

淀粉/聚酯体系生物可降解材料

马晓飞, 于九皋*

(天津大学理学院, 天津 300072)

摘要: 主要从淀粉/聚酯共混、聚酯-淀粉-聚酯复合层、交联及生物降解性方面综述了近年来淀粉/聚酯体系的生物可降解材料的研究进展。

关键词: 淀粉; 聚酯; 复合层; 生物降解

聚合物材料是上个世纪发展最为迅速的材料, 但是大多数聚合物都是来源于石油这种不可更新能源。面对全球能源危机和持续增长的环境污染, 生产新型可生物降解聚合物的要求越来越迫切。来源于农业资源的天然聚合物具有原料可更新, 产品可生物降解、无污染等特点, 近十年来成为众多学者的研究对象。

淀粉产量丰富、价格便宜、易生物降解, 通常以颗粒形式存在于玉米、小麦、大米和土豆等大量植物中^[1]。直链淀粉和支链淀粉是淀粉颗粒的两种主要组分, 直链淀粉相当于一个链状分子, 其中包含有数百个 α -1, 4 连接的 D-吡喃葡萄糖单元; 支链淀粉是一种高度支化的分子, 由短链多糖(10~50 残基)通过 1~6 支化点(5%~6% 的总链段)连接到一起, 是一种树形结构^[2, 3]。淀粉中两种组分比例对淀粉的性能有很大影响, 直链淀粉含量增加, 颗粒结晶度下降。有实验证明在淀粉颗粒内部^[4, 5], 直链淀粉多数不参与形成有序结构, 而是形成部分无定型区域。

淀粉是多羟基聚合物, 每个葡萄糖结构单元中的 2, 3, 6 位碳上含有羟基, 形成了大量的分子内、分子间氢键, 需要加入增塑剂(如, 水和多元醇)降低淀粉分子间作用力以提高加工性能。实际上, 纯热塑性淀粉(不含合成聚合物)可以用传统方法加工成塑料, 但是纯淀粉塑料的强亲水性使其对湿度十分敏感——低湿度环境中, 增塑剂会从产品中扩散出来, 使产品变脆; 高湿度环境时, 水会扩散进入产品, 改变产品形状、降低力学性能。另外, 弹性低和回缩性高也是淀粉的弱点。

具有良好实用性能的新型可生物降解合成聚合物是解决环境问题的一种方法。聚合物的生物降解是指在微生物活性(有酶参与)的作用下, 酶进入聚合物的活性位置并渗透到聚合物的作用点后, 使聚合物水解, 大分子骨架断裂成小的链段, 最终成为小分子稳定产物。水解基团就是聚合物的活性位置, 所以可生物降解合成聚合物通常含有可水解官能团(如, 酯键、脲键、酰胺键、醚键)。一些疏水性脂肪族聚酯(如, 聚己内酯、聚乳酸等)具有良好的耐水性、力学性能和加工稳定性^[6], 可以通过水解而降解, 在土壤中可生物降解, 但是生产成本远远高于传统塑料(如, 聚乙烯、聚苯乙烯等)。

廉价的淀粉和性能优良的可生物降解聚酯复合体系成为解决性能和成本这对矛盾的方法。用于淀粉共混体系的聚酯主要有聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)、聚羟基烷基聚酯(PHA)、聚丁二酸和己二酸共聚丁二醇酯(PBSA)、聚酯酰胺(PEA)、聚羟基酯醚(PHEE)等等。热塑性淀粉/聚己内酯体系

作者简介: 马晓飞(1975—), 男, 博士生, 主要从事淀粉基生物降解材料的研究;

* 通讯联系人。

已经有商品化产品——Novamont 公司 Mater-Bi 的 Z 类型产品^[7],用于膜和薄片,堆肥条件下降解时间为 20~45 天,但是该产品只能部分适于薄膜、注模物件和泡沫的生产。亲水性的淀粉和疏水性聚酯是不相容的,简单共混体系的耐水性和力学性能改善并不令人满意,加入亲水亲油两性增容剂,利用淀粉改性、聚酯改性、聚酯-淀粉-聚酯复合层、以及交联等方法可以赋予淀粉/聚酯体系更广泛的应用范围。

1 淀粉/聚酯物理共混

1.1 聚(ϵ -己内酯)

目前研究较多的是聚(ϵ -己内酯)(PCL),它是 ϵ -己内酯开环聚合得到的线性聚合物。结构式



为 $[-C(CH_2)_5O-]_n$ 。PCL 的 T_g 为 -60°C 、熔点 60°C 左右^[8],与其它可生物降解聚合物相比价格较低。

淀粉/聚己内酯共混体系通常以甘油、水为塑化剂,用挤出注塑来制备。PCL 的加入使淀粉性能有明显提高。当淀粉基质处于玻璃态时,加入 PCL 降低材料杨氏模量,但是可提高冲击强度;当淀粉基质处于橡胶态时,加入 PCL 提高杨氏模量(淀粉基质所处状态与淀粉塑化程度有关)。即使 PCL 的加入量很低(10%)时,无论淀粉基质处于何种状态,体系尺寸稳定性和材料耐水性都有明显改善。样品的热力学性能显示淀粉和 PCL 不相容,存在相分离。DSC 和 DMAT 实验结果都说明^[9],PCL 含量不同的共混体系与纯 PCL 有非常接近的玻璃化转变温度,这是相分离的典型表现。

为解决淀粉与聚己内酯共混体系的相分离,简单的方法是加入含亲水亲油两性基团的增容剂,利用增容剂的疏水部分与 PCL 相的相容,亲水部分与淀粉相的相容,来改良界面性能。近几年来对淀粉/PCL 体系的增容剂研究有很多,如:酸酐改性 PCL^[10,11]、二异腈酸酯改性 PCL 制备遥爪聚合物^[12]、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)改性 PCL^[13]、阴离子开环聚合己内酯接枝淀粉^[14]、PCL 接枝右旋糖苷骨架^[6]等方法,这些增容剂通常是接枝聚合物。适当接枝结构的接枝物(通常是接枝度和接枝长度较高)适量地加入 PCL/淀粉体系后,模量、强度降低,伸长率和韧性提高明显,根据应用要求调节接枝结构可以得到不同性能的共混体系。这些性能变化与 PCL 结晶度以及 PCL 基质和淀粉分散相之间的界面结合力都有很大关系^[15]。

Kim 等^[16]研究了合成聚丙烯酸(PAA)接枝 PCL 的接枝链长度和接枝度对增容淀粉/PCL 共混体系的力学性能影响。适当的接枝度是必要的,接枝度过低,接枝 PCL 和 PCL 基质之间的作用不足以稳定 PCL 基质和 PAA-g-PCL 界面;过高的接枝度又降低了聚丙烯酸与淀粉之间的相互作用。10.8%的接枝度对淀粉/PCL 增容效果最好,在此接枝度下共混体系的杨氏模量和强度随接枝链长度增加而升高。PCL 接枝链较短的共混体系有较高的断裂伸长率和较好的拉伸韧性。文章将其归因于 PAA-g-PCL 的 PCL 链自结晶行为,过长的 PCL 接枝链和 PCL 基质在各自的相分离区结晶,此时增容效果很差;短枝链 PCL 与 PCL 基质处于无定型态,而不是共结晶态,形成偶极-偶极相互作用,增容效果较好。

水对淀粉-g-PCL 的制备有影响。以辛酸亚锡为催化剂,将 ϵ -己内酯开环聚合到淀粉骨架上,不同比例的淀粉/己内酯(CL)/水可以得到不同接枝结构的淀粉-g-PCL。研究^[17]发现淀粉/CL 不变时,原始水含量的提高只能增加 PCL 接枝度,补加水分可以增加 PCL 的接枝长度;另一方面,当淀粉/水不变时,CL 含量适当增加可以同时增加接枝度和接枝长度。这一现象归因于反应形成的

接枝聚合物的疏水性变化对接枝反应活性的影响——反应活性与淀粉的塑化程度有关,原始水含量提高,淀粉塑化程度提高,反应活性提高;为了增加接枝度和接枝长度,不能过量增加 CL 含量,这会增加反应介质的疏水性,降低淀粉反应活性;当 PCL 链增长反应进行时,水对淀粉-*g*-PCL 的溶胀能力降低,额外水分的补充可以保持反应活性。

增容剂分子量对淀粉/PCL 体系的性能也有很大影响。聚乙二醇(PEG)^[18]的分子量对淀粉/PCL 体系的增容性有明显影响。低分子量 PEG 中羟基比例大于高分子量 PEG 的羟基比例,即低分子量 PEG 的亲水性强于高分子量 PEG,低分子量 PEG 与淀粉中羟基可以形成更有效的相互作用;而高分子量 PEG 有利于和 PCL 相互作用。重均分子量为 3400 时,该体系有最好的拉伸性能及韧性,此时淀粉分散相尺寸最小。适当分子量的 PEG 主要定位在淀粉和 PCL 相间界面,起到增容作用,DSC 和 FTIR 证实了 PEG 与淀粉及 PCL 之间的相互作用。

1.2 聚乳酸(PLA)

聚乳酸是线性脂肪族热塑性聚酯,用可更新资源为原料制备,有良好的生物降解性。PLA 结构



式为,合成聚乳酸的单体主要是乳酸和其环状二聚体丙交酯,常用的单体乳酸来自于糖类的发酵。PLA 一般可以通过乳酸的直接缩聚,也可以由丙交酯经阴离子、阳离子或配位聚合制得。商品 PLA 是 *L*-乳酸和 *D*-乳酸的共聚物,*L*、*D* 的比例对 PLA 性能(如玻璃化温度和结晶度)有影响。PLLA 比 PLA 有更好的力学性能,而且结晶度提高力学性能提高,退火样品有更高的拉伸模量、柔性模量、冲击强度和耐热性^[19]。PLA 是硬而脆的材料,为增加 PLA 的柔性加入 β-甲基-δ 戊内酯,合成了聚(β-甲基-δ 戊内酯-*co*-*L*-乳酸),这是一种可生物降解的脂肪族聚酯,乳酸含量在 80% 以下时可以形成类似天然橡胶的柔性膜^[20]。PLA 的力学性能可以与聚苯乙烯媲美,在包装材料方面 PLA 可以替代传统聚合物。

PLA 和其它可生物降解脂肪族聚酯(如,聚己内酯、聚丁二酸丁二醇酯和聚羟基丁酸)共混体系的研究很多,多数体系的力学性能很差,直到近两年才有很少的报道关于热塑性淀粉与 PLA 制备可生物降解共混体系以降低 PLA 的高成本。

Ke 等^[21]研究了淀粉中原始水含量(MC)以及加工条件对淀粉/PLA 体系的物理性能影响。MC 及淀粉凝胶化程度对 PLA 的热力学和结晶性能以及淀粉/PLA 间的相互作用影响很小。由于淀粉中 MC 变大提高淀粉凝胶化程度,MC 对体系微观形态影响很大,低 MC 的共混体系中淀粉嵌在 PLA 基质中;高 MC 的体系中淀粉凝胶化,共混物趋于均一,但是仍有细小的颗粒存在。体系吸水性随 MC 增加而提高,同时也受加工条件影响。加工条件还影响淀粉/PLA 体系的结晶度和力学性能,注塑样品与压模样品相比有高的拉伸强度、低的模量和低结晶度,但是吸水性低,如表 1。

表 1 不同淀粉原始水含量对淀粉/PLA(40/60)体系性能的影响

样品 MC 值/%	压模样品				注塑样品			
	拉伸强度/MPa	伸长率/%	模量/GPa	水吸收/%	拉伸强度/MPa	伸长率/%	模量/GPa	水吸收/%
0	29.6	2.10	1.6	6	35.8	4.39	1.06	7.8
20	25.7	1.89	1.68	16	38.3	4.76	1.00	7.9
40	24.7	1.67	1.76	17.5	37.9	4.30	0.99	8.0

用各种有生物相容性的塑化剂来塑化 PLA^[22],低分子量聚乙二醇(PEG400)和低聚乳酸(OLA)

可以有效降低 PLA 的玻璃化温度,提高断裂伸长率。塑化 PLA 与热塑性淀粉熔融共混,体系有两个玻璃化温度,比例的变化可以使玻璃化温度靠近;即使在低 PLA 含量(如 10%、20%),共混体系的力学性能(伸长率和冲击强度)明显下降。这些说明体系存在明显的相分离。用马来酸酐官能化 PLA 可以与淀粉上羟基反应使 PLA 和淀粉在界面键合,提高界面结合力。在反应性挤出条件下制备自由基引发马来酸酐接枝 PLA,低接枝度的马来酸酐接枝物(0.672%(wt))就可以有效提高 PLA 与玉米淀粉的界面结合力^[23]。

1.3 醇酸共聚酯

聚羟基脂肪酸酯(PHA),通常是羟基脂肪酸的共聚物(可以从微生物中分离,但是成本昂贵),PHA 疏水性好于淀粉,可以提高体系的耐湿性,但是耐气体透过性差。PHBV 是羟基丁酸(HB)和羟基戊

酸(HV)的共聚物,结构式为 $\left[\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right]_x \left[\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right]_y$, 有优良的成膜性或流延性,与 PE、PP、PET 的性能相近,在土壤情况下可生物降解,耐水性好,易加工^[1]。改变 HV 和 HB 的比例可以调节膜的性能,HB 含量高的材料强而硬,HV 比例升高则弹性和柔性提高。研究认为 PHBV 与淀粉物理共混时,淀粉适宜用量为 25%;聚氧乙烯(PEO)可以提高淀粉颗粒与 PHBV 的结合,在少量 PEO 存在下,淀粉用量可达 50%^[24]。

丁二酸和己二酸丁二醇共聚酯(PBSA)是由甘油和脂肪族二元酸反应制得,分子量 10,000~100,000g/mol,在土壤、海水和有活性污泥的水中两个月就有明显降解。PBSA 与淀粉共混体系可以吹膜加工,但是淀粉必须控制在 5%~30%之内,湿度对 PBSA/淀粉膜的力学性能没有明显影响。PBSA 基质与淀粉间无结合,加入增容剂可改善界面性能^[25];23%乙二醇塑化淀粉与 70%PBSA 共混可以制备耐水膜和吹塑罐状物^[26]。

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)主要生产包装瓶、薄膜、堆肥袋和快餐具等。为提高 PBS 和淀粉的界面性能,由英才等^[27]将酰氯化聚酯通过化学键与淀粉骨架结合。改善了淀粉的脆性和亲水性,但是酰氯对设备有腐蚀,反应激烈;用含 5%马来酸酐官能团的聚酯作增容剂,很小用量时,淀粉/PBS 共混体系就表现优异的性能,淀粉重含量达到 70%时,淀粉和聚合物之间存在连续相,拉伸强度仍可以与合成聚合物相比^[11],高淀粉含量降低了淀粉/PBS 共混体系的成本。

1.4 聚酯酰胺

聚酯酰胺(PEA)是酰胺和脂肪族酯的共聚物,是近年来发展起来的一种新型生物降解材料,其

力学性能优异,降解性能极佳,结构式为 $\left[\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} (\text{CH}_2)_4 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} (\text{CH}_2)_4 \text{O} \right]_x \left[\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} (\text{CH}_2)_5 \text{NH} \right]_y$ 。1996 年德国 Bayer 公司生产出商品名为 BAK 的聚酯酰胺。BAK 在堆肥的条件下可完全生物降解,水敏感性低于淀粉。将热塑性小麦淀粉与 BAK 共混来制备淀粉基可生物降解材料^[28]。熔融混合挤出小麦淀粉与聚酯酰胺,造粒后注模制备试样。接触角实验说明 BAK 的加入明显提高了耐水性,BAK 加入量 10%就可以提高体系的尺寸稳定性和力学性能。出于在淀粉和氨基甲酸酯键之间存在强的分子间氢键以及成本考虑体系没加入增容剂,但是体系存在相分离。淀粉接枝 ϵ -己内酯(ϵ -CL)可以大大提高淀粉/PEA 的相容性,增加淀粉接枝 ϵ -CL 添加量,PEA 与淀粉颗粒之间的界面越模糊,PEA 与淀粉颗粒呈包容形貌,并且接枝率越高,共混物相容性越好。这是因为淀粉接枝 ϵ -CL 保留淀粉的基本结构,与淀粉具有良好的相容性,同时淀粉表面的 ϵ -CL 又有着与 PEA 相似的极性基团,其溶度参数 ϵ_{CL} 与 δ_{PEA} 近似,从而降低了淀粉与 PEA 之间的界面张力^[29]。

1.5 聚羟基酯醚

羟基官能化热塑性聚酯可以用二元酸和二元甘油醚反应得到,反应用 NH_4Cl 作催化剂,可以防止酯化转移和交联反应。这类酯有好的耐水性、拉伸性能,与淀粉有强的结合。目前用于研究的聚羟基酯醚主要是 Dow Chemical (Miland, MI)生产的,用脂肪酸和双酚 A 的二元甘油醚制备的特殊聚酯,缩写为 PHEE。PHEE 在干态下是玻璃化温度为 45°C 的无定型材料,实验室堆肥条件下容易生物降解^[30],168 天后大约 98% 的聚合物降解。由于主链带羟基,PHEE 和其它可生物降解聚酯不同,PHEE 与淀粉链间可以形成氢键,产生非常强的结合力,以至于淀粉颗粒-PHEE 复合物断裂时破坏了淀粉颗粒^[31]。交联淀粉可以提高体系的拉伸强度,疏水改性淀粉破坏了氢键,拉伸强度降低,如表 2。

表 2 淀粉种类对淀粉/PHEE 体系拉伸强度的影响

淀粉种类	未改性淀粉	交联淀粉	辛基丁二酸淀粉酯	氧化淀粉
拉伸强度/MPa	43	52	35	28

水对淀粉/PHEE 有重要影响,水的隔离效应可以替代淀粉-PHEE 间的氢键作用而减弱它们之间的结合力。在热塑性淀粉(TPS)/PHEE 体系中^[30],定义粘度比 $\lambda = \text{TPS 粘度} / \text{PHEE 粘度}$ 。在 160°C 共混挤出时,水含量为 15% 的 TPS 与 PHEE 共混体系 $\lambda = 10$;水含量为 30% 时 $\lambda = 0.1$, λ 变化了两个数量级。水含量还影响分散相尺寸、微观结构类型,高水分含量导致淀粉有纤丝状或薄片状的微观结构(图 1),低水分时更加分散的微观结构(图 2)。

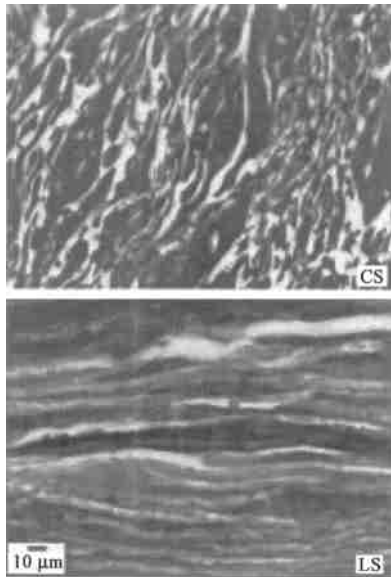


图 1 水含量 25%TPS 与 PHEE 共混物(60/40)
横向截面和纵向截面的光学显微照片

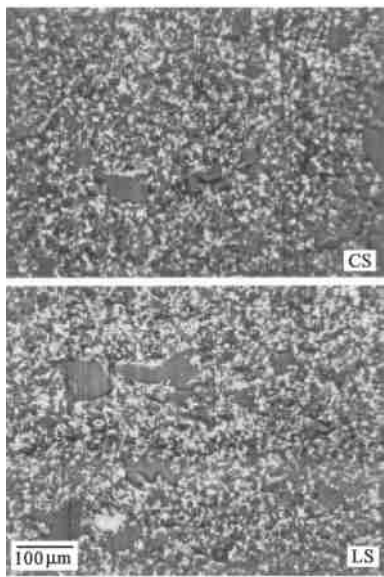


图 2 水含量 16%TPS 与 PHEE 共混物(60/40)
横向截面和纵向截面的光学显微照片

2 聚酯-淀粉-聚酯复合层

为了降低淀粉基材料的水敏感性性能,在材料的外层引入疏水层以阻止水分进入以及基质中水

分的损失,这样形成了类似三明治的结构,这里我们称之为复合层。

聚酯-淀粉-聚酯复合层实际在淀粉和聚酯的简单共混体系中就存在^[9],在淀粉/PCL 共混注模加工过程中,在样品表面形成富含 PCL 的薄膜,样品断裂后可以清楚地观察到,这层膜不均匀,耐水作用有限。为提高淀粉基材料的耐水性,需要有目的在淀粉表面复合聚酯膜,淀粉与许多聚酯(如聚乳酸、聚己内酯和聚酯酰胺等)可以形成复合层^[32],研究方法主要有两种。

一种是涂层法,大多数淀粉复合层是用这种方法制备的,将淀粉共混物加工成型的样品浸入疏水性涂层液,取出后用化学方法使样品表面疏水涂层液固化成膜。如 Koenig^[33]等在 Mater-Bi 材料(淀粉/聚己内酯共混体系的一种商业化产品)上用交联聚己内酯作涂层,提高样品的耐水性;用六甲基二硅氮烷和六甲基二硅醚的混合物作为淀粉共混挤出物的涂层,然后用等离子聚合方法固化淀粉复合层^[34];含异氰酸酯基团的反应试剂(辛酸亚锡为催化剂,过量的二异氰酸酯与属多元醇类的蓖麻油合成端基为异氰酸酯基的预聚体)对热塑性淀粉材料表面疏水化处理,预聚体端基与基体淀粉羟基反应制备涂层^[35]。

另一种方法是改进的加工方法,分为共挤出和压模。复合层共挤出设备由两个单(或双、或一单一双)螺杆挤出机、进料室(feedblock)、成膜模具和三辊压延系统组成^[36]。进料室设计为两股料输入,熔融的外层 PCL 流和内层淀粉流在成膜模具进口之前合并。流动方向上流道逐渐变窄的设计使熔融料在模具宽度范围内均匀分布。

复合层压模成型可分为两个步骤。第一步,将塑化的淀粉粉末和干燥的聚酯颗粒分别压模成片;第二步,将热塑性淀粉片与聚酯片叠放在一起,再进行压模。淀粉和聚酯单独压模时,热压温度在被加工聚合物熔点以上;复合压模时,热压温度略高于聚酯的熔点。

研究表明,共挤出膜比压模成型膜有更好的界面结合性能。为使复合层体系有良好的机械性能,提高界面性能是十分必要的。对于共挤出膜,可以提高界面的剪切应力来实现,所以提高流速、降低模温、变窄模具流道或加长流道等方法都可以提高淀粉与聚酯(聚乳酸、聚己内酯和聚酯酰胺等)的界面性能^[37]。改性淀粉层或聚酯层以提高界面性能对于两种成型方法都适用。淀粉表面改性包括电晕放电、溶胀或涂天然树脂(虫漆或松香的乙醇溶液)^[32];淀粉基质改性可以在淀粉中加入聚乙烯醇(PVOH)或增加直链淀粉的含量或加入化学改性淀粉;聚酯改性可以使聚酯(如 PCL)与其它聚酯(聚乳酸、聚酯酰胺等)先行熔融共混;或用聚羟基酯醚(PHEE)作淀粉和聚酯之间的有效粘结层。淀粉中塑化剂(甘油和水)含量增加对界面性能有负面影响。

聚酯-淀粉-聚酯复合层有良好的耐水性能,在水中浸泡复合层几天后,没有观察到样品有明显的膨胀或层离现象。聚酯-淀粉-聚酯复合层薄片可以用于食品包装或药物、杀虫剂、除草剂的可控释放;聚酯-淀粉/聚乙烯醇-聚酯可以用于堆肥袋或农用薄膜。

3 交联淀粉/聚酯体系

首先将交联剂 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 溶解在水溶液中,用 Na_2CO_3 或 NaOH 调节 pH 值在 10~11。淀粉/PCL 共混物加入溶液中,不断搅拌,50℃ 反应 5h,然后用压模法制膜。

表 3^[10] 为共混体系交联前后的 FTIR 谱的一些重要数据, $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}$ 的典型伸缩振动(大约 1200~1100 cm^{-1}),交联后淀粉羟基伸缩振动(3400 cm^{-1})强度下降,文章中认为是两个淀粉与一个磷酸酯反应的结果。

实验说明交联后淀粉/PCL 体系平衡水分吸收明显降低,同时材料硬化,降解速度较慢。

表 3 FITR 谱图中一些重要数据

		O—H _S	C—H _S	P—O 和 P=O	C=O _S
伸缩振动/cm ⁻¹	未交联	3391, 强度高	2949	——	1740
	交联	3391, 强度低	2927	1046, 1079	1740

4 生物降解性

由于淀粉和聚酯本身都可以生物降解,所以对淀粉/聚酯体系生物降解性的研究不多。淀粉的加入通常提高了聚酯(如,PBSA、PHBV 和 PCL)的生物降解速率。表 4 是淀粉/PCL 在堆肥条件下的研究结果^[10],显示了淀粉/PCL 的降解速率大于纯 PCL,即共混体系在提高使用性能的同时,没有降低总体生物降解性。另外,淀粉颗粒存在提高淀粉/PCL 共混体系的生物降解性,热塑性淀粉趋于减缓降解^[8]。这是因为分散的淀粉颗粒可以首先降解后形成空洞,增大 PCL 的表面积,提高了生物降解性。

表 4 堆肥实验中纯 PCL 和 PCL/淀粉的重量损失率

样品	7 天重量损失率/%	14 天重量损失率/%	23 天重量损失率/%
纯 PCL	30	45	65
PCL/淀粉 90/10	35	>65	——
PCL/淀粉 70/30	30	>75	——
PCL/淀粉 50/50	55	>75	——

5 发展趋势

淀粉/聚酯体系的目的是利用聚酯的优良力学性能和耐水性,以及淀粉的丰富价廉、可再生等各自优点来解决日益突出的环境问题。淀粉/聚酯体系本身可完全降解、对环境无污染,近年来研究多集中在解决相分离上,将亲水亲油两性增容剂引入体系来提高界面性能,进而提高力学性能和耐水性。另外,复合层技术的应用不但提高体系的耐水性,而且在干燥环境中复合层可以保持体系中水分散失,维持体系的稳定结构和力学性能。提高体系的性能/价格比、生物降解速率的可控性以及开发可再生资源为原料的体系将是淀粉/聚酯体系的今后发展趋势。

参考文献:

[1] KarinaP, Nielsen P V, Bertelsen G, et al. Trends in Food Science & Technology, 1999, 10(2): 52~68.

[2] Leloup V M, Colonna P, Ring S G. Biotechnol. Bioeng, 1991, 38(2): 127~134.

[3] Elsenhaber F, Schulz W. Biopolymers, 1992, 32: 1643~1664.

[4] Cheetham N W H, Tao L. Carbohydrate Polymers, 1998, 36: 277~284.

[5] Eerlilngen R C, Deceuninck M, Delcour J A. Cereal Chem, 1993, 70(3): 345~350.

[6] Delphine R, Duquesne E, Ydens I, et al. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73(3): 561~566.

[7] Catia B. Polymer Degradation and Stability, 1998, 59(1-3): 263~272.

[8] Qi Fang, Milford A, Hanna. Industrial Crops and Products, 2001, 13: 219~227.

[9] Averous L, Moro L, Dole P, et al. Polymer, 2000, 41(11): 4157~4167.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- [10] Averous M, Errico M E, Laurienzo P, et al. *Polymer*, 2001, 42(15); 6565~6572.
- [11] Mani R, Bhattacharya M. *European Polymer Journal*, 2001, 37; 515~526.
- [12] Kweon D K, Cha D S, Park H J. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78; 986~993.
- [13] Kim C H, Cho K Y. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81; 1507~1516.
- [14] Dubois P, Krishnan M, Narayan R, et al. *Polymer*, 1999, 40(11); 3091~3100.
- [15] Choi E J, Park J K. *Journal of Polyther Science; Part B: Polymer Physics*, 1999, 37(17); 2430~2438.
- [16] Kim C H, Cho K Y, Park J K. *Polymer Engineering and Science*, 2001, 41(3); 542~553.
- [17] Choi E J, Choi E J, Park J K. *Macromolecules*, 1999, 32(2); 7402~7408.
- [18] Kim C H, Choi E J, Park J K. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77; 2049~2056.
- [19] Gabriele P, Domenico G G, Catia B. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 59; 37~43.
- [20] Naknyama A, Kawasaki N, Arvanitoyannis I, et al. *Polymer*, 1995, 36(6); 1295~1301.
- [21] Ke T, Sun X. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81; 3069~3082.
- [22] Martin O, Averous L. *Polymer*, 2001, 42(14); 6209~6219.
- [23] Denise C, Li N, Ramani N. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 72(4); 477~485.
- [24] Imam S H, Chen L, Gordon S H. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1998, 6(2); 91~98.
- [25] Ratto J A, Stenhouse P J, Auerbach M, et al. *Polymer*, 1999, 40(24); 6777~6788.
- [26] Ratto J A, Stenhouse P. *Ann Tech Conf Soc Plast Eng*, 1995, 53(2); 1824~1828.
- [27] 由英才, 朱常英, 张自强. 离子交换与吸附, 2000, 16(1); 41~46.
- [28] Averous L, Fauconnier N, Moro L, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 76; 1117~1128.
- [29] 牟立, 刘孝波. 合成化学, 2001, 9(2); 127~130.
- [30] Walia P S, Lawton J W, Shogren R L, et al. *Polymer*, 2000, 41(22); 8083~8093.
- [31] Lawton J W, Willett J L. *Polymer Preprints*, 2001, 42(22); 44~45.
- [32] Shogren R L, Lawton J W. *US Pat.* 5,756,194(1998).
- [33] Keoning M F, Huang S J. *Polymer Degradation and Stability*, 1994, 45(1); 139~144.
- [34] Behnisch J, Tyczkowski J, Gazicki M, et al. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 98; 872~874.
- [35] 刘泽华. 热塑性淀粉材料的增强及其老化性能研究. 天津大学, 2002; 74~98.
- [36] Martin O, Schwach E, Averous L, et al. *Starch/Stärke*, 2001, 53(8); 372~380.
- [37] Wang L, Shogren R L, Carriere C. *Polymer Engineering and Science*, 2000, 40(2); 499~506.

Starch-Polyester System for Biodegradable Materials

MA Xiao-fei, YU Jiu-gao

(*School of Science, Tianjin University, 30072, China*)

Abstract: This paper reviews the development of starch/polyester composites for biodegradable materials in recent years, based on starch/polyester blends, multiplayer structure, crosslinking and biodegradability.

Key words: Starch; Polyester; Multilayer; Biodegradability