

淀粉塑料现状及发展前景^{*}

邱威扬, 王飞镛^{*}, 邱贤华, 喻继文, 陈 云
(江西科学院应用化学研究所, 南昌 330029)

摘要:降解塑料发展迅速, 经历了一段鱼龙混杂的开发过程后, 人们终于认识到只有开发真正可降解的塑料才能对环境友好, 造福人类。本文简述了目前国内外淀粉塑料发展现状并对各种淀粉塑料的优缺点进行分析, 指出了其发展前景将是十分广阔的。

关键词:降解塑料; 淀粉塑料; 微生物; 完全生物降解

塑料是应用最广泛的材料, 按体积计算已居世界首位, 1998 年世界塑料产量约 1.5 亿吨, 我国 1999 年的塑料制品产量预计在(1100—1200) 万 t 之间。^[1]如此庞大的难降解的“白色污染”物严重污染环境; 另外石油资源越用越少, 据报道全世界的石油只能用 40 年^[2], 因而寻找新的对环境友好塑料原料, 发展非石油基聚合物迫在眉睫。70 年代以来, 欧美和日本等国科学家提出了降解塑料概念, 近 30 年来开发了一系列降解塑料产品, 其中淀粉基塑料约占 2/3。90 年代后, 经过反复争论和多年实践, 对下面的问题已达到共识。

(1) 淀粉作为开发具有生物降解性聚合物产品的潜在优势在于: 淀粉在各种环境中都具备完全的生物降解能力; 塑料中的淀粉分子降解或灰化后, 形成二氧化碳气体, 不对土壤或空气产生毒害; 采取适当的工艺使淀粉热塑性化后可达到用于制造塑料材料的机械性能; 淀粉是可再生资源, 取之不绝, 开拓淀粉的利用有利于农村经济发展。

(2) 80 年代风行一时的填充型淀粉塑料(含淀粉量 7%~30%) 虽然发展到每年生产几亿公斤, 但由于不能完全降解, 对解决污染意义不大, 因为其主要成分仍是石油基类聚合物如 PE、PP、PVC 和 PS 等。生产厂家宣称随着淀粉的降解, 这些塑料树脂也会降解, 但多年试验证明, 其降解需几百年。据日本橡胶协会报道, 日本大武义人等研究了将 LDPE、PS、PVC 及 UF 膜片等埋入微生物活性较高的土壤 32~37 年, 微生物对各种塑料的影响结果表明: PS、UF 没有变化; PVC 外观没有变化, 但其表面上的增塑剂减少并发生了氧化作用, 性能变劣; LDPE 伴随有发白现象, 与土壤接触部份均成碎片, 显示出严重的破坏和分解现象, 在需氧细菌活跃的地表附近采集的试样, 可见有非常严重的老化降解现象, 但经评价方法检测, 其失重仅约 15%, 以此计算, 厚度 60 μm 的 LDPE 薄膜要达到完全生物降解将需要近 300 年, 加上其价格比传统塑料高、回收不利, 因而包括美国环保委员会在内的一批环保机构和专家反对生产和使用降解塑料。虽然最近研究表明, 填充了通用塑料的淀粉基生物降解材料也并非毫无用处, 作为非生物降解的通用塑料若以很细的纤维状分解在降解材料中, 这种共混塑料与垃圾一起堆肥, 非生物降解部份全被微生物或其分泌物复盖, 而起到使土

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29864001);

作者简介:邱威扬(1938—), 男, 江西省政府参事、南昌大学教授、AAAS(美国科学促进联合会)会员, 主持完成国家、部、省级课题 18 项, 发表论文 80 余篇;

^{*} 广东工业大学化工系。

壤活化作用,并能和腐殖质一起稳定地存在于土壤中,这提供了重新考虑通用塑料在生物降解塑料方面的应用。但是,这种处理工艺不易、成本高,随着时间的推移,这种共混物在土壤中累积过多有何负面影响尚难预料^[3~6]。

因此,所谓降解塑料就必需在废弃后能短期百分之百降解为无害物质,如生成 CO_2 和水,否则就无推广意义了。

1 国外淀粉塑料现状

美国发展淀粉塑料不仅为了解决塑料严重污染,而且也希望减少对进口石油的依赖,开辟玉米淀粉的应用途径。在美国每年玉米总产量高达数亿 t,大大超过国内市场需求量,玉米淀粉售价低,只合 22 美分/kg,每年都有大量玉米积压,90 年代初,全国玉米贮量就高达 2260 万 t,因此开辟新型巨大的玉米淀粉应用市场,将会减轻联邦政府对稳定其价格的困扰并可增加农民收益和促进农业发展,所以全国玉米种植者协会和国防部拨巨款资助淀粉塑料推广应用计划^[5,6]。

发达国家经历了满怀希望解决塑料污染的填充型淀粉塑料失败风波后,政府制定了各种计划,投入了大量的人力和物力,研制各种真正能完全降解的塑料,目前有三类。

光降解塑料:能完全降解的有聚合型光降解塑料,如美国 DOW 化学公司、杜邦公司和联合碳化物公司等生产的乙烯/一氧化碳共聚物、乙烯/乙烯基酮共聚物等。

聚合型生物降解塑料:利用发酵和合成方法制备,可分为生化合成和化学合成两种。如 E-cochem、Cargill 和 Boechringer 等公司生产的聚乳酸(PLA),联合碳化物公司的聚己内酯(PCL),卜内门公司的聚羟基丁、戊酸酯(PHBV),日本昭和分子公司的脂肪族聚脂(Bionol)等。已制成洗发精瓶子、薄片、渔网及海军专用易拉罐等^[14~22]。

全淀粉塑料:属于天然聚合物类,含淀粉在 90% 以上,添加其他组分也是能完全降解的,目前已有日本住友商事公司、美国 Wamer-Lamber 公司、意大利 Ferrizz 公司等宣称研究成功含淀粉量在 90%~100% 的全淀粉塑料,在较短时期(1 月~1 年)完全生物降解而不留任何痕迹无污染,可用于制造各种容器、瓶罐、薄膜和垃圾袋等^[7~12]。

全淀粉塑料的生产原理是使淀粉分子变构而无序化,形成了具有热塑性能的淀粉树脂,因此又称为热塑性淀粉塑料。其成型加工可沿用传统的塑料加工设备,如挤出、流延、注塑、压片和吸塑等,不过传统塑料在加工时含水率应控制在几乎无水的程度,而全淀粉塑料加工时则应具有一定量的水份,且温度不能过高以避免烧焦。

虽然上述各种可完全降解塑料已问世,除产量较少的光降解塑料已工业化外,生物降解塑料大规模生产和应用尚待时日,有资料报道,日本拟定于 2010 年将其工业化。原因一是价格高,无法与现行塑料竞争;二是某些应用性能尚存在缺陷;三是降解控制不易。所以完全降解塑料目前在国外也只是应用于特定的领域,如英国用于高级化妆品包装容器,美国用于海军携带出海的食物容器等。

在全淀粉塑料工业化以前,淀粉塑料的主导产品已将淀粉含量提高到 70%,进入工业化生产阶段的代表产品有意大利 Montedison 集团 Novamont 公司开发的“Mater Bi”、美国 Warner Lambert 公司的“Novon”,前者生产能力 2.3 万 t/a,后者 1992 年兴建年产 45000t 的生产装置,产品有挤出成型片材、吹塑薄膜、流延薄膜、注塑制品、中空容器、玩具等。其缺点是亲水性和价格过高(3.56~6.67 美元/kg),目前仅适用于一些特定领域。近年意大利 Ferruzzi 公司、美国国际庄明公司和日本住友商事公司等已宣布研制成功全淀粉塑料,宣称淀粉含量在 90% 以上,其助剂也可降

解,因此可做到 100%降解。人们预计,就淀粉塑料而言今后发展的重点应是全淀粉热塑性塑料^[6~13]。

80年代填充型淀粉塑料得以迅速泛滥原因之一是对降解塑料没有统一的商品标准,生产厂家都宣称自己的产品可以降解从而保护了环境,因此从世界范围看来,建立降解塑料统一可比的商品检验标准是淀粉塑料制品得以应用的重要基础。美国材料试验协会(ASTM)成立了D-20.96可降解塑料分委员会,该分委员会将几百家公司与学术界及政府顾问联合起来,采用ASTM的一致同意程序开发术语定义和测试降解塑料的标准。主题包括堆肥化(Composting)、污水(Sewage)、填埋(Landfill)、海上(Marine)及其它环境。不过虽然已正式通过公布,但只有5个均是评价降解性的方法标准,并无产品标准。

重要的是降解塑料的定义由ASTM D-20.96可降解塑料分委员会定义组提出,在1992年11月会议通过,成为ASTM标准定义的一部分,同时在ISO 472/DA范围内散发^[23~25]。

2 国内淀粉塑料现状

我国塑料工业起步较晚但发展迅速,1998年塑料制品总产量已超千万吨。“白色污染”也很严重,包装材料和农地膜约占塑料制品总量的35%,达400万t,其中一次性包装材料和地膜如以1/2计,将有200万t的塑料废弃物作为垃圾抛弃,在农田、铁路沿线、野外甚至城市道路上随时可见废弃的农地膜、快餐盒及包装袋,不仅影响环境美观,而且危及土壤、禽畜及野生动物,污染水源。

因此,我国科技人员也大力从事降解塑料的研究,80年代初,光降解塑料由中国科学院上海有机化学研究所等单位研究成功,在新疆等地试用,但因价格较同类塑料制品高,只能在光照下才能降解,受地理环境、气候制约性很大,且降解的准确时控性难度大,埋地部分和进入垃圾填埋系统也不能降解等问题,故大面积推广应用受到一定限制^[12]。

我国淀粉塑料首先由江西科学院应用化学研究所研究成功^[13]。80年代后期陆续可看到有关报道,据不完全统计,现在参予研究的高等学校、科研院所及企业有60多家,生产厂家(或生产线)已有80多家,生产能力估计达6万t~8万t,其中有10多家是从国外引进的。轻工部还将降解塑料研究列入“八五”重点科研攻关计划的子课题,成都市也组织了有关单位攻关,并列入“八五”国家星火计划,国家自然科学基金也资助江西科学院和天津大学等单位进行其基础研究。

众多产品问世后,政府及各方面大力支持,国家环保局已颁布了“降解塑料包装制品”环境标志产品技术要求,由轻工总会有关单位牵头成立了“中国降解塑料研究会”,铁道部下文从1996年7月1日起在火车上用降解聚丙烯快餐盒部分取代聚苯乙烯泡沫塑料快餐盒,已有10多个城市规定要用降解材料快餐盒代替现行塑料快餐盒,中央电视台等各大传媒也大力宣传这一类新产品问世,且呼吁人们使用等等。似乎塑料污染难题只要大量生产降解塑料就解决了,有些刊物甚至认为我国在这方面处于国际领先水平,因而导致厂家一哄而上,且还有蔓延之势^[12,24~26]。

然而,必须清醒地认识到,开发降解塑料虽然可能是解决现行塑料发展难题的途径之一,国内外均非常重视并投入了大量的人力和财力研究,但是迄今为止,从综合性能和成本考虑,所有的降解材料均无法取代现行塑料,有些品种如填充型淀粉塑料等根本不具备生命力。

遗憾的是,我国目前已投产的绝大多数恰恰属于这类品种,从国外引进的大多要么成本高难以与现行塑料竞争,要么技术不成熟或不能完全降解,已属国外淘汰品种,因而引进调试完毕即告停产。国内自行开发的品种除光降解塑料外,几乎都属填充型淀粉塑料,也有加光降解剂的,所谓“双

降解塑料”。从发表的报告看来,不少单位做了大量有益的工作,但就其综合性能和成本而言,无法与现行塑料制品竞争,又无充分依据说明它们是能完全彻底降解无污染的。

2.1 降解性能

所谓降解塑料,其最重要的一条性能是“真正全部降解”,即此种塑料在应用废弃后完全消失且不应产生有害物质,但目前不少厂家都只宣传自己的产品可降解,至于降解到什么程度、最后变成了什么就不管了。“八五”期间中国农科院土肥所、北京农业大学、中国科学院沈阳生态所等单位就各种淀粉塑料膜在土壤中自然生物降解(或光降解或双降解)评价做了大量研究工作,证实了很多品种都有不同程度的降解,评价的方法大致有:(1)以不同菌落在降解膜上的生长率表示,表明一些降解膜在土壤悬浮液中一个月内微生物覆盖度达 60%,而相同条件下聚乙烯膜几乎没有微生物生长;(2)用失重百分率表示,有报告提出,10 天失重 8%,20 天失重 13%,30 天失重 20%;(3)用力学性能表示,降解膜经接触土壤或埋土后力学性能降低很快等等;有的报告还推论其中淀粉降解后,其余组分也会被微生物降解裂成碎片而会逐步消失^[14~20]。

作者查阅了 70 年代以来的国内外有关降解塑料的文献资料,尚未有一例报道填充型淀粉塑料能完全降解的,部分失重、裂成碎片、菌落生长和力学性能降低等均不能说明产品消失了,其中的 PE、PVC 等均不可能降解而一直残留于土壤中,日积月累当然会造成污染,因此国外将此类产品归属为淘汰型。虽也有人在文章中提出,残留的现行塑料碎屑对土壤有疏松及其它有益作用,但又没有任何实验数据说明,而且人们难以置信,越来越多的塑料碎屑积累在土壤中,对土壤竟然没有坏处。至于有人认为 PE 能逐步变成二氧化碳和水更是几百年后的遥远希望,根本谈不上不污染环境。

另外,就目前我国使用的降解塑料产品而言并没有解决环境景观污染问题,如铁道上推广的双降解聚丙烯快餐盒,丢弃后不会快速降解(一个月以内),白色污染同样充斥铁道两旁,而且由于聚丙烯快餐盒单位重量比聚苯乙烯泡沫快餐盒高 1~2 倍,就垃圾量而言,聚丙烯快餐盒的废弃量也高 1~2 倍,使用成本当然也高了^[12]。

因此,就“降解”而言,国内目前生产的淀粉降解塑料品种大多是无意义的。

2.2 价格

国内外普遍承认,降解塑料比同类现行塑料产品的价格高 15% 以上,其中能完全降解的高 1~8 倍。据日本最新报道,生物降解塑料的目标成本每公斤为 200 日元(约合人民币 16 元),为聚乙烯的一倍,而降解和力学性能较好的 PCL 和淀粉共混塑料每公斤为 380 日元(约合人民币 30 元)^[23,27],而我国在铁路上推广的降解聚丙烯快餐盒比原用的聚苯乙烯泡沫快餐盒高 50%~80%。

至于农用膜,淀粉塑料耐水性差不适宜做棚膜,目前现行塑料地膜已有多种超薄型,规格可薄至 0.001mm~0.008mm,因此每亩只需覆盖 1kg~2kg,而淀粉由于分子粒径较大及有关工艺问题,所制成的地膜厚度一般在 0.02mm 以上,每亩覆盖比现行塑料膜多几倍,故不仅其出厂价要高,且其使用成本也要高得多,难以为广大农民接受。

2.3 使用性能

国内外公布的各种品牌淀粉塑料力学性能一般可以和同类应用的现行塑料相比,但其使用性能往往不如人意。其主要缺点之一是凡含淀粉的降解塑料耐水性都不好,耐湿性差,一遇水则力学性能大降,而耐水性恰恰是现行塑料在使用过程中表现的优点;另外在不同行业使用时也产生不同问题,如在铁道上推广的光/生物降解聚丙烯快餐盒与现用聚苯乙烯泡沫快餐盒相比,实用性较差,质软、热装食品易变形、且资源耗费大,以每个餐盒计,重量比聚苯乙烯泡沫塑料餐盒重 1~2 倍。

综上所述,就目前我国技术水平而言,淀粉降解塑料(我国主要是淀粉填充型)并不具有大量推广的能力,无法代替现行塑料,不应走国外已走不通的老路。

3 展望

生物降解塑料的潜在市场是巨大的,目前适于使用降解塑料的包装、农用制品及一次性塑料制品约占塑料总产量的30%,全世界降解塑料市场估计为4千万t,我国则为300万t,这一使用周期短的产品带来了大量垃圾,长期污染环境,因而大家都希望完全降解塑料尽快工业化生产。

由于国内外众多科学家的不断努力,现在已有多种完全降解的降解塑料问世,如聚合型光降解塑料(乙烯/一氧化碳共聚物、乙烯、乙烯基酮共聚物等)、聚合型生物降解塑料(PLA、PCL、PHBV和脂肪族聚脂等)和全淀粉塑料(热塑性淀粉)等,而且在进一步完善。但国内则研究甚少,有些还是空白,要使降解塑料发展,应加强对真正完全降解的塑料研究,对全淀粉塑料(含淀粉量90%以上),目前正在开发,不久将进入市场。从近期召开的有关国际学术会议来看,科学家们对降解塑料的真正含义已达到共识,研究方向明确并已进入攻坚阶段,预计不久的将来会有突破性进展。

由于全淀粉塑料主要原料是淀粉,而美国淀粉多年来压库数量巨大,我国近年来也大量压库,因此急需开拓利用,且由于淀粉售价太低,也需提高其附加加以促进农业生产,所以这里着重谈全淀粉塑料的研制技术,鉴于目前能生产这一新材料的仅美、意、日本和我国等少数几个国家,各国对详细工艺仍处于保密阶段,作者只能将收集到的一鳞半爪资料及作者研制的情况作一介绍。

全淀粉塑料所添加的极少量增塑剂等助剂也是可降解的,因此这类塑料在使用后能完全生物降解不产生污染,淀粉与水调匀烘干也会成膜,但这样的膜是很脆的,只能供食用,要使其具有韧性就必须使淀粉具有热塑性,这就需要淀粉分子结构变异,使其无序化。作者采用了四种不同的工艺使其具有热塑性:

A·淀粉与增塑剂振荡共挤出;

B·淀粉与聚酯复合共挤出及流延;

C·淀粉改性并与酯化可降解高聚物复合,使之成为互穿网络结构的均质聚合物合金,具有热塑性,能熔融成型和流延成型;

D·醚化改性淀粉并在骨架材料(如纤维素等)和增塑剂存在下,使形成热塑性材料。

作者使其增塑后,DSC示差扫描热分析表明,在 $140^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 之间出现了明显的熔融吸热峰,说明淀粉分子间的氢键作用被削弱破坏,分子键的扩散能力提高,材料的玻璃化转变温度降低,所以在分解前实现了微晶的熔融,由双螺旋构象转变为无规线团构象,从而使淀粉具备了热塑性加工的可能性,并以此为原料研制了全淀粉热塑性塑料。其后期工艺是将热塑性淀粉按不同配方与水、纤维素、增塑剂及抗氧剂等高速混合,挤出塑化,控制温度及转速,再冷却粉碎造粒,进行吹塑、注塑、压注、压片和吸塑等加工。目前作者制成的全淀粉塑料经性能测试,基本能达到同类现行塑料标准,薄膜密度: 1.15g/mL ;厚度 0.4mm ;光泽度80%;拉伸强度 $7\text{MPa} \sim 10\text{MPa}$;断裂伸长率180%~260%;撕裂强度 33N/mm 。

阻碍完全降解塑料发展的首要问题是成本。目前问世的完全降解塑料品种,成本降低可能性最大是全淀粉塑料,因为它所需要的原料淀粉是可再生资源,其单位价格远比传统塑料原料和可降解树脂低。就世界而言,淀粉多年来是压库产品,美国一直大力开拓淀粉应用,填充型淀粉塑料一度在美国发展迅速,也是美国玉米种植协会积极鼓吹推动的结果,我国虽然有时粮食紧张,但不会拿淀粉当主粮,因此其原料是有充分保证的。

随着产量递增其成本也会下降,以日本 1995 年市场为例,其成本与传统塑料对比如下。

从表 1 可看出,目前国外真正可降解的塑料其价格比传统塑料贵得多。但美国饲料协会 1995 年也发表了一组有趣数字,随着降解塑料的生产量递增,其平均成本将大幅度下降(如表 2)。

当然,全淀粉塑料在其中是低于平均成本的,随着研究深入,全淀粉塑料与一般塑料价格相当或略高是完全可能的^[9,10,15]。

其次是性能问题,如前所述,作者所制备的样品经测试已达到同类应用现行塑料的国家标准。

从作者及 Ferrizz 公司所制成的样品看来,全淀粉热塑性塑料在某些领域中已可能应用,特别是一次性制品由于要求不高其价格可能下降。现正在进一步测试及收集使用后各项有关数据,相信在不久的将来,真正完全生物降解的全淀粉热塑料塑料制品将在塑料应用中占有一席之地,为清除塑料造成的污染和发展农村经济作出应有的贡献,造福人类。

参考文献:

[1] 国际塑料商情,1999,3:20.
[2] 中国物资报,1997,1 月 21 日.
[3] Eur·Chem·Jun·9-15,1997,67(1768) : 56.
[4] 岛津制作所·合成树脂(日),1996,(12):49.
[5] Naitove M·H·Plastics Technology,1995,41(3):15.
[6] Jpn·Chem·Week·Sep·26,1996,37(1894):3.
[7] Penet·M·F·Environ·Sci·Technol·Oct·1996,30(10):424 A.
[8] 松本喜代·合成树脂(日),1995,(8):42.
[9] 刘绍荣·降解塑料通讯,1995,4:33.
[10] Anon M·P·Modern Plaslics,1996,73(1):95.
[11] Anon M·P·Chem Week·Jun,5,1997,38:3.
[12] 唐赛珍·降解塑料通讯.1996(2):3,58.
[13] Anon M·P·Piast Technol,1997,43(6):16.
[14] Anon M·P·Chem Week,1998,160(22):24.
[15] Anon M·P·Chem Week,1998.160(8):33.
[16] Anon M·P·Chem Week,1998,159(46):7.

表 1 生物降解塑料与一般塑料的成本比较*

塑料种类	产品型式	售价(元/kg)
生物降解塑料	生化合成	94
	化学合成	50~94
	天然聚合物	50
通用塑料	PVC	7.0~7.6
	HDPE	6.4~7.0
	LDPE(一般膜类)	7.0~7.6
	LDPE(其他使用)	8.6~9.2
	PP	6.0~6.6
	PS	6.8~8.0

* 价格已折合成人民币

表 2 生物降解塑料产量及成本展望

年产量	售价(元/kg)
数百吨~壹千吨	62.4~218.8
数千吨~壹万吨	31.4~62.6
壹万吨~数万吨	31.2
十万吨	12.6~18.8

Tissue Engineering and Biodegradable Macromolecular Scaffold

GAO Jian-ping, MA Peng-gao, YU Jiu-gao, YAO Kang-de

(*Science of School, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

Abstract: Recent development in tissue engineering and biodegradable macromolecular scaffold is reviewed in the paper from aspects of action of scaffold, material of scaffold, manufacture of scaffold and application of scaffold. Prospects and suggestion for the future of this field are put forward at the end of the article.

Key words: Tissue engineering; Matrix scaffold; Biodegradability; Biomimic

(上接第 82 页)

- [17] Anon M P. Eur Plast News, 1998, 25(3): 24.
- [18] Anon M P. Chem Week, 1998, 160(4): 51.
- [19] Anon M P. Eur Chem News, 1997, 67(1771): 21.
- [20] Anon M P. Jpn Chem Week, 1998, 39(1965): 6.
- [21] Anon M P. Jpn Chem Week, 1998, 39(1970): 1.
- [22] Anon M P. Nikket Wkly, 1997, 35(1797): 6.
- [23] Anon M P. Plast Technol, 1997, 43(11): 9.
- [24] 杨惠娣. 中国塑料, 1996, 10(4): 1.
- [25] 吴勇. 塑料加工, 1995, 24(3): 18.
- [26] 化工部合成树脂及塑料工业信息总站. 塑料工业. 1996, 24(3): 59.
- [27] 田井武夫. 产经新闻(日). 1995, 3, 2.

The Present and Future Developing States of Starch-Plastics

QIU Wei-yang, WANG Fei-di, QIU Xian-hua, YU Ji-wen, CHEN Yun

(*Institute of Applied Chemistry, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330029, China*)

Abstract: People have recognized that only developing real degradable plastics can make environment safe and people happy after a quick developing process in which fish and dragon is mixing together. This paper describes the present developing states of Starch-plastics in our country and abroad. Analyzes the advantage and disadvantage of all sorts of Starch-plastics and points out it owns a splendid future.

Key words: Degradable plastics; Starch-plastics; Microorganism; Full biodegradation