

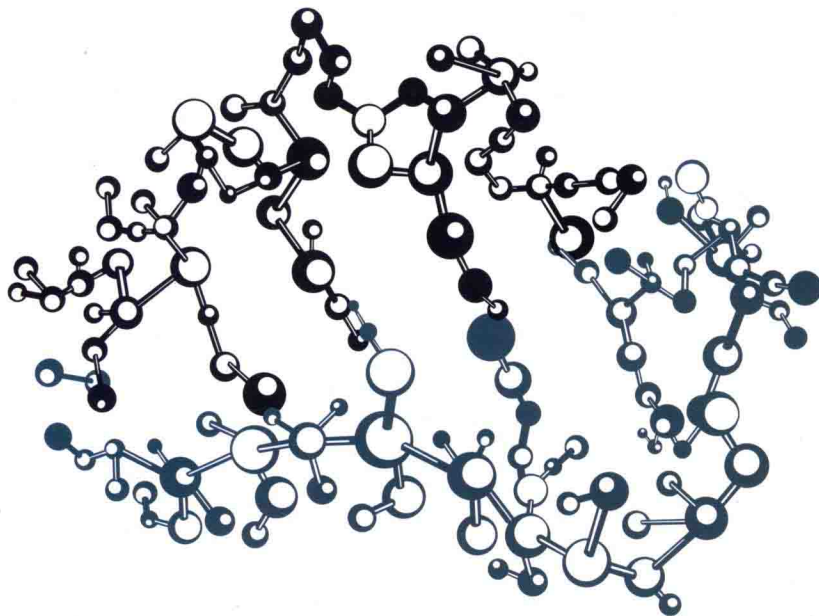


智能制造与装备制造业转型升级丛书
MADE IN CHINA

BIODEGRADABLE POLYMERS AND THEIR NANOCOMPOSITES

可生物降解聚合物及其 纳米复合材料

张玉霞 / 编著



制造业是国民经济的主体
经济的主体是立国之本、兴国之器、强国之基
致力于助力中国智能制造的快速进步和装备制造业的转型升级



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

智能制造与装备制造业转型升级丛书

可生物降解聚合物及其 纳米复合材料

张玉霞 编著



机械工业出版社

本书介绍了可生物降解聚合物的种类及其生产与应用状况,重点介绍了聚乳酸、聚羟基烷酸酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚己内酯、聚对苯二甲酸-己二酸-丁二醇酯、聚乙烯醇等可生物降解聚合物的化学结构、合成工艺、物理性能与力学性能;同时还介绍了其改性方法,包括共混改性及其与纳米材料的复配方法,重点介绍了可生物降解聚合物与纳米层状硅酸盐(纳米黏土、蒙脱土等)复合材料的制备工艺(包括原位聚合插层法、熔融插层法和溶液插层法等)、相态结构、熔融行为与结晶性能、力学性能、流变性能等。本书涵盖了可生物降解聚合物的六大品种及其与层状硅酸盐的纳米复合材料,系统全面,实用性强。

本书适合于从事聚合物生产和研究的技术人员使用,也可供相关专业在校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

可生物降解聚合物及其纳米复合材料/张玉霞编著. —北京:机械工业出版社, 2017. 1

(智能制造与装备制造业转型升级丛书)

ISBN 978-7-111-55521-6

I. ①可… II. ①张… III. ①生物降解—聚合物②纳米材料—复合材料 IV. ①TQ31②TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第287400号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:陈保华 责任编辑:陈保华 王良 崔滋恩

责任校对:杜雨霏 责任印制:李飞

北京振兴源印务有限公司印刷

2017年5月第1版第1次印刷

169mm×239mm·19印张·365千字

0001—2000册

标准书号:ISBN 978-7-111-55521-6

定价:89.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线:010-88361066

机工官网:www.cmpbook.com

读者购书热线:010-68326294

机工官博:weibo.com/cmp1952

010-88379203

策划编辑:010-88379734

金书网:www.golden-book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网:www.cmpedu.com

前言



传统塑料的广泛应用,在消耗大量石油和资源的同时,由于不能自然降解以及回收的不利,燃烧时又释放出大量的二氧化碳,因此造成一定的环境污染和温室效应。国家统计局数据显示,2014年,我国7257个企业的塑料制品产量为7387万t,塑料表观消费量达9325万t;据估测2014年塑料回收再生利用量达到2825万t。尽管部分塑料得到了回收和再利用,但是大多数的废旧塑料都需要采用填埋、焚烧等方法来处理,尤其是生活垃圾中的塑料包装废弃物。20世纪的最后10年,塑料制品应用快速增长的领域是包装。目前,塑料总产量中41%用于包装工业,而其中又有47%用于食品包装。塑料包装常用材料,如聚烯烃等几乎全都是石油基产物,消费后弃于环境中,最终成为无法自然降解的废弃物,如何处理这些塑料废弃物已成为一个全球性难题。由此迫切需要开发绿色聚合物材料,在其制备过程中不使用有毒、有害物质,而且使用后能够在自然环境中分解。随着公众环保意识的提高和对环境关注度的加大,以及石油资源的日趋紧缺,近年来可生物降解塑料的研究与开发引起了广泛的关注和重视。可生物降解聚合物一方面解决了长期以来困扰人们的塑料废弃物对环境污染的问题,另一方面还缓解了石油资源紧张的矛盾。

近年来,世界上很多国家,尤其是发达国家十分重视可生物降解聚合物的研究和生产,开发成功的品种已有几十种。主要有聚羟基烷酸酯(PHA)、聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚乙烯醇(PVA)等。我国也对可生物降解聚合物进行了大量的研究工作,以期开发出可工业化生产并大量使用的品种和产品。

但是,可生物降解塑料的一些性能缺陷,如性脆、耐热性差、熔体强度低等限制了其广泛应用,因此需要对其进行改性。研究表明,用无机填料制备复合材料是改善可生物降解聚合物某些性能的有效途径。目前正在开发的各种纳米聚合物增强材料中,研究最多、最深入的聚合物基纳米复合材料是用层状硅酸盐纳米矿物(黏土、蒙脱土等)作增强相,因为其来源广泛,成本相对较低,而且更为重要的是其环境友好。通过采取适当的加工方法,添加适量黏土的聚合物/纳米黏土复合材料,其一些性能,如力学性能、热稳定性、结晶性能、阻透性能、阻燃性能等可以得到不同程度的改善。蒙脱土(黏土)是制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料最为常用的层状硅酸盐之一。在可生物降解塑料中研究与应用得最多的无机填料也是纳米黏土,通过溶液插层、熔融插层和原位聚合插层等方法可制得不同的可生物

降解塑料/层状硅酸盐（黏土、蒙脱土等）纳米复合材料，如 PLA/黏土纳米复合材料、PHA/黏土纳米复合材料、PBS/黏土纳米复合材料、PCL/黏土纳米复合材料、PBAT/黏土纳米复合材料、PVA/黏土纳米复合材料等，其性能在不同方面都有不同程度的改进。

可生物降解塑料种类很多，本书在大量文献研究的基础上，重点介绍 6 种生产量较大、研究较多的 PLA、PHA、PBS、PCL、PBAT 和 PVA 可生物降解塑料及其相对应的黏土纳米复合材料的制备方法和加工工艺，阐述其化学结构、微观结构、物理性能与力学性能、熔融行为与结晶性能、流变性能、阻透性能、阻燃性能等。由于多糖类、脂类、蛋白质类等天然可生物降解聚合物的黏土纳米复合材料研究和应用相对较少，本书未涉及。二氧化碳共聚物——聚碳酸亚丙酯（PPC）目前的生产量较少，其与纳米黏土的复合材料研究也很有限，也未进行阐述。

由于合成技术及性能、价格等方面的原因，相较于石油基的热塑性塑料，如聚乙烯、聚丙烯等，可生物降解聚合物的生产量相对较少，目前仍是研究较热，但实际应用量还有限。希望广大学生和研究人员关注其制备和改性技术，以促使其大量应用，在一定程度上解决传统塑料对环境造成的污染问题。

在本书的编写过程中，翁云宣、杨涛、项爱民、王向东、周洪福、刘伟等提供了宝贵资料，在此表示感谢。

感谢江苏宜兴光辉包装材料有限公司与作者开展的 PLA 项目研究工作，启动了本书的资料收集与整理工作。

在本书的编写过程中，参考了国内外出版的许多相关书籍及公开发表的学术与研究论文（全都在相应章节的参考文献中列出），在此对相关参考文献的作者表示衷心的感谢。

本书的出版得到了北京工商大学的资助，在此也表示诚挚的感谢。

由于作者水平所限，尽管做了努力，对本书编写时所拟定的宗旨一定会有未完全体现之处。书中错误、疏漏和不当之处在所难免，祈望读者和同行批评指正。

张玉霞

目 录



前 言

第1章 概述	1
1.1 简介	1
1.2 可生物降解聚合物的定义和分类	3
1.2.1 可降解聚合物	3
1.2.2 可生物降解塑料的分类	3
1.3 可生物降解聚合物的性能	4
1.4 可生物降解聚合物的生产与应用	5
1.4.1 合成的天然可生物降解塑料	6
1.4.2 石化基可生物降解塑料	8
1.4.3 可生物降解聚合物的加工	11
1.4.4 可生物降解聚合物的应用	11
1.5 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料	12
1.5.1 层状硅酸盐的结构及其表面处理	13
1.5.2 聚合物/纳米复合材料的结构	17
1.5.3 聚合物/纳米复合材料制备技术	18
1.5.4 纳米复合材料的表征技术	22
1.6 可生物降解聚合物基纳米复合材料	23
参考文献	23
第2章 聚乳酸及其纳米复合材料	27
2.1 概述	27
2.2 PLA 的合成	28
2.3 PLA 的结构与性能	30
2.3.1 熔融性能	30
2.3.2 结晶性能	32
2.3.3 流变性能	37
2.3.4 力学性能	40
2.3.5 热稳定性	43
2.3.6 气体透过率	44
2.3.7 溶解性	44
2.4 PLA 的生物分解机理	44

2.5 加工技术	46
2.5.1 干燥	46
2.5.2 挤出成型	48
2.5.3 注射成型	48
2.5.4 拉吹成型	50
2.5.5 流延薄膜技术	51
2.5.6 挤出吹塑薄膜	53
2.5.7 发泡成型技术	53
2.5.8 纤维成纤技术	56
2.5.9 超细纤维的静电纺丝	56
2.6 PLA 的全生物降解共混物	58
2.6.1 PLA 族共混物	58
2.6.2 PLA/PBAT 共混物	62
2.6.3 PLA/PHA 共混物	87
2.6.4 PLA/PPC 共混物	98
2.6.5 PLA/PBS 共混物	102
2.6.6 PLA/PCL 共混物	105
2.7 PLA/层状硅酸盐纳米复合材料	113
2.7.1 制备方法	114
2.7.2 结构与性能	125
2.7.3 加工	151
2.7.4 不同表面活性剂处理的纳米黏土对 PLA/黏土纳米复合材料性能的影响	163
参考文献	165
第3章 聚羟基烷酸酯及其纳米复合材料	180
3.1 概述	180
3.2 PHAs 的合成	180
3.2.1 微生物合成路线	181
3.2.2 化学合成路线	182
3.3 PHA 的性能	182
3.3.1 物理与力学性能	182
3.3.2 结晶性能与熔融行为	183
3.3.3 生物降解性	184
3.3.4 化学性能	184
3.4 PHAs 的改性	184
3.4.1 物理改性	185
3.4.2 化学改性	186
3.4.3 生物改性	187
3.5 PHA 的发泡	187
3.5.1 模压法	187

3.5.2 真空干燥法	187
3.5.3 注射法	187
3.5.4 挤出法	188
3.5.5 釜压法	188
3.6 PHA/层状硅酸盐纳米复合材料	189
3.6.1 制备方法	189
3.6.2 PHB/黏土纳米复合材料	191
3.6.3 PHBV/MMT 纳米复合材料	193
3.6.4 黏土种类及其表面处理对 PHAs/黏土纳米复合材料的影响	196
参考文献	196
第4章 聚丁二酸丁二醇酯及其纳米复合材料	201
4.1 概述	201
4.2 PBS的合成	201
4.2.1 直接酯化法	201
4.2.2 酯交换反应法	201
4.2.3 扩链反应法	202
4.3 PBS的结构	203
4.4 PBS的性能	203
4.5 PBS的成型加工	204
4.5.1 挤出成型	204
4.5.2 注射成型	205
4.5.3 发泡	205
4.6 PBS/黏土纳米复合材料	206
4.6.1 PBS/黏土纳米复合材料的制备	207
4.6.2 PBSA/黏土纳米复合材料的制备	211
4.6.3 结构与性能	216
参考文献	223
第5章 聚己内酯及其纳米复合材料	227
5.1 概述	227
5.2 PCL的合成与结构	227
5.3 PCL的性能	228
5.3.1 物理与力学性能	228
5.3.2 结晶性能	229
5.3.3 热稳定性	229
5.3.4 化学性能	229
5.3.5 生物降解性	229
5.3.6 生物相容性	230
5.3.7 渗透性	230
5.3.8 形状记忆特性	230

5.4 PCL 的加工	231
5.5 PCL/层状硅酸盐纳米复合材料	232
5.5.1 制备方法	232
5.5.2 微观结构	236
5.5.3 性能	240
5.5.4 PCL/OMLS 的发泡	255
参考文献	259
第6章 聚对苯二甲酸-己二酸-丁二醇酯及其纳米复合材料	264
6.1 概述	264
6.2 PBAT 的性能	265
6.2.1 基本性能	265
6.2.2 生物分解性能	265
6.2.3 加工性能	266
6.3 应用	266
6.4 PBAT 与可生物降解聚合物的共混改性	267
6.4.1 PBAT / PLA 共混物	267
6.4.2 PBAT / PBS 共混物	268
6.4.3 PBAT / PHBV 共混物	268
6.5 PBAT/黏土纳米复合材料	268
6.5.1 制备方法	268
6.5.2 结构	270
6.5.3 力学性能	272
6.5.4 结晶与熔融行为	272
6.5.5 热稳定性	275
6.5.6 降解性能	276
参考文献	277
第7章 聚乙烯醇及其纳米复合材料	279
7.1 概述	279
7.2 PVA 的合成	279
7.3 PVA 的性能	280
7.4 PVA 的加工	282
7.4.1 分子复合实现 PVA 热塑加工	282
7.4.2 PVA 热塑加工新技术	283
7.5 PVA/层状硅酸盐纳米复合材料	286
7.5.1 制备方法	286
7.5.2 性能	290
参考文献	293

第1章



概 述

1.1 简介

热塑性塑料所具有的许多性能，如轻质、加工温度低（与金属和玻璃相比）、不同的阻透性能、优异的印刷性能与热封性能等，都使其非常适合于包装等行业的应用。而且热塑性塑料易于加工成各种不同形式的制品，应用十分广泛。

20 世纪的最后 10 年，塑料制品应用快速增长的领域是包装行业。方便、安全、物美价廉是决定塑料用于包装领域快速增长的最重要因素。目前，塑料总产量中 41% 用于包装工业，而这其中又有 47% 用于食品包装。塑料包装常用材料，如聚烯烃（如 PP 和 PE 等）、聚苯乙烯（PS）、聚氯乙烯（PVC）等几乎全都是石油基产物，消费后弃于环境中，最终成为无法自然降解的废弃物。也就是说，有 40% 的包装废弃物实际上是消失不掉的，如何处理这些塑料废弃物成了一个全球性难题。

有两种途径可以处理塑料废弃物。一种途径是填埋场填埋。这种途径处理能力有限，因为由于社会发展非常快，合格的填埋场很有限。而且，填埋场填埋的塑料废弃物也是一颗定时炸弹，只是将今天的问题转移给了未来数代人罢了。另外一种途径是将其利用，这是一种非常好的途径。其具体方法分为两类，焚烧和回收。塑料废弃物的焚烧会产生大量的 CO_2 ，导致全球变暖，而且有时还会产生有毒气体，这又会产生全球性的污染问题。尽管回收再利用需要耗费大量的人力和能量将塑料废弃物运输、分类、清洗、干燥、造粒直至再加工成最终制品，但是回收仍然能够在一定程度上解决塑料废弃物问题。

尽管部分塑料得到了回收和再利用，但是大多数的废旧塑料由于无法回收再利用而被填埋。基于上述原因，迫切需要开发绿色聚合物材料，在其制备过程中不使用有毒、有害物质，而且使用后能够在自然环境中分解。随着公众环保意识的提高

和对环境关注度的加大,以及石油资源的日趋紧缺,可生物降解塑料的研究与开发引起了广泛的关注和重视。可生物降解塑料一方面解决了长期以来困扰人们的塑料废弃物对环境造成的污染问题,同时还缓解了石油资源紧张的矛盾。

近年来,世界上很多国家,尤其是发达国家十分重视可生物降解塑料的研究和生产,开发成功的品种已达几十种,主要有聚羟基烷酸酯(PHA)、聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚乙烯醇(PVA)等。我国也对可生物降解塑料进行了大量的研究工作,以期开发出可工业化生产并大量使用的品种和产品。

但是可生物降解塑料的一些性能缺陷,如性脆、耐热性差、加工时熔体强度低、加工窗口窄等限制了其广泛应用,因此需要对其进行改性。研究表明,用无机填料制备复合材料是改善可生物降解塑料某些性能的有效途径。热稳定性、气体阻透性、力学性能、熔体强度、生物降解速率等都是可以通过多相体系改善的一些性能。可生物降解塑料的纳米增强技术在设计环境友好绿色纳米复合材料的应用中前景十分看好(增强材料的尺寸是纳米尺度的即为纳米复合材料)。纳米复合材料之所以重要,是因为其中的增强材料是纳米尺度分散,即使是在纳米填料添加量很低[质量分数 $\leq 5\%$ (质量分数)]的情况下,其增强效应也相当于传统填料含量高达 $40\% \sim 50\%$ 的复合材料,这是其高的径厚比和比表面积所致。将纳米增强材料添加到环境友好型聚合物中制备具有理想性能的绿色聚合物基复合材料的技术具有非常广阔的发展前景。目前已经出现了一种极为先进的复合材料,其中的增强材料尺寸为纳米尺度(至少一维尺度在 $1 \sim 100\text{nm}$)。纳米复合材料所用纳米填料,包括黏土(蒙脱土、层状硅酸盐等)、碳纳米管、氧化钛、二氧化硅、纳米碳酸钙、羟磷灰石和纳米纤维素晶体等,这类复合材料被称为生物纳米复合材料。目前正在开发的各种纳米聚合物增强材料中,研究最多、最深入的聚合物基纳米复合材料是用层状硅酸盐纳米矿物作增强相的,因为其来源广泛,成本相对较低,而且更为重要的是其环境友好。

层状硅酸盐(MLS)纳米颗粒具有厚度为 1nm 、宽度为 100nm 左右、初始层间距为 1nm 左右的片层所组成的“堆栈”结构,径厚比大(在几十到几千之间),使其具有很强的纳米尺寸效应和吸附能力。

通过不同的制备方法和加工工艺,聚合物分子链可以插到层状硅酸盐片层之间,形成黏土颗粒尺寸达纳米级(一维尺寸在 100nm 以下)、黏土片层层间距增大的所谓“插层型结构”或“剥离型结构”以及插层与剥离混合型结构。在聚合物/黏土纳米复合材料中均匀分散的纳米级黏土颗粒以及这种插层型结构或剥离型结构为其性能的改善带来了契机。目前的研究表明,通过适当的加工方法,添加适量黏土的聚合物/黏土纳米复合材料的熔体强度、力学性能、热性能、阻燃性能、气体阻透性能等均可以得到不同程度的改善。蒙脱土(黏土)是制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料最为常用的层状硅酸盐之一。

1.2 可生物降解聚合物的定义和分类

1.2.1 可降解聚合物

1. 可降解塑料的定义

在规定环境条件下,经过一定时间、经过一个或多个步骤后,化学结构发生显著变化而损失某些性能(如相对分子质量下降、形态结构变化、力学性能下降等)及外观变化(如破碎等)的聚合物称为可降解聚合物。由于实际应用的可降解聚合物中大都添加了助剂等,因此一般称为可降解塑料。

2. 可降解塑料的分类

根据降解途径,可降解塑料可以分为可光降解塑料、可热氧降解塑料、可生物降解塑料等。按照原材料来源,可以分为可石化基降解塑料和可生物基降解塑料。

3. 可光降解塑料与可热氧降解塑料

可光降解塑料是在自然光的作用下发生降解的塑料;可热氧降解塑料是在热和/或氧化作用下发生降解的塑料。这两类降解塑料在应用中的最大问题是受降解条件的限制,降解不完全,因此应用受到限制。

4. 可生物降解塑料

可生物降解塑料是指在自然(如土壤和/或沙土等)条件下,和/或在特定条件(如堆肥化条件或厌氧消化条件或水性培养液中)下,由自然界存在的微生物作用引起降解,并最终完全降解变成二氧化碳(CO_2)或/和甲烷(CH_4)、水(H_2O)及其所含元素的矿化无机盐以及新的生物质的塑料。其诱人之处是在堆肥条件下短期内就可以完全分解,回归自然,绿色环保。

1.2.2 可生物降解塑料的分类

目前还没有可生物降解塑料的明确分类方法,通常可以根据其化学组成、合成方法、工艺过程、经济价值及应用领域等进行分类,但每种分类方法都能从不同的方面反映材料的应用价值。按照原料来源和合成方式可以将其分为两大类,利用石化资源合成得到的石化基可生物降解塑料和来源于天然原料的天然可生物降解塑料。

1. 石化基可生物降解塑料

石化基生物可降解塑料是指主要以石化产品为单体、通过化学合成得到的可生物降解聚合物。可细分为以下三大类:

1) 脂肪族聚酯,如聚己内酯(PCL)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚羟基乙酸(PGH)等。

2) 芳香族聚酯,如己二酸-对苯二甲酸-丁二醇酯共聚物(PBAT)、聚丁二酸

丁二醇-对苯二甲酸丁二酯共聚物 (PBST) 等。

3) 聚乙烯醇 (PVA) 等。

2. 天然可生物降解塑料

根据化学组成, 可以将天然可生物降解塑料分为以下六大类:

1) 多糖类, 如淀粉、纤维素、木质素和甲壳素等。

2) 蛋白类, 如明胶、酪蛋白、丝、羊毛等。

3) 脂类, 如植物油、动物脂肪等。

4) 由细菌等合成的聚酯类, 如聚羟基烷酸酯类 (PHA, 包括 PHB、PHBV 等)。

5) 通过微生物发酵得到乳酸等单体, 再通过化学合成的聚酯类, 如聚乳酸 (PLA) 等。

6) CO₂ 共聚物——聚碳酸亚丙酯 (PPC), 以 CO₂ 为原料, 与环氧丙烷或环氧乙烷催化合成得到的聚合物。

六大类中, 前五类是天然生物质基可生物降解塑料, 包含在可生物降解塑料中。需要指出的是, 可生物降解塑料是从塑料使用后能否被微生物分解成水和 CO₂ 等小分子这一角度来考虑的, 有的可生物降解塑料是石化基的, 有的则是生物基的。生物基可降解塑料主要是从原料来源角度来考虑的, 是以生物质材料为主要原材料制成的一类塑料。常用的生物质材料是指自然界中生长的天然高分子材料, 主要包括谷物、豆科、棉花、秸秆及木质纤维素等。

可降解塑料分类如图 1-1 所示。

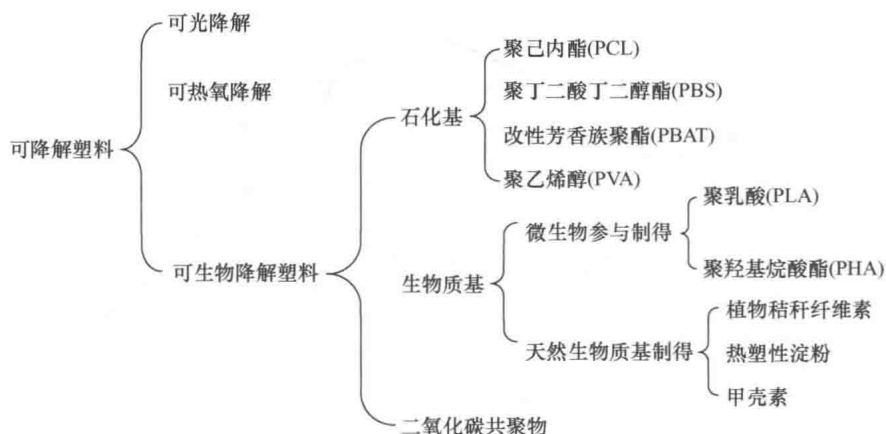


图 1-1 可降解塑料的分类

1.3 可生物降解聚合物的性能

表 1-1 对典型可生物降解聚合物与传统聚合物的性能进行了比较。从表 1-1 中可以看出, 可生物降解聚合物的性能可以与传统的聚合物相媲美, 有的能在室温下

使用,且与PE有相似的韧性;有的有与PS相似的刚性;还有的能在高温下使用且与PET有相似的刚性。因此,可以说,大多数可生物降解聚合物都具有优异的性能,可与很多石油基塑料相比拟,而且易于降解,因此有可能与通用塑料竞争。所以,可生物降解聚合物用作可降解塑料具有巨大的商用价值,可以应用于工业、家庭包装、纤维织物、农用地膜、餐具或快餐用品、玩具、休闲品,以及医药、卫生和化妆品包装等领域。

表 1-1 典型可生物降解聚合物与聚烯烃的性能比较

种 类	玻璃化转变温度/℃	熔融温度/℃	拉伸强度/MPa	弹性模量/MPa	断裂伸长率(%)
聚乳酸 (PLA)	40 ~ 70	130 ~ 180	48 ~ 53	3500	20 ~ 240
聚羟基丁酸酯 (PHB)	0	140 ~ 180	25 ~ 40	3500	3 ~ 8
聚羟基烷酸酯 (PHA)	-30 ~ -10	70 ~ 170	18 ~ 24	700 ~ 1800	3 ~ 25
聚羟基丁酸酯-聚羟基戊酸酯 (PHB-PHV)	0 ~ 30	100 ~ 190	25 ~ 30	600 ~ 1000	7 ~ 15
聚己内酯 (PCL)	-60	59 ~ 65	4 ~ 28	390 ~ 470	700 ~ 1000
聚丁二酸丁二醇酯 (PBS)	-32	114	40 ~ 60	500	170 ~ 250
聚己二酸-对苯二甲酸-丁二醇酯 (PBAT)	-30	110 ~ 115	34 ~ 40	—	500 ~ 800
聚乙烯醇 (PVA)	58 ~ 85	180 ~ 230	28 ~ 46	380 ~ 530	—
聚乙二醇酸 (PGA)	30 ~ 40	225 ~ 230	890	7000 ~ 8400	30
聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯 (PTMAT)	-30	108 ~ 110	22	100	700
聚己二酸乙二酯 (PEA)	-20	125 ~ 190	25	180 ~ 220	400
淀粉	—	110 ~ 115	35 ~ 80	600 ~ 850	580 ~ 820
纤维素	—	—	55 ~ 120	3000 ~ 5000	18 ~ 55
醋酸纤维素	—	115	10	460	13 ~ 15
低密度聚乙烯 (LDPE)	-100	98 ~ 115	8 ~ 20	300 ~ 500	100 ~ 1000
聚苯乙烯 (PS)	70 ~ 115	100	34 ~ 50	2300 ~ 3300	1.2 ~ 1.3
聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)	73 ~ 80	245 ~ 265	48 ~ 72	2800 ~ 8400	30

1.4 可生物降解聚合物的生产与应用

近年来,由于人们环保意识的不断提高,可生物降解塑料的需求量增长加快,根据美国 BCC 公司的研究报告,全球可生物降解塑料的年均增长率为 17.3%。

目前,除了多糖类、脂类和蛋白类等天然可生物降解塑料外,全球研发与生产

的石化基可生物降解塑料和合成的天然可生物降解塑料品种已有几十种, 主要包括聚丁二酸丁二醇酯 (PBS)、聚己内酯 (PCL)、聚乙烯醇 (PVA)、己二酸-对苯二甲酸-丁二醇酯共聚物 (PBAT)、聚乳酸 (PLA)、聚羟基烷酸酯 (PHA)、聚二氧化碳 (PPC) 等。

1.4.1 合成的天然可生物降解塑料

1. PLA

在合成的天然可生物降解塑料中, PLA 是产量最大的, 而且已经实现了工业化生产。产能最大的是美国 NatureWorks 公司, 其装置产能为 140000t/a; 美国 Cereplast 公司于 2006 年将 12300t/a 的 PLA 生产线扩能至 18100t/a。

国内对 PLA 的生产技术研究起步较晚, 但发展较快。2008 年, 由浙江海正集团与中科院长春应用化学研究所合作建成了 5000t/a 的 PLA 生产线, 并实现了批量生产。另外, 光华伟业、南通九鼎和长江化纤等公司已经进入了 PLA 中试生产阶段。截至 2010 年 4 月, 国内 PLA 的产能已达到 12000t/a。目前, 全球 PLA 的总产能约为 150000t/a, 预计 2015 年底产能将达到 290000t/a。主要生产企业及产能见表 1-2。

表 1-2 全球 PLA 主要生产企业及产能

生产企业	产品用途	2008 年产能/ (t/a)	2013 ~ 2015 年产能 ^① / (t/a)	所在国家
NatureWorks	包装、纤维	70000	140000	美国
帝人	汽车内饰	1000	1200	日本
Tate&Lyle	包装	1000	1000	荷兰
Futero	包装	300	1500	比利时
Pyramid	包装	300	60000	德国
Sybra	发泡	300	50000	荷兰
浙江海正集团	包装	5000	30000	中国
湖北光华伟业	纤维包装	800	800	中国
南通九鼎	纤维包装	400	1000	中国
飘安集团	纤维包装	300	1000	中国
同杰良	包装	300	1000	中国
三江国德	包装	300	1000	中国
云南富集	包装	100	1000	中国
合计		80100	289500	—

① 估计数据。

2. 微生物合成聚酯

微生物合成聚酯是一类细胞体内的可生物降解聚合物, 是利用特定细菌合成的

一些聚酯，它们以代谢物的形式存在，同时也是细菌储存能量的一种方式。一些细菌可以聚集达到其自身干重 80% 的聚酯，包括聚羟基烷酸酯 (PHA)、聚羟基丁酸酯 (PHB)、聚羟基丁酸-戊酸酯 (PHBV) 等。微生物合成聚酯是 1925 年被微生物学家 Maurice Lemoigne 发现的，可以由各种细菌所合成，如产碱杆菌等。微生物合成聚酯主要包括 PHB、PHBV、3-羟基丁酸与 3-羧基己酸酯共聚物 (PBHH)、3-羟基丁酸与 4-羟基丁酸酯共聚物 (P34HB) 等。微生物合成聚酯的分类及其结构见表 1-3。

表 1-3 微生物合成聚酯的分类及其结构

聚合物/树脂	侧基取代基
聚羟基烷酸酯 (PHA)	—
聚羟基丁酸酯 (PHB)	—CH ₃
聚羟基戊酸酯 (PHBV)	—CH ₂ —CH ₃
聚羟基丁酸—co—己酸共聚酯 (PHBHx, Kaneda [®])	—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃
聚羟基丁酸—co—辛酸共聚酯 (PHBO, Nodax [®])	—(CH ₂) ₄ —CH ₃ 或/和 —CH ₃
聚羟基丁酸—co—十八烷酸共聚酯 (PHBOd, Nodax [®])	—(CH ₂) ₁₄ —CH ₃ 或/和 —CH ₃

微生物合成聚酯全球主要生产企业及产能见表 1-4。

表 1-4 微生物合成聚酯全球主要生产企业及产能

生产企业	产品种类	产能/(t/a)	所在国家
Biomers	PHB	1000	德国
ICI (Zeneca)	PHBV	350	英国
宁波天安生物材料	PHBV	2000	中国
P&G	PHBHH	5000	美国
天津国韵生物科技	P34HB	10000	中国
深圳意可曼生物科技	P34HB	5000	中国
合计	—	23350	—

3. PPC

PPC 是一种绿色环保材料，是由 CO₂ 和环氧丙烷开环加成聚合所得，其在生产过程中会消耗 CO₂，降解又能减少“白色污染”。其拉伸强度小于 10MPa，但材质柔软，断裂伸长率高于 200%，韧性好。PPC 分子式见图 1-2。

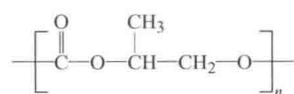


图 1-2 PPC 分子式

目前国内开展 PPC 研究工作的单位有中科院广州化学研究所、中科院长春应用化学研究所、中山大学、天津大学等。它们已取得了一些有价值的成果，其中有些成果已经进入产业化实施阶段。国内生产 PPC 的企业有蒙西高新技术集团公司、中国石油吉林油田集团公司、中国海洋石油总公司、河南省南阳天冠集团等。中国石油吉林油田集团公司 CO₂ 基聚合物生产线的设计生产能力为 50000t/a；中国海

洋石油总公司的设计生产能力为 3000t/a。河南省南阳天冠集团采用中山大学技术于 2009 年建成了 5000t/a 的 CO₂ 全降解生物塑料生产线。内蒙古蒙西集团公司采用长春应用化学研究所技术, 已建成年产 3000t/a CO₂/环氧化合物共聚物的装置, 产品主要应用在包装和医用材料上。

1.4.2 石化基可生物降解塑料

1. PBS

PBS 是由丁二酸丁二醇缩聚而成的, 具有较高的熔点和力学性能, 结晶度高达 40% ~ 60%, 断裂伸长率为 300% 左右, 生物分解速度较低。通过共聚改性, 可望降低其结晶度, 提高其生物分解速度和断裂伸长率。PBS 的分子结构式如图 1-3 所示。

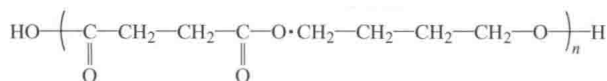


图 1-3 PBS 的分子结构式

PBS 相关产品已经商品化, 产业较为成熟。日本昭和高分子公司拥有产能为 50000t/a 的生产线。美国伊士曼公司和杜邦公司的产能均为 15000t/a, 德国巴斯夫公司的产能为 14000t/a, 成本约为 5 万 ~ 6 万元/t, 较多的用于吹塑薄膜。另外, 还有日本的三菱公司、韩国的 S. K. 工业公司、Ire 化学公司等均可生产 PBS。

我国的 PBS 产业化起步较晚, 但发展较快。目前中国科学院理化技术研究所与杭州鑫富药业联合形成了 20000t/a 的生产规模。清华大学与安庆和兴化工有限公司合作开发建设 10000t/a 的 PBS 生产装置。2007 年由中国科学院理化技术研究所与扬州邗江佳美高分子材料有限公司合作建设了 20000t/a 的 PBS 生产装置。目前, 国内外 PBS 产能总量已经突破 120000t/a, 全球主要生产企业及产能见表 1-5。

表 1-5 PBS 全球主要生产企业及产能

生产企业	产品商标	产品类别	产能/(t/a)	所在国家
昭和分子	Bionolle [®]	PBS、PBA	6000	日本
三菱	Gs-Pla [®]	PBS	3000	日本
杜邦	Biomax [®]	聚酯	15000	美国
伊士曼	Esterbio [®]	聚酯	15000	美国
巴斯夫	Ecoflex [®]	聚酯	14000	德国
S. K. 工业公司	Skygreen [®]	PBS	20000	韩国
Ire 化学公司	Enpol [®]	PBS	1500	韩国
扬州邗江	—	PBS	20000	中国
安庆和兴化工	—	PBS	10000	中国
杭州鑫富药业	—	PBS	20000	中国
广州金发科技	—	PBSA	300	中国
合计			124800	—