

生物分解塑料现状综述

BMG, 翁云宣

国家塑料质检中心, 010-68985380

摘要

Abstract

0 概述

国外降解塑料发展概述

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, 要么就是暴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。

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为可堆肥塑料, 并对其认证和标志。

国内降解塑料发展概述

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。

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(polyhydroxyalkanoic or polyhydroxyalkanoates, 聚羟基脂肪酸酯); 研发中的有 PLA(poly lactic acid or polylactide, 聚乳酸), PCL (Polycaprolactone, 聚己内酯), PPDO(聚对二氧环己酮), PBS (Polybutylenesuccinate, 聚丁二酸丁二醇酯), PGA (poly(glycolic acid) 聚乙交酯), PHB (polyhydroxybutyric acid or polyhydroxybutyrate; 聚-3-羟基丁酸), 壳聚糖(polysaccharide), 单宁聚氨酯, 聚酯酰胺等。

1. 天然生物分解材料

天然生物分解材料是指以天然聚合物为原料或添加可生物分解的添加剂,通过各种成型工艺加工制成的一类材料。这类材料包括了由淀粉、纤维素、植物纤维、木质素、甲壳素等天然聚合物制成的材料。

1.1 淀粉基生物分解塑料

此类塑料是将淀粉进行改性,然后将改性后的淀粉与添加剂通过挤出、注塑等工艺加工成型。热塑性淀粉的生产原理是在一定的条件下使淀粉结构无序化,形成具有热塑性、易加工成型的材料。这类材料中淀粉为主要原料,添加的其他组分也是可生物分解的。

美国的 Waner Lambert 公司、日本的住友商事公司、意大利的 Ferri zz 公司、意大利 Montedison 集团下属的 Novamont 公司、日本地球新技术研究所(R I T E)及澳大利亚科学院等在全淀粉热塑性塑料的研究方面都已宣称获得了成功,可用于制造各种容器、薄膜和垃圾袋。捷克 Fatra 公司生产 Ecofol 可堆肥薄膜。Biotec GmbH 公司用淀粉生产了可用于不同领域的堆肥塑料,其中薄膜的商品名为 Bioflex。

淀粉发泡塑料球、绳、条、网、片材、真空成型容器、托盘等近年来已有较大发展,如美国的 Amylun、National Starch&Chemical、Daniels、Novon、International; 西欧的 Biotec、Storopack、Sunstarke、Novamont, Paper Foam; 亚洲的 Japan Corn Starch、アイ化学、Chisso/Novon 等公司均已有批量生产,主要作为聚苯乙烯泡沫塑料替代品。

其中日本绿色地球公司开发了性能较好的淀粉树脂,商品名为“绿色淀粉”;美国 Champion International 公司制成了力学性能优良的淀粉纤维;巴西坎皮纳斯大学开发了由粟米、大豆等制成的降解塑料。

国内热塑性淀粉加工起步时主要以聚合物内填充淀粉为主,从 80 年代至 90 年代中期大概有 100 多家单位从事研究和生产。从事淀粉热塑性生物分解塑料的研究单位并不多,生产单位就更少了。在 20 世纪 90 年代初开展全淀粉热塑性塑料研究,国内中科院长春应化所、成都有机所、清华大学、华中农业大学和江西科学院等陆续推出了研究性成果。

淀粉生物分解塑料,另外的生产方法,就是将淀粉在螺杆基础过程中,添加可与淀粉接枝的聚合物,并加入一定比例的引发剂,使其发生化学反应,从而得到可生物分解的聚合物。又利用淀粉、丙烯酸、交联性的单体接枝共聚反应生产线;也有将丙烯酰胺、含磺酸基单体在淀粉链上进行接枝共聚;采用淀粉与丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯酰胺、顺丁烯二酸酐、醋酸乙烯酯等单体在淀粉上接枝共聚,进行四元聚合;淀粉也可与其它天然高分子如果胶、纤维素、半乳糖、甲壳质等复合成完全生物可降解材料

国外从事这类研究的单位如美国农业部植物聚合物研究所(USDA)。他们将聚丙烯酰胺和淀粉在螺杆中挤出反应,用过硫酸铵、硝酸铵铈等作引发剂,取得了较好的加工效果。

国内从事这类研究的单位也不少,但用于淀粉接枝反应挤出研究或生产的并不多,其

中产业化如武汉华丽科技有限公司等。

1.2 纤维素

纤维素也是资源丰富的天然高分子,在纤维素酶的作用下,纤维素可分解为葡萄糖。

日本、俄罗斯、美国均已开展了以纤维素衍生物为主体的生物降解塑料研究工作,并已取得一定进展。日本四国工业技术试验所、日本理化研究所、西川橡胶工业公司等分别得到了流延膜、面巾纸、发泡材料等。IFA公司的Fasal、Eastman的Tenite、Mazzucchelli的Bioceta、Natureflex的UCB。

在我国对纤维素降解塑料的研究报道很少。

1.3 甲壳素

甲壳素广泛存在于甲壳动物(如虾、蟹)的外壳、昆虫体表,以及真菌的细胞壁,是自然界中生物量仅次于纤维素的多糖基复合高分子。

日本对甲壳素的研究利用较早,发表的专利最多。此外,英国、韩国及台湾地区关于甲壳素开发应用的研究报道也比较多。

日本的一些公司如日本富士纺绩公司、日本织物加工公司、旭化成纺织品公司、日本吴羽化学工业公司和日本Omi kenshi公司均有此类产品,其他一些国家也已着手甲壳素纤维的开发,并研制出性能良好的产品,从而展示了甲壳素纤维的应用前景。

日本乌取大学、大办工业技术研究所、四国工业技术研究所等研究机构是日本的甲壳质研究中心,生产厂家有北海道曹达、大日精化、君津化学、烧津水产化学、三荣工业、太平洋化学工业、加卜及等多家公司,富士纺织、尤尼奇卡、川研精细化工及一些化妆品公司也开始使用甲壳质和脱乙酰甲壳质来生产各种产品。

我国从20世纪50年代起开始甲壳素及衍生物的制备和应用研究,但发展较为缓慢。而利用甲壳素和壳聚糖的优良生物医学特性,将其作为医用材料的研究直到90年代初才开始,其中东华大学(原中国纺织大学)从1991年开始研制甲壳素医用缝线和甲壳素及甲壳胺医用敷料(人造皮肤),并已申请了专利。

与国外相比,我国开发利用甲壳素、壳聚糖的工作,无论是基础研究还是应用研究,目前尚处于初级阶段。

2. 化学合成生物分解塑料

国外公司如BASF的Ecoflex、Dupont的Biomax、Eastman的Eastar Bio、Showa Denko的Bionolle及Solvay公司的Capa都是聚酯类产品。

2.1 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。

聚己内酯已经被一些公司如Union Carbide(现为Dow Performance Chemicals)、Solvay Interlox等所生产和应用,其中DIC将它用于粘合剂、增容剂、改性剂和薄膜。Novomont的MaterBi Z,是PCL和热塑性淀粉共混物,用于吹膜和制片。

2.2 PBS, PBSA

目前研究的可生物降解聚合物中,有一大类是聚酯,其主链大都由脂肪族结构单元通过易水解的酯键连接而成,由于其主链柔顺,因而易被自然界中的多种微生物或动植物体内酶分解、代谢,最终生成二氧化碳和水。聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是其中熔点较高的一种聚酯,其性能优良,有很广的应用领域,因此具有重要的研究价值。

日本昭和高分子生产脂肪族聚酯(聚丁烯琥珀酸酯),昭和分子的Bionolle产品用在购物袋、农膜、盘等,经而异氰酸酯类物质改性后,可提高材料的刚性和热塑性。

朝鲜 Sun Kyong Ind 公司研制出类似聚丁烯二酸酯性能类似聚乙烯和聚丙烯的生物聚

酯，可吹膜，商品名为 Skyprene。

2.3 PLA

2.4 PHB

化学合成 PHB 可以通过不同的途径实现，目前普遍采用的方法是 ϵ -环丁内酯开环聚合。

2.5 PPC

当前，可降解 CO₂ 共聚物合成研究这一环保课题十分热门，这一领域竞争非常激烈。开展该项工作的国外研究单位主要有：日本东京大学(井上祥平)、波兰理工大学(W. Kurana)、美国 Pittsburgh 大学(E. J. Beckman)和 Texas A & M 大学(D. J. Darensbourg)、日本京都大学(T. Tsuda)、Exxon Research & Engineering Company(M. S. Super)、台湾清华大学(Chung_Sung Tan)[1]。上述研究单位大都处于实验室研究阶段，但文献中也报导了 Air & Chemical Product 公司和美国 Dow 化学工业公司已合成出相应的产品[2, 3]。国内主要的研究单位有中科院广州化学研究所、长春应用化学研究所、吉化研究院、浙江大学等。

而内蒙古蒙西公司已能年产 3000 吨 PPC 树脂。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。

2.6 芳香族聚酯

热塑性芳香族聚酯热性能稳定，力学性能优良，便于加工，价格低廉，自从工业化以来，已经发展成为一类用途广泛的树脂。但芳香族聚酯生物降解性很差，不能单独作为降解材料使用。因此，设计、合成脂肪-芳香族共聚聚酯(CPEs)，使其完美结合脂肪族聚酯和芳香族聚酯各自的优点，是一件极具吸引力同时也具有重要现实意义的工作。自 20 世纪 80 年代以来，有许多科研工作者致力于此领域的研究，并取得了丰硕的成果。

Eastman 的 Eastar Bio 和 BASF 的 Ecoflex，利用丁二醇、脂肪酸和对苯二酸，在京改造的 PET 合成装置上，合成了共聚聚酯。Eastman 的产品结构上以直链为主，BASF 产品包含了长支链结构。

Eastman 在英国哈特尔普尔建立了年产 1 万 5 千吨的装置，生产日常制品和吹膜用树脂，商品名为 Eastar Bio。目前，Eastman 正在将原来生产 PET 的装置进行改造用于生产该树脂。Eastar Bio 的密度为 1.21g/cc，熔点为 108℃，断裂伸长率约为 800%，高阻隔性，非常类似 LDPE。Eastar Bio 用于草坪和花园垃圾袋、农业膜、网和纸涂层。

BASF 在德国建立了年产 8 千吨的装置用于生产 Ecoflex，并且正在原来生产 PET 的装置进行改造用于生产该树脂，计划年产 3 万吨。据报道，Ecoflex 非常容易加工，熔点为 110~115℃，其他性能非常类似 LDPE，通过改性甚至可以达到 HDPE 刚度的薄膜。另外，Ecoflex 有较强的韧劲和好的粘结性，可用于生产蔬菜、水果和肉类保鲜膜。

杜邦公司改性 PET 商品名为 Biomax。其中 Biomax6962 密度为 1.35g/cc，熔点 195~250℃，具有较好的机械性能，如韧性和 40%~500%伸长率。用于快餐包装、庭院垃圾袋、尿布衬垫、鲜花用具和瓶子。

韩国 SK 化学生产脂肪芳香聚酯(聚丁烯己二酸对二苯酸酯)，SK 化学的 Sky Green 产品具有类似 LDPE 的性能，应用于膜、餐具、托盘、牙刷和纸涂层等，而且它的价格较为便宜。

日本三菱气体化学(MGC)生产的聚碳酸酯，称作碳酸聚酯(PEC)。它的熔点为 110℃，性能与 PP 均聚物类似，被索尼公司应用于磁带包装方面。

1995 年，拜耳 AG 公司曾生产“BAK”聚酯酰胺树脂，后因为成本原因而停产。

国内在 CPEs 环境友好材料领域的研究刚刚开始，目前还未见有商业化产品推出。从

上世纪 90 年代末开始,北京理工大学、成都有机研究所等开始研究该类聚酯。

3. 微生物合成生物分解塑料

3.1 聚乳酸

目前聚乳酸产业化的主要国家有美国、德国、日本等,美国是最大的聚乳酸生产国。美国的 Cargill 公司和 Purac-Groupe 联合公司的合资公司在发酵技术取得突破之后建立了万吨级的工厂。美国的 Cargill-Dow 公司,现拥有年产 14 万吨的生产规模,其聚乳酸产品应用到包装、纺织、一次性塑料制品等领域,而且该公司还将在今后十年内再投资 10 亿美元,使得聚乳酸的年产量达到 45 万吨。在日本,许多大公司也都在进行聚乳酸的产业化开发,主要有尤尼吉卡公司、钟纺公司、东丽公司、三井化学、Dai Nippon 等,然而年产量都在万吨以下,其中东丽公司则正和 Cargill Dow 公司合作从事纺丝开发。德国 Inventafischer 公司在年产 3000 吨的聚乳酸中试实验装置的基础上已开始着手年产 1 万吨的生产线的开发。芬兰纽斯特(Neste)公司开发的聚乳酸包装产品也已经投入生产。荷兰 CSMN 公司已建成一套年产 3.4 万吨的乳酸装置,还有可能扩大一倍。此外,丹麦、加拿大、韩国等国也都在进行聚乳酸的产业化研究。国内对聚乳酸的制备研究还都处于中试阶段,上海同济大学等单位已承担上海“科教兴市”重大科技产业化项目,将建成具有自主知识产权的年产千吨级聚乳酸生产线。

美国 Cargill 公司于 1994 年投资 800 万美元建立年产量 5000 t 的聚乳酸工厂,该工厂以玉米经乳酸菌发酵得到 L-乳酸经聚合制得聚乳酸;Cargill-陶氏聚合物公司在美国内布拉斯加州建成的 14 万吨/年生物法聚乳酸装置,是迄今为止世界上最大的聚乳酸生产装置。

3.2 PHAs

Macrae, R. M. 等、韩国 Kim, B. S. 等、Lee, Y. W. 等、Yim, K. S. 等、日本 Ishizaki, A. 等、Yamane, T. 等进行了微生物合成 PHA 的研究。

奥地利林茨化学集团 (Chemical Linz AG)、奥地利生物技术有限公司使用肥大产碱杆菌(A. latus)以糖蜜为底物 15m³ 发酵罐年产 20 吨 PHB。英国 ZNECABioProducts 公司(原来的帝国化学公司 ICI)是**当今世界唯一**商品化生产 PHB 和 PHBV 的厂家,产品商标名“BIOPOL”英国、韩国和日本在该领域居领先地位。

其中实现工业化生产的是 Biopol PHBV,后进展为美国的 Metabolix,以及美国 **Procter—Gamble** (P&G 公司)已市场化的 NodaxPHBH, Biomer 公司的 Biomer, PHB Industries 的 Biocycle。

国内 PHA 的研究起步较晚,始于八五初期,现正列入国家九五攻关计划。主要研究单位有中科院微生物所、清华大学、山东大学、无锡轻工大学等,生产单位有**广东江门生物技术开发中心、广东汕头华逸生物工程公司、宁波天安生物材料有限公司**等。其中宁波天安生物材料有限公司已具备年产 PHBV 千吨的规模。

3.3 其他

一些国家正用微生物来合成其他类型的生物分解材料,如日本昭和和高分子已在实验室内用微生物合成了 PBS。

4. 聚氨酯

利用聚氨酯的异氰酸酯组分的异氰酸酯基团(-NCO)的高活性和天然高分子化合物的可生物降解性能

日本 Show 公司用氨基树脂与蛋白质加热制备成了电视机外壳和电脑外壳。

5 脂肪族聚酯与聚酰胺的共聚体 (CPAE)

6. 发展趋势

6.1 北美

在北美生物降解塑料主要市场为散装包装材料。2000 年销售量为 10kt，到 2005 年，其年均需求量预计增长 4.6%；其第二大市场是堆肥袋，销售量将从 2000 年的 2.5kt 增加到 2005 年的 4kt，年均增长率 9.9%；其它市场是农用地膜、卫生用品和涂复料等，目前市场需求量还不到 0.5kt，到 2005 年预计将增加到 1kt 以上。

6.2 日本

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。

6.2 欧洲

在未来的几年里，欧洲将逐步成为生物降解塑料市场份额较大的地区。2000 年，欧洲降解塑料的消费量仅为 10000 吨。由于环境压力的增长和新材料所带来的经济利益，2005 年中，欧洲降解塑料的消费量有望达到 60000 吨。欧洲降解塑料的包装产品主要有：食品袋、食品托盘和纸涂覆材料。用于散装物和农用薄膜数量不大。欧洲的降解塑料市场发展强劲主要得益于其各种规章制度的管理，而在美国和日本则主要通过产品性能和产品的价格进行调节。展望未来，欧洲将占全球降解塑料市场的一半份额。

根据欧洲生物分解塑料联合工作组的数据，全球 2000 年生物分解塑料的产量在 44000 吨左右，在 2005 年估计会在 25 万吨左右，而到 2010 年将会超过 55 万吨。