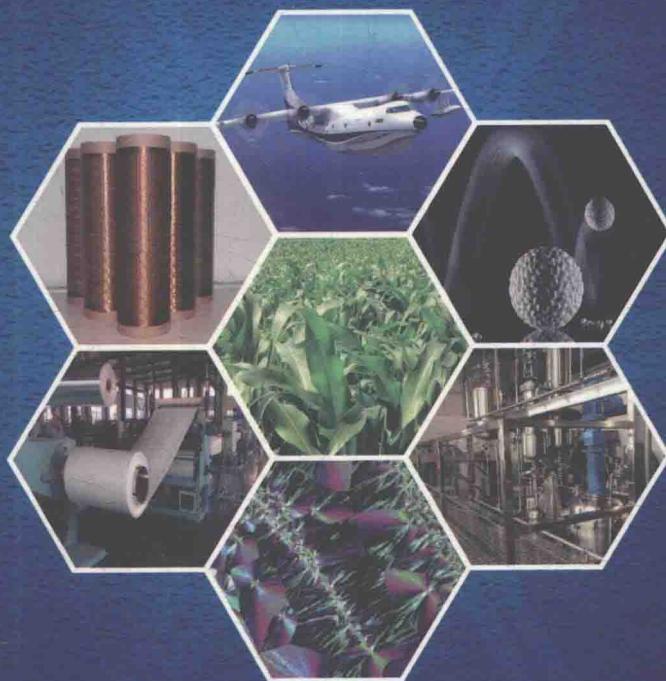




生物基高分子材料

朱 锦 刘小青 主编



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版
中国科学院宁波工业技术研究院(筹)科技协同创新丛书

生物基高分子材料

朱 锦 刘小青 主编



科学出版社
北京

内 容 简 介

本书系统阐述了生物基高分子材料的发展意义、现状、面临的问题以及未来的发展思路,主要内容包括新型生物基芳香高分子、生物基热固性高分子、生物基塑料及弹性体、生物基化学纤维、生物基涂料、生物基高分子助剂,以及木质素基碳纤维等材料的结构、性能和最新研究进展;书中贯通了当前重要生物基单体的合成、聚合、加工与成型应用整个技术链条,向读者全方位展示了生物基高分子材料未来发展的重要性和前景。

本书涉及的生物基高分子材料类型多、应用广,适合高分子材料与技术领域的研究人员、工程师及相关专业人员阅读,也可作为高等院校相关专业师生教学和自学的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

生物基高分子材料/朱锦,刘小青主编. —北京:科学出版社,2018.7

(中国科学院宁波工业技术研究院(筹)科技协同创新丛书)

ISBN 978-7-03-058232-4

I. ①生… II. ①朱… ②刘… III. ①生物材料—高分子材料 IV.
①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 143260 号

责任编辑:裴 育 纪四稳 / 责任校对:张小霞

责任印制:师艳茹 / 封面设计:蓝 正

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2018 年 7 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2018 年 7 月第一次印刷 印张: 22 1/4

字数: 428 000

定价: 150.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

中国科学院宁波工业技术研究院(筹)

科技协同创新丛书

主 编：崔 平

执行主编：何天白

编 委：朱 锦 杨桂林 陈 亮

《生物基高分子材料》编委会

主 编：朱 锦 刘小青

副 主 编：刘 斐 王静刚 马松琪 张若愚

 陈 鹏 边树昌 余海斌 顾 林

 冯建湘 杨 勇 那海宁 欧阳琴

 应华根

序 言

自 20 世纪 30 年代 H. Staudinger 建立高分子线链学说以来,高分子科学和高分子材料得到快速发展。目前,高分子材料作为三大主体材料(金属材料、高分子材料、无机非金属材料)之一,已经广泛应用于航空航天、工程建筑、交通运输、农业、电气电子、包装等国民经济各个领域和人们的日常生活之中,具有不可替代的重要作用。据不完全统计,2014 年全世界高分子材料的年产量和使用量已经超过 3 亿吨。由于目前高分子材料几乎全部来源于石化资源,它在支撑社会经济高速发展和满足人们生活需求的同时,也给我们赖以生存的环境带来了严重的影响。如何实现高分子材料的可持续和低碳发展,是当前高分子科学界和产业界面临的挑战之一。

生物基高分子一般是指以淀粉、纤维素、木质素、蛋白质、植物油等生物可再生资源为原料,通过生物发酵或化学合成制备得到的一类合成高分子,注重原料的生物来源性和可再生性,具有保护环境和节约资源的双重功效。在资源日益短缺和环境污染愈发严重的今天,生物基高分子材料的发展已经得到社会各界的广泛重视和支持。美国、日本、欧盟等发达国家和地区早已分别通过《生物质研发法案》、《生物技术战略大纲》、税收补贴等方式推动生物基材料的快速发展。巴斯夫、陶氏、帝斯曼、杜邦、伊士曼等行业巨头也已将其作为优先发展产品进行研发和推广。据估计,生物基高分子材料的市场份额在未来 5~10 年内将从目前的不足 2% 上升到 20% 以上,可望达到 6000 万吨/年以上。我国在《“十三五”国家战略性新兴产业发展规划》、《“十三五”材料领域科技创新专项规划》、《“十三五”生物产业发展规划》等国家科技战略性规划中明确指出要重点发展生物基材料。到 2025 年,我国生物基产品在全部化学品产量中的比例要达到 25%,与传统路线相比,能量消耗和污染物排放要降低 30%。生物基材料产业将成为绿色与低碳经济增长的亮点,为我国经济社会可持续发展做出实质性贡献。

《生物基高分子材料》一书结合国内外生物基高分子材料的发展趋势,重点介绍了中国科学院宁波材料技术与工程研究所在生物基高分子材料领域的最新研究成果,内容涵盖新型生物基热塑性高分子、生物基热固性高分子、生物基助剂和涂料等各个方向。鉴于中国科学院宁波材料技术与工程研究所在生物基高分子材料领域的研究积累和成果,该书在一定程度上反映了近年来国内生物基高分子材料

的研究状况。相信该书的出版一定会赢得行业内读者的喜爱，并对我国生物基高分子材料的发展起到重要的推动作用。

薛群基

中国工程院院士

2017年9月

前　　言

21世纪以来,以可再生资源为原料制备的生物基高分子材料应运而生。中国科学院宁波工业技术研究院(筹)/中国科学院宁波材料技术与工程研究所在国内较早开展生物基高分子材料方面的研究,十余年来,在以聚乳酸和淀粉基塑料为代表的传统生物基高分子材料研究领域取得了许多成果,并发现了生物基高分子材料未来大规模应用的三大瓶颈:第一,现有生物基高分子材料的原材料局限于淀粉、蔗糖、植物油等“与人争粮”的生物质资源上,不利于生物基高分子材料的长期发展;第二,现有生物基高分子材料的单体如乳酸和丁二酸等,主要采用生物发酵转化法获得,生产效率相对较低,成本较高;第三,现有生物基高分子材料普遍为脂肪链结构,缺乏刚性芳香结构,导致其耐热性能和力学性能偏低,只能作为通用塑料使用,无法满足需求量大、使用条件苛刻的工程塑料领域的应用要求,应用领域受到极大限制。这三方面的问题从原料、制备方法和应用出口上限制了现有生物基高分子材料技术的进一步发展。因此,发展下一代高性能、低成本生物基高分子材料与技术,解决这三个难题,是全世界生物基高分子材料领域科研工作者面临的共同挑战。

中国科学院宁波材料技术与工程研究所针对上述问题提出了发展下一代高性能、低成本生物基高分子材料的方法。以纤维素的高效转化利用保障原料来源,以高效化学催化保证高产率和高转化率,以生物基刚性芳香单体2,5-呋喃二甲酸为核心单体构建高性能生物基高分子材料。通过近年来的研究,在这几个方面都取得了一定的进展。为总结中国科学院宁波材料技术与工程研究所在生物基高分子材料领域的工作,推动我国生物基高分子材料的进一步发展,作者组织撰写了本书。

全书共10章,其中第1章绪论和第10章展望由朱锦撰写,第2章新型生物基热塑性树脂PEF由王静刚和刘小青撰写,第3章生物基热固性树脂及其性能研究由马松琪和刘小青撰写,第4章生物基塑料及弹性体由张若愚和杨勇撰写,第5章生物基化学纤维由陈鹏和江苏盛虹集团边树昌撰写,第6章生物基涂料由顾林和余海斌撰写,第7章生物基高分子助剂由冯建湘和杨勇撰写,第8章纤维素的转化与应用由那海宁撰写,第9章木质素基碳纤维由欧阳琴撰写。全书由刘斐和刘小青统稿,应华根参与全书编辑,张小琴、王魁和江艳华参与部分章节编辑。

感谢各级各类人才政策的支持,如中共中央组织部“千人计划”,中国科学院“百人计划”、“青年创新促进会”,浙江省“千人计划”、“151”人才工程,宁波市

“3315”人才计划等。

感谢各级各类科研计划的支持,如国家自然科学基金面上项目和青年科学基金项目;中国科学院科技服务网络项目和重点部署项目;浙江省杰出青年科学基金项目、自然科学基金一般项目和青年科学基金项目;宁波市科技创新团队计划、重大科技专项和国际合作项目等。同时,也感谢浙江省生物基高分子材料技术与应用重点实验室的支持。

感谢国家科学技术学术著作出版基金的资助。

目前,有关生物基单体及生物基高分子材料的专著已有出版,特别是欧阳平凯院士等编写的《生物基高分子材料》、张俐娜院士主编的《天然高分子科学与材料》、张立群教授编写的《天然橡胶及生物基弹性体》,都对生物基材料作了很好的介绍和论述。本书的内容和侧重点与上述专著有所不同。虽然作者已尽最大努力,但是限于水平和经验,书中难免存在疏漏或不足之处,敬请读者不吝赐教。

目 录

序言

前言

第1章 绪论	1
参考文献	4
第2章 新型生物基热塑性树脂PEF	5
2.1 引言	5
2.2 FDCA单体制备技术进展	5
2.3 聚合技术研究进展	6
2.3.1 PEF合成、性能及应用	6
2.3.2 PEFT共聚酯的合成、性能及应用	13
2.3.3 PECF共聚酯的合成、性能及应用	19
2.3.4 PETF共聚酯的合成、性能及应用	26
2.4 本章小结	32
参考文献	33
第3章 生物基热固性树脂及其性能研究	35
3.1 引言	35
3.2 基于松香酸的环氧树脂及固化剂	36
3.2.1 基于松香酸的环氧树脂固化剂	36
3.2.2 基于松香酸的环氧树脂	39
3.2.3 基于松香酸的环氧树脂及固化剂的应用示范	41
3.3 基于衣康酸的环氧树脂	43
3.3.1 基于衣康酸的二官能团环氧树脂	43
3.3.2 基于衣康酸的三官能团环氧树脂	47
3.4 含呋喃环的环氧树脂	50
3.4.1 2,5-呋喃二甲酸二缩水甘油酯	50
3.4.2 呋喃类自增韧环氧树脂	53
3.5 基于植物油的不饱和聚酯	55
3.5.1 刚性生物基活性单体改性的植物油基不饱和聚酯	55
3.5.2 衣康酸基不饱和聚酯改性的植物油基不饱和聚酯	62

3.6 本章小结	65
参考文献	66
第4章 生物基塑料及弹性体	68
4.1 引言	68
4.2 聚乳酸的高性能化	68
4.2.1 聚乳酸的耐热改性	69
4.2.2 聚乳酸的增韧改性	74
4.3 聚乳酸的低成本化	80
4.3.1 淀粉填充聚乳酸	81
4.3.2 天然纤维填充聚乳酸	84
4.3.3 纤维素填充聚乳酸	86
4.3.4 低成本化聚乳酸的应用	89
4.4 生物基聚氨酯弹性体	89
4.4.1 生物基聚酯型聚氨酯弹性体	90
4.4.2 生物基扩链剂型聚氨酯弹性体	96
4.4.3 仿生型聚氨酯弹性体	102
4.5 本章小结	108
参考文献	109
第5章 生物基化学纤维	114
5.1 引言	114
5.2 我国生物基合成纤维的主要品种及其发展现状	115
5.2.1 主要品种	115
5.2.2 发展现状	117
5.3 生物基 PTT 纤维	119
5.3.1 简介	119
5.3.2 生物发酵法制备 PDO 原料	121
5.3.3 生物基 PTT 聚合物及其纤维的主要性能	124
5.3.4 生物基 PTT 聚酯合成与生产	138
5.3.5 生物基 PTT 纤维的生产与品种开发	151
5.3.6 改性 PTT 聚酯合成技术	159
5.4 禾素——生物基合成纤维的改性与应用示例	164
5.4.1 简介	164
5.4.2 制备与工艺优化	165
5.4.3 结构、性能与应用前景	168

5.5 本章小结	178
参考文献.....	179
第6章 生物基涂料.....	181
6.1 引言	181
6.2 醇酸树脂及涂料	181
6.2.1 醇酸树脂发展历史	181
6.2.2 醇酸树脂的制备及改性	182
6.2.3 水性及高固体分醇酸树脂	184
6.3 植物油多元醇树脂及聚氨酯涂料	186
6.3.1 植物油多元醇树脂的制备方法	187
6.3.2 植物油多元醇树脂在涂料中的应用	191
6.4 聚乳酸多元醇树脂及聚氨酯涂料	193
6.4.1 聚乳酸多元醇树脂的制备方法	193
6.4.2 聚乳酸聚氨酯涂料	197
6.5 官能化改性木质素树脂及涂料	198
6.5.1 木质素树脂的官能化改性	199
6.5.2 官能化改性木质素树脂在涂料中的应用	202
6.6 生物基光固化树脂与涂料	203
6.6.1 生物基光固化树脂的制备	203
6.6.2 生物基光固化涂料性能	209
6.7 本章小结	211
参考文献.....	211
第7章 生物基高分子助剂.....	216
7.1 引言	216
7.2 生物基阻燃剂	216
7.2.1 基于环糊精的阻燃剂	218
7.2.2 壳聚糖基阻燃剂	223
7.2.3 基于衣康酸的阻燃剂	223
7.2.4 基于淀粉的阻燃剂	225
7.2.5 纤维素基阻燃剂	227
7.2.6 基于DNA的阻燃剂	227
7.2.7 基于核苷酸的阻燃剂	228
7.2.8 其他生物基阻燃剂	232
7.3 生物基增塑剂	232
7.3.1 植物油基增塑剂	233

7.3.2 糖基增塑剂	238
7.3.3 柠檬酸基增塑剂	242
7.3.4 生物基增塑剂的设计	244
7.4 本章小结	245
参考文献	246
第8章 纤维素的转化与应用	251
8.1 引言	251
8.2 纤维素水解	252
8.2.1 纤维素水解技术现状	252
8.2.2 纤维素的“两步法”催化水解	260
8.3 纤维素静电纺丝	276
8.3.1 纤维素超细纤维	277
8.3.2 纤维素溶解技术	277
8.3.3 纤维素的电纺	279
8.4 纤维素膜	284
8.4.1 纤维素膜技术概述	285
8.4.2 纤维素的溶液成膜与性能	291
8.4.3 纤维素复合膜	293
8.5 本章小结	301
参考文献	301
第9章 木质素基碳纤维	305
9.1 引言	305
9.2 木质素的结构与种类	307
9.2.1 硫酸盐木质素	310
9.2.2 木质素磺酸盐	311
9.2.3 碱木质素	311
9.2.4 有机溶剂木质素	311
9.3 木质素基碳纤维研究进展	312
9.3.1 熔融纺丝	313
9.3.2 熔喷纺丝	315
9.3.3 干法纺丝	317
9.3.4 湿法纺丝	318
9.4 木质素-丙烯腈共聚物及其原丝制备与表征	320
9.4.1 木质素-丙烯腈共聚物制备	320
9.4.2 木质素-丙烯腈共聚物表征	321

9.4.3 木质素-丙烯腈共聚物原丝制备	325
9.5 木质素-丙烯腈共聚物基碳纤维结构与性能	327
9.5.1 木质素-丙烯腈共聚物原丝形貌	327
9.5.2 木质素-丙烯腈共聚物基碳纤维形貌	329
9.5.3 木质素-丙烯腈共聚物基碳纤维微观结构	330
9.5.4 木质素-丙烯腈共聚物基碳纤维力学性能	333
9.6 本章小结	335
参考文献	335
第 10 章 展望	340

第1章 绪 论

高分子材料发展到今天已经成为推动人类社会发展必需的基础材料之一,广泛渗透于人们生活的各个方面,成为人们现代生活不可缺少的材料。但是,目前使用的高分子材料几乎全部来源于石化资源,有时也称为石化高分子材料。随着人们对环境保护和可持续发展的重视,高分子材料的发展将面临前所未有的挑战。石化高分子材料主要存在两方面的挑战:一方面是大量高分子材料的使用对环境的危害,尤其在一次性、短寿命、不易回收的包装材料上的大量使用造成“白色污染”,给人们赖以生存的水和土壤等带来了危害;另一方面是大量石化资源的使用致使大气中二氧化碳浓度急剧提升。美国加利福尼亚大学圣地亚哥分校 Scripps 海洋研究所长期对大气中的二氧化碳浓度跟踪结果显示,大气中的二氧化碳体积分数已经从 1840 年的 0.0275% 上升到 2017 年的 0.041%, 提高了近 1 倍, 尤其是近三十年来加速上升的趋势非常明显^[1]。石化资源是一种不可再生的资源, 随着大规模的使用, 其终有一天会枯竭。人类要想在地球上生存, 就不能完全依赖这种不可再生资源。“石油危机”不是等到没有石油了才有危机, 而是在石油开采量因储存量不足而带来产量下降的那一刻危机就真正来临。也就是说, “石油危机”的发生有可能比人们想象的还要早。像我国这样一个对石油进口依存度超过 60% 的国家, 石油供应链出现任何问题都会给国家带来重大影响。因此, 发展非石化路线的高分子材料, 以降低高分子材料对石化资源的依赖度, 实现高分子材料的可持续发展, 是每一位高分子科研工作者应该努力的方向之一。

那么, 到底需要选择哪一类资源作为高分子材料的原材料呢? 人类社会从原始社会到现代社会, 生产原材料经历了农耕时代和石化时代。人们获得生产资料的方式由农牧业为主逐渐过渡到以石化资源为主。实际上, 地球上所有可再生资源都来源于空气、阳光、水和土壤。石化资源也是这些可再生资源经过亿万年的转化形成的, 被人类发现并被利用。因此, 要解决高分子材料可持续发展的问题, 就应该把目光放到这些可再生资源上来。也就是说, 获得生产原材料的时代是从农耕时代到石化时代, 再回归到现代农业时代。从发展的角度看是螺旋式发展、符合发展规律。从物质结构的原理上看是可行的。可再生资源完全满足石化资源提供的高分子材料需要的基本元素如碳、氢、氧、氮等。这些生物可再生资源就是地球上动物、植物、微生物生长合成的生物质材料。生物质材料主要包括纤维素、木质素、蛋白质、淀粉、甲壳素、植物油、动物脂肪等任何动物、植物和微生物体内存在的物质。每年地球上生产超过万亿吨的生物质材料, 完全可以满足高分子需要的原

材料总量。利用这些生物质资源直接或间接获得高分子需要的树脂和助剂的路线是实现高分子材料可持续发展的有效途径之一。

生物基高分子材料在概念上还存在一些混淆^[2], 这里有必要梳理一下。由于所有生物可再生材料中的碳元素都含有碳-14 放射性元素, 而石化资源里的碳元素因时间久远而没有碳-14 了, 所以碳-14 被称为生物碳(bio-carbon), 可以通过实验检测出来。因此, 含有碳-14 的高分子统称生物基高分子(bio-based polymers)。由于生物基高分子都是由生物可再生资源获得的, 所以生物基高分子有时也被称为生物来源高分子(bio-derived polymers)。根据生物碳含量的多少, 生物基高分子可分为部分生物基高分子和全生物基高分子。生物质高分子(biomass polymers), 也就是人们常说的天然高分子(natural polymers)也属于生物基高分子的范畴; 而由生物可再生资源经过化学或生物转化成单体, 再聚合得到的高分子可以被称为生物基合成高分子(bio-based synthetic polymers), 通常所说的生物基高分子多指生物基合成高分子。生物基高分子与生物降解高分子(biodegradable polymers)是完全不同的概念。生物降解高分子是指在微生物作用下或在堆肥条件下可降解的高分子。生物基高分子强调的是其生物可再生来源性, 它既可以是生物可降解的高分子如聚乳酸(PLA), 也可以是生物不可降解的高分子如生物基聚乙烯。生物降解高分子强调的是其生物可降解性, 它既可以是生物基高分子如 PLA 和聚羟基脂肪酸(PHA), 也可以是石油基高分子如聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和聚对苯二甲酸丁二酯-己二酸丁二酯(PBAT)。以生物基高分子为基体的塑料是生物基塑料(bio-based plastics)。生物塑料(bioplastics)是生物基塑料和生物降解塑料的总称。生物基材料和生物材料(biomaterials)也是完全不同的概念。生物材料是指用于人体或动物体内组织和器官的诊断、修复或增进其功能的一类材料, 可以包括有机材料、无机材料、金属材料等。

由于生物基高分子来源范围广、获得手段灵活、性能多样, 所以生物基高分子有可能大量替代石油基高分子(petroleum-based polymers)。目前可以获得的生物基高分子品种如图 1-1 所示。从图中可以看出, 几乎所有的石油基高分子都可以从生物可再生资源获得。生物基高分子已经成为当代高分子学界和企业最为关注的方向之一。美国、日本、欧盟等发达国家和地区早已分别通过《生物质研发法案》、《生物技术战略大纲》、税收补贴等方式来推动生物基高分子的快速发展。巴斯夫、陶氏、帝斯曼、杜邦等公司也已将其作为优先研发产品。我国在“十三五”国家战略性新兴产业发展规划》和《中国制造 2025》中也明确把生物基材料作为战略性新兴产业来发展。中国科学院科技服务网络计划(简称 STS 计划)也及时布局了“生物基合成材料产业链建设和示范”项目。随着国家对生态文明建设的重视, 生物基高分子材料因其环保和可持续性特点将会越来越被重视。

生物基高分子材料产业正处于实验室研发阶段迈向工业化生产和规模应用阶

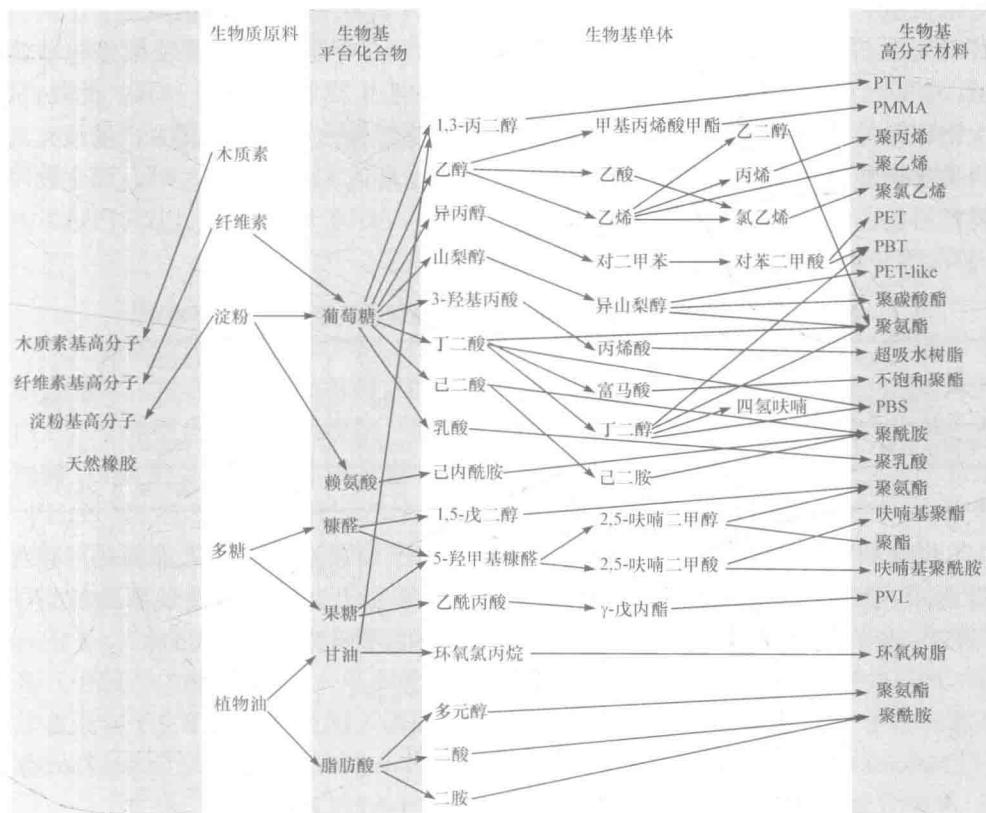


图 1-1 从生物质原料到生物基高分子材料

段，逐渐成为工业化大宗材料之一。但是，在微生物合成菌种、原材料研发、产品成型加工技术及装备、规模化应用示范等方面仍需不断进步。近几年，生物基高分子材料产业发展迅猛，关键技术不断突破，产品种类速增，产品经济性增强，正在成为产业投资的热点，显示了强劲的发展势头，有数十条年产量在万吨以上的生产线已经建成或正在建设中。从短期看，一些具有功能性的应用品种发展较快。例如，生物降解塑料由于具备了生物可降解性而符合国内外“禁塑令”的要求，即使成本高也有较大的市场空间。从长远看，除了具有生物可降解性的生物基塑料发展外，一些生物基尼龙、生物基聚乙烯、生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、生物基聚呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)等非生物降解生物基塑料会有更大的发展空间。

根据欧洲生物塑料协会的最新统计^[3]，2016 年全球生物塑料的总产量为 415.6 万吨，预计到 2021 年，将达到 611.1 万吨(表 1-1)。其中，生物降解塑料将从 2016 年的 96.4 万吨增加到 2021 年的 126 万吨；而生物基塑料将从 2016 年的 319.2 万吨快速增加到 485.1 万吨。在生物塑料的全球产量分布方面，亚洲是全

球最大的产地,2016年产量占全球的43.4%;其次是欧洲和北美洲,分别占27.1%和23.4%。而在生物塑料的市场方面,2016年最大的消费领域是包装领域,占39%;其次是消费品、汽车和建筑行业,分别占22%、14%和13%。此外,从生物塑料的品种方面看,2016年不可降解生物基塑料占76.9%,其中产量最大的两类生物塑料是生物基聚氨酯和PET,分别占比高达41.2%和22.8%;而生物降解塑料仅占23.1%,产量最大的是淀粉基塑料,占10.3%;PLA、PBS、PBAT和PHA等分别仅占5.1%、2.8%、2.5%和1.6%。

表 1-1 2015~2021 年全球生物基塑料市场现状及预测(单位:万吨)^[3]

年份	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
生物降解塑料	95.7	96.4	97.5	109	109	126	126
生物基塑料(不可降解)	299.5	319.2	341.7	363.8	377.5	469.4	485.1
生物塑料	395.2	415.6	439.2	472.8	486.5	595.4	611.1

随着科技的进步和社会的发展,生物基高分子材料必将成为未来的热门新材料之一。伴随着生物基高分子材料性能的进一步提升和生产制造成本的持续下降,这一新材料必将成为现有石油基高分子材料的重要补充和替代品。

参 考 文 献

- [1] National Oceanic and Atmospheric Administration. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/index.html> [2017-9-18].
- [2] 刘小青,朱锦.有关“环境友好塑料”几个概念的澄清.高分子通报,2011,6:100-102.
- [3] European Bioplastics. Bioplastics Market Data. <http://www.european-bioplastics.org/market> [2017-9-18].