



可降解生物质复合材料的发展现状与前景

郭文静, 鲍甫成, 王正

(中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 从人类社会面临的能源危机和环境保护角度, 阐述用环境完全友好的天然植物纤维和可生物降解塑料制备的生物质复合材料的发展背景、意义及现状。通过分析材料的可再生和降解特性, 指出该种材料符合复合材料的发展方向, 并对未来在汽车内饰部件、建筑及公共设施等领域的应用前景进行预测。

关键词: 生物质复合材料; 植物纤维; 可生物降解塑料; 聚乳酸

中图分类号: TS653; TQ323.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2008)01-0012-03

An Overview of Natural Fiber and Biodegradable Plastics Composites

GUO Wen-jing, BAO Fu-cheng, WANG Zheng

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Lab of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstracts: The rapid growth of world population has resulted in substantial increases in demand and consumption of all raw materials world wide. This provides a unique opportunity for developing new, naturally-renewable and environmentally-friendly, biodegradable composites. This paper reviews the current literature covering the background, current status, and importance to the environment for developing a kind of composite made by natural fiber and biodegradable plastics. It also discusses current trends, emerging applications and research needs for future development. The successful development of these biocomposites from abundant and renewable natural fiber resources will provide a strategic alternative solution to the continuing depletion of petroleum reserves, environmental pollution, and protection of the fragile environment.

Key words: bio-composites; natural fiber; biodegradable plastics; polylactic acid

用天然植物纤维与来源于石油资源的高分子塑料, 制备木塑复合材料兴起于 20 世纪 80 年代, 迄今已有多种产品实现了工业化生产。据统计, 在北美和欧洲地区, 这种复合材料的产量已由 1995 年的 50 万 t 增加到 2002 年的 685 万 t, 其中 2001 至 2002 年的增长率为 40% 左右^[1]。

近年来, 随着人们环境保护意识的增强, 以及对能源危机和资源约束认识的逐渐加深, 用植物纤维材料与来源于植物资源的可生物降解塑料(替代来源于石油资源的不可生物降解塑料), 制备环境友好的生

物质复合材料(bio-composites)的研究受到极大关注, 并逐渐成为复合材料发展的必然趋势^[2], 被认为是 21 世纪最有发展前景的材料之一。

天然纤维/可生物降解塑料制造的生物质复合材料(简称可降解生物质复合材料), 是用木材、竹材、棉、麻及农业剩余物等天然植物纤维, 与各种来源于植物资源、且可生物降解的生物塑料, 如聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚己内酰胺(PCL)等, 通过共混、挤出、热压、注塑等工艺, 制备的生物质复合材料, 是一种环境完全友好的生物质复合材料。

收稿日期: 2007-03-21; 修改日期: 2007-12-12

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(CAFINT2007C02)。

作者简介: 郭文静(1970—), 女, 中国林科院木材工业研究所副研究员。
通讯作者: 王正, 男, 中国林科院木材工业研究所副所长, 研究员, 博士。

1 可降解生物质复合材料的发展背景

1.1 世界能源态势

由于石油是不可再生的资源, 蕴藏量有限, 迫使

人们更加关注可再生资源的开发利用。根据美国信息能源署的预测,到 2025 年,世界石油资源的贮量(包括未探明贮量)为 29 468 亿桶。按 2003 年世界石油消耗量为 0.8 亿桶/天,2030 年消耗量增加到 1.18 亿桶/天估算,目前探明的石油资源仅可再用 30 多年^[3]。

为应对日益逼近的能源危机和资源约束,一些利用可再生资源,如木材或其他植物等,生产新型高分子材料,替代以石油资源为来源的传统高分子材料的技术也应运而生。目前已有从玉米淀粉中制备乳酸,再合成高分子量聚乳酸等一批新型的可生物降解塑料,并实现了工业化生产。

1.2 环境保护要求

随着科学技术的进步和人类文明的发展,人们在生产和生活中消耗着大量不可分解的高分子材料制品,如包装袋、餐盒、医用及日常生活中的一次性用具等,并产生着大量的废弃物。这些废弃物在自然条件下极难分解,如采用填埋处理,将占用大量土地,对环境造成了严重负担与污染。而材料中的一些有毒气体或有机物释放物质,还会危害人体健康。环境污染与环境负担的问题正越来越受到世界各国政府和民众的关注。

根据 2006 年 9 月国家环保总局和国家统计局联合发布的《中国绿色国民经济核算研究报告(2004)》,2004 年全国因环境污染造成的经济损失为 5 118 亿元,占当年 GDP 的 3.05%。虚拟治理成本(指目前排放到环境中的污染物,按照现行的治理技术和水平全部治理所需的支出)为 2 874 亿元,占当年 GDP 的 1.08%,而这实际上只是实际资源环境成本的一部分。由此可见,减少污染、保护环境已经成为国民经济发展面临的紧迫任务,开发有利于保护环境的新材料,也就成为了材料科学领域发展的优先选择。

2 可降解生物质复合材料的发展意义

2.1 天然植物纤维的特性

天然纤维来源于木材、竹材等植物,只要大量种植,就可以持续地利用。树木不仅生长过程对环境友好,而且其材料加工利用和废弃后,也不会对环境造成污染,是一种环境完全友好的生物质材料,与塑料、钢铁等对环境造成日益严重负担的材料相比,木质材料的优势将越来越明显,应用将再次受到关注。但由于木质材料存在结构变异性大、材料性能不均匀的缺点,使用受到一定限制。但如果将木质材料

经过结构设计或与其他材料复合,可改善其性能,扩大应用范围。

2.2 可生物降解塑料的特性

可生物降解塑料,如聚乳酸等,废弃后可在堆肥条件下自行降解成 H_2O 和 CO_2 ,是完全无毒的低分子物质,而且降解产物经光合作用还可再形成淀粉等物质,成为聚乳酸合成的起始原料,实现洁净的碳循环,是一种完全具备可持续发展特性的环境友好的高分子材料^[4],被称为“21 世纪的环境循环材料”。

但是,聚乳酸等生物塑料与其他高分子材料一样,耐热性差,材料弹性模量易随温度升高而明显下降,使用也受到一定限制。另外,其成本高,也是目前制约大量应用的另一个原因。

天然纤维材料与可生物降解塑料各具优缺点,用其制备生物质复合材料,既可改善其性能,又能降低成本,正成为复合材料研究领域的新热点。

2.3 可降解生物质复合材料的特点

1) 天然植物纤维原料来源广泛,而且可以再生,材料成本低廉,与可生物降解塑料复合,可以降低复合材料的成本^[5];

2) 可降解生物复合材料使用后不会造成环境污染,更重要的是来源于可再生的植物资源,可部分替代现有的石油产品^[6];

3) 改善了材料的性能,扩大了材料的应用领域;

4) 废弃后可以自行分解,不污染环境,有助于保护环境;

5) 相对于使用合成树脂的生产的木质复合材料而言,该材料属无甲醛释放、完全环保的复合材料,符合木质材料的发展方向。

6) 在一定的温度、湿度及微生物条件下,可实现生物降解。而在正常使用条件下,这种生物质材料是不会发生自然降解,具有足够长的使用周期。

2.4 可降解生物质复合材料的应用

可降解生物质复合材料的研究,是随着人们对生态环境保护与资源可持续利用的关注,以及近几年可生物降解塑料在工业上的应用后才开始得到重视的^[7]。日本已将生物降解塑料作为继金属材料、无机材料、高分子材料之后的“第四类新材料”。

近些年来,在汽车工业中,天然植物纤维增强的复合材料被成功地替代玻璃纤维增强复合材料,用于生产汽车零部件,这种可降解生物质复合材料的应用,也正引起包括汽车行业在内的许多相关行业的极大关注。

3 可降解生物质复合材料的发展现状

可降解生物质复合材料在近 10 年才开始研究。较早开展相关研究的是澳大利亚的 Wollerndorfer 和德国的 Bader^[9], 1996 年曾采用亚麻和黄麻分别与 PBS(Bionolle® 3020)、PHB(Biopol® D300G)、纤维素乙酸酯(Biocell® 163)及淀粉塑料共混物等制备生物质复合材料,通过对不同纤维与不同可生物降解塑料的复合,比较与评价材料的性能,认为多糖类的纤维素乙酸酯塑料与麻纤维复合时,材料的性能相对较好。

目前,美国、日本、韩国、德国等开展的相关研究,主要集中于基本复合工艺参数及复合机理^[10]、复合材料生物降解特性^[11]及界面改性^[12]等方面。如日本松井株式会社于 2000 年初开始用可生物降解聚乳酸与木粉复合,制备生物质复合材料的研究与开发,到 2002 年,木粉与聚乳酸塑料的比已经达到 75:25,且复合材料获得较好的物理力学性能(见表 1)^[13]。此外,由日本近几大学和日本大阳株式会社共同开发的木纤维/聚乳酸生物质复合材料,已将木纤维的用量增加到 85%。

表 1 木粉/聚乳酸生物质复合材料物理力学性能

Tab. 1 Properties of wood flour/polylactic acid bio-composites

检测项目	指标值	依据标准
拉伸强度/MPa	42.6	JIS-K7113
静曲强度/MPa	30.6	JIS-K7203
弯曲弹性模量/MPa	3 680	JIS-K7205
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	11.6	JIS-K7170
热变形温度/℃	100	ASTM-D648

在我国,相关的研究起步较晚,目前国内只有笔者在国外培训学习的基础上,从木纤维与可生物降解塑料复合的影响因子角度,进行木纤维与聚乳酸等可生物降解塑料的复合机理、产品特性及其制备等技术关键的研究^[14]。

4 可降解生物质复合材料的发展前景

根据美国能源部“植物及粮食基可再生资源技术路线图”的规划,到 2020 年,基本化学建筑材料中,植物基可再生资源材料利用要达到 10%;2050 年达到 50%^[8],预示着生物复合材料发展的巨大前景。

在我国新制定的《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020 年)》中,已经把“开发具有自主知识产权的生物基新材料装备”,作为我国农业领域里“农林生物质综合利用”中的优先发展课题。而可

降解生物质复合材料属完全生物基的新材料,符合国家的环保政策和国际复合材料发展趋势。

目前虽然可生物降解塑料的生产成本远高于普通塑料,还未被大规模地应用。但其优越的性能,展示了良好的发展前景。主要应用领域有:

1) 汽车零部件 目前汽车部件大量采用塑料制品,其中很多汽车的内饰部件,如德国奥迪、宝马、奔驰及大众等国际知名品牌的新型轿车中,门护板、座位靠背、仪表板等部件,都采用的是普通塑料或纤维/普通塑料复合材料(如塑料部件、聚丙烯木粉板、木纤维/合成纤维复合材料、麻纤维/塑料复合材料等),每辆轿车天然植物纤维的使用量多达 20 kg^[15],但是所用塑料都是不可降解的。目前,欧洲汽车制造商已经开始对可降解生物质复合材料用于汽车内饰件进行研究,并将该类材料作为早期应用的重要领域之一。

2) 建筑及公共设施部件 室内装饰与装饰材料也将是可降解生物质复合材料的重要应用领域。由于材料的完全可生物降解特性,还可以用于各种对环境保护要求较高的场所,如自然风景保护区短期使用的设施或装置、护栏等。另外,还可用于替代目前常规木质材料及塑料材料的应用领域。

参考文献:

- [1] Morton J, Quarmley J, Rossi L. Current and emerging applications for natural and woodfiber-plastic composites[C]. Wisconsin, USA, The Seventh International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, 2003:3-6.
- [2] Baillie C. Eco-composites[J]. Composites Science and Technology, 2003(63):1223-1224.
- [3] Energy Information Administration, U S Department of Energy. International Energy Outlook 2006 [R/EB]. www.Eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html.
- [4] 钱以宏. 聚乳酸酯及其降解特性[J]. 纺织导报, 2004(4):38-42.
- [5] Peterson S, Jayaraman K, Bhattacharyya D. Forming performance and biodegradability of woodfiber-biopol™ composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing (incorporating), 2002, 33(8): 1123-1134.
- [6] Lunt J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 1997(59):145-152.
- [7] Lee S H, Ohkita T, Kitagawa K, et al. Mechanical and thermal flow properties of wood fiber-biodegradable polymers composites[J]. J Appl Polym Sci, 2003(90):1900-1905.
- [8] Mohanty A K, Mistra M, Drzal L T. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2002, 10(1/2): 19-25.

(下转第 18 页)

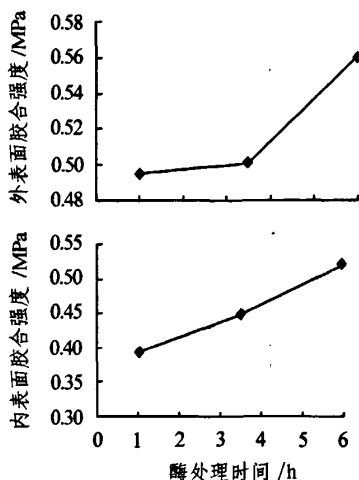


图7 酶处理时间对麦秸表面胶合强度影响

Fig. 7 Effect of enzyme pretreatment time on bonding strength

的强度,所以,酶处理过程中,应控制好处理时间,以免过度水解。

试验中还可发现:酶处理后,麦秸内表面接触角的下降程度比外表面明显,但外表面的胶合强度仍明显升高。对此结果,笔者认为,麦秸表面胶合强度不仅与其表面的润湿性能有关,而且与其表面层的强度有关;由于麦秸内表面的细胞结构没有外表面致密,强度相对较弱,在测量胶合强度时,麦秸内表面层更容易被破坏,使胶合强度变小。

3 结论

1) 在试验区间内,随着纤维素酶和半纤维素酶用量的增加,处理后麦秸的表面胶合强度逐渐增大;

2) 红外分析表明,酶处理后,麦秸表面的羟基数量明显增加,可以改善其胶合性能;

3) 从 UF 树脂对麦秸表面接触角的变化可以证实,纤维素酶和半纤维素酶用量的增加,有利于其胶合强度提高;

4) 在试验区设立的间内,随着酶处理时间延长,麦秸的表面胶合强度逐渐增大。

参考文献:

- [1] 周定国, 张洋. 我国农作物秸秆材料产业的形成与发展[J]. 木材工业, 2007, 21 (1): 5-8.
- [2] 于文吉. 生物质资源农作物秸秆应用于人造板工业的可行性分析[J]. 木材工业, 2006, 20 (2): 41-44.
- [3] 朱家琪, 史广兴. 酶在木材胶合中的应用[J]. 木材工业, 2003, 17 (5): 1-3.
- [4] 蒋少军, 吴红玲. 亚麻纤维的酶处理[J]. 兰州理工大学学报, 2006(2): 78-81.
- [5] 张洋. 酶制剂对麦秸的特性影响[J]. 西北农业学报, 2003(1): 146-149.
- [6] 李辉, 李友明. 纤维素酶在废纸脱墨技术中的应用[J]. 西南造纸, 2003(1): 36-38.
- [7] Zhang Y, Lu X, Pizzi A, et al. Wheat straw particleboard bonding improvements by enzyme pretreatment[J]. Holz als Roh- und Werkstoff, 2003, 61(1): 49-54.

(责任编辑 姜征、赖威)

(上接第 14 页)

- [9] Wollerdorfer M, Bader H. Influence of natural fibers on the mechanical properties of biodegradable polymers [J]. Industrial Crops and Products, 1998(8): 105-112.
- [10] Oksman K, Skrifvars M, Selin J. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites[J]. Composites Science and Technology, 2003(63): 1317-1324.
- [11] Teramoto N, Urata K, Ozawa K, et al. Biodegradation of aliphatic polyester composite reinforced by abaca fiber[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004(86): 401-409.
- [12] Lee S H, Ohkita T, Kitagawa K. Eco-composite from poly(lactic acid) and bamboo fiber [J]. Holzforschung, 2004, 58 (5): 529-536.

- [13] 松井株式会社. 应用新技术开发木粉-可生物分解树脂复合木质型材[R]. 第 19 次木质人造板及木质复合材料研讨会暨木塑复合材料研究会第 4 次公开演讲会, 日本京都大学木质材料研究所, 2003: 11-17.
- [14] Guo W J, Okamoto T, Takatani M, et al. The environmental friendly wood/poly(lactic acid) composites[C]. Nanjing, The 7th Pacific Rim Bio-based Composites Symposium Proceedings II, 2004: 248-257.
- [15] Suddell B C, Evans W J. The increasing use and application of natural fiber composite materials within the automotive industry [C]. Madison, USA, The Seventh International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, 2003: 7-14.

(责任编辑 姜征、赖威)