

高分子生态环境材料的研究进展及应用

张录平 李 晖 刘亚平 孙 岩

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 综述了高分子生态环境材料及其评价方法的研究进展和几种典型生态环境材料的应用。指出生态环境材料是材料科学发展的最新趋势之一,其未来朝着精细化、功能化、生态化和可循环利用及长寿命的方向发展。

关键词 高分子生态环境材料 生命周期评估 进展 应用

生态环境材料是人类在面临资源短缺、能源过度消耗和生态环境恶化的背景下提出和发展起来的一种新型材料。其目的在于使材料满足需要的前提下,具有生态环境协调性。它是材料科学发展的最新趋势之一。

1 生态环境材料的概念

20世纪90年代日本学者山本良一^[1]率先提出生态环境材料,认为生态环境材料应该是将先进性、环境协调性和舒适性融为一体的新型材料。在此基础上,经过国内外众多学者长时间的讨论和研究,初步达成如下共识^[2]:即“生态环境材料应是同时具有满意的使用性能和优良的环境协调性或者能够改善环境的一类材料”。所谓的环境协调性是指资源和能源消耗少,环境污染小和循环再利用率高^[3]。这一定义既包括生态环境材料的基本思想和设计原则,又包括对传统材料的生态化改造。也就是说生态环境材料是在充分考虑材料在整个生命周期中对生态环境影响的基础上,在生态设计思想和原则的指导下,采用革新的低环境负荷工艺开发出来的具有资源和环境意识的新材料。它不仅是源头治理或减轻环境污染的实体材料,而且应是新时代材料研制和生产的发展方向。

2 生态环境材料评价及研究方向

2.1 生态环境材料的评价

目前通常采用生命周期评价(LCA)的基本概念、原则和方法对材料或产品进行环境行为评估^[4-6]。国际标准化组织(ISO14040)对LCA的定义为^[7]:通过确定和量化与评估对象相关的能源消耗、物质消耗和废弃物排放等来评估某产品、过程或时间的环境负荷。评价的过程包括产品原材料的提取与加工、制造、运输和销售、使用、再使用、维持、循环回收,直至最终的废弃。

2.2 生态环境材料研究的主要方向

生态环境材料研究的主要方向有:①减少人均材料流量,减少材料集约化程度^[8];②减少生命周期中的环境负荷,使用生态化的生产工艺^[9];③开发天然能源,使用藏量丰富的矿物和天然材料^[10];④避免使用有害物质,使用“清洁”材料^[11];⑤使用长寿命材料,强化再生利用,强化生物降解性;⑥修复环境,强调生态效率(性能-环境负荷比)^[12];⑦环境负荷小的高分子合金设计;⑧可再生循环高分子材料的设计;⑨完全降解高分子材料设计;⑩高分子材料加工和使用

过程中产生的有害物质无害化处理技术^[13]。

3 生态环境材料的研究进展与应用

3.1 LCA研究进展与应用

(1) LCA的研究目的

生态环境材料研究的环境协调性通常用LCA的方法进行评价。LCA是对环境负荷进行科学、客观分析的一种评价方法。近年来在一些发达国家备受关注。它的主要目的是^[14]:①尽可能提供一幅关于人类活动与生态环境间的各种可能的相互作用的完整图像^[15];②弄清人类活动对自然环境影响的整体轮廓和相互作用^[16];③为决策者提供确定的人类活动对环境的影响和促进环境发展的相关信息。因此,这种方法是从原材料供应开始,经设计、制造、使用和再利用,直至最后废弃处理,对产品经过这一完整的生命周期使用的判定、评价,进而对产品潜在的环境影响进行评价。

(2) LCA方法的研究进展

国际标准化组织从1993年把LCA作为一种标准化方法列入ISO环境管理国际化的范围。但LCA真正作为一种环境负荷分析、评价的方法是在20世纪90年代后才开始的,至今其发展还不是很成熟,近年发表的有关LCA的研究成果,大多数是阐明前提条件的综合事例调查研究。LCA目前常用的方法有:①T. E. Graedel等^[17]研究的以矩阵形式计算产品的生命周期内的环境负荷值,该方法的优点是所需的数据少、花费时间少,但其主观性强。②过程模型和经济投入产出模型^[18]。该模型首先根据产品的需求变化求出所引起的相关产品变化情况,然后根据单位产品所产生的环境负荷进行影响分析。该模型避免了边界主观性的划分,评价速度快,但不能完全代表实际中的所有产品,且不适合产品的使用和废弃。③决策理论模型^[19]。LCA的一个重要方面就是从众多方案中选择环境性能较好的一个方案。J. Geldermann等^[20]将多目标决策理论和模糊理论结合对钢铁工业进行了LCA评价。陈仲林等^[21]利用层次分析法对电光源和硅酸盐水泥的生命周期进行评价。④和经济结合的LCA方法。传统的LCA研究大都只考虑环境性能的影响,很少考虑经济性能。几年来,和经济结合的LCA日益得到了人们的重视,目前提出的模型可以分为3类,即以系统的

经济性能和环境性能作为目标的多目标优化模型,将环境性能用货币形式表达的 LCCA 模型^[22]和由 ABC 扩展而得到的 AB-LCA 模型^[23]。

日本于 2000 年制定了“循环型社会形成基本法”,迈出了构筑循环型社会的第一步^[24]。它以家用电器为对象的“家用电器再利用法”在当时备受世界的关注。另外近几年日本的家电公司、相关的电机和电子公司,进行 LCA 研究的课题也有不少,目的是为了客观地反映出其产品再利用对降低环境负荷的效果^[25]。李晓娜等^[26]研究了汽车产品的生命周期,揭示了不同产品层次汽车全生命周期对生态环境的影响。奔驰汽车公司针对其汽车产品开发了 Daimler-Benz 工具,该工具全量化且具有环境影响评价功能,并且进行了空气清洁器的 LCA 示范研究;菲亚特集团也进行了汽车发动机 LCA 示范研究;沃尔沃汽车公司进行了 LCA 方法论研究,并与瑞典工业联盟和瑞典环境协会合作对沃尔沃汽车进行 LCA。在欧盟国际合作项目的支持下,中国科学院生态环境研究中心开展了 LCA 理论与方法的研究,用于国内轿车 LCA 研究。

(3) LCA 的应用

目前,大部分的 LCA 研究在包装品领域,国际上特别著名的研究案例如塑料杯和纸杯的比较等。在政府方面,LCA 主要用于公共政策的制定,其中最为普遍的是用于环境标志或生态环境标志的确定,许多欧美国家和国际组织都要求将 LCA 作为制定标准的方法^[27]。在工业企业部门,LCA 主要用于识别对环境影响最大的工艺过程和产品系统;以环境影响最小为目标,分析比较某一产品系统内的不同方案;新产品开发和评估产品的资源效益等。许海川等^[28]研究了 LCA 在钢铁生产中的应用,通过不同炼钢方法的温室气体排放量(GGE)的生命周期分析表明,煤基炼铁工艺与还原工艺在 GGE 方面相差不大,前提是要充分考虑整个的价值链,有效利用生产过程中的副产品,“补偿”温室气体的排放。从温室效应方面来讲,联合钢铁企业进行发电和生产水泥具有明显的效益,这是一个很好的生态工业的实例。

从 LCA 提出到现在的 10 多年时间里,LCA 的研究取得了巨大的进展。在 LCA 的理论研究中,有国际标准化组织制定的环境管理国际标准(ISO14000 系列)中的 LCA 相关研究是最有影响的研究计划,体现了世界范围对 LCA 研究的共识。目前 LCA 方法仍处于发展阶段,其实施方案仍需要完善,争取找到一个更实用、更有效、更普遍的 LCA 方法^[29]。

3.2 生物降解材料

生物降解材料是 20 世纪 80 年代后由于环境和能源之间的矛盾凸显而发展起来的一种新型高分子材料^[30]。它是指在一定条件下、一定时间内能被细菌、霉菌、藻类等微生物降解的一类高分子材料。真正的生物降解高分子在有水存在的环境下,能被酶或微生物水解降解,从而使高分子主链断裂,分子量逐渐变小,以致最终成为单体或代谢成二氧化

碳和水。

(1) 生物降解材料的作用机理^[31]

生物降解性高分子材料的降解通常是以化学方式进行的,即在微生物活性的作用下,酶进入聚合物的活性位置并渗透至聚合物的作用点后,使聚合物发生水解,从而使聚合物的分子骨架发生断裂,成为小的链段,并最终断裂成稳定的小分子产物,完成降解过程。一般高分子材料通过生物物理作用、生物化学作用和酶的直接作用等途径而进行降解。

(2) 生物降解材料的研究进展

目前在生物降解材料方面研究最热、发展最快的为医用生物降解高分子材料。主要为聚乳酸(PLA)类医用高分子降解材料,因其无毒、无刺激性、强度高、易加工成型,具有优良的生物相容性,可生物降解吸收,在生物体内经过酶解,最终分解成水和二氧化碳,所以广泛用于医疗方面。笔者以 PLA 类医用生物降解材料为例说明生物降解材料的研究进展。

在 PLA 的合成方面,H. R. Kricheldorf 等^[32]用二丁基镁引发开环聚合得到高分子量(3×10^5)的 PLA。X. B. Jing 等^[33]用自制的 Ca/PO 和 Ca/EO 催化 LA 开环聚合得到 PLA,但产物分子量相对较低。Z. Y. Zhong 等^[34]用甲氧基钙引发丙交酯开环聚合,得到分子量分布窄的聚合物。M. Chen 等^[35]用自制的锌的复合物[(BDI)ZnOiPr]催化得到消旋的 PLA。H. R. Kricheldorf 等^[36]用乳酸阴离子催化 L-乳酸聚合,得到分子量为 5×10^4 的 PLA,且产率高于 90%。M. Stolt 等^[37]用一碳离子衍生物、乙酸根离子、三氟乙酸根离子、异丁酸根离子混合催化得到高分子量的 PLA,但消旋现象也不可避免。

在 PLA 复合材料方面,P. M. Verheyen 等^[38]在 20 世纪 90 年代初就开始了 PLA/羟基磷灰石(HA)骨折内固定复合材料方面的研究,最近几年研究相当活跃,研究内容涉及复合材料的制备、力学性能、界面组织结构、生物相容性及生物降解行为方面。国内在这方面刚刚起步。廖凯荣等^[39-40]在 PLA/HA 复合材料的制备、降解行为及生物相容性等方面也进行了初步的探讨。C. M. Flahiff 等^[41]报道复合 PLA 的 HA 材料强度提高而脆性降低,材料力学性能的降低与 PLA 由于细胞吞噬和酶的消化作用而产生的降解有关。

(3) 几种重要的生物降解材料及应用

当前国内外研究的高分子生物降解材料主要有:①淀粉基降解材料^[42]。淀粉基降解材料指的是其组成中含有淀粉或其衍生物作为共混体系的一类材料。淀粉作为可再生资源价廉易得,淀粉填料能促进基体树脂的降解,加工和成型利用现有的填充塑料加工技术和设备,使用性能与基体树脂接近或相当。②PLA 类降解材料^[43]。PLA 无毒、无刺激性、强度高、易加工成型,具有优良的生物相容性,可生物降解吸收,在生物体内经过酶解,最终分解成水和二氧化碳。PLA 类降解材料是一种新型功能性医用高分子材料。③聚酸酐降解材料^[44]。20 世纪 70 年代人们利用其水解不稳定性,开

发出生物降解材料。由于其优良的生物兼容性和表面溶蚀性,在医学领域得到广泛的应用。④聚氨酯(PUR)降解材料^[45]。可降解性PUR主要有纤维素/木质素/树皮改性PUR、单糖或二糖改性PUR和淀粉改性PUR。广泛用于建筑、家具、电器等行业。⑤聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/聚乙二醇(PEG)降解材料^[46]。PET是一种性能优良的通用高分子材料,当其中加入PEG进行熔融共缩聚,可以合成具有微相分离结构的嵌段共聚物,其降解速度明显加快,为聚合物用作环境友好材料和生物医学材料奠定了基础。

生物降解材料的应用极为广泛,包括医药、农业、工业包装、家庭娱乐等^[47]。近年来发展的生物降解性吸收高分子材料是指材料完成医疗作用后,在一定时间内被水解或酶解成小分子参与正常的代谢循环,从而被人体吸收或排泄。生物降解塑料已被用在血管外科、矫形外科、体内药物释放基体和吸收性缝合线等医疗领域。农用降解材料最终转化成提高土质的材料,主要有农用覆膜、药物的控制释放。在塑料卡中(如信用卡、IP卡等)加入降解性材料也能使其在废弃后迅速降解而不污染环境。目前在美国等西方发达国家^[48],包装材料和方便袋等都已使用可降解的纸材料或纸袋。这些材料的使用大大降低了对环境的白色污染,提高了环境质量。我国目前已经开始重视白色污染的问题,2008年6月1日开始实行的“限塑令”就充分说明了这一点。

3.3 长寿命高分子材料

长寿命高分子材料的开发是未来高分子材料重要研究内容之一,但是应根据用途和是否对环境产生深远影响进行综合研究^[49]。通过延长高分子材料的使用寿命,从而提高资源的利用率,降低资源开发速度。目前日本在长寿命高分子材料研究方面处于领先地位,日本出兴光产公司开发了长寿命蓝光和绿光有机发光材料^[50],此材料改进了蓝光有机发光材料的分子结构,因而得到电流发光效率为9 cd/A,半寿命为223 000 h,不仅改进了绿光有机发光材料的色纯度,而且提高了寿命。兰伟等^[51]对用于长寿命热电池的相SiO₂复合保温材料进行了研究。其所研制的保温材料在500℃,密度为0.265 g/cm³时,导热系数为0.0629 W/(m·K),接近美国同类材料Min-K的水平。

3.4 仿生物材料

人工制造的具有生物功能、生物活性或者与生物体相容的材料称为仿生物材料。仿生物材料在生物兼容性的基础上,从材料的制备到应用都与环境、人体有着自然的协调性。已经研究开发的仿生物材料主要有生物陶瓷及其复合材料、组织工程材料和仿生智能材料等^[52]。

组织工程材料是用于取代某些生物体组织器官或恢复、维持以及改善其功能的一类仿生物材料^[53]。常见的组织工程材料包括组织引导材料、组织诱导材料、组织隔离材料、组织修复材料和组织替换材料等。仿生智能材料是指能模仿生命系统,同时具有感知和驱动双重功能的材料。仿生智能材料刚刚出现十余年,但已经发展成为生物材料领域最引人

注目的研究热点之一。目前主要有智能高分子凝胶材料、智能药物释放体系以及仿生薄膜材料等^[54]。

4 生态环境材料的发展趋势

生态环境材料经过十几年的发展和研究,以下几点已为世界公认^[55]:①材料的环境性能将成为21世纪新材料的一个基本性能;②用LCA方法评价材料产业的资源和能源消耗、三废排放等将成为一项常规的评价方法;③结合资源保护、资源综合利用,对不可再生资源的替代和再资源化研究将成为材料产业的重要发展方向;④各种生态环境材料及其产品的开发和广泛应用是其发展的重点。

高分子生态环境材料未来的发展方向是^[56]:①开发高效生产技术,使高分子材料精细化、功能化、高性能化以及生态化;②优化设计,根据各种高分子材料制品用途进行可降解或长寿命高分子材料的设计;③探讨与环境协调的再生循环方法,使高分子材料废弃物变废为宝,实现资源再生利用。

总之,生态环境材料必将成为未来新材料的一个重要分支,作为跨材料科学、环境科学以及生态科学等学科的新型材料,在保持资源平衡、能源平衡和环境平衡,实现社会和经济的可持续发展等方面将起到非常重要的作用。如果在生产和生活中广泛使用该类材料,就可以实现社会的可持续发展,使资源和能源得到有效的利用,使我们的生产和生活环境得到有效的保护。该类材料代表着科学技术发展的方向和社会发展进步的趋势,必将对人类社会进步起到巨大的推动作用。

参考文献

- [1] 师昌绪,等. 中国材料工程大典——第一卷:材料工程基础[M]. 北京:化学工业出版社,2006:75-80.
- [2] Kohmei Halada. Materials Science Forum, 2003(5):4 617-4622.
- [3] Yoshikazu Shinohara, et al. Materials Science Forum, 2007(3):2 329-2 332.
- [4] Min Zhirong, et al. Materials Science Forum, 2007(3):2 311-2 316.
- [5] Fernando Martirena, et al. Open House International, 2006, 31(1):23-30.
- [6] Katsutoshi Yamada, et al. Materials Science Forum, 2007, 540(3):2 289-2 294.
- [7] Katsutoshi Yamada, et al. Materials Transactions, 2005, 46(12):2 554-2 560.
- [8] 聂祚仁. 新材料产业, 2001(5):12-16.
- [9] 聂祚仁. 新材料产业, 2001(6):12-15.
- [10] Kohmei Halada. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2003, 7(3):209-216.
- [11] 王汉立. 湖北教育学院学报, 2007, 24(8):74-76.
- [12] 李涛,等. 内蒙古科技与经济, 2004(4):67-68.
- [13] Kohmei Halada, et al. Materials Transactions, 2003, 44(7):1237-1 243.
- [14] Tieyong Zuo, et al. Materials & Design, 2001, 22(2):107-110.
- [15] 赵广杰. 中国林业, 2002(1):42-43.

- [16] Hsien Chi Chen, et al. *Materials & Design*, 2001, 22(2): 129 – 132.
- [17] Graedel T E, et al. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(3): 134 – 135.
- [18] Lave L B, et al. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(9): 420 – 421.
- [19] Hendrickson C, et al. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(4): 184 – 185.
- [20] Geldermann J, et al. *Fuzzy Sets and Systems*. 2000, 115(1): 45 – 65.
- [21] 陈仲林. *照明工程学报*. 1996, 7(4): 37 – 49.
- [22] Warren J L, et al. *IEEE International Symposium on Electronic and the Environment*[C]. [S. l.]: IEEE, 1994: 155.
- [23] Emblemavag J, et al. *IEEE International Symposium on Electronic and the Environment*[C]. [S. l.]: IEEE, 1999: 110.
- [24] Nie Zuoren, et al. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2003, 7(3): 217 – 223.
- [25] 李贵奇, 等. *材料导报*, 2002, 16(1): 7 – 10.
- [26] 李晓娜, 等. *汽车世界*, 2007(1): 1 – 4.
- [27] 曹华林. *西南民族大学学报: 人文科学版*, 2004, 25(2): 281 – 284.
- [28] 许海川, 等. *中国冶金*, 2007, 17(10): 33 – 37.
- [29] 王莹, 等. *现代材料*, 2005(8): 60 – 62.
- [30] 王俊. *先进材料产业*, 2008(8): 48 – 55.
- [31] 赵桦萍, 等. *化学教育*, 2005(8): 11 – 13.
- [32] Kricheldorf H R, et al. *Polymer*, 1995, 36: 2995 – 3003.
- [33] Jing X B, et al. *Polymer*, 2003, 44: 2331 – 2336.
- [34] Zhong Z Y, et al. *Polym Bull*, 2001, 46(1): 51 – 57.
- [35] Chen M, et al. *Am Chem Soc*, 1999, 121: 11583 – 11589.
- [36] Kricheldorf H R, et al. *Macromol Chem Phys*, 1997, 198: 1767 – 1772.
- [37] Stolt M, et al. *Macromolecules*, 1999, 32: 6412 – 6417.
- [38] Verheyen P M, et al. *Bioceramics*, 1996, 9: 391 – 397.
- [39] 廖凯荣, 等. *生物医学工程杂志*, 1999, 16(增刊): 12 – 13.
- [40] 全大萍, 等. 99 高分子学术论文报告会论文集(下册)[C]. 上海: 1999: 59.
- [41] Flahiff C M, et al. *J Biomed Mater Res*, 1996(32): 419.
- [42] 翁端. *材料导报*, 1999, 13(1): 12 – 14.
- [43] 陈俐敏, 等. *国外建筑科技*, 1999, 20(4): 7 – 11.
- [44] 腾可祖, 等. *现代技术陶瓷*, 2005(8): 40 – 44.
- [45] Adisa Azapagic. *高分子材料——环境与可持续发展*[M]. 顾宜, 译. 北京: 化学工业出版社, 2006: 169 – 185.
- [46] Hongdae Shin, et al. *Materials Science Forum*, 2004(2): 1257 – 1260.
- [47] Yoshiaki Osawa, et al. *Materials Science Forum*, 2003(4): 3347 – 3352.
- [48] Miyamoto Y. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2003, 7(3): 241 – 245.
- [49] 李斌. *玻璃纤维*, 2005(5): 11 – 15.
- [50] 赵平. *绿色建材*, 2004(2): 13 – 20.
- [51] 兰伟, 等. *电源技术*, 2005(3): 167 – 168.
- [52] 王天民. *生态环境材料*[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000: 210 – 245.
- [53] 王静, 等. *室内空气与健康*, 2006(3): 70 – 73.
- [54] Osamu Umezawa, et al. *Materials Transactions*, 2005, 46(12): 2549 – 2549.
- [55] 王雨群, 等. *江苏建筑*, 2007, 116(6): 52 – 55.
- [56] 陈跃, 等. *黄石高等专科学校学报*, 2002, 18(2): 39 – 40.

RESEARCH PROGRESS AND APPLICATION OF POLYMER-ECOMATERIALS

Zhang Luping, Li Hui, Liu Yaping, Sun Yan

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The research progress of polymer-ecomaterials and their assessment methods and the application of several polymer-ecomaterials are summarized. It is pointed out that developing polymer-ecomaterials is one the advancing trends of material science and engineering, and the trend of polymer-ecomaterials is fine, functional, ecological, circulation and long-life.

KEYWORDS polymer-ecomaterials, life cycle assessment, development, application

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿! 投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址: 济南市 108 信箱杂志社(250031) 电话: 0531 – 85878057

传真: 0531 – 85947355 E-mail: epa@epa1973.com 5947355@163.com