

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.03.029

可降解塑料的研究现状及发展趋势

霍鹏

(河北化工医药职业技术学院, 石家庄 050021)

摘要 :介绍了可降解塑料的概念、特点以及分类,从光降解塑料、生物降解塑料等方面论述了可降解塑料的研究现状、应用、目前存在的问题以及未来发展趋势。

关键词 :可降解塑料;绿色环保;生物可降解塑料

中图分类号 :TQ322.9 **文献标识码** :A **文章编号** :1001-3539(2016)03-0150-04

Research Status and Development Trend of Degradable Plastics

Huo Peng

(Hebei Chemical and Pharmaceutical College, Shijiazhuang 050021, China)

Abstract :The concept, characteristics and classification of degradable plastics were introduced, the research status, application, existing problems and future development trend of degradable plastics were discussed from photodegradable plastics, biodegradable plastics and so on.

Keywords :degradable plastic; environmental protection; biodegradable plastic

塑料制品具有强度高、质量轻、抗腐蚀、价格便宜等特点,在人们的生产生活中得到广泛应用。塑料制品的应用在给人们带来极大方便的同时也带来严重的负面影响,大部分废弃的塑料制品除了可在特殊条件下降解外,其在自然环境中的光、生物降解速度非常缓慢,大概需要几百年的时间才可能完全消失,虽然其可通过掩埋、焚烧等方法来处理,但这些方法存在极大的缺陷。大量使用后的废弃塑料无法自动降解,长期残留在自然环境中可造成严重的环境污染,不仅影响生态平衡,同时也威胁着人类的健康。据不完全统计,全球每年生产的塑料制品超过亿吨,而我国的塑料制品占了相当大的比例,其中一次性塑料制品较多。使用后废弃的塑料制品具有数量大、分布广、难回收等特点,形成白色垃圾,造成严重的环境污染。为了解决这一问题,可降解塑料的研究和开发成为解决白色污染的理想途径,可降解塑料在废弃后能在自然的条件下自动完全分解,对环境的污染很小。塑料的降解过程是指构成塑料的大分子链在光和微生物的作用下被切断而变成小分子的过程,其可分解成 CO_2 和 H_2O ,最终消失于自然界中^[1]。实际应用的可降解塑料主要有两种,一种是光降解塑料,另外一种生物可降解塑料。可降解塑料不仅可以解决白色污染问题,同时也是实现资源循环利用的有效途径,可以显著提高社会效益和经济效益。可降解塑料具有多种优点:可降解塑料均为天然材料,透气性较好,无毒无害;可降解塑料在进行掩埋、焚化、堆肥等处理时不会对环境带来任何负面影响;可降解塑料的物理性

质可取代以石油为基质的塑料材料^[2];可降解塑料废弃后进行掩埋或者堆肥处理即可完全分解。如今可持续发展是全球共同追求的理想模式,作为可持续发展的重要影响因素,绿色环保已经成为21世纪备受关注的主题。因此研究塑料降解机理,积极开发和利用可降解塑料对环境保护及塑料行业的可持续发展具有重要的意义。

1 可降解塑料的研究现状概述

相关统计数据显示,我国每年对塑料包装材料的需求量高达几千万吨,其中1/3的废弃塑料难以回收。塑料材料的另外一个重要用途是制成覆盖地膜,我国可覆盖地膜的面积超过5亿亩,还有每年需求量超过1000万t的育苗钵和保鲜膜。此外,医疗领域以及日常生活用品中的很大一部分塑料也很难进行回收。整体分析,我国每年各个领域产生的不可分解的废弃塑料可达5000万t,如此惊人数量的难降解塑料将会对环境造成极大破坏,使环境污染问题日益严重。可降解塑料具有降解性、安全性、经济性等特点,可有效解决白色污染问题,开发和应用可降解塑料,对改善缓解目前的环境污染,推进绿色环保有着重要意义,具有非常广阔的发展前景。可降解塑料已经被世界各国视为实现环境可持续发展的重要途径之一。目前可降解塑料的研究主要集中于光降解塑料、生物降解塑料以及光-生物双降解塑料等。

联系人:霍鹏

收稿日期:2016-01-08

1.1 光降解塑料

光降解塑料是指通过光的作用可实现降解的塑料,该类塑料中的聚合物分子链在紫外线等光线照射下可激发电子活性,进而发生光化学反应,再加上大气环境中 O_2 的影响,最终可发生光氧降解。在光化学作用下,光降解塑料的高分子链因遭到破坏而失去强度,材料发生脆化,并在风、雨等自然环境的作用下进一步细胞化,最终分解成为粉末融入土壤进入新一轮的生物循环。光降解塑料的制备方法主要有两种。一种是在聚合物材料中融入光敏感物质,或者混入分解剂,常用的有金属化合物(金属盐、氧化物)、羰基化合物(二苯甲酮、对苯醌)等,另外多核芳香化合物(菲、六氢芘)也比较常用。这些添加剂在吸收光能后可产生自由基,添加剂也可以将激发态能量传递给聚合物,聚合物在激发态能量作用下产生自由基,最后促使聚合物在氧化作用下劣化,进而达到降解目的。另外一种是通过共聚的方法在聚合物分子链中加入光敏感基团,这样聚合物就可以具备光降解特性,目前已经实现工业化生产的光降解塑料有乙烯酮共聚物、乙烯/CO共聚物、接枝共聚物等,其中烯烃和CO的共聚物较多^[3-4]。

光降解塑料技术在20世纪80年代就已经较为成熟,每年的产量大幅度提升,尤其是西方发达国家广泛使用光降解塑料,其普遍应用于购物袋、垃圾袋、包装袋、塑料瓶以及农用地膜等。国内对光降解塑料的开发起初主要应用于农用地膜,之后随着技术的不断成熟,也开始应用于新型快餐盒。光降解塑料的降解速度比较难以控制,其降解过程会受到光照强度、气温条件、地理环境等因素的影响,应用于农用地膜时还会受到农作物品种的制约。由于光降解塑料的各种局限性,光降解塑料主要适用于日照条件较好的地区。光降解塑料的适用面较窄,目前主要集中于农作物覆盖物。

1.2 生物降解塑料

将天然高分子与通用型合成高分子进行共混和共聚得到的塑料即为生物降解塑料,生物降解是指通过微生物的侵蚀、分解作用实现降解过程。大部分纯聚合物由于分子结构的特殊性都有很强的抗微生物侵蚀能力,不易被微生物分解,但如果向聚合物加入增塑剂、抗氧化剂等添加剂就可以降低其抗侵蚀作用。因为降解途径不同,生物降解可分为生物化学降解方式和生物物理降解方式两种类型。生物化学降解方式是指聚合物在微生物和酶的直接作用下发生分解、氧化而变成小分子,最终分解成 CO_2 和 H_2O 消失于空气中。生物物理降解方式是指聚合物材料被微生物攻击侵蚀,并在微生物细胞增长的作用下发生水解、电离后变成低聚物。生物降解塑料的制备方法有很多种,例如熔融和溶液共混、向高分子水溶液中融入另一种高分子材料、在聚合反应中融入

天然高分子材料等^[5-6]。目前常见的生物降解塑料有淀粉类降解塑料、纤维素类降解塑料等,例如聚乳酸就是一种典型的淀粉类降解塑料,被掩埋的聚乳酸在适当的氧气、湿度、温度环境下可在一个月左右被微生物分解为 CO_2 和 H_2O 。淀粉是一种分布来源广泛、价格低廉的天然高分子材料,可在自然条件下分解为 CO_2 和 H_2O ,不会造成污染,将淀粉与其它高分子进行共混后可获得淀粉基降解塑料,该类塑料的开发早在20世纪70年代就取得了一定成就;另外,纤维素也可以通过共混、共聚(与蛋白质共混、与聚乳糖共混、与高分子单体共聚)得到纤维素基塑料;蛋白质的热性能和力学性能较差,但其具有非常好的降解性能,所以可以通过共聚等化学方法提高蛋白质的热性能和力学性能。

生物降解塑料的研究和开发早期采用的是填充型淀粉塑料,这种可降解塑料的技术方法是在普通塑料中加入30%左右的淀粉,这类塑料在土壤中可迅速降解成塑料小片,但这并不是真正的塑料降解过程,只是一种假象,因为降解后形成的塑料小片会一直存在于土壤中,基本上没有再降解的可能,所以最终所谓的第1代生物降解塑料已基本被淘汰^[7-8]。目前市场上比较提倡的可生物降解塑料是全降解塑料,即第2代生物可降解塑料。全降解塑料由淀粉、维生素等完全降解物质和少量降解辅助剂组成,可以在土壤中完全降解,实现真正意义上的绿色环保,是塑料产业发展和改革的必然趋势,尤其是一些发达国家近年来对完全生物降解塑料的研究开发最为活跃。

1.3 光-生物降解塑料

由于光降解塑料的诸多局限性,近年来国内外对光降解塑料的研究逐渐减少,纷纷将目光集中于光-生物降解塑料。光-生物降解塑料是一种比较理想的降解塑料,是对光降解塑料的光降解机理以及生物降解塑料的生物降解机理的结合应用。光降解与生物降解的融合弥补了光降解塑料和生物降解塑料的缺陷,例如,光-生物降解塑料的降解过程不再受光照程度的制约,可在光照不足的情况下快速降解,而且降解彻底;另外,光-生物降解塑料在很大程度上改善了生物降解塑料加工困难、工艺复杂、成本较高等问题,克服了生物降解塑料难以推广应用的弊端。所以光-生物降解塑料是当前国内外可降解塑料的研究热点^[9]。加拿大已经开发出具有光降解和生物降解两种特性的光-生物降解塑料,降解速度是普通可降解塑料的五倍以上。目前,光-生物降解塑料正处于研究开发阶段,相应的产品较少。

2 生物降解塑料的应用

生物降解塑料在可降解塑料中最具有发展前景,尤其是美国近年来大力推广生物降解塑料,每年对生物降解塑料的需求量以15%的速度增长,2012年的需求量就高达约3.27

亿 kg。生物降解塑料主要由谷物等可再生资源合成,相比常规的石油基塑料更具有竞争力,而原油价格的不断上涨进一步促进了生物降解塑料的推广和应用^[10]。生物降解塑料为全世界指明了一条可以不再依赖石油生产塑料的道路,而且其性价比高,具有环保性能,有绝对的市场优势。

2.1 在农业领域的应用

生物降解塑料在农业领域的应用主要包括两个方面,即在覆盖地膜中的应用以及在包膜化肥中的应用。我国对农用覆盖地膜技术的应用开始于20世纪70年代,而大量使用后的覆盖地膜造成了严重的环境污染,导致农产品产量下降^[11]。目前应用于覆盖地膜的可降解塑料仍以光降解塑料为主,如我国塑料研究机构在聚乙烯材料的基础上加入化学物质以及光降解体系,合成了厚度为0.005 mm的可降解农用地膜,该产品已经在我国多个省份的农业生产中推广应用,但是未来生物降解塑料在地膜中的应用将会越来越多。另外,各种可生物降解的肥料包膜材料也已经投入应用。

2.2 在医疗领域的应用

生物降解塑料在医疗领域主要可用于药物缓释以及合成可吸收手术缝合线。可降解塑料可以成为药物缓释的载体,例如聚乳酸、甲壳素等均是目前应用较多的可降解材料,可用作高血压治疗药物、心脏病治疗药物以及抗癌治疗药物的缓释载体,有研究学者认为基于松香的聚合物在药物缓释体系中有广阔的应用前景。用可降解材料合成的手术缝合线在患者创口愈合后不需要进行拆线,很大程度上减轻了患者的痛苦^[12]。目前可用作医疗手术缝合线的材料有Biopol、聚乙醇酸等。

2.3 在食品包装领域的应用

应用于食品包装的普通塑料有聚乙烯、聚苯乙烯等,这些材料具有较好的稳定性,但不能被生物降解。目前利用纤维素、淀粉、甲壳素等天然高分子材料合成的生物降解塑料已经开始应用于食品包装、容器。

2.4 在汽车和电子行业的应用

目前,除了在包装材料方面的应用,人们正尝试将生物降解塑料应用于高价值和高性能工程领域。另外值得关注的是,生物降解塑料已经开始应用于汽车和电子产品市场,尤其在汽车内饰中的应用越来越广泛,全球汽车行业每年对工程塑料的需求量达到上千万吨。在电子电气领域,生物降解塑料不仅应用于制造手机外壳,也逐渐应用于其它电子产品。

3 可降解塑料目前存在的问题和未来发展形势

3.1 可降解塑料研究面临的问题

可降解塑料对绿色环保有着重要的意义,可降解塑料的出现是21世纪实现环境可持续发展的必然要求,因此加

强对可降解塑料的研究,推进可降解塑料的产品开发是全世界各国志同道合的目标。就目前发展现状而言,可降解塑料的研究面临以下多方面问题。

首先,技术方面的问题。对于光降解塑料,通过对稳定剂、分解剂、光敏剂等添加剂的应用来实现降解功能,材料的可控性取决于各种添加剂的分配比例,然而由于自然环境的影响,光降解塑料的降解时间和降解速度都比较难控制,整体降解性能不高。对于生物降解塑料,其降解性能是通过微生物将大分子降解为小分子来实现的,而这个降解过程是非常缓慢的,尤其是树脂分子类材料需要的时间更长,对废弃塑料的回收处理带来极大的难度,而且降解后的各种产物是否真的不会对环境造成污染还有待研究。

其次,成本方面的问题。相比普通塑料,生产可降解塑料的材料价格比较高,技术工艺比较复杂,因此最终的产品价格也远高于普通塑料材料^[13-14]。例如部分铁路上使用的降解聚丙烯餐盒的价格比普通聚苯乙烯餐盒高80%。总之,可降解塑料的推广应用首先要解决成本问题。

再次,检验方法和标准问题。虽然可降解塑料的生产经营已经初具规模,但目前国际上还没有对可降解塑料进行统一定义,没有形成统一的可降解塑料检验方法以及产品检测标准,以至于技术和产品市场一片混乱。就我国的研究现状而言,与其他发达国家相比,可降解塑料的相关技术研究还存在一定的滞后性,我国目前制定的可降解材料产品标准见表1。

表1 可降解材料产品标准

标准号	标准名称
GB/T 7141—2008	塑料热老化试验方法
GB/T 15596—2009	塑料在玻璃下日光、自然气候或实验室光源暴露后颜色和性能变化的测定
GB/T 16422.1—2006	塑料实验室光源暴露试验方法 (1) 总则
GB/T 16422.2—2014	塑料实验室光源暴露试验方法 (2) 氙弧灯
GB/T 16422.3—2014	塑料实验室光源暴露试验方法 (3) 荧光紫外灯
GB/T 17603—1998	光解性塑料户外暴露试验方法
GB/T 18006.2—1999	一次性可降解餐饮具降解性能试验方法
GB/T 19276.1—2003	水性培养液中材料最终需氧生物分解能力的测定 采用测定密闭呼吸计中需氧量的方法
GB/T 19276.2—2003	水性培养液中材料最终需氧生物分解能力的测定 采用测定释放的二氧化碳的方法
GB/T 19277.1—2011	受控堆肥条件下材料最终需氧生物分解能力的测定 采用测定释放的二氧化碳的方法
GB/T 19811—2005	在定义堆肥化中试条件下塑料材料崩解程度的测定
GB/T 22047—2008	土壤中塑料材料最终需氧生物分解能力的测定 采用测定密闭呼吸计中需氧量或测定释放的二氧化碳的方法
TB/T 2611.2—1999	铁路一次性餐盒降解性能试验

3.2 可降解塑料的发展方向

如今人们的环境保护意识越来越高,世界各国逐渐认识到环保材料应用的重要性,并对环保材料的研究和开发加大投入。自然界的生物有着极强的生命力,生物可降解塑料

来源于自然,最终又回归自然,是实现资源循环利用的重要手段。随着对可降解塑料的深入研究以及可降解塑料产品的开发应用,可降解塑料在不久的将来有望取代没有降解功能的普通塑料。可降解塑料未来发展将着重于4个方面:

(1) 结合材料的具体用途以及使用环境不断进行技术研究,通过技术创新合成具体特殊性能的可降解材料,提高材料降解的可控性、提高材料降解速度以及降解彻底性;(2) 研制新设备,优化合成工艺,降低可降解塑料的生产成本,同时规范降解塑料的定义,制定统一的降解塑料检验标准,以促进降解塑料的快速发展;(3) 改良纤维素、淀粉、甲壳等合成生物降解塑料的功能,扩大其使用范围,克服可降解材料降解缓慢和不彻底的问题;(4) 规范可降解塑料市场秩序,严格管理可降解塑料的质量、价格,同时加大环保宣传,提高群众环保意识,推广可降解塑料的应用。

4 结语

可持续发展是当今世界各国共同追求的目标,自从“人类要生存,地球要拯救,环境与发展必须协调”的口号提出后,人们的绿色环保意识不断提高。可降解塑料的开发和应用是解决难降解废弃塑料所造成的环境问题的有效方法,对21世纪绿色环保发展有着重要的推动作用。可降解塑料不仅对绿色环保有着重要意义,同时也可以在一定程度上缓解

当前石油资源日益短缺的问题。可降解塑料是社会发展的必要需求,是可持续发展战略的重要组成部分,有着广阔发展前景。

参考文献

- [1] Rath S K, et al. Prog Org Coat 2012, 75:264-273.
- [2] 梁文耀,等. 工程塑料应用 2012, 40(1):91-94.
Liang Wenyao, et al. Engineering Plastics Application 2012, 40(1):91-94.
- [3] Kutlakova K M, et al. J Hazard Mater 2011, 188:212-220.
- [4] Akhlaghi S, et al. Mater Design 2012, 33:273-283.
- [5] 王金立,等. 工程塑料应用 2012, 40(3):94-102.
Wang Jinli, et al. Engineering Plastics Application 2012, 40(3):94-102.
- [6] Uz Y, et al. J Ceram Process Res 2010, 11:606-611.
- [7] Fa W J, et al. J Appl Polym Sci 2010, 118:378-384.
- [8] Phua Y J, et al. Polym Degrad Stabil 2012, 97:1345-1354.
- [9] Fuentes-Auden C, et al. Polymer Engineering & Science 2012, 52:242-249.
- [10] Zhang Yu, et al. Ind Eng Chem Res 2011, 50:2111-2116.
- [11] Zhang Yu, et al. Ind Eng Chem Res 2011, 50:11906-11911.
- [12] Liu G L, et al. J Hazard Mater 2009, 172:1424-1429.
- [13] Miyauchi M, et al. Environ Sci Technol 2008, 42:4551-4554.
- [14] Akpan U G, et al. J Hazard Mater 2009, 170:520-529.

海南省塑料产业产值达23亿元,实现逆势增长

尽管2015年以来众多企业发展步履维艰,然而,受益于海口“双创”活动增加的供排水工程,以及各市县市政工程、环岛高铁工程、高效农业规模发展等方面对塑料制品的需求增加,海南省塑料行业发展势头抢眼,2015年产值达23亿元,同比增长9.5%,部分企业利润率增长超过6%。

据介绍,海南省各类塑料制品企业近300家,包括各类管材管件、食品药品、果蔬、饲料及工业类包装、农业棚膜地膜等膜袋类、各类注塑用品、生活用塑料制品等。其中,海南兴伟塑胶科技有限公司、海南宝秀节水灌溉设备工程有限公司、海口民创塑料制品有限公司等企业凭借专利技术与生产实力,产品远销云南、广东、广西、缅甸、越南等地。

新当选的海南省塑料行业协会会长王展伟说,海南省塑料企业主要集中于农业、包装、市政、建筑等领域的塑料制品加工,面对今年更为严峻的经济形势,协会将尝试整合行业优势资源,筹建海南省塑料行业协会企业发展专项公益资金,帮助企业解决临时周转困难,并在适当的时机,推动企业进入资本市场,引进先进技术与设备,生产优质产品,同时与高校联合研发,并培养塑料行业管理经营人才,形成良性发展循环。

(海南日报)

2015年ABS市场简要回顾及2016走势展望

2015年,由于全球经济增长缓慢,导致国际原油一路下探,并引领大宗商品进入长期价格冰冻期,ABS也难逃下行

命运。上半年,由于上游走势偏好,带动ABS市场行情向上攀升,到达年内最高点;下半年由于成本接连下挫,导致ABS走势一蹶不振。同时年内石化企业逐步陷入高库存、低利润甚至亏损的困境。可用一句话来形容2015年ABS市场,即“过山车似的行情走势让业内感受到了另一种寒潮。”

中国塑料城宁波台化AG15A1和吉林石化0215A非常符合“过山车”行情的走势,其中AG15A1年末均价较年初均价跌2929元/t,跌幅达23.36%,0215A年末均价较年初均价跌2595元/t,跌幅达22.03%,台湾奇美PA-747S由于进口料价格传导的滞后性影响,没有上行动作,但年内走势依然跟随主流逐步下滑。

受经济下行和需求疲软影响,2015年的ABS行业产能扩张计划或被搁置或被延迟,再加上国内ABS生产企业产品替代率高,产销利润失衡持续困扰市场,致使装置开车率下降,实际产量受到多重利空因素的影响,国内ABS全年产量和2014年基本持平。

展望2016年ABS市场,以原油为首的能源价格低位格局下,上游单体或继续低位震荡。从目前现有技术来看,ABS高端料生产仍难以满足市场的需求,通用料供需不平衡仍突出,商品供应层面竞争更加激烈,更进一步扩大了供需矛盾,因此2016年第一季度的ABS市场或以低位震荡整理为主,不排除生产旺季带动和成本面有效支撑下ABS阶段性上涨的可能。

(中塑在线)