
生物降解塑料在包装领域的加工应用技术进展

王晓青 石峰晖 严庆*

中国科学院理化技术研究所 工程塑料国家工程研究中心

资源和环境问题是人类社会发 展面临的两大挑战,也是塑料工业实现可持续发展的两大瓶颈。传统塑料工业的发展在满足社会需求,丰富人们生活的同时也伴随着大量的石油等不可再生资源的耗 费以及大量的不可降解垃圾的产生。随着高分子科学和生物技术的发展,对生物降解塑料的研究方兴未艾,期望最终实现塑料的生物循环即塑料工业的绿色化。

生物降解塑料是指在一定的自然环境条件下,能够被微生物(如细菌,真菌或藻类)分解变成低分子化合物并最终矿化的材料。目前国内外研究开发的生物降解塑料主要有几大类:天然产物的改性,如改性淀粉和纤维素等;化学合成的脂肪族聚酯,如 PLA、PBS、PCL 以及 CO₂ 聚碳酸酯等;生物合成的脂肪族聚酯,如 PHA、PHB 等;以及上述各种生物降解塑料的共混物。对生物降解塑料的商业化开发,国外自二十世纪 70 年代就已开始,众多世界知名的化学和生物公司都投入了大量的人力物力,并已形成数十万吨的产业化规模。我国在这方面的工 作起步较晚仍处于技术开发阶段,其中 PHA、PCL 和 PLA 等聚酯先后列入过国家和地方的“九五”科技攻关和 863 计划,相应的产业化工作尚在进行中。

1、国外全生物降解塑料商业化开发概况(见表 1)

1.1 欧美

20 世纪 90 年代后期,Cargill 公司和 Dow Chemical 公司合资组建了 Cargill-Dow 聚合物公司进行聚乳酸(PLA)的商业化开发。他们以玉米为原料,完善了工业化生产工艺,先建成年产 6000 吨的试验厂,并于 2001 年建成 14000 吨/年的生产能力,是目前最具规模的生物降解树脂生产商。随着生产能力扩大,其成本也开始大幅度降低。2005 年 1 月 Cargill 公司收购了 Dow Chemical 公司持有的股份,2 月公司启用新的名称 Nature Works LLC。

此外,Chronopol 公司最近在美国科罗拉多州建有年产 2000 吨的生产装置,并计划建设一套世界级规模 10000 吨/年的装置。它宣称利用自己开发的技术,

* 中国科学院宁波材料技术与工程研究所(筹)

可以把 PLA 的价格从\$4.00-\$6.00/lb 降至\$1.50-\$2.00/lb，并可通过共聚和与传统的添加剂配混，生产各种用途的树脂。

Warner-Lambert 公司的 NOVON 生产联合体是较早进行降解塑料研究的企业，最初的产品是用淀粉和 PE、PP 共混，最近研究可生物降解聚酯与淀粉共混，据报道淀粉含量可达 90%以上。此外，宝洁公司 (Procter & Gamble) 开发出以 Nodax 为品牌的商品 PHA (聚羟基烷酸酯)，韧性与 PE 相当。

表 1、外国公司全生物降解塑料产业化统计

国家	公司	商品名	工艺	成分	生产规模 t/a
荷兰	Avebe	Paragon	可再生原料	改性淀粉	
德国	BASF	Ecoflex	化学合成	共聚酯	
	Bayer	BAK	化学合成	聚氨酯	
	Biotech	Bioplast	共混	淀粉 - 聚酯	
美国	DuPont (USA)	BioMax	化学合成	改良 PET	
	Nature Works	Natureworks	可再生原料	PLA	140,000
	Chronopol (USA)	Hepion	可再生原料	PLA	2000
	Eastman Chemical	Eastar Bio	化学合成	共聚酯	
	Union Carbide	Tone	化学合成	PCL	5000
	Novon (USA)	Novon	共混	改性淀粉	
欧盟	ICI Monsanto	Biopol	可再生原料	PHBV	3000
	Courtaulds(England)	Ultraplan	可再生原料	改性纤维素	
	Solvay (Belgium)	CAPA	化学合成	PCL	
	Neste(Sweden)	---	可再生原料	PLA	
	Novamont (Italy)	Mater-Bi	共混	淀粉-PCL	
韩国	S.K.Ind	Skygreen	化学合成	PBS	
	Ire Chemical Ltd	EnPol	化学合成	PBS 类聚酯	
日本	Daicel(Japan)	CHIRALCEL	化学合成	PCL	
	Japan Corn Starch	---	可再生原料	改性淀粉	
	Mitsui Chemical	Lacea	可再生原料	PLA	
	Shimadzu(Japan)	Lacty	可再生原料	PLA	
	Showa Highpolymer	Bionolle	化学合成	PBS	20,000
	Mitsubishi Chemical	---	可再生原料	PBS	

1981 年 ICI 公司以丙酸、糖类为碳源，成功开发出具有实用价值的商业化产品聚(3-羟基丁酸戊酸酯) (PHBV)，商品名为 Biopol。1996 年 4 月，孟山都公司开始用该商标生产 PHBV。

意大利 NOVAMONT 公司最近把 Eastman 的生物聚酯科技收入旗下,大大增强了其在生物聚酯降解塑料方面的实力。

BASE 公司研究开发的 Ecoflex 聚酯类生物降解塑料已完成中试试验,目前正在扩大到万吨级的工业化生产能力。产品符合德国 DIN V 54 900 和欧洲 DIN EN 13 432 标准,也接受了日本生物降解材料 Green Pla 体系的测试和认证,据试验在土壤或堆肥环境条件下可在几周内完全降解回归自然。

德国 Emsivent-a-Fischer 等公司也已建立了聚乳酸生产工厂。法国“农业工业研究和开发中心”(ARD)与包装工程师学院“材料和包装研究开发中心”(CERME)最近为一种采用粮食生产可生物降解的新材料的生产工艺注册了专利。法国“糖类开发中心”(CVG)目前也在研究利用小麦淀粉制造可生物降解塑料,其生产过程不采用发酵工艺,而是采用一种机械物理的方法,目前正在申请专利保护。

1.2 日本

日本的数家公司,相继建立了规模不等的聚乳酸树脂工厂。岛津公司,1992 年开发出聚乳酸塑料“LACTY”,1994 年试产了 100 吨,PLA 纤维强度接近尼龙,制成了手术缝合线、绳索、鱼网等。1998 年在日本长野召开的冬奥会上就使用了由聚乳酸制造的一次性餐具(杯、碟、碗等),带来了极大方便。最近,日本的三井化学公司提出了不经过丙交酯,直接以乳酸缩聚反应制备 PLA 的新技术,该技术采用高活性的催化剂通过溶液缩聚可得到高分子量的 PLA。同时,三井化学公司还采用 Cargill-Dow 的技术,在日本以 Lacea 为商标生产 PLA。三井化学与三洋 Mavic 媒体公司联合,成功开发了一种光盘,这是世界上首次采用商品化的聚乳酸生物降解塑料生产的光盘,在通常使用条件下,其耐用性与当前使用的聚碳酸酯光盘在同一水平。三洋已经为这种光盘开发了新型压制和精确成型技术。从原材料的角度,一根玉米棒可制成 10 张光盘。索尼公司新近推出一款“玉米随声听”,其外壳就是由从玉米中提炼制备的 PLA 经改性加工而成的。

20 世纪 90 年代,日本的昭和高分子公司首先采用异氰酸酯作为扩链剂,与丁二酸丁二醇经缩聚反应合成的低分子量聚酯反应,制备出高分子量的聚合物,PBS 类聚酯才开始作为新型生物降解塑料引起了广泛的关注。昭和高分子公司已建起年产 20000 吨规模的 PBS 类聚酯,主要用于加工各类包装材料、农用地膜、一次性用品等环保制品。日本的三菱化学和味之素公司称,他们已联合开发一条

生物型聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 工艺路线, 新工艺将采用以玉米淀粉为原料的丁二酸生产。由于 PBS 价格更便宜, 可以在大多数生物降解应用范围替代 PLA, 该公司还将开发一种生化工艺以玉米淀粉为原料制取丁二酸。这两家公司计划到 2006 年产达 3 万吨。

2、我国全生物降解塑料产业化发展概况

我国从事可降解塑料生产的企业有 100 多家, 但以聚乙烯-淀粉类生物崩坏型塑料、光降解和光/生物双降解塑料为主, 在全生物降解塑料的研究与产业化方面与世界先进水平尚存在一定差距。

清华大学和中科院微生物所在生物合成聚羟基烷酸酯 (PHA) 方面取得较大的进展, 以废糖蜜和淀粉为原料制备出价格低于 50 元/公斤的 PHA, 并通过改性和加工工艺研究, 获得了综合性能较好的生物降解塑料。清华大学还与汕头华逸生物工程有限公司、微生物所与宁波天安生物技术有限公司等正在开展合作进行产业化及市场开发工作。

中科院理化所在 PBS 类聚酯的合成与加工技术方面做了大量工作, 自主开发的提高分子量的新技术目前已成功进行了工业规模的放大实验, 正在与海尔集团共同进行应用开发。

湖南中玉环保科技实业有限公司建成我国首条聚己内酯 (PCL) 工业化中试生产线, 它生产的完全生物降解材料—聚己内酯、改性聚己内酯和改性生物降解母料, 据报道成本与不降解的聚苯乙烯制品相当。武汉天生成科技有限公司也有生产聚己内酯和聚己内酯多元醇, 分子量分别为 10,000 - 120,000 和 500 - 4000。

深圳光华伟业实业有限公司与武汉大学共同组建了武汉大学光华伟业生物高分子材料研发中心, 开发 PLA 微波合成技术就是其中成果之一, 该项技术经审查为国际先进水平, 申请了发明专利。

2004 年, 哈尔滨威力达药业与瑞士 EMS 集团伊文达·菲色公司合作投资生产万吨 PLA 项目。此外, 丹东化纤、常州市利多合金材料有限公司、安徽丰原集团以及浙江海正药业 (中科院长春应化所的技术) 等都准备投建 PLA 生产线。

中科院长春应化所于 1998 年在中国科学院重点项目的支持下开展稀土组合催化剂固定二氧化碳的研究, 最近取得了较好的结果。2002 年底, 内蒙古蒙西高新技术集团公司与长春应化所合作, 建成了年产 3000 吨 CO₂ 共聚物的生产线。

中科院广州化学所从上世纪 80 年代起即开展了此方面的研究，先后取得了 CO₂ 共聚物合成中试及 CO₂ 可降解树脂等科研成果，并与泰兴金龙大厦公司共同组建了金龙绿色化学有限公司。2004 年，以 CO₂ 为原料年产 2000 吨脂肪族聚碳酸酯及基于该树脂的降解型聚氨酯泡沫塑料产业化项目，在泰兴通过了国家环保总局组织的鉴定。

3、生物降解塑料在包装领域的应用前景展望

随着资源压力的日益严重以及人们环保意识的不断提高，包装领域对全生物降解塑料的需求量会持续增大。新型生物降解包装材料的研究开发，符合经济、社会可持续发展战略，符合传统包装工业向绿色产业转型的趋势。

对企业而言，采用生物降解塑料作为包装材料不仅仅是迫于压力，未来巨大的市场潜力也是企业的一个新的经济增长点。随着生物降解塑料生产技术的逐步成熟，成本不断降低，而且生产规模的扩大还可能带来进一步的降低，价格壁垒已经不像从前那样不可逾越。但是当前阻碍生物降解塑料在包装行业应用的，是加工技术的缺乏！

如前所述，各国政府、科研机构以及企业竞相投入大量人力物力，主要还是研究制备技术、优化制备工艺，并且努力通过各种改性手段开发产品，试图使之适用于包装行业现有的成型加工方法。现在的局面只是原材料生产厂家单方面在推动，一味迁就已经针对传统材料优化的加工设备和加工工艺，这样的结果往往事倍功半，既损失了生物降解塑料可达到的良好性能，又牺牲了加工效率和成品率，导致用户最终使用成本仍然居高不下。

PHA 是一类用生物发酵法直接从生物质“废料”制备的生物降解塑料，几年前曾被誉为“取自于天然、回归自然”的“纯绿色”循环材料。但就是因为加工性能太差，制品使用范围受限，始终无法被市场所接受。同时生物发酵过程本身及其后处理，特别是产物的分离，对环境造成的污染也是一个不容忽视的因素。

聚乳酸可以从天然产物——淀粉为原料制备单体，也可以说是一种“取自于天然、回归自然”的循环材料。惟其聚合方法还是传统的高分子化工过程，但从现有的工业技术水平来看，其对环境的污染程度远比生物法可控。目前世界上已建有的几套大型装置已达经济规模，但产品除少量在生物医用领域应用比较成功外，制约其大规模应用，特别是在包装领域应用的，仍然是加工瓶颈。

现在看来，在加工方面最有前途的生物降解塑料还是脂肪族二元酸与二元醇的共聚物。BASF 公司 2001 年推出了可生物降解的脂肪族-芳香族共聚酯，商品名为 Ecoflex，由丁二醇、己二酸和对苯二甲酸经缩聚反应合成。Ecoflex 具有良好的成膜性，可用 PE 的吹膜生产线加工成透明的薄膜，耐水防潮，主要用于垃圾袋、地膜及食品包装膜等制品。Dupont 公司也推出了类似的生物降解产品，商品名为 Biomax。国内和日本则以聚丁二酸丁二醇酯（PBS）、以及和己二酸的共聚物 PBSA 为主要发展方向，海尔科化股份有限公司在通用的塑料加工设备上进行注塑、挤出、吸塑及吹塑等工艺试验，表明 PBS 类聚酯可以采用通用的加工工艺制成各种制品，如：包装膜、购物袋、餐盒、托盘，以及手机等电子产品的内包装，均能满足一般的使用要求。

这一类生物降解塑料目前主要还是依靠石油化工原料，因此被学术界戏称为“半绿色”产品。但是，如果能在实际应用上率先有所突破，对于解决困扰包装领域的“白色污染”问题大有裨益。而且从可再生资源提取脂肪族二元酸与二元醇并不存在技术上的障碍，随着石油资源匮乏导致石油产品的价格进一步上涨，“半绿色”生物降解塑料变成“取自于天然、回归自然”的“纯绿色”循环材料也是大势所趋。

我国对生物降解塑料的研究尽管起步稍晚，经过广大科研工作者艰苦努力，已经取得了不错的成果。最有希望在包装领域应用的几类材料（PLA、PBS、PHA、等）都已经掌握了中试规模以上的生产技术，可以根据市场需求，随时提供价格低廉、满足制品使用性能要求、同时能够实现一定程度可控降解的生物降解塑料。但是作为市场开拓的一个必要条件，在这些材料及其复合物的加工技术方面仍有大量工作要做。未来任重道远但前途光明。