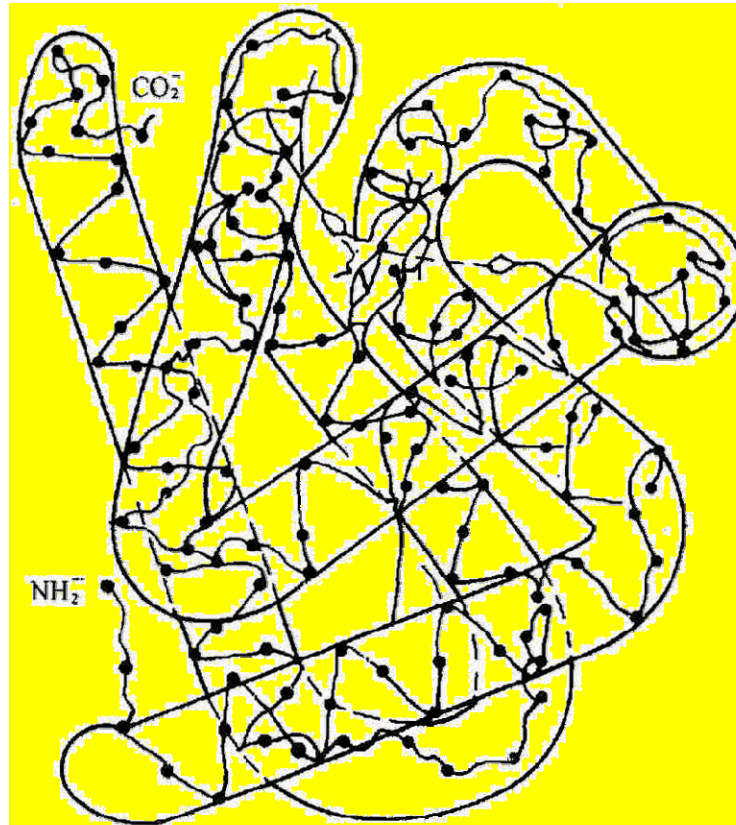


图 6-18 肌红蛋白多肽链的模型

## 纤维状蛋白质

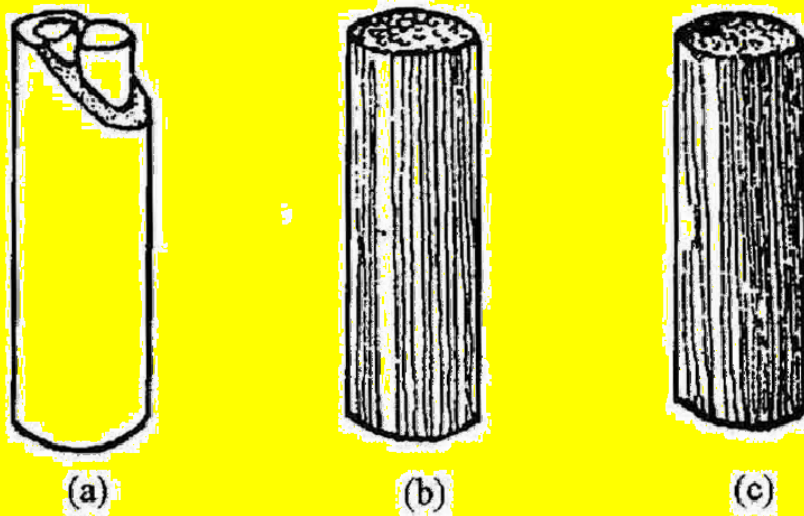


图 6-19 蚕丝纤维的结构

(a) 由两根单丝组成一根蚕丝

(b) 由细纤维组成一根单丝

(c) 由微纤维组成一根细纤维

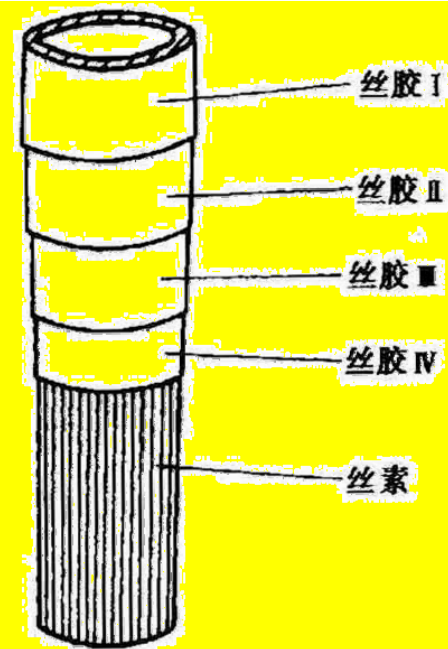


图 6-20 丝胶的层状分布

# 纤维状蛋白质



图 6-21 羊毛纤维组织结构示意图

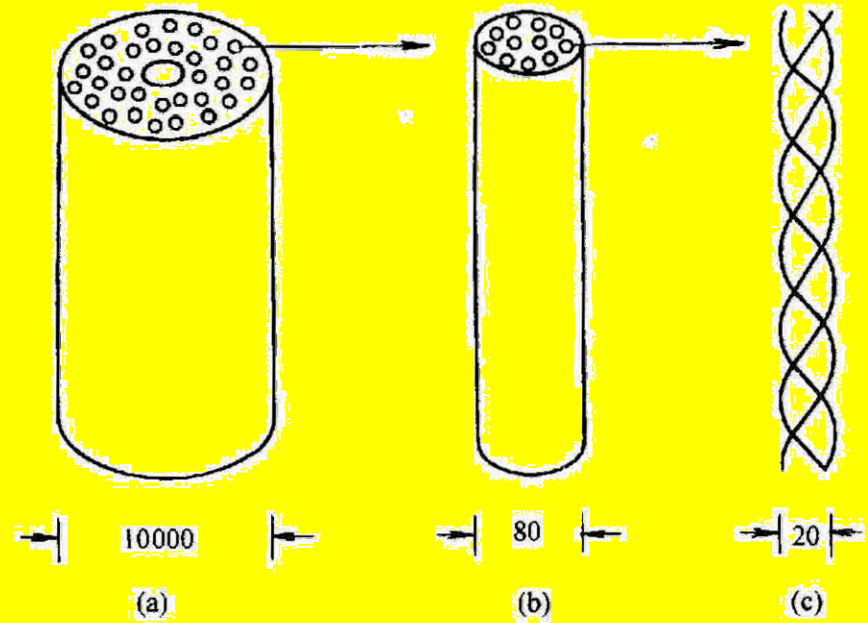


图 6-22 羊毛纤维的结构

(a)表皮细胞 (b)微原纤

(c)三条肽链构成的基元原纤(图中数值单位:  $10^{-10}\text{m}$ )