

白色污染防治与 可降解塑料的开发

赵良启 编著

山西科学技术出版社

白色污染防治与可降解塑料的开发

赵良启编著

山西科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

白色污染防治与可降解塑料的开发/赵良启编著.
太原:山西科学技术出版社,2002.3

ISBN 7-5377-1969-1

I. 白… II. 赵… III. ①塑料—化学污染—污染防治②塑料—废物综合利用 IV. X783.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 008222 号

白色污染防治与可降解塑料的开发

赵良启 编著

*

山西科学技术出版社出版 (太原建设南路 15 号)

山西省新华书店发行 山西新华印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:11.5 字数:276 千字

2002 年 3 月第 1 版 2002 年 3 月太原第 1 次印刷

印数:1—1 000 册

*

ISBN 7-5377-1969-1
Z·361 定价:20.00 元

如发现印、装质量问题,影响阅读,请与印厂联系调换。

前言

塑料是 20 世纪中叶兴起的一类优质材料。它不仅具有比重轻、结构稳定、可塑性强、光学活性和压电性好等优良的理化性能,而且具有良好的加工性能。塑料制品深受人们喜爱,被广泛应用。塑料的出现与发展,改善了人们的生产条件和提高了人们的生活水平,极大地带动了全球经济的发展,为人类社会的进步做出了不可磨灭的贡献。

然而以石油、天然气为生产原料,经化工合成的塑料(现在被称为石化塑料),在其大量生产和使用的过程中给资源与环境带来了很大的危害。石化塑料对环境造成的“白色污染”已同其他污染一起严重地破坏了生态平衡,危及到人类的生存与发展。

石化塑料之所以对环境造成白色污染,就塑料本身而言则源于它的非降解特性。这个特性使它成为“长寿”材料。石化塑料既不能被氧化分解,又不能被生物降解,与大自然的物质循环相脱节,于是便在地球上大量堆积而造成了环境污染。然而塑料是人类生产活动的产物,对于塑料的开发、生产、使用及管理者来说,只看到石化塑料的优良性能,而过度生产与使用,忽视了它对环境造成的负面作用,是造成白色污染的主要原因。

塑料已经成为人们生产与生活中不可缺少的材料,因此现在的问题并不是如何摒弃它,而是怎样对它进行改造,把白色污染降到最低程度,或者寻找新型可降解塑料,从根本上消除白色污染。令人欣慰的是,如今防治白色污染已引起社会各界的重视,人们不仅开始回收废旧石化塑料,而且研究与开发出化工合成可降解塑料和生物合成可降解塑料。这便使塑料的生产与使用纳入生态环境材料的良性循环轨道,特别是生物合成完全可降解塑料——多聚羟基烷酸,作为一种绿色环境友好性的新型热塑材料,更是赋予了塑料新概念。

本书将从塑料的起源、白色污染的形成、废旧塑料的回收与利用、化工合成可降解塑料以及生物合成可降解塑料等几个方面介绍白色污染的防治情况与探讨生态环境塑料的开发与应用前景,其目的在于增强人们保护资源、治理环境的意识,在塑料生产与应用领域坚持走可持续发展的道路。

本书共分六章,内容包括 1. 导论;2. 塑料业的发展;3. 白色污染与治理方略;4. 塑料废弃物的回收与利用;5. 人工合成和半合成可降解塑料;6. 生物合成新型可降解塑料。

在本书的编著过程中,黄海东、王海宾、吕利华等同志帮助查阅资料、绘制图表,做了许多辅助工作,在此表示衷心感谢。限于时间与水平,错误与不当之处,敬请读者批评指正。

赵良启

2001 年 12 月

目 录

第一章 导论	1
一、资源与环境危机	1
二、材料的生产和使用对资源和环境的影响	3
三、发展生态环境材料	4
四、塑料面临的问题与发展方向	6
第二章 塑料业的发展	7
第一节 塑料的定义与种类	7
一、塑料的定义	7
二、塑料的分类	7
第二节 塑料发展简史	8
一、石化塑料的前期研究与开发	8
二、石化塑料的快速发展	10
三、石化塑料发展的现状与塑料发展的趋势	12
第三节 塑料的加工与应用	13
一、塑料的通性	13
二、塑料的加工技术简介	14
三、塑料的应用	17
第三章 白色污染与治理方略	30
第一节 白色污染及其危害	30
一、废旧塑料对城乡容貌景观的影响	30
二、对土壤与农业造成的危害	31
三、对江河湖海造成的危害	32
四、对人与动物造成的危害	33
第二节 治理白色污染的思路与方略	35
一、白色污染已引起各方面的重视	36
二、治理塑料白色污染的基本思路	37
三、废旧石化塑料的回收与利用	38
四、人工合成与半合成可降解塑料	39
五、生物合成可降解塑料	41

第四章 塑料废弃物的回收与利用 44

 第一节 概论..... 44

 一、回收利用废旧石化塑料的基本状况 44

 二、石化塑料的回收与再生利用技术 46

 第二节 塑料废弃物的分选与分离 48

 一、城市垃圾中塑料废弃物的分选 48

 二、塑料废弃物与其他物质的分离方法 50

 三、混合塑料废弃物的回收利用技术 50

 第三节 废热塑性塑料的回收与利用 51

 一、废聚烯烃塑料的回收与利用 51

 二、废聚苯乙烯塑料的回收与利用 55

 第四节 废热固性塑料的回收与利用 60

 一、机械回收 61

 二、化学回收 63

 第五节 废工程塑料的回收与利用 65

 一、消费后工程塑料的回收利用 65

 二、废聚对苯二甲酸乙二酯塑料的回收利用 66

第五章 人工合成和半合成可降解塑料 76

 第一节 光降解塑料 78

 一、光解塑料的制备 78

 二、光降解塑料制品的加工与应用 79

 第二节 淀粉塑料 80

 一、与淀粉塑料有关的淀粉改性 81

 二、淀粉塑料的制备 84

 三、淀粉塑料的性能与应用 87

 四、其他多糖类可降解塑料 88

 第三节 聚酯及聚酐塑料 92

 一、聚乳酸的合成 93

 二、脂肪族聚酯的合成 96

 三、脂肪族聚酐的合成 99

 四、聚酯与聚酐塑料的加工与应用 100

 第四节 其他可降解塑料 104

 一、氨基酸聚合物 104

 二、聚丙烯酰胺类和丙烯酸聚合物 106

 第五节 微生物可降解的泡沫塑料 107

 一、脂肪族聚酯与石化塑料共混的可降解泡沫塑料 107

二、生物可降解的聚乙烯醇泡沫塑料	107
三、生物可降解的可发泡的共聚酯及其组合物	108
四、大豆蛋白基的生物可降解泡沫塑料	108

第六章 生物合成可降解新型塑料..... 110

第一节 概况	110
一、多聚羟基烷酸类热塑材料的研究与开发简史	110
二、多聚羟基烷酸的性质	112
三、产生多聚羟基烷酸的微生物	117
四、多聚羟基烷酸的代谢机理	121
第二节 多聚羟基烷酸产生菌的选育与基因工程菌构建	130
一、菌种选育	130
二、基因工程菌构建	134
第三节 多聚羟基烷酸的发酵工程	148
一、上游发酵工艺与设备	149
二、下游加工与设备	166
第四节 多聚羟基烷酸的应用与发展前景	169
一、多聚羟基烷酸的应用	169
二、多聚羟基烷酸的发展前景	170
第五节 结束语	171

第一章 导 论

在 20 世纪 50~70 年代,塑料、化纤、合成橡胶、化肥、化学农药等一大批化工合成材料曾经风靡全球,成为人们生产与生活的重要材料与生产资料。对于世界经济的发展,尤其对工农业生产发挥了很大的作用,功不可莫。然而曾几何时,这些材料便逐渐不被人们所欢迎。它们的兴衰期为什么会如此短暂?这是一个值得人们深深思考并认真回答的问题。

塑料、合成橡胶、化学纤维遭冷落的直接原因是在使用的过程中造成了“白色污染”、“黑色污染”或“彩色污染”,化学农药与肥料则是因为它们在作物乃至食物中有残留,直接危害人体健康。这些后果是人们在开始研究、制造与使用上述材料时,不曾想到或即使想到也未被重视。由这些事例想开去,人类在材料的制造、使用过程中,以及整个生产活动中,类似的失误与沉痛教训何止千万。如今,盲目无序的生产活动已经导致了自然资源的空前短缺、生态环境的严重污染,直接危及到人类自身的生存。

一、资源与环境危机

资源是指人类可以直接从自然界获取并用于生产和生活的物质,是自然环境的重要组成部分,所以又称为自然资源。人们通常把自然资源分为三大类型,第一类称为取之不尽的资源,包括空气、阳光、风力等;第二类为非再生资源,包括矿物、石油、天然气等;第三类为可再生资源,如水、土壤、生物体等。显然,从生态角度来看资源短缺,主要指后两类。

自第一次工业革命以来,人类通过对自然资源的开发利用,创造了前所未有的经济繁荣。特别是 20 世纪以后,科学技术的发展日新月异,极大地提高了人们的生产能力,推动了工业的迅猛发展。经济在膨胀,人口在增长,增加了人类对资源的需求,超负荷开采造成了全球性的自然资源危机。非再生资源迅速耗减、淡水资源不足、水土流失加剧、森林资源持续赤字、越来越多的物种濒临灭绝,人类所面临的已是一个资源日益短缺的星球。

截止 20 世纪 90 年代初,全世界发现的矿产近 200 种。根据对 154 个国家主要矿产资源的探测,在 43 种重要非能源矿产资源中,静态储量在 50 年内枯竭的有 16 种。截止 1993 年 1 月 1 日,全球已探明的矿物能源储量、产量及预计可开采的年数见表 1-1。即使采取有所节制的开采,到 21 世纪中叶,地球上的石油天然气资源也将全部枯竭。

显然,资源作为一个全球问题必须引起人们的足够重视。资源枯竭是近代工业化对自然资源无节制的过度消耗引起的。资源的不合理开发利用,导致了环境日益严重的恶化,影响了社会的可持续发展。

环境是人类周围一切物质、能量和信息的总和。环境污染的实质在于人类经济活动索取资源的速度超过了资源本身及其替代品的再生速度以及向环境排放废弃物的数量超过了环境本身的自净能力。环境对人类活动主要有三个作用:首先,环境是各种生物生存的基本条件,

为人类从事生产和生活提供物质基础；其次，环境对人类经济活动产生的废物进行消纳、稀释及转化，保证人类生产和生活过程的延续；第三，环境为人类的生产和生活提供舒适性的精神享受。

表 1-1 世界矿物能源储量、产量及预计可开采年数^[1]

	石 油	天 然 气	煤 炭	铀
确认储量	1 368 亿吨	138 万亿 m ³	10 392 亿吨	低品位铀约 139 吨， 高品位铀约 61 万
1992 年产量	6 800 万吨	1.6 万亿 m ³	46.5 亿吨	2.7 万吨
按 1992 年需求，预计可开采年数	46 年	64 年	219 年	74 年
按 2000 年需求，预计可开采年数	25 年	56 年		
按 2010 年需求，预计可开采年数	15 年			

环境污染问题古来有之。只是随着生产力的发展，各历史阶段的环境问题有所不同。近 40 年来，世界范围内的经济规模剧烈膨胀，对自然资源的消耗越来越大，由此排放的污染物也与日俱增。全球每年排入环境的工业废渣达 30 亿吨，各种污水 5 000 亿吨。这些污染物进入环境后，最终以公害的形式给人类带来严重的灾难。目前全球存在的十大环境问题，包括臭氧层不断被破坏、全球气候逐渐变暖、大气状况持续恶化、海洋赤潮频繁发生、水体污染日趋严重、酸雨蔓延、森林面积锐减、生物多样性日益减少、固态废弃物不断增加、土地荒漠化趋势增加等，都是经济膨胀与环境污染所致。

图 1-1 表示了人口、资源及环境问题的关系。面对人口爆炸、资源短缺、环境污染三大

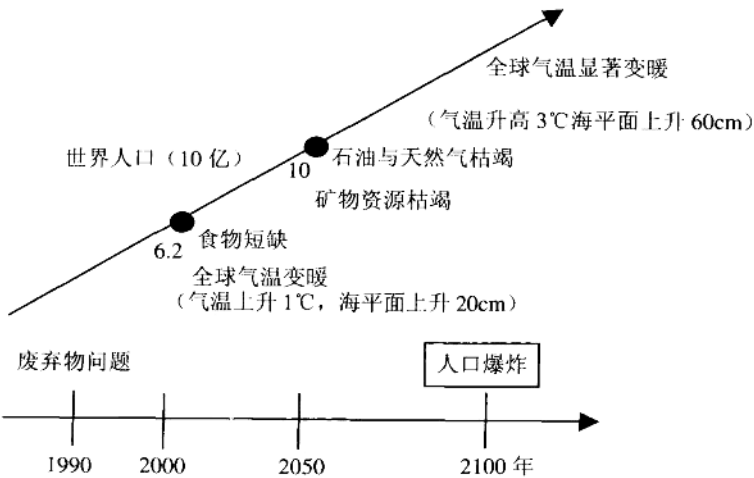


图 1-1 人类面临的环境问题^[1]

严重问题，人类不得不对以往的发展模式进行反思和总结，努力寻找新的发展模式，在提高经济效益、改善人类生活的同时保护资源，维持全球范围的生态系统平衡，实现社会、经济的可持续发展。

环境与发展是一个问题的两个方面，中国作为发展中国家，人口多，人均资源少，生态环境脆弱，发展水平低。在创造经济增长奇迹的同时，努力改善生态环境状况，寻求环境与社会、经济、人口相协调的可持续发展道路，具有重要的战略意义和现实意义。

二、材料的生产和使用对资源和环境的影响

在材料的开采、提取、制备、生产加工、运输、使用和废弃的过程中，一方面耗费着大量的资源和能源，另一方面又排放出大量的废气、废水和废渣，污染着人类生存的环境。各种统计表明，从能源、资源消费的比重和造成环境污染的根源分析，材料及其制品制造业是造成能源短缺、资源过度消耗乃至枯竭的主要原因之一。

以我国为例，近 20 年来我国的经济建设发展速度很快，连续多年增长率保持在 10%左右，已成为一个材料生产和消费大国。然而在经济快速发展的过程中，我国在资源与环境方面也付出了相应的代价。目前我国 80%以上的工业原料和 90%以上的能源都取自矿产资源，每年投入国民经济运转的矿物原料超过 50 亿吨。资源的消耗是相当惊人的。材料产业是我国资源消耗和能源消耗的大户。据 1994 年我国主要原材料工业能耗情况统计，11 种主要原材料工业的能耗占到当年工业能耗总量的 39.97%，见表 1-2。

表 1-2 1994 年我国主要原材料工业的能源消耗统计^[1]

材料种类	能耗(万吨标准煤)	占工业总能耗比重(%)
黑色金属矿采选业	282.63	0.321 7
有色金属矿采选业	487.13	0.554 7
非金属矿采选业	553.61	0.630 2
其他矿采选业	252.24	0.287]
化学纤维制造业	993.13	1.130
橡胶制造业	630.43	0.717 6
塑料制造业	541.16	0.616 0
非金属矿物制造业	12 556.14	14.29
黑色金属冶炼	15 338.62	17.46
有色金属冶炼	2 555.12	2.908
金属制品业	926.86	1.055
合 计	35 117.27	39.97
工业能耗总量(万吨标准煤)	87 853.4	

资源、能源的过度消耗，自然资源的不合理利用，造成工业废气、废水和固态废弃物的排放量急剧增加，加速了环境恶化和生态失衡。表 1-3 是我国 1994 年对 9 种主要原材料工业的废物排放统计数据。以当年工业废物排放总量为基础，统计表明，这 9 种主要原材料工业

的废物排放分别占工业废水、废气和固体废弃物排放总量的 31.0%、44.5%和 66.7%。可见材料产业是我国环境污染的主要来源之一。其中塑料制品工业的废水排放量为 6659 万吨，废气排放量为 205 亿立方米，废渣排放量为 38 万吨，不容忽视。

通过以上数据分析，应当使我们清醒地认识到，一方面，材料产业为国民经济发展、国防建设和人民生活水平提高作出了巨大的贡献，但另一方面，材料产业又大量消耗资源、能源和污染环境。

因此，面对非再生资源 and 能源枯竭的威胁以及日益严重的环境污染，应当积极探索既保证材料性能、数量需求，又节约资源、能源并和环境协调的材料生产技术，制定材料可持续发展战略，开发资源和能源消耗少、使用性能好、可再生循环、对环境污染少的新材料、新工艺和新产品。

表 1-3 1994 年我国主要原材料工业环境污染物排放统计^[1]

材料产业	工业废水 (万吨)	工业废气 (亿标立方米)	固体废物产生量 (万吨)
采矿、加工	140 448	3 287	26 377
化学纤维工业	52 040	2 219	256
橡胶制品	15 389	567	102
塑料制品	6 659	205	38
建筑材料及非金属矿物制品	61 010	14 067	1 078
水泥制造业	27 045	10 186	285
黑色金属冶炼	304 645	15 141	10 812
有色金属冶炼	50 742	4 524	2 124
金属制品	9 795	305	69
合计	667 773	50 501	41 141
当年工业污染物排放总量	2 154 106	113 485	61 681
占工业排放总量百分数(%)	31.0	44.5	66.7

三、发展生态环境材料

从 20 世纪 70 年代，人们开始认识到现代人类生产、生活所依赖的物质基础并不是取之不尽、用之不竭的。很多不可再生的重要资源以现在的生产规模和发展速度计算，都会在不远的将来被耗尽。如何更有效地节约资源、找到资源循环再生的途径与防治污染一起成为环境保护的主题。

进入 20 世纪 80 年代，环境问题进一步恶化，并引起了全世界的广泛关注。酸雨、全球变暖、臭氧层变薄和资源的匮乏成为国际上共同关心的问题。为此召开了多次国际首脑会议，签订了许多国际协定和条约。同时，环境问题也引起了公众的注意，大量环境组织的成立和新闻媒体的宣传使得公众的环境意识得到明显的提高，并或多或少地影响到人们的消费习惯。

到 20 世纪 80 年代末期提出了可持续发展的概念。根据世界环境、资源、人口等方面的

现状和发展趋势,今后必须将经济与环境纳入协调发展的轨道上来。可持续发展的概念很快就为全世界所接受,并召开了国际环境与发展大会。我国也是国际环境公约的主要缔约国之一,并将可持续发展列为我国的基本国策。

材料产业的发展必须走与资源、能源和环境相协调的道路才是可持续发展的。也正是在这种背景下,近几年国际上提出了“生态环境材料(Ecomaterials)”概念。

所谓生态环境材料“应是同时具有满意的使用性能和优良的环境协调性,或者是能够改善环境的材料”,而所谓环境协调性是指对资源和能源消耗少、对环境的污染小和循环再生利用率高。从材料制造、使用、废弃直至再生利用的整个寿命周期中,都要必须具有与环境的协调共存性。因此,所谓生态环境材料实质上是赋予传统结构材料、功能材料以特别优异的环境协调性的材料,它是由材料工作者在环境意识指导下,或开发新型材料,或改进、改造传统材料所获得的。只要具备环境协调性,又符合可持续发展要求的材料都属于生态环境材料。

生态环境材料作为新概念材料,应该包括各种各样的材料,涉及各种材料的生产、制备、使用和废弃物处理问题。我们既不可能割断历史,摈弃一切对环境有不良影响的材料,也不可能在一夜之间开发出众多的新型生态环境材料。因此制定生态环境材料的评价标准和进行生态环境材料的设计是一个非常困难的工作。

围绕材料与地球环境协调问题,材料科学工作者开展了广泛的研究,已经建立了环境协调性评价方法和材料的环境协调性评估系统。环境协调性评价(Life Cycle Assessment 简称 LCA),又称为“生命周期评价”。1997 年国际标准化组织 ISO 给出了如下定义:LCA 是对产品系统在整个寿命周期中的(能量和物质的)输入输出和潜在的环境影响的汇编和评价。这里的系统是指具有特定功能的、与物质和能量相关的操作过程单元的集合,在 LCA 标准中,“产品”既可以指(一般制造业的)产品系统,也可以指(服务业提供的)服务系统;寿命周期是指产品系统中连续的和相互联系阶段,它从原材料的获得或者自然资源的产生一直到最终产品的废弃为止。这种方法已经广泛地为国际上的研究机构、企业和政府部门所接受,并得到了大量的应用和推广,成为一种重要的产品环境特性的评价方法和企业环境管理工具。

LCA 具体的评估实施步骤,包括 4 个组成部分。即目标和范围定义、编目分析、环境影响评估和解释。

设计生态环境材料,既要注意到研究和开发高强度、高韧性、更适合在严酷环境条件下使用的高性能材料,又要注意到节约资源、材料再生循环利用和环境保护问题。片面追求高性能和高附加值的设计思想,导致了目前这种大量生产、大量使用和大量废弃的生产方式。而从可持续发展的角度出发,要求产品设计要放在尽量减少新材料的使用数量、尽量增加再生循环材料使用数量的基础上,并同时满足产品的高性能和使用要求,在产品和材料的设计中引入环境负荷的指标,这是材料和产品的设计新观念。

生态环境材料设计是将传统的材料设计方法与 LCA 方法相结合,从环境协调性的角度对材料设计提出指标和建议。目前,环境协调性材料的设计仍然处于研究阶段,与其相关的理论尚不很成熟。

然而,生态环境材料概念的提出,本身就是人类对生产活动的认识的一大提高与进步。生态材料的评价与设计已经迈出了可喜的一步,终究会很快被解决。发展生态材料,走经济、资源、环境相协调的可持续发展道路,已成为不可逆转的发展方向。

四、塑料面临的问题与发展方向

图 1-2 以聚乙烯塑料瓶为例，描述了塑料制品生产、使用与废弃的全过程。显然在塑料的生产过程中，既涉及到不可再生自然资源（如石油）的消耗，又涉及到大量能源的消耗。不仅在生产过程中对环境造成污染，而且不可降解性的废弃物对环境会造成更为严重的污染。后者的污染已经达到人们难以忍受的程度，如今治理塑料生成的“白色污染”的呼声越来越强烈。

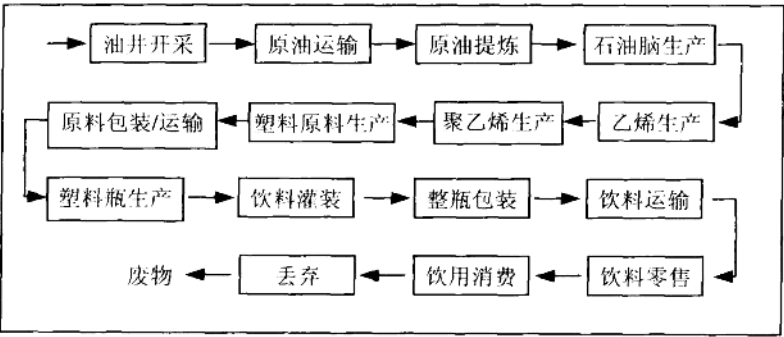


图 1-2 聚乙烯塑料瓶的主要流程^[1]

如何使塑料的生产与使用走生态环境材料的发展道路，是目前人们普遍关心的问题，也正是本书所要探讨的问题。值得欣慰的是，传统塑料的回收与再生利用技术取得了重大进展，同时新型可降解塑料也已经诞生。

主要参考文献

[1] 王天民等，生态环境材料，2000，天津大学出版社，1-107。
[2] 宋健，走可持续发展道路是中国的必然选择，科技日报，1996-03-19。
[3] 翁端，关于生态环境材料研究的基本思考，材料导报，1999，12（1）：5。
[4] 刘江龙等，环境材料及其相关问题，兰州大学学报，1996，32：22。
[5] 肖定全等，关于环境协调性评价（LCA）若干问题的思考，兰州大学学报，1996，32：43。
[6] Zuo T Y, Wang T M, Nie Z R, Ecomaterials research in China, Materials and design, 2000.

第二章 塑料业的发展

塑料是一个时代的产物。塑料的发现与发展得益于化学科学与工程的发展,尤其得益于有机高分子科学技术的发展。塑料的出现令人兴奋,它的优良性能和广泛用途促使人们大力发展塑料业。不断开发新品种、连续扩大生产规模、广泛扩展应用范围,直至如今塑料产品玲琅满目,塑料废弃物铺天盖地,以至达到地球环境难于承受而出现“塑料公害”。塑料的发展是科学技术发展的必然结果,而白色污染则源于人们经济发展战略的失误。因此可以说,塑料的发展史便是人类盲目发展经济而引起资源与环境危机的典型范例。

第一节 塑料的定义与分类

一、 塑料的定义

塑料(Plastic),广泛的定义是可塑性材料。可塑性材料包括的材料种类很多,如水泥、陶土、石膏、玻璃、甚至金属等都是可塑性材料,但这些并不是我们通常所说的塑料。塑料的狭义定义是由天然或人工合成的具有可塑性质的高分子聚合物。传统意义上的塑料是指以石油化工材料为原料经化学合成的高分子聚合物,目前将其称为石化塑料(Petrochemical plastic),以区别化学合成的可降解塑料。(Chemosynthesis degradable plastic)和生物合成的可降解塑料(Biosynthesis degradable plastic)。

到目前为止,塑料的分类尚无统一的科学方法,人们往往从不同的角度进行分类。

二、塑料的分类

(一) 按塑料聚合物的受热行为分类

塑料在常温下有一定形状,受热后会发生不同的变态。根据受热变态行为的不同分为热塑性塑料和热固性塑料。热塑性塑料在受热时,可以软化和流动,并可反复塑化成型,如聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等。热固性塑料是指在加热的初始阶段能软化并具有可塑性,在固化成型后再加热时不能软化,也不具有可塑性的聚合物,例如酚醛树脂、环氧树脂、氨基塑料等。

(二) 按组成塑料聚合物的单体种类分类

1. 聚烯烃类,如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯等;

2. 聚酚醛类，如酚醛树脂、甲醛树脂等；
3. 聚脂类，如聚丙烯酸甲酯、聚邻苯三甲酸二烯丙脂等；
4. 聚氨酯类，如脲素塑料、聚苯胺等；
5. 聚砜类，如聚苯醚聚砜等；
6. 杂合类，如聚乙酸乙烯酯脲醛树脂酯、甲基丙烯酸甲酯聚乙醇缩醛、聚丙烯腈 ABS 树脂聚乙三氯乙烯、聚丙烯酰胺聚环氧乙烷聚碳酸脂、聚酚氧聚酰亚胺等。

（三）按来源分类

分为天然塑料与人工合成塑料两大类。

① 天然塑料，包括松香、脲素塑料、淀粉塑料和多聚羟基烷酸等。

② 人工合成塑料，以石油、天然气及煤炭的产物经化工合成的塑料聚合物，包括不可降解的化工合成石化塑料和可降解的化工合成塑料。

（四）按性能和用途分类

由于塑料性能与用途的多样性，这种分类方法虽然适用，但使得塑料的类型和名目繁多。如透明塑料、彩色塑料、地膜塑料、工程塑料等，不一而论。

（五）按降解性能分类

分为非降解塑料与可降解塑料，传统的石化塑料，既不能被氧化，也不能被光解和生物降解，被称为非降解塑料。而可降解塑料又根据分解方法，分为光降解塑料、氧分解塑料与生物降解塑料。

第二节 塑料发展简史

一、石化塑料的前期研究与开发

19 世纪以前人类利用的可塑性聚合物是天然高分子物质，如沥青、虫胶、松香等。19 世纪中叶以后，人们发现了加工改性天然高分子聚合物的方法，学会以天然聚合物(橡胶，纤维素，蛋白质)为基础制造半合成塑料，如硬橡胶、硝化纤维素、脲素塑料等。这些塑料的产量不大，可塑性也不理想，因此应用非常有限。

然而人工合成有机高分子聚合物的研究使人们看到了可塑材料的前景。早在 1839 年，E. Sinoïn 基于他早期的工作基础，最先使苯乙烯转化为聚苯乙烯。他从苏合香脂(Storax)水蒸气蒸馏制得苯乙烯，并在蒸馏苯乙烯时观察到了聚合固化反应。1866 年，Berthelot 的研究表明，苯乙烯的聚合可以在溶液中进行，而且这一过程受催化剂的影响。这一结果导出了苯乙烯聚合物的概念，也指出了人工合成这种聚合物的方向。

法国化学家 V. Regnault 于 1835 年就用苛性钾酒精溶液处理 1,2-氯乙烷合成了氯乙烯(VCM)。1872 年，德国的 E. Bauman 发现盛有 VCM 的玻璃封管曝露于阳光下会由低粘度的液体转变为非结晶的白色粉末。他发现这些固体的化学稳定性很好，它们不为酸碱等试剂所侵蚀。这是关于聚氯乙烯(PVC)的首次文献记录。

酚醛树脂的起源可以追溯至 1872 年的文献记载。这个研究中指出，酚类与甲醛反应得到树脂状产物。约在 1890 年左右，甲醛成为廉价商品，同时由于煤焦油工业的兴起使苯酚、甲酚等大量生产制造。这样人们开始注意酚醛树脂的实际应用，于是着手合成酚醛树脂的研究，

在 1899 年, A. Smith 申请了关于酚醛树脂的第一份专利。

如果说 19 世纪人类对人工合成塑料的研究与认识是肤浅的, 那么这些肤浅的研究却是一个良好的开端。当人类社会走进 20 世纪以后, 人工合成塑料的研究很快便有了新的进展。

出生于比利时的美国化学家 Baekeland 在酚醛树脂理论研究的基础上, 致力于这种树脂工业化生产的开发工作。从 1907 年开始先后申请了有关酚醛树脂的合成及加工成型等方面的专利共 400 多件, 在这些专利中他引入两个新概念, 促使酚醛树脂走向实际应用。首先, 他提出树脂成型时应加热加压。其次, 他在树脂配方中加入大量的惰性填料, 由于填料的加入不但增加了强度, 减小了收缩, 而且缓和了固化反应。在他的工作基础上, 1910 年德国建立酚醛公司生产酚醛树脂, 次年在美国建立了通用酚醛公司。于是这种新型的合成塑料迅速发展起来。

人们对于聚合反应的许多认识都是起源于对苯乙烯聚合过程以及聚苯乙烯性质的研究。最值得注意的科学家是 Stobbe 和 Posajak。他们通过粘度测定来跟踪苯乙烯的聚合过程, 又用折射率的变化衡量聚合进行的深度, 这些实验方法的建立为定量研究苯乙烯聚合提供了条件。Ostromislensky 于 1910 年至 1916 年发表的烯类聚合反应的研究报告中首次将苯乙烯聚合过程的看作为多次单元反应。他申请的许多专利记载了他在改进聚合方法, 提高反应速度和改进产物性能方面的许多有实用价值的发现。这些工作成为后人对苯乙烯聚合物研究的基础。此外, 在研究苯乙烯聚合领域中另一个领头人是 Staudinger。他指出, 很大数目的苯乙烯单体通过相互连接构成了苯乙烯聚合物。他的结论是: 苯乙烯热聚合是一链式反应。从此对聚苯乙烯的性质开始有了一个较为全面的认识。聚苯乙烯具有清透透明、类似玻璃般美丽的外观和优异的电绝缘性能, 这些潜在的实际应用价值是促使苯乙烯聚合物实现工业化生产的动力。

20 世纪 30 年代初正在为战争积极准备的德国加快了实现苯乙烯及其聚合物工业化的步伐。当时德国法本公司成功地开发了连续本体聚合技术, 这一工艺将苯乙烯单体先在带夹套的搅拌反应器内聚合, 然后将其泵入塔顶部。用两个这种间歇预聚合器交替向塔顶加料, 使其始终充满液体。聚合塔温度分五段控制, 熔融状聚合物从塔底经挤出器连续挤出, 最后将挤出物冷却造粒。这一技术成为以后聚苯乙烯工业生产方法的基本模式。美国的道化学公司在 1935 年建成了第一座石油裂解制乙烯的工厂。随后开发成功与德国大致类似的乙苯脱氢制苯乙烯的工艺, 开始生产苯乙烯。战争期间为美国生产了几千吨纯净的聚苯乙烯, 用来制造供雷达所需的高频绝缘器件。战后, 苯乙烯单体大量过剩, 于是聚苯乙烯开始转为通用大品种塑料。

美国联合碳化物公司的 E. W. Reid 在 1933 年取得了氯乙烯共聚合的专利。一个月以后法本公司的 Voss and Dukhauser 提出了类似共聚合的专利。1933 年美国联合碳化物公司系统的酚醛公司采用溶液聚合法使这一共聚物投入生产。几乎在同一时期, 美国古德里奇公司的 W. L. Semon 建立了聚氯乙烯 (PVC) 增塑技术, 为氯乙烯均聚物的加工应用打开了大门。Semon 在试验过程中发现聚氯乙烯具有良好的机械性能, 易于热压成型。他用这样的聚氯乙烯模压成一个高尔夫球, 接着又做出了鞋跟、螺丝刀和手钳的把套以及电线绝缘层等。他用热压法压制了汽车减震器的轴封, 这种轴封耐油性很好, 这就是古德里奇公司的第一个聚氯乙烯制品。Semon 的同事 T. L. Gresham 对增塑剂进行系统研究, 从 1000 多种化合物中选出邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 具有最佳的综合性能, 开始建立起与聚氯乙烯配合的增塑剂工业。在第二次世界大战前几年里, 美国市场上以 Koroseal 商标出售的产品除轴封之外, 又出现了

涂敷布、衣带、手表带、雨衣、防雨布等。Koroseal 获得了成功，古德里奇公司决定自己建立 PVC 生产厂。1940 年在纽约州尼加拉瀑布地区建立了第一座聚氯乙烯工厂，1941 年以 Geon 为商标的聚氯乙烯树脂大量投放市场。

将乙烯直接聚合成聚乙烯，是由英国帝国化学公司 (ICI) 通过对有机物的超高压化学反应研究而获得成功的。这首先利益于荷兰的 Michel 曾制得一能获得 3000 大气压的气泵。帝国化学公司的 Fawcett 和 Gibson 在 1934 年首先报道了在反应器中发现痕量聚乙烯白粉。但要转入生产时需解决一系列的技术难题。直到 1937 年，帝国化学公司才建成连续运转的中试工厂。于 1938~1939 年间终于制成一英里长的用聚乙烯包封的潜艇电缆。1939 年夏，帝国化学公司建成一个商业规模的工厂，到 1942 年又建成一座全新的聚乙烯生产工厂。

二、石化塑料的快速发展

从 20 世纪 40 年代开始，化工合成塑料的发展速度加快，不但已有的品种不断更新换代，而且新的化工合成塑料也相继被开发出来，见表 2-1。

表2-1 塑料发展年表^[1]

工业生产 时间（年）	聚合物名称	工业生产时间 （年）	聚合物名称
1868	硝酸纤维素	1947	环氧树脂
1909	酚醛树脂	1948	聚丙烯腈 ABS 树脂聚乙三氯乙烯
1919	酪素塑料	1953	氟聚对苯二甲酸乙二醇酯聚氨酯
1926	苯胺、甲醛树脂		泡沫
1927	乙酸纤维素醇酸树脂	1954	高密度聚乙烯
1929	聚乙酸乙烯酯脲醛树脂	1957	聚丙烯
1931	聚丙烯酸甲酯	1958	聚丙烯酰胺聚环氧乙烷聚碳酸脂
1933	聚苯乙烯	1959	聚甲醛
1935	聚氯乙烯	1960	聚邻苯三甲酸二烯丙脂
1936	甲基丙烯酸甲酯聚乙烯醇缩醛	1962	聚酚氧

在这些塑料新产品的开发中，聚丙烯（PP）占有突出的位置。从逻辑上讲，聚丙烯和聚乙烯都属于聚烯烃，应该同时发展，但实际上聚丙烯的开发生产比聚乙烯晚了将近 20 年。其原因主要在于聚丙烯的单体结构上有一个不对称碳原子， $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)-$ 。

在意大利蒙特卡蒂尼公司工作的Natta，对联邦德国煤炭化学研究所Ziegler以烷基铝催化乙烯转变成低聚物的催聚法很感兴趣，并在1954年决定采用Ziegler法做丙烯的催聚，原希望得到非晶态的似橡胶的产品，由于在开始时还无立规结构概念，而蒙特卡蒂尼公司对合成橡胶的开发比对塑料更感兴趣。然而试验结果大出意外。1954年3月1日最早得到的产品是坚硬的、高结晶的热塑性塑料，他们赶紧进行结构的测定，聚丙烯的高度结晶系来自立体规整“全d”结构，即高分子链上的一 CH_3 基全排列在一侧，Natta在1959年起名为“等规立构(Isotactic)”。另一种立构规整方式是主链上的一 CH_3 基交替对称成dldldl方式，称为“间规立构