

可生物降解膜材料的研究进展

师 岩¹ 李凤红^{1*} 姜天赐¹ 陈立鑫¹ 王德喜² 李鹏珍¹

(1.沈阳工业大学石油化工学院,辽阳 111003;2.博仕流体设备有限公司,辽阳 111003)

摘 要 从膜材料来源和膜材料降解程度两方面综述了可生物降解膜材料的研究进展,重点介绍了淀粉、聚乳酸(PLA)和聚乙烯醇(PVA)等可生物降解材料,最后对可生物降解膜材料的未来发展进行了展望。

关键词 可生物降解,膜材料,发展,材料基因工程

Research progress on biodegradable film material

Shi Yan¹ Li Fenghong¹ Jiang Tianci¹ Chen Lixin¹ Wang Dexi² Li Pengzhen¹

(1.School of Petrochemical Engineering,Shenyang University of Technology,Liaoyang 111003;

2.Boshi Fluid Equipment Co.,Ltd.,Liaoyang 111003)

Abstract The research progress of biodegradable film materials was reviewed from two aspects: the source of film materials and the degree of degradation of film materials. The biodegradable materials such as starch, polylactic acid (PLA) and polyvinyl alcohol (PVA) were mainly introduced. The future development of biodegradable film materials was expected.

Key words biodegradation, film material, development, material genetic engineering

膜材料被广泛应用于食品药品包装、果蔬保鲜和膜分离等众多领域。其中应用最广泛的膜材料大多是石油基塑料(如烯烃类),它们具有独特和优异的综合性能^[1],产品的产量大,价格低廉,工业化程度高,产业链相对完整。但是这些膜材料的降解过程十分缓慢,大约需 100~200 年,甚至更长的时间才能被分解,给生态环境带来很大危害,如“白色污染”^[2]等。同时,伴随着煤、石油等不可再生资源的严重匮乏^[3],寻找新的绿色环保材料代替传统膜材料^[4],是现如今塑料行业面临的重大挑战。本文主要结合近几年国内外对可生物降解膜材料的研究,从膜材料的来源和降解程度两方面分析几种常见的可生物降解膜材料的研究现状、存在问题和未来发展趋势。

1 可生物降解膜材料的分类

目前,业界对可生物降解膜材料主要从材料来源和降解程度两方面进行分类。

1.1 按降解程度分类

按照材料的降解程度,可生物降解膜材料可分

为部分可生物降解膜材料和完全可生物降解膜材料两大类型。

1.1.1 完全可生物降解膜材料

完全可生物降解膜材料是指在特定的环境(如土埋、堆肥和水性培养液中等)条件下,能够被微生物(如细菌、真菌和藻类等)完全分解成小分子物质(如 CO₂、H₂O 和 CH₄ 等)的膜材料,如全淀粉膜材料^[5]、聚乳酸(PLA)膜材料、脂肪族聚酯膜材料等。完全可生物降解膜材料具有无污染、绿色环保等特点,可以替代不可降解石油基膜材料,应用前景非常广泛,是当今研究的热点话题。

1.1.2 部分可生物降解膜材料

部分可生物降解膜材料是指可生物降解物质(如淀粉、PLA 和 PVA 等)和不可降解石油基聚合物(如 PE、PP 和 PS 等)共混制成的生物降解膜材料。在特殊条件下,部分降解物质被微生物分解,使石油基化聚合物的分子链裸露出来,加快分子链的断裂,从而达到降解的目的,如淀粉填充聚烯烃型膜材料等。目前,完全可生物降解膜材料存在诸多问题^[6-7],如生产成本低、应用范围窄、工业生产技术不

基金项目:辽宁省高等学校基本科研重点项目(LZGD2017040);2019 省级和沈阳工业大学大学生创新创业计划项目(201950、2019244)

作者简介:师岩(1995-),男,硕士研究生,主要研究方向为可降解功能高分子复合材料的制备及应用。

联系人:李凤红(1969-),女,博士,教授,硕士生导师。

完善,以及一些性能无法满足使用要求等。因此,部分可生物降解膜材料也是研究的热门话题,同时也具有一定的商业价值。

1.2 按材料来源分类

按照材料的来源和合成工艺,可生物降解膜材料可分为天然可生物降解膜材料、非石化基合成可生物降解膜材料和石化基可生物降解膜材料三大类。

1.2.1 天然可生物降解膜材料

天然可生物降解膜材料是指以自然界中广泛存在的多糖类高分子为原材料制备的膜材料,其原材料主要有淀粉、纤维素和壳聚糖等。

淀粉^[8]是一种绿色可再生可生物降解物质,来源广泛,价格低廉,常常被应用于纺织、医药和食品包装^[9]等众多领域。目前,研究者们将淀粉生物降解塑料分为两种类型^[5]:一种是淀粉含量在7%~30%的填充型降解塑料;另一种是淀粉含量在90%以上的完全型降解塑料。其中,淀粉完全型降解塑料是最理想的可生物降解材料之一,但因淀粉含有大量羟基,结晶度高,吸水能力强,限制了其代替石油基材料的应用^[10]。为了满足使用要求,对淀粉改性是常用的手段。淀粉改性分为两类^[11]:一类是化学方法^[9]改性,如醚化、水解和接枝改性等;另一类是物理方法改性,如高压法^[12]、增容剂和表面活性剂等共混改性^[11]。林涛等^[13]分别用甘油、甲酰胺和复合塑化剂与淀粉共混制备热塑性淀粉,结果显示,塑化效果最好的是甲酰胺改性,其次是复合塑化剂,最差的是甘油改性;改性后淀粉内部的氢键明显减少,与塑化剂分子间氢键增多,有效改善了淀粉的耐回生性、吸水性和淀粉材料的韧性,有利于淀粉材料的成型加工处理,具有潜在的商用价值。吴佳伟等^[14]用正硅酸己酯原位聚合改性制备完全可生物降解的淀粉薄膜,实验结果显示,正硅酸己酯原位聚合法产生的纳米SiO₂尺寸更小,不易团聚,在淀粉薄膜中分散均匀,起到交联剂的作用,从而改善淀粉薄膜的综合性能,当正硅酸己酯的含量为25%时效果最佳。同时,交联不会影响薄膜的降解效果。Nooshin等^[15]用纳米纤维素晶体改性淀粉-聚乙醇共混物制备完全可生物降解复合膜,实验结果显示,纳米纤维素晶体可以与淀粉-聚乙醇共混物之间的分子间氢键相互作用,形成三维网状结构,起到交联的效果,从而改善了复合薄膜的机械性能、阻隔性能和热力学性能。当纳米纤维素晶体含量达到20%时,复合薄膜的物理性质最好。同时,纳米纤维

素晶体来源广、无毒、价格低廉,是代替硅酸盐等矿物最佳的绿色增强剂。因此,纳米晶体增强完全可生物降解膜材料的应用前景看好。

1.2.2 非石化基合成可生物降解膜材料

非石化基合成可生物降解膜材料是指在自然界中不存在,需要通过化学或特定细菌合成的可生物降解膜材料^[11]。其中,所需要的原材料大多来自自然界,合成的产物降解后生成的小分子化合物可被自然界吸收,属于绿色环保材料,主要有PLA、聚羟基烷酸酯(PHA)和聚碳酸亚丙酯(PPC)等。

PHA^[16]是一类利用特定细菌合成的可生物降解聚酯,目前已经发现150多种不同单体结构^[17],如聚3-羟基丁酸酯(PHB)、聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯)(PHBV)和聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基己酸酯)(PHBHHx)等。它们都具有完全生物可降解性、生物相容性、憎水性、良好的阻透性和石油基树脂的热塑加工性等,应用范围十分广泛,如食品药品包装、医疗器械等^[16-17]。

PLA^[18]是以玉米、马铃薯等含大量淀粉的可再生资源经微生物发酵制备的乳酸为主要原料,经聚合反应制得的高分子材料。该材料具有优异的综合性能和良好的生物降解性^[19],使用后能在特定的条件下被自然界中微生物完全降解,最终生成CO₂和H₂O,是理想的绿色环保高分子材料^[20]。但因材料力学强度高、脆性大,限制了其应用,需进行增韧改性^[21]。改性^[18]的方法有很多种,如共混、共聚和接枝改性等。Carlos等^[22]将PLA与不同含量的热塑性淀粉(TPS)共混制备的混合物,在模拟土壤和促氧化剂模型系统中进行降解测试。结果表明,TPS的含量越多,材料在模拟土壤中的降解越明显,这是因为淀粉为微生物提供了营养物质葡萄糖,使更多微生物附着在PLA制品上,因而加快了混合物的降解过程;同时,促氧化剂模型的实验结果表明,从死亡微生物中泄漏出来的血红素蛋白可以显著促进PLA的氧化降解,并且对PLA/TPS混合物的降解更有利。何依谣^[18]以纳米纤维素为改性剂,聚乙二醇为增韧剂制备了PLA复合薄膜。结果显示,聚乙二醇可以使纳米纤维素(质量分数为0~4%)均匀地分散在复合薄膜中,可明显提高复合薄膜的柔韧性和渗透能力;当聚乙二醇的含量为10%、纳米纤维素的含量为2%时,PLA复合薄膜具有优异的综合力学性能;同时,聚乙二醇和纳米纤维素使PLA复合膜的降解能力提升,并且有效地延长了西兰花的货架期限2~3d,期间外观品质和口感保持不变。

1.2.3 石化基可生物降解膜材料

石化基可生物降解膜材料是由煤、石油和天然气等为原材料加工的石化产品,通过缩聚和聚合等方法合成的可生物降解高分子材料。该类材料性能优异,应用范围广,但大都是不可再生石化基膜材料,主要有聚己内酯(PCL)、聚乙烯醇(PVA)和聚对苯二甲酸-己二酸-丁二醇(PBAT)等。随着煤、石油等不可再生资源的消耗,该类材料将会逐步被非石化基可生物降解材料替代,但当前仍然是热门研究方向之一。

PVA^[23]是一种无毒、高阻隔、可生物降解的水溶性高分子材料,具有优良的综合性能^[8],尤其力学性能和耐热性能与许多工程塑料相当,应用范围十分广泛。由于 PVA 含有大量羟基,分子间以及分子内形成大量氢键,使其熔点和分解温度非常接近,因此很难对 PVA 材料进行热塑加工^[24]。通常需要对 PVA 进行改性处理,如接枝改性、共混等。王娟^[23]用羟烷基甲酰胺(HAF)对 PVA 进行增塑改性,采用流延法制备 PVA 薄膜。因为增塑剂 HAF 中的羟基和酰胺基与 PVA 的羟基形成的氢键比纯 PVA 分子内分子间的氢键更强,从而破坏 PVA 结晶,使其熔点比传统增塑剂甘油塑化后的 PVA 薄膜的熔点降低得更多,塑化效果更好。李奎^[24]将甘油/二乙醇胺/山梨醇按照一定比例混合制备复合增塑剂,对 PVA 进行塑化改性处理。其实验结果显示,当复合增塑剂的含量为 25%时,甘油/二乙醇胺/山梨醇=1:1:1(质量比)时,对 PVA 协同增塑效果最好,改性后熔点为 161.6℃,比纯 PVA 的熔点下降了 33.4℃。

PCL^[25]是由 ϵ -己内酯开环聚合制备的一种具有优异生物相容性、高分子材料相容性和完全可生物降解性不可再生的石油基聚合物。由于其玻璃化转变温度和熔点都较低,常温下呈橡胶态。同时,它具有良好的柔韧性和加工性,可以挤出、注塑等,还可以与其他聚合物进行共聚、共混^[26],广泛应用于医药、包装等众多领域。杨博等^[21]以右旋聚乳酸-己内酯无规共聚物(PDLA-r-PCL)为相容剂,用熔融共混的方法,经密炼机共混制备左旋聚乳酸(PLLA)/PDLA-r-PCL 混合物。实验结果显示,PCL 可以有效地提高 PLA 的韧性,但其相容性较差;随着 PDLA-r-PCL 含量增加,有助于提高 PCL/PLA 的相容性和立构晶的形成;同时,可以显著提高 PCL/PLLA 共混物的延展性、冲击韧性等力学性能,当 PDLA-r-PCL 的含量在 2%~7%时,其混

合物具有较好的力学性能。Aurelio 等^[27]以氧化钼为催化剂,制备淀粉-g-PCL 接枝共聚物,并用浇铸的方法制备淀粉-g-PCL 改性淀粉薄膜。实验结果显示,以氧化钼为催化剂制备接枝共聚物的转化率为 84%;淀粉-g-PCL 改性淀粉薄膜与纯淀粉薄膜相比,其断裂伸长率和水蒸汽透过率都有所增加,在水解和土壤中生物降解的速度分别是纯淀粉膜的 1.9 倍和 2.6 倍,降解效果非常明显;同时,在释放药物和可生物降解膜材料方面展现出很好的应用前景。

PBAT 是由对苯二甲酸、己二酸和丁二醇经直接酯化法或酯交换法反应制得的^[28-29],既具有脂肪族聚酯良好的韧性和可生物降解性,又具有芳香族聚酯优异的机械性能^[19,30]。在加工性能方面,PBAT 与 LDPE 材料极为相似,可以使用 LDPE 设备对 PBAT 进行加工,如用吹膜的方法制备 PBAT 薄膜。因此,PBAT 是当前最有望代替传统塑料的材料之一。但 PBAT 的价格高、拉伸强度低等缺点,限制了其应用,常常需要与天然高分子、可降解/不可降解聚合物及无机填料进行共混改性^[28,30]。广东省东莞市仁聚塑胶有限公司已经实现了 PBAT/PLA 地膜工业化生产,该产品的性能符合使用要求,各项指标均已达到国际标准,但目前与传统地膜相比,生产规模小,价格高,使其市场化受到了限制。

2 可生物降解膜材料的发展

大部分膜材料都属于高分子材料,其分子量大,结构复杂多变,为研发带来诸多不便。目前研究者在膜材料的研发过程中,大多采用的是传统膜材料研制方法——试错法^[31]。但该方法从产品的选题、研发到最终得到新材料,研发时间过长,成本太高,不利于新材料的发展,满足不了人们日新月异的需求。随着大数据计算技术^[32]和科技水平的高速发展,部分新型膜材料的研发可以通过计算机软件模拟来设计,从而大大缩短研发时间和成本,提高产品工业化的速度^[33],加快新型膜材料的应用进程。

从 2011 年 6 月 24 日,时任美国总统奥巴马宣布启动“材料基因组计划”之后,日本、德国和英国等国家也相继宣布启动类似的“材料基因工程”计划。2011 年 12 月,我国提出了中国版的“材料基因工程”计划。材料基因工程对于开发研制可生物降解膜材料来说,既是机遇也是挑战。材料基因工程^[34]

是利用高通量计算、高通量实验和数据库三大技术手段来开发新材料,缩短了研发周期,有利于新型膜材料的研发和应用进程。研究者们利用该技术手段,可以快速研发绿色环保新型的可生物降解膜材料来代替传统不可降解的石油基膜材料,从而有效地减少对环境的污染,也可以缓解煤、石油等能源严重匮乏所带来的问题。同时,材料基因工程也有利于功能化(如抗菌^[35-36]、药物载体^[37]和光降解^[38]等)、可循环、可回收的新型膜材料的研发,促进实现多领域学科的交叉结合和发展,加快新型膜材料工业化的进程。

3 结语

新型非石化基可生物降解膜材料是未来膜材料发展的主流,其性能优异,且降解后无污染、绿色环保,基本上可以代替传统石化基膜材料。而且其原材料来源广、可再生、价格低廉,可以减少环境污染和日益枯竭的煤、石油等能源所带来的不便。同时,可利用材料基因工程的三大技术手段,加快高分子材料基因工程信息化设施的建设,大力开发高分子材料工程软件和专业数据库,从而为促进功能化新型可生物降解膜材料的研发和可生物降解膜材料的工业化发展奠定基础。因此,研发绿色环保可生物降解膜材料前景可期。

参考文献

- [1] 师岩,陈立鑫,姜天赐,等.纳米抗菌 LDPE/TiO₂/PST 复合膜的制备及性能研究[J].塑料科技,2019,47(11):6-10.
- [2] 严加安,胡兆平,陈剑秋,等.可降解功能化聚氨酯材料的研究进展[J].化工新型材料,2018,46(5):218-221,226.
- [3] 王玥,张凤,刘雨晴,等.PCL 与常用天然可降解高分子材料复合工艺进展[J].塑料工业,2019,47(1):13-16,59.
- [4] 史可,张晶,苏婷婷,等.生物可降解塑料的改性研究进展[J].化工新型材料,2019,47(4):29-33.
- [5] 韩梓军,薛灿,银鹏,等.国内淀粉塑料领域发明专利的现状分析研究[J].塑料科技,2018,46(1):126-131.
- [6] Nguyen D M, Do T V V, Grillet A C, et al. Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2016, 115: 257-265.
- [7] Maryam S, Rouhollah B, Mahmood M. Effect of nanoclay on the properties of low density polyethylene/linear low density polyethylene/thermoplastic starch blend films[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 141: 75-81.
- [8] Kuljit K, Rajeev J, Mithu M, et al. Studies on the properties and biodegradability of PVA/Trapa natans starch (N-st) composite films and PVA/N-st-g-poly (EMA) composite films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 123: 826-836.
- [9] Abdul K H P S, Aparajita B, Saurabh C K, et al. Biodegradable films for fruits and vegetables packaging application: preparation and properties[J]. Food Engineering Reviews, 2018, 10(3): 139-153.
- [10] Mahendrasinh R, Ravikumar S, Sagar J, et al. Studies on blends of modified starch-LDPE[J]. Polymer Science, Series A, 2018, 60(6): 805-815.
- [11] 应纪飞.膜级淀粉基全生物降解材料的制备与性能研究[D].镇江:江苏科技大学,2017.
- [12] Mahdiyar S, Mahsa M, Asgar F. Physical modification of starch by high-pressure homogenization for improving functional properties of κ -carrageenan/starch blend film[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 85: 204-214.
- [13] 林涛,张希娟,殷学风,等.单一/复合塑化剂制备热塑性淀粉材料研究[J].陕西科技大学学报,2019,37(2):11-16,23.
- [14] 吴佳伟,常瑶,林群芳,等.正硅酸乙酯原位聚合改性淀粉膜的制备和性能[J].工程塑料应用,2018,46(1):13-16.
- [15] Nooshin N, Wangyujue H, Babak G, et al. Study of cellulose nanocrystal doped starch-polyvinyl alcohol bionanocomposite films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 107(Pt B): 2065-2074.
- [16] 周迎鑫,杨楠,王希媛,等.聚羟基脂肪酸酯(PHA)改性研究进展[J].生物工程学报,2016,32(6):738-747.
- [17] 车雪梅,司徒卫,余柳松,等.聚羟基脂肪酸酯的应用展望[J].生物工程学报,2018,34(10):1531-1542.
- [18] 何依谣.聚乳酸/纳米纤维素可降解食品包装薄膜的研究及其在西兰花保鲜中的应用[D].杭州:浙江大学,2018.
- [19] 张云飞,黄安平,张文学,等.PLA/PBAT 复合材料研究进展[J].工程塑料应用,2019,47(1):154-158.
- [20] 李汝珍.生物降解材料聚乳酸合成的研究进展[J].化工新型材料,2015,43(2):18-20.
- [21] 杨博,李琦,李晓露,等.右旋聚乳酸-己内酯无规共聚物对左旋聚乳酸/聚己内酯共混物的结构调控和性能[J].高分子材料科学与工程,2019,35(4):79-86.
- [22] Carlos A R, Aryane T, Iseli L N, et al. Biological oxidative mechanisms for degradation of poly(lactic acid) blended with thermoplastic starch[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(11): 2756-2766.
- [23] 王娟.聚乙烯醇膜塑化改性研究[D].呼和浩特:内蒙古农业大学,2018.
- [24] 李奎.PVA/淀粉全降解复合材料的制备、结构与性能[D].株洲:湖南工业大学,2013.
- [25] 韦茜茜,金嘉长,周密,等.PCL 基聚合物的制备及其在生物工程中的应用[J].宁波大学学报(理工版),2018,31(4):36-45.
- [26] 轩朝阳,孙瑞洲,任宇飞,等.聚己内酯/无机纳米复合材料的研究与应用进展[J].塑料科技,2019,47(5):104-108.

(下转第 25 页)