第13章 环境降树料

目 录

- ■13.1概述
- ■13.2材料的环境降解机理
- ■13.3生物降解材料的开发和应用

- ■环境降解材料定义
- 在适当和可表明期限的自然环境条件下,可被 环境自然吸收、消化、分解,从而不产生团体 废弃物的一类材料。

■人工合成的环境降解材料(两类)

- (1)无机仿生物材料--生物降解磷酸盐陶瓷材料
- (2)生物降解塑料。

10.1 概述

1.生物降解塑料的研究背景

全世界每超过2.5亿吨, 中国2010年,塑料制品5830万吨,消费5600万吨

塑料薄膜、地膜、泡沫塑料年用量超过900万吨

回收率不足10%

度塑料三种:聚乙烯---农业薄膜、购物袋 聚丙烯---水泥、化肥编织袋 聚苯乙烯---泡沫减震塑料、快餐饭盒

以上三种占了70-80%

塑料的广泛应用造成了"白色污染"。目前主要的技术措施有减少使用塑料、废品回收、收学利用、效烧掩埋、发展可降解塑料等。

方法

采用可降解塑料解决白色污染的有效途径。

2. 生物降解塑料的分类

- (1) 淀粉填充型
- (2) 微生物合成型
- (3) 化学合成型
- (4) 天然物质利用型

- 1) 掺混型降解塑料
- 将两种或以上的高分子共混聚合而成,至少有一种 为多采用淀粉或纤维素

- 优点:价格低
- 缺点:
 - 淀粉填充型---淀粉6%-20%,与PE、PP等共混混入的另外组分塑料不具备降解性;
 - 淀粉掺混型---淀粉50%,与亲水型聚合物结合耐水性差;

(2) 微生物合成型

- 以微生物为碳源,通过<mark>微生物发酵</mark>而得到的生物降解材料
- 聚羟基脂肪酸酯 (PHA)
- 生物工程技术 合成降解高分子材料。

较高的生物分解性,热塑性好,已加工成型 耐热和机械强度有问题,成本高

(3) 化学合成型

利用化学方法合成的类似于天然高分子结构的物质或含有易生物降解官能团的聚合物

- 一般引入酯基形成脂肪族聚酯
- 聚乙烯醇、聚酯、聚醚、聚乳酸、

- 一次性生物医学材料制品
- 生物降解包装材料
- 生物降解纤维

(4) 天然物质利用型

- 天然物质(植物型、动物型)
- 淀粉、多糖及碳氢化合物、纤维素、木质素;甲壳素、壳聚糖、明胶、海藻酸钠
- 甲壳素+纤维素+海藻酸钠=生物降解薄膜;
- 木质素+淀粉=填充型聚乙烯的环境降解材料
- 淀粉+纤维素

13.2 材料的环境降解机理

■1.光降解机理

■ 光降解是指高分子材料在日光照射下发生劣化分解反应,在一段时间内失去机械强度,

其实质是在<mark>紫外线</mark>照射下的一种<mark>快速光老化</mark>反应过程。

其主要反应是塑料吸收太阳光中的紫外线,使高分子键断裂的过程。

表 10-1 常见化学量的新聚能

| 键 | 断裂能 /kJ/mol | 相应波长 /nm | 键 | 断裂能 /kJ/mol | 相应波长 /nm |
|--------|----------------|-------------|---------|----------------|-------------|
| -C=() | 728. 5 | 164.2 | -C=C | 837.4 | 142. 9 |
| C()H | 460.5 | 259.8 | -C~ C~~ | 519.2 | 230.4 |
| -C-()- | 364.3 | 328. 4 | -C-N | 222.0 | 538.9 |
| 00- | 268. 1 | 446. 2 | CH | 410.3 | 291.6 |

太阳光的紫外线为280~400nm之间

制备方法

- 1、在塑料中添加光敏剂.
- 2、采用含碳基的光敏单体与常规的结构单体共聚,用光敏单体的加入量控制聚合物的降解时间。

2.生物降解机理

- 生物降解塑料降解机理
- 是通过各种细菌及酶将高分子材料分解成二氧化碳、水、蜂巢状的多孔材料和低分子的盐类,它们可被植物用于光合作用,不会对环境造成污染。

■ 例如,聚L一乳酸在土壤掩埋条件下易被微生物降解,其过程可划分为两个阶段。

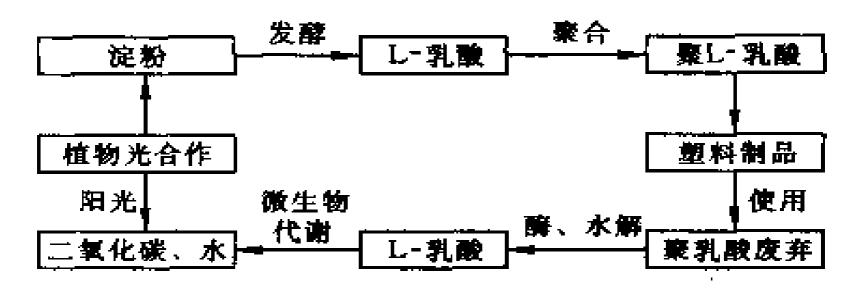


图 10-1 豪 L-乳酸在自然界的循环过程示意图

据降解机理和破坏形式分为:

完全生物降解型塑料生物破坏性型塑料

3.光一生物共降解机理

- 光和微生物的共同作用下发生的分解过程被称为 光—生物共降解。
- 先通过自然日光作用发生光氧化降解
- 光降解达到衰变期后可继续被微生物降解
- 最终产物
- 二氧化碳、水及一些低分子化合物
- 参与大自然的循环过程。
- 降解塑料分类
- 1)淀粉添加型光—生物降解塑料
- 2)金属螯合物作光敏剂。

- ■光和微生物共同作用
- 这类高分子材料的降解速度是可以 控制
- ■是一类完全降解型的高分子材料。

■可降解塑料

13.3生物降解材料的开发和应用

■1.生物降解材料的研究开发现状

表 10-2 一些可降鮮塑料概况

| 类型 | 种 类 | | 商品名(生产商) | 特点 | |
|-----|---------------------|--------------------------------|---------------------------|----------------------|--|
| | 乙烯-一氧化碳共聚物 | | ECO(道化学,杜邦,UCC,日本 尤尼卡) | 分解生成低分子 PE,制品储存困难 | |
| 光降 | 乙烯基甲酮与乙烯、苯乙烯共 聚物 | | ECOLYTE(Eco 塑料) | 须确定分解产物 的安全性 | |
| 解型 | 添加感光 成 分 的 塑料 | 过渡金属盐配合母料 | POLYGRADE(Ampacet) | | |
| Ī | | 硬脂酸铁配合母料 | BONACOL(Banacol) | | |
| - 1 | | 过渡金属硫代氨基甲酸 盐和紫外线吸收剂配合 母料 | PLASTIGON(Ideammastes) | | |

| 生物降解型 | 微生物合 成高分子 | 3-羟基丁酸酯与 3-羟基 戊酸酯的共聚酯 | BIOPOL(ICI) | 高降解性,高成本,机械强度有限 |
|-------|--------------------|--------------------------|---|---------------------|
| | | 3-羟基丁酸酯与 4-羟基 丁酸酯的共聚酯 | (东京工大资源化学所) | |
| | 天然高分 子及其行 生物 | 纤维蒙-脱乙酰壳多糖 混合物 | | 高降解性,通气性 好,热固性 |
| | | 纤维素或糖淀粉、木粉 的酯化产物 | | |
| | 合 成 高 分子 | 聚己内酰胺(PCL) | (UCC) | 熔点低(60℃),不 能单独使用 |
| | | 脂肪族聚酯-尼龙共聚物 | (日本工业技术研究所) | 通过共聚改性,成 本较低 |
| | 淀粉共 | 淀粉与 PE 的共混物 | POLYGRADE(Ampacet) ECOSTAR(圣劳伦斯淀粉公司) | 低成本,机械强度低,不透明 |
| | 脂肪族聚 酯共混物 | PCL 与 PE 的共混物 | (UCC) | 低成本,分解速度慢 |

- 淀粉塑料已经历3代产品:
- 1)是5%一20%的淀粉与聚烯烃的共混物,是一种不能完全降解的多孔聚合物;
- 2)是用大于50%的淀粉和亲水性聚合物共混得 到的可完全降解型的塑料;
- 3)是将热塑性淀粉、天然淀粉等在高温、高压和高湿条件下直接挤塑或注塑得到的完全生物降解塑料。

表 10-3 淀粉塑料和聚乙烯塑料的力学性能比较

| 性能指标 | 淀粉塑料 | LDPE | HDPE |
|----------|--------------|-------------------|-----------|
| 弹性模量/MPa | 100~800 | 100~280 | 420~1 200 |
| 剪切模量/MPa | $10 \sim 25$ | 5~16 | 22~38 |
| 延伸率/% | 20%~300% | $90\% \sim 100\%$ | 20%~130% |

2.可降解塑料的应用趋势

- (1) 工农业生产可用于制造农用薄膜,建筑薄膜,林业木材的包装材料,土壤、沙漠绿化保水材料,纸张薄膜或代纸用品,农药、化肥包装袋,鱼具、鱼网等水产用材,药物释放缓释性材料等。
- (2)日常生活 可降解塑料可用于制作食品包装袋、 包装箱、日化包装瓶、饮料瓶、一次性圆珠笔、 垃圾袋、野外旅行用品、休闲用品等。
- (3) 医学 可降解塑料作为医用材料,可用于生产 手术缝合线、外用脱脂棉、绷带、骨科用固定材料、生理卫生用品、药品缓释控制材料等。

3.可降解塑料用于生物医学和组织工程的前景

- 天然可降解高分子材料
- 有胶原、明胶、甲壳糖、毛发、海藻酸、血管、 血清纤维蛋白、聚氨基酸等。

- 合成可降解高分子材料
- 有聚交酯系列和可降解无机磷酸盐陶瓷材料。

4.可降解塑料的发展前景

可降解塑料发展趋势

- (1)用可降解塑料代替一次性使用又不易回收的塑料制品是一种必然趋势;
- (2)完全生物降解塑料和光—生物双降解塑料性能优良,是降解塑料的发展方向;
- (3)寻找新原料、开发新技术、降低成本是可降解塑料普及使用的动力;
- (4)各国应从环保的角度,制定法规推广使用性能优良的可降解塑料及其制品。

思考题

- 13-2 从环境性和经济性的角度分析讨论解 决白色污染的技术途径。
- 13-3 从材料发展和环境保护的角度分析人 类为什么要开发环境降解材料?

■ 13-5 到目前为止可降解塑料有哪几大类?