

# 淀粉类生物降解泡沫塑料的研究进展

付庆伟, 于九皋\*, 马晓飞

(天津大学理学院化学系, 天津 300072)

摘要: 淀粉类生物降解泡沫塑料是一种重要的环境友好材料, 具有极其良好的发展前景。本文综述了近年来淀粉类生物降解泡沫塑料性能的研究进展。

关键词: 淀粉; 生物降解; 泡沫塑料; 环境友好

## 引言

泡沫塑料是塑料中的一大类, 也是现代塑料工业的重要组成部分。泡沫塑料是聚合物基体和发泡气体的复合材料, 具有密度小、导热率低、隔热、吸音及缓冲等优良性能, 价格低廉, 制造工艺简单, 因而在工业、农业、军事、日用品和办公用品等各方面得到广泛应用。但由于大多泡沫塑料制品如: 聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚氨酯等泡沫塑料难以降解, 在实际应用中带来巨大的环境污染。因此近年来各国都限量使用以上产品, 并且投入大量的人力、物力、财力研究可生物降解的泡沫塑料。

淀粉是一种来源广泛、价格低廉、可以完全生物降解的丰富的可再生资源, 具有良好的发泡性能。淀粉在泡沫塑料中的应用将会在很大程度上减轻目前泡沫塑料工业面临的巨大的环境压力。近年来, 在对淀粉进行广泛改性的基础上, 性能各异的各种淀粉类生物降解泡沫塑料不断涌现; 其中有些淀粉类生物降解泡沫塑料缓冲性能优异, 可与聚苯乙烯泡沫塑料(EPS)相媲美, 如果疏水性能得到进一步提高, 有望在松散填充和缓冲包装材料等领域代替不可降解树脂泡沫塑料产品。

淀粉类生物降解泡沫塑料的性能受各种因素的影响。各种具有生物降解性能的合成树脂和天然聚合物在提高淀粉类生物降解泡沫塑料的物理机械性能方面有重要作用, 在一定程度上拓宽了其应用范围。此外, 淀粉类生物降解泡沫塑料的性能还受到成型方法(如烘焙成型<sup>[1~9]</sup>和挤出成型<sup>[7~10]</sup>等)、发泡剂的种类和含量<sup>[11, 12]</sup>、温度<sup>[13]</sup>和湿含量<sup>[14, 15]</sup>等因素的影响。本文主要综述了淀粉和聚合物的种类以及纳米效应等因素对挤出型的淀粉类生物降解泡沫塑料的各种性能的影响。

## 1 淀粉泡沫塑料

淀粉泡沫塑料是淀粉类生物降解泡沫塑料的一大类, 主要包括天然淀粉泡沫塑料和变性淀粉泡沫塑料。由于未加入其它增强填料, 该类泡沫塑料具有良好的生物降解性能。

### 1.1 天然淀粉泡沫塑料

天然淀粉包括玉米淀粉、土豆淀粉、小麦淀粉、蜡质玉米淀粉、高度支化土豆淀粉<sup>[16]</sup>、木薯淀粉以及西米淀粉<sup>[17]</sup>等, 一般呈粒状, 含有不同比例的直链和支链结构。普通淀粉(包括玉米淀粉、土豆淀粉、小麦淀粉等)中直链结构的淀粉含量一般在22%~28%之间, 蜡质玉米淀粉中不含直链淀粉, 高直链淀粉(从普通淀粉经过分离提纯制备而来或者是通过基因方法培育出的淀粉新品种)中直链淀粉含量至少达到45%, 一般在65%左右, 高者可达80%以上。普通淀粉泡沫塑料大都是开孔结构, 泡孔均匀性差, 较脆; 而高直链淀粉泡沫塑料则形成闭孔结构, 泡孔小而且比较均匀, 压缩强度较普通淀粉泡沫塑料小, 脆

作者简介: 付庆伟(1981-), 男, 硕士研究生, 主要从事高分子纳米复合材料和环境友好材料的研究。

E-mail: tjufqw@tom.com.

\* 通讯联系人。

性明显降低。值得注意的是, 直链淀粉含量为 70% 的高直链淀粉泡沫塑料的堆密度和缓冲性能与 EPS 相近<sup>[18]</sup>, 甚至比 EPS 还要好(见表 1)。

表 1 不同淀粉对淀粉泡沫塑料性能的影响<sup>[18]</sup>  
Table 1 The effects of different starch on the performances of starch foam plastics

| 泡沫塑料       | 堆密度/( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) | 压缩强度/MPa | 弹性指数/% |
|------------|---|----------|--------|
| 玉米淀粉       | 5.26                                    | 0.098    | —      |
| 高直链淀粉(50%) | 7.39                                    | 0.019    | —      |
| 高直链淀粉(70%) | 1.68                                    | 0.013    | 68.3   |
| EPS        | 1.60                                    | 0.058    | 73.8   |

注: 堆密度(bulk density)指松散的淀粉泡沫塑料堆积在一起的单位体积的质量。

## 1.2 变性淀粉泡沫塑料

变性淀粉包括酯化淀粉、醚化淀粉、接枝共聚改性淀粉、酸水解淀粉、交联淀粉和酶转化淀粉<sup>[19-21]</sup>等, 其中酯化淀粉、醚化淀粉和接枝共聚改性淀粉较为常见, 尤其是乙酰化淀粉(SA)。

1.2.1 乙酰化淀粉泡沫塑料 高直链淀粉(70%直链淀粉)经乙酸酐酰化后成为乙酰化淀粉。由于羟基被乙酰基团取代, 淀粉乙酰化后其吸水性显著降低, 尺寸稳定性相应提高。乙酰化淀粉泡沫塑料的吸水性随着其取代度(DS)的增加而变化, 当水做发泡剂时, 随着 DS 从 1.11 增加到 2.23, 乙酰化淀粉泡沫塑料的吸水性能降低<sup>[21]</sup>。尤其值得注意的是, 乙酰化淀粉泡沫塑料具有相当优异的缓冲性能, 其弹性指数高达 96.8%, 甚至高于 EPS; 而其压缩强度较大, 这可能与乙酰基团的刚性有关(见表 2), 但是其作为缓冲包装材料的前景是相当诱人的。

1.2.2 羟丙基醚化高直链淀粉泡沫塑料 羟丙基醚化普通淀粉泡沫塑料的性能和普通淀粉泡沫塑料相似, 而羟丙基醚化高直链淀粉泡沫塑料则形成闭孔结构, 泡孔均一, 堆密度和压缩强度和醚化前相似, 但弹性指数有较大提升(见表 2)。美国国民淀粉公司<sup>[18, 23, 24]</sup>以高直链淀粉和变性淀粉为原料, 已经开发了 Eco-foam 系列的松散填料供应市场。该系列泡沫塑料可以完全生物降解, 且具有较好的性能, 但遗憾的是, 其市场价格较普通的泡沫塑料(EPS)高, 限制了其广泛的应用。

1.2.3 淀粉接枝聚甲基丙烯酸酯泡沫塑料 和其它变性淀粉泡沫塑料一样, 淀粉接枝聚甲基丙烯酸酯泡沫塑料(S-g-PMA)<sup>[25]</sup>拥有和 EPS 相近的缓冲性能, 而堆密度则相对 EPS 较高(见表 2)。不同的是, 淀粉接枝聚甲基丙烯酸酯泡沫塑料在很低的相对湿度下变脆, 浸在水中会收缩, 30min 后又恢复, 这种特性赋予淀粉接枝聚甲基丙烯酸酯泡沫塑料在更广的天气条件下使用的可能性。生物降解测试结果显示, 淀粉接枝聚甲基丙烯酸酯泡沫塑料中的淀粉很快降解, 而聚甲基丙烯酸酯则相对稳定。可见, 淀粉接枝聚甲基丙烯酸酯泡沫塑料有望在缓冲包装材料方面代替 EPS。

表 2 各种变性淀粉泡沫塑料的性能<sup>[25-28]</sup>  
Table 2 Performances of different modified starch foam plastics

| 泡沫塑料           | 堆密度/( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) | 压缩强度/MPa | 弹性指数/% |
|----------------|---|----------|--------|
| SA(1.78)       | —                                       | 1.225    | 96.8   |
| 高直链淀粉(50%)P.O. | 7.82                                    | 0.069    | 66.4   |
| 高直链淀粉(70%)P.O. | 5.15                                    | 0.050    | 73.2   |
| S-g-PMA        | 8.59                                    | 0.070    | 70.2   |

注: (a) 括号内乙酰化淀粉的取代度; (b) 高直链淀粉(50%)P.O. 是羟丙基醚化的高直链淀粉泡沫塑料。

## 2 淀粉类复合泡沫塑料

### 2.1 淀粉/合成树脂复合泡沫塑料

淀粉泡沫塑料吸水性较强, 脆性较大, 性能不能满足工业生产的要求, 迫切需要对其进行增强改性。许多可以生物降解的合成树脂如聚乳酸(PLA)、聚羟基醚酯(PHEE)、醋酸纤维(CA)、聚乙烯醇(PVOH)、聚己内酯(PCL)、羟基丁酸-羟基戊酸共聚酯(PHBV)、对苯二甲酸, 己二酸共聚丁二醇酯(PBAT)、聚酯酰胺(PEA)和聚琥珀酸-丁二醇酯(PBSA)等具有优良的物理机械性能, 与淀粉共混后, 可以有效提高淀粉泡沫

塑料的物理机械性能, 拓展其应用范围。

各种淀粉/合成树脂复合泡沫塑料的物理性能<sup>[27]</sup> 不尽相同, PLA、PHEE 和 PHBV 与普通玉米淀粉共混挤出后显著提高了复合泡沫塑料的膨胀率, 降低了其单位密度( $\leq 33 \text{ kg/m}^3$ ) (unit density, 采用已知密度、直径 0.1mm 的玻璃微珠为替代介质, 来替代泡沫塑料测出泡沫塑料的体积, 相应的泡沫塑料的质量与其体积的比值即为单位密度)<sup>[26]</sup>, 尤其是淀粉/PLA (20%) 复合泡沫塑料达到了商业化淀粉泡沫塑料对其单位密度的要求 ( $20 \text{ kg/m}^3$  左右) (见表 3)。此外, 淀粉种类对淀粉/合成树脂复合泡沫塑料的性能也有相当大的影响 (见表 4)。

此外, 淀粉/超细聚乙烯醇/低聚酰胺复合泡沫塑料作为一种新型的可完全生物降解材料, 单位密度  $\leq 47.0 \text{ kg/m}^3$ 、压缩强度  $\geq 0.018 \text{ MPa}$ , 市场价格和 EPS 相仿, 而且不产生静电, 是替代填充用无形状要求 EPS, 解决白色污染的理想产品, 为此, 中国科学院长春应用化学研究所对其申请了专利<sup>[29]</sup>。

表 3 各种淀粉/合成树脂复合泡沫材料的性能<sup>[27]</sup>

Table 3 Performances of different starch/synthetic resins composite foam plastics

| 淀粉复合泡沫塑料       | 单位密度/( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) | 膨胀率/% | 吸水率/%     | 脆性/(% (50% RH)) |
|----------------|--|-------|-----------|-----------------|
| PLA (5%)       | 47.0                                   | 22.6  | 300 (113) | 34 (14)         |
| PLA (10%)      | 30.9                                   | 29.1  | 320 (127) | 22 (4.3)        |
| PLA (20%)      | 18.8                                   | 43.7  | 220 (28)  | 12 (1.3)        |
| PHEE (5%)      | 34.9                                   | 33.1  | 265 (49)  | 0.7 (0.7)       |
| PHEE (10%)     | 28.2                                   | 38.8  | 230 (14)  | 0.2 (0.3)       |
| PHEE (20%)     | 41.9                                   | 40.7  | 155 (21)  | 0.7 (0.0)       |
| CA (低分子量, 10%) | 49.1                                   | 19.1  | 420 (0)   | 1 (0.0)         |
| CA (高分子量, 10%) | 45.6                                   | 28.0  | —         | 1 (0.3)         |
| PBAT           | 69.4                                   | 10.6  | 555 (64)  | 14 (3.2)        |
| PEA            | 59.6                                   | 15.1  | 895 (7)   | 66 (10.8)       |
| PBSA           | 51.3                                   | 16.0  | 770 (113) | 11 (1.7)        |
| PCL            | 48.2                                   | 16.8  | 420 (42)  | 3 (1.0)         |
| PVOH           | 35.7                                   | 21.0  | 460 (0)   | 29 (1.7)        |
| PHBV(5%)       | 36.8                                   | 33.4  | —         | 5 (0.5)         |
| PHBV(10%)      | 33.2                                   | 38.1  | —         | 3 (0.5)         |
| PHBV (20%)     | 25.5                                   | 62.4  | —         | 53 (3.4)        |

注: 括号内为标准偏差。

表 4 淀粉和合成树脂的类型对淀粉类/合成树脂复合泡沫塑料性能的影响<sup>[27]</sup>

Table 4 The effects of types of starch and synthetic resins on the performances of starch/synthetic resins composite foam plastics

| 淀粉泡沫塑料           | 单位密度/( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) | 膨胀率/% |
|------------------|--|-------|
| 玉米淀粉/PLA (10%)   | 30.9                                   | 29.1  |
| 小麦淀粉/PLA (10%)   | 25.3                                   | 49.8  |
| 土豆淀粉/PLA (10%)   | 23.3                                   | 58.2  |
| 高直链淀粉/PLA (10%)  | 25.2                                   | 39.6  |
| 玉米淀粉/PHEE (10%)  | 28.2                                   | 38.8  |
| 小麦淀粉/PHEE (10%)  | 28.4                                   | 45.0  |
| 土豆淀粉/PHEE (10%)  | 23.9                                   | 54.2  |
| 高直链淀粉/PHEE (10%) | 23.2                                   | 41.3  |

## 2.2 乙酰化淀粉复合泡沫塑料

2.2.1 乙酰化淀粉/合成树脂复合泡沫塑料 乙酰化淀粉和可生物降解的合成树脂共混可以进一步提高淀粉类生物降解泡沫塑料的疏水性和缓冲性能。与淀粉/聚对苯二甲酸己二醇酯 (EBC) 复合泡沫塑料相比, 乙酰化淀粉/EBC 复合泡沫塑料的膨胀率和弹性指数提高了约 10%, 差示扫描量热仪 (DSC) 和傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR) 测试结果<sup>[29]</sup> 显示, 这是乙酰化淀粉与合成树脂有更好的相容性的缘故; 由于乙酰化淀粉分子的刚性, 其压缩强度则较高 (见表 5)。PLA 的吸水性较大, 和不同乙酰化玉米淀粉 (DS = 2.3) 和乙酰化土豆淀粉 (DS = 1.07) 共混后疏水性能改善较大。通过 DSC、FTIR 和 X 射线衍射仪 (XRD) 分析<sup>[30]</sup> 发现, 乙酰化玉米淀粉/PLA 复合泡沫塑料和乙酰化土豆淀粉/PLA 复合泡沫塑料的相容性均较好。

由于 PLA 和乙酰化土豆淀粉(DS = 1.07)吸水性相近, 乙酰化土豆淀粉/PLA 复合泡沫塑料的相容性相对好些。

表 5 EBC 对淀粉类复合泡沫塑料性能的影响<sup>[26,31]</sup>

Table 5 The effects of EBC on the performances of starch-based composite foam plastics

| 复合泡沫塑料           | 单位密度/(kg·m <sup>-3</sup> ) | 膨胀率/% | 压缩强度/MPa | 弹性指数/% |
|------------------|----------------------------|-------|----------|--------|
| 普通玉米淀粉/EBC(10%)  | 69.2                       | 16.1  | 0.37     | 87.4   |
| 蜡质玉米淀粉/EBC(10%)  | 66.3                       | 18.1  | 0.32     | 84.6   |
| SA(1.78)/EBC(5%) | 50                         | 26.9  | 1.42     | 97.3   |

注: 括号内为乙酰化淀粉的取代度。

2.2.2 乙酰化淀粉/天然纤维复合泡沫塑料 目前, 乙酰化淀粉泡沫塑料的高成本是其工业化的主要障碍。考虑到植物纤维, 如木纤维, 燕麦纤维, 玉米棒纤维和玉米秸秆纤维等来源广泛, 价格低廉, 采用这些天然纤维增强乙酰化淀粉泡沫塑料可以大大降低生产成本。植物纤维主要由纤维素、半纤维素和木质素等构成, 一般是亲水性的, 和疏水性的乙酰化淀粉共混时, 相容性不太理想, 需要对其进行处理以提高相容性。

未改性的木纤维含有大量热固性的木质素, 使得其中的纤维素、半纤维素和木质素紧密结合在一起, 以至于挤出机内高温、高压和高剪切力的作用也不能使其软化, 因而乙酰化淀粉/木纤维复合泡沫塑料<sup>[32]</sup>中木纤维和乙酰化淀粉分子间的作用力很弱, 木纤维只起到填充的作用, 相容性差。在发泡过程中, 乙酰化淀粉倾向于单独发泡, 木纤维作为不能发泡的独立相, 对乙酰化淀粉基体泡沫塑料泡孔的生长起阻碍和破坏作用, 导致泡孔塌陷。乙酰化淀粉/燕麦纤维复合泡沫塑料<sup>[33]</sup>和乙酰化淀粉/玉米棒纤维复合泡沫塑料<sup>[33]</sup>的情况类似, 只是程度不同而已。相反, 纤维素和乙酰化淀粉分子间作用力强, 相容性好, 分散均匀, 因而乙酰化淀粉/纤维素复合泡沫塑料<sup>[33]</sup>综合性能更优异。

这也可以从乙酰化淀粉/玉米棒纤维和乙酰化淀粉/纤维素复合泡沫塑料的微观结构(见图 1)<sup>[33]</sup>加以说明。乙酰化淀粉/玉米棒纤维泡沫塑料的泡孔大小明显地不均一, 且收缩的泡孔中含有成团状的玉米棒纤维, 表明有未熔融的玉米棒纤维存在, 玉米棒纤维之间强烈的氢键相互作用阻碍了其在泡沫塑料基体中的均匀分布; 而乙酰化淀粉/纤维素复合泡沫塑料泡孔大小均一, 分布均匀, 呈五边形或六边形, 平均泡孔大小是前者的 1/4, 这表明纤维素与乙酰化淀粉形成强烈的相互作用。此外, 对乙酰化淀粉/木纤维和乙酰化淀粉/燕麦纤维复合泡沫塑料再次用蒸汽膨胀<sup>[34]</sup>, 可以使残留的发泡剂继续膨胀, 泡孔趋向于均一, 泡沫塑料的物理机械性能都有所提高(见表 6)。

玉米秸秆纤维经 NaOH 处理后, 木质素基本被除去, 与乙酰化淀粉之间相容性明显提高, 这可以从乙酰化淀粉/玉米秸秆纤维复合泡沫塑料的微观结构(见图 2)<sup>[35]</sup>看出, 在玉米秸秆纤维含量较低(低于 10%)时, 其分散较为均匀, 相容性很好, 因而相应地物理机械性能也较好(见表 6); 然而, 玉米秸秆含量超过 10%时, 其分散变得不均匀, 导致物理机械性能下降。

表 6 各种纤维增强的乙酰化淀粉泡沫塑料的性能<sup>[32-35]</sup>

Table 6 The performances of starch acetate foam plastics reinforced by different fibers

| 泡沫塑料      | 膨胀率        | 单位密度/(kg·m <sup>-3</sup> ) | 弹性指数/%       |
|-----------|------------|----------------------------|--------------|
| SA/木纤维    | 19.6(24.2) | —                          | 94.58(96.58) |
| SA/燕麦纤维   | 16.3(24.4) | —                          | 93.91(95.91) |
| SA/玉米棒纤维  | 11.0~14.4  | 48~91                      | 90.11~97.99  |
| SA/纤维素    | 11.3~14.0  | 42~59                      | 89.23~98.41  |
| SA/玉米秸秆纤维 | 12.0~16.5  | 55~80                      | —            |

注: 括号内为泡沫塑料再次蒸汽膨胀后的数据。

2.2.3 乙酰化淀粉/有机粘土纳米复合泡沫塑料 近年来, 以有机粘土尤其是改性的蒙脱土(MMT)填充改性的各种纳米塑料由于其优异的物理机械性能而备受关注。把改性的 MMT 以纳米级分散在乙酰化淀粉中, 由于纳米效应将可以进一步提高乙酰化淀粉泡沫塑料的某些性能。目前, 这方面的报道还很少。

已经报道的乙酰化淀粉/MMT 纳米复合泡沫塑料<sup>[28]</sup>是以乙醇为发泡剂, 采用双螺杆挤出机熔融插层

法制备的。其在改性蒙脱土时采用了四种不同的烷基铵盐,其商品名分别为:30B、10A、25A和20A,相应地制备了四种不同的纳米复合泡沫塑料。通过广角X射线衍射仪(WAXD)、扫描电镜(SEM)、DSC和热重分析仪(TG)分析表明,乙酰化淀粉分子已经进入蒙脱土片层之间,形成了插层型的纳米复合泡沫塑料。

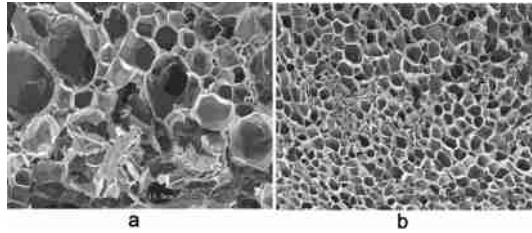


图1 (a)乙酰化淀粉(DS=2)/玉米棒纤维(12.5wt%)泡沫塑料( $\times 35$ )

(b)乙酰化淀粉(DS=2)/纤维素(12.5wt%)泡沫塑料( $\times 35$ )

Figure 1 (a) Starch acetate (DS=2)/corn cob fiber (12.5wt%) composite foam plastics ( $\times 35$ )

(b) Starch acetate (DS=2)/cellulose composite (12.5wt%) foam plastics ( $\times 35$ )

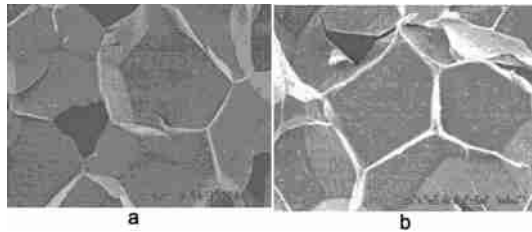


图2 乙酰化淀粉(DS=2)/玉米秸秆纤维复合泡沫塑料

(a)2%(wt)玉米秸秆纤维( $\times 250$ ) (b)6%(wt)玉米秸秆纤维( $\times 250$ )

Figure 2 Starch acetate (DS=2)/corn stalk fiber composite foam plastics

(a)2%(wt) corn stalk fiber ( $\times 250$ ) (b)6%(wt) com stalk fiber ( $\times 250$ )

乙酰化淀粉分子进入蒙脱土片层之间后,其运动受到限制,同时也有效阻碍了氧的渗透,使得乙酰化淀粉/MMT纳米复合泡沫塑料的玻璃化转变温度和分解温度较乙酰化淀粉泡沫塑料都有所提高。由于纳米效应增强了分子间作用力,乙酰化淀粉/MMT纳米复合泡沫塑料的压缩强度较乙酰化淀粉泡沫塑料有较大的降低,而对弹性指数影响甚微。这种效果随着蒙脱土改性剂的不同而变化(见表7)。显然,乙酰化淀粉/MMT纳米复合泡沫塑料的热性能和缓冲性能都得到了较大的提高。

表7 SA(DS=1.78)/MMT纳米复合泡沫塑料的性能<sup>[28]</sup>

Table 7 performances of SA(DS=1.78)/MMT nanocomposite foam plastics

| 泡沫塑料   | 玻璃化转变温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 分解温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 弹性指数/ $\%$ | 压缩强度/ $\text{MPa}$ |
|--------|-----------------------------|--------------------------|------------|--------------------|
| SA     | 138.6                       | 369.6                    | 96.8       | 1.225              |
| SA+30B | 152.5                       | 385.5                    | 97.6       | 0.825              |
| SA+10A | 148.1                       | 386.6                    | 97.4       | 0.877              |
| SA+25A | 144.8                       | 387.4                    | 98.1       | 0.991              |
| SA+20A | 146.9                       | 392.7                    | 96.4       | 1.118              |

### 2.3 醚化淀粉复合泡沫塑料

醚化淀粉与能生物降解的合成树脂共混亦可以扩展淀粉类复合泡沫塑料的应用范围。羟丙基醚化高直链淀粉(HPHS)和对苯二甲酸、己二酸共聚丁二醇酯(PBAT)共混制备 HPHS/PBAT 复合泡沫塑料<sup>[36]</sup>可以进一步提高醚化高直链淀粉泡沫塑料的机械性能和疏水性。然而,HPHS/PBAT 复合泡沫塑料中存在相分离现象,对该泡沫塑料的性能产生不利影响。如果采用马来酸接枝 PBAT(M-g-PBAT)作为增溶剂,可以有效抑制 HPHS/PBAT 复合泡沫塑料的相分离现象。HPHS/M-g-PBAT/PBAT 复合泡沫塑料的膨胀率相当高(49.4),密度与缓冲性能均和 EPS 相当(见表8),是目前综合性能优异的淀粉类生物降解泡沫塑料之一,有望在缓冲包装材料领域取代 EPS。

表 8 各种醚化淀粉泡沫塑料的性能<sup>[36]</sup>  
 Table 8 Performances of different etherified starch foam plastics

| 淀粉泡沫塑料             | 单位密度/(kg·m <sup>-3</sup> ) | 膨胀率        | 弹性指数/%     |
|--------------------|----------------------------|------------|------------|
| HPHS               | 30.2(±0.8)                 | 39.7(±1.1) | 69.8(±2.1) |
| HPHS/PBAT          | 24.2(±0.4)                 | 46.7(±0.9) | 84.2(±1.1) |
| HPHS/M-g-PBAT/PBAT | 21.2(±0.3)                 | 49.4(±0.5) | 94.9(±0.4) |

注: 括号内为标准偏差。

### 3 结束语

近年来, 淀粉类生物降解泡沫塑料以其无与伦比的完全可生物降解性能而备受关注。目前, 国内外市场上不能降解的泡沫塑料和能部分降解的泡沫塑料仍然占据很大的比例; 能够完全生物降解的淀粉类生物降解泡沫塑料由于综合性能(包括发泡倍率、回弹性、耐水性等)和 EPS 还存在一定差距, 且市场价格较高, 因而没有得以普及。有关商业化的淀粉类生物降解泡沫塑料鲜有报道。

随着“绿色化学”时代的到来, 各种性能优异的淀粉类生物降解泡沫塑料不断涌现; 同时, 由于加工方法<sup>[37~40]</sup>, 和表征技术<sup>[41~43]</sup> 不断得到拓展, 人们对其结构和性能之间关系的认识也不断得到深化, 这为淀粉类生物降解泡沫塑料的发展奠定了坚实的基础。据估计, 10%EPS 泡沫塑料已经被淀粉类生物降解泡沫塑料取代, 随着其综合性能的进一步提高, 淀粉类生物降解泡沫塑料将会在仪器仪表、家用电器、工艺品、易损建材、食品包装材料、农产品包装材料等更广的领域内取代 EPS 等不可降解泡沫塑料。

### 参考文献:

- [1] Shogren R L, Lawton J W, Tiefenbacher K F. *Ind Cro Prod*, 2002, 16 (1): 69~79
- [2] Soykeabkaew N, Supaphol P, Rujiravanit R. *Carb Polym*, 2004, 58 (1): 53~63
- [3] Preechawong D, Peesan M, Rujiravanit R, et al. *Macro Symp*, 2004, 216: 217~227.
- [4] Preechawong D, Peesan M, Supaphol P, et al. *Polym Tes*, 2004, 23 (6): 651~657.
- [5] Lawton J W, Shogren R L, Tiefenbacher K F. *Ind Cro Prod*, 2004, 19 (1): 41~48.
- [6] Preechawong D, Peesan M, Supaphol P, et al. *Carb Polym*, 2005, 59 (3): 329~337.
- [7] Alavi S H, Rizvi S S H, Hamiott P. *Food Res Inter*, 2003, 36(4): 309~319.
- [8] Alavi S H, Rizvi S S H, Hamiott P. *Food Res Inter*, 2003, 36(4): 321~330
- [9] Guan J J, Hanna M A. *Biomacromolecules* 2004, 5 (6): 2329~2339.
- [10] NAT STARCH &CHEM INVESTMENT HOLDING COR. US, 6627752~B1, Sep 30 2003.
- [11] Zhou J H, Hanna M A. *Starch-Starke*, 2004, 56 (10): 484~494
- [12] Lui W B, Peng J C. *J Food Eng*, 2005, 70 (2): 171~182.
- [13] Miladinov V D, Hanna M A. *Ind Cro Prod*, 2001, 13 (1): 21~28
- [14] Cha J Y, Chung D S, Seib P A, et al. *Ind Cro Prod*, 2001, 14 (1): 23~30
- [15] NAT STARCH &CHEM INVESTMENT, US, 5849233-A, Dec 15 1998
- [16] Lawton J W, Shogren R L, Tiefenbacher K F. *Cere Chem*, 1999, 76 (5): 682~687.
- [17] Lui W B, Peng J C. *J Cellu Plas*, 2003, 39 (6): 439~450.
- [18] NAT STARCH &CHEM CORP. US, 4863655-A, Sep 5, 1989
- [19] NAT STARCH &CHEM INVESTMENT HOLDING COR, US, 5863342-A, Feb 26, 1999.
- [20] NAT STARCH &CHEM INVESTMENT HOLDING COR, US, 5656682-A, Feb 12, 1997.
- [21] NAT STARCH &CHEM INVESTMENT HOLDING COR, US, 5587412-A, Dec 24, 1996.
- [22] Xu Y X, Dzenis Y, Hanna M A. *Ind Cro Prod*, 2005, 21 (3): 361~368 .
- [23] NAT STARCH &CHEM INVESTMENT HOLDING COR, US, 6107371-A, Aug 22, 2000
- [24] NAT STARCH &CHEM CORP. US, 5043196-A, Aug 27 1991
- [25] Chen L, Gordon S H, Iman S H. *Biomacromolecules*, 2004, 5(1): 238~244.
- [26] Xu Y X, Hanna M A. *Carb Polym*, 2005, 59 (4): 521~529.
- [27] Willett J L, Shogren R L. *Polymer*, 2002, 43 (22): 5935~5947.
- [28] Xu Y X, Zhou J H, Hanna M A. *Cere Chem*, 2005, 82 (1): 105~110.
- [29] 中国科学院长春应用化学研究所. CN, 200310110045.6, Nov 10, 2004.

- [30] Guan J, Hanna M A. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44 (9): 3106~3115.
- [31] Fang Q, Hanna M A. *Biore Tech*, 2001, 78 (2): 115~122.
- [32] Guan J, Fang Q, Hanna M A. *Cere Chem*, 2004, 81 (2): 199~206.
- [33] Guan J J, Hanna M A. *Ind Cro Prod*, 2004, 19 (3): 255~269.
- [34] Guan J, Fang Q, Hanna M A. *Trans ASAE*, 2004, 47 (1): 205~212.
- [35] Chen L, Gordon S H, Iman S H. *Biomacromolecules*, 2004, 5 (1): 238~244.
- [36] Nabar Y, Raquez J M, Dubois P, et al. *Biomacromolecules*, 2005, 6(2): 807~817.
- [37] Glenn G M, Hsu J. *Ind Cro Prod*, 1997, 7(1): 37~44.
- [38] Glenn G M, Orts W J. *Ind Cro Prod*, 2001, 13 (2): 135~143.
- [39] Sjoqvist M, Gatenholm P. *J Polym Environ*, 2005, 13 (1): 29~37.
- [40] Kiatkamjornwong S, Suruchanajirasakul P, Taskorn P. *Plas Rub Compo*, 2004, 30 (7): 318~327.
- [41] Liu Z, Chuah C S L, Scanlon M G. *Actamaterialia*, 2003, 51(2): 365~371.
- [42] Wang L J, Ganjal G M, Jones D D, et al. *Advan Polym Tech*, 2005, 24 (1): 29~45.
- [43] Trater A M, Alavi S, Rizvi S S H. *Food Res Inter*, 2005, 38(6): 709~719.

## Progress in Starch-based Biodegradable Foam Plastics

FU Qing-wei, YU Jiu-gao, MA Xiao-fei

(*Chemistry Department, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

**Abstract:** Starch-based biodegradable foam plastics are a kind of environmental friendly material with promising developmental potential. In this paper, progress in the performances of starch-based biodegradable foam plastics was reviewed.

**Key words:** Starch; Biodegradable; Foam plastics; Environmental friendly

### 欢迎订阅《高分子通报》

《高分子通报》是由中国化学会主办、国内外公开发行的科技刊物(核心期刊),它以专论、综述、研究简报为主,报道高分子科学领域中概念、理论、技术、科研的新发展、新动向,并介绍国内外学校、研究所与工业部门的研究与开发情况,以及新书、杂志、学术会议动态等。为读者提供丰富的参考和借鉴资料,以期促进知识更新。

《高分子通报》主要设有“专论”、“综述”、“展望”、“研究简报”、“知识介绍”、“经验交流”、“高分与工业”、“教学”、“讲座”、“会议专栏”(主要以各类会议论文国主)、“机构与单位介绍”、“信息动态”等栏目。

《高分子通报》读者对象具有专科以上水平的与高分子有关的科研、教学、技术工作者和大学生、研究生。

《高分子通报》为大16开本,64页,月刊,月中出版。每期16元,全年定价192元。邮局发行代号:80-294。

本刊具有很强的学术性、实用性,欢迎广大读者到各地邮局订阅,漏订读者可到编辑部补订。

编辑部地址:北京2709信息《高分子通报》编辑部(邮编 100080)

编辑部电话、传真:010-62588926

编辑部 E-mail: gftb@iccas.ac.cn

《高分子通报》编辑部