



Environmentally Friendly Materials Based on Biomass

基于生物质的 环境友好材料

张俐娜 陈国强 蔡杰 周金平 等编著



化学工业出版社



Environmentally Friendly Materials Based on Biomass

基于生物质的 环境友好材料

张俐娜

蔡杰 周金平 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·



本书是涉及生物质基环境友好材料的一本很好的参考书。全书采用简明的语言、丰富的数据和图表阐明了生物质结构与性能及其构建新材料的途径和应用前景。全书共分为7章,分别为:绪论,纤维素材料,淀粉材料,甲壳素、壳聚糖材料,大豆蛋白质材料,微生物聚羟基脂肪酸酯材料,聚乳酸材料。各章都列举了大量的最新研究成果作为示例,帮助读者理解、记忆和正确运用所学知识。

本书可供环境工程与科学、高分子化学与物理、材料科学、农业化学等相关专业研究生学习使用,也可作为相关工程技术人员的学习参考书。

图书在版编目(CIP)数据

基于生物质的环境友好材料/张俐娜等编著. —北京:
化学工业出版社, 2011. 4
ISBN 978-7-122-10563-9

I. 基… II. 张… III. 环境科学: 材料科学
IV. TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 024232 号

责任编辑: 陈 丽 袁海燕

文字编辑: 杨欣欣

责任校对: 郑 捷

装帧设计: 史利平

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: 北京云浩印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

850mm×1168mm 1/32 印张 11 字数 265 千字

2011 年 6 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

序

我国经济在过去几十年已取得突飞猛进的增长，与此同时我们也付出了环境的代价。固体废弃物没有得到合理处理，非降解塑料“白色污染”以及有害物质污染，使我们不得不面对环境保护和可持续发展的挑战。同时，70年后石油资源将逐渐枯竭。因此，将工业从对石油的依赖转移到依靠可再生资源，发展环境友好的化工产品和材料是应对这一挑战的重要战略。生物质是地球上取之不尽、用之不竭的可再生资源，而且又具有生物可降解性、生物相容性及安全性等特点。由生物质直接转化为高分子材料不仅原料可再生，而且产品废弃后可生物降解，因此是环境友好材料。迄今，可利用的生物质主要包括纤维素、淀粉、甲壳素、蛋白质、海藻酸盐和魔芋葡甘聚糖等，它们是地球上最丰富的可再生动、植物资源。

绿色化学是环境化学的主要研究课题之一，它包括：设计对人类健康和环境危害较少的化学品和环境友好材料；使用无毒、无害的试剂和水溶剂体系；采用可再生资源或以广泛存在的农业固体废弃物为原料，通过“绿色”途径制造新材料。为适应绿色化学的发展，要求在该领域的科技工作者对环境友好材料有足够了解和认识。为此，张俐娜教授等长期从事天然高分子研究的高校教授们共同编写了《基于生物质的环境友好材料》一书。我认为这本书采用简明的语言、丰富的数据和图表阐明了生物质结构与性能及其构建新材料的途径和应用前景。同时他们列举大量的最新研究成果作为实例，帮助读者理解、记忆和正确运用。因此，这本书是涉及生物质基环境友好材料的一本很好的参考书。

我衷心希望更多的教师、研究生、工程师、生物学家及高分子学家能加入到环境友好材料的研究、开发及应用行列中，共同推进社会的可持续发展和进步。

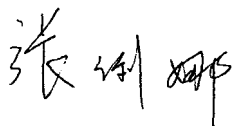


中国工程院院士
2010 年 11 月 30 日

前 言

21 世纪, 可再生的生物质资源研究与开发已成为国际前沿领域。同时, 我国的《国家中长期科学和技术发展规划纲要》(2006~2020 年) 已把农林生物质的研究与开发列为重要课题之一。众所周知, 化石资源总有一天会枯竭, 同时基于石油产品的合成高分子大量使用已对人类赖以生存的环境造成严重“白色污染”。生物质是指来源于动、植物的有机物质, 它属于可再生资源。然而, 大量生物质固体废弃物因未能有效利用而浪费或焚烧, 造成 CO_2 大量释放而污染环境。因此, 广泛应用生物质为原料直接生产高分子材料是应对石油枯竭和环境污染这一挑战的重要战略。今天, 开展基于生物质材料的基础科研和应用开发具有重要意义和应用前景。目前, 可利用的生物质主要包括纤维素、淀粉、甲壳素、蛋白质、海藻酸盐和魔芋葡甘聚糖等, 它们是地球上最丰富的可再生动、植物资源。农业固体废弃物是生物质最大来源, 利用它们制备环境友好材料符合“绿色化学”的宗旨和国家可持续发展的战略。为了适应我国环境友好材料的发展, 需要一本全面、系统介绍生物质和环境友好材料来源、结构、性能和它们应用方面的书。我们教研组对来自生物质资源的天然高分子进行了二十多年的系统研究。为此我受化学工业出版社邀请, 组织我的团队成员, 包括周金平教授、蔡杰副教授和吕昂博士以及武汉大学资环学院杜予民教师和施晓文副教授; 并且十分有幸地邀请了几位同行, 包括清华大学陈国强教授、同济大学任杰教授、华中师范大学伍强贤教授、湖北大学王念贵教授和甄光明研究员, 共同编写了本书。特别要指出, 我们很多研究生都积极、热情地参加了这项工作, 并为查阅、翻译外文资料以及打印书稿付出了艰辛劳动。同时, 我国著名生物质科学家欧阳

平凯院士热情为本书作序，在此一并表示衷心感谢。历经近两年，这本书终于问世，最后感谢化学工业出版社的帮助以及为此所做的一切。

A handwritten signature in black ink, reading '张丽娜' (Zhang Lina). The characters are stylized and fluid, with the first character '张' being the most prominent.

2010 年 11 月 30 日

目 录

第 1 章 绪论 (吕昂 张俐娜)	1
1.1 生物质	2
1.2 生物质材料研究进展	7
1.3 生物质材料应用前景	31
参考文献	33
第 2 章 纤维素材料 (蔡杰 张俐娜)	40
2.1 纤维素的化学结构和基本特性	41
2.2 纤维素溶剂及溶解	51
2.3 再生纤维素纤维及纺丝工艺	68
2.4 再生纤维素膜	79
2.5 纤维素水凝胶、气凝胶和海绵	82
2.6 纤维素纳米纤维	86
2.7 纤维素复合材料	89
2.8 纤维素衍生物	96
2.9 细菌纤维素	103
参考文献	105
第 3 章 淀粉基材料 (周金平)	120
3.1 淀粉的结构及物性	121
3.2 淀粉的改性及其应用	132
3.3 淀粉及其改性材料	144
3.4 淀粉纳米晶及其复合材料	157

参考文献	171
第 4 章 甲壳素、壳聚糖 (施晓文 杜予民)	178
4.1 甲壳素、壳聚糖的结构和生物学及物理化学性能	178
4.2 甲壳素、壳聚糖纤维及膜材料	186
4.3 甲壳素、壳聚糖改性材料	195
4.4 甲壳素、壳聚糖功能性复合材料	211
参考文献	215
第 5 章 大豆蛋白质材料 (伍强贤 王念贵)	222
5.1 小分子增塑的大豆蛋白质材料	223
5.2 合成大分子增塑的大豆蛋白质材料	230
5.3 天然大分子-大豆蛋白质材料	237
5.4 无机物增强增韧的大豆蛋白质材料	247
5.5 大豆蛋白质衍生物材料	251
参考文献	254
第 6 章 微生物聚羟基脂肪酸酯材料 (陈国强 简嘉)	261
6.1 PHA 材料简介	261
6.2 PHA 材料结构与性能	269
6.3 PHA 的微生物发酵生产	275
6.4 PHA 作为燃料和塑料的应用	281
6.5 PHA 在医用生物材料领域的应用	283
6.6 PHA 的其他应用	285
6.7 总结和展望	293
参考文献	293
第 7 章 聚乳酸材料 (任杰、甄光明)	300
7.1 聚乳酸材料简介	300

7.2 聚乳酸的制备、改性及性能	303
7.3 聚乳酸材料加工	319
7.4 聚乳酸应用	325
7.5 聚乳酸工业和前景	330
参考文献	333

第1章 绪 论

吕 昂 张俐娜

21 世纪,可再生的生物质资源研究与开发已成为国际前沿领域。同时,我国《国家中长期科学和技术发展规划纲要》(2006~2020 年)中把农林生物质的研究与开发列为重要主题之一。最近,在 239 届美国化学大会上“化学致力于全球的可持续发展”已达成共识。众所周知,基于石油产品的合成高分子不能生物降解,其大量使用已对人类赖以生存的环境造成严重的“白色污染”;同时,70 年后石油资源将逐渐枯竭,使这些合成高分子产品面临原料短缺及价格上涨的威胁。另一方面来源于动、植物的可再生物质,如纤维素、淀粉、甲壳素、蛋白质、天然橡胶及各种多糖,是地球上取之不尽、用之不竭的可再生资源。这些来自动、植物的有机物质称为生物质。它们具有多种结构及功能基团,易于化学和物理修饰,同时具有生物可降解性、生物相容性及安全性等特点。由生物质直接转化为高分子的材料不仅原料可再生,而且产品废弃后可生物降解,因此是环境友好材料。为此,世界发达国家都把眼光投向生物质资源,即天然高分子的研究与开发。它不仅有利于保护生态环境,而且能够促进农作物和新化学技术的发展以及可持续发展。绿色化学是环境化学的主要研究课题之一,它包括:设计对人类健康和环境危害较少的化学品和环境友好材料;使用无毒、无害的试剂和水溶剂体系;采用可再生资源或广泛存在的农业固体废弃物为原料,并且通过“绿

色”途径创造新物质。

1.1 生物质

地球上存在各种结构、形态和功能的天然高分子，它们是自然界赋予人类的宝贵资源和财富^[1]。今天，生物质基高分子材料科学与技术正在迅速兴起，而且对人类的生存、健康和发展将起重要作用。本节主要介绍生物质定义、分类和生物质材料研究进展。

1.1.1 生物质定义

生物质是指来源于动、植物的可再生的有机物物质。它们是生物利用大气、水、土地等，通过光合作用而产生的各种有机体，即一切有生命的可以生长的有机物质通称为生物质^[2]。通常生物质会被微生物分解成水、二氧化碳以及热能。生物质能源是目前世界上应用最广泛的可再生能源，消费总量仅次于煤炭、石油、天然气，位居第四位，它是一种可循环、可再生的能源。从化学角度上看，生物质是包含碳、氢、氧等元素的化合物，与常规的矿物能源如石油、煤等属同类（煤和石油是由生物质经长期作用转换而来），所以其特性和利用方式与矿物燃料有一定的相似性。因此，人们可以充分利用目前已经发展起来的常规能源技术开发利用生物质能源，这也是开发利用生物质的优势之一。生物质产业既能节约化石能源消耗，又可以减少环境污染，而且我国的生物质资源极其丰富，且分布广泛，开发生物质能源潜力巨大^[3]。在今后相当长的一段时期内，人类将面临经济增长和环境保护的双重压力。因而，改变资源的生产和消费方式，用现代技术开发利用包括生物质在内的可再生能源资源，对于建立可持续发展系统，促进社会经济的发展 and 生态环境的改善具有重大

意义。从环境效益上看,利用生物质可以实现二氧化碳零排放,从根本上解决能源消耗带来的温室效应问题。当前,全球环境问题日益严重,各国关心的主要问题是生物质在减少二氧化碳排放方面的作用。同时,发展速生能源作物有利于改善生态环境、不会遗留有害物质或改变自然界的生态平衡,对今后人类的长远发展和生存环境有重要意义。所以,国际上很多国家都把生物质利用技术作为一种重要的未来技术,甚至有的国家,像瑞典等欧洲国家,把生物质能作为替代核能的首要选择,生物质的研究也越来越受到广泛重视。

1.1.2 生物质分类

生物质是地球上存在最广泛的物质,它包括植物、动物和微生物。广义上的生物质包括所有的植物、微生物以及以植物、微生物为食物的动物及其生产的废弃物。其中代表性的有农作物及其废弃物、木材及其废弃物和动物粪便。狭义上,生物质主要是指农林生产过程中除粮食、果实以外的秸秆、树木等木质纤维素(简称木质素),农产品加工业下脚料,农林废弃物及畜牧业生产过程中的禽畜粪便和废弃物等物质^[2]。依据来源的不同,将适合于能源利用的生物质分为林业资源、农业资源、生活污水和工业有机废水、城市固体废弃物及畜禽粪便等五大类。现代的生物质产业,是指利用可再生的有机物质,如农作物、树木等植物及其残体、畜禽粪便等有机废弃物,通过工业加工转化,进行生物基产品、生物材料和生物能源生产的一种新兴产业。大自然每年生产 1600 多亿吨的生物质,是人类取之不尽的资源。我国目前每年有 14 亿吨的农林生物质产量、25 亿吨畜禽便及大量有机废弃物,另外还有 1 亿多公顷不宜耕农田可用于种植能源植物^[4]。美国科学院提出至 2020 年生物质化工对石油化工的取代率可以达到 50%。然而,目前只有部分生物质可以通过生态技

和经济合理的方式得到利用，除少量生物质用于农村家庭燃料或饲料外，绝大多数生物质被露天焚烧、填埋，或直接丢弃在田间地头进行生物降解。因此很有必要加强对生物质向工业产品转化和利用的开发。

1.1.3 生物质来源

生物质主要由有机高分子物质组成。地球上光合作用合成植物生物质（纤维素、淀粉等），它们被动物食用后转化为动物生物质，这两种生物质都可被微生物降解成水和二氧化碳，形成良性循环的生态体系，因此符合可持续发展观点^[5]。为了应对石油资源日益枯竭和环境污染不断加剧的危机，绿色化学及其带来的产业革命正在世界上迅速兴起。绿色化学的“12 项原则”之一是利用生物质代替石油和煤，并且所生产的产品废弃后可完全生物降解从而进入自然界循环^[5]。绿色植物利用叶绿素通过光合作用把水和二氧化碳转化为葡萄糖，并储存光能，然后进一步把葡萄糖聚合成淀粉、纤维素、半纤维素、木质素等构成植物本身的物质。生物质也可以理解为由光合作用产生的所有生物有机体的总称，来源包括农作物、林产物、海产物（各种海草）和城市垃圾（纸张、天然纤维）等。据估计，作为植物生物质的主要成分，木质素和纤维素每年以约 1640 亿吨的速度再生。因此生物质来源极为丰富，只要有生命的地方就存在生物质。

生物质来源于一切直接或间接利用绿色植物光合作用形成的有机物质，包括除化石燃料外的植物、动物和微生物及其排泄与代谢物等^[2]。纤维素是自然界中分布最广、含量最多的多糖之一。一年生及多年生植物都含大量纤维素，自然界中的植物体内约有 50% 的碳以纤维素形式存在。棉花、亚麻、苧麻和黄麻都含有大量纤维素，棉花中的纤维素含量最高，可达 90%。木材中的纤维素常与半纤维素和木质素共存。纤维素

是 D-葡萄糖以 β -(1 $\rightarrow$ 4)-糖苷键组成的大分子多糖，分子量^①在 50000~2500000 之间，相当于 300~15000 个葡萄糖单元，分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ^[6]。

甲壳素存在于自然界中低等植物（如菌类、藻类）的细胞以及甲壳动物（如虾、蟹、昆虫）的外壳及高等植物的细胞壁中等。其产量仅低于纤维素，是除纤维素以外的一大类重要多糖。据估计，自然界中甲壳素每年生物合成量可达 1000 亿吨^[7]。甲壳素的基本单元是乙酰葡萄糖胺，它是由 1000~3000 个乙酰葡萄糖胺残基通过 β -(1 $\rightarrow$ 4)-糖苷键连接而成的聚合物。提取甲壳素的工艺是：首先用稀的氢氧化钠水溶液除去蛋白质，然后用盐酸除去钙盐，剩下的是甲壳素，它不溶于水。甲壳素在浓氢氧化钠水溶液中反应可以脱去乙酰基而得到壳聚糖。脱乙酰度直接影响溶解性，一般甲壳素的脱乙酰度大于 65% 称为壳聚糖，它能溶于酸性水溶液。

淀粉是植物体中储存的养分，存在于种子和块茎中。各类植物种子中的淀粉含量比较高，如大米含淀粉 62%~86%，麦子含淀粉 57%~75%、玉米含淀粉 65%~72%。淀粉是 α -(1 $\rightarrow$ 4)-糖苷键链接的葡萄糖高聚体，通式是 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。它水解到二糖阶段为麦芽糖，完全水解后得到葡萄糖。淀粉有直链和支链两类，前者含几百个葡萄糖单元，而后者则含几千个葡萄糖单元。直链淀粉可溶于水，在天然淀粉中直链淀粉约占 22%~26%，其余则为支链淀粉^[8]。

海藻酸钠又名褐藻酸钠、海带胶、褐藻胶、藻酸盐，它是由海带中提取的天然多糖，结构式为 $(C_6H_7O_8Na)_n$ 。它主要由海藻酸的钠盐组成，由 α -L-甘露糖醛酸（M 单元）与 β -D-古罗糖醛酸（G 单元）通过 (1 $\rightarrow$ 4)-糖苷键连接并由不同片段

① 指相对分子质量，全书同。

(GGGMMM) 组成的共聚物。海藻酸由一定长度的 G 嵌段、M 嵌段和 GM 交替嵌段组成，相同单元数的 GG 均聚段的均方末端距是 MM 段的 2.2 倍^[9,10]。不同来源的海藻植物中提取所得的海藻酸钠，不仅结构不同，片段序列的排列方式也有很大差别，它们对海藻酸钠作为缓控释制剂的辅料应用中药物释放的速率有很大的影响^[11]。

据估计，全球每年大豆蛋白质产量将近 2 亿吨。大豆的成分主要包括蛋白质（40%）、脂肪（20%）、碳水化合物（20%）、纤维素（5%）、矿物质（5%）和水分（10%），此外还含有微量 Zn、Mg、Fe 和 Cu 元素。大豆蛋白质是由 20 种氨基酸为单体，并以肽键键合而成的大分子，它以直径为 5~20 μm 的蛋白球状体存在于大豆中。大豆蛋白质由大豆榨油后的副产物——豆粕中分离得到。大豆蛋白产品有粉状大豆蛋白和组织化大豆蛋白两种。粉状大豆蛋白是以大豆为原料经脱脂、去除或部分去除碳水化合物而得到的富含大豆蛋白质的产品，视蛋白质含量不同，分为三种：大豆蛋白粉，其蛋白质含量 50%~65%；大豆浓缩蛋白，其蛋白质含量 65%~90%；大豆分离蛋白，其蛋白质含量 90%以上。

聚乳酸（PLA）的化学结构式为 $[-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CO}]_n$ ，它以微生物菌发酵得到的乳酸为原料聚合而成。一般聚乳酸可由多种单体通过不同途径合成：其一是乳酸单体的直接聚合；其二是先由乳酸合成丙交酯，再在催化剂的作用下开环聚合^[1]。聚羟基乙酸（PGA）的化学结构式为 $[-\text{OCH}_2\text{CO}]_n$ ，它由乙交酯开环聚合制得，降解后生成羟基乙酸。聚己内酯（PCL）是线形脂肪族聚酯，其结构式为 $[-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}]_n$ 。它由 ϵ -己内酯单体开环、催化聚合制得。聚 β -羟基丁酸酯（PHB）、聚羟基戊酸酯（PHV）及其共聚物（PHB/PHV）是由微生物合成的聚酯。它们都属于合成的可降解性生物材料。

1.2 生物质材料研究进展

生物质基材料是以生物质资源为原材料,通过物理、化学和生物学手段,加工制造出性能优异、环境友好、用途广泛、可再生并能替代石化矿产资源的新型材料。研究较多的生物质基材料包括以下几种:纤维素、淀粉、甲壳素、壳聚糖、海藻酸、大豆蛋白质、微生物聚羟基脂肪酸酯、聚乳酸材料等。

1.2.1 纤维素材料

天然纤维素不能熔融,也很难溶于常规溶剂,即加工性能差,由此限制了纤维素材料的开发和利用。传统的再生纤维素产品生产方法主要用黏胶法,由于生产过程中大量使用二硫化碳,造成严重的环境污染。因此,研究与开发清洁、高效的纤维素溶剂体系是促进纤维素材料发展的重要途径。为此,纤维素新溶剂的研究已成为该领域的热点。*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)溶剂体系已成功用于溶解纤维素,同时实现小规模工业化。用它生产的再生纤维素纤维为Lyocell®纤维。这种纤维手感柔软、湿强高、模量高、延伸性好,适合用于高档服装面料、医用织物和个人卫生用品等^[12]。但溶剂价格昂贵,回收技术要求苛刻,回收设备投资巨大,导致其无法完全代替黏胶工艺。最近人们发现离子液体可以高效地溶解纤维素^[13~17]。例如以1-丁基-3-甲基咪唑氯化盐([C₄mim]⁺Cl⁻)为溶剂,并用脉冲微波加热时,高分子量的棉浆粕(DP=1000)可以溶解,溶解度高达25%。然而在室温条件下搅拌,纤维素不能溶解;只有加热到100~110℃时,纤维素才缓慢溶解^[13]。纤维素在1-丁基-3-甲基咪唑氯化盐(BmimCl)、1-烯丙基-3-甲基咪唑氯化盐(AmimCl)、1-乙基-3-甲基咪唑氯化盐(EmimCl)、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐(Bmi-