



# 生物分解塑料 与 生物基塑料

翁云宣 • 等编著



化学工业出版社



# 生物分解塑料 与生物基塑料

翁云宣 • 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书从技术的角度出发,对生物分解与生物基塑料进行了系统的介绍,包括从技术革新到各个领域的应用,从制造技术、加工技术、应用技术到商品化现状、可回收性、能源替代等方面,以最新的技术现状为基础进行了总结,并对国外一些政策走向进行了阐述。

本书适合环境友好高分子材料生产及加工技术人员参考。

#### 图书在版编目(CIP)数据

生物分解塑料与生物基塑料/翁云宣等编著. —北京:化学工业出版社, 2010. 5  
ISBN 978-7-122-08126-1

I. 生… II. 翁… III. 生物降解-塑料-研究 IV. TQ321

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第056217号

---

责任编辑:白艳云  
责任校对:宋玮

文字编辑:冯国庆  
装帧设计:关飞

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)  
印 刷:北京市振南印刷有限责任公司  
装 订:三河市宇新装订厂  
850mm×1168mm 1/32 印张11 字数291千字 2010年7月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899  
网 址: <http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

塑料自发明以来，因为质量轻、性能好且耐用而被大量使用，塑料给人们生活带来了极大的便利。2006 年全世界塑料消耗量在 2 亿吨以上，而我国表观消费量在 4000 万吨左右，其中塑料包装材料的发展最迅速。塑料包装材料占生活垃圾的 10%~20%，而这种垃圾实际上是“永久性”的不能被降解。怎样面对及如何处理塑料垃圾已成为世界性的环保问题。另外，近年来资源紧缺和环境形势也变得越来越严峻。如何减轻对石油资源的依存，实施循环经济，保持可持续发展，成为塑料工业的全球性热门话题。

大量塑料的使用不仅消耗了大量的石油和能源，而且因为不能自然降解，燃烧时又释放出大量二氧化碳，部分地造成和加重了“白色污染”及“温室效应”。为净化周围环境，消除塑料废弃物，人们努力地做好以下工作来减少污染：一是卫生填埋（用土掩埋垃圾）；二是废物利用。卫生填埋虽可明显地缓解环境污染，但是却将环保的重任推到下一代人身上。废物利用是较可行的办法，世界上相继出现了焚烧利用热能、回收再利用、自然降解三种主要的解决塑料废弃物方法。回收再利用是从垃圾中回收塑料，经过分拣、冲洗、干燥、粉碎等过程，最后加工成制品，虽然会耗费一定的人力和物力，但一定程度上能使环境有所改善。不过人们不禁要问这些塑料材料到底能回收再加工利用多少次？不能回收后如何处置？许多专家建议应大量开发和生产能自然降解且可回收再利用又对自然界、生物界无害的塑料，这才是从根本上解决“塑料垃圾”问题的办法。

相对以性能和便利为中心发展起来的 20 世纪塑料开发，21 世纪的开发将侧重于全球可持续发展及其他更高层次的考虑，科学技术的进步使这样的开发变得可能。为了实现可持续发展的低碳循环

性社会，被寄予厚望的环保型塑料的开发受到前所未有的关注。开发可自然降解的塑料制品来替代普遍使用的普通塑料制品曾经成为20世纪90年代的热点，但是当时降解塑料因为成本和技术问题发展缓慢。近年来随着原料生产和制品加工技术的进步，降解塑料尤其是生物基分解塑料重新受到关注，成为可持续和循环经济发展的亮点。

无论是从能源替代、二氧化碳减排，还是从环境保护以及部分解决“三农”问题，发展生物降解塑料和生物基塑料都是必要的，也是十分有意义的。

本书对可持续发展材料——生物分解与生物基塑料从技术角度出发进行了系统的介绍，包括从技术革新到各个领域的应用，从制造技术、加工技术、应用技术、商品化现状、可回收性等方面，以最新的技术现状为基础进行了总结，并对国内外一些政策走向如《京都议定书》等进行阐述。

作为可持续发展材料，生物分解和生物基塑料的研究必将不断增加，希望广大关心其发展的读者们，能对这种新概念材料有一个正确的理解，并对其将来的发展前景保持兴趣。

本书第2章第3节、第4章第3节、第4章第6节由杨惠娣编写，第3章第2节、第3章第3节由陈学军、陈学思、董丽松编写，第4章第5节由陈兴华编写，其他章节由翁云宣编写，最后由翁云宣统稿。

感谢北京市科委“北京市科技新星计划”项目的支持。

感谢四川大学降解与阻燃高分子材料研究中心王玉忠、北京工商大学许国志、深圳市中京科林环境材料有限公司孔力、中国环境科学研究院李发生、华中理工大学王世和、武汉华丽环保科技有限公司张先炳、宁波天安生物材料有限公司李佳灵、中科院长春应用化学研究所王献红、西安华源生态农业高科技有限公司对本书出版提供的宝贵资料。

感谢比澳格（南京）环保材料有限公司陈昌平、福建百事达生物材料有限公司余润保、中国塑料加工工业协会马占峰、清华大学

李金惠、浙江海正生物材料股份有限公司陈志明、清华大学生物科学院陈国强、清华大学化工系郭宝华、中科院理化技术研究所季君晖、同济大学材料科学与工程学院任杰、南开大学宋存江、华南理工大学余龙、浙江华发生态科技有限公司尹晓民、浙江天禾生态科技有限公司裘陆军、内蒙古蒙西高新技术集团有限公司张光军、天津国韵生物科技有限公司吕渭川、河北昭和生态科技有限公司马英华、福建泛亚科技发展有限公司丁少忠、深圳禾田一环保科技有限公司贾伟生、浙江杭州鑫富药业股份有限公司姜凯、北京新华联生物材料有限公司杨尔宁、安庆和兴化工有限责任公司马世金、罗宾生化科技（汕头）有限公司叶新建、湖南科讯环保塑料有限公司王士彪、巴斯夫（中国）有限公司沈莉萍、烟台阳光澳洲环保材料有限公司上官智慧、广东惠州俊豪塑料发展有限公司苏俊铭、深圳市万达杰塑料制品有限公司魏文昌、四川柯因达生物科技有限公司叶文彬、哈尔滨龙骏实业发展有限公司支朝晖、四川琢新生物材料研究有限公司袁明龙、丹阳市华东工程塑料有限公司刘永忠、南通九鼎生物工程有限公司沈晓蔚、上海林达塑胶化工有限公司王梓刚、深圳市光华伟业实业有限公司杨义浒、南京诚科机械有限公司孔祥明、厦门固得塑胶有限公司郑晨飞，河南金丹乳酸科技有限公司于培星、重庆市联发塑料原料工业有限公司周久寿、优利（苏州）科技材料有限公司林日旺、江苏中科金龙科技集团公司徐玉华、金发科技股份有限公司蔡立志、安徽德琳环保发展（集团）有限责任公司曹承平、江阴市果信化纤有限公司周新等对本书出版的大力支持。

**编者**

**2010年3月**

# 目 录

<b>第1章 绪论</b>	<b>1</b>
<b>1.1 生物基塑料</b>	<b>1</b>
1.1.1 生物基塑料的定义	1
1.1.2 淀粉基塑料	2
1.1.3 微生物合成的塑料	3
1.1.4 生物基塑料的目的和意义	5
<b>1.2 降解塑料</b>	<b>6</b>
1.2.1 降解塑料的定义	6
1.2.2 生物分解塑料的目的和意义	9
<b>1.3 降解塑料、生物分解塑料、可堆肥塑料与生物基塑料的区别</b>	<b>13</b>
1.3.1 降解性能的区别	13
1.3.2 从原材料来源角度来区别	14
1.3.3 从使用后废弃处理角度来区别	15
<b>第2章 天然高分子材料塑料</b>	<b>17</b>
<b>2.1 概述</b>	<b>17</b>
2.1.1 淀粉	17
2.1.2 纤维素衍生物、植物纤维	18
2.1.3 甲壳质、壳聚糖	19
<b>2.2 淀粉基塑料</b>	<b>19</b>
2.2.1 原淀粉	19
2.2.2 淀粉基塑料	21
2.2.3 淀粉基塑料实例	29
2.2.4 淀粉含量的测定	34
2.2.5 淀粉基塑料降解性能的评价	39

<b>2.3 木基塑料</b> .....	40
2.3.1 原材料及配方 .....	42
2.3.2 成型工艺 .....	49

## **第3章 生物基生物分解塑料** **62**

<b>3.1 概述</b> .....	62
3.1.1 聚乳酸 .....	62
3.1.2 微生物合成聚合物 .....	63
<b>3.2 聚羟基烷酸酯</b> .....	66
3.2.1 简介 .....	66
3.2.2 聚羟基烷酸酯的生物合成 .....	67
3.2.3 聚羟基烷酸酯的分解机理 .....	76
3.2.4 聚羟基烷酸酯的检测 .....	79
3.2.5 聚羟基烷酸酯的性能 .....	81
3.2.6 聚羟基烷酸酯的成型 .....	92
<b>3.3 聚乳酸</b> .....	95
3.3.1 简介 .....	95
3.3.2 乳酸的合成 .....	99
3.3.3 聚乳酸的合成 .....	104
3.3.4 聚乳酸的聚合机理 .....	111
3.3.5 共聚物 .....	113
3.3.6 聚乳酸的成型加工 .....	114
3.3.7 聚乳酸的性能改性 .....	118
3.3.8 聚乳酸生物分解机理 .....	120

## **第4章 石化基生物分解塑料** **122**

<b>4.1 概述</b> .....	122
4.1.1 二醇、脂肪族二元酸类聚酯 .....	122
4.1.2 引入芳香基的聚酯 .....	123
4.1.3 聚己内酯 .....	124
4.1.4 聚乙烯醇 .....	125
4.1.5 二氧化碳共聚物 .....	125



4.1.6	聚醚 .....	126
4.1.7	聚天冬氨酸 .....	127
4.1.8	脂肪族聚酯与聚酰胺的共聚体 .....	127
4.1.9	PPDO .....	127
<b>4.2</b>	<b>脂肪族二元酸和二元醇共聚物 .....</b>	<b>128</b>
4.2.1	简介 .....	128
4.2.2	合成 .....	128
4.2.3	催化剂 .....	131
4.2.4	性能 .....	131
4.2.5	聚丁二酸丁二醇酯的成型加工 .....	133
4.2.6	聚丁二酸丁二醇酯的改性研究 .....	134
4.2.7	国内外生产现状 .....	136
4.2.8	应用 .....	137
<b>4.3</b>	<b>引入芳香族的二元醇和二元酸共聚酯 .....</b>	<b>137</b>
4.3.1	脂肪-芳香族共聚酯合成原料 .....	138
4.3.2	PBAT .....	138
4.3.3	Biomax <sup>®</sup> .....	144
4.3.4	Eastar Bio .....	146
<b>4.4</b>	<b>聚乙烯醇 .....</b>	<b>146</b>
4.4.1	聚乙烯醇的性能特征 .....	147
4.4.2	聚乙烯醇淀粉合金 .....	149
4.4.3	聚乙烯醇淀粉合金的加工工艺和配方 .....	152
<b>4.5</b>	<b>二氧化碳共聚物 .....</b>	<b>154</b>
4.5.1	简介 .....	154
4.5.2	二氧化碳可降解塑料制备技术 .....	160
4.5.3	性能 .....	172
4.5.4	应用 .....	179
<b>第5章 生物基塑料和生物分解塑料的成型加工 .....</b>		<b>187</b>
<b>5.1</b>	<b>成型加工原理 .....</b>	<b>187</b>
<b>5.2</b>	<b>塑料的成型加工法 .....</b>	<b>192</b>

5.2.1	塑料的用途与成型加工法 .....	192
5.2.2	挤出成型 .....	192
5.2.3	注射成型 .....	199
5.2.4	纺丝 .....	208
5.2.5	发泡成型 .....	209
5.2.6	其他成型 .....	217

## **第6章 生物分解塑料的应用 219**

<b>6.1</b>	<b>生物分解塑料薄膜和片材的主要用途 .....</b>	<b>219</b>
<b>6.2</b>	<b>生物分解塑料在农、林、渔、牧业中的应用 .....</b>	<b>226</b>
<b>6.3</b>	<b>生物分解塑料发泡制品的应用 .....</b>	<b>233</b>
<b>6.4</b>	<b>生物分解塑料的其他日常用品应用 .....</b>	<b>238</b>
<b>6.5</b>	<b>生物分解塑料在汽车工业中的应用 .....</b>	<b>247</b>
6.5.1	耐久性汽车产品、电子机器外壳 .....	247
6.5.2	世界首个采用聚乳酸制备的汽车部件——地毯、备胎盖 .....	248
<b>6.6</b>	<b>加工辅助材料 .....</b>	<b>249</b>
6.6.1	印刷油墨 .....	250
6.6.2	树脂成分 .....	251
6.6.3	溶剂 .....	251
6.6.4	添加剂 .....	251
6.6.5	颜料 .....	251
6.6.6	油墨用黏合树脂 .....	252
6.6.7	油墨助剂 .....	253
6.6.8	油墨用颜料 .....	253
6.6.9	黏结剂、黏着剂 .....	255
6.6.10	生物分解乳液制作涂料、黏合剂 .....	258
6.6.11	可以进行生物分解的油墨、涂料 .....	259
<b>6.7</b>	<b>医用生物分解塑料 .....</b>	<b>259</b>
6.7.1	缓控释注射剂 .....	259
6.7.2	缝合线和整形外科固定件 .....	260

6.7.3	缝合线 .....	261
<b>6.8</b>	<b>重大活动应用实例 .....</b>	<b>262</b>
6.8.1	北京奥运会 .....	262
6.8.2	其他 .....	262
<b>第7章</b>	<b>回收再利用 .....</b>	<b>264</b>
<b>7.1</b>	<b>物理回收再利用 .....</b>	<b>265</b>
<b>7.2</b>	<b>化学回收再利用 .....</b>	<b>266</b>
7.2.1	PLA 的化学回收再利用 .....	267
7.2.2	PHA 的化学回收再利用 .....	270
7.2.3	PCL 的化学回收再利用 .....	271
7.2.4	PBS 的化学回收再利用 .....	272
7.2.5	混合物的化学回收再利用 .....	273
7.2.6	脂肪族聚碳酸酯的回收再利用 .....	274
7.2.7	可以进行化学回收再利用的生物分解塑料的分子 设计 .....	275
<b>7.3</b>	<b>热回收再利用 .....</b>	<b>277</b>
<b>7.4</b>	<b>生物回收再利用 .....</b>	<b>278</b>
7.4.1	简介 .....	278
7.4.2	循环系统中的生物回收再利用 .....	278
7.4.3	生物分解塑料和拥有生物分解性的生物基聚 合物的生物回收再利用 .....	280
7.4.4	需氧性处理中的生物回收再利用 .....	283
7.4.5	厌氧性处理中的生物回收再利用 .....	285
7.4.6	生物回收再利用的展望 .....	288
<b>第8章</b>	<b>生物分解塑料的评价体系 .....</b>	<b>290</b>
<b>8.1</b>	<b>生物基含量评价 .....</b>	<b>290</b>
8.1.1	研究生物基含量测定的意义 .....	290
8.1.2	测试方法 .....	292
<b>8.2</b>	<b>降解性能评价 .....</b>	<b>295</b>
8.2.1	试验方法 .....	296

8.2.2	结果评价方法	304
8.2.3	各种降解塑料适合的试验方法	312
<b>8.3</b>	<b>生命周期评价</b>	<b>313</b>
8.3.1	LCA 的方法和意义	314
8.3.2	生物分解性塑料的案例分析	315
8.3.3	测定塑料相关生物质碳含量的生物基塑料成分评价方法	319
<b>8.4</b>	<b>生物分解塑料、可堆肥塑料和生物基塑料</b>	<b>324</b>
8.4.1	可生物降解材料	325
8.4.2	可堆肥材料	326

<b>参考文献</b>	<b>330</b>
-------------	------------

# 第 1 章

## 绪 论

塑料原料来源，可以用图 1-1 来表示其构成。从图 1-1 中可以看出：由可再生资源来源的或包含了部分可再生资源的塑料称为生物基塑料；由石化资源得到的则称为石化基塑料，传统塑料基本上为石化基塑料。生物基塑料和石化基塑料各有一部分能被自然界微生物降解并最终分解成小分子等。

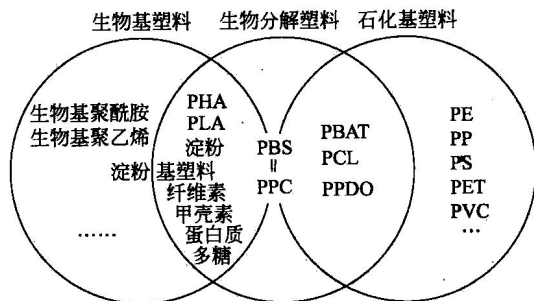


图 1-1 生物基塑料、石化基塑料及生物分解塑料之间区别简单示意

生物基塑料和石化基塑料主要是从塑料原料来源来分类，而生物分解塑料主要是考虑塑料使用后能否被环境降解，因此，它们之间的意义和目的并不一样。

## 1.1 生物基塑料

### 1.1.1 生物基塑料的定义

生物基塑料是指由生物体（包括动物、植物和微生物）或其他

再生资源如二氧化碳直接合成的具有塑料特性的高分子材料，如聚羟基烷酸酯（PHA，包括 PHB、PHBV 等）；或从天然高分子或生物高分子（淀粉、纤维素、甲壳素、木质素、蛋白质、多肽、多糖、核酸等）出发，或从它们的结构单元或衍生物出发，通过生物学或化学的途径而获得的具有塑料特性的高分子材料；或者以这些高分子材料为主要成分的共混物或复合物，如聚乳酸、聚氨基酸、热塑性淀粉、淀粉基塑料、植物纤维模塑制品、改性纤维素、改性蛋白质、生物基聚酰胺、二氧化碳共聚物等。

在将一部分生物基高分子材料赋予一些特殊功能时，往往称其为生物基（基）功能高分子材料，所述特殊功能和用途，包括药物的担载或靶向输送、缓释或控制释放，农药、化肥、除草剂等的担载、缓释或控制释放，对污染物、毒物的吸附和絮凝，用于人体组织器官修复或功能再生的医用高分子材料、人造血浆或人造血液、血液透析材料等。所述对外界刺激的响应，包括体积和形状的变化、交联程度的变化、化学组成的变化、吸水状态的变化、溶解或凝聚状态的变化等。

### 1.1.2 淀粉基塑料

淀粉是一种天然的多聚葡萄糖高分子化合物，是植物体中贮藏的养分，它以颗粒的形式广泛存在于植物的果实、根、茎及叶中，是人类食物主要的碳水化合物来源。淀粉资源丰富、价格低廉、具有可再生性，不仅与人类的生存息息相关，而且是食品、造纸、纺织、石油、化工、制药、建筑、环保等各个工业领域的重要原料。

淀粉也是一种天然可降解高分子，在微生物的作用下淀粉大分子可链断裂分解为葡萄糖等单糖及其他中小分子化合物，并最终代谢为  $H_2O$  和  $CO_2$ 。淀粉作为可再生的自然资源，价廉易得，其作为填料能促进基体树脂的降解，加工和成型能利用现有的填充塑料加工技术及设备，使用性能与基体树脂接近或相当，能达到一般的应用要求，并且在使用过程中无毒无害，所以在迄今已工业化的几类可降解塑料中，淀粉填充塑料是很有竞争力、极具发展前景的

品种。

全淀粉塑料一般指含淀粉在 90% 以上，添加加工助剂，在淀粉具有热塑性能下进行加工生产，因此又被称为热塑性淀粉塑料。全淀粉塑料中淀粉和其他添加剂是能完全降解的，是完全可降解材料。

淀粉基塑料可以分为两种：一种是将淀粉填充至传统塑料如聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 等塑料中形成合金，淀粉掺混到不可降解的传统塑料中时，制得的共混塑料往往不能生物分解；另外一种是将淀粉和其他可生物分解的高分子材料共混加工形成合金。淀粉可与天然大分子如果胶、纤维素、半乳糖、甲壳质等复合成完全生物可降解的材料，淀粉也可与其他可生物分解聚合物共混，如聚己内酯、聚乳酸、聚羟基烷酸酯类（如聚羟基丁酸酯、聚羟基戊酸酯、聚羟基丁酸戊酸酯等）、聚丁烯酸琥珀酸酯等，然后成型加工成产品。淀粉与生物分解聚合物的共混物，具有生物分解性能。淀粉基塑料的加工途径及其最终制品的生物分解性能简单示意如图 1-2 所示。

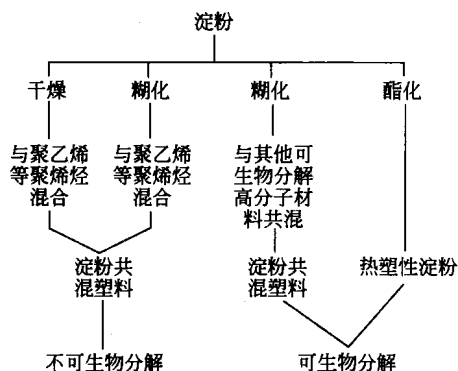


图 1-2 淀粉基塑料加工途径和生物分解关系的简单示意图

### 1.1.3 微生物合成的塑料

地球上已知的微生物有 10 万多种，这些微生物分布在土壤和海洋等各种地方。其中有许多微生物在自己体内贮存塑料。微生物

合成塑料的绿色循环图如图 1-3 所示，从图中可以看出，一些微生物利用可再生资源如淀粉等为原料，将其作为碳源在体内合成塑料，这类塑料再经过提取、加工后成为日常的塑料制品，塑料制品在使用废弃后进入自然环境或人工垃圾处理厂如堆肥厂等，而被微生物分解成二氧化碳，这些二氧化碳又可以被植物光合作用利用而变为生物质资源如淀粉等，可再生资源又可以通过微生物而再次被合成塑料，因此，其循环过程是绿色的。

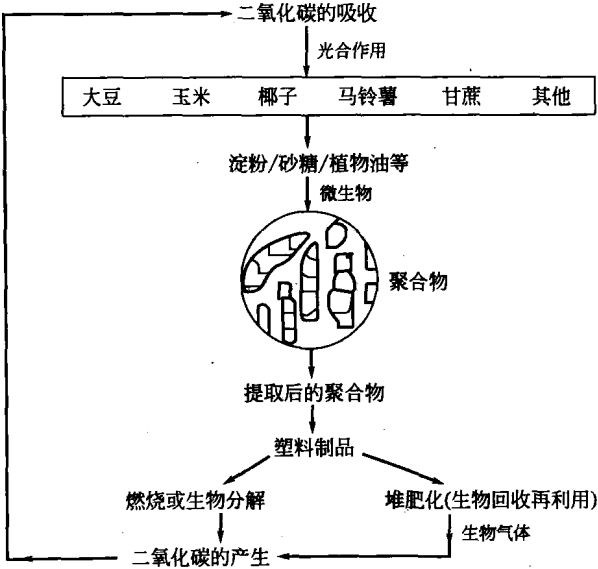


图 1-3 微生物合成塑料的绿色循环图

近几年，随着温室效应加重、废弃物问题日益迫近，废弃塑料的处置越来越被人们所重视，而 PHA 主要原料是可再生的生物质资源（淀粉、砂糖、植物油等），二氧化碳的排放量比一般使用石化原料的塑料要少得多，而且它又具有良好的生物分解性，从而也成为解决全球环境问题的一个措施。

目前研究最多的并且能工业化生产的是聚羟基烷酸酯（PHA）它是贮存于微生物体内的塑料，统称为 PHA，属于生物共聚酯。



在微生物陷入饥饿状态时，这种酯可以被微生物体内的分解酶分解成能量，即相当于动物的脂肪。

聚羟基烷酸酯的主要品种有聚 $\beta$ -羟基丁酸酯（PHB）、聚 $\beta$ -羟基戊酸酯（PHV），以及它们的共聚物聚 $\beta$ -羟基丁酸/戊酸酯（PHBV）、聚3-羟基丁酸/聚4-羟基丁酸酯（P3HB4HB）等。聚羟基烷酸酯既具有完全生物分解性、生物相容性、憎水性、良好的阻透性、压电性、非线性光学活性等独特的性质，又具有石油化工树脂的热塑加工性，可用注塑、挤出吹塑薄膜、挤出流延、挤出中空成型、压缩模塑等工艺方法进行加工，制造成型制品、薄膜、容器，也可以和其他材料复合，其应用遍及高档包装材料、可被人体吸收的药物缓释材料、植入型生物材料等包装、医药卫生、农业用膜等各个应用领域。

#### 1.1.4 生物基塑料的目的和意义

我国石油储量占世界的2%，消费量是世界第二。在我国，能源的多元化、可持续、与环境友好以及降低进口依存度已是大势所趋。当人们将目光聚集到可再生的清洁能源和生物质能源时，生物基塑料受到关注，成为可持续和循环经济发展的亮点。

由可再生的天然生物质资源，如淀粉、植物秸秆、甲壳素等衍变得到的生物基塑料（biobase polymer）是一类绿色塑料，具有良好的生物降解性，并因原材料丰富易得，其研究开发更是受到各国的重视。开发生物基塑料的根本出发点，是因为目前大量使用的石化资源是有限的，而可再生资源却是可持续发展的。这个出发点可简单地用地球的碳平衡图（图1-4）来描述。从图1-4中可看出，二氧化碳被生物处理器如植物光合作用等而转化成生物质或生物有机物质，生物质或有机物质在一定条件下又被转化成石化资源，而从生物质或有机物质转化成石化资源的过程一般需要 $10^6$ 年以上的时间；石化资源通过化学合成又可变为聚合物、化学物质及燃料等，而聚合物、化学物质及燃料等使用后变为二氧化碳的周期大概仅需要1~10年时间。显然，由化学合成形成的产物生成二氧化碳