

可生物降解塑料研究进展

彭强, 高挺, 劳志超, 马秀清*

(北京化工大学机电工程学院, 北京 100029)

摘要: 面对传统塑料难以降解造成的白色污染问题, 介绍了可生物降解塑料的降解机理及影响因素, 综述了几种主流可降解生物塑料的当下研究进展, 包括淀粉、PHA、PLA、PBAT、PCL, 对可生物降解塑料在包装、医疗和农业领域的应用进行简述, 最后对可生物降解塑料的发展前景作出了展望。

关键词: 可生物降解材料; 降解机理; 分类与应用

中图分类号: TQ320.9

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)08-0056-09

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.08.013

0 前言

塑料制品自出现以来, 因其轻便、易加工、成本低等优点在人们生活的各个领域发挥着作用, 随着世界经济的发展, 各国对塑料制品使用量不断增加^[1]。但塑料制品在使用后, 因回收机制不完善等原因, 造成大量塑料制品散落到自然环境中, 这些难以降解的塑料对生态环境造成了巨大危害^[2]。基于此国家和科学界致力于开发新型可降解塑料, 以取代不可降解塑料的使用减少由此引发的环境污染问题^[3]。

可降解塑料是指在一段时间内保持普通塑料的基本性质, 而在超过一定时间后, 在光照或微生物的作用下进行自降解而消失的塑料, 其分解产物为水(H₂O)、二氧化碳(CO₂)等对环境无污染的物质。按照降解方式的差异, 可降解塑料分为光降解塑料、可生物降解塑料和光-生物降解塑料^[4]。其中, 光降解塑料和光-生物降解塑料的引发剂多数对人体有害极大限制了其应用范围, 并且大部分的光降解和光-生物降解塑料无法完全降解会对自然环境造成更大的损害。而可生物降解塑料原料来源更加绿色, 对环境所造成的污染更小, 降解周期更短。可生物降解塑料的使用可减少难降解塑料在焚烧或填埋时造成的环境污染, 且其来源丰富可有效缓解石化资源短缺问题^[5]。

本文将对可生物降解塑料研究进展进行综述, 对可生物降解塑料降解机理及影响因素、可生物降解塑料的类型及应用领域的最新研究情况进行综述, 并对可生物降解塑料的未来发展趋势进行展望。

1 可生物降解塑料的降解机理及影响因素

可生物降解塑料也被称为“绿色生态塑料”, 指的是在一定条件下能被微生物代谢成H₂O、CO₂等无污染物质的塑料^[6]。在理想条件下, 受到环境的影响可生物降解塑料会经过一定时间和多个步骤的变化, 其结构发生巨大改变、性能显著降低。

1.1 可生物降解塑料的降解机理

目前对于可生物降解塑料的降解机理的研究尚未有统一的论述, 普遍认为整个生物降解过程由生物物理降解、生物化学降解两部分组成^[7], 其降解流程如图1所示。

(1) 生物物理降解

可生物降解塑料发生降解时首先会被微生物、细菌等粘附在塑料表面, 随着生物细胞的生长使塑料发生水解、电离或质子化等过程被分裂成低聚物碎片, 而塑料的内部结构不发生改变, 塑料发生机械性破坏^[8]。

(2) 生物化学降解

可生物降解塑料在经过生物物理降解后, 接着微生物自身分泌生物酶和材料表面相结合, 在生物酶的作用下进行水解或氧化等反应将高分子断裂成低分子量的碎片(小于500 g/mol)^[9]。而后被微生物当作碳

作者简介: 彭强(1997-), 北京化工大学机电学院, 硕士, 主要对聚合物改性方向进行研究。

* 为通讯作者

收稿日期: 2024-04-30

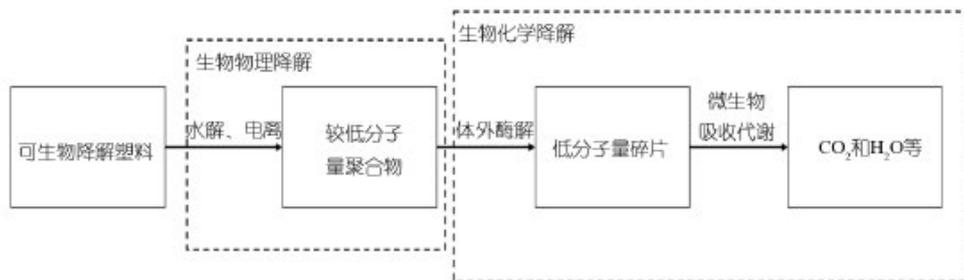


图1 可生物降解塑料降解流程

源来进行生产能源和各种初级、次级代谢物等。最后为矿化阶段，上述代谢产物经过循环代谢被转化为无污染的H₂O、CO₂等。

1.2 影响生物降解的因素

可生物降解塑料的降解是一个复杂的动态过程，许多内在和外在的因素影响着塑料的降解过程。其中内在因素包括塑料种类和内部结构、分子量大小、结晶状态等；外在因素包含温度、湿度、PH值、微生物种类、土壤成分等，如图3所示。

1.2.1 高分子结构的影响

(1) 化学结构影响

可生物降解塑料的种类和结构是决定塑料能否降解和降解速度的根本因素。例如在相同条件下，PBAT结构中对苯二甲酸含量越高则降解速度越慢，这是因为苯环上的酯键更难被水解^[10]。因此，可以通过调节聚合物链中苯环的含量来调节其固有的降解性能。官能团的种类对降解能力的高低也有着重要影响，其降解能力排序为脂肪族酯键、肽键>氨基甲酸酯>脂肪族醚键>亚甲基^[11]。此外，塑料的吸水性越好降解性能也就越强，比如：内消旋聚乳酸（meso-PLA）吸水能力强于外消旋聚乳酸（PDLLA），因此蛋白酶K对内消旋PLA的降解速度更快^[12]。

(2) 相对分子质量

塑料的相对分子质量大小也对降解效率影响重大，分子量越小越容易穿过微生物的细胞膜更加容易被微生物利用完成降解过程^[13]。Potts等^[14]研究了材料的分子量大小对生物降解性能的影响，研究表明高相对分子质量的PE难以被生物降解，而相对分子质量小于500的PE结构能够被降解。

张昌辉等^[15]采用熔融和溶液结合法合成了PBS、丁二酸丁二醇酯-己二酸丁二醇酯共聚物(P(BS-co-BA))和丁二酸丁二醇酯-癸二酸丁二醇酯共聚物(P(BS-co-BSe))，其相对分子质量依次减小，通过降

解性能测试对不同分子量脂肪族聚酯进行降解性能表征。如图2所示随着分子量的增加，降解性能越差。

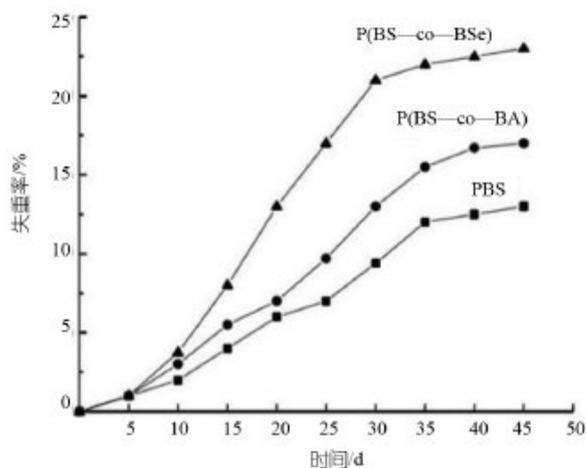


图2 脂肪族聚酯的降解曲线^[15]

(3) 结晶度影响

材料的结晶区排列规整、稳定结晶度高，水分子难以进入降解能力差，而半结晶或无定形聚合物中的分子链排列松散，降解酶等物质更容易进入，可降解能力更强^[15]。薛卫昌等^[17]对两种不同结晶度的等离子喷涂的羟基磷灰石(HA)涂层在体内的降解及成骨性能进行了对比，研究结果表明结晶度高的涂层降解速率更慢。徐佳等^[18]利用挤出吹塑法制备了不同比例的PLA/芦苇纤维(RF)共混薄膜，研究蛋白酶K对共混薄膜的生物降解性能同时使用DSC测定了样品的结晶行为。研究结果表明，RF的加入可以降低PLA的结晶度，当RF含量为30%时共混薄膜达到最大降解速率，在16天内降解81.11%。

1.2.2 外部环境的影响

外部环境对材料降解的影响主要表现为两个方面。一方面环境因素会影响微生物的生命活动，造成微生物降解效率的改变。例如，温度、水分、PH值、土壤成分等会影响微生物的多样性和相对丰度，多样

性和相对丰度低的微生物群落代谢潜能低，其具备的降解能力也就越弱。王格侠等^[19]选取了4种典型的生物降解聚酯，研究海水环境下和堆肥条件下的生物降解速率。研究表明，在天然海水中的降解速率明显降低，而高浓度的无机盐对非酶促水解过程有一定的促进作用。李晓玺等^[19]研究了不同PH值下对醋酸酯淀粉降解性能的影响，由失重率和SEM分析可知，醋酸酯淀粉膜在酸性环境下后期降解程度更大，而在碱性环境中前期降解程度，表明了不同PH值环境下醋酸酯淀粉膜的降解性能有所差异。

另外，环境因素会改变树脂的分子结构和特性从而会影响树脂的降解。因此，在自然环境中日光照射、升温、与砂砾摩擦等原因都会促进树脂的老化，并同时产生羰基、羟基和含氧官能团，从而提高了微生物降解塑料的能力^[21-23]。

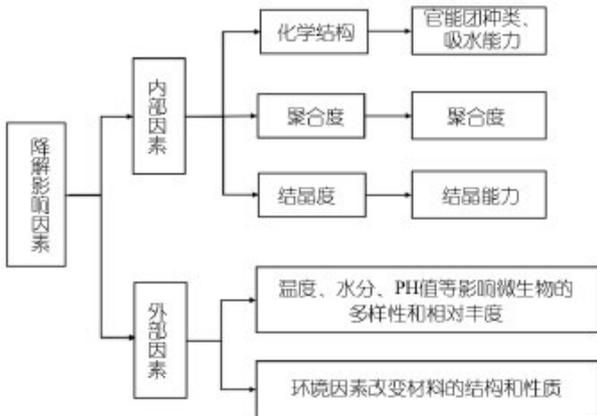


图3 降解影响因素

2 可生物降解塑料的分类

可生物降解塑料从生产原料可划分为生物基可降解塑料和石化基可降解塑料。而根据降解特性不同可生物降解塑料又分为完全生物降解型和生物破坏性高分子塑料^[24]。其中生物基可降解塑料又分为天然高分子塑料（淀粉、纤维素）和生物基合成塑料。生物基合成塑料又可以再分为微生物合成生物基塑料（PHA）和化学合成生物基塑料（PLA等），石油基可降解塑料一般为石油产品，如聚己内酯（PCL）、聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯（PBAT）等^[25]，具体分类如图4所示。由于可生物降解塑料种类繁多，本文将从生产原料的划分方式对当前几种主流的可生物降解塑料进行论述。

2.1 生物基可降解塑料

2.1.1 天然高分子塑料（淀粉）

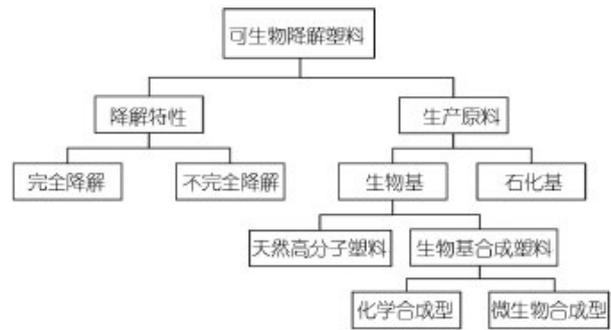


图4 可生物降解塑料的分类

淀粉是一种天然高分子化合物，天然淀粉通常有两种形式：直链淀粉和支链淀粉，其中直链淀粉分子质量较低通常为20~800 kg/mol，而支链淀粉是一种高度支链、极高分子质量（通常为5 000~30 000 kg/mol）的生物聚合物^[26]。当前淀粉凭借着来源广泛、价格低廉和安全无毒的特性在纺织、造纸和水处理等领域大量应用，但天然淀粉中含有大量羟基，分子间形成的氢键和淀粉分子本身较高的结晶度导致其熔融温度高于分解温度，通常需要对其进行改性制备成热塑性淀粉（TPS）才具备热塑性加工的能力。熊一鸣等^[27]利用十六烷基三甲氧基硅烷（HDTMS）对淀粉进行偶联改性，通过熔融挤出得到热塑性淀粉（TPS）。结果表明，HDTMS加入使得TPS的加工性能得到改善、淀粉基体耐热性能更高。

淀粉基可降解塑料虽然具有良好的生物相容性和可降解性，但是其机械性能和阻隔性能等还不足以与合成聚合物相媲美，为了改善这些性能，人们对淀粉基可降解塑料进行了广泛的研究。淀粉基塑料应用了共混、复合等高分子塑料加工技术如：淀粉基天然高分子复合材料、淀粉基纳米复合材料、淀粉基功能复合材料、淀粉基功能复合材料、淀粉基自增强复合材料等，这些技术进一步提高了淀粉基材料的加工性能^[28]。

2.1.2 聚羟基脂肪酸酯（PHA）

PHA是由细菌发酵作用合成的一种线性饱和聚酯类塑料，其具有优异的力学性能和降解能力，在可生物降解塑料方面有着广泛的应用^[29-30]。PHA的主要合成方法分为化学合成法和生物合成法，而化学合成法工艺流程复杂成本高，目前主要以生物合成法来进行PHA的生产。PHA通常有短链和中长链两种，其中短链PHA的结晶度较高具有强而硬的特点，而中长链的PHA结晶度低具有软而硬的弹性体特征^[31]。现今PHA经过多年的发展出现过较为成功的四代工业化产

品,其种类及特点如表 3 所示。

但是 PHA 也存在着力学强度低、热稳定性差、不易结晶、加工窗口较窄等缺陷,限制了 PHA 的应用场景^[32]。因而为了克服上述缺陷通常采用改性的方法来拓展 PHA 的应用,其中物理改性和化学改性为主要方法。例如:Marmol 等^[33]研究发现,当 PHA 中加入纤维素(MF)含量为 20% 后其抗拉强度上升 23%,

同时有着更好的紫外线阻隔效果,其表面粗糙度也存在着一定程度的上升。吕名秀等^[34]用粉煤灰(FA)和 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)改性粉煤灰分别与 PHA 进行共混制备 PHA 基复合塑料。研究表明,两种共混塑料均能对 PHA 塑料的断裂强度有所提高,而在一定范围内的改性 FA 对 PHA 塑料起到增强增韧的双重效果。

表 3 PHA 各代产品的名称及特点

| 种类 | 中文名称 | 特点 |
|-------------|----------------------|---|
| 第一代 PHB | 聚 3-羟基丁酸酯 | 机械性能差、硬脆,熔点高难以加工 |
| 第二代 PHBV | 聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯) | 生物相容性好,但质硬且脆加工成形困难 |
| 第三代 PHBHHx | 3-羟基丁酸酯与 3-羟基己酸酯的共聚物 | 比上一代结晶度降低、熔点降低、柔韧性增加 |
| 第四代 P3HB4HB | 聚 3-羟基丁酸酯 4-羟基丁酸酯 | 3HB 单体赋予了塑料更多的刚性,而 4HB 具有类似橡胶的性质,赋予了塑料更好的韧性 |

2.1.3 聚乳酸 (PLA)

PLA 是一种线性脂肪热塑性聚酯,其基本构成单元为 D-2-羟基丙酸和 L-2-羟基丙酸^[35]。玉米、小麦的根、块茎等通过生物发酵得到乳酸,乳酸进行聚合后产物即为 PLA。合成 PLA 的乳酸具有左旋(L)

和右旋(D)两种手性异构体,导致在开环聚合时产生的中间产物丙交酯有三种形式所以最终会产生三种 PLA,分别为聚左旋乳酸(PLLA)、聚右旋乳酸(PDLA)和聚消旋乳酸(PDLLA),结构如图 5 所示。

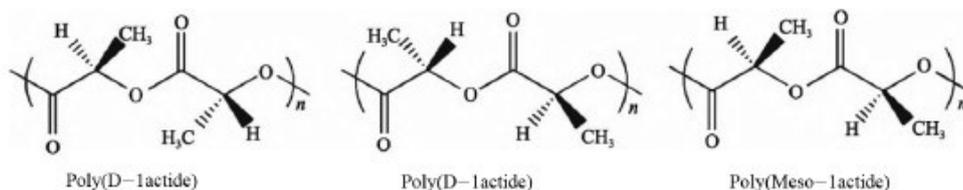


图 5 不同种类 PLA 的结构

PLA 作为一种可生物降解聚酯,有着良好的机械强度、热稳定性和加工性,从环保和经济角度考虑有望取代传统的石油基塑料,PLA 优异的降解性能和生物相容性使其在食品包装和医疗等领域被大量使用。但其还存在着结晶速率慢、韧性差、熔体强度低等缺点限制了 PLA 的应用范围。为拓宽其应用领域,有关学者对其改性方法进行了大量研究,主要分为化学改性和物理改性,而物理改性更为简单高效被广泛使用。物理改性主要包括增塑改性、共混改性和复合改性。

验表明增容剂的加入大大提高了共混物的韧性,当 PLA-g-GMA 为 6% 时断裂伸长率提高到 370%,达到纯 PLA 的 66 倍左右。Chenggang Liao 等^[38]利用柔性聚丁二酸丁酯(PBS)和碱性过氧化氢处理的秸秆纤维(OSF)对 PLA 进行协同改性。结果表明,2%AHP 处理秸秆粉与 PLA 混合制备的 OSF/PLA 复合塑料的拉伸强度显著提高,但抗冲击性能显著降低。当 PBS 的质量分数为 54% 时,OSF/PBS/PLA 的冲击韧性得到有效提高(比改性前提高 5%)。

Enumo 等^[36]采用小分子马来酸(MA)及丙酯衍生物马来酸单丙酯(MPM)和马来酸二丙酯(DPM)对 PLA 进行增塑。研究表明,MA 取代度的升高增加了 PLA 的塑性,使 PLA 的 T_g 从 48 °C 降低为 5 °C。Ye 等^[37]使用甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝 PLA (PLA-g-GMA) 作为 PLA/PCL 共混体系的增容剂对 PLA 进行增韧改性。结果表明加入 PLA-g-GMA 后复合塑料具有更低的熔融温度和更高的热稳定性,拉伸试

2.2 石化基可降解塑料

2.2.1 聚己二酸 / 对苯二甲酸丁二酯(PBAT)

PBAT 是一种新型的可生物降解聚酯类塑料,主要以丁二醇(BDO)、己二酸(AA)和对苯二甲酸(PTA)或对苯二甲酸二甲酯(DMT)为原料,通过直接酯化(或酯交换)的方法制得^[39]。

PBAT 的结构中决定其柔韧性和可降解性的 BA 链段约占 56%,而决定其物理强度的 BT 链段约占

44%，这种均衡的配比使得 PBAT 有着良好的柔韧性、延展性和可生物降解性能，兼具了高分子塑料聚丙烯酸丁酯（PBA）和聚对苯二甲酸丁二酯（PBT）的多种功能特性^[40]。

PBAT 作为典型的石化基生物可降解塑料，是当前全球范围内研究最多、应用效果最好的可生物降解塑料之一^[41]。PBAT 的优良特性使其在生物医学、食品包装、农用地膜等领域被大量使用。但 PBAT 存在着弹性模量低、弯曲强度低、刚度差、成本昂贵等缺点，极大的限制了 PBAT 的广泛应用。因此，为了降低成本改善综合性能，需对 PBAT 进行改性拓宽其使用范围。Pan 等^[42]将 PBAT 与 PPC 进行熔融共混进行造粒，制备了 PBAT/PPC 复合薄膜。研究表明，该复合膜有着良好的降解性能和阻隔性能，当 PPC 的含量为 30% 时复合塑料具有最佳的力学性能，其纵向抗拉强度和横向抗拉强度分别提升 32% 和 54%。Zhai 等^[43]用挤出吹塑法制备了 PBAT/淀粉复合膜，研究发现该复合膜有着优异的疏水性和水蒸气阻隔性能，淀粉的加入提高了了复合塑料的机械性能降低了复合膜的成本。Shen 等^[44]采用熔融共混法制备了 PBAT/聚乙醇酸（PGA）共混塑料，研究 PGA 对共混物性能的影响。结果表明，当 PGA 含量为 35%（质量分数）时复合塑料的拉伸屈服强度和弹性模量分别由纯 PBAT 的 7.67 MPa 和 62.6 MPa 升高到 12.05 MPa 和 158.9 MPa。单艳茹等^[45]以改性碳酸钙（CaCO₃）为填料采用熔融共混吹膜的方式制备了 PBAT/改性 CaCO₃ 复合塑料。结果表明，随着改性 CaCO₃ 的加入，复合塑料的结晶温度、熔融温度以及结晶度均有所提高，当加入 2% 硅烷偶联剂和 2% 硬脂酸复配改性 CaCO₃ 时复合塑料具有优异的力学性能，其横纵向拉伸强度分别为 26.51 MPa 和 36.07 MPa。

2.2.2 聚己内酯（PCL）

PCL 是一种以石油为原料合成的半结晶型脂肪族聚酯，其由 ε-己内酯在催化剂作用下，并由引发剂引发而开环聚合得到的一种半结晶型聚合物^[46-47]。PCL 中甲基和酯基的存在使其具有良好的加工性能和优异的可生物降解性能；此外，线性结构、无毒副官能团和低自由能使得 PCL 具有良好的生物相容性和聚合物相容性^[48]。目前 PCL 及其复合塑料在农业、制药和医学生物学中具有广泛应用，例如药物载体、整形外科塑料、组织工程支架等^[49-50]。

然而 PCL 也存在着诸如相对分子质量小、强度

差、熔点低、弹性过大、降解速率慢等缺点，极大的限制其应用领域。当下有关学者对 PCL 的改性进行了大量的研究。瞿洋洋等^[51]利用静电纺丝技术制备了 PCL/钛酸钡纳米纤维薄膜。结果表明，随着 BaTiO₃ 含量的增加，其拉伸应力和杨氏模量均增长 10~20 倍，纳米纤维膜的力学性能得到有效提高。邹姝燕等^[52]将油酸（OA）和竹粉（BF）经过处理制备出油酸包覆竹粉（OA-BF），通过熔融共混法制备了 OA-BF/PCL 复合塑料。研究表明，PCL 与 OA-BF 相容性较好界面贴合紧密，其复合塑料拉伸强度和冲击强度在 OA-BF 填充量为 15% 时分别提高了 16% 和 5%，填充塑料的加入也提高了 PCL 的结晶度（比纯 PCL 高 1.3 倍）。Yunus^[53]制备了十八胺改性黏土（OMMT）将其作为增容剂，采用熔融共混的方法制备了 PCL/淀粉/OMMT 纳米复合塑料。结果表明，增容剂的加入提高了淀粉和 PCL 之间的相容性，复合塑料的抗拉强度和断裂伸长率提高到 60 MPa 和 1 000% 以上。

3 可生物降解塑料的应用

可生物降解塑料由于其良好的力学性能、加工性能、生物相容性、无毒害以及丢弃后对环境无污染等优良特性，被广泛应用于包装塑料、医用塑料、农用地膜等领域^[54]。

3.1 包装塑料

塑料包装作为包装业四大材料之一，具有易成型、力学性能良好和成本低等优点在餐饮、日用品及工农业等领域发挥着不可替代的作用。但传统的包装塑料主要以发泡聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等为主要原料，这类塑料丢弃后难以自然降解给环境造成了巨大污染，由此导致了土壤板结、水质恶化和空气污染等问题日益严重^[55]。为缓解环境污染问题，开发可生物降解包装塑料刻不容缓，基于此有关学者对于可生物降解包装进行了深入研究。

李结瑶等^[56]以 PLA 和 PBAT 为主要原料通过加入环氧大豆油（ESO）等制备了 PLA/PBAT/ESO 复合膜用于代替 PE 膜应用于水果保鲜。研究表明，全降解保鲜膜透气性和力学性能更加优异能够有效抑制水果保鲜过程中可溶性固形物含量、硬度、可滴定酸含量、维生素 C 含量的下降。Zhao 等^[57]通过熔融共混的方法将聚碳酸亚丙酯（PPC）和有机改性蒙脱土（OMt）与 PBAT 进行混合制备 PBAT/PPC/OMt 复合材料，改善了 PBAT 作为包装塑料透气性高的缺点。

Ren 等^[58]以 PLA、乙酰柠檬酸三丁酯 (ATBC) 和茶多酚 (TP) 为原料, 通过熔融共混制备了生物活性包装膜。研究表明, ATBC 和 TP 的加入增强了 PLA 的力学性能且 TP 的加入能够有效抑制金黄色葡萄球菌和大肠杆菌, 因此该共混膜作为可生物降解的食品包装材料有着潜在的应用前景。Burgos 等^[59]将 PLA 和聚-β-羟丁酸 (PHB) 共混并加入乳酸低聚物 (OLA) 作为增塑剂和香芹酚作为活性剂, 制备了完全生物基和可生物降解的活性膜。对其抗菌包装进行了性能测试, 研究表明复合膜对水蒸气表现出良好的阻隔性能, 而香芹酚的存在提高了复合膜的抗氧化和抗菌能力。

3.2 医用塑料

随着社会的进步, 在医疗领域对于塑料制品的使用逐渐增多, 而传统塑料由于存在添加剂和生物相容性不好会对人体造成一定程度的损害, 而可生物降解塑料具有低毒、生物相容性好、便于处理等优点逐渐成为医疗领域内的首选材料。被广泛应用于手术缝合线、人造皮肤、骨科固定、组织工程等方面。

传统的手术缝合线塑料为聚丙烯和尼龙, 其无法被生物体吸收病人还需二次拆线增加了术后感染的风险。而聚乙交酯 (PGA) 有着降解速度快, 降解产物最终能完全排出体外而不对人体造成伤害等优势被应用于手术缝合线的制造^[60]。人造皮肤需要具备防止感染、降低体内水分流失和促进皮肤生长等作用, 所以需要较强的生物相容性塑料, 当前人造皮肤的主流原料为胶原蛋白和甲壳素等生物降解塑料^[61]。传统的骨固定材料大多数为金属, 虽然金属的力学性能和理化稳定性好, 但其生物相容性低无法和生物体内组织相匹配。当前在在骨修复及组织工程领域, PGA、PLA、PLGA、PCL、PHAs 及其改性塑料能够满足骨修复及组织工程所需条件, 且对人体无害。Grosso 等^[62]采用电纺丝技术将 PCL 与羟基磷灰石混合制得聚己内酯-羟基磷灰石复合屏障膜, 将其植人大鼠的亚临界颅骨缺损模型中, 90 d 后观察到聚己内酯-羟基磷灰石屏障膜组骨缺损几乎完全愈合, 而对照组的骨缺损依旧存在。庞秀炳等^[63]以高乳酸含量的单体 PLGA 为基体, 添加高含量羟基磷灰石 (HA) 制成复合材料作为椎间融合器的基材。研究表明该复合材料具有高强度、高骨融合率和良好的骨诱导活性, 可满足临床应用要求, 且能在体内完全降解吸收。Guerra 等^[64]用 PCL 和 PLA 分层的形式制备了一款双层血管支架, 结果表明, 复合 PCL/PLA 支架可改善两种材料单独

使用的局限性, PCL 支架具有出色的膨胀性能但其回弹比过高, 而 PLA 支架由于其刚性而表现出不充分的径向膨胀, 但具有出色的回弹比。

3.3 农用地膜

农用地膜常作为保护农作物免受气候变化影响、保护土壤质量和减少杂草生长而使用。传统的地膜通常使用高密度聚乙烯 (HDPE)、聚氯乙烯 (PVC) 等, 但该类材料在使用后无法自然降解, 地膜破碎老化后在土壤中造成残留影响土壤质量, 回收利用困难极大的增加了生产成本。而生物降解地膜在有氧条件下, 仅产生 H_2O 、 CO_2 等无污染物质, 无需在作物收获中移除, 节省了人力成本, 因此可生物降解地膜有望替代传统塑料薄膜, 广泛投入到农业生产之中, 有关学者对于可生物降解地膜作出了大量研究。

赵军等^[65]分别对全生物降解地膜、普通塑料薄膜和无覆盖地膜进行试验, 研究不同地膜以及无地膜覆盖对棉花产量、土壤含水量以及土壤含盐量理化性质的影响。结果表明, 降解地膜产量和土壤含水量分别高于普通地膜 13% 和 4%。

Candlen 等^[66]将大豆废料和 PLA/PBAT 混合物进行混合制备了大豆填充可生物降解聚地膜。研究表明, 大豆废料的加入使得 PLA/PBAT 的热分解温度从 350 °C 降低至 250 °C 使得复合塑料更容易被生物降解, 表现出良好的热稳定性和加工特性。

Jiang 等^[67]利用左旋聚乳酸 L-PLA (PLLA) 和右旋聚乳酸 D-PLA (PDLA) 合成了立体复合物 (SC) 微晶, 再将 SC 和 PLA 共混吹塑成薄膜。研究表明, SC 的引入极大的提高了 PLA 的熔体稳定性和吹膜稳定性, 为 PLA 农用地膜的使用拓宽了应用场景。

Rocha 等^[68]采用熔融共混法利用 $CaCO_3$ 作为填料对 PBAT/PLA 生物降解地膜进行性能提升并降低成本, 结果表明当 $CaCO_3$ 含量为 10% 时其弹性模量上升 36.5%, 而随着 $CaCO_3$ 含量的上升可降解地膜的最大标称应变也实现了增长, 因此可将 $CaCO_3$ 应用于生产成本较低、柔性较强的 PBAT/PLA/ $CaCO_3$ 薄膜。

4 结语

可生物降解塑料因其优异的生物降解性能, 降解产物对环境无污染等特性, 有效地抑制了传统塑料对环境的白色污染, 近年来成为材料领域内的研究热点。本文通过对近年来相关领域内学者的研究, 对可生物降解塑料的降解机理及因素、分类与应用进行了系统

的总结。然而,可生物降解塑料仍然存在许多问题需要进一步的研究和解决。例如,当前可生物降解塑料成本普遍偏高与传统塑料相比竞争能力不足;生物塑料降解速率不稳定在医学应用上需要较快的降解速率而作为包装塑料又需一定的使用期限;降解时需集中堆肥降解,提高了产业成本限制了应用领域。对此,笔者对未来的发展方向做出了如下展望:一是开发多种可生物降解复合塑料,使用成本较低天然可生物降解塑料作为填料在满足复合塑料性能的同时降低成本;二是研究降解速率可控的可生物降解塑料,开发特定使用场景下的生物塑料;最后,提高可生物降解塑料的降解能力对塑料的降解条件实现简化,从而扩大其应用范围。

参考文献:

[1] 张宗豪,何宏韬,张旭,等.塑料的降解与可降解塑料——聚羟基脂肪酸酯的合成[J].生物工程学报,2023,39(05):2053-2069.

[2] 吴波.“限塑”政策下塑料产业可持续发展方向[J].世界环境,2022(04):62-65.

[3] Roy S B, Shit S C, Sengupta R A, et al. A Review on Bio-Composites: Fabrication, Properties and Applications[J]. Research and Reviews, 2014(10).

[4] 于淑兰.可降解塑料分类及生产应用研究[J].山东化工,2022,51(24):138-140+143.

[5] 单怡然.可降解塑料及其应用[J].中国科技纵横,2017(7):210-211.

[6] 彭学成,苑东兴.可降解塑料发展现状[J].齐鲁石油化工,2021,49(4):320-324.

[7] 曾少华,申明霞,段鹏鹏,等.可生物降解高分子塑料的研究与进展[J].粘接,2015(1):72-76.

[8] 徐祖民.光降解塑料和生物降解塑料[J].黔西南民族师范高等专科学校学报,2002(2):77-81.

[9] 李彦磊,陈复生,刘昆伦,等.可生物降解塑料及其评价方法研究进展[J].化工新型塑料,2013,41(03):8-10.

[10] 张玉萍,肖光洋,王丹,等.可降解塑料的降解机理及影响降解过程的因素[J].绿色包装,2021(11):17-21.

[11] 王焯,徐恒志,李俊梅,等.可生物降解型水性聚氨酯的研究进展[J].中国涂料,2010,25(9):13-18.

[12] Li S, Tenon M, Garreau H, et al. Enzymatic degradation of stereocopolymers derived from L-, DL- and meso-lactides[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 67(1): 85-90.

[13] Jeon H J, Kim M N. Isolation of mesophilic bacterium for biodegradation of polypropylene[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2016, 115: 244-249.

[14] Ports J E. Degradability of polymer and plastics conference[J]. 1973.

[15] 张昌辉,王佳,寇盈.脂肪族聚酯的合成及降解性能研究[J].塑料科技,2010,38(08):36-38.

[16] Díaz A, Franco L, Estrany F, et al. Poly(butylene

azelate-co-butylene succinate) copolymers: Crystalline morphologies and degradation. Polym Degrad Stab, 2014, 99:80-91.

[17] 薛卫昌,郑学斌,刘宣勇,等.羟基磷灰石涂层的结晶度对其在体内的降解及成骨性能的影响[C].//第七届国际热喷涂研讨会暨第八届全国热喷涂年会论文集.珠海:中国表面工程协会,2004:39-42.

[18] 徐佳,李园,冯昆鹏,等.聚乳酸/芦苇纤维复合塑料降解性能研究[J].中国塑料,2023,37(4):23-29.

[19] 李晓晔,黄晨,彭旭,等.不同pH环境对醋酸酯淀粉薄膜结晶结构及降解性能的影响[J].塑料工业,2012,40(10):95-100.

[20] 王格侠,黄丹,张维,等.典型生物降解聚酯在海水中的降解性能[J].功能高分子学报,2020,33(5):492-499.

[21] Novotný Č, Malachová K, Adamus G, et al. Deterioration of irradiation/high-temperature pretreated, linear low-density polyethylene (LLDPE) by Bacillus amyloliquefaciens. Int Biodeter Biodegr, 2018, 132: 259-267.

[22] Balasubramanian V, Natarajan K, Rajeshkannan V, et al. Enhancement of in vitro high-density polyethylene (HDPE) degradation by physical, chemical, and biological treatments. Environ Sci Pollut Res, 2014, 21: 12 549-12 562.

[23] Syranidou E, Karkanorachaki K, Amorotti F, et al. Biodegradation of weathered polystyrene films in seawater microcosms. Sci Rep, 2017, 7:17 991.

[24] 加纯华,林枫.生物可降解高分子塑料地域农产品品牌包装应用研究[J].合成塑料老化与应用,2021,50(5):140-142.

[25] 朱天戈,杨勇.可生物降解塑料行业及标准化现状浅析[J].新塑料产业,2021,No.325(06):21-25.

[26] 范旭华,何蒙,陈广鑫,等.纳米纤维素增强淀粉食品包装塑料的研究进展[J].包装工程,2023,44(09):154-161.

[27] 熊一鸣,宋季岭,秦舒浩,等.改性热塑性淀粉的制备及其与PBAT复合薄膜的性能[J].中国塑料,2022,36(08):69-72.

[28] Yu, X., Chen, L., Jin, Z. et al. Research progress of starch-based biodegradable materials: a review. J Mater Sci 56, 11 187-11 208 (2021).

[29] 曹玉娟,孟寒,周云龙,等.PHA/Si-g-PEG纳米复合塑料的制备与性能[J].弹性体,2019,29(04):1-5.

[30] 李京霖,郑义,赵丽雅,等.厨余垃圾生物合成聚羟基脂肪酸酯研究进展[J].中国塑料,2022,36(03):110-119.

[31] 李冬芸,韩昭良.生物可降解塑料的生产现状及应用[J].合成树脂及塑料,2021,38(5):83-86.

[32] He H, Jia D M, Ding C, et al. Structure and properties of polypropylene/clay nanocomposites compatibilized by solid-phase grafted polypropylene.

[33] Mármol G, Gauss C, Figueiro R. Potential of cellulose microfibrils for PHA and PLA biopolymers reinforcement[J]. Molecules, 2020, 25(20):4 653.

[34] 吕名秀,韩仁旺,海红森,等.PHA/粉煤灰复合塑料的制备与性能分析[J].塑料科技,2018,46(10):26-30.

[35] Rahman A A A. Effect of Fibre Surface Treatment and Nanofiller Addition on the Mechanical Properties of Flax/PLA Fibre Reinforced Epoxy Hybrid Nanocomposite[J]. Polymers, 2021, 13.

- [36] Enumo Jr A, Gross I P, Saatkamp R H, et al. Evaluation of mechanical, thermal and morphological properties of PLA films plasticized with maleic acid and its propyl ester derivatives[J]. *Polymer Testing*, 2020, 88: 106–152.
- [37] Ye G, Gu T, Chen B, et al. Mechanical, thermal properties and shape memory behaviors of PLA/PCL/PLA-g-GMA blends[J]. *Polymer Engineering & Science*.
- [38] Liao C, Xiao Y, Chen K, et al. Synergistic modification of polylactic acid by oxidized straw fibers and degradable elastomers: A green composite with good strength and toughness[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 221: 773–783.
- [39] 曹敬攀, 张翠丽. 聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯的发展现状[J]. *合成纤维*, 2023, 52(02): 4–7.
- [40] 葛铁军, 张力, 文起东, 等. PBAT/4-三氟甲基苯甲酰氯酯化秸秆粉制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(03): 34–39.
- [41] 刘兆涛. 生物降解塑料 PBAT 塑料改性探讨[J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2023, 43(12): 120–122.
- [42] H. Pan, Y. Hao, Y. Zhao, et al. Improved mechanical properties, barrier properties and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/poly(propylene carbonate) films[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2017, 34(5): 1 294–1 304.
- [43] X. Zhai, W. Wang, H. Zhang, et al. Effects of high starch content on the physicochemical properties of starch/PBAT nanocomposite films prepared by extrusion blowing[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 239(23): 116 231–116 237.
- [44] Shen J, Wang K, Ma Z, et al. Biodegradable blends of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and polyglycolic acid with enhanced mechanical, rheological and barrier performances[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021.
- [45] 单艳茹, 李娟, 雷庭等. 复合偶联剂改性碳酸钙对 PBAT 性能的影响[J]. *塑料科技*, 2023, 51(02): 6–10.
- [46] 陈旭. 聚己内酯/ α -磷酸钙纳米复合多孔膜的制备及降解行为研究[J]. *塑料科技*, 2017, 45(11): 62–66.
- [47] 李玥, 张恒飞, 孟静静, 等. 聚己内酯/纳米氧化锌抗菌静电纺丝膜的制备及性能表征[J]. *中国塑料*, 2018, 32(08): 65–71.
- [48] 王璠. 超临界二氧化碳发泡聚己内酯/纳米纤维晶复合塑料及其性能的研究[D]. 宁波大学, 2019.
- [49] Ferreira B F, do Prado M V, Marçal L, et al. Manganese-sulfonate porphyrin adsorbed on amino kaolinite as heterogeneous catalyst for oxidation and polymerization reactions[J]. *Applied Clay Science*, 2023, 235: 106 871.
- [50] Taghizadeh A, Favis B D. Carbon nanotubes in blends of polycaprolactone/thermoplastic starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98(1): 189–198.
- [51] 瞿洋洋, 覃再嫩, 朱必康, 等. 聚己内酯/钛酸钡纳米纤维膜的制备及其力学性能和细胞活性[J]. *广西医科大学学报*, 2023, 40(04): 580–585.
- [52] 邹姝燕, 贺莎莎, 郝晓唱, 等. 油酸表面修饰对竹粉/聚己内酯复合塑料力学性能的影响[J]. *塑料工业*, 2022, 50(08): 158–163.
- [53] Then Y Y, Ibrahim N A, Wan Yunus W M Z. Enhancement of tensile strength and flexibility of polycaprolactone/tapioca starch blends by octadecylamine modified clay[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2011, 19: 535–539.
- [54] 刘彩云, 陈衍玲, 王景, 等. 生物降解塑料的性能及应用研究进展[J]. *塑料科技*, 2022, 50(07): 81–85.
- [55] Xie Y, Pan Y, Cai P. Hydroxyl crosslinking reinforced bagasse cellulose/polyvinyl alcohol composite films as biodegradable packaging[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022: 176.
- [56] 李结瑶, 罗文翰, 翟万京, 等. 全降解 PLA/PBAT/ESO 保鲜膜在草莓保鲜中的应用研究[J]. *包装工程*, 2023, 44(05): 90–97.
- [57] Yang Zhao, Jinqing Lai, Ya Huang, Hong Jiang, Yongrong Sun, Yuyin Li, Yuan Li, Fayong Li, Zhengtang Luo, Dong Xie, Effect of molding on the structure and properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/poly(propylene carbonate)/organically modified montmorillonite nanocomposites, *Applied Clay Science*, Volume 234, 2023, 106 854.
- [58] Jizhou Ren, Yana Li, Qinbao Lin, Zenghui Li, Guoquan Zhang, Development of biomaterials based on plasticized polylactic acid and tea polyphenols for active-packaging application, *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 217, 2022, Pages 814–823.
- [59] Burgos, N., Armentano, I., Fortunati, E. et al. Functional Properties of Plasticized Bio-Based Poly(Lactic Acid)-Poly(Hydroxybutyrate) (PLA-PHB) Films for Active Food Packaging. *Food Bioprocess Technol* 10, 770–780 (2017).
- [60] 程玮璐, 李慧, 贺金梅, 等. 可降解复合止血胶原蛋白海绵的制备及生物应用性能研究[J]. *化学与粘合*, 2016, 38(4): 231–234, 243.
- [61] 李元君, 李丽. 生物降解塑料在医疗手术室的发展和应[J]. *合成塑料老化与应用*, 2022, 51(05): 158–160.
- [62] Groppo M F, Caria P H, Freire A R, et al. The effect of a hydroxyapatite impregnated PCL membrane in rat subcritical calvarial bone defects[J]. *Archives of oral biology*, 2017, 82: 209–215.
- [63] 庞秀凤, 蒋柳云, 李庆, 等. 用于椎间融合器的复合材料及其制备方法: CN201110244023.3[P]. CN102319454A[2023-08-01].
- [64] Guerra A J, Cano P, Rabionet M, et al. 3D-Printed PCL/PLA Composite Stents: Towards a New Solution to Cardiovascular Problems[J]. *Materials*, 2018, 11(9).
- [65] 赵军, 李金海. PBAT 型全生物降解地膜对棉花产量及土壤理化性质的影响[J]. *中国沼气*, 2022, 40(03): 43–49.
- [66] Kerry Candlen, Md. Akiful Haque, Nicholas Farfaras, Shawn Martey, Peter Perez, Jo Ann Ratto, Ron Pulis, Robina Hogan, Wan-Ting Chen, Biodegradable mulch films produced from soy-filled polymer resins, *Materials Today Communications*, Volume 31, 2022, 103331, ISSN 2 352–4 928.
- [67] Jiang Y, Yan C, Wang K, et al. Super-Toughed PLA Blown Film with Enhanced Gas Barrier Property Available for Packaging and Agricultural Applications. *Materials*. 2019; 12(10): 1 663.
- [68] Rocha D B, Jéssika Souza de Carvalho, Oliveira S A D, et al. A new approach for flexible PBAT/PLA/CaCO₃ films into agriculture[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(35): 46 660.

Research progress on biodegradable plastics

Peng Qiang, Gao Ting, Lao Zhichao, Ma Xiuqing*

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Faced with the problem of white pollution caused by the difficulty in degrading traditional plastics, this article introduces the degradation mechanism and influencing factors of biodegradable plastics, and summarizes the current research progress of several mainstream biodegradable bioplastics, including starch, PHA, PLA, PBAT, PCL. This article also briefly describes the applications of biodegradable plastics in packaging, medical, and agricultural fields, and finally provides prospects for the development of biodegradable plastics.

Key words: biodegradable materials; degradation mechanism; classification and application

(R-03)



价值超百亿元！轮胎市场大型并购案酝酿中

Worth over 10 billion yuan! Large scale mergers and acquisitions in the tire market are brewing

据彭博社报道，优科豪马正在与固特异进行深入谈判，计划以至少 10 亿美元（约 72.71 亿人民币）、至高 15 亿美元（109 亿人民币）的价格收购后者的非公路轮胎（OTR）业务。目前交易谈判仍在进行中，双方均对相关报道拒绝置评。

甲之蜜糖，乙之砒霜

事实上，固特异出售 OTR 业务早有“预告”。2023 年 11 月 15 日，固特异公布了固特异前进计划，提及将通过出售公司旗下的 OTR 业务、邓禄普品牌和化学品业务，旨在实现其到 2025 年每年降低 10 亿美元成本的目标。

据悉，固特异 OTR 业务主要包括采矿和工程轮胎，在美国堪萨斯州托皮卡和日本龙野建有工厂，年销售额约为 7 亿美元（51 亿人民币）。

半年多的时间里，坊间猜测的热门候选者有大陆马牌，也有泰坦国际。但知情人士透露，优科豪马“已成为该业务部门最有可能的买家”。近年来，优科豪马在 OTR 市场动作不断。其中最为大手笔的一次便是在 2023 年 5 月斥资 23 亿美元完成对特瑞堡车轮系统（TWS）的收购，TWS 也正式更名为优科豪马 TWS。收购 TWS 后，优科豪马非公路轮胎业务翻了一番，达到每年 20 多亿美元。

优科豪马曾表示，特瑞宝车轮系统并非是其非公路轮胎（OHT）行业中的第一次收购。在过去十年中，优科豪马多次通过收购加强了该业务的规模。优科豪马希望通过拓展非公路轮胎业务，提升自身的竞争力和盈利能力。

OTR 市场，依旧是热门黄金赛道

OTR 轮胎，又称非公路用轮胎，包括农业机械、工程基建、物料搬运车辆轮胎等。近年来，全球 OTR 市场持续展现强劲增长势头。市场调研机构 Smithers 预测，该市场将以 4.9% 的年复合增长率增长，至 2029 年市场规模将进一步扩大，远远高于乘用车轮胎 2% 的年增长幅度。

高增长、高利润，OTR 轮胎市场吸引着国内外各大胎企入局。从目前全球 OTR 轮胎市场的结构来看，普利司通、横滨、固特异、米其林和大陆依然是最主要的市场力量，特瑞堡也是这一细分轮胎市场中的佼佼者之一。

国内方面，则有玲珑领域、贵州前进、三角轮胎、赛轮集团、成山轮胎、双钱轮胎、银宝轮胎、徐工轮胎、以及不断崛起的青岛泰凯英、山东振泰、福建海安等，都在这一领域取得不凡成就。

编自“中国轮胎商务网”

(R-03)