

海外纵横

生物可降解塑料发展现状与前景

钱伯章, 朱建芳

(上海擎督信息科技有限公司金秋科技传播公司, 上海 200127)

摘要:介绍了世界各国生物可降解塑料的发展现状和其生产的产品使用情况, 评述了生物可降解材料的发展动向。

关键词:生物可降解塑料; 发展现状; 前景

中图分类号: TH145.42; TQ320.63

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)11-0082-04

Current status and prospect for biodegradable plastics

QIAN Bo-zhang, ZHU Jian-fang

(Shanghai Kingdom Information Technology Co., Golden-Autumn Scientific Propagation Co., Shanghai 200127, China)

Abstract: The current status and the service condition of the product of biodegradable plastics at home and abroad is introduced, the development trend of the biodegradable plastics is reviewed.

Key words: biodegradable plastics; current situation; prospect

近年来随着石油资源的日益紧缺, 导致塑料原料价格飞涨。尤其是随着可持续发展战略的深入人心, 解决塑料材料与环保的协调发展问题愈加凸显。随着可生物降解塑料技术的发展, 聚乳酸(PLA)、生物聚酯等生物降解材料的逐渐成熟, 将推进塑料制品可生物降解化, 为减少废旧塑料制品带来的污染, 并为最终实现资源和环境的可持续性发展找到出路。目前可降解塑料的研制开发十分活跃, 并部分进入工业化生产, 但从总体上看, 当前降解仍处于有待于对技术进行更深入研究、提高性能、降低成本、拓宽用途并逐渐推向市场的阶段。

1 世界各国生物可降解塑料发展现状

生物降解塑料不仅在生产过程中有节能减排效果, 而且在使用过程也具有环境友好的特征。普通聚烯烃塑料的合成会排放大量 CO₂ 等尾气及污染物, 而塑料制品大量使用, 尤其是农用薄膜和包装材料又造成了日益严重的白色污染。但生物降解塑料则不然, 其原料来源是可以再生的农作物, 农作物在生长过程中通过光合作用可以吸收 CO₂ 放出氧气, 其制品废弃物可以在掩埋堆肥条件下完全降解成水和 CO₂, 无污染物产生。我国已成功开发的新型降解塑料——二氧化碳塑料, 是以工业废弃 CO₂ 和烃为原料共聚而制成, 其中 CO₂ 含量为 31% ~ 50%。与普通塑料相比, CO₂ 塑料不仅利用工业废气 CO₂

变废为宝, 有效减少温室效应, 而且对烃及上游原料石油的消耗也大大减少。近年来, 用转基因植物生产生物降解塑料的研究已经取得很大进展。随着重组 DNA 技术的发展, 未来用转基因植物生产生物降解塑料的商业化, 必将促进生物降解塑料的广泛应用, 进一步节约石油资源, 减轻环境压力。因此, 生物降解塑料产业规模不断扩大的过程, 其实就是 CO₂ 减排的过程, 可逐渐消除困扰全世界多年的温室效应和白色污染两大难题, 促进人类、经济与环境和谐发展。

现生产降解塑料的主要国家有美国、意大利、德国、加拿大、日本、中国等。美国是开发降解塑料的主要国家之一, 如有专门的塑料降解研究联合体(PDRC)、生物/环境降解塑料研究会(BEOPS)等, 其宗旨在于进行有关降解材料合成、加工工艺、降解试验、测试技术和方法标准体系的建立。近年日本相继成立了生物降解塑料研究会、生物降解塑料实用化检讨委员会, 日本通产省已将生物降解塑料作为继金属材料、无机材料、高分子材料之后的“第四类新材料”。欧洲 Bhre-Eurac 对生物降解塑料建立了完善的降解评价体系。意大利政府立法将于 2010 年禁用非生物可降解塑料袋。

据 Pira 公司的研究显示, 2006 年全球可降解包装材料消费量达近 4.3 万 t, 到 2011 年将增长到近 11.6 万 t。此期间内, 该市场年增长率为 22%。

收稿日期: 2008-07-03

作者简介: 钱伯章(1939-), 男, 大学, 教授级高工, 从事石油化工技术和经济信息调研和传播工作, 021-58700767, bz_qian@163.com。

2006年,西欧在此消费市场领先,总量超过1.9万t;其次是北美,超过1.6万t。东欧需求增速最快,年增速达24.6%。在材料方面,聚乳酸现占可降解包装市场的43%,其消费量到2011年将超过5万t。新鲜食品是可降解包装最大的终端用户,2006年消费量达近1.8万t。

据Freedonia集团的研究报告显示,未来几年美国市场可降解塑料消费量有望以年均17%的速度高速增长。到2010年,美国可降解塑料消费量将达到22.5万t,市值将达6.1亿美元。Freedonia集团称,由于产能增加以及生产效率提高,可降解塑料的价格将继续走低。同时,以石油为原料的聚合物由于生产及环境成本增加,价格呈涨势,这给可降解塑料的发展提供了非常好的机会。此外,随着产品性能的改善以及聚合和混配技术的改进,可降解塑料的应用范围将日趋扩大。未来几年,美国生物可降解材料的需求量有望以年均20%的速度快速增长,到2010年市场消费量将达到18.5万t。其中PLA市场需求增速最快,年均增幅将达到30%。不过,聚乳酸瓶消费增长将受制于其不能灌装含气体和对温度敏感的产品。

世界可降解材料市场快速增长,据预测,2007年,美国、欧洲和日本的生物降解聚合物市场需求增加至超过21万t,年增速将达30%。2007年前全球新投产的生物降解聚合物产能达30万t/a,如此的生产规模使生产厂家可以通过规模效益降低产品价格来增加市场的份额。

随着PLA等可生物降解塑料材料的应运而生,在原有聚乙烯等传统不可降解塑料制品中加入适量PLA等生物材料制成的塑料制品,既可部分实现生物降解,原有的力学性能又没有明显的改变。这一技术突破为解决废旧塑料制品污染找到了一条新途径,也为塑料价值链带来了新机遇。

生物塑料和普通塑料共混使用,在日本已经比较普遍。如丰田(Toyota)汽车公司的塑料零部件中,30%使用了可生物降解塑料,70%为传统塑料。这样既提高了塑料部件的可降解程度,成本增加又不是很大,市场接受起来也相对容易一些。日本处理塑料垃圾采用焚烧的方式,部分使用生物塑料无疑减少了二氧化碳的排放量,对环境更加友好。若以填埋方式处理废旧塑料,这种部分降解塑料制品中仍存在不可降解的部分,其对环境的影响将因生物塑料和普通塑料共混比例的不同而变化。

生物降解塑料应用瓶颈正在打破。虽然从全球

范围内看,几年前就形成了生物降解塑料热,但由于可生物降解塑料价格相对高昂、某些性能指标与传统塑料还有一定差距,其市场接受度还不是很高。价格高是生物塑料推广难的最主要原因,尤其是在国际油价相对比较低的时候,传统塑料的价格优势非常明显。现在,国际油价长时间徘徊在百美元以上,传统塑料的价格优势正在逐渐缩小,寻找石油路线合成塑料替代品,尤其是可循环利用的无污染材料的工作变得更为迫切,这就为生物塑料提供了一个有利的市场支撑条件。

其次,生物塑料的耐高温性能不好,很多生物塑料在50~55℃就会变形,其应用领域和适用范围因此受到很大限制。而且,生物塑料一般来说都很脆,抗冲击性能不好,难以在汽车零部件等对抗冲击性要求较高的领域使用。进一步改善生物降解塑料产品性能,将其推广到电子产品,甚至是汽车材料领域,才能真正使生物塑料获得大规模推广应用。

美国普立万(PolyOne)公司一直在为提高生物塑料的耐高温性能而努力。该公司推出了其开发的、改善了材料抗冲击性并可在100℃以上加工使用的可生物降解塑料技术。耐高温产品的推出,使生物塑料在家用塑料制品中大规模应用成为可能。普立万与全球领先的家居和办公室配件供应商合作推出了可生物降解的浴室配件。该产品采用了普立万开发的聚羟基丁酸戊酸共聚酯(PHBV)为基础的生物降解材料,让牙刷架、浴室盒、浴室杯、定量分配器、肥皂盒及浴桶等在保留原有设计和质量标准的情况下更加环保。

日本东丽(Toray)公司与昭和(Showa)公司合作开发的以PLA和纤维素为主要成分的PLA生物塑料耐热温度已经达到150℃,美国伊士曼(Estman)公司和日本昭和高分子公司推出的生物法聚丁二酸丁二酯已可作为家用电器和电子仪器等的包装材料。总之,可生物降解塑料的耐高温性能正在逐步提升,进一步推广应用的条件正在逐步成熟。

据美国BCC研究公司发表的预测报告,认为到2012年全球可生物降解聚合物市场年均增长率为17.3%。2007年需求量达到了5.41亿磅(1磅=453.599g),预计到2012年市场将增加到超过12.00亿磅。2007年的市场比2006年增长1.32亿磅,增长32.3%,而需求量为4.69亿磅。混配塑料袋是这一市场用量最大的,2007年用量达近2.42亿磅,预计对可生物降解塑料袋的需求到2012年将达5.86亿磅,年增长率为19.4%;其次是在泡沫填充包装

方面,2007 年其用量为 1.62 亿磅,并将增长到 2012 年 2.14 亿磅;第三大应用是用于医药/卫生、农业和纸张涂料等,目前用量为 8 100 磅,预计到 2012 年将达到 2.32 亿磅,年增长率为 23.4%。BCC 公司表示,可生物降解聚合物虽然商业化已有 20 年之久,但仍处发展初期。这一市场仍不够大,最主要的是因为价格相对较高且缺乏有效混配的基础设施。北美的可生物降解聚合物市场不如欧洲和亚洲发展得快,但具有发展潜力。美国市场的主要驱动力是环境法规的推动,最近用可生物降解聚合物代替石油基塑料正在增长。

在推广的初始阶段,生物塑料很需要政策的支持。一些发达国家采用的办法是,政府出面规定商场和超市必须采用经 PLA 等生物塑料改性、具有可降解性能的塑料薄膜制品,这样的政府调节行为对推动生物塑料产业和相关的传统塑料/生物塑料改性及其制品加工业的良性发展是十分必要的。

2007 年 3 月 2 日,美国旧金山市议会通过了禁止超市、药店等零售商使用传统塑料袋的法案。该法案规定,超市和药店等零售商只能向顾客提供纸袋、布袋或以玉米副产品为原料生产的可生物降解塑料袋,化工塑料袋被严格禁止。该法案的实施就大大推动了生物塑料袋的应用推广速度。

为积极推动生物降解塑料、践行绿色奥运的理念,北京奥运会期间,在集中用餐地点有选择地使用了生物降解塑料餐具;在使用一次性餐具场所全部使用生物降解塑料餐具。北京奥运村使用了 800 多万个生物降解塑料袋,以解决传统塑料袋造成的环境污染问题。这无疑将是我国大力推广生物塑料应用的一个良好开端。

2 生物降解塑料开发动向

2.1 产品分类

塑料按其降解机理主要分为光降解塑料、生物降解塑料和光-生物双降解塑料。

降解塑料按降解的环境条件分类,可分为非(或不完全)生物降解塑料和全生物降解塑料两大类,包括光降解塑料、热氧化降解塑料、淀粉基部分生物降解塑料等。

前者是在普通塑料如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)中加入光敏剂、热氧化剂、生物诱发剂(如淀粉)等,使一次性塑料制品在完成使用寿命后,加速降解。这些塑料袋的应用性能和价格接近普通塑料袋,而且其废弃物在光、热、微生物等环境条件下,也会发

生质量劣化、力学性能下降或部分被微生物吞噬等,但不能在较短时间内完全降解成二氧化碳和水。长期跟踪实验发现,塑料只要降解破碎成一定程度的小碎片或粉末,不但不会对植物的根系造成危害,还能够起到疏松土壤的作用。

另一大类为全生物生物降解塑料,包括聚乳酸、脂肪族聚酯、二氧化碳共聚物、聚乙烯醇以及它们与淀粉共混物和塑料合金等,它们的废弃物能在较短时间完全生物降解,但目前仍处于中试和小批量生产阶段,价格比普通塑料高 1~10 倍,目前较难被市场接受;但从发展来看,具有光明的前景。所以,从减轻环境污染、缓解环境矛盾的角度出发,降解塑料具有一定市场潜力。

目前,国外已采用的光降解技术有合成型和添加型 2 种。前者是在烯烃聚合物主链上引入光敏基团,后者是在聚合物中添加有光敏作用的化学助剂。现对乙烯共聚物类光降解聚合物研究最多。研究表明,聚乙烯降解成相对分子质量低于 500 的低聚物后,可被土壤中的微生物吸收降解,具有较好的环境安全性。美国杜邦(Dupont)、陶氏化学(Dow Chemical)、德国拜尔(Bayer)等公司和加拿大多伦多大学(University of Toronto)都已利用该技术实现了工业化生产。

生物降解聚合物的出现是应对全球性的固体废弃物日益增加的有效措施。美国最初采取的方法是将城市的固体废弃物埋掉,但是可以供埋固体废弃物的土地在美国和其他发达国家越来越少,塑料废弃物的处理更加麻烦,采用燃烧和制造堆肥的方式处理这类固体废弃物会对环境造成严重的污染。最近 20 年人类对生态环境的关心使塑料工业受到了一定的影响。各国政府和公司开始投入大量的资金用于开发可降解塑料。同时许多生产厂家通过开发生产生物降解聚合物工艺和对废旧塑料再加工、生产新产品的方法来减少塑料废弃物的排放。从确定的意义上说,开展废旧塑料的再加工与生产生物降解塑料相互补充。

生物降解塑料是指在自然环境下通过微生物的生命活动能很快降解的高分子材料。按其降解特性可分为完全生物降解塑料和生物破坏性塑料。按其来源则可分为天然高分子材料、微生物合成材料、化学合成材料和掺混型材料等。

天然高分子型是利用淀粉、纤维素、甲壳质、蛋白质等天然高分子材料制备的生物降解材料。这类物质来源丰富,可完全生物降解,而且产物安全无毒

性,日益受到重视。美国 Warner-Lambert 公司开发了由支链淀粉(70%)和直链淀粉(30%)制成的新型树脂,有良好的生物降解性,可替代农业上使用的各种生物降解材料。日本以纤维素衍生物和脱乙酰基多糖复合,采用流延法制得薄膜,其强度与聚乙烯膜相近,2个月左右即可完全降解。天然高分子材料虽具有完全生物降解性,但是它的热学、力学性能差,不能满足工程材料的性能要求,因此目前的研究方向是通过天然高分子改性,得到有使用价值的天然高分子降解塑料。

微生物合成高分子聚合物是由生物发酵方法制得的一类材料,主要包括微生物聚酯和微生物多糖,其中以前者研究较多。研究发现,目前可用于合成微生物聚酯的细菌约有80多种,发酵底物主要为 C_{1-5} 化合物。这类产品有较高的生物分解性,且热塑性好,易加工成型,但在耐热和机械强度等性能上还不够好,而且其成本高,尚未得到良好的应用,目前正在尝试改用各种碳源以降低成本。

2.2 开发动态

据国际可生物降解聚合物协会(IBAW)的研究报告指出,在2001—2006年间,全球可生物降解塑料的使用量增加了2倍以上,使用总量已升至10万t/a以上。虽然这个数字中还包括了以石油为原料的可生物降解材料,但现在只要在技术许可的条件下,生产者都会尽可能地使用天然可降解材料。当前用淀粉和植物油制取的可生物降解塑料已在市场上占据统治地位。

生物法合成新型高分子材料生物聚酯已经成为一个新材料生产、开发和应用的方向,该领域的研究充分体现了多领域、跨行业的现代科技产业特点,生物聚酯将在人类的环境保护、医药保健等方面发挥着重要作用。生物聚酯PHA作为一种新型高分子材料,可以通过微生物的大规模发酵制得,它具有类似于塑料的物化特性并具有可控的生物可降解性。美国宝洁公司已经开发成功了作为缝合线、无纺布和各种包装用材料的PHA系列产品及其多种应用。但该材料的造价较高,限制了其广泛应用。目前PHA在全球的研究主要集中在利用其生物可降解性、生物相容性等特征,开发在医疗、制药、电子等高附加值领域的用途。另外,农用药物或生长促进剂的缓释材料、光电材料等都在开发当中。由于PHA分子结构的多样性强,因此其性能也具有很强的可变性和可操作性,通过基因工程技术可开发各种超强微生物合成平台,科学家现已通过该技术得到多

达150种以上的PHA单体,各种单体的不同结构为PHA材料带来许多功能及应用;另一方面,生物聚酯单体的应用也在不断深入。目前生物聚酯的可变手性单体已经被看作是手性药物制备的良好工具,广泛用于化学药品合成的结构元件,例如抗生素、维生素等,已有部分单体作为临床药物被采用。

化学合成型材料大多是在分子结构中引入酯基结构的脂肪族聚酯,在自然界中其酯基易被微生物或酶分解。目前已开发的主要产品有聚乳酸、聚己内酯(PCL)、聚丁烯琥珀酸酯(PBS)等。掺混型是将2种或2种以上的高分子共混聚合,其中至少有1种组分为生物可降解物,该组分多采用淀粉、纤维素等天然高分子,其中又以淀粉居多。

兼具光、生物双降解功能的光-生物降解塑料是目前主要的开发方向之一。其制备方法是采用在通用高分子材料(如PE)中添加光敏剂、自动氧化剂、抗氧剂和作为微生物培养基的生物降解助剂等的添加剂技术途径。光-生物降解塑料可分为淀粉型和非淀粉型2种类型,目前采用淀粉作为生物降解助剂的技术比较普遍。国外开发的主要产品有:加拿大SLLawvennee淀粉公司与瑞士ROX-XO公司合作开发的EcoSterPlus,美国Ampact公司开发的Polygrade III,美国ADM公司的Polyclean,以及其他的欧美公司产品。但由于该技术主要采用光敏剂母料和由淀粉母料混配的复合材料,完全降解性等效果不够理想,为此尚处在研发阶段。

英国在超市已开始大量推广使用淀粉系列和聚乳酸系列可生物降解的购物袋及食品包装袋,每年消费量可达220亿个。意大利是世界上最早进行生物降解塑料产业化的国家之一,有多家研究机构,生产企业中最著名的是Novamont公司,主要生产淀粉系列的生物降解塑料,2006年生产能力为4万t/a,降解塑料制品应用于多个领域。

德国的巴斯夫、拜耳以及瑞士汽巴精化(Ciba Specially Chemicals)等公司益于政府和民间环保组织的支持,生物降解塑料的产业化进展迅速,产品包括淀粉、聚酯、PVA系列等。巴斯夫公司已推出商品名为“Ecoflex”的生物降解塑料,产业化生产能力为3万t/a,其工厂建立在德国东部。荷兰Rodenburg Biopolymers公司正成为欧洲生物降解塑料市场的新龙头,其生产能力已达到4万t/a,并于2005年后在法国、北美洲和亚洲开设更多的新工厂,其产业化目标之一是将产品价格降到与普通塑料一样。

美国作为一个技术发达的工业大国,在对于

(下转第87页)

定粒子以及复合微球的结构,可分为以下几类。

1.1 无机稳定剂/无机外层复合结构

Shen 等^[13]以经十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)改性的 Fe_3O_4 纳米颗粒为稳定剂制得环己烷为内油相的 Pickering 乳液体系,在此模板上用四乙氧基硅烷为二氧化硅的前驱体,采用溶胶-凝胶法制备了内包“软核”的 Fe_3O_4 /二氧化硅复合微球,经离心、清洗、低温(80℃)真空干燥等过程除去有机溶剂核,得到了磁性二氧化硅中空微球。由于该过程避免了传统煅烧或溶剂刻蚀除核时对产物结构和性质可能产生的影响,所得中空复合体的磁性受制备过程影响很小。该技术在吸附重金属离子和有机污染物方面有一定的应用前景。

1.2 无机稳定剂/聚合物复合结构

以无机微细粒子为 Pickering 乳液稳定剂,通过在其表面引发聚合反应包裹一层聚合物层,再通过干燥除去内包溶剂核制备无机/聚合物复合中空微球技术已成功制备了二氧化硅/聚苯胺^[14]、氧化锌/聚苯胺^[15-16]、 Fe_3O_4 /聚苯乙烯等中空微球^[17]。其经典的做法是将一定量无机纳米颗粒分散于纯水中,超声振荡使其分散均匀,然后将含有引发剂、聚合物单体、有机溶剂在内的油相溶液加入已超声分散的无机纳米粒子/水体系,在高强度搅拌或大功率超声振荡下形成稳定的 Pickering 乳液。而后移入烧瓶中按聚合条件进行反应,分离出聚合物微球后在空气中挥干或在真空干燥箱中低温烘干即得中空微

球。例如 Chen 和 Colver 等^[18]就通过纳米 TiO_2 稳定 Pickering 乳液聚合方法制得二氧化钛/苯乙烯-二乙烯基苯共聚物空心微球。

1.3 聚合物胶粒为稳定剂

以聚合物微细粒子为稳定剂,通过 Pickering 乳液聚合制备中空微球的研究主要集中在聚苯乙烯胶粒上,由于其为疏水性胶粒,很难稳定地存在于油水界面,故常需对其表面进行改性,使其具备一定的亲水性,从而能起到 Pickering 稳定剂的作用。例如 He 等^[19]就以经磺化处理获得适当亲水性的 PS 颗粒为稳定剂,甲基丙烯酸甲酯或乙酸乙烯酯为油性单体,利用 Pickering 乳液聚合技术制得了具有空心核/多孔壳层的笼状聚合物微球。另外, Bon 等^[20]通过两步 Pickering 乳化过程,以经陶土披甲处理的聚苯乙烯微球为乳液稳定剂,十六烷、聚二乙氧基硅氧烷(PDEOS)为油相通过高强度搅拌制得稳定 Pickering 乳液,再加入 PDEOS 水解促进剂三乙基胺(TEA)滚动搅拌,制得二氧化硅/聚苯乙烯微球为外壳层,水解产物二氧化硅为内核的复合微球,最后经 600℃煅烧去除内外层的有机部分核得到具有双重空心结构的二氧化硅微球。

2 非球形中空复合物制备

Bon 等^[21]以过量的经交联聚苯乙烯改性的 Laponite 陶土微粒(平均粒径 340 nm)为 Pickering 乳液稳定剂,让以苯乙烯、1-溴己烷、偶氮异丁基腈等

(上接第 85 页)

可持续发展经济具有重要意义的生物降解塑料的开发上更是不甘落后,目前设有开发机构和生产企业十几家,其中 Gargill Dow 公司是目前世界上生物降解塑料产业化生产规模最大的公司,主要生产聚乳酸系列的生物降解塑料,已建成 14 万 t/a 规模的生产能力,并和意大利 Amprica 公司、中国台湾威猛工业公司(WMI)共同合作,大举推进聚乳酸在包装等方面的应用。该公司投资 30 亿美元进行聚乳酸和聚交酯的大规模产业化。美国 Warner-Lawbert 公司建立了 1 套 4.5 万 t/a 的工业化生产线,大规模生产淀粉系列的生物降解塑料,并有 3 个同等规模的生产线在建设中。美国杜邦公司和伊士曼公司生产聚酯系列生物降解塑料,商品名分别为“Biomax”和“Faster-Bio”,主要用于家用垃圾袋、餐具、尿布、花盆、农用薄膜等,其产品正在德国市场推广。

较低的生产费用和高涨的油价,使聚乳酸生产

的经济性将会更好。NatureWorks 公司以谷物为原料生产的这种聚合物,可节约现在使用 PET 聚酯的某些应用领域的费用。位于布鲁塞尔的该公司聚乳酸的生产费用已下降 68%,聚乳酸现在已可与 PET 相竞争,在今后几年内将可与聚苯乙烯(PS)相竞争。据该公司称,聚苯乙烯价格波动性很大,当今在许多地区聚乳酸已可与 PS 相竞争。比利时零售商 Delhaize 已开始使用 NatureWorks 公司的 PLA 用于生产装运新鲜生菜箱,将这种材料用于粮食、水果和蔬菜包装的可行性正在评估当中。

谷物生产聚合物的制造商 Cereplast 公司在 2006 年召开的美国谷物培育者协会年会上称,生物聚合物的价格水平现已可与石油为原料的塑料相竞争。美国纳米技术的进步使这一工艺技术可在较低的温度下与聚合物加工优势结合在一起。该公司看好生物塑料市场。世界上由生物制造的塑料取得很大进展,其价格已与传统的石油制造的塑料相似。■