

生物质可降解塑料的研究进展

余 华

(杭州电子科技大学, 浙江 杭州 310018)

摘 要: 综述了生物质可降解塑料的种类, 重点论述了发展生物质可降解塑料的意义和国内外研发和生产现状, 并提出了生物质可降解塑料的发展前景。

关键词: 生物质可降解塑料; 种类; 意义; 进展

中图分类号: TQ320.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2009)04-0094-05

Research Progress on Biodegradable Plastics

Yu Hua

(Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The category of biodegradable plastics is summarized. The developing significance and the R&D status of biodegradable plastics in and abroad are focused. And the development prospect of biodegradable plastics is presented.

Keywords: biodegradable plastics; category; significance; progress

0 引言

近年来, 由废弃塑料带来的环境污染越来越引起人们的重视。一次性餐具、一次性塑料制品以及农用地膜等难以回收利用, 其处理方法以焚烧和掩埋为主。焚烧塑料制品会产生大量的有害气体, 从而污染环境; 而掩埋塑料制品则因其中的聚合物在短时间内不能被微生物分解, 也会污染环境。废弃的塑料膜存在于土壤中, 会阻碍农作物根系的发育和对水分、养分的吸收, 且会使土壤的透气性降低, 从而导致农作物减产; 动物食用废弃的塑料膜后会造成肠梗阻而死亡; 流失到海洋中或废弃在海洋中的合成纤维渔网和钓线已对海洋生物造成了相当的危害, 因此, 提倡绿色消费与加强环境保护势在必行。

面对日益枯竭的石油资源, 符合潮流的生物质可降解材料作为高科技产品和环保产品应运而生, 而对于生物质可降解材料方面的研究也成为科研工作者们

一个新的研发热点^[1-3]。

1 生物质可降解塑料的种类

生物质可降解塑料也称可生物降解聚合物塑料, 是指在一定的时间和适当的自然条件下, 能够被微生物(如真菌、细菌、藻类等)或其分泌物, 在酶或化学分解作用下发生降解的聚合物材料^[4]。生物质可降解塑料主要包括典型化学合成脂肪族聚酯和天然高分子及其共混物两类。

1.1 典型化学合成脂肪族聚酯

1.1.1 聚乳酸

20世纪30年代, 美国高分子学家 W. H. Carothers 曾对聚丙交酯的可降解性做过相关报道, 但直到70年代, 它在人体内的降解性和分解产物的高度安全性得到确认之后, 聚丙交酯的研究工作才得到人们足够的重视。聚乳酸作为少数已被美国食品和药物管理局

收稿日期: 2009-05-27

基金项目: 杭州电子科技大学科研启动基金资助项目(KYS225609010)

作者简介: 余 华(1978-), 女, 湖北郧县人, 杭州电子科技大学讲师, 博士, 主要从事包装材料方面的教学和研究,

E-mail: yuhua5101@163.com

(food and drug administration, 简称FDA) 批准的生物医用材料, 在当今生物医用材料领域得到了广泛关注^[5-9]。聚乳酸属合成直链脂肪族聚酯, 通过乳酸环化二聚物的化学聚合或乳酸的直接聚合可以得到高相对分子量的聚乳酸。

由于 α -位上甲基的存在, 使得乳酸二聚体具有光学活性, 即存在左旋(L)、右旋(D)和消旋(DL)3种光学异构体。相应的聚丙交酯存在聚左旋丙交酯(poly-L-lactide, 简称PLLA)、聚右旋丙交酯(poly-D-lactide, 简称PDAL)和聚消旋丙交酯(poly-DL-lactide, 简称PDLLA), 常用且易得的是PLLA和PDLLA。岛津公司于1992年在实验室中成功地进行了PLLA的熔融纺丝。PLLA的熔纺可以参考许多聚酯的熔纺工艺, 包括高速和纺拉两步法。但是由于熔融的PLLA在有水的条件下降解得非常快, 熔纺前需要严格除水。并且PLLA的质量对可纺性和拉伸能力有很大的影响, 对熔纺的工业化非常重要。一般情况下, 由于PLLA均聚物的结晶度较高, 因此其拉伸性能需要进行改性。另外, 在医用材料领域, 将PLLA纤维以干罗拉/加热方式抽丝, PLLA纤维部分熔融并熔接, 再经加工成型, 则可得到自增强PLLA材料, 这些材料在医用生物领域有着广泛的应用前景。聚乳酸的衍生物已发展成为受控聚合(well-controlled polymerization)和新单体设计(new monomer design)的产物, 它们将作为生物可降解的功能高分子材料广泛应用于医学领域和日用塑料方面^[10-13]。

1.1.2 聚二元酸酯系列

在生物质可降解性聚酯的研究中, 对聚二元酸酯系列的研究应用最为广泛。脂肪族聚酯被认为是最具有经济价值的可生物降解聚酯。通常情况下, 只有使聚酯的熔点高于100℃, 经加工成型后得到的塑料制品才有使用价值。但是目前大多数脂肪族聚酯的熔点都低于100℃, 只有少数几种脂肪族聚酯的熔点高于100℃, 它们是: 聚草酸乙二醇酯(熔点为159℃)、聚草酸丁二醇酯(熔点为103℃)、聚草酸新戊二醇酯(熔点为111℃)、聚丁二酸乙二醇酯(熔点为102℃)、聚丁二酸丁二醇酯(熔点为113℃)。聚草酸酯的热稳定性较低, 由直接缩聚得到的聚酯相对分子质量不超过5000, 而丁二酸类聚酯要稳定得多, 可获得较高相对分子质量。

丁二酸(或己二酸)与乙二醇等形成的一系列脂肪族聚酯及其共聚物具有良好的生物可降解性, 具有代表性的例子是日本昭和高级分子株式会社开发的此类产品, 商品名为BIONOLLE, 年产量约3000t。其相对分子质量密度为1.25~1.32g/cm³, 熔点为90~114℃, 相对分子质量为2万~7万, 缺口冲击强度16.8~33.0MPa, 伸长率为170%~900%。此类产品在微生物作用下可

发生降解, 实验表明, 夏天时3.5个月后其质量可损失43%。目前此类产品已用来生产包装瓶、薄膜等。国内相关研究也在进行, 如华东理工大学黄发荣等对丁二酸丁二醇酯进行了共聚改性, 其共聚物性能可与高密度聚乙烯相媲美, 高于低密度聚乙烯, 接近BIONOLLE的性能。同时, 该共聚物具有非常好的生物降解性, 在土壤中埋6星期, 聚合物膜(40μm)降解成多孔状或大面积被细菌消耗掉; 8星期后, 降解率可达到92%(质量分数)。清华大学化工系高分子研究所, 采用化学合成法合成线性聚丁二酸丁二醇酯, 合成分为酯化、后缩聚反应。后缩聚可在真空有扩链剂存在的条件下采用螺杆挤出机进行, 也可在高真空、高温下进行。用此法合成的产品可直接挤出成型, 从而生产效率提高。本体系中的扩链反应目前尚无先例。

1.2 天然高分子及其共混物

1.2.1 纤维素

天然纤维素在自然界中非常丰富, 它来自于自然界又可消失于自然界, 是良好的生物质可降解材料。纤维素是高度结晶的高分子量聚合物, 不熔化, 不能象热塑性塑料那样进行加工, 也不能溶于除氢键破坏溶剂(如N-甲基吗啉、N-氧化物)以外的所有溶剂。纤维素的应用需要对纤维素进行改性, 以破坏纤维素的氢键使纤维素分子上的羟基发生如下反应: 1) 形成醚键, 如甲基纤维素、羟乙基纤维素; 2) 形成酯键, 如醋酸纤维素; 3) 形成缩醛, 如缩丁醛纤维素。这些纤维素的生物质可降解性与羟基反应的程度有关, 高度反应的产物是不易生物降解的, 如三醋酸纤维素是不降解纤维素, 与其它天然高分子共混可制成性能良好的生物质可降解材料^[14-17]。

1.2.2 甲壳素

甲壳素又称甲壳质, 是虾、蟹等甲壳类动物或昆虫外壳和菌类细胞壁的主要成份, 产量仅次于纤维素。甲壳质在碱性条件下脱乙酰得到壳聚糖, 是一种可生物降解的高分子, 可望广泛用于食品包装或食品添加剂、医用等方面。日本四国工业技术试验所曾用甲壳素制造可降解塑料, 并且进行了较多的相关研究和开发工作。

1.2.3 淀粉

淀粉也是多糖类化合物, 广泛存在于植物中, 如玉米、土豆、地瓜、甜菜等均含较高的淀粉。与纤维素、甲壳质一样, 淀粉也是具有良好生物质可降解性的天然高分子物质。淀粉本身是很脆的, 不宜单独作降解材料, 使用时常进行改性。

Mater-Bi是由意大利Novamont公司开发出来的商业树脂, 是含60%或更高淀粉或淀粉衍生物和40%或更小的专用改性剂。改性剂是一种合成的低分子量

的、没有毒性的生物降解树脂,被美国FDA所接受。Mater-Bi是生物降解性很好的材料,且有一个显著的特点是其对氧的阻隔性,故已应用于包装行业。可用模压、吹塑、挤出等成型。

Novon是美国Werner-Lambert公司开发的由70%支链淀粉和30%直链淀粉或淀粉与其它全降解添加剂(如树胶、蛋白质)组成的材料,其生物质可降解性好,但不耐水,透明性差。为此,Novon Products分公司开发了玉米淀粉和PVA的共混物,可用通用加工技术加工,所得产品的强度与通用塑料相近,且其分解率达100%。此外,淀粉用于与高分子混合,可制造生物破坏性降解材料。

1.2.4 蛋白质

作为材料使用的天然蛋白质往往是不溶、不熔的,如纤维蛋白质、毛、丝等,它们是多种 α -氨基酸的规则排列的特殊的多肽共聚物,要合成蛋白质并非容易,要在特定酶作用下进行。蛋白质的降解主要是肽键的水解反应。美国克莱姆森大学正在研究从玉米、麦子、大豆等中提取蛋白质膜,他们发现麦蛋白质膜具有优异的气体阻隔性。蛋白质膜用作可食用的涂层,可保护水果、蔬菜,延长其贮存期。可溶性蛋白质在一定温度(如140℃)下可交联,人们可用其与纤维素制造生物质可降解复合材料。

2 发展生物质可降解塑料产业的意义

生物质可降解塑料和传统意义上的塑料一样,可以制成各种包装材料、农用薄膜、家具器皿、家电玩具、建筑材料等。可以说,传统塑料所能加工的产品几乎都可以用生物质可降解塑料来制成。但更重要的是,生物质可降解塑料的原料来源是可以再生的农作物,其成品废弃物可以在掩埋、堆肥条件下完全降解成水和二氧化碳;而传统塑料的原料主要是不可再生的石油资源,其制品也不可降解。因此,大力发展生物质可降解塑料产业具有重要意义^[18]。

2.1 减少石油用量,缓解能源危机

我国塑料的年消耗量已经超过4000万t。现在塑料中的大部分高分子材料来源于化石型资源,主要是石油。如果塑料中的1/3采用生物质可降解塑料,则可减少原油消耗3000万t~4000万t。若按照现在的石油消耗速度计算,则地球上的石油进入枯竭期的时间,最多延长到2060年^[19]。我国石油储备排名世界第11,而消耗量却为世界第2,今年的石油消耗增长率将超过40%,由石油输出国变为石油净进口国。而生物质可降解塑料对石油的替代作用,可以在很大程度上保障我国的能源安全。

2.2 消除“白色污染”,解决温室气体效应

塑料制品的大量使用,尤其是农业薄膜和包装材

料的大量使用,造成了日益严重的环境灾难,即所谓的“白色污染”,其根源就是因为传统塑料的不可降解性。随着生物质可降解塑料大量取代传统石油基塑料,这一多年来困扰的难题可望得到彻底解决。此外,由于农作物在生长的过程中通过光合作用可以吸收CO₂并放出O₂,所以生物质可降解塑料的产业规模不断扩大的过程,其实就是一个CO₂减排的过程。同时,生物质可降解塑料的生产过程会产生约3成的玉米蛋白或其它植物蛋白。这些副产品是畜牧业需要的优质饲料原料。可以说,生物质可降解塑料的生产和使用过程都具有环境友好的特征。

2.3 有利于“三农”问题的解决

我国是一个农业大国,而玉米是我国的主要农作物,其产地分布较大。玉米的主要出路是用于生产饲料,但每年都因大量剩余而成陈化粮,至2004年底,我国玉米库存超过3000万t,并呈逐年增加的趋势。由于玉米中的淀粉含量高,因此玉米作为生物质可降解塑料的最重要的原料,将随着生物质可降解塑料的广泛应用而得到更广阔的市场出路。同时,生物质可降解塑料产业链的形成,将会在很大程度上解决农民收入偏低的问题,为人民提供新的就业机会,吸纳大批剩余劳动力。

2.4 出口前景巨大

人们对生存环境持续恶化的深刻认识,促成了《京都议定书》的生效,许多发达国家和地区都已经或者即将签署法律,明令禁止在包装材料等领域使用不可降解材料。发达国家对生物质可降解塑料旺盛的需求为其提供了前所未有的发展机会,在本领域内,我国已经开发出具有自主知识产权的高科技产品,出口不会遇到贸易保护的壁垒,前景广阔,国际市场机会巨大,预计未来10a全世界对聚乳酸的需求量可达千万吨以上。

3 国内外生物质可降解塑料研发现状

由于看到生物质可降解塑料(尤其是聚乳酸塑料)所带来的好处^[20]和市场前景,国内不少科研院所和企业开始投入大量人力、资金进行这一新产品的研发和生产。

中国科学院长春应用化学所,建成了国内规模最大的聚L-乳酸中试生产线^[21]。为实现玉米淀粉的高值化利用,建立“玉米-淀粉-乳酸-聚乳酸”的产业链,长春应用化学研究所实现了分子量大于10万聚L-乳酸的规模制备,并在浙江海正生物材料有限公司建成30t/a中试生产线。目前,该公司的5000t/a聚乳酸生产线已实现批量生产,产品远销欧洲和日本等国。公司还成立了塑料制品研究所,已经开发出10多个新产品,先行出口日本。

2005年12月,由重庆大学生物工程学院承担的国家“863计划”项目——完全生物降解型绿色高分子材料开发项目通过专家验收。该学院已经与重庆市一家制药公司组建了新的生物科技有限公司,由其推进聚乳酸的产业化进程。目前,该公司已经成功开发出连续化年产100 t的聚乳酸自动化生产装置,并计划在2006年建成5 000 t的聚乳酸生产线,5 a内将生产能力提高到年产20万t。

2006年,上海同杰良生物材料有限公司正式在上海生产“玉米塑料”,年产量1 000 t以上。目前该公司正在申请专利的生物物质可降解塑料——聚乳酸(PLA)项目。该项目独创了由乳酸单体直接缩聚高分子量聚乳酸(PLA)的先进聚合工艺(也称“一步法”制备工艺),该技术和生产工艺优势突出表现在:获得产品的纯度高、无沉淀,产品转化率高(比根霉法高20%),能耗低,生产成本低,出厂价约在1万元/t,接近化工塑料粒子的价格。而美国的聚乳酸采用“两步法”制备工艺,其生产成本居高不下,售价为3 000美元/吨左右。

2005年12月,深圳市奥贝尔科技有限公司成功完成了可完全生物降解材料聚羟基烷酸酯(PHAS)产业化中试,并已与几家国际大企业达成供货意向。新产品的原材料全部来自农作物和植物,在完成其使用周期后100%地回归大自然。2006年,由奥贝尔投建的国内第一条、全球第二条年产5 000 t以上的可完全生物降解材料生产线,可望在深圳建成。据悉,奥贝尔的中长期目标,首先是将采用转基因工程技术将生物合成聚羟基烷酸酯所需的PHA、PHB及PHC等多种酶构建于植物体内,利用植物的自养功能在体内直接合成PHAS,使生产成本进一步降低;其次是利用国内的农业优势,在国内建成10~20个年产5~10万t级的产业基地。

此外,中科院化学所(北京)、复旦大学、浙江大学等单位均开展了乳酸的聚合研究。而安徽丰原集团、长春玉米工业区、中国科学院成都有机化学有限公司、江苏九鼎集团、河南飘安集团、哈尔滨威力达药业公司等公司都有在建或者拟建的生产线。

完全生物降解技术实现大规模产业化、完全生物降解材料获得普遍运用之后,相信将给中国塑料行业、能源资源等带来巨大的影响,也将为经济的可持续发展和环保做出应有的贡献。

4 结语

生物质可降解塑料的应用,其意义体现在可持续发展和环保方面。也就是说,生物质可降解塑料不但可以克服传统塑料生产过程中所带来的二氧化碳排放

困扰,而且可以摆脱废弃后“白色污染”的弊病。但任何技术都有两面性,生物质可降解塑料和生物燃料一样可能会与人类争粮食。因生物燃料来源于玉米、小麦等粮食作物,会带动世界粮食价格的上涨。以玉米等为原料的生物质可降解塑料也可能导致同样的问题。目前,日本、美国等国的科学家已着手用废木材、野草等制造生物塑料,不少科研专家均看好生物质可降解塑料的这一研制方向。

参考文献:

- [1] 平郑弊,汪长春. 高分子世界[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2001: 50.
Ping Zhengbi, Wang Changchun. Polymer World[M]. Shanghai: Fudan University Press, 2001: 50.
- [2] 陆大年,王宁,睦伟民. 新型绿色材料——脂肪族聚酯[J]. 上海化工, 2001(5): 4-7.
Lu Danian, Wang Ning, Sui Weiming. A Green Material—Aliphatic Polyester[J]. Shanghai Chemical Industry, 2001(5): 4-7.
- [3] 高明,王秀芬,郭锐,等. PBS基生物降解材料的研究进展[J]. 高分子通讯, 2004(5): 51-55.
Gao Ming, Wang Xiufen, Guo Rui, et al. Progress of Study on PBS-Based Biodegradable Materials[J]. Polymer Bulletin, 2004(5): 51-55.
- [4] 朱颖先,陈大俊,李瑶君. 可生物降解型纤维材料[J]. 高分子通报, 2001(1): 48-52.
Zhu Yingxian, Chen Dajun, Li Yaojun. Biodegradable Fiber Material[J]. Polymer Bulletin, 2001(1): 48-52.
- [5] 孙杰,谭惠民,罗运军,等. (丁二酸丁二酯/丁二酸己二酯)共聚物的合成及性能[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(4): 14-16.
Sun Jie, Tan Huimin, Luo Yunjun, et al. Synthesis and Properties of Poly(Butylene-Succinate)-co-(Hexylene-Succinate)[J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(4): 14-16.
- [6] 张兴祥,张华,胡灵,等. 脂肪族聚酯的合成与结晶性能[J]. 合成技术与应用, 1997, 12(3): 10-14.
Zhang Xingxiang, Zhang Hua, Hu Ling, et al. Synthesis and Crystallizable Properties of Aliphatic Polyester[J]. Synthetic Technology and Application, 1997, 12(3): 10-14.
- [7] Selebaron J. Capillary Zone Electrophoresis to Study the Hydrolytic Degradation of a Novel Gluconic/ Glycolic/ Lactic Acid Copolymer[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 68: 281-288.
- [8] 戈进杰. 生物降解高分子材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 54-68.
Ge Jinjie. Biodegradable Polymer Materials and Their Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 54-68.
- [9] 吴晓峰,赵京波,杨万泰. 可降解高分子量聚(己二酸二

- 乙二醇酯)的合成[J]. 北京化工大学学报, 2001, 28(4): 23-26.
- Wu Xiaofeng, Zhao Jingbo, Yang Wantai. Synthesis Method of Biodegradable Polydiethylene Glycol Adipate with High Molecular Weight[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2001, 28(4): 23-26.
- [10] 刘立建, 廖立琼, 宋英, 等. 己内酯和丙交酯的微波辅助开环聚合反应[J]. 高分子通报, 2003(5): 1-6.
- Liu Lijian, Liao Liqiong, Song Ying, et al. Microwave-Assisted Ring Opening Polymerization of Caprolactone and Lactide[J]. Polymer Bulletin, 2003(5): 1-6.
- [11] 何天白, 胡汉杰. 功能高分子与新技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 84-98.
- He Tianbai, Hu Hanjie. Functional Polymers and New Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 84-98.
- [12] 姚芳莲, 刘畅, 孟继红, 等. 降解可控乳酸类聚合物[J]. 高分子通报, 2003(3): 47-56.
- Yao Fanglian, Liu Chang, Meng Jihong, et al. Poly(Lactic Acid)s with a Controlled Degradability[J]. Polymer Bulletin, 2003(3): 47-56.
- [13] 严冰, 赵耀明. 聚丙交酯及可降解脂肪族聚脂类纤维的结构与生物降解性能[J]. 合成纤维, 2005, 29(3): 16-19.
- Yan Bing, Zhao Yaoming. Structure and Biodegradability of Polylactide and Aliphatic Polyesters[J]. Synthetic Fiber in China, 2005, 29(3): 16-19.
- [14] Jaisankar S N, Lakshinarayana Y, Radhakrishnan G. Compatibility of Poly(Vinyl Chloride-Vinyl Acetate)/Polyester-Based Polyurethane Blends[J]. Polymer International, 1997, 43(4): 368-372.
- [15] Kang T K, Kim Y, Cho W J, et al. Effects of Amorphous Nylon on the Properties of Poly(Butylene Terephthalate) and 70/30 Poly(Butylene Terephthalate)/Nylon 6 Blends[J]. Polymer Engineering & Science, 1996, 36(20): 2525-2533.
- [16] Worner C, Muller P, Mulhaupt R. Toughened Poly(Butylene Terephthalate)s and Blends Prepared by Simultaneous Chain Extension, Interfacial Coupling, and Dynamic Vulcanization Using Oxazoline Intermediates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66(4): 633-642.
- [17] Jacob J, Ramaswamy M, Mrinal B. Evaluation of Compatibility and Properties of Biodegradable Polyester Blends[J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40(12): 2003-2014.
- [18] 烽言, 马凯平. 大力发展生物质塑料产业[J]. 中国创业投资与高科技, 2006(2): 30-31.
- Feng Yan, Ma Kaiping. Developing Biodegradable Plastics Industry[J]. China Venture Capital & High-Tech, 2006(2): 30-31.
- [19] 黄光文, 傅中雄, 谢飞, 等. 红薯燃料乙醇的开发和创新[J]. 湖南科技学院学报, 2008, 29(10): 102-104.
- Huang Guangwen, Fu Zhongxiong, Xie Fei, et al. Developments and Innovations of Fuel Ethanol Production from Sweet Potato[J]. Journal of Hunan University of Science and Engineering, 2008, 29(10): 102-104.
- [20] 吴海滨, 刘志华, 武六旺, 等. 绿色可降解塑料——聚乳酸的研究进展[J]. 太原科技, 2008(10): 12-14.
- Wu Haibin, Liu Zhihua, Wu Liuwang, et al. Green Degradable Plastics —— Research Progress of PLA[J]. Taiyuan Science & Technology, 2008(10): 12-14.
- [21] 钱伯章. 聚乳酸国内外发展现状[J]. 化工新型材料, 2008, 36(11): 36-38.
- Qian Bozhang. Development of Polylactic Acid at Home and Abroad[J]. New Chemical Materials, 2008, 36(11): 36-38.

(责任编辑: 廖友媛)