

微生物降解塑料研究开发与展望

赵黔榕¹ 刘应隆¹ 付 昀²

(1: 昆明理工大学环化系, 昆明, 650093; 2: 中国科学院生态研究所, 昆明, 650223)

摘要 综述了国内外微生物降解塑料的开发现状, 指出微生物降解塑料将成为 21 世纪新材料的重要领域。

关键词: 微生物, 降解, 塑料, 污染

引 言

塑料工业的崛起, 促进了科学技术和工农业的高速发展, 1992 年世界塑料产量达 1 亿吨/年, 各种塑料制品的需求量与日俱增, 但同时也带来废旧塑料“白色污染”的公害, 废弃塑料大约 4000 万吨/年, 且数量正以惊人的速度增长. 在自然环境中, 塑料本身分解困难, 燃烧时又产生有害气体, 且废弃物不易回收处理, 越来越多的塑料垃圾正严重地危害生态环境. 为此, 世界各国纷纷采取对策^[1-4]: 意大利最早对非降解塑料的生产和消费作出限制, 美国政府及一些州制定了各种限制使用塑料的法规. 1989 年 10 月, 日本 48 个公司联合成立了生物降解塑料研究会, 专门从事生物降解塑料的情报收集和交流; 同年 11 月, 在加拿大召开了第一次降解塑料国际会议, 由 14 个国家 125 个公司、大学和研究机构参加; 1991 年在法国又召开了第二次降解塑料国际会议. 在这种背景下, 世界各国竞相开发研究各种可降解塑料, 尤其是微生物降解塑料, 希望消费后塑料能进入生态循环系统, 自然降解, 不留残毒, 从根本上解决塑料废弃物污染环境的问题.

1 开发现状

微生物降解塑料主要是指一类在自然环境中, 在微生物的作用下能很快分解的塑料^[5]. 按其制取途径可以分成四大类: 即单独利用天然高分子合成的生物降解塑料; 淀粉添加型经共混、接枝共聚合成的生物降解塑料; 直接由微生物发酵制取的生物降解塑料以及合成高分子型的生物降解塑料. 其开发现状简介如下.

1.1 微生物发酵合成型

科学家们发现, 很多合成化合物的结构类似天然化合物, 而这些天然化合物是由微生物所分泌出的酶的作用而生成的. 基于这一发现, 科学家们研究利用微生物的代谢作用来合成新的化合物, 其中包括降解塑料. 这类塑料具有热塑加工性, 又具有完全生物分解性, 因此受到各国的重视. 当前微生物共聚聚酯研究开发的产品有英国 ICI 公司^[6,7]以单糖为原料, 利用真养产碱菌发酵方法制得了可生物降解的聚羟基丁酸酯聚酯 (PHB) 热塑性树脂, 其商品名为 Biopol. 目前 ICI 公司已有年产 100 吨 PHB 及其与羟基戊酸酯共聚的聚羟基丁酸戊酸酯 (PHBV) 的生产设备. PHB 熔点 180°C, 玻璃化温度为 150°C, $\bar{M}_n = 5 \times 10^5$, 有优良的生物降解性和生物相容性. 如果在共聚酯中提高羟基戊酯含量, 则使共聚

酯的熔点降低, 柔软性提高, 冲击强度改善, 从而制得强韧的塑料薄膜。

日本东京工业大学以 4-羟基丁酸 (4HB) 为碳源, 用微生物发酵合成了 P (3HB-CO-4HB) 共聚物, 后又发现用 1, 4-丁二醇和 -丁内酯作碳源, 同样可发酵合成 P (3HB-CO-4HB)。这类产品目前主要问题是价昂, 为常用塑料的 4-5 倍, 因此推广使用受到限制^[8]。

1.2 天然高分子型

天然高分子有植物和动物两种来源。属植物来源的除淀粉外, 有纤维素、半纤维素、木质素等多糖类。属于动物来源的有甲壳素及脱乙酰化甲壳素——壳聚糖。这些成份广泛存在于虾、蟹、昆虫、甲壳类动物和真菌类细胞壁中。由于其原料是取之不尽的可再生资源, 又具完全生物降解性, 因此, 对其开发工作方兴未艾, 尤以日本、德国开发工作较为活跃^{9, 10}。日本四国工业技术试验所以纤维素、脱乙酰基壳多糖及其它添加剂按一定比例溶于亲水性溶剂后制成半透明的塑料切片, 其抗拉强度和弯曲性能与常用塑料类似。此外, 日本的科学家还从纤维素衍生物和甲壳质物质多糖化合物的结合体制得生物降解塑料片, 在土壤埋后 75 天可完全分解。德国以醋酸纤维素为基础, 混合以特殊的生物活性增塑剂和其它添加剂, 制得的降解塑料具有高透明性和良好力学性能, 易注塑并可热塑模压、吹塑加工, 现在正在开发用作包装材料和发泡体。

1.3 合成高分子型^[11, 12]

利用化学方法合成与天然高分子结构相似的生物可降解塑料。人工合成高分子材料, 较微生物合成具有更大的灵活性, 可以弥补微生物合成的不足, 也容易控制产品的性能, 可以仿照微生物以生化产品为原料, 也可用石油产品为原料。还可进行合理的分子设计, 以便制得具有很好使用性能的生物降解塑料。目前开发研究的具有代表性的产品是: 合成脂肪族聚酯, 具有与 PHB 类似的化学结构。聚酯中的聚己酸内酯易被微生物分解, 如用聚己酸内酯分别与芳香族聚酯 (如对苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二乙酯) 共聚、聚酰胺 (如尼龙 6、尼龙 12 等) 共聚, 既改善了脂肪族聚酯的物性, 又获得了一定的生物降解性。

据报道, 日本酶研究院同日本国立工业研究院合作, 用脂肪族聚酯同聚酰胺或芳香族聚酯共聚, 制得了一种生物降解塑料。这种塑料在土壤中可被微生物产生的脂肪酯和真菌降解, 不仅脂肪酯部分降解, 共聚部分也被降解。

此外, 聚酯——聚醚共聚物、聚酯脲、聚酰胺——氨基甲酸酯类均显示了较好的生物降解性能。这类降解塑料可用来取代吹瓶原料, 但因要求完全分解, 如何控制其化学结构尚需进一步研究, 而且成本也有待进一步降低。

1.4 淀粉添加型

这类降解塑料因其原料来源丰富、成本较低和可自然降解而无污染的特点, 近年来受到了极大重视。就其合成工艺, 有共混、共聚、接枝等。其代表产品有“Novon”、“Mater-Bi”。Novon 是美国 Warner Lambert 公司^[13]经过 8 年的研究, 对淀粉进行改性制成的高淀粉含量的生物降解塑料。该项研究解决了目前淀粉和合成聚合物共混而成的生物降解塑料只有淀粉部分才能降解的问题, 可以代替正在农业和医药上使用的各种生物降解材料, 因而被认为是材料科学发展上的重大进展。Novon 树脂是由 70% 支链淀粉和约 30% 直链淀粉组成, 熔点约为 175~200℃, 它是由马铃薯和各种谷物淀粉通过降低淀粉侧链的结晶度, 使其结构破坏而不去掉对机械性能有很大作用的水。该树脂可以造粒, 能

用注射法、挤出法及其他标准方法加工成型, 可生产药物胶囊、花盆, 现正在开发吹塑级、热成型级和共混级. 该制品在需氧和厌氧条件下均易生物降解.

Mater-Bi 是意大利 Novamont 公司^[8]开发的以变性淀粉为主要成份, 加入少量改性 PVA 共混制得的一种塑料合金, 与其他塑料合金一样可完全发挥各组分所长. 产品可用于注塑、挤塑及热成型. 目前主要用作卫生医疗器具、玩具等. 其主要缺点是由于具有亲水性, 故不宜用于与水连续接触或温度超过 50°C, 湿度为 30%~80% 的场合. 这些问题是当前需进一步攻克的技术关键. 尽管如此, Mater-Bi 仍是目前具有良好成型加工性、二次加工性、力学性能和优良的生物降解性能等综合性能较好的新型材料, 令世人瞩目^[14].

此外, 开发研究的淀粉基塑料还有一类是属不完全降解型的, 如与聚乙烯的共混. 因为一些具有广泛用途的聚合物已沿用多年, 而要在短时间内开发出具有全新化学构造的降解材料是困难的. 为此, 在通用塑料的基础上进行改性、掺合, 得出兼有原产品性能和降解性能的材料, 这不失为一条路子. 目前开发的有: 淀粉-PE、淀粉-PP、淀粉-EAA、淀粉-EVOH 及淀粉-PVA 等共混体^[15-20]. 在美国, 低密度聚乙烯 (LDPE) 与淀粉的共混物已经实用化, 一般淀粉配比为 6%~10% (W). 近来, 加拿大 Lawrence 淀粉公司^[21]研究生产了一种改性淀粉 Ecostar 生物降解塑料体系, 是将淀粉经硅烷偶联剂作疏水处理并加入不饱和酯作自动氧化剂, 淀粉含量提高到 40~60%, 它是一种降解母料, 而且可通过调节 Ecostar 母料的含量来控制降解时间. 英国 Porvair 公司^[21]用 Ecostar 母料制备了一种保健用氨酯生物降解薄膜, 其商品名为 Ecolan. 该膜中 Ecostar 含量可超过 50%, 所制得的膜材料是一种可控孔径的多微孔结构物质.

2 国内研究简况

我国从 80 年代开始研究降解塑料, 以光降解技术比较成熟, 其产品在新疆、山东等地进行推广试验, 取得了较好效果^[8]. 生物降解塑料处于研究开发阶段, 其中较多研究淀粉添加型生物降解塑料. 目前我国已有三十多所大学、科研院所、工厂开展了研究和生产. 江西科学院应化所^[22]、华南理工大学^[23]、兰州大学物理研究所^[24]、天津大学^[25]的淀粉塑料地膜和薄膜已试制成功; 昆明理工大学^[26]利用我国南方芭蕉芋淀粉资源开发研究了芭蕉芋淀粉基微生物降解塑料, 可用作耐油和干性包装材料. 但是, 我国可降解塑料的开发和应用才刚刚起步, 尚未形成生产能力. 鉴于光降解和淀粉添加型生物降解塑料的不完全降解性和不能彻底解决环境污染问题, 国家已将其列入“八五”重点科技攻关项目. 为了加速我国降解塑料的发展, 1992 年轻工部科技发展司召开了中美降解塑料技术交流会, 并就有关降解塑料的定义、现状、发展方向、降解机理、评价方法及标准进行了交流, 并在中国塑料工程学会下组织降解塑料研究会, 以推动我国降解塑料的研制与生产.

3 结 语

微生物降解塑料的开发研究和应用深受各国关注, 学术活动极为活跃, 并逐步由实用性开发研究向工业生产方面转化, 发展前景广阔. 可以预计, 生物降解塑料的开发和应用将成为 21 世纪材料科学的重大研究课题. 在不久的将来, 这一新型材料将会得到广泛的应用和推广.

参 考 文 献

- 1 D. Trimnell, et al. J. Appl. Polym. Sci, 1982, 27 (10): 3919
- 2 T. J. Russell and J. L. Colonna. Chem. Mark. Rep, 1990, 237 (5): 5
- 3 R. D. Billmers. Bus. Week, Ind/ Technol. Ed, 1990, 26 (1): 93
- 4 徐炽煥. 可分解塑料开发的进展. 高分子材料, 1992, (3): 44
- 5 M. J. Robey, G. Field and M. Styzinski. Materials Forum, 1989, 13 (2): 1
- 6 D. R. Lloyd. Degradable Plastics. SPI, Washington, D. C., 1987: 19
- 7 G. W. Connolly. Advances in Polymer Technology, 1990, 10 (1): 20
- 8 唐赛珍, 杨惠娣. 降解塑料发展动向、问题与前景. 中国塑料, 1993, 7 (2): 1
- 9 细川淳. 化学工业时报 (日), 1989, 2021
- 10 Nikkei. New Materials, 1990, 4 (16): 1
- 11 Peter P. Klemchuk. Polymer stabilization and Degradation. American Chemical Society. Washington D. C, 1985, 38
- 12 张可达, 张黎路. 生物降解塑料的开发. 现代化工, 1992, (3): 18
- 13 Morris Plains Nj. Modern Plastics, 1990, 3: 22
- 14 Yoshida, Y., Uemura, T.. Stud. Polym. Sci., 1994, (12): 443
- 15 C. L. Swanson, R. P. Westhoff, W. M. Doane and F. H. Otey Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem), 1987, 28 (2): 105
- 16 Stephanie Simmons, Edwin L. Thomas. J. Appl. Polym. Sci., 1995, 58 (12): 2259
- 17 Motokazu, Maruhashi, Hiroshi, Tokonami. GB 2227245 A, 1990
- 18 Felix H. Otey, Richard P. Westhoff, William M. Doane. Ind. Eng. Chem. Res., 1987, 26 (8): 1659
- 19 Shawgui M. Lahalih, Saed A. Arachah, and Farouk H. Hajjar. Ind. Eng. Chem. Res. 1987, 26 (8): 2366
- 20 T. M. Aminabhavi, R. H. Balundgi. Polymer- Plastics Technology and Engineering, 1990, 29 (3): 235
- 21 Wayne J. Maddever, Graham M. Chapman. Plastics Engineering, 1989, 45 (7): 31
- 22 邱威杨, 喻继文, 陈小华. 淀粉塑料生产的研究. 中国塑料, 1992, 6 (1): 34
- 23 赵建青, 黄涛, 王敏等. 微生物降解 PVC 薄膜的研究. 塑料工业, 1992, (4): 23
- 24 胡靖, 李斌, 张宏伟等. 生物降解膜及其制备方法. CN1104656, 1993
- 25 于九皋, 田汝川. 淀粉- 聚乙烯生物可降解塑料的研究. 现代塑料加工应用, 1994, 6 (2): 23
- 26 阳超琴, 吴乐刚. 淀粉塑料的机械物理性能研究. 昆明理工大学学报, 1997, 22 (2): 87

Development and Strategy of Microbiodegradable Plastics

Zhao Qianrong¹ Liu Yinglong¹ Fu Yun²

(1: Department of Environmental Engineering, Kunming University of Science and Technology,

Kunming, China, 650093; 2: Ecology Institute, Chinese Academy of Science, Kunming, China, 650223)

Abstract A review with 26 references on current status and development of microbiodegradable plastics. In this paper it was emphasized that microbiodegradable plastics will become a new important material in the twenty- first century.

Key words: Microorganism, Degradation, Plastics, Polmition