

生物质高分子材料应用和发展趋势

吴爽

(辽宁石油化工大学化学与材料科学学院, 辽宁抚顺113001)

摘要：淀粉、纤维素、木质素等生物质是一类天然高分子材料，具有原料来源广泛、价格低廉、易生物降解的优点，在 高分子材料领域具有重要的地位。综述了生物质高分子材料在可降解塑料、橡胶和纤维方面的应用情况以及存在问题并分析了发展趋势。

根据经合组织成员国统计，化学工业占石油天然气消耗的12%，主要应用是转换成高分子材料。2010年我国用于生产塑料的高分子材料高达5830万t，约消耗1.65亿t石油资源^[1]

，其中有50

%~60%高分子材料使用

后无法回收利用，而且难以分解，导致在固体

垃圾中塑料含量达到10%^[2]

，造成了严重的环境污染。利用可再生的生物质资源制取高分子材料，既是解决能源替代的重要途径，也是改善生态环境的有效手段。美国能源部推测到2020年，来自植物生物质资源的高分子新材料要增加到10%，而到2050年要达到50%^[3]。

1 生物质高分子材料应用

由于淀粉、纤维素、木质素等天然高分子链间存在氢键，分子间作用力较强，溶解性差，高温下分解而不熔融，用作塑料具有物性不好，加工性能差等缺点，必然对其改性^[4, 5]

。为改善其加工成型性能，研发的重点集中于以下几个方面，一是通过物理增塑或化学改性（酯化、醚化、交联、共聚）的方法改善生物质材料的热塑性，提高成型加工性能；二是通过共混的方法提高生物质作为基体材料的诸多性质（增强、增溶、增韧）；三是通过微纤技术制备生物质微纳尺寸的材料，改善生物质复合材料界面结合能力，提高力学性能和热性能。目前已有部分生物质高分子材料实现了工业化生产，领域涉及塑料、橡胶和纤维等大宗性材料。

1.1 可降解塑料

目前生物质可降解塑料按照降解机制可分为填充性降解塑料和完全降解塑料。填充性降解塑料源于英国L.Griffin的淀粉塑料专利技术^[6]

。目前国外已开发出多种以淀粉为代表的填充型降解材料（见表1），虽然这种填充型降解材料技术成熟，生产工艺简单，且对现有加工设备稍加改进即可生产，但填充型淀粉塑料含淀粉量只有7%~30%，淀粉降解后的塑料组分成为碎片留在土壤或水域中，造成对环境的二次污染^[7]

。完全降解塑料产物安全无毒性，是降解塑料发展的主要方向。美国Warner-Lambert公司开发了一种含有支链淀粉（70%）和

直链淀粉（30%）

的新型树脂，具有良好的生物降解性

，可用于替代现有农业领域中的可降解材料^[8]

。为了进一步提高全降解材料在热学、力学性能满足工程材料的性能要求，德国Biotec公司研发和生产的以淀粉和聚己内酯为主要原料的全生物降解塑料Bioplast，其中淀粉的含量在55%~75%之间^[9]。

意大利Ferruzzi公司、美国国际庄明公司和日本住友商事公司等已宣布研制成功全淀粉塑料，宣称淀粉含量在90%以上，其助剂也可降解，因此可做到100%降解。日本四国工业实验室将纤维素衍生物和脱乙酰基多糖通过物理的方法共混，并流延成薄膜，其强度接近聚乙烯膜，2个

月后就能降解完全^[10]

。纤维素与蛋白质共混

制成的膜，其干湿度都符合优质的生物基塑料

指标，有令人满意的效果^[11]

。但是开发的全降解材料价格至少是普通塑料的2~

4倍，价格偏高^[12]

，而且纤维素类共混材料属于非热塑性材料，不能用熔融挤出法成型，一般采用溶液流延法，因此生产效率较低。我

国在这方面也做了不少的研究工作。武汉华联环保科技有限公司实现了淀粉三改性：亲水性改为疏水性，热敏性改为耐温性，硬脆性改为可塑性，开发出系列PSM材料及制品^[13]。浙江华发生态科技有限公司将木薯、番薯等薯类淀粉进行改性，与PLA、PHBV、PCL等脂肪材料共混，通过偶联、聚合等反应，采用独特工艺，制得生物质降解材料制品。另外，江西科学院应用化学研究所、天津大学、长春应用化学研究所、华南理工大学等单位也进行了淀粉、纤维素等生物质材料的塑化改性和熔融加工研究。

表 1 商品化的淀粉系列产品^[14]
Table 1 List of commercial starch products

产品名称	组成	性能及应用	公司
Mater-Bi (V)	TPS≥85%，少量 PVA 等	硬质发泡制品	Novamont (意大利)
Noven	糊化淀粉≥90%，少量 PVA 等	力学性能较好	Wamer-Lamber (美国)
Vinex	低聚合度 PVA 与淀粉共混	水溶性、热塑性和降解性好	Air Product&Chemical (美国)
AK	乙烯共聚物淀粉树脂	注塑等工艺成型	合成化学工业公司 (日本)
Mater-Bi (A)	淀粉和乙烯-乙醇共聚物	模制品	Novamont (意大利)

1.2 橡胶

淀粉和木质素具有刚性网络结构并含有众多活性基团，既能通过羟基与橡胶中共轭双键发生作用，也能与橡胶发生接枝、交联等反应，因此可填充于橡胶中进行增强和改性。木质素填充橡胶与炭黑填充橡胶的性能对比发现木质素可实现更高含量的填充并且填充材料的比重较小、光泽度更好、耐磨性和耐屈挠性增强、耐溶剂性提高。但是，在实际应用中首先需要解决的问题是如何提高生物质与橡胶的相容性，通过化学修饰的方法可解决生物质在橡胶基质中的分散问题，并可进一步设计形成生物质

、生物质-橡胶及橡胶交联的多重网络结构^[15]

。2002年美国固特异轮胎橡胶公司开发了

玉米淀粉改性轮胎橡胶性能的技术^[16]

。该技术使用经酚醛碱性溶液处理改性玉米淀粉微粒替代传统炭黑混入丁腈橡胶，具有明显的补强效果，同时降低了轮胎滚动阻力、噪音、CO₂排放量以及生产能耗，延长了使用寿命^[17]。Novamont公司也将开发的淀粉产品Mater-Bi用于生产汽车轮胎等橡胶产品。为了推动这一领域的技术发展，近年来国内外的研究主要集中在三个方向：生物质与其它材料和橡胶的多元复合物的制备^[18]

；通过生物质材料的物理处理或化学改性降低颗粒尺寸，提高与橡胶基体的相界面作用进而改善复合材料的相容性；利用橡胶乳胶态的特点，采用乳液聚合的方法实现生物质对橡胶的改性^[19]。

1.3 纤维

纤维素特有的高强度和柔韧性使其在纤维应用方面具有较大的优势。通过羟基的衍生化作用获取可加工的纤维素产品，如纤维素乙酸酯化、纤维素乙基化、纤维素乙酰丁酸酯化等^[20]

，但这类材料熔融温度还很高，而且与分解温度相差较小，所以加工过程中需要使用大量的增塑剂，但材料中存在的大量增塑剂会发生迁移和析出的问题，导致产品使用性能降低。针对上述问题，研究的重点开始转移到纤维素的内塑化研究，就是通过接枝或化学修饰将长链柔性基团引入到纤维素侧链，不存在增塑剂迁移（流失）问题，有利于改善材料的加工和使用性能。目前纤维素接枝改性主要包括乙烯单体接枝纤维素、环状单体接枝纤维素、脂肪醇（包括醚醇）接枝纤维素、硅接枝纤维素等（见表2）。相比于乙烯单体接枝纤维素，环状单体接枝纤维素能够实现本体熔融聚合，避免了溶剂回收等问题，已引起更多的关注。Natoco公司使用己内酯接枝部分取代的纤维素醋酸酯或纤维素醋酸丁酸酯，再进行甲硅烷基化改性，得到具有良好的耐候性材料。Rhodia公司开发了一种可用于熔融纺丝的纤维素改性材料，就是先将己内酯接枝纤维素醋酸酯，然后与双羟基封端的己内酯低聚体进行反应，所得产物熔点可降至180℃。东丽公司研制了一种由55%~70%纤维素醋酸酯和30%~45%的可生物降解聚酯多元醇组成的纤维素醋酸纤维，熔融纺丝得到的纤维产品在土壤中有良好的生物可降解性。

寻找新型纤维素溶解体系也是推进纤维素纤维发展的重要环节。至今已开发多种纤维素溶剂：传统生产胶粘和铜氨纤维用的NaOH/CS₂

和铜氨溶液，由于生产工艺复杂以及对环境造成较严重的污染，已逐渐淘汰。氨氧化合物是另一类有效的纤维素溶剂，如N-甲基吗啉-N-氧化物

(NMMO)

、氯化锂/二甲基乙酰胺等

，其中使用NMMO溶解纤维素生产的丝称为天丝，具有优良性能^[21]

。离子液体由于具有溶剂性能好、热稳定性高、易回收利用等特点已成为纤维素溶解体系开发的重点，如1-丁基-3-甲基咪唑氯代和1-烯丙基-3-甲基咪唑氯代。最近开发了以NaOH/尿素为代表的新一类溶剂能够在低温下溶解纤维素（重均分子量低于 1.2×10^5 ）得到透明的溶液，其主要是通过纤维素在低温下通过氢键或静电力驱动发生与溶剂小分子迅速自组装形成包合物，导致纤维素溶解。这也为纤维素的低温纺丝的发展提供了发展契机。目前利用这些新溶剂体系（NaOH/尿素、NaOH/硫脲、LiOH/尿素）已成功在中试设备得到了性能优良的新型再生纤维素丝^[22]。

表 2 纤维素接枝共聚材料研究实例
Table 2 Examples for application of cellulose graft copolymers

基体	单体	引发剂或条件
棉绒纤维素	丙烯酸乙酯或丙烯酸腈	硫酸铈引发剂
木粉（硬木全纤维素）	丙烯腈或丙烯酸	硝酸铈铵引发剂
木浆（漂白牛皮纸浆）	丙烯酰胺	硝酸铈铵引发剂、N, N-甲叉二丙烯酰胺交联剂
Whatman 纤维素粉末	2-过氧辛基丙烯酸乙酯	过氧化而硫酸铵、DMSO-PF 体系
杉木	甲基丙烯酸三丁亭酯、马来酸酐与甲基丙烯酸三丁亭酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯	过氧化苯酰或偶氮二异丁腈
羧甲基纤维素	丙烯酰胺+甲基丙烯酸二甲胺基乙酯盐酸盐	过硫酸铵+四甲基乙二胺
羧乙基纤维素	甜菜碱型烯类单体（甲基丙烯酸二甲胺基乙酯+氯乙酸钠）	硝酸铈铵-乙二胺四乙酸钠
醋酸纤维素	己内酯	辛酸亚锡
二醋酸纤维素	丙交酯	辛酸亚锡
微晶纤维素	长链脂肪酸	对甲苯磺酰氯、丙烯酰氯、DMAc/LiCl 体系

淀粉纤维发展远不及纤维素纤维，这是因为淀粉和纤维素在结构和组成有很大不同。日本有报道将淀粉溶于DMSO，在十二烷基硫酸钠和过硫酸铵存在下与丙烯腈接枝共聚反应，所得聚合物纺丝拉伸后在沸水中处理几分钟可得到高强度的纤维（1.59cN/dtex），手感柔软，并有衣料质感，有望成为服装用纤维^[23]

。除了这种淀粉直接加工制成纤维外，也可以间接转化。最具代表性的是淀粉生物转化聚乳酸纤维，即利用生物酶将淀粉转化为乳酸单体，再聚合制成纤维，用这种方法得到的纤维性能优良。钟纺公司利用该技术路线将玉米淀粉制成纤维，其拉伸强度可与聚酯纤维相媲美^[24, 25]。

2存在的问题

（1）生产成本高于产品定位。目前商品化的生物质可降解材料大多用于包装袋、餐饮盒、简单日化等低端产品，但其生产成本是普通塑料的1到3倍。以应用最为普遍的餐盒为例，聚苯乙烯材料制造的餐盒基本达到了0.08元到0.1元，而目前全生物降解的淀粉基餐盒成本在0.18元到0.2元，特别好的在0.2元到0.3元^[26]。

（2）技术与工艺尚不成熟。我国在生物基或生物分解原材料合成方面已经走在国际前沿，但应用加工技术远远落后于国际先进水平如美国、欧洲和日本。降解材料准确的降解时控性，用后快速降解性、彻底降解性以及边角料的回收利用技术等急需改进和完善。

（3）使用性能不高。目前商品化的生物质材料只是某一方面有突出特性，综合性能还存在这样或那样的不足。一些生物降解材料做成的餐饮具在耐热、耐水及机械强度方面与传统塑料制品相差较远，从而限制了生物降解聚合物的应用范围^[27]。

3生物质高分子材料的发展趋势

（1）高品质原材料获取技术。目前淀粉、纤维素、木质素为代表的生物质大分子的改性技术大多以破坏大分子链段，降低聚合度为目的，这就造成生物质某些天然性能的丧失，如用于淀粉塑化多为直链淀粉，而支链淀粉通常之前需断链；用于纤维用的淀粉更是对淀粉中直链含量的要求更为严格；纤维素的共混改性多使用的是短链纤维素或者微晶纤维素；木质素的橡胶增强作用更多是以降低木质素分子量来达到组成的互溶性。虽然上述原料的制备和使用已能够体现生物质高分子材料特有的性能，但并没有充分发挥这类材料应有的潜力。如何开发生物质的高品质原料获取技术是实现性能优良且价格低廉的生物基高分子材料全面走向产业化的途径之一。利用微生物工程手段制备的细菌纤维

素比由植物得到的纤维素具有更高的分子量、结晶度、纤维簇和纤维素含量,而且独特纳米结构赋予了诸多优良性能,有望在造纸、仿生、电子以及生物医药等多个领域得到应用。

(2) 以降解完全的生物质塑料的研发。从生态环境保护的角度来看,开展完全生物降解塑料已成为不能绕开的课题,特别是开发合成工艺简单、加工技术成熟、成本低廉的完全生物降解塑料迫在眉睫。如在医用领域使用的缝针、缝线、针筒、输液袋,在个人护理方面使用的化妆品容器,尿布、妇女用卫生巾,在工农业使用的包装盒、垃圾袋、堆肥袋,农药瓶等诸多一次性塑料制品都应该使用低成本的完全生物降解材料来代替。全淀粉塑料是目前国内外认为最具有经济性的完全生物降解材料。德国Battelle研究所开发了一种基于改良的高直链青豌豆淀粉的可降解塑料,在潮湿的环境中可完全降解。

(3) 以降解速率控制的生物质塑料的研发。因为不同的领域对材料的降解速率有不同的要求,所以要解决降解材料的降解控制问题。例如,生物医学上要求降解比较快,而包装材料则要求有一定的使用时间。在我国目前开发的降解塑料中,除完全生物降解塑料外,均属短期内不能完全降解塑料。可控的降解塑料要求在使用周期内能够保持稳定的性能,而在使用完后能够迅速分解。目前在控制降解时间方面,更多研究集中于提高降解速率,已形成较成熟的技术;但在如何有效控制使用时间方面仍处于探索阶段。通过分子设计研究和精细分子合成技术,不断改进配方,可保证产品在一定时间内的使用性能,但同时又能根据不同的需要控制产品的使用周期。农用薄膜是这方面最典型的应用,理想的农膜在实施农作物的覆盖、保温等功能时,应该是稳定有效的,而实施结束后,应能立即分解。

(4) 可降解生物质复合材料的开发。单一组成的生物质高分子材料均无法满足实际应用的需要,必须利用高分子改性及复合技术,才可开发出性能优良且价格低廉的生物降解高分子材料,这也是当前实现生物降解材料产业化较为实际的途径。目前广泛应用的木塑复合材料是利用废弃的林产品和农业剩余物、废弃塑料等复合而成的兼具木材和塑料的优良性能的新型生物质材料。可降解生物质复合材料的开发要基于两点:一是利用物性互补合成新聚合物,根据聚合单体生物降解性、熔点、硬度、水解性能等的不同,进行适当配聚。淀粉可生物降解,但不宜加工、耐水性差;相反,聚烯烃、聚酯力学性能好,抗水性强,但生物降解性差。将两者合成,可改善共聚物的性能。二是通过控制聚合物相态和分散态改变其物性和降解性,将非生物降解性的通用塑料很细地分散于具有生物降解性的生物质中,可制得具有生物降解性的共混物。例如在丙烯酸接枝PLA和淀粉混融中,淀粉作为连续相,丙烯酸接枝PLA为分散相,复合物相容性好,拉伸强度和断裂伸长率得到了显著提升。

(5) 开发特定的加工成型技术。目前改性后的生物质材料大多可采用挤出、注塑等加工成型,但工艺复杂,而且加工过程有降解产生。开发具有特色的加工、注塑技术,不仅能减低聚合物的成本,而且能改进聚合物的有关性能。采取剪切控制定位注塑技术制备的淀粉/乙二醇和通常制膜法制成的膜相比具有好的机械性能,其生物降解性较未经剪切控制定位注塑的混合物要好。光散射技术能从平行、垂直等方向调整剪切强度和剪切率,从而有目的地改善聚合单体间的相融性,提高加工性能。真空热处理过的聚乳酸-淀粉/纤维素复合材料具有更高的机械性能和降解性质。应用酶工程等生物技术开发环保型绿色纤维素材料,将使生物材料的绿色加工利用成为可能。

参考文献:

- [1]中国聚合物网.地球卫士“石头纸”再度亮相全国“两会”:[EB/OL].[2011-3-9].http://www.polymer.cn/polymernews/2011-3-9/_201139102125116_4.htm.
- [2]利用废塑料制造汽油可行:[EB/OL].[2011-11-27].<http://www.bjssl.com/article/20110416123954.html>.
- [3]汪恽翔,张俐娜.天然高分子材料研究进展[J].高分子通报,2008,7:66-76.
- [4]邵水源,尚文静.淀粉生物降解塑料的应用与发展[J].技术与创新管理,2011,32(1):79-82.
- [5]龚彦铭,王慧桂,但卫华,等.改性淀粉的研究现状与进展[J].中国皮革,2009,38(5):6-49.
- [6]Griffin G J L. Plastics starch composition: DK, 340181(A) [P].1982-02.
- [7]王金永,赵有斌,林亚玲,裴斐.淀粉基可降解塑料的研究进展[J].塑料工业,2011(5):13-17.
- [8]朱颖先,李瑶君,陈大俊.基于天然高分子的纤维材料进展[J].金山油化纤,2001,2:7-11.
- [9]赫玉欣,由文颖,宋文生,等.淀粉基生物降解塑料的应用研究现

状及发展趋势[J].河南科技大学学报：自然科学版，2006，27(1)：61-61.

[10]谢宝君，涂治勇，叶心亮，潘志祥，罗颖，董先明.竹原纤维/可生物降解塑料复合材料的性能研究[J].塑料工业，2011(9):101-107.

[11]Chen Y，Zhang L N.Blend membranes prepared from cellulose and soyprotein isolate in NaOH/thiourea aqueous solution[J].Journal of Applied Polymer Science，2004，94(2)：748-757.

[12] Ma X F，Yu J G.The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch[J].carbohydrate polymers，2004，57：197-203.

[13]陈国强，陈学思，徐军，等.发展环境友好型生物基材料[J].新材料产业，2010，3：54-62.

[14]陈志民，陈加福，许群.淀粉的改性及其在可降解塑料和橡胶中的应用研究[J].世界科技研究与发展，2007，29(4)：16-22.

[15]王婷.木质素提取及其应用研究进展[J].新疆化工，2011(3):7-10.

[16]谢东，古菊，崔跃飞，等.淀粉改性及其在橡胶中的应用研究进展[J].弹性体，2008，18(5)：70-75.

[17] Corvasce F G，Fourgon F A J.Preparation of starch reinforced rubber and use thereof in tires：US，6458871[P].2002-10.

[18] Sreekumar P A，GopalakrishnanAN P，Leblancn，et al.Effect of glycerol and short sisal fibers on the viscoelastic behavior of wheat flour based thermoplastic[J].Composites，2010，41：991-996.

[19]郭军，李想，陈慧，等.生物质材料在橡胶中的应用进展[J].弹性体，2011，21(2)：70-77.

[20]王建华，梁书恩，田春蓉，等.可降解塑料及聚氨酯研究现状与发展趋势[J].环境工程，2011，29:349-352.

[21]Prachayawarakorn J，Sangnitidej P，Boonpa-sithp.Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene[J].Carbohydr Polym，2010，81：425-433.

[22]Cai J，Zhang L，Zhou J，et al.Multi-filament fibers based on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution：structure and properties[J].Advanced Material，2007，19(6)：821-825.

[23]郭振宇，胡世伟，丁著明.淀粉基降解塑料的研究进展[J].塑料助剂，2011，(6):16-21.

[24]麦杭珍，赵耀明，聂凤明.可生物降解聚乳酸纤维的纺丝成形研究进展[J].合成纤维工业，2000，23(4)：43-45.

[25]周向阳，贾德民，崔跃飞，等.PVA/接枝改性淀粉热塑性生物降解材料的制备及应用[J].工程塑料应用，2011，39(6)：53-56.

[26]钱伯章.可生物降解塑料的发展现状与前景[J].国外塑料，2010，28(8):38-43.

[27]徐竞.可生物降解塑料[J].塑料助剂，2010(1):53-55.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/88934.html>