

“生物材料”专题报道导读

在全球能源和资源日益紧缺、环境不断退化的压力下,生物材料由于环保性和功能性,其开发应用越来越受到高度关注,已被列为“十一五”期间我国生物产业五大重点发展领域之一。我国生物质资源丰富,近年来生物材料发展很快,尤其是可降解包装材料和生物医用材料的产业化发展最为迅猛。本期围绕生物降解塑料和纤维素的开发和产业化进程组织了4篇相关文章,安排在本期“专论与评述”和“工艺与设备”栏目同期刊出,敬请关注。

——责任编辑:钱鸿元

专论与评述

中国生物基与生物分解塑料现状及发展建议

翁云宣^{1,2}, 金兰英², 许国志²

(1. 中国塑料加工工业协会降解塑料专业委员会, 北京 100048;

2. 北京工商大学材料科学与工程系, 北京 100048)

摘要:生物降解塑料产业直面我国“三农”、能源和环境三大主题,是世界发展之大势和新兴的产业。介绍了我国生物基与生物分解塑料的发展现状,重点对化石基生物分解塑料和可再生材料基生物分解塑料的研究进展进行了综述,指出生物分解塑料入市前应该做好市场调研、产品定位和产品质量认证等准备工作。

关键词:生物材料;降解塑料;塑料产品

中图分类号:TQ-9;TQ322

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)01-0002-04

Current status of bio-based and bio-degradable plastics in China and some suggestions for their industrial development

WENG Yun-xuan^{1,2}, JIN Lan-ying², XU Guo-zhi²

(1. Specialty Committee of Degradable Plastic, China Association of Plastic, Beijing 100048, China;

2. Department of Material Science and Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: The industry of bio-degradable plastic now is directly faced with three subjects: “Sannong” (the peasantry, agricultural and countryside’s problems), energetic resources and environmental issues. It’s also a new type of industry representing the development trend of the world. The status quo of bio-based and bio-degradable plastic in China is introduced, with focusing on the research progress attaches to bio-degradable plastic which is based on fossil and renewable bio-materials. It’s pointed out that the market survey, the product positioning and the quality certification must be well done before the products of bio-degradable plastic go into the market for sale.

Key words: biomaterial; degradable plastic; plastic product

生物分解塑料按照其原料来源方式可以分为三大类,即来源于化石资源的生物分解塑料(简称“化石基生物分解塑料”)、来源于可再生资源的生物分解塑料(简称“可再生材料基生物分解塑料”)以及以上两类材料共混加工得到的塑料。

1 化石基生物分解塑料

化石基生物分解塑料是指主要以石化产品为单体,通过化学合成的方法得到的一类聚合物,如聚己内酯(PCL)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)(也可归于“可

收稿日期:2009-12-01

基金项目:科技型中小企业公共技术服务机构补助资金项目(07C26141101015)

作者简介:翁云宣(1972-),男,硕士,高级工程师,全国生物基材料及降解制品标准化技术委员会秘书长,中国塑协降解塑料专业委员会秘书长,主要从事塑料降解与老化、塑料环境和卫生安全的检测和标准方面的研究, wengyx@degradable.org.cn。

再生材料基生物分解塑料)、聚对二氧环己酮(PPDO)、聚乙烯醇(PVA)、聚对苯二甲酸/己二酸丁二醇共聚物(PBAT)、二氧化碳共聚物等。

1.1 脂肪族二元醇、二元酸缩合得到的脂肪族聚酯

脂肪族二元醇、二元酸缩合得到的脂肪族聚酯主要有 PBS 和聚丁二酸/己二酸丁二醇共聚物(PBSA)。丁二醇和琥珀酸缩合成 PBS,丁二醇和己二酸缩聚合成 PBA,PBSA 则是丁二酸、己二酸和丁二醇的共聚物。

PBS 熔点约为 114℃,目前已经能规模化生产,由它开发出来的产品有发泡材料、薄膜、注塑制品等。国内研究 PBS 的单位主要有中国科学院理化技术研究所、清华大学、四川大学等。浙江杭州鑫富药业公司和安徽安庆和兴公司的 PBS 产品已推向市场,可用于注塑、挤出吹膜等成型工艺,新疆蓝山屯河聚酯有限公司正在采用四川大学开发的新一代合成技术生产 PBS 产品。

浙江杭州鑫富药业公司与中国科学院理化技术研究所合作,建立了年产 3 000 t PBS 生产线。该公司生产的 PBS 根据不同牌号,其熔点范围为 110~120℃,维卡软化点 101℃,拉伸强度 ≥ 35 MPa,断裂伸长率 $\geq 600\%$ 。

清华大学与安徽安庆和兴公司合作,完成了中试规模生产线的建设。所生产的 PBS $M_n = 100\ 400$, $M_w = 184\ 500$,拉伸强度 ≥ 20 MPa,断裂伸长率 280%。

目前国内采用微生物发酵的方法获得丁二酸,然后再通过化学合成方法制得 PBS 或 PBSA。我国科技部有科技专项支持这方面工作,主要是以南京工业大学欧阳平凯院士为代表的一批科学家正从事这方面的工作。

1.2 PCL

PCL 由七元环的 ϵ -己内酯在辛酸烯锡等催化剂作用下开环聚合而成。PCL 熔点较低,只有 60℃,所以很少单独使用。但 PCL 与许多树脂有较好的相容性,可与其他生物分解性聚酯共混加工。国内从事 PCL 研究的单位有湖南国防科技大学和四川大学等,四川大学采用己二醇一步法合成己内酯单体,生产工艺绿色环保。中试的单位有武汉天生成公司、汕头东方中玉公司等。

1.3 改性脂肪族芳香族共聚酯

改性脂肪族芳香族共聚酯的典型代表为 PBAT,其单体为己二酸、对苯二甲酸、1,4-丁二醇。

BASF 公司的 Ecoflex[®] 的加工性能与 PE-LD 非常相似,因此其可以与 PE-LD 一样挤出吹膜,也可

以和其他生物分解塑料如聚羟基丁酸戊酸酯(PHBV)、PLA 等共混吹膜,还可以添加天然材料如淀粉等进行吹膜成型。BASF 的 Ecoflex FBX 7011 的密度 1.25 g/cm³,熔体流动指数 2.7~4.9 g/10 min,熔点温度 110~120℃,热变形温度 82℃,拉伸强度 ≥ 45 MPa,断裂伸长率 $\geq 560\%$ 。

四川大学研究开发的 PET、PES、PBS 三元脂肪-芳香族共聚体系的发明专利已获得授权。

北京化工研究院正在从事改性脂肪族芳香族共聚酯方面研究,主要用对苯二甲酸、丁二酸及丁二醇共聚,目前正准备中试生产。该方法得到的 PBST 的重均分子质量在 6 万以上,熔点温度约 135℃,拉伸强度 ≥ 20 MPa,断裂伸长率 $\geq 700\%$ 。

1.4 聚对二氧环己酮

聚对二氧环己酮(PPDO)由单体对二氧环己酮(PDO)在催化剂的作用下开环聚合而成。

PPDO 的玻璃化温度为 -17~-10℃,熔点为 110℃,热变形温度在 90℃左右,其最大特点是兼具高强度和优良的韧性,是一种极具应用前景的可生物分解塑料。该聚合物最早由美国 Ethicon 公司在 20 世纪 70 年代成功合成出来,并开发出商品名为 PDS 的手术缝合线。但由于其成本很高,一直未能进入通用材料领域。近几年,我国四川大学在 PPDO 的低成本和高性能化方面进行了大量的研究,取得了突破性进展,特别是其生产成本在合成生物分解塑料中具有很强的竞争力,并且其具有较高的相对分子质量,能进行吹塑等加工。该产品另一个突出特点是,可通过热化学回收,其原料 PDO 单体回收率高达 93%~96%,回收的单体可以直接用于合成 PPDO。目前四川大学开发的 PPDO 的拉伸强度 ≥ 29 MPa,断裂伸长率 $\geq 200\%$,开发的 PPDO 纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别高达 50 MPa 和 500%以上,目前正与企业合作进行产业化。

1.5 二氧化碳共聚物

二氧化碳共聚物是以二氧化碳矿源或工业生产产生的二氧化碳废气为原料,与环氧丙烷或环氧乙烷催化合成得到的聚合物。

近年来,二氧化碳聚合物的生产也受到广泛关注。国外最早研究二氧化碳共聚物的国家是日本和美国,但一直没有工业化生产,目前其应用主要集中在包装和医用材料上。日本井上祥平等发现二氧化碳可与环氧化物开键开环聚合生成脂肪族聚碳酸酯,这是迄今为止最有应用前景的二氧化碳共聚物;中国于 1985 年由前期的国家自然科学基金开始立

项研究,主要研究单位有中国科学院广州化学研究所、中国科学院长春应用化学研究所、浙江大学、中山大学理工学院等。

内蒙古蒙西集团公司与中国科学院长春应用化学研究所合作,利用水泥生产过程中产生的二氧化碳,已建成年产千吨级二氧化碳/环氧化合物共聚物的装置,其产品主要用于包装和医用材料。产业化的PPC的密度 $1.25 \sim 1.30 \text{ g/cm}^3$,拉伸强度 30 MPa 。

另外,中国海洋石油总公司和中国科学院长春应用化学研究所合作,在海南东方化工城兴建二氧化碳共聚物可降解塑料项目,并正式启动项目建设工作,该项目设计生产能力为 $3\,000 \text{ t/a}$ 。

中国科学院广州化学研究所的技术已在江苏泰兴中科金龙公司开始投产,生产分子质量较低的二氧化碳,这种分子质量较低的二氧化碳再与异氰酸酯反应生成聚合物,产品用于发泡材料、家用电器包装、薄膜等,生产能力为 1.5 万 t/a 。

河南天冠集团与中山大学合作,以酒精发酵过程中产生的 CO_2 为原料,在高效纳米催化剂作用下与环氧丙烷高效合成聚碳酸亚丙酯树脂(PPC)可降解塑料母粒,于2005年建成一条产能 50 t/a 的中试生产线,目前正建设 $5\,000 \text{ t/a}$ 的生产线。

1.6 其他

其他化学合成聚合物也有一部分市场,如改性聚乙烯醇等。PVA类材料经改性后才具有良好的生物分解性能。国内从事PVA改性加工的单位有北京工商大学等,四川大学也成功研制出一种可热塑性加工吹塑成膜的PVA/PLA复合材料。北京工商大学的干法吹膜得到聚乙烯醇薄膜的拉伸强度 $\geq 60 \text{ MPa}$,断裂伸长率 $\geq 100\%$,透光率 $\geq 91\%$,氧气透过系数为 $2.64 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 。

2 可再生材料基生物分解塑料

2.1 天然材料基生物分解塑料

天然生物分解塑料是指以天然聚合物为原料,可通过各种成型工艺制成的生物分解塑料。这类材料包括淀粉、纤维素、甲壳素、大豆蛋白等天然聚合物及其各种衍生物和混合物。

其中,热塑性淀粉和植物纤维模塑已经产业化,植物纤维模塑是指将植物纤维粉末通过热塑成型制得的制品。其他天然材料尚处于基础研究阶段。例如,四川大学研究开发的基于纤维素的天然高分子复合膜,是通过易于回收再利用的绿色室温离子液体作为共溶剂,使纤维素分别与淀粉、木质素、大豆

蛋白等天然高分子中的一种或两种在不添加任何其他助剂的情况下复合成膜,获得光学透明性和阻隔性好的完全生物降解的天然高分子复合膜。

武汉大学张俐娜教授在溶液中将纤维素溶解,然后再将其处理后来制作纤维、薄膜等,目前也正在产业化中试过程中。

2.2 生物基生物分解塑料

利用可再生天然生物质资源如淀粉等,通过微生物发酵直接合成聚合物,如聚羟基烷酸酯类(PHA,包括PHB、PHBV等);或通过微生物发酵产生乳酸等单体,再化学合成聚合物,如聚乳酸(PLA)等。

2.2.1 聚乳酸

PLA是以淀粉发酵法制得的L-乳酸为原料,再经化学合成得到。所以是介于微生物产生类和化学合成类之间的高分子。PLA是无色、透明的热塑性聚合物,熔点为 175°C ,可采用通用热塑性塑料的加工方法加工,挤出成型可将板材制成托盘,还可制成薄膜、纤维、食品包装材料、医用导入管等。

我国PLA的生产仍属起步阶段,建成的生产线较少,目前产业化的有中国科学院长春应用化学所与浙江海正生物材料有限公司,已经实现 $5\,000 \text{ t/a}$ 的生产能力。其熔体质量流率 $2 \sim 15 \text{ g/10 min}$,拉伸强度 $\geq 50 \text{ MPa}$ 。

正在中试的单位还有上海同杰良生物材料有限公司、江苏九鼎集团、云南富集公司等。其中上海同杰良生物材料有限公司2006年完成了百吨级中试,生产状态稳定,正在筹建万吨级生产线。

为提高PLA的热性能、韧性和加工性能,四川大学采用共聚的方法对PLA进行改性,改性后的PLA断裂伸长率可提高到 300% ,并显著改善了加工性能,特别是吹塑加工性能。目前已与五粮液集团的一个全资子公司签订了合作中试开发协议。到目前为止,国内PLA总产能约为 $6\,000 \text{ t/a}$,预计到2010年,我国PLA生产能力将超过 5 万 t/a 。

四川柯因达公司对聚乳酸改性后,其熔体质量流率 $2 \sim 3 \text{ g/10 min}$,熔融温度范围 $140 \sim 145^\circ\text{C}$,拉伸强度 $\geq 20 \text{ MPa}$,断裂伸长率 $\geq 130\%$,直角撕裂强度 $\geq 110 \text{ N/mm}$,生产的产品有PLA收缩薄膜、日用塑料袋、垃圾袋等。

广东汕头罗宾生化公司对聚乳酸进行改性后,可以生产耐热的咖啡杯盖、吸管等餐具。

2.2.2 聚羟基烷酸酯

自然界中许多微生物都用PHA贮藏能量。PHA具有良好的生物相容性能、生物分解性和塑料

的热加工性能,因此可将其同时作为生物医用材料和生物可降解包装材料,已经成为生物材料领域最为活跃的研究热点。我国在 PHA 研究方面介入较早,处于世界先进水平。

国内规模化生产的单位有宁波天安生物材料有限公司,已经达到 2 000 t/a 的生产能力,目前正准备筹建年产万吨级的生产线,该公司也是目前全世界生产 PHA 规模最大的企业。

天津国韵生物科技有限公司和 DSM 公司合资在天津正在建设产能 1 万 t/a 规模的 PHA[P(3HB, 4HB), 3HB 和 4HB 的共聚物],于 2009 年底投产。

另外,正在中试的单位有江苏南天集团股份有限公司和深圳意可曼公司(在山东邹城进行中试生产,规模 5 000 t/a)等。

3 共混生物分解塑料

共混生物分解塑料是指利用上述几种生物分解材料共混加工得到的产品。国内已产业化或已中试的单位有武汉华丽、浙江华发、南京比澳格、河北昭和、浙江天禾、广东上九、肇庆华芳、福建百事达、博事雅高分子、烟台万利达等公司。

其中武汉华丽公司目前年产能已经达到 1 万 t/a 以上,熔体流动速率 0.5 ~ 1.0 g/10 min,密度 1.20 ~ 1.30 g/cm³,拉伸强度 9 ~ 11 MPa,产品包括了粒料、薄膜、片材、注塑品等。最近,四川大学通过原位合成脂肪族聚酯,与天然高分子,特别是淀粉和大豆蛋白共混,成功地制备出相容性与成型加工性能好、耐水性好和力学性能优异的淀粉/脂肪族聚酯和大豆蛋白/脂肪族聚酯复合材料。该产品中天然高分子物质可以不经改性、且含量高,生产工艺简单,因此复合材料的成本低廉。

4 生物分解塑料入市前准备工作

2008 年北京奥运期间在奥运村、媒体大楼等场地共使用了 186 t 生物分解塑料垃圾袋,在奥运场馆、奥运酒店等使用了生物基的办公用品、餐具以及酒店用品等。生物降解塑料产业直面我国“三农”、能源和环境三大主题,是世界发展之大势和新兴的产业,在宏观和战略上是可行的。战术层面上,原料及其来源特别是生物质生物降解塑料其资源的丰度与成本,原料生产与转化技术,以及产品市场等都是可行的。但问题在于当前成本与价格尚难与石油基产品竞争,瓶颈是如何通过技术进步以降低生产成本。虽然生物降解塑料经过多年的研发,在欧洲和

北美已经有很多商业应用,但国外大公司在成本问题上也面临着和我们一样的问题。

因此,对生产企业来讲,如何做好产品上市前的准备就显得尤为重要。

首先,生产者应该全面了解国内外产品生产、应用和销售现状,即应该了解国际市场需求到底有多大、各类原料的价格到底有多大的区别、原料的生产能力到底有多大。在目前以供应为主的国内市场背景下,生产者应根据实际情况来选择适合自己投资规模的项目。

其次,要根据降解塑料的定义,正确定位生产产品,有效进行宣传。从降解塑料降解机理上降解塑料可以分为热氧降解塑料、光降解塑料、生物分解塑料。从原料来源角度,降解塑料可以分为生物基塑料和石化基塑料,生物基塑料是强调其原料来源的可再生性,生物基塑料可以是 100% 来自于可再生材料,也可以是部分来自于可再生材料。石化基的生物分解其原料来源主要是石油,但却具有生物分解性能。因此,生物基塑料不一定是生物分解塑料,而生物分解塑料也不一定是生物基的,生物基概念主要强调其原料来源,生物分解概念主要强调其产品使用废弃后的环境可处理性。从垃圾处理角度看,生物分解塑料如果用于可堆肥有机材料的盛装,则可以叫做可堆肥塑料。所以在产品上市前,应该正确定位产品,进行合理的宣传。另外,不管是生物基的生物分解塑料,还是化石基的生物分解塑料,因为其具备了碳绿色循环的概念,因此,它的广泛应用对促进低碳经济有重要的意义。

再次,要完善产品质量保证的证书工作。生产企业不管生产何种产品,应当首先确保产品的物理力学性能能满足使用的要求,如果是食品接触包装材料,其卫生性能应该满足国家相关的卫生要求。在此基础上,应该进行生物分解性能的检验,对出口产品的生物分解性能,目前美国认证的依据标准主要为 astm d 6400(纸类产品主要为 astm d 6868),欧盟主要为 en 13432。对生物基含量的测试主要为 astm d 6866。目前,国家塑料质量监督检验中心(北京)的生物分解检验能力已经得到美国、欧盟和日本等国家的认可,也是国内唯一被认可的实验室,生产企业可以凭借该实验室的检验报告到美国、欧盟和日本进行生物分解塑料的相关认证及标志许可。

最后,生产企业在入市前还应根据需要做好的原料的储备、流动资金的准备工作,对出口型的企业还应该注意知识产权保护等。■