

生物降解塑料在国内外的研究进展及发展趋势

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.05.008

戴宏民¹ 戴佩华²

戴佩燕³

1. 重庆工商大学

绿色包装研究所

重庆 400067

2. 重庆工商大学

经济学院

重庆 400067

3. 重庆青年职业技术学院

图书情报室

重庆 400070

摘要:近年来,世界各国均加大力度禁止和限制不易回收、易污染的一次性塑料产品。生物降解塑料成为替代一次性塑料产品的最佳选择。生物降解塑料分为生物基和石化基两大类。前者按制作方法细分为完全生物降解塑料(全淀粉生物降解塑料、微生物发酵和化学合成共同参与获得的生物降解塑料、微生物合成型生物降解塑料、共混型生物降解塑料)和不完全生物降解塑料。后者是以煤或石油等化石能源为原料,用化学合成法由单体聚合而成,代表性品种有聚丁二酸丁二酯(PBS)、聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT)、聚碳酸亚丙酯(PPC)等,该类塑料均基于脂肪族聚酯,分子链上的酯基结构决定了它们易被微生物或酶降解。从上述各类生物降解塑料的加工制作方法、性能特点、应用场合以及全球、国内外产能状况展开论述。未来,我国应重点发展淀粉基、PLA、PBAT等三大生物降解塑料,应重视对高分子设计法的研究。

关键词:生物降解塑料;微生物发酵;化学合成;天然高分子;合成高分子;高分子设计

中图分类号: TB484.3

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)05-0061-08

引文格式:戴宏民,戴佩华,戴佩燕.生物降解塑料在国内外的研究进展及发展趋势[J].包装学报,2023,15(5):61-68.

1 研究背景

近年,世界各国均加大力度禁止和限制不易回收、易污染的一次性塑料产品。欧盟2021年颁布的《海洋防污条例》规定禁止和限制使用10种一次性塑料产品;我国也于2020和2021年相继颁布《关于进一步加强塑料污染治理的意见》和《污染治理和节能减碳中央预算内投资专项管理办法》,提出支持生物降解塑料的生产和应用^[1]。一系列举措使生物降解塑料在全球得到快速发展。

全球生物降解塑料产业的市值在2019年以

13.01%的年均增长率增长至34.77亿美元^[2]。根据欧洲生物塑料协会的统计数据,2020年生物降解塑料产能约为122万t,年复合增长率超过2%^[1];根据预测数据,2024年全球生物降解塑料年产能将达到133.4万t^[3]。欧美地区和我国成为生物降解塑料的主要市场。在环保政策助力和需求驱动下,聚乳酸(poly lactide, PLA)、聚羟基脂肪酸酯(polyhydroxyalkanoates, PHA)、聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(polybutylene adipate terephthalate, PBAT)、聚碳酸亚丙酯(polypropylene carbonate, PPC)等生物降解材料的性能不仅有了明显改善,而

收稿日期:2023-03-28

作者简介:戴宏民(1939-),男,浙江奉化人,重庆工商大学教授,主要从事绿色包装与食品包装研究,

E-mail: Daihm812@126.com

且生产成本不断降低,市场竞争力也不断提高。据欧洲生物塑料协会发布的统计数据,2020年全球生物降解塑料产能分布情况如图1所示^[1]。生物降解塑料产品主要有塑料包装薄膜、农用地膜、一次性塑料袋、快递袋、一次性塑料餐具,以包装行业的应用最为广泛,2018年生物降解塑料在包装行业的应用占比达到57%左右^[4]。PLA被称为21世纪最有发展前景的新型包装材料^[5],在包装行业的应用中尤以注射成型的生物降解塑料需求增长最快^[2]。相比传统包装塑料,新型生物降解塑料成本稍高,但是随着对治理“白色污染”的环保意识增强,人们愿意为保护环境而使用价格稍高的新型降解材料。

生物降解塑料是兼具纸和合成塑料两种材料性质的高分子材料。它在微生物作用下发生降解,形成最终产物二氧化碳(或甲烷)、水、其所含元素的矿化无机盐以及新的生物质塑料。按原料来源,生物降解塑料可分为生物基生物降解塑料和石化基生物降解塑料。我国经济的快速发展和奥运会、世博会的成功举办更是有力推动了国内生物降解塑料行业的快速发展。目前,在生物降解塑料研发领域,我国处于世界先进水平。因此,本研究重点论述了生物基生物降解塑料和石化基生物降解塑料的国内外研发和生产现状,并提出发展生物降解塑料的建议。

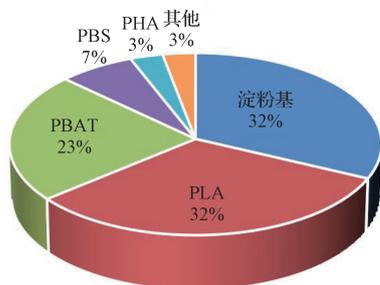


图1 2020年全球生物降解塑料产能分布情况
Fig. 1 Distribution of global biodegradable plastic production capacity in 2020

2 生物基生物降解塑料

生物基生物降解塑料过去按生物降解过程分类,分为完全和不完全(破坏性或掺合型)生物降解塑料两种;由于生物降解塑料技术的不断进步,现在完全生物降解塑料按制作方法可细分为4类:第一类为天然高分子(以全淀粉为代表)材料经分子变构处理得到的全淀粉型生物降解塑料;第二类为微生物发酵和

化学合成共同参与获得的生物降解塑料;第三类为由微生物直接合成的微生物合成型生物降解塑料;第四类为以上材料共混加工得到的共混型生物降解塑料。其中,全淀粉型生物降解塑料、微生物发酵和化学合成共同参与获得的生物降解塑料合称淀粉基生物降解塑料。

2.1 完全生物降解塑料

2.1.1 全淀粉型生物降解塑料

天然高分子来源于大自然的生物,如植物中的淀粉、纤维素、蛋白质、天然橡胶,动物中的甲壳素、壳聚糖、蛋白质和核酸,等等。天然高分子具有自行降解和无毒性的特点,因而将其作为生物降解塑料的原材料是包装生态化的重要取向。天然高分子植物是通过光合作用合成,与稀缺的化石能源相比,具有资源的可持续获得性;天然高分子生物具有多种功能基团,可通过化学或物理方法对其进行改性塑化。以淀粉为原料制备的全淀粉型生物降解塑料更是受到世界各国高度重视^[5]。

全淀粉型生物降解塑料系将淀粉分子变构而无序化,形成具有热塑性的淀粉树脂,再加入极少量的增塑剂等助剂,经挤出或注塑、吹塑、流延等工艺加工而制得。全淀粉型生物降解塑料中淀粉质量分数在90%以上,而加入的少量其他物质也是无毒且可以完全降解,此废弃物通过大自然中的淀粉酶可分解成二氧化碳和水,因此全淀粉型生物降解塑料具有完全降解优势。此外,几乎所有的塑料加工方法均可加工全淀粉型生物降解塑料。传统塑料加工要求几乎无水,而全淀粉型生物降解塑料加工则需要一定的水份起增塑作用,加工时含水量以8%~15%为宜,且温度不能过高以避免烧焦。

全淀粉型生物降解塑料在中国、美国、意大利、日本、德国等国家均有生产。中国以氧化度高于40%的双醛淀粉为主要原料生产的全淀粉薄膜透明度高、成本低,能迅速降解,广泛用于食品包装和一次性塑料餐具中^[3];美国以淀粉、蛋白质、纤维、脂类等食品级天然高分子为原料,采用先进工艺生产出全降解的可食性内包装膜及涂膜,此膜获得广泛应用,仅2009年产值就达到1亿美元^[1];日本住友商事公司、美国Wanlerlambert公司和意大利的Ferruzzi公司等宣称研制成功淀粉质量分数在90%~100%的全淀粉型生物降解塑料,产品能在1年内完全生物降解且不留任何痕迹、无污染,可用于制造各种容器、

薄膜和垃圾袋等。德国 Battelle 研究所以直链含量很高的改良青豌豆淀粉为原料研制出全淀粉型生物降解塑料。此降解塑料能用传统方法加工成型, 可作为 PVC 的替代品, 且在潮湿的自然环境中可完全降解。

2.1.2 微生物发酵和化学合成共同参与获得的生物降解塑料

全淀粉型生物降解塑料虽具有资源可持续性的优点, 但某些物理力学性能却较差, 使应用范围受到一定限制; 而微生物发酵和化学合成共同参与获得的生物降解塑料具有力学强度高, 与原来可降解的合成高分子材料相比, 其生物降解性能更好, 生产成本更低, 因而在绿色高分子材料中占有举足轻重的地位。进入 21 世纪后, 研究者们相继开发出聚己内酯 (polycaprolactone, PCL)、聚丁二酸丁二酯 (polybutylene succinate), PBS)、PLA、聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 等微生物发酵和化学合成共同参与获得的生物降解塑料。

最具发展前景的是用淀粉制造的生物降解塑料——PLA。PLA 是以乳酸或乳酸的二聚体丙交酯为单体, 经聚合制成的高分子材料。通常先从玉米、甘蔗、甜菜、土豆等农副产品中分离出淀粉, 再从淀粉中提取出原始的葡萄糖, 通过发酵工艺将葡萄糖转化成乳酸, 乳酸经过聚合反应制成最终聚合物 PLA。目前 PLA 的合成主要有 3 种方式: 一是由乳酸直接聚合; 二是由乳酸合成丙交酯, 再催化开环聚合; 三是固相聚合。目前商业化 PLA 的合成多以第 2 种方式为主。

PLA 除了具有优异的可生物降解性, 还具有良好的抗拉强度、刚度、延展度、光泽性、透明度、生物相容性, 以及优良抑菌、抗霉特性, 是目前生物降解塑料中市场应用最好的材料之一, 常制成片材、吸塑制品、注塑产品等, 应用于食品包装、快餐饭盒、医用输液用具、药物缓释包装剂等。美国的 PLA 生产技术处于世界领先地位, NatureWorks 公司产能为 14 万 t/年。法国石油巨头道达尔和荷兰科碧恩 2018 年在泰国合作新建 7.5 万 t/年的 PLA 生产线, 实现了蔗糖-乳酸-丙交酯-PLA 的全产业链生产线^[1]。我国玉米、秸秆资源储备丰富, 淀粉、淀粉糖和乳酸的产能位居世界前列, 但丙交酯的发展较晚。浙江海正生物材料股份有限公司与中国科学院长春应用化学研究所于 2008 年建成国内首条 PLA 中试生产线^[3]。安徽丰原集团有限公司于 2020 年建成我国第一条淀

粉-乳酸-丙交酯-PLA 全产业链生产线。截至 2021 年底, 我国 PLA 产能约为 13 万 t/年, 涵盖挤片、注塑、吸塑、纺丝、双向拉伸膜、吹膜等不同加工用途的产品^[1]。

将纳米颗粒 (最常用蒙脱石或高岭土纳米黏土颗粒作为填料) 与天然高分子 (淀粉、纤维素、蛋白质、多糖) 或其合成高聚物 (PLA 等酯类物质) 经过添加、改性、合成, 制得纳米填料分散于天然高分子基质中的高分子纳米复合材料。与未复合的材料相比, 纳米所具有的“微粒特性”使天然高分子纳米复合材料的机械强度以及柔韧性、耐热性、阻隔性和抗菌性等能力得到了显著提升, 因而其作为食品包装材料使用时能够具有更好的力学性能和使用性能^[6]。如在淀粉中添加纳米蒙脱土, 制备成淀粉/蒙脱土纳米复合薄膜, 此膜的耐水性、杨氏弹性模量、抗拉强度、阻隔性能均得到改善^[7]; 在玉米淀粉中添加纳米二氧化钛, 制备成二氧化钛/玉米淀粉复合涂膜, 经此复合涂膜处理的圣女果在室温贮藏 11 d 后, 其失重率和腐烂率均有所降低, 表明该复合涂膜具有较高的耐水性^[8]; 将纳米甘薯渣纤维素溶液辅以甘油添加到玉米淀粉中, 制备成纳米甘薯渣纤维素可食性玉米淀粉膜, 该膜的水蒸气透过性、吸湿性、溶解性和断后伸长率均随着纳米甘薯渣纤维素溶液的增加而逐渐减小, 抗拉强度则逐渐增大, 最高可达到原来的 3 倍, 故近年常应用于果蔬食品保鲜包装^[9-10]。

德国 Bioplast 塑料、美国 Novon 系列产品和意大利 Mater-Bi 塑料是目前国际市场上占有率最高的 3 种淀粉基生物降解塑料。我国生产的淀粉基生物降解塑料产量已占生物降解塑料总产量的 60% 以上, 并出口欧、美、日、韩等地区和国家^[1]。

2.1.3 微生物合成型生物降解塑料

微生物合成型生物降解塑料系通过微生物发酵、聚合, 得到一种能降解成二氧化碳和水的脂肪聚酯。分子链上的酯基结构决定了降解塑料的化学性质, 使其在自然环境下易被微生物或酶分解而促使降解。

聚羟基脂肪酸酯 (polyhydroxyalkanoates, PHA) 具有可再生、无污染、结构多样性等特点, 因而被称为“绿色塑料”。研究表明 PHA 可由微生物合成^[11,11]。在微生物体内, PHA 作为细胞内碳源和能源的储藏物质而存在, 同时在不同微生物体内还有可合成 PHA 的酶, 这些微生物包括革兰氏阴性菌、革兰氏阳性菌和古菌等, 可利用不同碳源, 通过糖酵解、

脂肪酸氧化等多种代谢途径合成 PHA。其中,革兰氏阴性菌是合成 PHA 的主要微生物,它不仅能合成短链 PHA,也能合成性能更好的中长链 PHA^[1,11]。PHA 种类繁多,目前已发现 150 多种不同的单体结构,实际得到规模化生产的仅有几种,其中商业化较好的是聚羟基丁酸酯 (polyhydroxybutyrate, PHB)、羟基戊酸共聚酯 (polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate, PHBV) 等。

PHA 的强度不佳使其在包装上使用受限,生产成本低使其在市场上拓展也有困难。目前,PHA 的主要应用场景还是集中在生物医药或高附加值行业^[5]。受限于核心技术的壁垒,全球 PHA 的产能仅约为 3.6 万 t^[1]。日本 Kaneka 公司、德国 Biomers 公司、意大利 Bio-On 公司、宁波天安生物材料有限公司等在全球范围拥有巨大的 PHA 市场^[1]。清华大学陈国强是我国 PHA 领域的领军人,利用现代基因工程技术在世界上首次实现了基因工程菌生产聚 β -羟基丁酸和 3-羟基丁酸与 3-羟基己酸的共聚酯 (poly- β -hydroxybutyrate 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate, PHBHHx), 使我国的 PHA 产业化技术达到世界领先水平^[1,10]。

2.1.4 共混型生物降解塑料

共混系将混溶性好和有协同效应的材料之间的掺混。天然高分子材料(淀粉、纤维素、甲壳素等)与可降解的合成高分子材料(PLA、PBAT、PCL、PBS、PVA、聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG) 等)各有优缺点,前者降解性能较后者好,后者则具有更好的理化使用性能。如将两者混合并加入化学连接剂、化学连接促进剂及其他助剂进行共混,则制得的塑料强度将大为提高,又较原合成高分子具有更好的生物降解性能,且此方法还能节约石油资源和降低成本。淀粉与 PVA 共混生产的共混型天然高分子生物降解塑料可用作堆肥生物降解塑料垃圾袋;用纤维素与 PLA 通过挤出-注射模塑进行共混获得的共混型降解塑料,与未共混的聚乳酸比较,弹性模量和弯曲弹性模量增大,适于制作饮料包装盒;将纤维素与无毒和可生物降解的 PCL 进行共混,共混制品的力学性能会有较大的提升,可用作食品包装材料和药物缓释包装^[12]。2008 年北京奥运会采用了澳大利亚 Biograde 公司生产的淀粉/聚乙烯醇共混型可堆肥生物降解塑料袋,取得了很好的保洁效果^[10]。

目前,生物质复合材料已成为复合材料研究领域

的新热点。在共混型生物降解塑料中,市场应用量最大的是 PBAT(由石化基原料合成的己二酸丁二醇酯与对苯二甲酸丁二醇酯共聚物)和 PLA 共混、淀粉热塑化后与 PBAT 等材料共混以及 PLA 与滑石粉或碳酸钙等无机材料共混来制备的塑料制品。PBAT 和 PLA 共混不仅能改进 PLA 质脆、结晶速率慢的弱点,而且还能提高其韧性和耐热性^[1]。

国外生产共混型生物降解塑料的企业有:生产淀粉/聚乙烯醇、淀粉/聚己内酯等的意大利 Novonmont 公司、以淀粉/聚己内酯为主产品的德国生物新科技公司、生产改性淀粉/聚乙烯的美国 Novon 公司^[11]。国内企业也已开始共混型生物降解塑料的研究及生产,且以淀粉共混型降解塑料为主。武汉华丽环保科技有限公司以木薯淀粉、秸秆纤维为主要原料制得 PSM(plastarch material)生物降解塑料,已形成 6 万 t/a 的产能规模。江苏龙骏环保实业发展有限公司开发出 BSPM(biodegradable starch polymer material)系列生物基生物降解塑料,年产量达 3 万 t^[1,11]。

2.2 不完全生物降解塑料

不完全生物降解塑料又称破坏性或掺合型生物降解塑料,即在非生物降解性的塑料中,掺和一定量具有生物降解性的物质,二者融为一体经加工后,获得具有一定生物降解性的制品。不完全生物降解塑料虽具有不能完全降解的缺点,但因价格便宜,故在市场上仍有一定的发展空间^[5]。

不完全生物降解塑料目前在开发、应用上比较成熟的有两大类型:一类为天然生物填充型生物降解塑料;另一类是淀粉填充型生物降解塑料。前者是将来源非常丰富的植物纤维、稻草、麦秆、玉米秸、甘蔗渣、甜菜渣、坚果核壳、贝壳等进行分类、清洁、干燥后粉碎,再根据不同的用途和产品类型将粉碎物与塑料树脂均匀混合、模压成型,最后用紫外线消毒。而后者则是在通用塑料中加入一定量的淀粉(其含量不超过 30%)和其他少量添加剂,然后加工成型^[2]。由于淀粉填充型生物降解塑料技术成熟,生产工艺简单,且只需对现有加工设备稍加改进即可用于生产,故目前国内不完全生物降解塑料产品大多为淀粉填充型,主要产品有淀粉基聚乙烯 (polyethylene, PE)、聚丙烯 (polypropylene, PP)、聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC)、聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 等塑料。由于天然淀粉分子中含有的大量羟基使其分子内和分子间形成极强的氢键,分子极性较大,而合成树脂

的极性较小, 为疏水性物质, 因此须对天然淀粉进行物理改性和化学改性, 以提高淀粉的表面亲和性、淀粉与高聚物的相容性。物理改性时, 尤以采用等离子体轰击处理塑料表面最为快捷且处理量大, 这样制成的淀粉填充型生物降解塑料可制成各种包装材料及农用薄膜, 废弃物中的大部分在 3~4 个月即可被分解^[5]; 采用干混法或溶液共混法将经化学改性的淀粉与乙烯/丙烯酸共聚物制得生物降解塑料, 此塑料的力学性能好, 常用于制成各种垃圾袋、快递袋。

我国研制的淀粉基聚苯乙烯发泡材料是采用亲水性普通淀粉并加入自氧化剂制备而成, 厚度为 1.5~6.0 mm。此材料具有优良的降解性能、使用性能(见表 1 和表 2^[5]), 广泛用于制作一次性餐具、包装衬垫、冰箱托盘、鸡蛋托盘等产品。

表 1 淀粉基聚苯乙烯发泡材料的物理性能

Table 1 Physical properties of starch-based polystyrene foam sheets

方向	抗拉强度 /MPa	收缩率 /%
纵向	≥ 1.6	≤ 1.8
横向	≥ 1.1	≤ 1.0

表 2 淀粉基聚苯乙烯发泡材料的生物降解性能(失重法)

Table 2 Biodegradation properties of starch-based polystyrene foam sheet (weight loss method)

丢弃时间 /d	原质量 /g	失重 /g	失重率 /%
3	10.5	0.5	4.8
7	10.6	1.6	15.1
14	10.5	7.2	68.6

注: 裂损分为 1~4 级: 裂损 30%~60% 为 3 级, 60% 以上为 4 级。霉变分为 3~4 级: 霉损 30%~60% 为 3 级, 60% 以上为 4 级。

3 石化基生物降解塑料

石化基生物降解塑料是指以煤或石油等化石能源为基础原料, 由化学合成法将单体聚合而得的可降解塑料。比较有代表性的品种有: PBAT、PPC、PBS、PCL 等。脂肪族聚酯、脂肪-芳香共聚酯和脂肪族聚碳酸酯等石化基生物降解塑料分子链上的酯基结构决定了其化学性质, 使其在自然环境下易被微生物或酶分解而降解。上述各品种的制备技术相对成熟, 原料成本低, 已实现工业化量产^[5]。

3.1 PBAT

在二元酸二元醇共聚酯类降解塑料中, PBS 及 PBSA 开发较早, 受其自身性能限制, 市场占有率较

小, 故目前全球二元酸二元醇共聚酯的生产都以具有高韧性的 PBAT 为主。PBAT 是以对苯二甲酸、己二酸、1,4-丁二醇为主要原料, 用直接缩聚法或扩链法聚合制备的热塑性聚合物。PBAT 兼具脂肪族聚酯的优异生物降解性和芳香族聚酯的良好力学性能, 具有良好的延展性、耐热性、抗冲击性, 是目前市场应用最好的生物降解材料之一, 主要用于制作膜袋类产品^[5]。

国外主要生产二元酸二元醇共聚酯(PBAT、PBS)企业有德国巴斯夫公司、韩国 SK 集团、日本昭和电工株式会社、日本三菱树脂株式会社、日本三菱化学公司等。德国巴斯夫公司推出了完全可降解 PBAT 产品 Ecoflex, 可以将其与淀粉进行共混提升性能。我国二元酸二元醇共聚酯产能已超过 20 万 t/a, 目前主要的生产企业有珠海万通化工有限公司、广州金发科技股份有限公司、新疆蓝山屯河化工股份有限公司等^[1]。

3.2 PPC

PPC 是以二氧化碳、烃类单体为原料, 共聚而成的一种新型聚合塑料。使用后的 PPC 废弃物可以被回收利用, 且回掺比例高。焚烧处理时, PPC 只生成二氧化碳和水, 无烟无雾, 无二次污染; 填埋处置时, PPC 可在数日内降解。PPC 还具有透明性高、阻隔性高的特点。然而, PPC 分子链上含有的酯基和端羟基使其热稳定性较差。目前, PPC 主要用于食品包装、一次性医用耗材、发泡材料以及口香糖的专用树脂等。

我国自 20 世纪 90 年代开始研发 PPC 材料。中国科学院广州化学研究所、长春应用化学研究所以及浙江大学等都取得较大研究进展, 研究品种主要集中在二氧化碳、环氧丙烷、环氧乙烷、环氧环己烷的二元或三元共聚物。限塑令颁发后, 我国可降解材料的需求量增加, 陆续投资兴建了多套 PPC 生产线。我国在 PPC 改性技术和薄膜加工技术已做到全球领先, 产品出口国外^[5]。

3.3 PBS

PBS 是一种能快速生物降解的塑料, 通过脂肪族二元酸、二元醇化学聚合而制得。原料脂肪族二元酸既可通过石油化工路线生产, 也可通过纤维素、糖类等可再生农作物发酵生产。PBS 力学性能优异, 接近 PP 和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(acrylonitrile butadiene styrene, ABS), 加工性能出色, 耐热性

能好,热变形温度接近 100 ℃,但是羧基的存在使其耐老化性能稍差。此外,PBS 还可用共混碳酸钙或淀粉等填充物,降低制品成本。故 PBS 在食品包装、一次性餐具、药品包装、生物医用高分子材料以及汽车零部件、室内装饰等领域均具有良好的应用前景。

全球由石化基原料合成的二元酸二元醇共聚酯类降解塑料 PBS、PBAT 的产能已超 400 kt/a,日本和美国的 PBS 生产已实现全球产业化和市场化;国内产能已超过 200 kt/a。国内产能最大的企业有珠海万通化工有限公司、新疆蓝山屯河化工有限公司、金晖兆隆高新科技股份有限公司、营口康辉石化有限公司、重庆鸿庆达产业有限公司等^[12]。

3.4 其他石化基生物降解塑料

其他石化基生物降解塑料还有 PCL、聚对二氧环己酮 (poly(p-dioxanone), poly(1,4-dioxan-2-one), PPDO)、聚羟基乙酸 (polyglycolic acid, PGA) 等。PCL 属于柔性材料,熔点低,生物降解性能好,常用于制备生物医用制品和低温 3D 打印产品。PPDO 的相对分子质量较高,是一种综合性能较好、易化学回收的可生物降解聚酯聚醚,在降解过程中强度保留率高,故能制备成可降解手术缝合线,还能应用于骨科固定材料、组织修复材料、细胞支架和药物载体等。

4 对发展生物降解塑料的几点思考

1) 2020 年我国塑料制品迅猛发展,总量约为 8511 万 t^[1]。因此,为治理“白色污染”,加快发展生物降解塑料显得尤为重要。我国应重点发展有丰富资源的淀粉基生物降解塑料、可生物降解和物理力学性能优良的聚乳酸二元酸 PLA 以及二元醇共聚酯类降解塑料 PBAT、PBS。这也是当今世界上发展前景最好的三大主流生物降解塑料。预计我国将会在 5~10 年内形成一个以三大生物降解塑料为主、销售值高达几百亿元人民币的大市场^[13]。

2) 不完全生物降解塑料虽具有不能完全降解的缺点,但因价格便宜,尤其是在电商兴起后,应用淀粉填充型不完全生物降解塑料(淀粉基 PE、PP、PVC、PS 等)制作使用量大的快递袋、胶带,在我国市场上仍有较大的发展空间。塑料袋、胶带等包装废弃物骤然剧增,给环境造成巨大负担。国家邮政局于 2022 年 10 月表示,将像“限塑”一样,以更强的

政策推动快递包装“绿色化”。

3) 目前,开发生物降解塑料常有改性塑化、掺合和合成法,其中尤以合成法最有发展前景。合成法有微生物合成和化学合成两种。微生物合成型生物降解塑料是通过微生物发酵、聚合成脂肪族聚酯物质 (PHA 等),它是由许多微生物合成的一种细胞内聚酯,是一种天然的高分子生物材料,具有良好的生物可降解性,但机械强度较差,不能满足包装功能的要求,同时发酵法的生产成本也较高,故目前在包装上使用不多。化学合成型生物降解塑料则是由树脂和添加剂经聚合反应而得,其力学性能较好,在废弃后又能快速生物降解,故在包装上应用的多属化学合成型生物降解塑料。

4) 化学合成中应重视采用高分子设计法。化学合成法已广泛用于生物基或石化基生物降解塑料的开发。化学合成原来需要通过大量实验以后才能获得新的聚合物,再根据新的聚合物研究其分子的结构和物性,然后再去研究其加工应用。随着量子化学、分子力学、分子生物学的发展和计算机技术进入化学领域,在 高分子材料领域利用高分子设计法制备聚合物成为可能。高分子设计法的原理即是根据已积累的相关数据及所掌握的规律,建立一个数理统计模型,再用数学统计模型把新聚合物的物性(聚合物所需的性能)、分子结构设计(设计物性相对应的分子链和聚集态结构)、理想的合成方法(按该结构相关联的分子参数获得合成聚合物的原料、方法和合成路线)关联起来。它是化学合成高聚合物的逆向新思维,是一条化学合成的新捷径,摆脱了大量实验工作,从而加快了化学合成新聚合物的速度^[14-15]。

5) 生物降解塑料在包装上的应用,是解决各种不易回收或不具回收价值的塑料薄膜袋、快递袋以及农用薄膜所造成“白色污染”的最佳途径。许多欧洲国家认为生物降解塑料的开发应用使堆肥化成为处理大规模固体废弃物、改善欧洲陆地质量的可行性方法^[14]。德、英、法国已将堆肥化作为固体废弃物(如包装废弃物)的回收利用方式。

参考文献:

- [1] 侯冠一,翁云宣,刁晓倩,等.生物降解塑料产业现状与未来发展[J].中国材料进展,2022,41(1):52-

67.
HOU Guanyi, WENG Yunxuan, DIAO Xiaoqian, et al. The Current Development Situation and Future Development of Biodegradable Plastic Industry[J]. Materials China, 2022, 41(1): 52-67.
- [2] [佚名]. 生物降解塑料[EB/OL]. [2022-12-02]. <https://baike.so.com/doc/9129644-9462736.html>.
[Anon]. Biodegradable Plastics[EB/OL]. [2022-12-02]. <https://baike.so.com/doc/9129644-9462736.html>.
- [3] [佚名]. 2024 年全球生物降解塑料年产能将达到 133.4 万吨[EB/OL]. [2023-01-03]. <https://www.chinairn.com/hyzz/20220617/164717608.shtml>.
[Anon]. The Global Annual Production Capacity of Biodegradable Plastics Reaching 1.334 million tons by 2024[EB/OL]. [2023-01-03]. <https://www.chinairn.com/hyzz/20220617/164717608.shtml>.
- [4] 前瞻产业研究院. 2018 年全球生物降解塑料行业市场分析: 市场需求持续增长 包装行业是最大应用市场[EB/OL]. [2023-01-06]. <https://bg.qianzhan.com/report/detail/300/191029-113d6115.html>.
Prospective Industry Research Institute. Global Biodegradable Plastics Industry Market Analysis in 2018: Market Demand Continues to Grow, Packaging Industry Being the Largest Application Market[EB/OL]. [2023-01-06]. <https://bg.qianzhan.com/report/detail/300/191029-113d6115.html>.
- [5] 戴宏民. 包装与环境[M]. 北京: 印刷工业出版社, 2007: 104-125.
DAI Hongmin. Packaging and Environment[M]. Beijing: Printing Industry Press, 2007: 104-125.
- [6] 李倩, 刘晨光. 纳米技术在食品科学中的应用研究进展[J]. 中国农业科技导报, 2009, 11(6): 24-29.
LI Qian, LIU Chenguang. Research Progress on Applications of Nanotechnology in Food Science[J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2009, 11(6): 24-29.
- [7] 张宏康, MITTAL G S. 纳米复合食品包装材料研究进展[J]. 食品工业, 2011, 32(5): 82-84.
ZHANG Hongkang, MITTAL G S. Recent Development of Nanocomposites in Food Packaging[J]. The Food Industry, 2011, 32(5): 82-84.
- [8] 宋贤良, 叶盛英, 黄苇, 等. 纳米 TiO₂/玉米淀粉复合涂膜对圣女果保鲜效果的研究[J]. 食品科学, 2010, 31(12): 255-259.
SONG Xianliang, YE Shengying, HUANG Wei, et al. Fresh-Keeping Effect of Nano-Titania/Corn Starch Compound Coating on Cherry Tomato[J]. Food Science, 2010, 31(12): 255-259.
- [9] 贾云芝, 陈志周, 迟建. 纳米 SiO₂ 改性玉米淀粉/聚乙烯醇复合薄膜研究[J]. 中国食品学报, 2012, 12(1): 59-64.
JIA Yunzhi, CHEN Zhizhou, CHI Jian. The Study on Corn Starch / Polyvinyl Alcohol Composite Films Modified by Nano-SiO₂[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2012, 12(1): 59-64.
- [10] 戴宏民, 戴佩燕. 绿色包装发展的新趋势[J]. 包装学报, 2016, 8(1): 82-89.
DAI Hongmin, DAI Peiyan. New Trends in the Development of Green Packaging[J]. Packaging Journal, 2016, 8(1): 82-89.
- [11] 戴宏民, 戴佩华. 非石油基食品包装降解塑料的研发进展及应用[J]. 包装工程, 2016, 37(3): 18-24.
DAI Hongmin, DAI Peihua. Research Progress and Application of Nonpetroleum-Based Degradable Plastic Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(3): 18-24.
- [12] 彭学成, 苑东兴. 可降解塑料发展现状[J]. 齐鲁石油化工, 2021, 49(4): 320-324.
PENG Xuecheng, YUAN Dongxing. Development Status of Degradable Plastics[J]. Qilu Petrochemical Technology, 2021, 49(4): 320-324.
- [13] 陈庆, 刘宏. 三大生物降解塑料未来 5 年市场需求预测[J]. 塑料工业, 2010, 38(2): 1-3, 41.
CHEN Qing, LIU Hong. Market Demand Forecast of Three Bio-Degradable Plastics in the Next Five Years[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(2): 1-3, 41.
- [14] 周磊, 汤脱险, 魏巍, 等. 完全生物降解塑料的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(13): 7867-7871.
ZHOU Lei, TANG Tuoxian, WEI Wei, et al. Research Advances in the Completely Biodegradable Plastics[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012, 40(13): 7867-7871.
- [15] 戴宏民, 戴佩燕. 非石油基食品包装生物降解塑料的研制方法及关键技术[J]. 包装学报, 2015, 7(2): 1-4.
DAI Hongmin, DAI Peiyan. Method and Key Technology in the Development of the Non-Petroleum Based Food Packaging Biodegradable Plastics[J]. Packaging Journal, 2015, 7(2): 1-4.

(责任编辑: 邓彬)

Research Progress and Development Trend of Biodegradable Plastics at Home and Abroad

DAI Hongmin¹, DAI Peihua², DAI Peiyan³

(1. Green Packaging Institute, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China; 2. School of Economics, Chongqing Industrial and Commercial University, Chongqing 400067, China; 3. Library and Information Unit, Chongqing Youth Vocational and Technical College, Chongqing 400070, China)

Abstract: In recent years, countries around the world have intensified efforts to ban and restrict disposable plastic products that are not easy to recycle and pollution-prone, while biodegradable plastics have become the best choice for their alternative products. Biodegradable plastics are divided into biobased and petrochemical based biodegradable plastics. The former is subdivided into total starch biodegradable plastics (total starch biodegradable plastics, microbial fermentation and chemical synthetic natural polymer biodegradable plastics, microbial synthetic biodegradable plastics, mixed biodegradable plastics) and incomplete biodegradable plastics according to processing approaches. The latter adopts coal or oil and other fossil fuels as raw materials, using the method of chemical synthesis of monomer polymerization, such as polybutylinic acid butylinediol ester (PBS), polybutylene adipate terephthalate (PBAT), polypropylene carbonate (PPC), which are based on aliphatic polyester, while the ester structure on the molecular chain determines they are susceptible to microorganisms or enzymes. All these biodegradable plastics are introduced on processing, performance characteristics, applications, as well as the global, including foreign and Chinese production capacity status. In the future, China should focus on the development of starch, PLA, PBAT biodegradable plastics and pay attention to the research of polymer design method.

Keywords: biodegradable plastics; microbial fermentation; chemical synthesis; natural polymer; synthetic polymer; polymer design