



生物质材料

SHENGWUZHI CAILIAO
JI YINGYONG

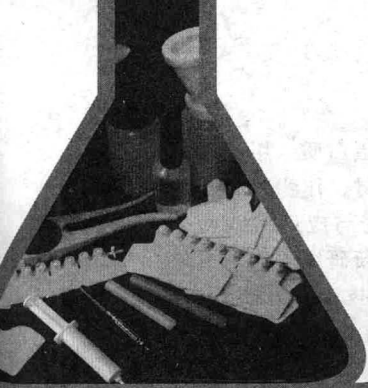


高振华 邸明伟 编著

应用



化学工业出版社



生物质材料

SHENGWUZHI CAILIAO
JI YINGYONG



高振华 邸明伟 编著

应用



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书结合材料的组成、结构、性能及应用领域,分别对纤维素、淀粉、蛋白质、甲壳素、壳聚糖、木质素、环糊精、半纤维素、魔芋葡甘聚糖、海藻酸钠、黄原胶、木材、作物秸秆、竹材等主要生物质材料作了较为全面系统的介绍,跟踪时代科技,兼顾基础理论与应用实践两个方面,对生物质材料进行了深入浅出的介绍,并且融入作者与国内外同行的最新研究进展与成果。

本书适合高分子材料科学与工程、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。

图书在版编目(CIP)数据

生物质材料及应用/高振华,邸明伟编著. —北京:化学工业出版社,2008.5

ISBN 978-7-122-02842-6

I. 生… II. ①高…②邸… III. 生物材料 IV. Q81

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 065727 号

责任编辑:曾照华

文字编辑:朱 恺

责任校对:战河红

装帧设计:周 遥

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:大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市延风装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 20 字数 520 千字 2008 年 8 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

高分子材料是人类生产生活中一种不可或缺的材料,涉及人们生产生活和科学技术发展的方方面面。1999 年全世界高分子材料的消耗量约为 1.8 亿吨,体积已经超过金属材料,成为材料领域之首。合成高分子材料的生产依赖于储量有限、不可再生的石油资源。目前已经探明的地球石油储量大约为 1804.9 亿吨(约为 13250 亿桶),以目前的开采速度计算,预计可开采年限不到 40 年。另外,为了维持生存和提高生存品质,人类不断向环境索取,由此创造了丰富、便捷的现代物质文明,而环境却为现代物质文明的运作、发展承受着人类活动产生的废弃物和各种破坏作用。环境问题也就随之产生,并日趋严重,已成为世界各国人民共同关心的全球性问题。

为了人类的可持续发展,石油资源形势和环境问题迫使人们不断地寻找和应用新的、可再生的替代材料。木材、秸秆、竹材、淀粉、纤维素、木质素、树皮等具有储量丰富、可再生以及生物降解、环境友好特性的材料受到人们的广泛关注。近年来,国内也对生物质材料、生物质能源等生物质产业倍加关注。

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。

然而,到目前为止对生物质材料方面阐述较为全面的著作比较少见,它只是不全面地附含在高分子材料、天然高分子材料等领域的著作中。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(木材、纤维素、木质素、淀粉、蛋白质、甲壳素、壳聚糖、环糊精、竹材、秸秆等)的结构、性能及其应用,并对其最新的研究进展加以总结概括,力图通过本书吸引更多的科技人员投身到生物质材料的研究中来,以推动本学科的发展,促进生物质材料资源的综合开发和利用。

本书共 10 章,第 1、2、7~10 章由高振华编著,第 3~6 章由邸明伟编著。全书最终由二人共同校改修订。

在本书编写过程中,承蒙东北林业大学顾继友教授、刘一星教授及于海鹏博士等领导和同事的大力支持与热心帮助;同时得到硕士研究生刘杰、吴頔、齐鑫、原建龙等的大力协助,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
2008 年 3 月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 环境、资源与材料	1
1.1.1 环境	1
1.1.2 资源	3
1.1.3 材料	4
1.2 生物质材料概述	6
1.2.1 生物质材料的定义	6
1.2.2 生物质材料的分类	7
1.2.3 生物质材料的一般特性特征	9
1.2.4 生物质材料的应用	11
1.2.5 发展生物质材料的意义	12
参考文献	12
第2章 纤维素基材料	14
2.1 纤维素的存在与获得	14
2.2 纤维素的结构与性质	15
2.2.1 纤维素的结构	15
2.2.2 纤维素的性质	22
2.3 纤维素化学	24
2.3.1 纤维素化学反应的可及度与 反应性	25
2.3.2 纤维素的主要化学反应	25
2.4 纤维素的衍生物及应用	34
2.4.1 纤维素酯	34
2.4.2 纤维素醚	40
2.4.3 其他纤维素衍生物	47
2.5 纤维素纤维及应用	48
2.5.1 棉纤维	48
2.5.2 麻纤维	50
2.5.3 黏胶纤维	51
2.5.4 醋酯纤维	54
2.5.5 铜氨纤维	55
2.6 改性纤维素材料及应用	55
2.6.1 交联改性纤维素材料及应用	55
2.6.2 接枝改性纤维素材料及应用	56
2.6.3 共混改性纤维素材料及应用	58
2.6.4 纤维素复合材料及应用	59
2.7 功能纤维素材料的制备及应用	61
2.7.1 物理方法	61
2.7.2 化学方法	61
2.7.3 表面、界面化学修饰方法	64
2.8 液晶纤维素材料	65
2.8.1 液晶纤维素及其衍生物薄膜的 结构与性能	65
2.8.2 液晶纤维素及其衍生物的结构 与性能	66
2.8.3 功能分离膜	66
2.8.4 液晶纤维素及其衍生物交联 凝胶	67
2.9 纤维素的人工合成	68
参考文献	70
第3章 淀粉基材料	72
3.1 淀粉的存在	72
3.1.1 玉米淀粉	73
3.1.2 其他谷类淀粉	73
3.1.3 薯类淀粉	74
3.1.4 野生植物淀粉	75
3.2 淀粉的结构与性质	75
3.2.1 淀粉的结构	75
3.2.2 淀粉的性质	78
3.3 淀粉的深加工利用	79
3.4 淀粉的改性及应用	81
3.4.1 淀粉的衍生化及其应用	81
3.4.2 接枝淀粉及其应用	90
3.4.3 交联淀粉及其应用	93
3.5 淀粉基材料及应用	95
3.5.1 全淀粉材料	95
3.5.2 共混淀粉材料	96
参考文献	100
第4章 甲壳素基材料	102
4.1 甲壳素的存在与发现	102
4.1.1 甲壳素的存在	102
4.1.2 甲壳素的发现	103
4.2 甲壳素与壳聚糖的结构与性质	103
4.2.1 甲壳素与壳聚糖的结构	103
4.2.2 甲壳素与壳聚糖的提取	105
4.2.3 甲壳素与壳聚糖的性质	105
4.3 甲壳素与壳聚糖化学	106
4.3.1 甲壳素与壳聚糖的碱化	106
4.3.2 甲壳素与壳聚糖的酰化反应	106
4.3.3 甲壳素与壳聚糖的酯化反应	108

4.3.4	甲壳素与壳聚糖的醚化反应	109
4.3.5	甲壳素与壳聚糖的N-烷基化反应	111
4.3.6	甲壳素与壳聚糖的水解反应	111
4.3.7	甲壳素与壳聚糖的氧化反应	112
4.3.8	甲壳素与壳聚糖的交联反应	112
4.3.9	甲壳素与壳聚糖的接枝共聚反应	112
4.3.10	甲壳素与壳聚糖的整合反应	113
4.4	甲壳素、壳聚糖及其衍生物的应用	113
4.4.1	在造纸工业中的应用	114
4.4.2	在食品工业中的应用	114
4.4.3	在环境保护中的应用	115
4.4.4	在医药卫生方面的应用	115
4.4.5	在化妆品中的应用	116
4.4.6	在农业中的应用	116
4.5	特种甲壳素/壳聚糖的制备与应用	117
4.5.1	二丁酰甲壳质	117
4.5.2	高黏度壳聚糖和高脱乙酰度壳聚糖	118
4.5.3	低聚甲壳素和低聚壳聚糖	119
4.5.4	微晶壳聚糖和磁性壳聚糖	120
4.6	甲壳素/壳聚糖基材料及其应用	120
4.6.1	甲壳素/壳聚糖基功能材料	120
4.6.2	甲壳素/壳聚糖基生物医用材料	122
4.6.3	甲壳素/壳聚糖基复合材料	124
	参考文献	124
第5章	其他多糖类材料	126
5.1	环糊精	126
5.1.1	环糊精的结构与性质	126
5.1.2	环糊精的修饰与应用	128
5.2	半纤维素	132
5.2.1	半纤维素的结构与性质	132
5.2.2	半纤维素的改性与应用	134
5.3	魔芋葡甘聚糖	136
5.3.1	魔芋葡甘聚糖的结构与性质	137
5.3.2	魔芋葡甘聚糖的改性与应用	138
5.4	海藻酸钠	141
5.4.1	海藻酸钠的结构与性质	141
5.4.2	海藻酸钠的改性与应用	142
5.5	黄原胶	144
5.5.1	黄原胶的结构与性质	144
5.5.2	黄原胶的改性与应用	146
	参考文献	148
第6章	蛋白质基材料	150

6.1	蛋白质概述	150
6.1.1	蛋白质的存在	150
6.1.2	蛋白质的化学组成	150
6.1.3	氨基酸及其性质	151
6.1.4	蛋白质的结构	153
6.1.5	蛋白质的分类	158
6.1.6	蛋白质的性质	158
6.2	大豆蛋白	161
6.2.1	大豆蛋白的结构与性质	161
6.2.2	大豆蛋白的改性	165
6.2.3	大豆蛋白的应用	166
6.3	蚕丝蛋白	172
6.3.1	蚕丝蛋白的结构与性质	172
6.3.2	蚕丝蛋白的改性	174
6.3.3	蚕丝蛋白的应用	175
6.4	蜘蛛丝与重组蜘蛛丝	180
6.4.1	蜘蛛丝蛋白的结构与性能	180
6.4.2	重组蜘蛛丝蛋白的生产	181
6.4.3	蜘蛛丝蛋白的应用	184
6.5	其他蛋白质基材料	185
6.5.1	羊毛蛋白	185
6.5.2	酪蛋白	187
6.5.3	明胶	188
6.5.4	贝类黏附蛋白	190
	参考文献	191
第7章	木质素	193
7.1	木质素的存在与获得	193
7.2	木质素的结构与性质	194
7.2.1	木质素的元素组成	194
7.2.2	木质素的结构主体和先体	195
7.2.3	木质素的官能团	195
7.2.4	木质素与糖类的连接	197
7.2.5	木质素的超分子特性	198
7.3	木质素化学	198
7.3.1	氧化反应	199
7.3.2	还原反应	200
7.3.3	水解反应	201
7.3.4	醇解反应和酸解反应	202
7.3.5	光解反应	202
7.3.6	生物降解	202
7.3.7	烷基化反应	204
7.3.8	磺化反应	204
7.3.9	卤化反应	205
7.3.10	硝化反应	205
7.3.11	缩合反应	205
7.3.12	接枝共聚	206

7.4 木质素的改性	207	8.6.3 木质基复合材料	259
7.4.1 木质素的衍生化改性	207	8.6.4 衍生化木材	267
7.4.2 木质素的接枝共聚	210	8.6.5 木材的液化转化及应用	269
7.5 木质素基高分子材料	211	参考文献	271
7.5.1 木质素基酚醛树脂	211	第9章 作物秸秆	273
7.5.2 木质素基聚氨酯	212	9.1 作物秸秆概述	273
7.5.3 其他木质素基高分子材料	212	9.1.1 秸秆资源的可获量	273
7.6 木质素共混材料	213	9.1.2 发展秸秆复合材料的意义	273
7.6.1 木质素共混聚烯烃	213	9.2 作物秸秆的结构	274
7.6.2 木质素填充橡胶	214	9.2.1 禾本科植物茎秆的生物构造	274
7.6.3 木质素共混聚酯/聚醚	214	9.2.2 禾本科草类纤维超微构造结构 模型	277
7.6.4 木质素复合天然高分子	215	9.3 禾本科植物茎秆的化学组成	277
7.7 木质素材料的改性方法及性能优化	215	9.4 主要禾本科植物茎秆原料	278
7.7.1 木质素改性材料的高性能化	215	9.4.1 稻草	278
7.7.2 木质素结构对材料性能的影响	216	9.4.2 麦秸	279
7.7.3 木质素改性材料的思路	217	9.4.3 麻秆	279
7.8 木质素材料的应用	217	9.4.4 棉秆	280
参考文献	220	9.4.5 芦苇	281
第8章 木材	222	9.4.6 玉米秸	282
8.1 木材概述	222	9.4.7 高粱秸	283
8.1.1 木材的人居环境特性	222	9.4.8 甘蔗渣	284
8.1.2 木材的基本特点	223	9.5 作物秸秆的改性	285
8.2 木材的结构	225	9.5.1 物理方法	286
8.2.1 木材的宏观结构	225	9.5.2 化学方法	286
8.2.2 木材的微观结构	229	9.6 作物秸秆及其制品的应用	288
8.2.3 木材的细胞壁结构	234	9.6.1 秸秆综合利用的领域	288
8.3 木材的化学组成	236	9.6.2 农作物秸秆作为复合材料工业 原料的可行性	288
8.3.1 高分子物质	236	9.6.3 秸秆复合材料的主要新产品及 应用	289
8.3.2 木材抽提物	239	参考文献	290
8.4 木材与水分	240	第10章 竹材	292
8.4.1 木材的含水量	241	10.1 竹子的种类与分布	292
8.4.2 木材中水分的存在形式	241	10.1.1 竹子的种类	292
8.4.3 木材的水分吸着和解吸	242	10.1.2 竹子的分布	292
8.4.4 木材中水分的移动	243	10.1.3 我国的竹子资源分布	293
8.4.5 木材的干缩湿胀	244	10.2 竹子的植物形态与解剖构造	294
8.5 木材的改性	246	10.2.1 竹子的植物形态	294
8.5.1 木材的强化	246	10.2.2 竹子的解剖构造	294
8.5.2 木材尺寸稳定化	249	10.3 竹材的性质	297
8.5.3 木材软化	251	10.3.1 竹材的主要化学成分	297
8.5.4 木材的防腐处理	252	10.3.2 竹材的少量成分	298
8.5.5 木材的阻燃	254	10.3.3 竹材的物理性质	299
8.5.6 木材颜色处理	256	10.3.4 竹材的力学性质	300
8.6 木材基材料及其应用	257	10.4 竹材性质及应用研究进展	301
8.6.1 整体木材	257		
8.6.2 薄木	258		

10.4.1	竹材微观结构和力学性质之间的关系	301	10.5	竹子制品及应用	303
10.4.2	竹材干燥特性	301	10.5.1	竹材人造板	303
10.4.3	竹材的化学成分与加工性质的关系	301	10.5.2	竹纤维	305
10.4.4	竹类植物的遗传改良和定向培育	302	10.5.3	竹材制浆造纸	306
10.4.5	未来竹材的研究趋势	302	10.5.4	竹子的药用及保健功能	307
			10.5.5	竹子的其他制品与应用	308
			参考文献		309

第 1 章 绪 论

1.1 环境、资源与材料

1.1.1 环境

环境指与人类密切相关、影响人类生活和生产活动的各种自然（包括人工干预下形成的）力量或作用的总和。它不仅包括水、土、气、矿藏、热、动物、植物、微生物等各种自然要素构成的自然环境，还包括人类与自然要素在长期共处所产生的各种依存关系。为此，人类的环境可分为自然环境和**社会环境**两大方面：自然环境，主要包括大气环境、水环境、土壤环境、地质环境、生态环境等；社会环境，主要包括居住环境、生产环境、文化环境、交通环境等。

构成环境的各自然要素是人类生活与生产的物质基础，一个良好的生态环境是人类发展最主要的前提，同时也是人类赖以生存、社会得以安定的基本条件。在工业经济以前，人类的生产力发展水平较为落后，人类的发展和生存品质取决于他们所处的自然环境，准确地说是水环境、土壤环境和生态环境。因此，土地肥沃、水草丰富的地方就是当时生产力最发达的地方，例如四大文明古国都起源于自然条件优越的江河流域；工业经济以前的战争与冲突也就主要围绕着土地、水草等自然要素展开。

环境对人类的功能主要表现在两方面：一方面，它是人类生存与发展的终极物质来源；另一方面，它承受着人类活动产生的废弃物和各种作用结果。

现代文明物质产物的原料都来源于环境：我们消耗的水、电、煤、天然气、汽油，以及我们使用的衣物、布艺、家具、各种金属制品、玻璃制品、塑料制品、橡胶制品、黏土制品等都来源于自然界的动植物、石油、矿石等自然资源。人类靠环境供给的一切生存着，一旦大自然停止了原料的供给，我们的生活就会变得十分困难，人类就会失去生存条件，所以说“破坏环境就是破坏人类自身的生存基础”。

为了维持生存和提高生存品质，人类不断向环境索取并改造环境，由此创造了丰富、便捷、享受的现代物质文明，而环境却为现代物质文明的运作、发展承受着人类活动产生的废弃物和各种作用。环境问题也就随之产生，并日趋严重，已成为世界各国人民共同关心的全球性问题。

联合国的统计数据表明，支持人类生存空间和经济发展的四大生物系统——森林、海洋、耕地和草场、气候继续遭到巨大破坏。森林以每年 1400 万公顷的速度减少；全球土地荒漠化以每年 500 万至 700 万公顷的速度发展，有 100 多个国家面临荒漠化威胁；有 80 个国家面临淡水资源匮乏；海洋污染日益严重，赤潮成为全球性公害；全球有 1/4 的哺乳动物、12% 的鸟类濒临灭绝。当前，全球面临着十大环境问题，现列举如下。

(1) 人口问题

医疗保健条件和生活水平的提高，使得人口出生率和成活率迅速提高，死亡率大幅度下降，引起全球人口急剧增长。地球上的自然资源是有限的，可以支持的人口能力也是有限的，例如随着人类生产生活的需要和改造自然程度增加，地球上的可用淡水储量和耕地面积

不断缩减，人口却急增，将来的粮食和饮水将成为重要的社会问题。

(2) 温室效应

工业革命以来，大气中二氧化碳、甲烷、氮氧化物、氟氯烃等气体的含量不断增加，这些气体对地表放射出的长波辐射有强烈的吸收作用，并能透过太阳对地球的短波辐射，在空气中充当了玻璃或塑料膜的角色，导致地球表面和低层大气温度升高，全球变暖，造成“温室效应”。气候变暖导致冰川融化，海平面升高，沿海城市被淹没，大量桑田被浸泡，热浪不适于动物和植物的生存，土地荒漠化加剧。

(3) 厄尔尼诺现象

海洋水温上升，过多的热量使海水将热量转给大气，并以无法预测的方式改变大气环流，重新安排大气的正常环境流，使风暴改向，打乱本来可能预报的季节天气特征的格局，引发干旱、洪水、暴风雪等自然灾害，这种具破坏性的洋流被称为厄尔尼诺。在过去 40 年中，9 次不同强度的厄尔尼诺已经对全球气候产生了影响。

(4) 臭氧层破坏

在离地球表面 17~26km 的平流层中，有一个臭氧层，它可以阻挡对生物有害的由太阳发出的 99% 紫外线辐射。但由于工业生产排放的氟氯烃物质和日常生活中冰箱、空调、喷雾剂等氟氯烃制冷剂进入大气并上升到平流层后，通过复杂的物理化学过程，会与臭氧反应，使臭氧层变薄。人们已经发现，1995 年，南极的臭氧层出现 250 万平方公里的空洞。臭氧层破坏会威胁人类健康、影响农作物生长和海洋生物的繁殖。

(5) 酸雨现象

酸雨指 pH 值小于 5.6 的酸性降水。酸雨的形成主要是由于现代工业的发展，像燃烧矿物燃料、金属冶炼等向大气排放硫氧化物和氮氧化物。酸雨危及河流、湖泊中的水生生物、危及水质、土壤、森林和各种建筑物。酸雨区已占我国国土面积的 40%。

(6) 土地荒漠化

土地荒漠化指气候变异和人类活动影响等因素造成的干旱、半干旱以及亚湿润干旱地区的土地退化，包括沙漠化和石漠化，被称为“地球之癌”。据联合国 1995 年统计，全球荒漠化面积为 4560 万平方公里，几乎等于俄罗斯、中国、加拿大、美国土地面积的总和，每年给全球造成直接损失达 423 亿美元，间接经济损失是直接经济损失的 2~3 倍。另据联合国环境规划署统计：全世界每年有 600 万公顷的土地变为沙漠，沙进人退，土地不断被蚕食。目前，全世界受荒漠化影响的国家有 100 多个。

(7) 森林破坏

公元前 700 年时，地球上 2/3 的陆地覆盖着森林。目前，森林覆盖率不到 1/3，已不足 4000 万平方公里，且锐减的趋势仍在继续，热带雨林的减少尤为严重。从 1990 年到 1995 年，地球上每年有 11.7 万平方公里的森林消失，现在则达到每年 16 万平方公里的消失速度。联合国粮农组织统计：全世界每年有 1200 万公顷的森林消失，相当于每分钟消失 20hm²。森林的减少直接影响地球的气候变化，导致降水量下降，气温上升，又减少了土壤的蓄水能力，加重了洪水、干旱等自然灾害。

(8) 生物多样性减少

20 世纪以来，科学技术的发展和应用扩大了人类对自然的影响范围和能力，人类的活动加快了地球上物种的灭绝速度。1600~1900 年间，有 75 个物种灭绝，平均每 4 年 1 种；20 世纪以来，平均每天有一种物种灭绝；20 世纪 90 年代以来，平均每天灭绝的物种达 140 个；地球正面临第 6 次大规模的物种灭绝，与前 5 次不同的是，导致这场悲剧的正是人类自己。其中，对野生动物的狂捕滥杀，对生态环境的污染和破坏是物种灭绝的两个主要原因。

由于人类的活动，使动物灭绝的速度超过自然灭绝速度的 1000 倍！物种的不断灭绝，将会导致生态平衡的破坏，或食物链的破坏，这种危害是人类所无法估计的。

(9) 淡水资源问题

地球表面有 70% 的面积被水所覆盖。由于开发困难和技术条件的限制，到目前为止，地球上的水资源只有 1% 可供人类使用，称之为“可用水资源”。可用水资源既是基础性自然资源，又是战略性经济资源，拥有安全的可用水资源是一个国家综合国力的有机组成部分。科学家们曾警告世界：“水，不久将成为一个深刻的社会危机，世界上的石油危机之后的下一个危机就是水的危机。”迄今为止，全球 60% 的大陆面积淡水资源不足，100 多个国家严重缺水，其中缺水最为严重的有 40 个国家，有 20 多亿人口饮用水紧缺，世界上已经有近 80% 的人口受到水荒的威胁。由于过度开采和水污染，地球上的淡水资源正在枯竭。据预测，到 2030 年，全球大约有 2/3 的人口缺水。

(10) 大气污染

大气污染是指由于人类的生产、生活活动，向大气中排放的各种污染物质超过了环境所允许的极限，使大气质量恶化，对人体、动物、物品产生不良影响或受到破坏时的大气状况。大气中的主要污染物包括：颗粒物、含硫化合物 (SO_x)、碳氧化合物 (CO 和 CO_2)、氮氧化物 (NO_x)、烃类化合物、含卤素化合物、氧化剂、光化学烟雾、酸雨等。大气中的这些污染物使地球生物（包括人类）的健康受到严重威胁、土地酸化、作物减产等，人类生存面临严重威胁。

人类与环境是相互的，人类依赖于环境又作用于环境。事实上，恩格斯早就指出：“我们不要过分陶醉于我们人类对自然界的胜利。对于每一次这样的胜利，自然界都对我们进行报复。每一次胜利，在第一线都确实取得了我们预期的结果，但是在第二线和第三线却有了完全不同的、出乎意料的影响，它常常把第一个结果重新消除……阿尔卑斯山的意大利人，当他们在山南坡把那些在北坡得到精心培育的枞树林滥用个精光时，没有预料到，这样一来，他们把他们区域里的山区牧畜业的根基挖掉；他们更没有预料到，他们这样做，竟使山泉在一年中的大部分时间内枯竭了，同时在雨季又使更加凶猛的洪水倾泻到平原上来。”

为此，“保护环境、选择与环境和谐的生产生活方式、最终实现人类的可持续发展”已成为全球关注的问题，保护环境已成为一个国家和民族具有高度文明的重要标志。材料的发展也应该基于环境保护和人类的可持续发展的理念。环境问题加之资源问题已促使科学工作者本着人类的可持续发展的理念，注重材料与环境的和谐性，积极发展和应用环境友好材料。

1.1.2 资源

广义的资源指人类生存发展和享受所需要的一切物质的和非物质的要素。因此，资源既包括一切为人类所需要的自然物，如阳光、空气、水、矿产、土壤、植物及动物等，也包括以人类劳动产品形式出现的一切有用物，如各种房屋、设备、其他消费性商品及生产资料性商品，还包括信息、知识和技术、人类本身的体力和智力等无形的资财。

狭义的资源仅指自然资源，联合国环境规划署 (UNEP) 对资源下过这样的定义：“所谓自然资源，是指在一定时间、地点的条件下能够产生经济价值的、以提高人类当前和将来福利的自然环境因素和条件的总称。”因此，自然资源包括太阳能、土地、水、大气、岩石、矿物、森林、草地、矿产、海洋、生态系统的环境机能、地球物理化学的循环机能等。

资源是国民经济与社会发展的重要基础。第二次世界大战以后，世界人口急剧增加、工业和城市迅速发展，人类用掠夺的方式开采自然资源，以消耗大量的资源来换取经济的增长，使陆地上的自然资源承受着空前的压力，许多资源趋于枯竭，全球性“资源危机”不仅

制约国民经济和社会发展,而且将逐渐威胁着人类的命运。

有限性是自然资源最本质的特征,任何资源在数量上是有限的。资源的有限性在不可更新性资源中尤其明显,由于任何一种矿物的形成不仅需要特定的地质条件,还必须经过千百万年甚至是上亿年漫长的物理、化学、生物作用过程,因此,相对于人类而言是不可再生的,消耗一点就少一点。对于可再生资源,如动物和植物,由于其再生能力受自身遗传因素和目前环境恶化等客观条件的限制,因此其再生能力是有限的,而且利用过度,使其稳定的结构破坏后就会丧失其再生能力,成为非再生性资源。例如,古代的许多内陆湖泊和森林现在都已成为寸草不生的荒漠或者沙土。

因此,出于人类可持续发展的考虑,人类在开发利用自然资源时必须从长计议,珍惜一切自然资源,注意合理开发利用与保护,绝不能只顾眼前利益,进行掠夺式开发资源,甚至肆意破坏资源;同时依靠科技进步,提高现有资源的利用率,拓展可利用的资源范围,更是对待资源有限性的重要选择。自然资源的可持续利用已成为当代所有国家在经济、社会发展过程中所面临的一大难题。

以材料为例,高分子材料是人类生产生活中一种不可或缺的材料,涉及人们生产生活和科学技术发展的方方面面。1999年全世界高分子材料的消耗量约为 1.8×10^9 t,体积已经超过金属材料,成为材料领域之首。但是,合成高分子材料的生产依赖于储量有限、不可再生的石油资源。据报道,目前已经探明的地球的石油储量大约为13250亿桶,以目前的开采速度计算,预计可开采年限不到40年。为了人类的可持续发展,石油资源形势迫使人们不断地寻找和应用新的、可再生的替代材料。木材、秸秆、竹材、淀粉、纤维素、木质素、树皮等生物质基高分子资源具有原料易得、资源丰富、可再生以及生物可降解等特点,对于这些天然高分子物质的开发利用,已引起了世界许多国家的广泛关注。为了摆脱对石油的依赖,美国农业部和能源部于2000年共同提出了生物能源研究与开发计划,美国能源部预计到2020年以植物等可再生资源为基本化学结构的材料比例要达到10%,到2050年达到50%。我国政府也积极鼓励发展生物资源的利用,并于2005年发布了《国家发展改革委办公厅关于组织实施生物质工程高新技术产业化专项通知》(发改办高技[2005]2875号),以推动我国生物能源、生物材料等生物质产业的技术创新与产业创新,促进我国国民经济和社会可持续发展。

1.1.3 材料

材料是指具有一定结构、组分和性能,具有一定用途的物质。人类的发展始终离不开材料,人类的物质文明发展就是围绕着材料的获得、生产和应用实现的。新材料的出现和广泛使用可代表人类的文明程度。人们把人类历史分为石器时代、青铜器时代和铁器时代。在群居洞穴的猿人旧石器时代,通过简单加工获得石器帮助人类狩猎护身和生存,人类开始使用第一种材料——石头;随着对石器加工制作水平的提高,出现了原始手工业如制陶和纺织,人们称之为新石器时代;青铜时代大约源于距今4000~5000年前,青铜是铜锡等元素组成的合金,与纯铜相比,青铜熔点低,硬度高,比石器易制作且耐用,青铜器大大促进了农业和手工业的出现;铁器时代则被认为是始于2000多年前,春秋战国时代,由铁制作的农具、手工工具及各种兵器,得以广泛应用,大大促进了当时社会的发展。钢铁、水泥等材料的出现和广泛应用,人类社会开始从农业和手工业社会进入了工业社会。20世纪半导体硅的出现和广泛应用,则把人类由工业社会推向信息和知识经济社会。

材料的获得、生产和应用始终依赖于环境又作用于环境,尤其是近现代的人口猛增,材料发展对环境产生的副作用已明显大于环境的承受能力,环境问题日益严重。《2002年生命地球》报告指出,人类目前对地球资源的掠夺性使用,已超过了地球承受能力的20%。这

个数字每年还在不断增加。以人类生产生活常用的纸张、玻璃、钢铁和塑料管为例，计算它们的能耗如下（单位 tec/t ，指每生产 1t 产品以标准煤计算能耗）：纸张 1.2、玻璃 0.046、钢铁 1.52、聚氯乙烯（PVC）塑料水管 1.67、高性能耐温交联聚乙烯（PE-X）塑料水管 2.97。除了能耗，钢铁冶金生产排放废气、废水占工业排放量的 $13\%\sim 14\%$ ，因此，有色金属行业、水泥行业、造纸业等都是污染物的排放大户。

因此，材料在推动人类物质文明发展的同时，不仅消耗了大量的资源和能源，并在生产、使用和废弃过程中排放了大量的废气、废水和工业废弃物，影响了人类的生存环境。统计表明，材料产业不仅是矿产资源的消耗者，也是能源的主要消耗者和污染环境的主要责任者。例如，20 世纪 80 年代后期，美国产生了 120 亿吨固体废物，其中有害物质达 7500 万吨，而且 95% 来自于材料生产。

基于上述形势，人们出于材料的资源及其对环境的作用，在 20 世纪 90 年代初，国际材料界出现了一个新的研究领域——环境材料（environment conscious materials），提出在研究与开发材料的过程中，既要追求良好的使用性能，又要深刻认识到自然资源的有限性和尽可能降低废弃物排放量的重要性，并在材料的提取、制备、使用直到废弃与再生的整个过程中尽可能减少对环境的影响。所谓环境材料是指具有良好使用性能和最佳环境协调性的一类材料，它对环境 and 能源消耗小，对生态和环境污染小，再生利用率高或可降解循环利用，而且在制造、使用、废弃直至再生利用的整个寿命周期中，都与环境有很好的协调共存性。

从人类文明发展的三个物质要素——环境、资源和材料的现状可见，人类在利用先进的科学技术和自然资源创造大量的物质财富的同时，物质文明与地球有限资源之间的矛盾日益尖锐、人类文明发展与环境问题不断突出，资源与环境问题已经逐渐制约文明的发展。因此，我们在获得文明发展不可或缺的材料同时，要兼顾资源与环境问题，这才符合人类发展的长远利益。材料是人类文明维持与发展的最基本物质元素，要实现人类的可持续发展，必须实施材料的可持续发展战略。

木材、秸秆、竹材、淀粉、树皮、纤维素、木质素、蛋白质、甲壳素等生物质基高分子材料是由植物的光合作用、动物和微生物对自然资源的友好耗用形成的，它们的形成过程不仅向人类提供了所需的各种材料，而且不消耗石油、天然气等化石资源，对环境的副作用小，通过植物的生长还能够消耗大量二氧化碳、由矿石燃料燃烧及其他材料加工的副产物，实现环境净化。而且生物质基高分子材料具有资源丰富、可再生等特点，废弃后容易被自然界微生物降解为水、二氧化碳和其他小分子，产物又进入自然界循环，符合环境友好材料的要求。而合成高分子材料的获得依赖于石油、煤炭等储量有限的化石资源。从石油和煤炭离开地表，它对其他资源的消耗和环境的副作用就已经开始了：石油和煤炭的开采、加工到最终转变成可用高分子材料的过程中，不仅需要消耗大量的能源，还产生大量的环境污染物，诸如粉尘、废气、废液、废物（包括废弃高分子材料本身），我国的原油开采加工过程的能耗（包括能耗和损耗）约为原油能值的 10% 。

因此，生物质资源是未来替代石油和煤炭等化石资源、并支撑人类可持续发展的一种重要材料资源。虽然世界每年约产出 170 亿吨干生物量，但可利用量仅为 1300 万吨，不足总量的 1% 。由于石油、煤炭等储量有限的化石资源不断消耗，其供需矛盾也日趋紧张，以及日益增强的全球环境保护法规压力，为生物质基高分子材料的发展和利用开创了一个良好的机遇。由于木材、秸秆、竹材、淀粉、树皮、纤维素、木质素、蛋白质、甲壳素等生物质基高分子材料含有羟基、氨基、醚键等功能基，通过化学、物理、机械等方法可创生出满足不同用途的新材料，也可通过化学降解、物理分离、生物降解等技术将它们转化成为能源或者制备高分子新材料的原料。加之这些生物质基高分子材料及其衍生物具有较好的生物降解

性,符合人类可持续发展战略。许多国家的政府都积极资助和鼓励进行生物质基高分子材料资源的利用研究与开发,美国能源部预计到2050年以植物等可再生资源为基本化学结构的材料比例要达到50%。近年来,生物质基高分子材料的研究和应用开发正在迅速发展。

1.2 生物质材料概述

1.2.1 生物质材料的定义

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。由于是动物、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。天然橡胶虽然是由三叶橡胶树等植物衍生,组成也是有机高分子(主要成分为聚异戊二烯),但是其化学成分只由碳和氢两种元素构成,加之其生物降解性较木材、纤维素等生物质材料的差,因此基于上述定义,天然橡胶不属于生物质材料。常见的生物质材料有木材、秸秆、竹材、淀粉、树皮、纤维素、木质素、半纤维素、蛋白质、甲壳素等。

目前,许多文献和教科书存在多个与生物质材料相关或者相近的概念,主要有生物体材料、生物材料、天然高分子材料、生态材料、生物基材料等。下面将从这些名词的内涵、应用阐述它们的差别与关联。

生物体材料(biological material)。一般是指在生物体中合成的、具体组成某种组织细胞的成分,诸如纤维蛋白、胶原蛋白、磷脂、糖蛋白等,通常指蛋白质、核酸、脂类(脂质)和多糖四大类,有时也称作生物大分子或者生物高分子(biomacromolecule)。基于生物体材料与生物质材料的定义可见,二者最为接近;但是生物体材料偏向于强调具体组成某种组织细胞的成分,那么木材、秸秆等由纤维素、半纤维素、木质素等生物质材料组成的复合体就不能归分到生物体材料中,而木材、秸秆等却无可争议的是生物质材料,因此生物体材料或者生物大分子是一类特殊的生物质材料。

生物材料(biomaterial)。一般是指与医学诊断、治疗有关的一类功能性材料,主要用于制备人工器官或医疗器械以代替或者修复人体受损的组织器官,有时也称为生物医学材料(biomedical material)。广义上讲,生物材料包括生物体材料和生物医学材料。生物材料可以是生物质材料,例如用于制备人工肾的由铜氨法再生的纤维素和醋酸盐纤维素、制备人工血浆用的羟乙基淀粉等;生物材料也可以是金属材料、合成高分子材料或无机材料等,例如制备颅骨和关节的钛合金、钛金属、不锈钢、磷酸三钙、羟基磷灰石以及人工晶体用聚甲基丙烯酸甲酯、硅树脂等。因此,生物材料和生物质材料是交叉的。

天然高分子材料(nature material)。指由自然界产生的非人工合成的高分子材料,它相对于合成高分子材料提出。它包括生物基材料以及石墨、石棉、云母、辉石等天然无机高分子。

生态材料(ecomaterial)。指同时具有满意使用性能和优良环境协调性的材料。所谓的环境协调性指资源和能源消耗少、环境污染小和循环再利用率高。生态材料的概念是20世纪80年代基于能源、资源和环境污染等压力,人们强调材料与环境 and 可持续发展关系的背景下提出的。它通过研究材料整个生命周期的行为,强调材料对环境的影响。因此它可以包括所有材料,例如木材等生物质材料、金属材料、合成高分子材料、复合材料、陶瓷等,只

要通过生态设计能够实现与环境协调的材料，都是生态材料。

生物基材料 (bio-based material)。按照 ASTM (美国试验与材料协会) 的定义，是指一种有机材料，其中碳是经过生物体的作用后可再利用的资源。生物基材料强调经过生物体的作用后含碳可再利用的有机材料而不注重生物降解性和可再生性，因此，涵盖了生物蜡、天然橡胶等不易生物降解的有机材料。在内涵上，生物基材料包含生物质材料，在上面提及的几个与生物质材料相关或者相近的概念，它与生物质材料最为接近。

基于上述分析，可将材料、生物质材料、生物体材料、生物材料、天然高分子材料、生态材料、生物基材料的含属关系用图 1-1 表示。

1.2.2 生物质材料的分类

生物质材料的种类繁多，目前尚未有任何文献或者著作对生物质材料进行分类。而对于材料的任何分类方法都是人为的，分类的目的是为了对比、了解和认知生物质材料。

(1) 按照其来源分类

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

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。与合成高分子材料分类类似：前者表示生物质材料由一种化学结构组成 (类似均聚高分子材料)，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，如图 1-2 所示；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 (图 1-3)，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性高分子。

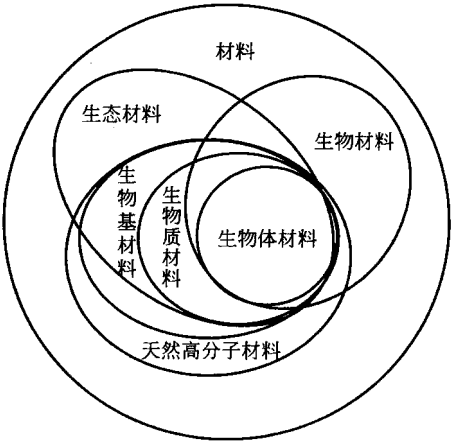


图 1-1 各种与生物质材料相关或者相近材料的含属关系示意
注：图中每个圈代表一类材料，圈大小不代表材料份额比例

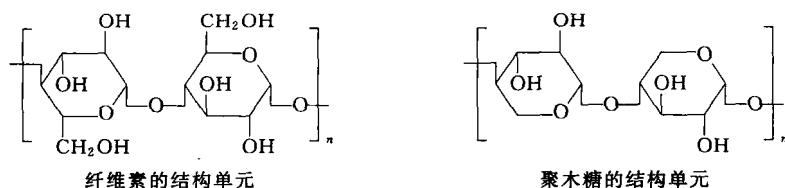


图 1-2 纤维素与聚木糖的结构单元

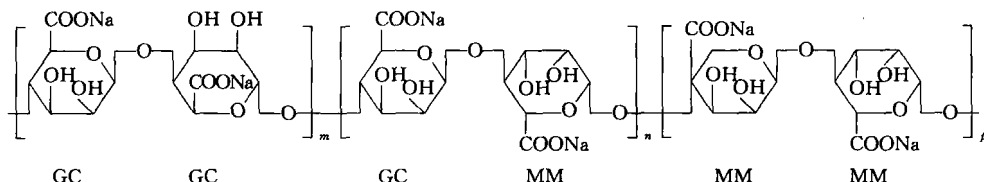


图 1-3 海藻酸钠的组成结构单元

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而组成不同的分子，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。

生物质材料 { 均质生物质材料 { 均聚型生物质材料：纤维素、木聚糖、淀粉、甲壳素、壳聚糖等
共聚型生物质材料：半纤维素、海藻酸钠、黄胶原、魔芋葡甘聚糖等
复合生物质材料：木材、作物秸秆、树皮、皮、毛等

(3) 按照所含的化学结构单元分类

可分为多糖类、蛋白质类、核酸、脂类（脂质）、酚类、聚羧基烷酸酯、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（脂质）。指分子的结构单元含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（分子质量 750~1500u），但上千个脂类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羧基烷酸酯，也称聚羧基脂肪酸酯（polyhydroxyalkanoate, PHA），现在报道的聚羧基脂肪酸酯有聚 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成生的直链多糖聚合物)与非胶原蛋白通过共价键结合而得,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。

1.2.3 生物质材料的一般特性特征

主要的生物质材料通常具有如下特性特征。

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,含钠元素的通常就是海藻酸钠。

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,有木材、竹材、秸秆、藤类等几大类,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的 600~800 倍,然而我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,都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氨基、酯基或醚键的脂肪族,都容易被微生物降解。由于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,因此生物质材料易于被生物降解。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材料或者微生物基生物材料。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,产物再次进入为原料,绝大部分生物质材料通过燃烧或者在自然环境中被微生物完全降解为水、二氧化碳和其他小分子,产物又进入自然界循环。因此,生物质材料是资源丰富、可再生的材料,通过自然界碳循环可以实现永续利用,是未来支撑人类的可持续发展重要材料资源。

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与利用的重要依据。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(含酚羟基)和烷基。对于含多糖类生物质材料、木质素和核酸等,还富含醚键;对于蛋白质类生物质材料、聚氨基酸和核酸等富含酰氨基、氨基或者羧基;对于脂类生物质材料和核酸含有丰富的酯基;对于酚类和部分蛋白质类生物质材料还含有丰富的苯环。针对生物质材料所含的