

国内降解塑料发展状况

一. 概况

1. 国外降解塑料发展进展与现状

(1) 部分降解塑料(Degradable plastic)

在 20 世纪 60 年代末,一些国外学者从高分子材料老化的现象得到启发,开始研究可降解塑料,力图来解决日益严重的塑料废弃物污染问题。在前期,国外研究的降解塑料主要为光降解塑料,后来又逐渐增加了热氧降解塑料、水降解塑料和化学降解塑料等。但是,无论是光降解塑料,还是热氧降解塑料和水降解塑料,它们的降解需要一定的环境条件,而塑料废弃物废弃后,要么是被搁在封闭的垃圾处理系统(焚烧、填埋、堆肥等)中,要么就是曝露在条件不固定的自然环境中,很难保证光、热氧、水降解塑料所需要的固定条件。因此,这些早期研究和开发的降解塑料在大多数情况下,因为受条件限制无论是在垃圾处理系统中还是在自然环境而不能全部降解。

(2) 生物分解塑料(Biodegradable polymer)

从 20 世纪 80 年代,国外开始研发生物分解塑料。生物分解塑料是指在有氧或缺氧条件下,能被微生物分解为二氧化碳(CO_2)或甲烷、水(H_2O)、所含元素的矿化无机盐以及新的生物质的一类塑料。而这些微生物在自然界中或堆肥的垃圾处理系统中是大量存在,也是很常见的,因此,生物分解塑料无论是在自然界或堆肥垃圾处理系统中,都很容易完全降解。另外,由于生物分解塑料在燃烧时具有低的释放能量,因此,即便是在焚烧的垃圾处理系统中,生物分解塑料也具有非生物分解塑料无法比拟的环境友好的优势。至 90 年末,一些发达国家如美国、日本、比利时、意大利、德国等国家实现了生物分解塑料的规模化生产和应用。另外,韩国在 2001 年也开始全面推动生物分解塑料的发展和应用。

2000 年,由日本主办的第一届有机垃圾循环利用国际研讨会在东京召开,多个从事生物分解材料的协会、企业等参加了会议并作了发言。从会议发表的论文中看出,国外对降解塑料推崇的还是生物分解塑料,而生物分解塑料在没有使用价值后被废弃时,选择的主要处理方式堆肥化处理或厌氧消化处理。在美国和德国,生物分解塑料协会干脆将生物分解材料称作为可堆肥塑料,并对其认证和标志。

目前,世界上的生物分解塑料主要是采用脂肪族聚酯或者脂肪族聚酯混合淀

粉制造的。脂肪族聚酯主要包括以石油为原料合成的聚己内酯（PCL）、聚丁二酸丁二醇酯（PBS）及其共聚体，还有以可再生资源为原料生产的聚乳酸、由微生物生产的聚羟基酪酸（PHB）等。最近特别引人注目的是采用聚乳酸制造生物分解塑料的技术。美国卡基尔·道聚合物公司宣布，它已开始建设生产聚乳酸的工厂，到2001年底，年产14万吨的设备将投产。日本的三菱树脂、钟纺合纤、尤尼其卡、库拉雷等4家企业先后与这家美国公司签订合同，在日本扩大聚乳酸的应用。三菱树脂公司正在建设年产3500吨规模可降解薄膜制造设备，到2002年扩大到年产1万吨，争取成为日本最大的制造可降解塑料的厂家。为了改善脂肪族聚酯的物性，各国正在用脂肪族聚酯与芳香族的对苯二甲酸或尼龙聚合物共聚的方式生产生物分解塑料。不久，高性能的可降解性塑料将会不断地被开发出来。作为环境保护技术之一的使用酶催化剂代替重金属化学催化剂合成高分子材料的工艺也将会面世。除了脂肪族聚酯外，多酚、聚苯胺、聚碳酸酯、聚天冬氨酸等已相继开发成功。目前，生物分解塑料仅能用来制作一些体育用品（钓鱼用丝线、高尔夫球座等）、农林水产业用材料（薄膜、保温材料、苗床材料等）、垃圾袋和卫生用品（一次性尿布等）。它的新用途则十分广阔，如用于制作化妆品容器、牙刷、缓冲材料、包装材料、购物袋、一次性使用手套等。如果安全性问题解决了，它还能用来制作食品容器。作为新的高分子功能材料，生物分解塑料也能应用到肥料、农药的游离基包装材料和医疗用品包装领域。今后在粘合剂、印刷油墨等非塑料领域里也可开辟用途。生物分解塑料被分解后，成为水和二氧化碳，因此不会对环境产生危害。同时，它还能够用来制作堆肥，作为肥料或土壤改良剂回归大自然。从原材料上分类，生物分解塑料至少有以下几种：

A. 聚己酸内酯（PCL）

这种塑料具有良好的生物分解性，熔点是62摄氏度。分解它的微生物广泛地分布在喜气或厌气条件下。作为可生物分解材料是把它与淀粉、纤维素类的材料混合在一起，或与乳酸聚合使用。由于它的熔点低，因此与其他脂肪族聚酯相比，在高温、高湿条件下性能稳定。

B. 聚丁烯琥珀酸酯（PBS）及其聚合体

以PBS（熔点为114摄氏度）为基础材料制造各种高分子量聚酯的技术已经达到工业化生产水平。应用它开发出来的产品有发泡材料，用作家用电器和电子仪器等的包装材料。日本催化剂公司、三菱瓦斯化学公司等把碳酸盐（酯）结引

入 PBS，开发成功耐水可降解性塑料。

C. 聚乳酸 (PLA)

PLA 的熔点为 175 摄氏度，能被加工成薄膜或纤维，有比较好的耐加水分解性。在德国，1998 年用它生产出来的乳酸盒子已实现商品化。这种物质还有促进植物生长的作用，因此可望用它制作植物移植或植物栽培用容器等。日本岛津公司在 1994 年建成了生产聚乳酸的装置，并且在各个领域开辟用途。通过压轧，它可以被制成透明的、机械性能良好的纤维、薄膜、容器、镜片等。

D. 聚 3 羟基酪酸 (PHB) 及其聚合物

许多国家目前都在研究开发用微生物生产热可塑性高分子材料，其中实现工业化生产的，目前主要为美国 Metboxi 和中国的宁波天安。其中以聚 3 羟基酪酸的生产效率为最高。不过它的结晶性太强，机械物性不好，容易被热分解，难以进行加工。把 PHB 与 PCL 混合在一起，可改善其物性。用微生物生产 PHB 和多羟基戊酸的聚合物技术已经出现，英国从 20 世纪 80 年代就开始应用这种材料生产洗发液瓶子等。

E. 利用淀粉的塑料

把脂肪族聚酯和淀粉混合在一起，生产可降解性塑料的技术也已经研究成功。淀粉作为生产可降解塑料直接或间接的原料是非常重要的。除了玉米和红薯外，木薯、西谷椰子、芋头等淀粉也可被利用。在欧美国家，糊化淀粉和脂肪族聚酯的混合物被广泛用来生产垃圾袋等产品。淀粉只要有水，加热后就会糊化，具有可塑性。不过它的缺点是没有耐水性，通过控制糊化淀粉和 PCL 的结构，可以得到耐水性和机械物性均优良的混合物，如意大利 NOVIMANT 的 MaterBi 一部分产品，就是淀粉与 PCL 共混制得。

F. 脂肪族聚酯与聚酰胺的共聚体 (CPAE)

这种材料是为了改善脂肪族聚酯的物性而开发的，在熔点和拉力强度等特性上有了改善，是新一代可降解性塑料。不过，它的脂肪酶的分解性由于尼龙量的增大而降低。最近，德国拜耳公司使用尼龙和聚酯成功开发 CPAE，使它与聚乙二醇聚合，还能够开发出具有生物分解性和光分解性的塑料。

G. 芳香族聚酯

德国 BASF 公司制造的脂肪族芳香族无规共聚酯 (Ecoflex)，其单体为：己二酸 (adipic acid)、对苯二甲酸 (terephthalic acid)、1,4-丁二醇 (1,4-butane

di ol)。在加工前不用干燥,在低于 230 时加工熔体稳定性好,好的拉伸性能,能够制得厚度为 10 μm 薄膜,对氧气和水蒸气有良好的阻隔性能,与加工 LDPE 的设备相同,优良的价格性能比。

H. 聚乙烯醇 (PVA) 类生物分解塑料

如意大利 NOVIMANT 的 MaterBi 产品在 90 年代主要是淀粉加 PVA,它能吹膜,也能加工其它产品。

I. 二氧化碳类生物分解塑料 (PPC)

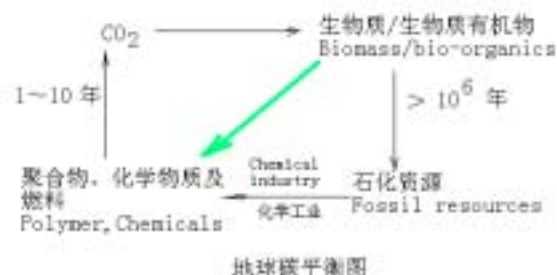
如中国内蒙古蒙西公司生产的 PPC 产品,目前它的应用主要集中在包装和医用材料上。

J. 其它类的生物分解材料,如聚酰胺、聚天冬酸、聚糖、纤维素、甲壳质等均在研发之中。

根据日本生物分解塑料研究会的资料,2002 年,日本生物分解塑料生产量约 1 万吨,估计 2003 年为 2 万吨,预计 2005 年为 5 万吨,在 2010 年应能达到 10 万吨。

(3) 生物基聚合物 (Biobase polymer)

2003 年 11 月,第一届生物基聚合物国际会议在日本召开。与以往会议不一样的是,此次会议提出了可持续发展的生物基聚合物全新概念。会议对生物基聚合物定义为:生物基聚合物是由可再生资源(如淀粉、秸秆等)、二氧化碳、生物聚合物(核酸、聚酰胺、多糖、聚酯、聚异戊二烯类、多酚,及它们的衍生物、它们的混合物和复合物)。开发生物基聚合物的根本出发点,是因为目前大量使用的石化资源是有限的,而可再生资源却是可持续发展的,这个出发点,可简单地用地球的碳平衡图来描述。从图 1 中可看出,二氧化碳被生物处理器如植物光合作用等而转化成生物质或生物有机物质,生物质或有机



物质在一定条件下又被转化成石化资源,而从生物质或有机物质转化成石化资源的过程一般需要 10⁶ 年以上时间;石化资源通过化学工业又可变为聚合物、化学物质及燃料等,而聚合物、化学物质及燃料等使用后变为二氧化碳的周期大概仅需要 1~10 年时间。显然,由化学工业形成的产物形成二氧化碳的速度远远超过

了二氧化碳通过生物处理器再转化为石化资源的速度。如此过程反复进行，地球上的二氧化碳将为越来越多，石化资源的量也将越来越少，最终导致资源缺乏。而生物基聚合物，恰恰是从可再生的生物质或生物有机物质直接变为聚合物，缩短了从二氧化碳到聚合物的转化过程，从而使地球上的碳能维持在平衡状态。可见，从可持续发展的意义上分析，生物基聚合物是满足可持续发展要求的。

在日本，目前已经由农、林、水产省制定了日本生物物质(“ Bi omass Ni ppon ”)的战略，其中包括了发展生物分解塑料与由再生资源得到的生物基聚合物。

(4) 生物基塑料与生物分解塑料的区别

从以上分析可知，生物基聚合物与生物分解聚合物是有区别的。生物基聚合物的设计出发点主要是基于可再生资源的可持续发展目的，而可生物分解聚合物主要是考虑聚合物使用后的环境问题。因此，生物基聚合物不一定是生物分解聚合物，而生物分解聚合物也不一定是生物基聚合物。

2. 国内降解塑料现状

(1) 部分降解塑料

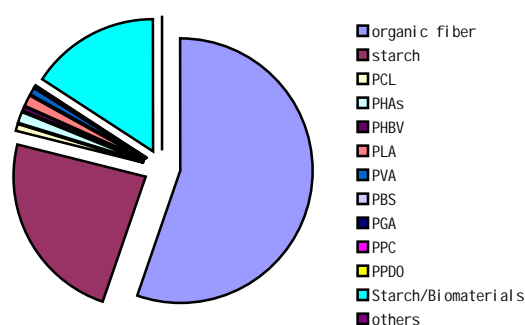
从 20 世纪 80 年代中期，国内开始研发可降解塑料，但是主要集中在光降解塑料。20 世纪 90 年代初，可降解塑料的研发主要集中在添加型的降解塑料，主要为聚烯烃类聚合物添加或共混淀粉，到 90 年代中期，这种类型的降解塑料达到了高峰期。原因是一些企业，对降解塑料了解不深，但觉得又是有关环保的一个投资“契机”，有没有做深入的市场调查，也没有跟踪国外的动态，盲目上线，致使在几年之内，光是淀粉填充型的挤出生产线就达到上百条。由于这些添加型的降解塑料在大多数情况下，因为受条件限制，无论是在垃圾处理系统中还是在自然环境而不能全部降解。所以，随着人们对降解塑料更深层次的了解，这类降解塑料的市场，20 世纪 90 年代中期后逐渐缩小，当目前为止，仅有少数几家降解母料生产企业在正常生产。

但是，在添加型塑料的研发上，我国科研人员作了许多工作，无论是在淀粉塑化，还是在聚合物中添加的淀粉或碳酸钙的比例的技术上，我国已经达到了国际水平。如果说，仅作为填充改性的塑料，这类降解塑料无疑在一定程度上用可再生的淀粉资源节省了石化资源的使用，因此，在某种程度上有一定的持续发展意义。可是，如果将这一类部分降解塑料与可生物分解的生物分解塑料或可持续发展的生物基聚合物来相提并论，却是夸大其词了。

(2) 生物分解材料

从 20 世纪 90 年代中期,我国开始研发生物分解塑料,科技部也对多家生产生物分解材料的科研单位或企业进行了资金支持。目前,我国生物分解材料的状况的分布可用图 1 来表示。如图 1 所示,生物分解材料主要集中在植物纤维如秸秆纤维模塑制品、淀粉模塑制品,而可生物分解塑料在整个生物分解材料中只占很少的一部分。能规模化生产的生物分解塑料的种类主要为 PHBV (poly-(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate), 聚羟基丁酸酯戊酸酯), PPC(carbon dioxide copolymer, 二氧化碳聚合物), PVA (聚乙烯醇), PEG (聚乙二醇), PHA(pol yhydroxyal kanoi c or pol yhydroxyal kanoates, 聚羟基脂肪酸酯); 研发中的有 PLA(pol ylactic acid or pol ylactide, 聚乳酸), PCL (Pol ycaprol actone, 聚己内酯), PPDO(聚对二氧环己酮), PBS (

Pol ybuthyl enesucci nate, 聚丁二酸丁二醇酯), PGA (pol y(glycol ic acid), 聚乙交酯), PHB (pol yhydroxybutyri c aci d or pol yhydroxybutyrate; 聚-3-羟基丁酸), 壳聚糖 (pol ysacchari de), 单宁聚氨酯, 聚酯酰胺等。



按照有关资料的统计,我国 2003 年生物分解材料的用量约 15000 吨,其中不添加淀粉的生物分解塑料约 1000 吨。这与国外发达国家如日本的近万吨相比,差距实在太大了。

(3) 生物基聚合物

我国对生物聚合物概念的理解,还处在朦胧阶段。但是,按照生物聚合物的概念,国内已经有一些此类材料在规模化生产如由农作物秸秆制得的植物纤维模塑产品或由农作物获得的淀粉制得的模塑产品,生物基塑料如聚羟基丁酸酯戊酸酯等也已经能规模化生产,并且具备了年产千吨的能力。而在日本召开的第一届生物基聚合物国际会议中,可以看出,国外除了聚乳酸塑料的生产规模化外,其他类生物基聚合物基本也只是在实验室或中试规模,而我国的一些企业如生产聚羟基丁酸酯戊酸酯的宁波天安生物材料技术有限公司已经有年产千吨的能力,因此在生物基聚合物的生产上,我国并不落后。但,不得不承认,国外在生物基聚合物的研发种类、程度上已经具备一定的水平,遥遥领先于国内的水平。

3. 各种类型降解塑料的合理用途

降解塑料的准确定位、合理用材是降解塑料生产、应用、评价和推广发展的关键。降解塑料作为塑料的一种,其应保持塑料的使用性能,使用废弃后在自

然环境中中和/或在各种特定的垃圾处理方式中易消纳的材料。但是由于按不同降解途径设计的降解塑料,其应用也应该根据降解原理和最终垃圾处理方式来准确定位,反过来说,也可以根据产品以及产品最终垃圾处理的方式来设计降解塑料及其应用,例如对那些量大、分散、脏乱、难于收集或即使强制收集作为材料再生利用经济上不划算的一次性消费品就可以设计成降解塑料。表 1 是对各种不同类型的降解塑料的适合处理方式和用途的简单描述。

各种降解塑料按照降解途径、最终垃圾处理方式,其合理的应用可用下表 1 来表示:

表 1 各种类型降解塑料的合理用途

降解塑料类型	适合的最终处理方式	用途	备注
改性降解塑料和淀粉基降解塑料	光降解; 堆肥; 厌氧消化; 填埋; 焚烧。	农业:地膜、育苗钵、苗床、绳网; 包装:购物袋、垃圾袋、堆肥袋、肥料袋、一次性餐盒、方便面碗、包装薄膜; 日用杂货:一次性餐具(刀、叉、筷、盘、碗、盒)、玩具、一次性圆珠笔、各种卡片、盖、罩、一次性桌布等;医用制品,如一次性手套、防护衣罩等。	添加型塑料最大优点就是利用了再生资源或无机材料,从而连续了石油资源的使用。如果降解后的产物不能完全生物分解,推荐其最终处理方式为焚烧或填埋
可光降解塑料	光降解; 填埋; 焚烧	农业:地膜、绳网; 包装:购物袋、垃圾袋、一次性餐盒、包装薄膜; 日用杂货:一次性餐具等; 医用制品,如注射器、一次性手套、防护衣罩等。	光降解塑料只有在有光的条件下才能降解,如果最终垃圾不能见光或光降解后产物不能完全生物分解,推荐其最终处理方式为焚烧或填埋;如果降解的目的是为了其他特殊用途,建议最终的废弃物的处理方式为回收再利用或焚烧或填埋
可热氧降解塑料	自然环境(土壤、水、日光、空气、热、氧等);热氧老化; 填埋;焚烧	农业:地膜; 包装:垃圾袋、堆肥袋、肥料袋、包装薄膜; 日用杂货:一次性餐具等; 医用制品:如一次性手套、防护衣罩等。	热氧降解塑料只有在有热氧的条件下才能降解,如果最终垃圾没有热氧条件或降解后产物不能完全生物分解,推荐其最终处理方式为焚烧或填埋;如果降解的目的是为了其他特殊用途,建议最终的废弃物的处理方式为回收再利用或焚烧或填埋
可崩解塑料	自然环境降解; 堆肥化; 填埋; 焚烧	农业:地膜、保水材料、育苗钵、苗床、绳网、鱼网、钓鱼丝、鱼饵容器、农药和化肥缓释材料; 包装:购物袋、垃圾袋、堆肥袋、肥料袋、一次性餐盒、方便面碗、化妆品容器、瓶类、标签、包装薄膜、发泡片材、	崩解后的塑料碎片如果不能最后生物分解,推荐其最终处理方式为焚烧或填埋

		缓冲包装材料； 日用杂货：一次性餐具（刀、叉、筷、盘、碗、盒）、玩具、一次性圆珠笔、各种卡片、盖、罩、一次性桌布等； 医用制品：如一次性手套、防护衣罩等。	
可水解塑料	自然环境（土壤、水、日光、空气、热、氧等）	农业：地膜、保水材料、育苗钵、苗床、绳网、鱼网、钓鱼丝、鱼饵容器、农药和化肥缓释材料； 包装：购物袋、垃圾袋、堆肥袋、肥料袋、一次性餐盒、方便面碗、化妆品容器、瓶类、标签、包装薄膜、发泡片材、缓冲包装材料； 日用杂货：一次性餐具（刀、叉、筷、盘、碗、盒）、玩具、一次性圆珠笔、各种卡片、盖、罩、一次性桌布等； 医用制品：如一次性手套、防护衣罩等。	如果可水解塑料的水解产物不能完全生物分解或被环境吸纳，建议应用过程中考虑废弃物的最终处理方式，并推荐对水解的产物进行再处理
生物分解塑料	可堆肥塑料	堆肥化； 厌氧消化	最后形成的堆肥的重金属含量、毒性试验、残留碎片等必须符合相关标准的规定；如果不能满足这些标准的规定时，建议改变产品生产工艺或采用焚烧或填埋的垃圾处理方式
	可土壤降解塑料	自然环境（土壤、水、日光、空气、热、氧等）	
	可生物分解塑料	自然环境（土壤、水、日光、空气、热、氧等） 降解； 堆肥化； 厌氧消化； 填埋； 焚烧	
		农业：地膜、保水材料、育苗钵、苗床、绳网； 包装：购物袋、垃圾袋、堆肥袋、肥料袋、一次性餐盒、方便面碗、化妆品容器、瓶类、标签、包装薄膜、发泡片材、缓冲包装材料； 日用杂货：一次性餐具（刀、叉、筷、盘、碗、盒）、玩具、一次性圆珠笔、各种卡片、盖、罩、一次性桌布等； 医用制品：如一次性手套、防护衣罩等。	
		农业：地膜、保水材料、育苗钵、苗床、绳网、鱼网、钓鱼丝、鱼饵容器、农药和化肥缓释材料； 包装：购物袋、垃圾袋、堆肥袋、肥料袋、一次性餐盒、方便面碗、化妆品容器、瓶类、标签、包装薄膜、发泡片材、缓冲包装材料； 日用杂货：一次性餐具（刀、叉、筷、盘、碗、盒）、玩具、一次性圆珠笔、各种卡片、盖、罩、一次性桌布等； 医用制品：如一次性手套、防护衣罩等。	
		农业：地膜、保水材料、育苗钵、苗床、绳网、鱼网、钓鱼丝、鱼饵容器、农药和化肥缓释材料； 包装：购物袋、垃圾袋、堆肥袋、肥料袋、一次性餐盒、方便面碗、化妆品容器、瓶类、标签、包装薄膜、发泡片材、缓冲包装材料； 日用杂货：一次性餐具（刀、叉、筷、盘、碗、盒）、玩具、一次性圆珠笔、各种卡片、盖、罩、一次性桌布等； 医用制品：如一次性手套、防护衣罩等。	

目前世界上，在发展降解塑料观点上，一些发达国家如美国、日本、欧洲的政策导向是主要发展生物分解塑料，对能收集的生物分解塑料的废弃物主要采用垃圾堆肥的办法，对无法去堆肥的废弃物进行焚烧或填埋；对无法收集的废弃物如海水中的垃圾废弃物提议采用生物分解塑料垃圾处理系统逐渐完善。

4. 垃圾处理系统逐渐完善

原先，有机垃圾处理的方式主要为焚烧、填埋，但是随着需氧堆肥和厌氧消化垃圾处理技术的逐渐完善与推广，国外一些发达国家对有机垃圾的处理主要采用需氧堆肥或厌氧消化处理。可生物分解的塑料由于有良好的需氧和厌氧生物分解性能，其产生的垃圾也可以被堆肥化或厌氧处理。

我国对有机垃圾的需氧堆肥和厌氧消化处理也有研究和推广，但，目前，许多已投产的需氧堆肥工厂运作不是很正常，大多数有机垃圾的处理方式还是焚烧、填埋为主。原因是因为，我国的垃圾分类收集系统不是很完善，许多有机垃圾和无机垃圾混合在一起，致使这些垃圾区堆肥或厌氧消化处理时很困难。但是，随着我国垃圾管理系统逐渐完善和有机垃圾合理利用技术的提高，相信，需氧堆肥和厌氧消化等垃圾处理技术会被逐渐推广。

5. 可持续发展和绿色理念逐渐成为时代的热点

近几年来，由于人们越来越重视环境问题，对一些行动计划逐渐加以可持续发展和环境友好的要求。打个比方，现在举办的奥运会都在不同程度的重视绿色奥运的理念，生物分解塑料的使用及其废弃后的循环利用也在奥运会的计划中被加以重视。例如，2000年在悉尼举办的奥运会，使用了大概2000吨左右的一次性生物分解塑料，其使用废弃后，大多被进行了需氧垃圾堆肥处理。相信，2008年绿色奥运会在北京的举办时，会使用更多的生物分解塑料。