

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.12.028

生物降解地膜材料的研究进展

丁茜,余佳,蒋馨漫,朱和平

(湖南工业大学,湖南株洲 421007)

摘要: 简述了可降解高分子地膜材料的发展历程和主要来源,主要介绍了淀粉基、聚乳酸(PLA)基和聚(己二酸丁二酯-co-对苯二甲酸丁二酯)(PBAT)基生物降解地膜的力学性能、加工性能、热性能、降解周期和生产成本。值得注意的是, PBAT 凭借优异的成膜性能和保温增产效果,成为最有希望代替聚乙烯(PE)生产农用地膜的高分子材料之一,今后 PBAT 基生物降解地膜将重点向高性能化和低成本化方向推进。

关键词: 生物降解; 高分子材料; 地膜; 性能

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)12-0150-04

Research Progress on Biodegradable Mulching Film Materials

Ding Qian, Yu Jia, Jiang Xinman, Zhu Heping

(Hunan University of Technology, Zhuzhou 421007, China)

Abstract : The development process and main sources of biodegradable mulching film materials were reviewed. The mechanical properties, processability, thermal performance, degradable rate and cost of production of starch-based, polylactic acid (PLA)-based and poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT)-based biodegradable mulching film materials were mainly introduced. It is worth noting that PBAT becomes one of the most possible substitutes of polyethylene (PE), due to its excellent film-forming property, thermal insulation and crop yield-increasing effects. The future research of PBAT-based biodegradable mulching films will be developed towards high performance and low cost.

Keywords : biodegradable ; polymer material ; mulching film ; property

所谓“民以食为天”,农业发展历来是各国政府和人民最为关注的问题之一。为了改善农作物的生长环境、扩大种植区域和提高农作物产量,地膜覆盖技术被广泛应用于农业生产领域^[1-2]。农用地膜与种子、农药、化肥并称为四大农业生产资料,农用地膜材料的发展先后经历了稻草、纸基复合材料和高分子材料三个阶段,目前主要采用聚乙烯(PE)。1948年,肯塔基大学的 E. M. Emmert 教授最早将 PE 用作温室薄膜材料,随后 PE 地膜开始应用于蔬菜种植。1960年, P. E. Waggoner 等通过对比不同材料地膜的农田实验结果,指出 PE 是最有效的地膜生产材料^[3]。然而, PE 地膜在自然条件下极难降解,又很难回收再次使用,目前的处理手段主要是掩埋或焚烧供能。这不仅造成石油等非可再生资源的大量浪费,也给生态环境带来巨大压力,成为当前制约农业绿色发展的突出环境问题之一^[4]。

自 20 世纪 70 年代欧美和日本等发达国家提出降解塑料的概念以来,各国科学家相继研发出光降解和生物降解的高分子地膜材料。光降解地膜是通过向 PE 基体中引入光降解助剂,使其受到紫外光激发后引发大分子链断裂生成小分子化合物。然而发现,光降解地膜的降解速率容易受到外界环境因素影响,往往导致 PE 分子链过早发生断裂,同时残留的降解产物仍会污染土壤,很难推广应用^[5-6]。近年来,随着新材料合成技术的不断发展,生物降解地膜的开发受到学术界和工业界的广泛关注^[7-9]。生物降解地膜是指在自然环境下被土壤中的微生物作用降解生成无毒小分子(CO₂和 H₂O),对生态环境不造成危害的一类塑料地膜。已有研究表明,生物降解地膜具有与传统 PE 地膜相近的增温保墒、抑制杂草等功能,并且能够彻底解决地膜使用后的残留问题,因此有望替代 PE 地膜广泛应用于农作物种植领域^[3]。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51703058),湖南省教育厅项目(18B292),湖南省研究生科研创新项目(CX2018B735)

通讯作者: 丁茜,博士,讲师,主要研究方向为聚合物基复合材料改性 E-mail : dingqpolymer@126.com

收稿日期: 2019-10-07

引用格式: 丁茜,余佳,蒋馨漫,等. 生物降解地膜材料的研究进展[J]. 工程塑料应用,2019,47(12): 150-153.

Ding Qian, Yu Jia, Jiang Xinman, et al. Research progress on biodegradable mulching film materials[J]. Engineering Plastics Application, 2019,47(12): 150-153.

目前,生物降解高分子材料的来源主要有以下两类:(1)天然生物降解高分子材料,来源于自然界,能够自然分解且产物无毒,常见的有淀粉、纤维素、甲壳质等。(2)人工合成生物降解材料,将具有降解性能的酯基结构单元引入脂肪族和芳香族聚酯类材料中,以实现其在自然界中被微生物分解的目的,常见的有聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)、聚羟基脂肪酸酯(PHA)、聚羟基丁酸酯(PHB)和聚(己二酸丁二酯-co-对苯二甲酸丁二酯)(PBAT)等。但并不是所有的生物降解高分子材料都适用于生产农用地膜,鉴于对农用地膜材料力学性能、加工性能、热性能、降解周期和生产成本等综合因素的考虑,笔者主要综述了淀粉、PLA和PBAT基生物降解地膜的研究现状及存在问题,并对生物降解地膜在农业领域的应用前景进行展望。

1 淀粉基生物降解地膜

淀粉虽然来源丰富、价格低廉,但由于分子间存在强的氢键作用而表现出差的热塑性、力学性能和强的吸湿性,因此需要与其它高分子材料共混以改善其加工性能和力学性能^[10-12]。早在1976年,F. H. Otey等^[13]就采用溶液涂膜法制得玉米淀粉/聚乙烯醇(PVAL)/PE共混物薄膜,通过引入PVAL提高淀粉薄膜的拉伸性能。随后,该课题组^[14-15]使用挤出吹塑工艺成功制得淀粉/乙烯-丙烯酸酯(EAA)共混物薄膜,但其力学性能有待提高。P. Halley等^[16]于2001年研发出一种淀粉/脂肪族聚酯共混物地膜,不仅实现淀粉基地膜的吹膜成型,显著改善其强度、耐水性和降解性,还降低了生产成本。G. Scarascia-Mugnozza等^[17]借助田间栽培试验研究了淀粉基地膜在使用过程中发生的力学性能变化和降解行为,发现整个薄膜的机械降解是由于淀粉组分降解引起,且10 d之后薄膜的断裂伸长率下降约300%。N. Khanoonkon等^[18]通过合成一种硬脂酸接枝淀粉(ST-SA)增容剂,有效改善了低密度聚乙烯(PE-LD)/热塑淀粉共混物的吹膜加工性能和界面粘结作用,同时发现质量分数1%的ST-SA能使热塑淀粉颗粒以最小尺寸均匀分散在PE-LD基体中。

国内也有学者围绕淀粉基降解地膜的制备、结构、性能及应用展开研究。例如,Wang Yuzhong等^[19]成功制备了一系列淀粉/PE共混物光降解地膜,并应用于玉米和棉花的种植实验。结果表明,该淀粉基地膜的降解周期为46~64 d,能够基本满足农作物的生长需求。Liu Min等^[20]对淀粉/PCL共混物地膜进行了微生物培养试验及土壤掩埋测试,发现微生物先对淀粉组分进行侵蚀,引起地膜出现空洞和裂缝;同时指出生物降解地膜的降解过程非常复杂,受到土壤温度、酸碱度、酶、微生物作用和组分化学结构的共同影响。

基于上述研究可知,全淀粉降解地膜具有力学性能和耐水性较差的缺点,同时由于降解速率过快,很难真正保护农作物的生长。而综合性能优良的改性淀粉基地膜目前不能实现100%的生物降解,残余的PE等非生物降解成分会对土壤造成污染^[21]。因此,淀粉基地膜未来的研究重点是确保其完全生物降解的前提下,进一步改善力学性能和加工性能,同时合理延长降解周期,以满足农作物的生长需求。

2 PLA基生物降解地膜

PLA具有高的弹性模量、强度,良好的生物相容性和生物降解性,目前广泛应用于生物医药和包装等领域^[22]。近年来,随着PLA生产成本的降低,国内外学者开始探究PLA基生物降解材料在农业领域的应用。J. Muller等^[23]尝试将PLA和淀粉共混挤出制备双层复合地膜,并考察了该复合地膜的阻隔、拉伸和光学性能。结果表明,该复合地膜不仅具有高的延展性和水蒸气阻隔性能,还保持了良好的透明性。Zhang Liang等^[24]对比研究了PE、PLA/PHA、淀粉-聚酯和纤维素纸基地膜在土壤中的力学性能和降解行为,结果发现在土壤风化作用下,淀粉-聚酯和纤维素纸基地膜的力学性能显著下降,甚至发生严重破碎,而PLA/PHA地膜仍具有与PE地膜相近的力学性能。

不过,PLA基地膜普遍存在脆性大、柔性差的问题,因此需对其进行增韧改性^[25]。常用的增韧改性物质包括小分子增塑剂、无机纳米粒子和柔性高分子^[26-30]。例如,N. Herrera等^[27]采用甲壳素纳米晶体(ChNCs)改性PLA薄膜,发现改性后PLA的熔体强度、热稳定性、耐撕裂和击穿强度均有提高,与此同时,ChNCs还具有抗静电作用,能够改善PLA的薄膜开口性。P. J. Jandas等^[29]通过吹塑成膜工艺制备马来酸酐(MAH)增容PLA/PHB生物降解地膜,发现PHB不仅提高PLA的断裂伸长率和冲击韧性,还能将PLA地膜的生物降解周期从60 d左右缩减为25~30 d,从而适用于短期经济作物的培育种植。李新功等^[30]使用PCL增韧PLA,并考察了不同质量配比PLA/PCL共混物薄膜的力学性能、热稳定性以及表面润湿性。结果表明,当PLA/PCL质量比为50/50时,PLA/PCL共混物薄膜的综合性能最佳,尤其是冲击韧性的改善最为明显。

综上所述,将PLA与PHB、PCL等柔性可降解聚酯共混,在提高PLA基地膜韧性的同时,还能确保PLA基地膜在自然条件下完全降解。但是相比于淀粉基生物降解地膜,PLA的降解过程更为复杂,通常情况下PLA先水解生成低分子量的低聚物,然后水解产物再被微生物分解成为CO₂和H₂O^[31]。因此,今后在降低PLA生产成本,提高PLA薄膜韧性的同时,还需要调控PLA基生物降解地膜的降解速率,以满足不同区域、不同生长周期农作物的覆膜栽培需求。

3 PBAT 基生物降解地膜

PBAT 是一种新型可降解芳香族共聚酯,其重复结构单元由对苯二甲酸丁二醇酯刚性链段(BT)和己二酸丁二醇酯柔性链段(BA)组成,因此 PBAT 既具有脂肪族聚酯良好的生物可降解性和柔韧性,又具有芳香族聚酯良好的力学性能和耐热性^[32-33]。更重要的是, PBAT 可采用传统的 PE 薄膜加工设备进行吹膜成型,非常适合生产薄膜类制品,是目前研究最为热门的生物降解地膜材料。T. Kijchavengkul 等^[34]观察了二氧化钛改性 PBAT(白色)和炭黑改性 PBAT(黑色)地膜在番茄试验田的降解行为,发现二氧化钛和炭黑对 PBAT 的光降解行为分别具有促进和抑制的作用。

在此基础上, M. Ngouajio 等^[35]对比了 PE-LD、白色 PBAT 和黑色 PBAT 地膜对番茄生长的影响,发现炭黑改性 PBAT 和 PE-LD 地膜覆盖试验田中番茄的生长情况和最终产量基本相同,而白色 PBAT 地膜由于过早出现降解行为,影响其对土壤的保温和对杂草的抑制效果,最终导致番茄减产。除此之外, T. A. de Oliveira 等^[36]成功制备了 PBAT/甘蔗渣/棕榈蜡地膜,并研究其在土壤中的生物降解行为。结果表明, PBAT 地膜的降解速率随着甘蔗渣含量的增加而加快,与棕榈蜡含量无关。

不过由于 PBAT 自身过于柔韧,制成薄膜制品的刚性、挺度较低,同时价格昂贵,使其在农业领域的应用受限。淀粉和 PLA 具有高的刚性和相对较低的生产成本,两者对于 PBAT 而言都是理想的增强改性材料^[37-39]。A. P. Bilck 等^[37]将质量分数 30% 热塑淀粉改性 PBAT 地膜(BF)和普通 PE 地膜(PF)应用于草莓试验田,对比研究了两种地膜在草莓生长过程中的力学性能变化和降解行为。结果表明, BF 地膜从第 5 周开始出现裂纹并逐渐变脆,到第 8 周 BF 地膜的断裂伸长率下降 12 000%,其单位面积质量也明显降低,归因于 PBAT 地膜发生的光降解、生物降解以及化学交联。尽管如此,两块试验田最终的草莓采摘质量基本相同,证实了该 PBAT 地膜具有与 PE 地膜相同的增产效果。

对于 PLA 增强 PBAT 而言,由于 PBAT 和 PLA 的溶度参数相差较大,若将两者直接共混容易发生相分离,需添加界面增容剂改善两者的界面结合^[40-41]。例如,环氧类化合物 Joncryl ADR 可以借助自身的环氧类官能团分别与 PBAT、PLA 中的羟基、羧基反应生成酯键,增加分子链长度,显著改善 PLA 与 PBAT 的界面相容性,从而提高 PBAT/PLA 共混物薄膜的熔体强度、力学性能和热稳定性^[42]。除此之外,过氧化二异丙苯(DCP),甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),2,2-(1,3-亚苯基)-二噁唑啉(BOZ)和金属酯类催化剂也可用于 PBAT/PLA 共混物的增容改性^[43-46]。

目前,市场上已经出现商业化的 PBAT 基生物降解

地膜, F. Touchaleaume 等^[47]通过葡萄树的栽培试验证实该 PBAT 基地膜有助于葡萄树苗的生长,虽然 5 个月之后 PBAT 基地膜逐渐降解,但 18 个月后收获的葡萄产量与使用传统 PE 地膜栽培葡萄的产量基本相同。虽然 PBAT 基生物降解地膜的综性能足以媲美传统的 PE 地膜,也能实现完全生物降解,但是目前 PBAT 基生物降解地膜的市场价格是 PE 地膜的 3~5 倍,因此还未在农业生产领域获得大规模的推广应用。

4 结语

为解决传统 PE 地膜在自然条件下无法降解而造成的“白色污染”问题,我国在 2019 年颁布实施的《中华人民共和国土壤污染防治法》中明确提出“国家鼓励和支持农业生产者使用生物可降解农用薄膜”。大量研究表明, PBAT 基生物降解地膜具有优异的力学性能、加工性能,以及与 PE 地膜相近的保温增产效果,是目前公认替代 PE 生产农用地膜的最佳生物降解高分子材料。现阶段, PBAT 基生物降解地膜的厚度为 40~50 μm ,而产业化 PE 地膜的厚度仅为 10 μm 左右,如果能够合理降低薄膜厚度,就能明显降低 PBAT 基生物降解地膜的生产成本。不过,薄膜的厚度越薄,对制膜工艺的要求就越苛刻,也对高分子材料的熔体强度和膜泡稳定性提出更高要求,这将是今后 PBAT 基生物降解地膜的研究重点和难点。

参考文献

- [1] Akhtar K, et al. *Agricultural Water Management*, 2019, 211:16–25.
- [2] Zhang X, et al. *Field Crops Research*, 2019, 233:101–113.
- [3] Kasirajan S, et al. *Agronomy for Sustainable Development*, 2012, 32(2):501–529.
- [4] Steinmetz Z, et al. *Science of The Total Environment*, 2016, 550:690–705.
- [5] Abrusci C, et al. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2011, 65(3):451–459.
- [6] Kyrikou I, et al. *Polymer Degradation & Stability*, 2011, 96(12):2 237–2 252.
- [7] Harada J, et al. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 273:33–36.
- [8] Li C, et al. *Applied Soil Ecology*, 2014, 79:59–69.
- [9] Yin M, et al. *Agricultural Water Management*, 2019, 216:127–137.
- [10] Merino D, et al. *Reactive and Functional Polymers*, 2018, 131:445–453.
- [11] Merino D, et al. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019, 27(1):97–105.
- [12] 张蓉,等. *塑料工业*, 2017, 45(12):1–5.
Zhang Rong, et al. *China Plastics Industry*, 2017, 45(12):1–5.
- [13] Otey F H, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1974, 13(1):90–92.
- [14] Otey F H, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1980, 19(4):592–595.

- [15] Otey F H, et al. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1987, 26(8):1 659–1 663.
- [16] Halley P, et al. Starch-Stärke, 2001, 53(8):362–367.
- [17] Scarascia-Mugnozza G, et al. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91:2 801–2 808.
- [18] Khanoonkon N, et al. European Polymer Journal, 2016, 76:266–277.
- [19] Wang Yuzhong, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2004, 12(1):7–10.
- [20] Liu Min, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2010, 18(2):148–154.
- [21] Briassoulis D, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2010, 18:384–400.
- [22] 潘文静,等.应用化工,2017,46(5):977–981.
Pan Wenjing, et al. Applied Chemical Industry, 2017, 46(5):977–981.
- [23] Muller J, et al. European Polymer Journal, 2017, 95:56–70.
- [24] Zhang Liang, et al. Science of the Total Environment, 2018, 635: 1 600–1 608.
- [25] Hamad K, et al. Progress in Polymer Science, 2018, 85:83–127.
- [26] Raisipour-Shirazi A, et al. Iranian Polymer Journal, 2018, 27(10): 785–794.
- [27] Herrera N, et al. Materials & Design, 2016, 92:846–852.
- [28] Rocha D B, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135. doi : 10.1002/app.46660.
- [29] Jandas P J, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(50):17 714–17 724.
- [30] 李新功,等.农业工程学报,2016,32(15):182–186.
- Li Xingong, et al. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32(15):182–186.
- [31] Thompson A A, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2019, 27(3):498–509.
- [32] Venkatesan R, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(1):61–68.
- [33] Ferreira F V, et al. Polymer Engineering and Science, 2019, 59(S2):E7–E15.
- [34] Kijchavengkul T, et al. Chemosphere, 2008, 71(5):942–953.
- [35] Ngouajio M, et al. HortTechnology, 2008, 18(4):605–610.
- [36] de Oliveira T A, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(47).doi:10.1002/app.48240.
- [37] Bilck A P, et al. Polymer Testing, 2010, 29(4):471–476.
- [38] Wang Hao, et al. Polymer Degradation and Stability, 2015, 116: 14–22.
- [39] Gigante V, et al. European Polymer Journal, 2019, 115:125–137.
- [40] Ye A, et al. Materials Letters, 2019, 253:34–37.
- [41] Shankar S, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 120:846–852.
- [42] Li Xin, et al. Polymer Engineering and Science, 2018, 58(10): 1 868–1 878.
- [43] Wang Xin, et al. Composites Part B:Engineering, 2019, 173. doi:10.1016/j.compositesb.2019.107028.
- [44] Gu Ting, et al. Polymer Science, Series A, 2019, 61(3):317–324.
- [45] Muthuraj R, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(24).doi:10.1002/app.45726.
- [46] Dong W, et al. Polymer International, 2013, 62(12):1 783–1 790.
- [47] Touchaleaume F, et al. Chemosphere, 2016, 144:433–439.

科思创为 Signify 提供用于 3D 打印灯具的聚碳酸酯

Signify 正在扩大其荷兰工厂的 3D 打印能力,并计划在美国、印度和印度尼西亚建立新工厂。该公司已经完善了 3D 打印,使其成为一种高度灵活且更具可持续性的灯具制造工艺。

Signify 选择了科思创的聚碳酸酯,因为它的产品可以满足客户的要求,例如高抗冲击性和耐热性,设计自由度,透明性和阻燃性。这些性能帮助 Signify 快速设计灯具并根据客户的实际需求量身定制。尤其重要的是,它是 100% 可回收的,支持循环经济的概念。

“我们是第一家以工业规模生产 3D 打印灯具的照明制造商。这巩固了我们在照明和可持续创新领域的最前沿地位。” Signify 3D 打印风险经理 Coen Liedenbaum 说,“客户能够在几天内(以往需要几个月)将他们的想法付诸实践,从而在打印上消耗更少能源。”该公司宣布,它将为多家大型零售商提供 3D 打印灯具。

“科思创为所有常见的 3D 打印方法提供了广泛的聚合物材料,包括用于这种有应用前景的聚碳酸酯原材料,”增材制造全球负责人 Patrick Rosso 解释说,“通过与 Signify 等

公司合作,我们正在突破现有规模界限,并在价值链上支持各种行业,实现数字大规模生产。”科思创目前正在研究能广泛应用于工业的材料。为此,该公司正在其位于勒沃库森,匹兹堡和上海的工厂升级 3D 打印实验室,并与不同的客户合作开发和测试用于连续增材制造的材料解决方案。

Signify 的投资进一步表明了该公司致力于为客户提供更好的服务,同时减少他们自己的碳足迹的承诺。该公司的 3D 打印灯具是为循环经济而设计的,因为几乎每个组件都可以重复使用或回收。

科思创将循环经济视为关键主题,并为此目的启动了一项长期战略计划。科思创循环经济项目负责人 Rainer Rettig 表示:“我们公司希望与尽可能多的合作伙伴一起实现从一次性经济向循环经济的过渡。”为此,我们今天已经为客户提供量身定制的产品。这个项目就是一个很好的例子。”

“我们的成品灯具的碳足迹比传统建造的金属灯具低 47%,” Coen Liedenbaum 补充说,“它们的重量也更轻,这使我们可以将运输中的碳足迹减少 35%。” Signify 计划在所有现有和新生产站点将节能 LED 灯集成到其照明装置中。

(环球聚氨酯网)