

十二烯基琥珀酸淀粉酯生物降解塑料的制备及其性能

马涛, 张冶, 孙炳新

(沈阳农业大学食品学院, 沈阳 110161)

摘要: 为了提高淀粉生物降解塑料的机械性能, 本试验研究了十二烯基琥珀酸淀粉酯与二氧化碳树脂复合片材的力学性能和生物降解性能, 得出以十二烯基琥珀酸淀粉酯生产淀粉塑料的最佳原料配比: 十二烯基琥珀酸淀粉酯50%, 二氧化碳树脂45%, 邻苯二甲酸二正辛酯2%, 硬脂酸1%, 甘油1%, 滑石粉1%。性能检测证明, 制备的复合片材具有良好的机械加工性能和生物降解性能。

关键词: 十二烯基琥珀酸淀粉酯; 结构表征; 生物降解塑料; 性能

中图分类号: TQ321

文献标识码: B

文章编号: 1002-6819(2008)-8-0305-04

马涛, 张冶, 孙炳新. 十二烯基琥珀酸淀粉酯生物降解塑料的制备及其性能[J]. 农业工程学报, 2008, 24(8): 305-308.

Ma Tao, Zhang Ye, Sun Bingxin. Preparation and performance research of bio-degradable plastics based on starch sodium alkenyl succinate[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(8): 305-308.(in Chinese with English abstract)

0 引言

由于大量的废弃塑料制品难于分解, 特别是一次性塑料制品的随意丢弃, 造成了地下水及土壤污染, 破坏生态环境, 严重危害着人类的生存与健康。随着人类对环境保护的日益重视及面临石化资源的枯竭威胁, 将再生资源——淀粉应用到降解塑料中得到全球普遍关注^[1-3]。淀粉是植物进行光合作用的产物, 与石化原料相比, 具有价廉、可再生、可生物降解、环境友好的特点。自20世纪70年代, 欧美和日本等国和地区的一些科学家提出降解塑料的概念以来, 以淀粉为基础原料的淀粉基降解塑料的研究开发方兴未艾。当前, 淀粉基降解塑料的发展已从最初的部分降解走向全生物降解^[2], 淀粉的塑化改性技术成为生产淀粉基塑料的关键^[4,5]。天然淀粉的塑化改性有3种方法: 一是化学的方法, 使淀粉变性(如淀粉酯和淀粉接枝共聚物等); 二是用生物(酶)的方法, 切断支链淀粉分子, 然后再联接成直链分子; 三是用物理的方法(温度、压力、含水率、剪切)作用于淀粉, 使淀粉无序化^[6-8]。化学法具有操作简便、生产成本相对较低的特点而被广泛使用。十二烯基琥珀酸淀粉酯(简称SSAS)是在淀粉分子结构中同时引入亲水和疏水基团, 使之具有良好的可塑加工性能^[9-14]。目前, 十二烯基琥珀酸淀粉酯的应用领域主要集中在食品领域, 在生物降解塑料领域中的应用尚未见报道。本文在前期研究的基础上^[10], 开展了以十二烯基琥珀酸淀粉酯为基础原料制备生物降解塑料的研究, 期望为生物全降解淀粉塑料的生产加工提供新的思路。

1 材料与方法

1.1 材料及试剂

玉米淀粉(食品级); 十二烯基琥珀酸酐, 无水碳酸钠, 氢氧化钠, 盐酸, 硫酸, 二氧化碳树脂, 邻苯二甲酸二正辛酯(DOP), 滑石粉, 液蜡, 甘油, 硬脂酸(均为分析纯)。

1.2 仪器设备

AEL-160电子分析天平(Shimadzu Corporation, Japan), HC-TD11B-10架盘药物天平(北京医用天平厂), HH.SY11-Ni电热恒温水浴锅(北京长风仪器仪表公司), 101-1型电热鼓风干燥箱(江苏省东台县电器厂), DFT-100型高速中药粉碎机(温

岭市大德中药机械有限公司), MSA-I型常压微波辅助合成/萃取反应器(上海新仪微波化学科技有限公司), QB1-15捏合机(上海橡塑机械厂), SJ-30*200塑料挤出机(上海橡塑机械厂), XK-160开放式炼塑机(上海橡塑机械厂), W-15切粒机(上海橡塑机械厂), 真空干燥箱(江苏省东台县电器厂), S-450型扫描电子显微镜(日本日立), WDW电子万能试验机(长春科新公司试验仪器研究所), VECTOR-22型傅立叶红外光谱仪(德国Bruker公司)等。

1.3 制备过程

1.3.1 十二烯基琥珀酸淀粉酯的制备

以十二烯基琥珀酸酐(DDSA)为酯化剂, 碳酸钠为催化剂, 水为反应介质, 采用微波法合成十二烯基琥珀酸淀粉酯^[10,15]。当DDSA用量为淀粉(绝干)用量的8%, 碳酸钠用量为淀粉用量的8%, 水用量为淀粉用量的37%, 微波功率为300 W, 反应时间为90 s时, 合成的十二烯基琥珀酸淀粉酯的酯化度为0.0155。

1.3.2 十二烯基琥珀酸淀粉酯结构表征

十二烯基琥珀酸淀粉酯傅立叶红外光谱的测定: 采用KBr压片法, 即将固体样品分散在KBr中压成透明薄片在红外光谱仪上进行测定, 通过标准图谱对照判定反应产物的结构。

十二烯基琥珀酸淀粉酯电子显微镜扫描图片: 将玉米淀粉和淀粉酯分别置于真空干燥箱中于85℃干燥4~5 h, 在红外灯下将样品用双面胶固定在样品台上, 然后喷金。处理好的样品保存在干燥器中, 测试时将淀粉和淀粉酯样品置于扫描电子显微镜中观察, 拍摄具有代表性的颗粒形貌, 比较淀粉酯化前后颗粒表面结构状态的变化。

1.3.3 生物降解塑料片材的制备

制备工艺过程如下^[16]:

原料→混合→碾片→翻片→揭片→冷却→切割→试验样品

首先将开放式炼塑机预热, 调整两棍间距为1~2 mm, 设定温度为前辊175℃, 转速150 r/min, 后辊180℃, 转速120 r/min。称取一定量的酯化度为0.0155的十二烯基琥珀酸淀粉酯和二氧化碳树脂45.0 g, 放入捏合机进行混合, 控制捏合机温度60℃, 转速300 r/min, 时间3 min; 然后再依次加入邻苯二甲酸二正辛酯2.0 g, 硬脂酸1.0 g, 甘油1.0 g, 液蜡1.0 g, 滑石粉1.0 g充分搅拌均匀(捏合机控制条件同上)。

将上述混合好的物料缓慢加入到已预热的炼塑机中进行混炼压片, 时间约5 min, 期间进行3~5次的翻片操作(纵横向叠加, 使片材各方向应力趋于均等), 待形成均匀薄片时, 揭片, 放置平滑的桌面上, 趁热铺平, 冷却至常温, 切割备用(试

收稿日期: 2007-07-06 修订日期: 2008-05-27

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目(2006331)

作者简介: 马涛(1962-), 男, 新疆喀什人, 教授, 博士生导师, 主要从事农产品深加工与生物材料合成及其应用技术研究。沈阳 沈阳农业大学食品学院, 110161。Email: matao_09@163.com

验样品)。

1.4 片材性能的测定

1.4.1 拉伸强度、伸长率的测定

按照GB13022-1991进行测定^[17]。将片材剪裁成如图1所示的哑铃状,随机选取样品上的5点,准确测量 d (厚度), b (宽度:图示中部),求其平均值。将两端用电子万能试验机夹具夹住,用10 mm/min的拉伸速度,测定片材断裂时的最大拉力 $F(N)$ 及读取伸长值(L_0)。按下式计算片材的拉伸强度和伸长率(测定3次,结果取平均值)。

$$T_s = F/S$$

$$E = (L_0 - L) / L \times 100$$

式中 T_s ——拉伸强度, MPa; F ——试样断裂时的荷载, N; S ——检验前试样的截面积, mm^2 ; E ——伸长率, %; L_0 ——试样断裂时的拉伸长度, mm; L ——试样原长度, mm。

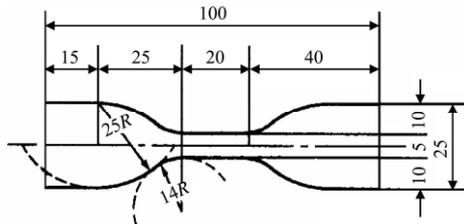


图1 拉伸试验片(单位 mm)
Fig.1 Sheet for testing pull and elongation

1.4.2 撕裂强度的测定

按照GB13022-1991进行测定^[17]。将片材剪裁成如图2所示的试验片,试片两端用电子万能试验机夹具夹紧,撕裂强度用最大荷载值除以试片的厚度表示,试验速度为200 mm/min。

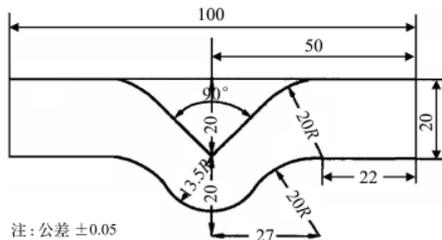


图2 撕裂强度试验片(单位 mm)
Fig.2 Sheet for testing avulsion intensity

1.4.3 耐水性测定

将厚度为0.78 mm的片材在105℃下干燥至恒重称重(干质量),然后放入20℃去离子水中浸泡一定时间取出,用滤纸吸干表面水分后称重(湿质量),按下式计算吸水率^[18]。

$$\text{吸水率} = (\text{湿质量} - \text{干质量}) / \text{干质量} \times 100\%$$

1.4.4 耐沸水测定

将试验片材放入沸水中煮沸5 min,取出观察其形态变化^[18]。

1.4.5 生物降解性能的测定

采用土埋法进行降解试验^[18]。试验在花盆土中进行。将称取烘干至恒重(W_0)的样品植入盆土距表层3~5 cm左右处进行掩埋。每隔5d施水(自来水, pH6.8, 水温调至20℃)一次,浇水量至花盆底部有少量水分渗出为宜。每隔15d左右,小心取出土埋样品洗净后干燥称重(W_2),按下式进行失重率的计算。

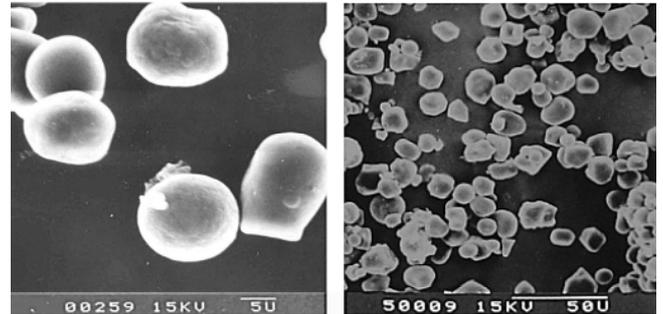
$$\text{失重率} = (W_0 - W_2) / W_0 \times 100\%$$

2 结果与分析

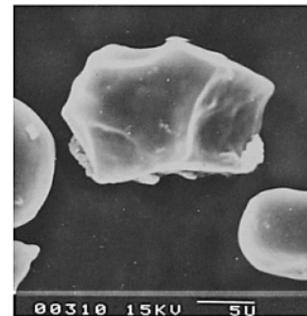
2.1 电镜扫描分析

从电镜扫描照片图3a中可以看出,原淀粉颗粒的基本形状为大小不均匀的椭圆形,颗粒表面较光滑。

比较电子显微照片图3a、b可以看到,淀粉酯呈不规则形状,在表观上有了很大的改变;图3c是图3b的局部放大,可以看出,淀粉酯颗粒表面不光滑,出现了鳞片状结构,且表面有凹陷,说明在淀粉颗粒表面发生了酯化反应。



a. 原淀粉($\times 3500$)
b. 十二烷基琥珀酸淀粉酯($\times 500$)



c. 十二烷基琥珀酸淀粉酯($\times 3500$)

图3 原淀粉和十二烷基琥珀酸淀粉酯电镜扫描照片

Fig.3 Scanning Electron Micrograph(SEM) of starch and Starch Sodium Alkenyl Succinate(SSAS)

2.2 十二烷基琥珀酸淀粉酯红外光谱测定

从图4可以看出,在1710~1740 cm^{-1} 之间出现了酯羰基的伸缩振动吸收,在1550~1610 cm^{-1} 是ROO-的特征吸收峰。由于产物中未反应的十二烷基琥珀酸盐已被乙醇抽提去除,所以,可以断定十二烷基琥珀酸基团与原淀粉发生了酯化反应并以酯链形式与淀粉多糖上的羟基相连,所得产物为十二烷基琥珀酸淀粉酯,即SSAS。

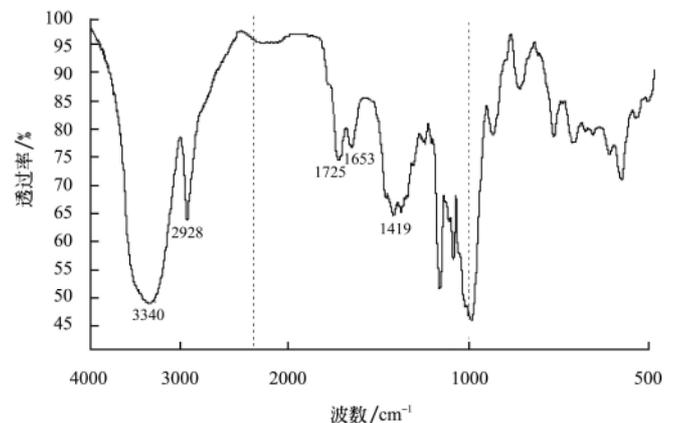


图4 十二烷基琥珀酸淀粉酯红外光谱图

Fig.4 Fourier Transform Infrared(FT-IR) spectrum of SSAS

2.3 十二烷基琥珀酸淀粉酯用量的确定

在其他条件相对固定,对酯化度为0.0155十二烷基琥珀酸

淀粉酯碾压成片的最适配比进行了研究。从试验中得出, 当SSAS含量占混合物料总质量的40%~50%时, 容易碾压成片; 但是, 当SSAS含量超过50%时, 片材表面开始粗糙, 出现不规则鱼鳞状; 随着SSAS用量的进一步增加, 片材出现砂眼, 直至不成片。

SSAS在片材中所占比例是影响机械加工性能和经济性能的重要因素。淀粉或变性淀粉是组成淀粉基生物降解塑料的主要成分, 其所占的比例越高, 所制得的产品成本就越低, 经济性能就越好, 但其使用性能和机械加工性能相对下降^[19]; 本次试验也验证了这一趋势。从图5、6中可以看出, 随着SSAS的量的增加, 片材的拉伸强度逐渐下降, 伸长率和撕裂强度表现为先增加后降低的趋势。因此从材料的性价比综合考虑, 本试验认为, SSAS的添加量以50%为宜。

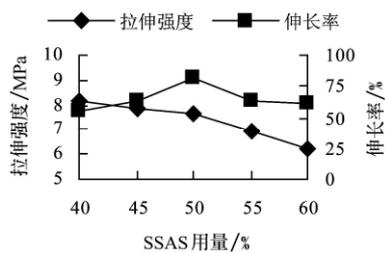


图5 十二烯基琥珀酸淀粉酯用量对拉伸强度和伸长率的影响

Fig.5 Effect of SSAS addition amount on pull and elongation intensity and extensibility

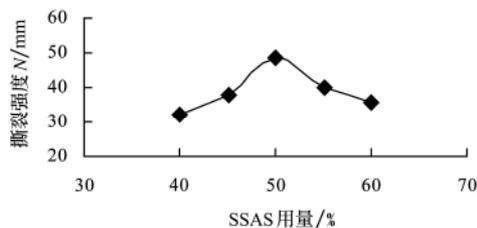


图6 十二烯基琥珀酸淀粉酯用量对撕裂强度的影响

Fig.6 Effect of SSAS addition amount on avulsion intensity

2.4 片材的吸水率测定结果

表1为片材的吸水率测定结果。试验表明, 由SSAS为主体

成分形成的塑料片材, 在设定条件下有较高的吸水率, 且随时间延续, 吸水率下降。其原因可能是制作片材时加入的增塑剂—甘油在浸水试验中发生迁移溶解在水中的缘故。如何提高SSAS塑料材料的抗水性, 使其适应实际应用要求是今后需要进一步研究的问题。

表1 片材的吸水率

样品质量/g	时间/d			
	1	2	3	4
3.24±0.1986	21.69±0.6105	19.67±0.7343	19.01±0.6623	18.79±0.3804

2.5 片材的耐沸水性测定结果

将上述配方所得片材(厚度0.78 mm)放入沸水中浸泡5 min, 取出观察(图7)。试验结果表明, 经过沸水处理后, 片材不变形, 具有良好的抗热水稳定性。

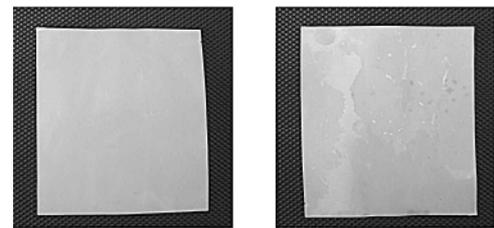


图7 片材抗热水性

Fig.7 Hot water resistance of sheet

2.6 片材的降解性能测定结果

片材的降解性能试验结果见表2。

从表2得知, 通过生物降解试验, 制备的材料具有良好的生物降解性能。由于组成材料的主体成分都是可降解物质, 在自然条件下, 经过30 d, 材料的失重率达到80%以上; 经过大约50 d, 材料被分解成小颗粒状或是碎块。

表2 片材的生物降解性能测定
Table 2 Bio-degradation property test of sheet

	3月25日	4月9日	4月26日	5月14日
室内环境	温度13~20℃	温度17~22℃	温度19~23℃	温度18~26℃
样品失重率%	48.63	79.84	85.36	—
感官评价	片材表面有霉斑, 颜色变深	片材表面有大量霉斑, 颜色开始变黑, 易破碎	片材表面布满霉斑, 颜色全部变黑, 表面凹凸不平, 一触即碎	材料无完整形状, 基本被分解成小块或小颗粒

3 结论

本试验研究了十二烯基琥珀酸淀粉酯制备生物降解塑料各原料的合理配比及其性能。

以十二烯基琥珀酸酐(DDSA)为酯化剂, 碳酸钠为催化剂, 水为反应介质, 采用微波法合成十二烯基琥珀酸淀粉酯。当DDSA用量为淀粉(绝干, 下同)用量的8%, 碳酸钠用量为淀粉用量的8%, 水用量为淀粉用量的37%, 微波功率为300 W, 反应时间为90 s时, 合成的十二烯基琥珀酸淀粉酯的酯化度为0.0155。通过电镜和红外谱图观察, 表明十二烯基琥珀酸淀粉酯的结构较原淀粉发生了较大的变化。

以上述制备的十二烯基琥珀酸淀粉酯为主体原料并配合其

他原料, 经过碾片试验, 得出生产十二烯基琥珀酸淀粉酯塑料片材的最佳原料配比为: 十二烯基琥珀酸淀粉酯50%, 二氧化碳树脂45%, 邻苯二甲酸二正辛酯2%, 硬脂酸1%, 甘油1%, 滑石粉1%。

对上述制备的片材进行机械性能、吸水率、耐沸水性和生物降解性检测证明, 以十二烯基琥珀酸淀粉酯等为原材料制备的复合片材具有良好的机械加工性能和生物降解性能, 在生物降解塑料中具有广阔的应用前景。

【参考文献】

- [1] 戈进杰. 生物降解高分子材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 1-3.
- [2] 马涛. 淀粉基生物全降解塑料形成机理及其模塑制品生产工艺技术

- 的研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学食品学院, 2002.
- [3] 马涛, 刘长江. 淀粉基生物降解塑料生物降解性研究[A]. 励建荣, 李铎. 食品安全性、食品科技和食品产业发展国际学术研讨会论文集[C]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2002: 109-117.
- [4] 邱威扬, 王飞镛, 邱贤华, 等. 淀粉塑料现状及发展前景[J]. 高分子通报, 2000, (4): 77-82.
- [5] 刘学, 王澜. 全淀粉热塑性塑料及研究[J]. 塑料制造, 2007, (1): 37-40.
- [6] Loercks J R, Pommeranz W E, Schmidt H E, et al. Biodegradable polymeric mixtures based on thermoplastic starch[P]. U S :6235815.2001.
- [7] 张俐娜. 天然高分子改性材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 232-238.
- [8] 刘娅, 赵国华, 陈宗道. 改性淀粉在降解塑料中的应用[J]. 包装与食品机械, 2003, 21(2): 20-23.
- [9] 陈煦, 张燕萍, 吴嘉根. 十二烯基琥珀酸淀粉酯性质的研究[J]. 无锡轻工大学学报, 2001, 20(1): 58-61.
- [10] 张冶, 马涛, 赵海波. 微波辐射合成十二烯基琥珀酸淀粉酯的研究[J]. 食品工业科技, 2007, 28(5): 197-203.
- [11] 陈均志, 张海平, 银鹏. 微波有机相法制备辛烯基琥珀酸淀粉酯的研究[J]. 陕西科技大学学报, 2004, 22: 10-13.
- [12] 徐贵华, 李军鹏, 李朋飞, 等. 湿法制备十二烯基琥珀酸淀粉酯的研究[J]. 中国食品添加剂, 2005, (1): 29-32.
- [13] 黄强, 杨连生, 罗发兴, 等. 高粘度十二烯基琥珀酸淀粉钠理化性质的研究[J]. 华南理工大学学报, 2001, 29(12): 42-45.
- [14] Ambuj S D, Edward M W. Properties of fattyacid esters of starch[J]. Journal of Applied Science, 1995, 58: 1647-1652.
- [15] 黄强, 林建萍, 顾时明. 微波在淀粉变性上的应用[J]. 上海纺织科技, 2002, 30(1): 26-27.
- [16] Ma Tao, Liu Changjiang. A study on moulding technology of starch-based totally-biodegradable plastic products[J]. China Plastics Industry, 2005, 33(5): 264-268.
- [17] 邢玉清编译. 简明塑料大全[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2006: 430-435.
- [18] 吴俊, 谢建钧. 淀粉基热塑性生物降解塑料的研制[J]. 精细化工, 2001, 18(7): 423-425.
- [19] 陈庆, 杨欣宇, 李宇华. 国外生物降解塑料著名公司的产品性价比分析[J]. 塑料工业, 2007, 35(12): 3-5.

Preparation and performance research of bio-degradable plastics based on starch sodium alkenyl succinate

Ma Tao, Zhang Ye, Sun Bingxin

(Department of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China)

Abstract: In order to improve the mechanical properties of starch-based bio-degradable plastic, mechanical properties and bio-degradability of the compound sheet made of Starch Sodium Alkenyl Succinate(SSAS) and CO₂ resin were investigated. Based on the result of the sheet experiment, the best ratio of raw materials for the production of starch-based plastic using SSAS as the major starting material is as follows: SSAS 50%, CO₂ resin 45%, Dioctyl Phthalate(DOP) 2%, stearic acid 1%, glycerine 1%, and talcum powder 1%. The test of performance shows that the compound sheet has good mechanical and bio-degradable properties.

Key words: starch sodium alkenyl succinate; structure characterization; bio-degradable plastics; properties