

淀粉基生物降解聚合物

何光波 黄世强

(湖北大学化学系, 武汉, 430062)

提要 本文阐述了生物降解聚合物的降解机理、淀粉基生物降解聚合物的制造、淀粉基生物降解型和完全生物降解型聚合物的研究现状和发展趋势。

关键词 淀粉基聚合物, 共混, 共聚, 生物降解

1 前言

聚合物工业的蓬勃发展也导致了环境污染的加剧, 引起了人们对聚合物废料处理问题的关注。生物降解型聚合物作为一种可自然降解材料, 在环境保护方面起到了独特的作用, 其研究和开发也得到了迅速的发展。目前, 已研究的生物降解聚合物主要分为天然高分子、微生物合成高分子和人工合成高分子 3 大类。淀粉是一类可生物降解的天然高分子, 与其他生物降解聚合物相比, 淀粉具有原料来源广泛、价格低廉、易生物降解的优点, 在生物降解材料领域具有重要的地位。目前已研制了各种以淀粉为基料的生物降解聚合物, 一些产品已实现了商品化。本文拟对淀粉基聚合物的降解机理、产品的研究和开发动向、存在的问题及发展前景作一综合阐述。

2 生物降解聚合物的降解机理^[1~3]

聚合物的生物降解是指在生物作用下, 聚合物发生降解、同化的过程。起生物降解作用的微生物主要包括真菌、细菌等。生物降解主要取决于聚合物分子的大小和结构、微生物的种类以及环境因素。对聚合物而言, 一般可生物降解的化学结构顺序为: 脂肪族脂键、肽键 > 氨基甲酸酯 > 脂肪族醚键 > 亚甲基。另外, 分子量大、分子结构排列规整、疏水性大的聚合物, 不利于微生物的侵袭与生长, 也不利于生物降解。

聚合物的降解机理并不十分清楚, 一般认为生物降解并非单一机理, 是复杂的生物物理、生物化学作用, 同时伴有其他的物理化学作用如水解、氧化等, 生物作用与物理化学作用相互促进, 具有协同效应。

淀粉是一种天然可生物降解聚合物, 在微生物作用下分解为葡萄糖, 最后代谢为 H_2O 和 CO_2 。淀粉基聚合物的降解可分为两个过程:

(1) 淀粉被真菌、细菌等微生物侵袭, 逐渐消失, 在聚合物中形成多孔破坏结构, 增大了聚合物的表面积;

(2) 聚合物发生自氧化作用, 形成过氧化物, 使分子链断裂成低分子量碎片, 达到被微生物代谢的程度。

淀粉受微生物的侵袭符合渗透理论。由此根据渗透理论, 可计算淀粉与 PE 共混聚合物中淀粉的临界渗透浓度为 40(wt)%。在临界浓度以上, 微生物很易渗入聚合物中, 使淀粉迅速降解, 并形成连续的生物降解相, 留下破碎的聚合物相, 从而加快了聚合物的降解速度。



何光波 男, 1965 年 10 月出生。1988 年毕业于国防科技大学应用化学专业, 同年考入成都科技大学高分子研究所读研究生。1991 年获工学硕士学位。现为湖北大学化学系讲师。主要从事高分子领域的教学和科研工作。研究方向为聚合物结构与性能、生物降解聚合物、有机硅高分子等领域。

3 淀粉基聚合物的制造

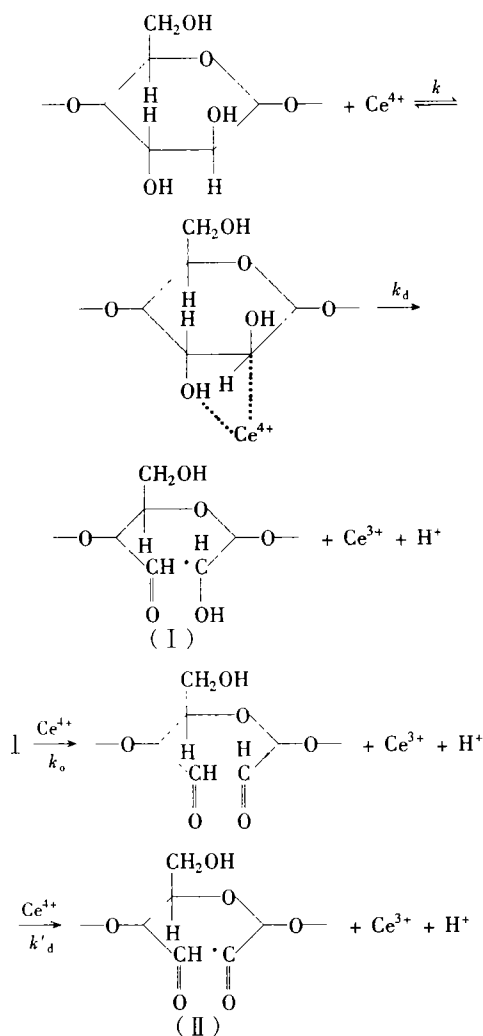
淀粉是亲水性高分子,不具有一般聚合物的加工性能和力学性能,因而淀粉作为材料使用,须与其他聚合物或单体一起改性。淀粉基聚合物的制造主要通过物理共混和化学共聚来实现。

3.1 物理共混

淀粉与聚合物通过物理共混,加工成淀粉基聚合物材料及其制品,具有实用、廉价、方便的特点。亲水性淀粉与疏水性聚合物共混,须解决淀粉与聚合物间的相容技术的问题。在共混物中加入适量的相容剂,可明显改善聚合物界面相互作用,提高相容性,改善制品的力学性能和生物降解性。如淀粉与聚乙烯共混,可加入乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)^[4]、苯乙烯-丙烯腈共聚物胶乳、淀粉接枝物(如淀粉-*g*-丙烯酸酯)^[5]等相容剂。苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)作为淀粉与聚乙烯共混的相容剂,也是一种助氧化剂,可明显提高共混物的降解速度^[6]。淀粉通过改性,可改进其疏水性,从而改善与聚合物的相容性。如改性淀粉-乙酸乙烯酯共聚物与 LDPE 共混挤出、以环氧改性的二甲基硅氧烷处理淀粉、再与 LDPE 共混^[7,8]、表面处理淀粉与聚氯乙烯共混^[9],均得到了力学性能良好的淀粉基生物降解材料。另外,聚合物的加工工艺,如共混方式、共混速率等因素对制品的力学性能也有一定的影响。

3.2 化学共聚

淀粉与其他单体通过化学共聚,能有效地改善淀粉的加工性能和力学性能。淀粉的化学反应主要有自由基共聚、离子共聚和官能团的反应。自由基共聚是淀粉共聚的主要形式,常用铈(IV)盐^[10,11]、锰(III)盐^[12]等作引发剂。铈离子是目前最有效的引发剂,其引发机理为铈离子先与淀粉络合,然后氧化分解为自由基,生成的自由基可被氧化为醛,最后氧化为羰基自由基^[13]:



式中 k ——可逆反应平衡常数;

k_d, k_o, k'_d ——分别为各步反应的速率常数。

引发生成的两种自由基均能引发单体共聚,形成以淀粉为骨架、第二单体为支链的接枝共聚物。除引发剂引发共聚外,淀粉在辐照作用下也能产生自由基进行接枝共聚^[14]。淀粉受机械力处理如塑炼、粉碎等可导致淀粉长链断裂而生成大自由基,与单体共聚可生成淀粉嵌段共聚物^[15,16]。与淀粉共聚的单体常用丙烯酸酯类、乙酸乙烯酯、丙烯酰胺等,共聚物既改善了淀粉的力学性能和加工性能,又具有较好的生物降解性。淀粉结构单元上含多个羟基基团,可通过官能团反应进行改性。典型的反应是淀粉的乙酰化作用^[17],淀粉含有的羟基与

乙酸酐作用,部分羟基转化为酯基。将乙酰化淀粉在甲醇钠的甲醇溶液中进行酯转移反应,根据反应时间不同,得到乙酰化度不同的淀粉,由此控制淀粉的疏水性和生物降解性。

4 研究与开发进展

淀粉基聚合物作为最早研究的生物降解材料,已开发了大量不同类型的品种,一些产品已实现了商品化生产。目前,关于淀粉基生物降解聚合物的研究开发报道、专利文献比较多。本文将综合介绍几种重要的淀粉基聚合物的研究、开发进展。

4.1 生物崩解性聚合物

淀粉与聚烯烃(PE、PP等)的共混物中,聚烯烃部分很难短时间完全生物降解,降解产物中含有机碎片或粉末,这种聚合物称为生物崩解性聚合物。目前通过淀粉改性或加入相容剂的方法,在高速涡轮混合机中制得淀粉含量达40(wt)%以上的共混物,加工成薄膜或片材制品,在淀粉酶的作用下迅速降解。如淀粉/LDPE共混生产的农膜,当淀粉含量为40%时,农膜在28天发生龟裂,60天崩解成粉末,通过田间试验,具有明显的增产效果^[18]。

在淀粉聚合物中加入光敏引发剂、助氧化剂,制得的光、热生物双降解薄膜可加速聚烯烃的降解^[19,20]。双降解薄膜的产品质量接近聚烯烃的标准,并根据配方不同,在不同时间内完成降解,达到可控降解的水平。

4.2 完全生物降解性聚合物

高淀粉含量聚合物是以淀粉含量为主,将淀粉经过物理化学改性,然后加工而成的可完全生物降解聚合物。美国 Warner Lambert 公司生产的“Noven”生物降解材料^[21],以糊化淀粉为主要原料,以水为增塑剂加工而成,淀粉含量可达90%以上,在需氧和厌氧的情况下均可生物降解,并且有较好的力学性能,其强度可达聚苯乙烯同类水平。日本玉米公司和密歇根生产技术研究联合开发出一种高淀粉含量材料^[22]。这种材料以玉米淀粉为主要原料,经特

殊化学与物理方法处理制成。与传统制造方法相比,这种材料具有耐水性强的优点,而在土壤或堆肥仓中28天可完全降解为CO₂和水。

淀粉与合成生物降解聚合物的共混物,具有完全生物降解性能。与淀粉共混的合成生物降解材料主要为聚乙烯醇(PVA)、聚羟基丁酸酯(PHB)、聚羟基戊酸酯(PHV)、PHB-PHV共聚物、聚己内酯(PCL)等等。淀粉与PVA共混^[23,24],淀粉无需改性,可直接与PVA共混挤出或共混流延成膜,所制得的薄膜具有较好的拉伸强度($\sigma > 10\text{MPa}$)和延伸率($\epsilon > 100\%$),作为农膜使用,具有和聚乙烯相同的优点。在共混物中加入醛类,或以乙烯-乙酸乙烯酯代替PVA,可改善制品的耐水性。通过改变配方,可调整制品的降解时间。淀粉或化学改性淀粉与PHB、PCL、PHB-PHV共聚物共混^[25,26],与单独的合成聚合物相比,共混物具有较快的降解速度和较好的力学性能。淀粉不发生热变性、溶出物少,目前,正在开发改性淀粉与PCL等组成的耐水性优良的生物降解聚合物。

通过淀粉羟基官能团反应,将淀粉改性为一定疏水性淀粉,制得了透明生物降解膜,用于农用塑料和包装材料等领域^[27,28]。

5 问题与前景

目前,生物降解聚合物的开发与应用存在的主要问题,一是产品价格过高,天然可降解聚合物的售价高达10美元/磅,过高的价格降低了生物降解材料的竞争性;二是产品性能和用途的限制。聚合物的降解性必然损害产品的耐久性,也会在一定程度上降低其力学性能,从而限制了生物降解聚合物的应用范围;三是一些生物崩解性聚合物作为农膜使用,不完全降解产生的粉末可能影响土壤对农作物的生长。

尽管如此,随着环保意识的增强和环保法规的完善,生物降解聚合物市场仍将迅速增长,尤其在塑料薄膜、包装材料、医用材料等领域的应用。考虑到原料资源的开发和生物降解性能,天然降解聚合物较合成降解聚合物具有更

大的发展潜力。据美国商业信息公司的报告预测,美国降解聚合物总销量到 2002 年将以 12.3% 的年增长率增长,而合成降解性聚合物年增长率仅为 2.5%,天然聚合物则为 30.2%。由此可见,淀粉基生物降解聚合物作为天然降解塑料,开发前景广阔。今后的开发课题主要是改善淀粉的物理化学性能,改进加工工艺,降低生产成本,开发生物降解的可控技术等等。

6 参考文献

- 1 Albertsson A C, et al. J Appl Polym Sci, 1980, 25: 1655
- 2 Peanasky J S, et al. J Polym Sci, Part B, 1991, 29: 565
- 3 任东. 塑料工业, 1994, 2: 65
- 4 Jaasberg, Brian, et al. J Polym Mater, 1992, 19(2): 153
- 5 于九皋等. 现代塑料加工应用, 1994, 2: 23
- 6 Albertsson A C, et al. J Appl Polym Sci, 1994, 51: 1097
- 7 Nakajima, Toru, et al. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 04202567
- 8 Nakajima, Toru, et al. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 04202566
- 9 Nien, Ming, et al. Neth Appl NL 9200101
- 10 Damodar R Datil, et al. J Appl Polym Sci, 1993, 47(12): 1765
- 11 由英才等. 高分子材料科学与工程, 1994, 1: 33
- 12 潘松汉. 高分子材料科学与工程, 1991, 4: 16
- 13 Mingzhu Liu, et al. J Polym Sci, Part A, 1993, 31: 3181
- 14 赵新等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1986, 4(3): 45
- 15 Whistler R L, et al. J Polym Sci, 1962, 62: 5123
- 16 Fanta G F, et al. Polym Sci Technol, 1973, 2: 275
- 17 Shohreh Parandoosh, et al. J Appl Polym Sci, 1993, 48(5): 787
- 18 刘永禄等. 现代塑料加工应用, 1994, 6: 23
- 19 Klemchek P P. Modern Plastics, 1989, 66(8): 48
- 20 Johnson Kenneth E, et al. Appl Environ Microbiol, 1993, 59(4): 1155
- 21 Plastics World, 1990, 48(12): 20
- 22 New Technology Japan, 1994, 1: 34
- 23 Stenhouse, Peter J, et al. Polym Prepr, 1992, 33(2): 532
- 24 胡靖等. 现代塑料加工应用, 1994, 2: 1
- 25 Tanna S T, et al. Polym Mater Sci Eng, 1992, 67: 294
- 26 Koenig M F, et al. Polym Mater Sci Eng, 1992, 67: 290
- 27 Elion, Glenn. US 5205863
- 28 Meier Peter. DE 4139468

The Starch – based Biodegradable Polymer

He Guangbo, Huang Shiqiang

(Department of Chemistry, Hubei University, Wuhan 430062)

Summary This paper reviews the biodegradation mechanism of the biodegradable polymer, the preparation of the starch – based biodegradable polymer, the studies and development trend of the bio – disintegrable and biodegradable polymer.

Key words Strach – based polymer, Blend, Copolymerization, Biodegradation