



交联淀粉基可降解塑料的研究进展

周悦, 董余兵

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 交联淀粉基可降解塑料具有优异的可再生性和生物相容性, 推广使用该材料是解决塑料污染问题和能源紧张问题的有效途径之一。首先, 介绍淀粉的结构与特性及淀粉基可降解塑料的两种交联方法——光交联和化学交联; 其次, 分析交联对淀粉基可降解塑料耐水性、机械性能和降解性的影响; 再次, 就其实用性较差的缺点, 介绍交联淀粉基可降解塑料的改性方法, 包括与生物高分子或可降解聚酯共混改性、纳米填料增强改性、疏水涂层改性及多重化学改性; 最后, 总结了该材料目前存在的问题及未来的研究方向, 期望为实用性交联淀粉基可降解塑料的研究提供参考。

关键词: 塑料; 淀粉; 交联; 改性; 降解; 研究进展

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2020) 11-0757-09

Research progress of crosslinked starch-based degradable plastics

ZHOU Yue, DONG Yubing

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Crosslinked starch-based degradable plastic has become one of efficient ways to solve the problem of plastic pollution and energy shortage because of its excellent renewability and biocompatibility. Firstly, the structure and properties of starch and two crosslinking methods of starch-based degradable plastic, such as, light crosslinking and chemical crosslinking are introduced. Then, the effects of crosslinking on the water resistance, mechanical properties and degradation properties of starch-based degradable plastic are reviewed and discussed. Next, starting from its poor practicability, the modification methods of starch-based degradable plastic are introduced, including blending with biopolymers or degradable polyester, reinforcing with nanomaterials, coating hydrophobic coating and multiple chemical modification. Finally, the existing problems and future research directions of such materials are summarized to provide a reference for the study of practical crosslinked starch-based degradable plastics.

Key words: plastic; starch; crosslinking; modification; degradation; research progress

0 引言

二十世纪三四十年代以来, 塑料以其质轻、成本低和可塑性强等优点, 成为继钢铁、木材和水泥之后的第四大类新型基础材料^[1-2]。通用塑料起源于石化工业, 它难以被微生物降解, 尤其是聚乙烯塑料

袋、聚苯乙烯快餐盒等一次性塑料制品。这些塑料制品被大量废弃, 由此带来的“白色污染”给生态环境造成了巨大压力^[3-5]。同时, 石油作为不可再生资源终将被耗尽, 以它为基础的塑料工业也同样面临原料枯竭的窘境^[6-7]。因此, 近年来, 世界各国陆续出台“限塑令”, 通过全面禁令、自愿协议等方式鼓励

收稿日期: 2020-06-10 网络出版日期: 2020-08-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(51703204, 51473147)

作者简介: 周悦(1996—), 女, 江苏扬州人, 硕士研究生, 主要从事淀粉基可降解塑料的研究。

通信作者: 董余兵, E-mail: dyb19831120@zstu.edu.cn

从业者和消费者使用绿色环保的可降解塑料。

目前,可降解塑料的种类主要有聚己内酯(PCL)、聚乳酸(PLA)、聚乙烯醇(PVA)、聚羟基烷酸酯(PHA)等可完全降解的聚酯塑料^[8]以及淀粉、纤维素、海藻酸钠(SA)、壳聚糖(CS)、蛋白质类生物基塑料^[9]。淀粉是一种天然可再生的高分子化合物,由于其丰富易得、价格低廉,被广泛应用于可降解塑料的研究^[5,7,10]。目前,淀粉基可降解塑料约占现有商用可降解塑料的50%,已应用于食品包装薄膜^[11]、农业地膜^[12]、发泡塑料餐盒^[13]和医用骨组织工程支架^[14]等多个领域。然而,受淀粉分子结构影响,淀粉本身的加工性较差,与传统塑料相比,淀粉基可降解塑料的机械性能和阻隔性能大幅度减弱,无法在商业上得到进一步推广。因此,对淀粉进行物理或化学改性是至关重要的。交联是淀粉改性的主要方法之一,交联作用形成的紧密连接三维网络结构增强了分子间作用,从而得到耐热、耐水、强度高和柔性好的可降解材料^[15]。本文主要介绍了淀粉基可降解塑料的交联方法以及交联淀粉基可降解塑料的性能及改性方法。

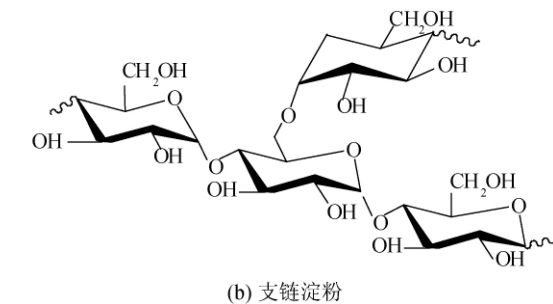
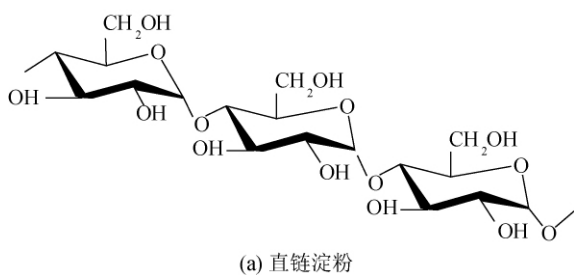


图1 淀粉的分子结构

表1 不同来源淀粉的组成与性质比较^[17-18]

性质	淀粉种类			
	玉米	小麦	马铃薯	木薯
颗粒大小/ μm	3~26	1~45	15~100	4~35
色泽	淡黄色	淡黄色	白色	白色
直链淀粉含量/%	28	26	21	17
支链淀粉含量/%	72	74	79	83
水分含量/%	10~12	10~12	18~20	10~12
糊化温度/ $^{\circ}\text{C}$	62~72	58~64	55~63	60~68
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$	300	500	110	200
糊液透明度	不透明	浑浊	半透明	清亮
8%糊液黏度/BU	700	200	3000	1200
回生性	高	高	中	低

2 淀粉基可降解塑料的交联方法

交联是通过形成共价键将线型或支链型高分子链连接成网状高聚物的过程。根据交联方法的不

1 淀粉的结构与特性

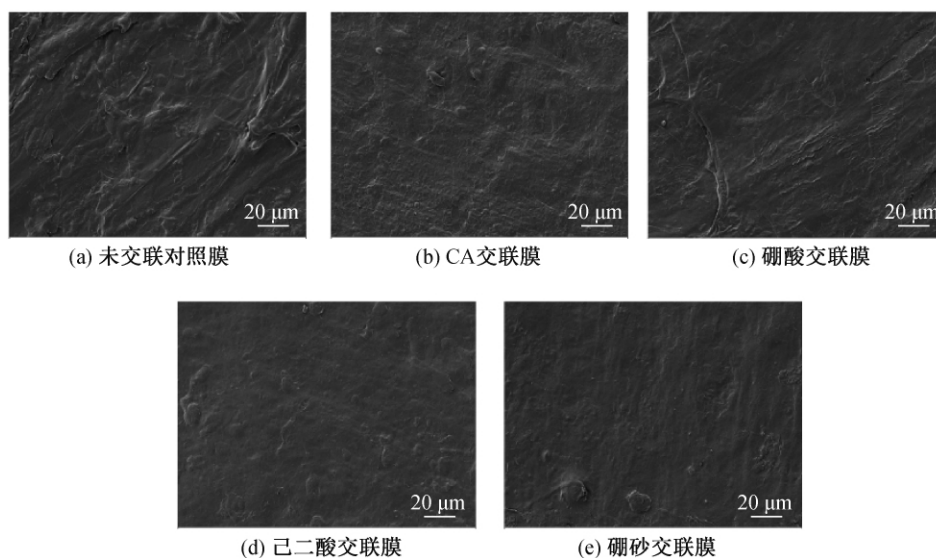
淀粉是由多个葡萄糖分子脱水聚合而成的一种高分子碳水化合物,分子式为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 。淀粉以颗粒的形式广泛存在于高等植物的根、块茎、果实和叶子中,目前生产淀粉的农作物主要有小麦、玉米和马铃薯等^[6,16]。

淀粉主要由直链淀粉和支链淀粉组成。直链淀粉具有高度结晶性,能溶于热水而不成糊状;支链淀粉在冷水中不溶,与热水作用则膨胀成糊状^[6,11]。直链淀粉和支链淀粉的分子结构^[16]分别如图1所示。不同来源淀粉的组分含量不同,性能也有所差异,多种淀粉的成分组成与性质比较见表1。综合多项性质比较,薯类淀粉具有较好的抗回生性和透明度,更适合膜材料的制备。Dai等^[5]的报道也佐证了这一结论,该报道中多种淀粉膜(糯玉米淀粉、木薯淀粉、甘薯淀粉、马铃薯淀粉、小麦淀粉和玉米淀粉)的理化性能研究结果表明,木薯淀粉膜具有最好的抗霉性、力学性能及耐水性,是制备淀粉基可降解塑料薄膜的最佳选择。

同,交联淀粉基可降解塑料可分为化学交联淀粉基可降解塑料和光交联淀粉基可降解塑料。

2.1 化学交联

化学交联是将含有二元或多元官能团的交联剂与淀粉分子上的羟基发生反应,生成二醚键或二酯基等基团,从而将多个淀粉分子交叉连接起来,形成具有空间网状结构高聚物的方法^[16,19]。常用的交联剂有戊二醛、环氧氯丙烷(ECH)、三偏磷酸钠(STMP)、柠檬酸(CA)和苹果酸等。不同交联剂所制备的淀粉基可降解塑料的性能也有所差异。Sun等^[20]报道了不同交联剂对挤出吹塑法制备淀粉/PHA复合膜性能的影响。该研究结果表明,己二酸交联薄膜具有最好的透光性和阻隔性能,硼酸交联薄膜的强度最高,而CA交联薄膜的柔性最好;微观形貌图(见图2)表明己二酸和硼砂交联膜比硼酸交联膜具有更均匀的结构,更适合淀粉/PHA复合膜的制备。

图 2 各样品的扫描电镜图^[20]

近年来,随着环保理念的大力推广,CA类“绿色”无毒型交联剂越发受到研究者的青睐,成为交联淀粉基可降解塑料的主要交联剂。根据添加交联剂时间的不同,化学交联^[21]又可分为交联(即在聚合物成型过程中加入交联剂发生反应)和后交联(即在材料成型后,通过交联剂溶液浸渍法使分子间发生交联)。Bai等^[22]采用后交联法,将流延法制得的SA膜浸入含 Fe^{3+} 的EDTA溶液中,通过SA分子与 Fe^{3+} 间的交联作用制得SA交联膜。此外,如果在采用交联未能达到所需的交联度,则可以考虑采用后交联。大多数交联反应都在淀粉糊液中进行,反应温度应达到淀粉的糊化温度以上。

2.2 光交联

光交联是一种通过在淀粉体系中加入光敏剂,使之在紫外光(UV)辐照下分解成自由基,利用光敏剂与淀粉中的羟基发生自由基聚合而使淀粉分子发生交联^[23]。Niazi等^[24]利用喷雾干燥技术制备了热塑性淀粉(TPS)薄膜,其后将薄膜浸泡在苯甲酸钠水溶液中,取出后经600 W闭合紫外线灯(波长为320~390 nm)辐照,制得交联淀粉基薄膜的机械性能和耐水性大幅度提高。Zain等^[25]直接将光引发剂苯甲酸钠与淀粉和增塑剂甘油共混制得TPS,并利用液压机在150℃的温度下热压成膜,再对薄膜进行UV辐照处理得到交联淀粉薄膜,研究了不同辐照时间对薄膜交联度的影响。Hedin等^[26]选用甲基丙烯酸甘油酯对淀粉进行接枝改性,使淀粉链上带有乙烯官能团,并在淀粉糊液中加入光引发剂过硫酸钾水溶液,通过UV辐照诱导自由基乙烯基聚合,从而实现了淀粉溶液中和表面的交联,大幅

度提高了淀粉基材料的耐水性。光交联制备淀粉基可降解塑料时,辐射剂量和光敏剂浓度是影响材料交联度的最主要因素^[27-28]。与化学交联法相比,光交联法无需水热设备和交联试剂,更加安全环保,且操作简单,反应易于控制,可以适应于材料的大规模连续化生产,适用于生物基水凝胶、药物传递材料等的制备。

3 交联对淀粉基可降解塑料性能的影响

3.1 耐水性

耐水性是检验生物基降解膜材料应用标准的重要条件之一。然而,由于淀粉具有天然的亲水性,淀粉基薄膜材料通常呈现出较强的亲水性和较高的透过率。交联改性使淀粉具有紧密连接的三维网络结构,这些网络可以有效地阻止水分子的进入与迁移。吸水率、溶胀度及水蒸气透过率(WVP)常用于表征淀粉基材料的耐水性能。

Wu等^[29]采用CA制备马铃薯淀粉/CS复合交联膜。由于CA与淀粉和CS分子间生成疏水酯基,使得膜中的亲水基团数量下降,减少了氢键与水的结合,从而阻碍了膜表面的吸水性。该研究结果表明:与未交联膜相比,15 wt% CA交联膜的溶胀度由686.40%降至98.10%,水接触角由34.47°增至56.43°,WVP由 $1.09 \times 10^{-3} (\text{g} \cdot \text{mm}) / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$ 降至 $7.38 \times 10^{-4} (\text{g} \cdot \text{mm}) / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$ 。但过量的CA会增强膜的吸水性,这是由于过剩的CA不能参与交联,使羟基与羧基数量增多,吸水性增强。另一方面,未反应的CA起到增塑剂作用,使分子间作用力减小,促进了水分子的扩散。高温固化可以有效去

除淀粉膜中的水分,使其获得更加致密的结构而提高抗水溶性。Menzel等^[30]指出,在CA交联淀粉溶液体系中,高温固化和低pH值会促使糖苷键断裂,导致淀粉发生酸水解而使其耐水性减弱。该研究结果表明固化温度(105℃或150℃)对材料的溶解度没有显著影响,交联淀粉基可降解塑料的水溶性主要取决于交联剂浓度。另外,由于淀粉及某些增塑剂具有吸湿性,这意味着薄膜中的水分含量随相对湿度(RH)的增加而增加,因此耐水性也随RH的增加而显著降低。在Olsson等^[31]研究发现,RH从50%上升到90%,涂布薄膜的含水率持续上升。

3.2 机械性能

在日常生产生活中,包装薄膜材料需要具有一定的强度和柔性来维持其在加工处理过程中的完整性。交联建立了分子间和分子内的连接,使淀粉分子链变长,增强了分子间的相互作用,导致材料的拉伸强度提高而断裂伸长率降低。

一般来说,添加少量的交联剂就能满足产品的性能需求。当交联度较低时,可供滑动的淀粉分子长度增加。而随着交联度的不断提高,分子间和分子内相互作用增强,拉伸强度提高,但同时分子间滑移也被限制,从而导致材料的断裂伸长率下降,表现出脆性。淀粉具有极强的亲水性,若体系中淀粉含量过多,材料吸水后分子间作用力减弱,大幅度降低了材料的拉伸强度。除交联度和淀粉含量外,RH也对淀粉基可降解塑料的机械性能有着较大影响。孙万海^[32]的研究结果表明,当RH为40%时,淀粉基片材的力学性能最好。RH过低可能使材料变脆,在拉伸时断裂为碎块;RH过高时,大量水分子作为增塑剂进入塑料薄片,拉伸强度降低。固化时间和固化温度也是影响其力学性能的重要因素。Xu等^[33]采用氧化蔗糖为交联剂,制备了高柔性的全淀粉薄膜材料。结果表明,氧化蔗糖添加量为5 wt%、甘油含量为15 wt%、固化时间为5 min、固化温度为180℃时,淀粉膜的机械性能最优(拉伸强度为23 MPa,断裂伸长率为60%)。固化时间较短时,交联不足以在淀粉分子间形成网络,分子间相互作用较弱。而固化时间过长则会破坏淀粉骨架,从而导致拉伸强度与断裂伸长率下降。同时,交联需要足够高的固化温度,以确保从交联反应体系中有效去除水分子。增塑剂的添加量也不宜过多,淀粉膜的渗透性随增塑剂浓度的增加而增加,但当其浓度超过临界极限时,会出现相分离现象。

另外,一些交联剂在淀粉基薄膜材料中可以同

时起到交联剂和增塑剂的作用。Ghanbarzadeh等^[34]在研究中发现,CA具有这样的双向效应。当CA含量超过10 wt%时,过剩的CA起到增塑剂作用,导致拉伸强度降低而断裂伸长率增加。而Shi等^[35]的研究结果表明,PVA/淀粉复合材料中CA含量的从5 wt%增加到30 wt%,并没有显著降低拉伸强度,但断裂伸长率有大幅度提升。交联与增塑的共同作用导致了淀粉基材料复杂的性能变化结果。对于此类交联剂而言,合适的添加量可以改善淀粉基可降解塑料的性能,过多则起到增塑剂的作用,会对材料的性能造成不利影响。

3.3 可降解性

可降解性是淀粉基材料最大的优势。淀粉基材料的生物降解通常是在自然界如土壤等条件下,或某些特定条件如堆肥条件下或水性培养液中,由真菌、细菌等微生物的生物活性引起的。土埋法是通过微生物侵蚀其中的淀粉并分泌出酶,使材料的强度降低,塑料与土壤中的金属盐接触发生自氧化而生成过氧化物,促使高聚物分子链断裂,成为低分子物质,从而变为H₂O和CO₂^[36]。堆肥法是利用微生物在氧气条件下有控制地促进固体废物中可降解有机物转化成稳定腐殖质、H₂O和CO₂。

交联使分子间及分子内相互作用力增强,降低了材料的降解速率。通常情况下,淀粉基可降解塑料的降解度与淀粉含量和土壤掩埋时间成正相关,降解速率与淀粉含量、环境湿度、交联度、增塑剂含量等成正相关。Marichelvam等^[37]利用土埋法对CA交联玉米淀粉/大米淀粉共混膜进行降解性能测试,研究了掩埋深度对降解率的影响。该研究结果表明:掩埋深度对薄膜的降解率无明显影响;薄膜在15 d内的失重率为48.70%,具有完美的生物降解性能。Sagnelli等^[38]通过测定土壤堆肥系统中CO₂释放量对CA交联高直链大麦淀粉生物塑料的降解性进行表征。该研究结果表明:20 d内塑料的降解速率较高,20 d后开始显著降低,100 d后,其降解速率与土壤参考速率相同,材料降解完全。同时发现,交联淀粉基可降解塑料降解速度要远慢于淀粉颗粒。Mittal等^[39]报道了改性大麦壳增强PVA/淀粉交联复合膜在自然土壤环境中的降解情况。该研究结果表明交联后的PVA/交联淀粉膜的失重率要低于PVA/淀粉膜。天然大麦壳/PVA/交联淀粉复合膜的降解速率最大,120 d后失重率为33%,因为该复合材料中天然大麦壳的存在能够吸收更多的水分。

4 交联淀粉基可降解塑料的改性方法

由于交联形成紧密的三维网络结构,交联淀粉基可降解塑料的使用性能在一定程度上有所提高,但依旧达不到通用塑料的标准。因此,对其进一步改性是必要的,包括与其他高分子物质共混、纳米材料增强、多重改性、涂布疏水涂层等,由于与通用塑料共混的淀粉基可降解塑料无法完全降解,在此不作介绍。

4.1 天然高分子共混改性

耿胜荣等^[40-41]采用 STMP 对淀粉和魔芋飞粉共混体系进行交联,通过流延成膜法制备了耐水性和机械性能良好的可降解共混膜。该研究结果表明,具有网状结构的葡甘聚糖可抑制淀粉沉凝,有利于提高共混体系相容性。然后又在该体系中加入适量的 PVA 共混,PVA 给薄膜提供了较好的耐水性和力学性能,但体系相容性变差。AL-Hassan 等^[42]在甘油增塑的西米淀粉/鱼明胶共混液中加入转谷氨酰胺酶,通过酶与蛋白质中氨基的交联制备了耐水且柔韧的淀粉基薄膜。改性膜的 WVP 由 $4.30 \times 10^{-4} (\text{g} \cdot \text{mm})/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$ 降至 $2.40 \times 10^{-4} (\text{g} \cdot \text{mm})/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$,断裂伸长率由 42.50% 增至 72.19%,而拉伸强度由 8.15 MPa 降至 2.60 MPa。Li 等^[43]以戊二醛为交联剂,通过流延法制备了耐水性较好的马铃薯/CS 复合交联薄膜,CS 同时赋予了该薄膜独特的抗菌性能,使其能够在生物医学或食品保鲜领域得到广泛应用。与纯淀粉基薄膜相比,淀粉与其他生物高分子共混交联淀粉基薄膜的各项性能均有提高,同时,其他生物材料也能给淀粉基薄膜带来某些附加属性,该方法是制备新型淀粉基膜材料的新趋势。

4.2 可降解聚酯共混改性

将淀粉与可降解聚酯共混,借助聚酯优异的力学性能和耐水性可以有效弥补淀粉薄膜在使用性能方面的不足。对于共混体系而言,多元物质的相容性是影响材料力学性能的重要因素。Wu 等^[44]采用 ECH 和甘油对淀粉进行改性,再将改性淀粉与 PLA 共混,通过热压工艺制得薄膜。淀粉分子上的羟基被 ECH 分子交联成醚基,从而改变了淀粉的亲水性。该研究结果表明淀粉的交联塑化改性提高了其与 PLA 的相容性,力学性能增强。Wu 等^[45]用不同比例的淀粉/PVA/CA 制备了三元共混膜。该研究结果表明:当三者含量比为 3:3:0.08,共混膜具有最优的综合性能;共混膜的吸水率为自重的

54.31 倍,机械拉伸强度为 46.45 MPa;由于 PVA 的加入,薄膜并对食源性致病菌李斯特氏菌和大肠杆菌有较强的抗菌活性;新鲜无花果包装试验结果表明,CA 掺杂的三元复合膜具有水蒸气渗透作用,能够有效防止果实腐烂和表面雾化,具有较高的保水性和耐水性。该薄膜在包装高透气性鲜活农产品的防雾包装膜和活性食品包装应用方面具有较大潜力。Das 等^[46]通过流延法制备了一种可应用于伤口敷料的 CA 交联 PVA/淀粉复合薄膜。与制备的包装用同类塑料薄膜相比,所制备的 PVA/淀粉复合膜具有较大的柔韧性(49.69%)、较低的弹性模量(66.35 MPa)、较高的溶解度(67.3%)和溶胀指数(260.5%)以及极好的体外降解率和抗菌性,是一种优良的创面敷料材料。

4.3 纳米填料增强改性

除可降解聚酯外,纤维素和纳米颗粒等材料也是近年来常用于研究增强淀粉基可降解塑料力学性能的填料。Balakrishnan 等^[47-49]研究表明,纤维素纳米纤维(CNFs)和纤维素纳米晶(CNCs)对淀粉膜具有较好的增强效果,且 CNFs 增强效果优于 CNCs。这主要源于纤维素与淀粉同为多糖,两者有着相似的结构,羟基间易形成很强的氢键,导致界面粘附性极强。CNFs 和 CNCs 的透射电镜图如图 3 所示,从图中可以看出:CNCs 呈现针状形貌,具有较高的结晶度;而 CNFs 呈现网络结构,且具有较大的长径比,与淀粉缠结程度较高,分子间相互作用更大,这种强烈的界面相互作用提高了淀粉基薄膜材料的力学性能。

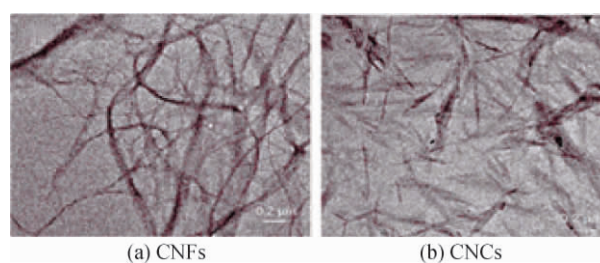


图3 CNFs 和 CNCs 的透射电镜图^[48]

Dastidar 等^[50]将糯玉米淀粉与微/纳米纤维素(MFC)共混,通过流延法制备了 1,2,3,4-丁烷四羧酸交联淀粉基复合材料。该研究表明,MFC 含量为 15 wt% 的交联膜在不使用任何增塑剂的情况下可以同时提高材料的刚性和柔性。Lu 等^[51]和 Ren 等^[52]利用交联剂对淀粉纳米颗粒进行改性,采用流延法制备了交联淀粉纳米颗粒增强的淀粉基复合膜。基于交联淀粉纳米颗粒在淀粉基体中较好的分散性以及增强体与基体之间较强的相互作用,复合

膜的机械性能和耐水性大幅度提高。相关研究有望使 TPS 增强膜在食品包装领域的应用得到进一步发展。

4.4 疏水涂层改性

为改善淀粉基薄膜的耐水性能,还可以对其进行表面处理,如涂布疏水涂层。Fringant 等^[53]将制备的小麦面筋蛋白膜和发泡淀粉托盘浸泡在 6 wt% 三醋酸淀粉酯-二氯甲烷溶液中,通过溶剂的缓慢挥发在材料表面形成包覆膜。三醋酸淀粉涂层极大增强了材料的耐水性能,50 g/m² 厚度涂层的疏水效果可与聚乙烯涂层相当。Riyajan 等^[54]采用羧基丁苯橡胶(CSBR)涂层浸渍法,成功改善了 CSBR/木薯淀粉/纤维素纤维复合材料的疏水性能。由于 CSBR 分子结构中疏水丁苯橡胶的存在,材料的接触角和溶胀率随着涂层浓度和厚度的增加而降低。该研究表明 CSBR 涂层与复合材料间相容性好,无相分离现象。Bergel 等^[55]选用 PLA 为原料对淀粉基泡沫塑料进行涂布,研究了不同浓度 PLA 涂层对材料性能的影响。PLA 涂层虽与泡沫塑料的相容性较差,但依然提高了泡沫塑料的密度、拉伸强度和冲击强度,与未涂覆的泡沫塑料相比,涂有 6% w/v PLA 涂层的淀粉基泡沫塑料的吸水率降低了 225%。

4.5 多重化学改性

综合运用多种改性方法制备的交联淀粉基膜材料的性能要优于单一交联改性的淀粉膜,多重化学改性是提高淀粉基可降解薄膜性能的主流趋势。Tanetrungroj^[56]用双氧水和硼酸分别制备了交联氧化淀粉膜(C-OS 膜)和氧化交联淀粉膜(O-CS 膜)。该研究发现,O-CS 膜由于先进行氧化导致淀粉分子发生部分降解而具有更高的亲水性,薄膜的柔韧性更好;C-OS 膜由于先发生交联而具有更高的交联度,薄膜的耐水性和强度更好。Ni 等^[57]创新了一种在中性条件下由乙二醛和碳酸铅铵共交联的新型反应体系,获得了具有良好疏水性、强度、透光性及防紫外性能的淀粉薄膜材料。蒋惠明^[58]在用醋酸酐为酯化剂、甲苯-4-磺酸为催化剂制备酯化木薯淀粉的基础上,选用交联剂 CL 和 70 wt% 聚丙烯分别制备了酯化交联复合淀粉/聚丙烯共混塑料和酯化淀粉/交联淀粉/聚丙烯三元共混塑料。该研究结果表明,沉降积为 0.9 mL 时的复合塑料的力学性能(断裂伸长率为 10.55%,拉伸强度为 41.26 MPa)要高于单一改性的酯化淀粉基可降解塑料(断裂伸长率为 7.50%,拉伸强度为 34.33 MPa)和三

元共混塑料(断裂伸长率为 5.76%,拉伸强度为 40.15 MPa)。吴俊等^[59]通过对玉米淀粉先后进行 STMP 交联、铝酸酯偶联剂表面处理和复合增塑剂塑化制得疏水亲油的复合多元醇塑化改性淀粉,再将其与 PCL 共混后压延成膜,薄膜的疏水性得到较大提升。Sukhija 等^[60]在用 STMP 为交联剂和次氯酸钠为氧化剂制备交联氧化双改性莲藕淀粉的基础上,将其与浓缩乳清蛋白、甘油、车前草壳共混,通过流延法成膜法制得淀粉基薄膜,薄膜的热稳定性、机械性能和耐水性都得到大幅度提升。多重改性在提升材料性能的同时,也使淀粉基材料的生产成本增加,故选用较少的改性方法以获得较优的性能是淀粉基可降解塑料未来的研究重点。

5 结 语

交联淀粉基可降解塑料的使用是缓解“白色”污染问题的重要方法之一。但经过多年的研究发展,该材料至今仍未得到大规模的生产应用,这主要由于其成本与性能的影响。全交联淀粉基可降解塑料具有优异的降解性能,但其机械性能和耐水性都难以达到通用塑料的标准。要想获得满足使用要求的淀粉基完全可降解塑料,只通过对淀粉简单的交联改性是远远不够的,必须通过复杂的改性方法的综合运用或与聚酯的共混来实现,因此导致的高昂成本必然会阻碍材料的商业推广。目前市面上已生产的交联淀粉基完全可降解塑料的价格是通用塑料的 4~10 倍,主要应用于一些高档化妆品的外包装及部分医疗用品(如外科手术缝合线和药物释放胶囊等)^[36]。

然而,淀粉是生物基塑料最具价格竞争优势的原料之一,在可持续发展战略中具有广阔的应用前景。目前,淀粉/可降解聚酯共混塑料是市场上最成熟的完全可降解产品。未来,研究人员应致力于开发低成本高性能的淀粉基可降解塑料。主要有以下几个研究方向:

a) 改性过程中宜采用安全环保的改性方法,尽可能选用绿色无污染的助剂,以便其降解或堆肥。

b) 对于共混型淀粉基可降解塑料,应在满足使用性能要求的前提下尽可能提高淀粉的使用量以降低材料的生产成本;同时,共混物间应具有良好的相容性以获得优异的力学性能。

c) 引入新材料来赋予淀粉基可降解塑料多功能特性,如加入壳聚糖、PVA 等赋予淀粉材料抗菌性,加入松香等赋予淀粉基材料抗紫外性能,以拓宽淀

粉基可降解塑料的应用市场。

d)开发新工艺以降低材料的生产能耗,如运用改进模压法、挤出吹塑法等替代流延制膜法,以促进淀粉基可降解塑料的商业化连续大规模生产。

参考文献:

- [1] 黄泳斐,李立.全生物降解淀粉塑料的研究进展[J].塑料包装,2019,29(2):1-5.
- [2] 骆伟.“十三五”我国塑料行业发展五大方向[J].中国石化,2016(7):87.
- [3] Quiles-Carrillo L, Montanes N, Pineiro F, et al. Ductility and toughness improvement of injection-molded compostable pieces of polylactide by melt blending with poly(ϵ -caprolactone) and thermoplastic starch[J]. Materials, 2018, 11(11): 2138.
- [4] Paiva D, Pereira A, Pires A, et al. Reinforcement of thermoplastic corn starch with crosslinked starch/chitosan microparticles[J]. Polymers, 2018, 10(9): 985.
- [5] Dai L M, Zhang J, Cheng F. Effects of starches from different botanical sources and modification methods on physicochemical properties of starch-based edible films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 132: 897-905.
- [6] 翁云宣,王垒,吴丽珍,等.国内淀粉基塑料现状[J].生物产业技术,2012,3:17-21.
- [7] Garavand F, Rouhi M, Razavi S H, et al. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 104: 687-707.
- [8] 李守海,储富祥,王春鹏,等.淀粉/聚己内酯复合材料的研究进展[J].现代化工,2009,29(S2):57-61.
- [9] Gómez-Aldapa C A, Velazquez G, Gutierrez M C, et al. Effect of polyvinyl alcohol on the physicochemical properties of biodegradable starch films[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 239: 122027.
- [10] Amin M R, Chowdhury M A, Kowser M A. Characterization and performance analysis of composite bioplastics synthesized using titanium dioxide nanoparticles with corn starch[J]. Heliyon, 2019, 5(8): e02009.
- [11] Cazón P, Velazquez G, Ramírez J A, et al. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 68: 136-148.
- [12] Wang X L, Yang K K, Wang Y Z. Properties of starch blends with biodegradable polymers[J]. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 2003, 43(3): 385-409.
- [13] 汪滨,杨仁党.戊二醛交联淀粉微孔发泡材料(SMCF)的制备及表征[J].功能材料,2011,42(S3):524-528.
- [14] Gomes M E, Sikavitsas V I, Behraves E, et al. Effect of flow perfusion on the osteogenic differentiation of bone marrow stromal cells cultured on starch-based three-dimensional scaffolds[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2003, 67A(1): 87-95.
- [15] Niranjana Prabhu T, Prashantha K. A review on present status and future challenges of starch based polymer films and their composites in food packaging applications[J]. Polymer Composites, 2018, 39(7): 2499-2522.
- [16] 倪海明,柳春,罗想平,等.交联淀粉研究进展[J].大众科技,2015,17(3):71-76.
- [17] 孙昂.马铃薯淀粉的交联:羧甲基化复合变性及其结构性能研究[D].广州:华南理工大学,2010:3-4.
- [18] 张洪微,韩玉洁,冯传威.马铃薯淀粉的综合开发利用[J].哈尔滨商业大学学报(自然科学版),2003,19(6):708-710.
- [19] 谭义秋,慕光杉,韦良兴,等.机械活化木薯淀粉制备交联淀粉研究[J].粮食与油脂,2012,25(3):13-16.
- [20] Sun S L, Liu P F, Ji N, et al. Effects of various cross-linking agents on the physicochemical properties of starch/PHA composite films produced by extrusion blowing[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 964-975.
- [21] Tillet G, Boutevin B, Ameduri B. Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(2): 191-217.
- [22] Bai Y, Zhao Y, Li Y, et al. UV-shielding alginate films crosslinked with Fe^{3+} containing EDTA[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 239: 115480.
- [23] 韩梓军,查东东,银鹏,等.光交联在淀粉塑料中的应用进展[J].塑料工业,2018,46(1):1-5.
- [24] Niazi M B K, Broekhuis A A. Surface photo-crosslinking of plasticized thermoplastic starch films[J]. European Polymer Journal, 2015, 64: 229-243.
- [25] Zain A H M, Wahab M K A, Ismail H. Solid-state photo-cross-linking of cassava starch: Improvement properties of thermoplastic starch[J]. Polymer Bulletin, 2018, 75(8): 3341-3356.
- [26] Hedin J, Östlund Å, Nydén M, et al. UV induced cross-linking of starch modified with glycidyl methacrylate[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(3): 606-613.
- [27] Zhou J, Ma Y H, Zhang J, et al. Influence of surface

- photocrosslinking on properties of thermoplastic starch sheets[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112(1): 99-106.
- [28] Zhou J, Zhang J, Ma Y H, et al. Surface photocrosslinking of corn starch sheets[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 74(3): 405-410.
- [29] Wu H J, Lei Y L, Lu J Y, et al. Effect of citric acid induced crosslinking on the structure and properties of potato starch/chitosan composite films [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 97: 105208.
- [30] Menzel C, Olsson E, Plivelic T S, et al. Molecular structure of citric acid cross-linked starch films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 96(1): 270-276.
- [31] Olsson E, Menzel C, Johansson C, et al. The effect of pH on hydrolysis, cross-linking and barrier properties of starch barriers containing citric acid [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98(2): 1505-1513.
- [32] 孙万海. 熔融挤出吹塑法制备羟丙基交联淀粉膜的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2011.
- [33] Xu H L, Canisag H, Mu B N, et al. Robust and flexible films from 100% starch cross-linked by biobased disaccharide derivative[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(11): 2631-2639.
- [34] Ghanbarzadeh B, Almasi H, Entezami A A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose [J]. *Industrial Crops and Products*, 2011, 33(1): 229-235.
- [35] Shi R, Bi J L, Zhang Z Z, et al. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 74(4): 763-770.
- [36] 柳滢春. 交联淀粉/聚己内酯复合材料的制备及性能研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2006: 5-20.
- [37] Marichelvam M K, Jawaid M, Asim M. Corn and rice starch-based bio-plastics as alternative packaging materials[J]. *Fibers*, 2019, 7(4): 32.
- [38] Sagnelli D, Hooshmand K, Kemmer G, et al. Cross-linked amylose bio-plastic: A transgenic-based compostable plastic alternative [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2017, 18(10): 2075.
- [39] Mittal A, Garg S, Kohli D, et al. Effect of cross linking of PVA/starch and reinforcement of modified barley husk on the properties of composite films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151: 926-938.
- [40] 耿胜荣, 李新, 鉏晓艳, 等. 魔芋飞粉/淀粉/PVA 共混膜的制备及膜特性研究[J]. *湖北农业科学*, 2017, 56(16): 3125-3129.
- [41] 耿胜荣, 徐晨, 李海蓝, 等. 魔芋飞粉/淀粉基共混膜的制备及性能研究[J]. *湖北农业科学*, 2017, 56(13): 2512-2515.
- [42] Al-Hassan A A, Norziah M H. Effect of transglutaminase induced crosslinking on the properties of starch/gelatin films[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2017, 13: 15-19.
- [43] Li H H, Gao X C, Wang Y, et al. Comparison of chitosan/starch composite film properties before and after cross-linking [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 52: 275-279.
- [44] Wu X S. Effect of glycerin and starch crosslinking on molecular compatibility of biodegradable poly (lactic acid)-starch composites[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2011, 19(4): 912-917.
- [45] Wu Z J, Wu J J, Peng T T, et al. Preparation and application of starch/polyvinyl alcohol/citric acid ternary blend antimicrobial functional food packaging films[J]. *Polymers*, 2017, 9(12): 102.
- [46] Das A, Uppaluri R, Das C. Feasibility of poly-vinyl alcohol/starch/glycerol/citric acid composite films for wound dressing applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 131: 998-1007.
- [47] Balakrishnan P, Geethamma V G, Gopi S, et al. Thermal, biodegradation and theoretical perspectives on nanoscale confinement in starch/cellulose nanocomposite modified via green crosslinker[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 134: 781-790.
- [48] Balakrishnan P, Gopi S, Geethamma V G, et al. Cellulose nanofiber vs nanocrystals from pineapple leaf fiber: a comparative studies on reinforcing efficiency on starch nanocomposites[J] *Macromolecular Symposia*, 2018, 380(1): 1800102.
- [49] Balakrishnan P, Sreekala M S, Kunaver M, et al. Morphology, transport characteristics and viscoelastic polymer chain confinement in nanocomposites based on thermoplastic potato starch and cellulose nanofibers from pineapple leaf[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 169: 176-188.
- [50] Dastidar T G, Netravali A. Cross-linked waxy maize starch-based "green" composites[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, 1(12): 1537-1544.
- [51] Lu H, Ji N, Li M, et al. Preparation of borax cross-linked starch nanoparticals for improvement of mechanical properties of maize starch films[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(10): 2916-2925.

- [52] Ren L L, Fu Y J, Chang Y J, et al. Performance improvement of starch films reinforced with starch nanocrystals (SNCs) modified by cross-linking [J]. *Starch-Stärke*, 2017, 69(1/2): 1600025.
- [53] Fringant C, Rinaudo M, Gontard N, et al. A biodegradable starch based coating to waterproof hydrophilic materials [J]. *Starch-Stärke*, 1998, 50(7): 292-296.
- [54] Riyajan S A, Chantawee K. Cassava starch composite based films for encapsulated neem: Effect of carboxylated styrene-butadiene rubber coating[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 23: 100438.
- [55] Bergel B F, da Luz L M, Santana R M C. Effect of poly(lactic acid) coating on mechanical and physical properties of thermoplastic starch foams from potato starch[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 118: 91-96.
- [56] Tanetrungroj Y, Prachayawarakorn J. Effect of dual modification on properties of biodegradable crosslinked-oxidized starch and oxidized-crosslinked starch films [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 120: 1240-1246.
- [57] Ni S Z, Jiao L, Zhang H, et al. Enhancing hydrophobicity, strength and UV shielding capacity of starch film via novel co-cross-linking in neutral conditions[J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5 (11): 181206.
- [58] 蒋惠明. 应用于淀粉基塑料的木薯淀粉变性技术研究 [D]. 上海: 东华大学, 2016:12-47.
- [59] 吴俊, 谢笔钧. 淀粉/聚己内酯热塑性完全生物降解塑料膜的研制[J]. *塑料工业*, 2002, 30(6): 22-24.
- [60] Sukhija S, Singh S, Riar C S. Development and characterization of biodegradable films from whey protein concentrate, psyllium husk and oxidized, crosslinked, dual-modified lotus rhizome starch composite[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2019, 99(7): 3398-3409.

(责任编辑:唐志荣)