

# 生物降解热塑性全淀粉塑料研制

邱威扬<sup>1</sup>, 邱贤华<sup>2\*</sup>, 喻继文<sup>1</sup>, 邓朝阳<sup>1</sup>, 肖青<sup>1</sup>

(1. 江西科学院应用化学研究所, 南昌 330029; 2. 南昌航空大学环境与化学工程学院, 南昌 330063)

**摘要:**天然淀粉不具有热塑性, 无法在塑料机械中进行加工, 要使其具有热塑性就必须使其分子结构无序化。该文应用两步法使其增塑后, 使淀粉具备了热塑性加工的可能性。以热塑性淀粉为主制备了全淀粉可生物降解塑料, 并进行了性能测试和表征, 其成本较低且产品性能良好, 具有广阔的应用前景。

**关键词:**热塑性全淀粉塑料; 热塑性; 生物降解

**中图分类号:** TQ321.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-6819(2008)-8-0185-04

邱威扬, 邱贤华, 喻继文, 等. 生物降解热塑性全淀粉塑料研制[J]. 农业工程学报, 2008, 24(8): 185-188.

Qiu Weiyang, Qiu Xianhua, Yu Jiwen, et al. Development of biodegradable all-starch thermoplastics[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(8): 185-188.(in Chinese with English abstract)

## 0 引言

国内外研究者一直在努力开发对环境无污染塑料<sup>[1-5]</sup>。生物降解塑料材料包括合成材料和天然高分子材料, 由于天然高分子材料资源丰富又可再生, 因此格外引人注目。淀粉由于可再生, 来源丰富, 价格便宜, 人们将其添加到合成树脂中制成淀粉添加型生物降解塑料, 但由于其不能完全降解, 因而不受欢迎<sup>[2,6]</sup>。

20 世纪 90 年代后, 美、日和意大利等国大力开发热塑性淀粉塑料, 它可以完全生物降解, 且应用性能尚好, 如美国的 Warner-Lambers 公司的产品 Neven, 日本合成化学工业公司的 Econmate AX 和意大利 Novamont 公司的 Mater-Bi 等, 其淀粉含量在 60%~90%<sup>[2,7-13]</sup>。虽然已投产, 但其关键技术仍处于保密状态, 且价格比普通塑料高, 因而推广不易, 所占现行塑料的总量仍然很小。

国内研究开发淀粉塑料的单位已达 60 多家, 且已成立“中国降解塑料研究会”, 生产企业多达 200 多家, 虽然发表研究热塑性淀粉塑料的文献不少, 但市场产品还是以填充型或双降解型淀粉塑料为主, 热塑性全淀粉生物降解塑料仍未能规模生产<sup>[3,14-17]</sup>。

我们在国家自然科学基金支持下, 20 世纪 90 年代初就开始进行热塑性淀粉的研究, 并创新工艺将普通淀粉经热塑处理使其分子结构无序化, 然后再经改性成热塑性淀粉<sup>[2]</sup>, 这样两步复合工艺尚未见文献报道, 相对于国外应用辐射法使淀粉分子无序化的成本大大降低, 最后在其中加入可完全降解的增塑剂等助剂制成全生物降解热塑性淀粉塑料, 产品的淀粉含量在 80%~90%, 不仅性能可以达到实用, 保证完全生物降解, 且由于工艺路线

较为简便, 成本远低于国外同类型的生物降解塑料<sup>[2]</sup>, 因此具有良好的发展潜力。

## 1 材料与方法

### 1.1 制备

**设备:** SJ-20Ax25 型单螺杆挤出机; SHJ-50A 型双螺杆挤出机; SK-160B 型双辊筒炼塑机; GH-10 型高速搅拌机; SK-140A 型密炼机; 搪瓷反应锅, 夹层, 100 L; 直筒冷凝器, 双筒式, 高 1 m; 流延机(自制), 带宽 1.2 m。

**主要原料:** 淀粉。玉米、红薯、大米、马铃薯、芭蕉芋及野生植物等淀粉均试验过, 得率及其性能虽有所不同, 但均能良好应用。

**助剂:** 丙三醇、季戊四醇、甘油三酯、抗静电剂、抗氧化剂、纤维素、聚酯、聚乙烯醇、铵盐、EVA(乙烯-醋酸乙烯共聚物)等, 均用工业级。

#### 1) 热塑性淀粉制备

将原料进行热处理使淀粉的分子结构产生无序化倾向, 将天然淀粉盛于密闭容器中, 以每分钟 10℃的速率加热, DSC 分析图表示, 高温转变发生于 178℃, 开启后为透明熔体, 冷却, 粉碎。

然后采用 4 种不同的工艺从而使复合或改性的淀粉本身具有热塑性<sup>[2]</sup>:

① 淀粉改性并与增塑剂电磁振荡共挤出;

② 淀粉与聚酯复合共挤出或流延<sup>[17]</sup>;

③ 淀粉改性并与酯化 PVA 复合, 使之成为互穿网络结构的均质聚合物合金, 使之具有热塑性, 能熔融成型和流延成型;

④ 醚化改性淀粉并在骨架材料(如纤维素等)和增塑剂存在下, 使形成热塑性材料。

#### 2) 热塑性淀粉塑料制备

按不同需要的配方与水、纤维素、增塑剂(多元醇类)及抗氧化剂等助剂高速混合, 时间为 5 min, 再在双螺杆挤出机塑化挤出, 各区温度控制在 114、138、145、157、

收稿日期: 2007-12-04 修订日期: 2008-06-16

基金项目: 国家自然科学基金(29864001, 29564008)

作者简介: 邱威扬, 男, 研究员, 主要从事天然高分子化学和农林产品深加工研究。南昌市上坊路 382 号 江西科学院应用化学研究所, 330029。

Email: jianlen@sina.com

\*通讯作者: 邱贤华, 硕士, 副教授。主要研究方向为环境化学。南昌 南昌航空大学环境与化学工程学院, 330063。

170℃, 转速为 300 r/min, 挤出后冷却粉碎造粒, 然后进行二次加工(吹塑、注塑、压注、压片和吸塑等)成最终产品。

另一工艺是将上述配方原料加入 8 倍的水, 注入反应锅内。在 90℃时共混, 然后通过流延机流延并干燥成膜, 流动速度 3 m/min。

## 1.2 测试及表征

1) 仪器: CDR-4D 型差示扫描式量热仪, 上海天平仪器厂; S-570 型扫描电子显微镜, 日本日立公司; BIO-RAD FT300 型红外光谱仪, 美国 NICOLET 公司; SH-800 型万能电子材料试验机, 荷兰 PHILIPS 公司。

2) 测试: 对全淀粉塑料粒进行 DSC 示差扫描热分析和热失重分析, 以为加工成型提供参数; 对其薄膜和薄片在电子万能试验机上测试其力学性能, 测试方法按 GB/T1040-92 标准; 产品在全国四个不同的地区进行了一年的降解试验并对当地土壤分析; 对天然淀粉和已塑化的淀粉进行了扫描电镜表征(放大倍数为 1K)、红外分析, 初步了解了其结构的差异, 为应用提供有关参数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热塑性淀粉材料的力学性能

按国家有关标准测试, 其力学性能达到同类应用传统塑料的性能标准(见表 1)。

表 1 热塑性淀粉塑料薄膜物理性能

Table 1 Mechanical properties of thermoplastic starch plastics

性能	数据
薄膜密度/g·cm <sup>-3</sup>	1.15
薄膜厚度/mm	0.4
光泽度/%	80
拉伸强度/MPa	7~10
断裂伸长率/%	180~260
撕裂强度/N·mm <sup>-1</sup>	33

### 2.2 淀粉热性能分析

DSC 示差扫描热分析结果表明, 天然淀粉与已增塑的热塑性淀粉其热性能有很大的不同, 淀粉是一种含有羟基的天然大分子, 分子间大量的羟基相互作用, 产生很强的范德华力, 其中氢键的贡献尤为显著。由于淀粉大分子间的相互作用力很强, 导致较高的断裂强度<sup>[18-20]</sup>。此外, 淀粉是部分结晶的, 所以断裂伸长率并不高。当经过热处理和加入增塑剂等添加剂时, 在高温和剪切力的作用下, 淀粉颗粒遭到破坏, 增塑剂小分子渗入到淀粉分子之间, 起到稀释剂的作用, 从而降低了淀粉分子间的作用力, 使材料的断裂强度下降。同时增塑剂小分子还起到增塑剂的作用, 提高了淀粉的链段乃至整个大分子的运动, 因而断裂伸长率提高<sup>[19,21]</sup>。

从测试的 DSC 谱图看来, 各种天然淀粉均出现一个很宽的位于 100℃附近的吸热峰(见图 1), 这是因为淀粉团粒内的平衡水分在温度继续升高时会失去而致分解, 因此它不具有热塑性。

我们使其增塑后, 在 140~160℃之间出现了明显的

熔融吸热峰(见图 2), 说明了淀粉分子之间的氢键作用被削弱破坏, 分子链的扩散能力提高, 材料的玻璃化转变温度降低, 所以在分解前实现了微晶的熔融, 由双螺旋构象转变为无规线团构象, 从而使淀粉具备了热塑性加工的可能性。

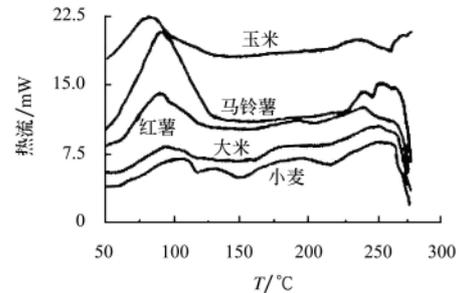


图 1 各类淀粉的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of various types of starch

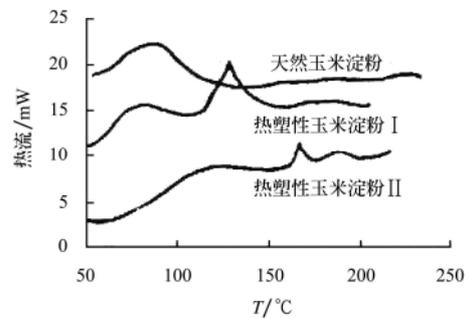


图 2 天然淀粉与热塑性淀粉 DSC 曲线对比

Fig.2 Comparison of DSC curves between natural and thermoplastic starch

### 2.3 热塑性淀粉结构分析

在光学显微镜下可观察到淀粉是以颗粒状态存在, 每个颗粒构成 1 个完整的球晶, 因而淀粉颗粒既有非晶态部分, 又有结晶态部分。图 3 为原淀粉和热塑性淀粉的扫描电镜照片。可见经挤出塑化加工后, 淀粉的颗粒状结构基本消失, 淀粉的球晶结构也受到破坏, 只剩下少数晶片分散在非晶态连续相中。

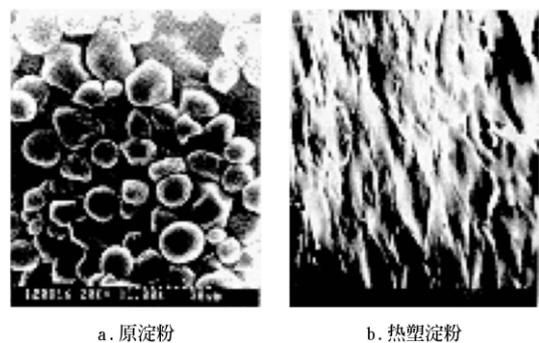


图 3 淀粉扫描电镜照片

Fig.3 Starch scanning electron microscope photos

### 2.4 红外光谱分析

以经过热处理和挤出的热塑性淀粉压片, 同原淀粉进行比较, 作红外光谱扫描, 结果见图 4~图 5。

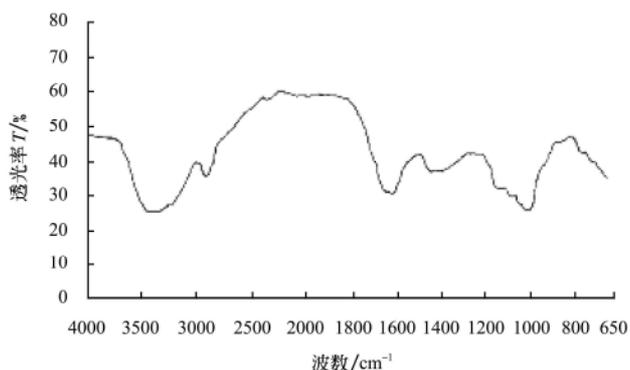


图 4 原淀粉红外扫描图

Fig.4 Infrared scanning photos of original starch

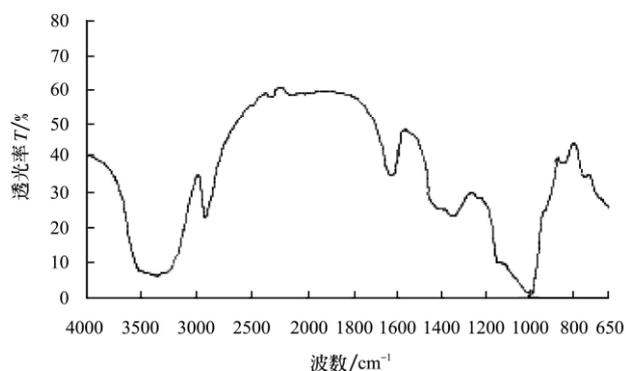


图 5 塑化后淀粉红外扫描图

Fig.5 Infrared scanning photos of starch plasticized

由图 4、图 5 可知, 经塑化后的淀粉羟基在  $3500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰转变为强而宽, 说明其羟基与增塑剂分子中某些基团形成了氢键缔合,  $\text{O-H}^+\cdots$  键拉长, 偶极矩增大, 故表现强而宽的峰。红外及 SEM 表明, 淀粉在高温、高压及塑化剂作用下, 次价键断裂、结晶区受到破坏, 从而淀粉具有热塑性能。

#### 2.4 生物降解性

全淀粉热塑性塑料的降解性能非常好, 在不同的气候区域分布 4 个试验点, 开始的产品在土壤上露天放置, 两个月全部降解, 为了使其在不同的区域能实用, 我们通过不同的配方, 使其降解速度控制在三个月、半年和一年。

其生物降解速率可由下式表示:

$$\text{生物降解速率} = \frac{\text{样品面积} - \text{剩余样品面积}}{\text{样品面积}} \times 100\%$$

全淀粉热塑性塑料中有两类组份, 一是含量达 90% 以上的淀粉, 其生物降解机理是通过细胞外酶进行水解; 二是添加剂, 它是在较低速率下通过吸收在塑料表面的微生物进行生物降解。当然, 全淀粉塑料的整体生物降解取决于不同品种的淀粉、不同类型添加剂和它们的组成。

### 3 展 望

据报道, 全球塑料产量已逾 2 亿 t, 其中 30% 用于

包装, 这一使用周期短的产品给城市带来了大量垃圾, 长期污染环境, 因而希望完全降解塑料尽快大规模生产, 阻碍它发展的首要问题是成本。

就目前问世的完全降解塑料有多个品种, 成本降低可能性最大的要数全淀粉热塑性塑料, 因为其原料淀粉是可再生资源, 其单位价格远比传统塑料原料低, 比现在合成的可降解树脂就更低。就世界而言, 美国一直大力开拓淀粉应用, 填充型淀粉塑料一度在美国发展迅速, 也是美国玉米种植协会积极鼓吹推动的结果。在中国, 淀粉近来也是急需开拓其应用, 提高其附加值, 因此其原料应是充裕的。

中国已下“禁塑令”, 应该尽快有替代的新产品。就我们的研究而言, 鉴于所采用的工艺生产成本明显低于国外同类产品, 如果选定好发挥降解优势的最终产品, 有可能推广应用这一新型天然高分子材料, 不仅保护了环境, 而且可较大幅度地增加淀粉附加值。

#### [参 考 文 献]

- [1] 王红梅. 未来 50 年塑料工业会有什么变化[J]. 国外塑料, 2006, 24(5): 40-45.
- [2] 邱威扬, 邱贤华, 王飞镝. 淀粉塑料—降解塑料研究与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] 毕经亮, 石 锐, 刘全勇, 等. 低分子量淀粉的制备及其特殊流变特性[J]. 塑料, 2008, 37(2): 19-22.
- [4] Jiang Wenbo, Qiao Xiuying, Sun Kang. Mechanical and thermal properties of thermoplastic acetylated starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65: 139-145.
- [5] Mohanty A K, Misra M, Drzal L T. Sustainable biocomposites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials wood[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2002, 10(1-2): 19-26.
- [6] 李本红. 淀粉/蒙脱土纳米复合材料的研究[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2003.
- [7] Maddever W J, Chapman G M. Modified starch-based biodegradable plastics[J]. Plastics Engineering, 1989, 45(7): 31-35.
- [8] Bastioli C, Bellotti V, Trediciet G D, et al. Biodegradable foamed articles and process for the preparation thereof[P]. US: 5589518, 1996-12-31.
- [9] M X F, Yu J G. The plastizers containing amide groups for thermoplastic starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 57: 197-203.
- [10] Tahc J D, Cameron M D, Haselbach J, et al. Biodegradation of superabsorbent polymers in soil[J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2000, 7(2): 83-88.
- [11] Stepto R F T. The processing of starch as a thermoplastic[J]. Macromol Symp, 2003, 201(1): 203-212.
- [12] 高建平, 王 为. 淀粉基生物降解塑料[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(4): 16-20.
- [13] 刘绍荣. 日本生物降解塑料与废弃物处理环境国际会议报告[J]. 降解塑料通讯, 1995, 4: 33-38.
- [14] 赫玉欣, 由文颖, 宋文生. 淀粉基生物降解塑料的应用研究现状及发展趋势[J]. 河南科技大学学报, 2006, 27(1): 1-5.
- [15] 彭少贤, 池彩云, 孙义明, 等. 可生物降解淀粉基共混物

- 的研究[J]. 塑料工业, 2006, 34(Z1): 121—123.
- [16] 黄明福, 王洪媛, 马晓飞, 等. 热塑性淀粉基生物分离材料的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(3): 60—64.
- [17] 魏巍, 张波, 魏益民. 处理工艺对热塑性淀粉粘度特性的影响[J]. 粮食加工, 2007, 32(03): 63—65.
- [18] 于九皋, 刘泽华. 热塑性淀粉材料表面疏水化反应[J]. 应用化学, 2002, 19(11): 1068—1071.
- [19] Zhai M, Yoshii F, Kume T. Radiation modification of starch-based plastic sheets[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52(3): 311—317.
- [20] Willett J L, Shogren R L. Processing and properties of extruded starch/polymer foams[J]. Polymer, 2002, 43(22): 5 935—5 947.
- [21] Loercks J. Properties and applications of compostable starch-based plastic material[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 59: 245—249.

## Development of biodegradable all-starch thermoplastics

Qiu Weiyang<sup>1</sup>, Qiu Xianhua<sup>2\*</sup>, Yu Jiwen<sup>1</sup>, Deng Zhaoyang<sup>1</sup>, Xiao Qing<sup>1</sup>

(1. Institute of Applied Chemistry, Jiangxi Academy of Science, Nanchang 330029, China;

2. School of Environment and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

**Abstract:** Natural starch did not possess the characteristic of thermoplasticity and could not be processed in plastics machine. The molecular structure must be disordered in order to be thermoplastic. After plasticized by two-step approach it possessed the probability of thermoplastic process of starch. Biodegradable all-starch thermoplastics were made of thermoplastic starch as the main raw material. And the performance testing and characterization were carried out. It has broad application prospects due to its low cost and good performance.

**Key words:** thermoplastic all-starch plastics; thermoplastic; biodegradation