

淀粉类可降解塑料的研究进展

刘军军 何春霞

(南京农业大学,南京 210031)

摘要 综述了国内外淀粉类可降解塑料的分类及成型方法。分析淀粉类可降解塑料的优势和存在的问题,并对其研究趋势作了展望。

关键词 淀粉 降解塑料 分类 成型方法

随着塑料工业技术的迅速发展,当前世界塑料总产量已超过 $1.7 \times 10^8 \text{ t}^{[1]}$ 。据估算,我国仅电视机用泡沫包装材料,每年废弃量就达 1.5 万 t,导致环境污染加剧,引起了人们对废弃物处理问题的关注。泡沫塑料密度小、体积大、集中和运输不方便,而且自身化学性质稳定,具有耐老化、抗腐蚀的特点,因而带来了严重的“白色污染”,焚烧会投入大量资金且产生有毒气体二恶英等。而在自然环境中降解,通常需要 200 ~400 a^[2]。世界许多国家均已立法禁止难降解泡沫塑料产品^[3]。因而国产商品的出口开始受到“绿色贸易壁垒”的困扰,由于我国的包装材料不合格而被拒之门外的占很大一部分。因此具有良好环境相容性的“绿色环保缓冲材料”的研制与应用已成为 21 世纪的必然趋势^[4-5]。

可降解塑料是指在使用和保存期内能够满足应用性能要求,使用后在特定环境条件下,在较短时间内化学结构能够发生明显变化,引起某些性质损失的一类塑料,因此,也被称为环境降解塑料,将是 21 世纪应用极其广泛的一类“功能聚合材料”^[6]。其具有如下特点^[7]:①可进行堆肥回归大自然;②因降解后体积减少,可节省占用填埋场的土地,节约土地资源;③不用焚烧,减少有害气体的排放;④可减少由于随意丢弃伤害野生动物的几率;⑤应用范围广。目前根据引起塑料降解的客观条件或机理,大致可分为:生物降解塑料、光降解塑料、化学降解塑料等。它们之间又可以相互组合成为性能更好的降解塑料。

淀粉是绿色植物光合作用的最终产物,是生物合成的最丰富的可再生资源,具有品种多、价格低廉等特点,并具有挤出膨胀性能^[8]和抗静电作用^[9],可以用作包装运输等领域。由于淀粉易受微生物侵蚀,具有优良的生物降解性能,因此,开发淀粉类可降解塑料不仅为更好地利用丰富的天然资源开辟了一条新的途径,而且还可以解决“白色污染”,为现有的生活环境和未来可持续再生产提供了良好的“沃土”,还能缓解石化能源紧缺的危机。笔者综述了国内外淀粉类可降解塑料的分类及成型方法。分析淀粉类可降解塑料的优势和存在的问题,并对其研究趋势作了展望。

1 淀粉类可降解塑料的分类

1.1 淀粉填充塑料

1973 年,Griffin 首次获得淀粉表面改性填充塑料的专利^[10]。20 世纪 80 年代,一些国家以此专利为背景,研发出

淀粉填充型生物降解塑料,且淀粉质量分数一般为 6% ~15%^[11]。目前填充型淀粉塑料技术成熟,生产工艺简单,且对现有加工设备稍加改进即可生产,国内可降解塑料多为此类型。但天然淀粉分子中含有大量羟基使其分子内和分子间形成极强的氢键,分子极性较大,而合成树脂的极性较小,为疏水性物质。因此必须对天然淀粉以物理、化学改性方法来进行表面处理,以提高其与树脂的相容性、疏水性。

1.2 淀粉共聚型塑料

共聚型光解塑料主要通过共聚反应在高分子主链引入羧基型感光基而赋予其光降解特性,并通过调节羧基型感光基因含量进一步控制光降解活性。通常采用光敏剂单体 CO 或烯酮类(如甲基乙烯酮、甲基丙烯酮)与烯炔类单体共聚,可合成含羧基结构的光降解型聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和尼龙(PA)等。目前已实现工业化的光降解性聚合物有(乙烯/CO)共聚物和(乙烯/乙烯酮)共聚物。K.Suda 等^[12]将木薯淀粉与 PS 进行接枝共聚反应合成接枝共聚物,结果表明,接枝共聚物填充的 PS 薄膜经过室外暴露或紫外线照射后,其物理性能会迅速降低。

1.3 全淀粉塑料

全淀粉型塑料是指以淀粉为主料(含量占 90% 以上),不添加任何石油化工原料的一类产品。淀粉包括天然淀粉和改性淀粉两类。天然淀粉由于分子间存在氢键,溶解度很差,亲水并不易溶于水,直接加热时没有熔融过程,300℃ 以上分解。由于天然淀粉的许多固有性能,如粘度、热稳定性、糊化性能、溶解性等,在应用上受到限制,因此,采取物理、化学和生物化学方法,使原淀粉的结构、物理性质和化学性质发生改变,产生特定的性能和用途。习惯上将经过改性的淀粉统称为变性淀粉。变性淀粉的许多物理特性,如水中溶解度、粘度、膨胀率、流动性、凝沉性及热敏性等,都优于天然淀粉,此外一些新的特性,如吸水性、水不溶性和可塑性等都是原淀粉所不具备的,可用来开发新型产品。

2 淀粉类可降解塑料的成型方法

2.1 挤出成型

20 世纪 80 年代末,淀粉挤出发泡成型用于研究淀粉基

泡沫塑料,以代替聚苯乙烯(PS)用作松散填充物。其中加工条件、淀粉的组成、发泡剂、湿含量等对淀粉在挤出机中的发泡行为都有很大影响。R. Chinnaswamy等^[13]指出几乎所有的最大膨胀都出现在直链含量为50%的淀粉中。J. Y. Cha等^[14]的研究也发现,淀粉基泡沫塑料的性能与发泡时淀粉的湿含量及挤出条件有很大关系。V. D. Miladinov等^[15]用乙酰化淀粉做原料制备泡沫塑料时发现120℃时制品的弹性和吸水性指数均比160℃的较低,压缩强度和单位密度则较大。V. D. Miladinov等^[16]用乙酰化淀粉发泡成型,以乙醇为塑化剂和发泡剂挤出时,制品的单位密度较低,弹性指数较高。B. Sandeep等^[17]将淀粉与PS及聚甲基丙烯酸甲酯共混制备松散填充物。结果发现,除密度外,淀粉作为填充物的性能与商业化的产品相似。

G. M. Ganjyal等^[18]将玉米茎纤维素填充到经乙酰化后具有热塑性质的玉米淀粉中发泡,认为纤维素浓度较低时能显著提高泡沫塑料的物理性能,但当纤维素含量超过10%时,泡沫塑料的发泡倍率开始降低,密度增加。Guan Junjie等^[19]用双螺杆挤出机挤出淀粉和乙酸淀粉共混物,制得具有高发泡倍率、高可压缩性和低吸水性等特性的泡沫塑料。Qi Fang等^[20]发现加入聚乳酸(PLA)明显地提高了规整淀粉(含25%直链淀粉)和蜡质淀粉挤出发泡产品的物理和力学性能。增加PLA聚合物的含量时,泡沫塑料的发泡倍率和弹性指数增加,其密度和可压缩性降低,但对水溶性没有影响。Qi Fang等^[21]利用取代度为1.78的乙酸淀粉和(聚四亚甲基/己二酸/对苯二甲酸酯)共聚物(EBC)挤出得到可生物降解的复合泡沫塑料。利用红外光谱(FIR)分析、差示扫描量热(DSC)分析和扫描电子显微镜(SEM)表征泡沫的化学结构、热性能以及微孔结构。结果表明,低含量的EBC增加了两种聚合物的可混合性,并且该泡沫塑料具有较高的发泡倍率、弹性指数、低密度及低可压缩性。同时,EBC含量的增加能够降低复合泡沫塑料的生物降解性。

2.2 超临界流体挤出成型

超临界流体挤出是一种通过往熔体中注入超临界CO₂以形成微孔结构新的挤出方式,可用于生产淀粉基泡沫塑料。G. M. Glenn等^[22]采用两种方式可以达到上述目的:①通过降低挤出口直径以达到淀粉、CO₂流经挤出口时的压力升高来提高成核率从而提高泡孔的密度;②通过引入冷却装置达到降低熔融温度的要求。研究表明,当挤出口模从3 mm降低到1.5 mm时,泡孔密度增加了4倍。泡孔密度的增加在较大程度上阻止了CO₂逃逸到环境中去,并使发泡倍率提高了160%,当熔体温度从60℃降至40℃时,泡沫的发泡倍率增加了34%。N. Soykeabkaew等^[23]运用超临界熔体挤出法获得了泡孔直径在50~200 nm内的泡沫,泡孔密度为10⁶个/cm³。

超临界熔体挤出淀粉发泡的泡孔大小和发泡倍率主要受发泡过程、原料等参数的影响。超临界CO₂作为发泡剂具有表面张力小、类似液体的溶解度和类似气体的扩散系数、

易在淀粉熔体中迅速溶解等优点。在气体与淀粉熔体间扩散、混合形成均匀体系的过程中,由于螺杆挤出的作用使大气泡逐渐破裂成小气泡,气体与淀粉熔体经不断地混合、对流和扩散,最终形成均相体系。

从加工工艺看,压力、温度和发泡剂浓度也是影响淀粉熔体发泡成型的重要因素。在发泡过程中,较高的饱和压力和较低的环境压力造成了活化能垒低,从而提高了成核率,易于形成高密度泡孔。另外,温度对泡孔密度的影响与气体浓度有关,随着温度升高泡孔密度降低。淀粉熔体在高温下粘度降低,对泡孔长大的阻力减小,因此在较高的温度下泡孔更大,泡孔密度更小。

2.3 烘培成型

淀粉的烘培发泡成型工艺是淀粉与助剂及发泡剂的混合物在烘培模型中加热发泡的成型方法。此方法一般需加入硬脂酸、瓜尔胶等脱模剂,使制品易于脱模。同样,淀粉的组成及加工条件、发泡条件等对淀粉发泡成型也有很大影响。J. W. Lawton等^[24]认为高直链淀粉能够在最短的烘培时间内制得相对较轻的试样。

D. Preechawong等^[25]将淀粉与聚己内酯(PCL)共混物通过模型烘培发泡而制得共混物泡沫塑料。结果表明,PCL的加入增加了泡沫塑料的拉伸强度、断裂伸长率、抗吸水性及生物降解性。D. Preechawong等^[26]研究了淀粉/PLA[聚乙烯醇(PVA)]混合物及相关添加剂的烘培发泡条件,认为相对湿度、保存时间、PLA(PVA)含量及增塑剂的种类和含量对所得的泡沫塑料的湿含量、吸水性、力学性能和酶降解性都有很大的影响。

用纯淀粉生产的发泡产品具有脆性大和力学性能低的特点。J. Shey等^[27]利用烘培法生产纤维增强具有低密度泡沫塑料性能的谷物和块茎淀粉发泡塑料,结果表明,具有和商业用食品容器一样的弯曲性能。N. Soykeabkaew等^[28]认为加入质量分数为5%~10%的黄麻或亚麻纤维素均显著提高了淀粉基泡沫塑料的弯曲强度和弯曲弹性模量,SEM分析表明,淀粉基泡沫塑料的力学性能的大幅度提高主要由于纤维和淀粉的强相互作用。R. L. Shogren等^[29]研究表明,在湿度较高及温度较低时,添加质量分数为5%~10%的纤维便可制备较高强度的泡沫塑料。另外,随着纤维用量增大,烘培时间增加,泡沫塑料的粘度及耐膨胀率增大。

2.4 模压成型

G. M. Glenn等^[30]研究了一种加压/放气模压发泡成型工艺,工艺流程为:在一定条件下将淀粉原料置于铝制模具中加热到230℃,并在3.5 MPa下压缩10 s,然后释放压力,气体溢出使淀粉膨胀并填满模具。结果表明,小麦、玉米和土豆淀粉在含水量分别为17%、17%和14%时所得制品的某些物理及力学性能与商业化食品包装产品类似,外貌与PS相似。他们还研究了一次性在制品表面形成包覆膜的模压发泡成型方法。此工艺是将原料放于两层PVC薄膜之间,然后在160℃条件下模压成型。结果表明,该制品与未

包覆膜的制品相比,具有较高的密度、拉伸强度、断裂伸长率和弯曲强度,制品的耐水性也有很大提高。

总之,挤出发泡研究最早,工艺已经成熟;超临界挤出发泡是目前研究的热点和前沿,可以提高发泡倍率;烘焙发泡与挤出发泡只能生产条状和片状的淀粉泡沫塑料;而模压发泡得到的塑料表面层密度较大,内部则具有较高空隙率,并且可以用来制备形状较为复杂的缓冲泡沫塑料^[30-31]。

3 淀粉类可降解塑料存在的问题

3.1 价格

降解塑料比普通塑料产品的价格高 15% 以上,而其中能完全降解的塑料价格要高出同类塑料制品价格的 4 ~10 倍,推广使用较为困难^[32]。

3.2 降解性能

降解不彻底,仍然会造成环境污染。填充型和共混型塑料的主要成分是合成树脂(淀粉质量分数 <30%),所以不能完全降解,降解的结果导致塑料整体力学性能大幅降低,变成碎片或呈网架式结构,其碎片更加难以收集处理^[33]。例如将其用于农膜,聚烯烃产物残留于土壤中,长期积累会使农作物大量减产。

3.3 使用性能

有些淀粉塑料的力学性能已经基本达到传统塑料的标准,但因淀粉本身具有吸水性,在潮湿环境中,材料回潮吸水易导致其力学性能严重下降,且淀粉含量越高,问题越严重。有些淀粉塑料甚至完全溶于水^[34]。全淀粉塑料在放置过程中发生重结晶,导致制品尺寸稳定性差,且易变硬变脆,发生开裂现象,无法完全满足使用要求^[35],且其质量比 PS 塑料高 1 ~2 倍^[36]。

4 展望

21 世纪是环保的时代,淀粉作为一种比较理想的原材料,在可降解塑料的领域,已经开始引起人们重视。采用纯天然材料淀粉及农作物秸秆制备绿色塑料,是 PS 等塑料的理想替代品^[37]。将来随着工艺的成熟、制品性能的完善和成本价格的降低,完全降解的淀粉类塑料制品将在塑料应用中占有一席之地,能够为减少环境污染和发展农村经济做出应有的贡献。

参考文献

- [1] 俞文灿. 中山大学研究生学刊(自然科学、医学版), 2007, 28(1): 73-75.
- [2] 谭湖伟,等. 长沙铁道学院学报, 1995, 13(1): 95-102.
- [3] Bastioli C, Bellotti V, DelTredici G, et al. Biodegradable foamed plastic materials: US, 5736586[P]. 1998-04-07.
- [4] 张绍华. 中国包装, 2001, 4(1): 51-55.

- [5] 刘德桃,等. 包装工程, 2007, 28(4): 15-18.
- [6] 张欣涛,等. 质量技术监督研究, 2009(2): 9-12.
- [7] 王宁,等. 农产品加工·学刊, 2007(1): 43-46.
- [8] Biby G, et al. Water-resistant degradable foam and method of making the same: US, 6184261[P]. 2001-02-06.
- [9] Bastioli C, et al. Cereal Chem, 1998, 65: 138-143.
- [10] 卢峰,等. 广州化工, 2004, 32(3): 1-4.
- [11] 石雪萍,等. 延安大学学报, 2004, 23(4): 55-58.
- [12] Suda K, et al. Polymer Degradation and Stability, 1999, 62: 323-335.
- [13] Chinnaswamy R, et al. J Food Sci, 1998, 53: 834-836.
- [14] Cha J Y, et al. Ind Crops Prods, 2001, 14: 23-30.
- [15] Miladinov V D, et al. Ind Crops Prods, 2001, 13: 21-28.
- [16] Miladinov V D, et al. Industrial Crops and Products, 2000, 11(1): 51-57.
- [17] Sandeep B, et al. Ind Crops Prods, 1995(4): 71-77.
- [18] Ganjyal G M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93: 2627-2633.
- [19] Junjie G, et al. Biomacromolecules, 2004, 5(6): 2329-2339.
- [20] Qi Fang, et al. Bioresource Technology, 2001, 78(2): 115-122.
- [21] Qi Fang, et al. Industrial Crops and Products, 2001, 13(3): 219-227.
- [22] Glenn G M, et al. Cereals Chem, 1994, 71(6): 587-593.
- [23] Soykeabkaew N, et al. Carbohydrate Polym, 2004, 58(1): 53-63.
- [24] Lawton J W, et al. Cereal Chem, 1999, 76: 682-687.
- [25] Preechawong D, et al. Polymer Testing, 2004, 23(6): 651-657.
- [26] Preechawong D, et al. Carbohydrate Polymers, 2005, 59(3): 329-337.
- [27] Shey J, et al. Industrial Crops and Products, 2006, 24(1): 34-40.
- [28] Soykeabkaew N, et al. Carbohydrate Polymers, 2004, 58(1): 53-63.
- [29] Shogren R L, et al. Polymer, 1998, 39(25): 6649-6655.
- [30] Glenn G M, et al. Ind Crops Prods, 2001, 13(2): 135-143.
- [31] Glenn G M, et al. Ind Crops Prods, 2001, 14(2): 125-134.
- [32] 黄身歧,等. 中国粮油报, 1998, 13(5): 22-27.
- [33] 吴张永,等. 塑料科技, 2003(1): 59-64.
- [34] 陈永平,等. 热带农业科学, 1993(3): 19-24.
- [35] 孙炳新,等. 食品工业科技, 2008, 29(9): 283-285.
- [36] 陶冠霖,等. 塑料包装, 2008, 18(2): 16-21.
- [37] 唐赛珍. 国外塑料, 2008, 26(6): 52-58.

STUDY ON DEGRADABLE STARCH PLASTIC

Liu Junjun, He Chunxia

(Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China)

ABSTRACT The moulding methods and the classification of starch plastic were reviewed. The advantages of starch plastics was analyzed and the exist problem was proposed. Furthermore, the research trend was forecasted.

KEYWORDS starch, degradable plastic, classification, moulding method