

S-P 降解塑料耐水性能改善初探

赵黔榕 刘应隆 (昆明理工大学环境与化学工程系 昆明 650093)

付 昀 (中国科学院昆明生态研究所)

摘要 本文探讨了交联剂甲醛、乙醛、乙二醛、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 对交联 S-P 膜耐水性能的影响。实验结果表明: 经 Fe^{2+} 、乙二醛交联的 S-P 膜, 其耐水性能优于其它膜。

关键词 生物降解塑料 淀粉 耐水性能

利用淀粉开发生物降解塑料已成为治理白色污染的重要途径之一^[1], 国内外已进行了广泛的研究^[2-4]。这类降解材料大多有不耐水, 在水中湿强度较差的弱点, 大大限制了这一材料的推广使用。在为提高其抗水性所做的研究中, 关于直接添加化学交联剂的研究报道甚少。我们在以往工作的基础上^[5], 对改善淀粉-聚乙烯醇 (S-P) 可降解塑料膜的耐水性进行了初步研究。根据淀粉、PVA 分子中存在活泼羟基的结构特点, 采用加少量醛类及其它金属离子的办法屏蔽部分亲水基因, 通过试验, 筛选出两种较好的试剂, 为 S-P 生物降解膜的推广使用提供了基础。

1 实验部分

1.1 原料

芭蕉芋淀粉: 贵州产; PVA: 云南维尼纶厂产; 丙三醇 (C. R.); 增溶剂: 自制; 甲醛; 乙醛; 乙二醛; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; MgSO_4 ; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (均为 C. R.)

1.2 降解塑料膜的制备

将 10 g 淀粉、10 g PVA、0.4 g 增溶剂、5 ml 丙三醇及 180 ml 蒸馏水加入带有搅拌器、冷凝管、温度计的三颈瓶中, 加热

至 60-80℃, 调 pH 值, 按 0.5-20% 比例分别加入等摩尔的甲醛、乙醛、乙二醛及等摩尔的 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} , 于 80-95℃ 下反应 30-150 min, 流延干燥成膜。

1.3 溶胀度的测定

取样 10cm × 10cm 方块薄膜, 于 105℃ 干燥 1h, 称重, 室温下浸入蒸馏水 24 h, 用滤纸吸干表面, 称重。每个样取 3~5 块膜为一组, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 醛类对 S-P 膜耐水性能的影响

调 pH 至 2~5, 实验测试结果如表 1。

表 1 不同成分 S-P 膜吸水率

项目	试样			
	乙二醛	甲醛	乙醛	空白
G_1 (g)	1.3267	1.1832	1.0068	1.0554
G_2 (g)	1.7868	1.6628	1.4304	1.8928
$W_{p.c}$ (%)	34.68	40.53	42.07	79.34

G_1 试样干燥处理后、浸水前的重量

G_2 试样浸水后的重量

$$W_{p.c} (\text{吸水率}) = \frac{G_2 - G_1}{G_1} \times 100\%$$

从表 1 可见, 吸水率: 空白 > 乙醛 > 甲醛 > 乙二醛, 则表明耐水性能; 乙二醛 > 甲醛 > 乙醛 > 空白, 显然乙二醛耐水性能较

佳。这是因为乙二醛带有双官能团，屏蔽-OH 基团能力较强之缘故。

2.2 乙二醛用量对 S-P 膜耐水性能的调节 pH 至 2~5，实验测试结果如表 2。

表 2 不同乙二醛含量的 S-P 膜吸水率

项目	乙二醛 (%)																
	3	6	7	2	10	8	14	4	18	0	21	6	25	2	28	8	
G ₁ (g)	1	69	521	34	32	18	111	40	301	57	121	35	531	22	661	53	68
G ₂ (g)	2	27	631	87	163	35	451	97	852	08	361	72	031	51	671	84	91
W _{pe} (%)	34	28	39	34	53	80	41	02	32	61	26	93	23	65	20	32	

由表 2 可见，当乙二醛含量在 0~10 8% 之间时，随着乙二醛含量的增加，膜的吸水率增大，当含量 > 10 8% 时，随着乙二醛含量的增加，膜的吸水率减小。表明要改善耐水性，乙二醛含量应大于 10 8%。此时，S-P 膜的耐水性能明显改善。

2.3 金属离子络合系列对 S-P 膜耐水性能的影响

调 pH = 7~8，实验结果如表 3。

表 3 含不同金属离子的 S-P 膜吸水率

项目	试样														
	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Mg ²⁺	空白										
G ₁ (g)	1	34	51	1	11	29	1	33	68	0	99	64	1	05	54
G ₂ (g)	1	58	64	1	57	53	1	90	05	1	63	18	1	89	28
W _{pe} (%)	17	94	41	55	42	17	63	77	79	34					

从表 3 可见，S-P 膜吸水率：空白 > Mg²⁺ > Zn²⁺ > Cu²⁺ > Fe³⁺，则耐水性能 Fe³⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺ > Mg²⁺ > 空白。显然过渡金属离子优于非过渡金属离子。这是因为过渡金属离子具有较强络合能力的缘故。从实验结果可见，由 Fe³⁺ 制成的 S-P 膜其

耐水性能较佳。

2.4 Fe³⁺ 用量对 S-P 膜耐水性能的影响

pH 7~8，实验测试结果如表 4。

表 4 Fe³⁺ 含量对 S-P 膜吸水率的影响

项目	FeCl ₃ (%)														
	2	4	6	8	10	12	14								
G ₁ (g)	1	28	341	52	631	29	361	32	111	29	181	37	141	56	12
G ₂ (g)	1	57	451	83	351	53	471	52	491	49	581	59	231	80	43
W _{pe} (%)	22	68	20	13	18	64	15	43	15	79	16	11	15	57	

由表 4 可见，当 FeCl₃ (%) 含量为 2~8% 时，随着含量增加吸水率降低，当含量为 8~14% 时，则吸水率基本不变。显然，要获得较好的耐水性，则 FeCl₃ 含量为 8%。

3 结论

当选择乙二醛、Fe³⁺ 作交联剂，且含量分别大于 10 8%、等于 8% 时，S-P 膜的耐水性能得到明显改善。对于其它条件的影响及金属离子络合机理则有待进一步的研究。

参考文献

- (1) Aminabhavi I. M. and Balundgi R. H., A Review on Biodegradable Plastics, Polym. Plast. Technol. Eng. 1990, 29 (3): 235~ 262
- (2) Otey F. H., Westhoff R. P. and Doane W. M., Starch- Based Blown Films. Ind. Eng. Chem. Res. 1987. 26: 1659~ 1663
- (3) Maddever W. J. and Chapman G. M., Modified Starch- Based Biodegradable Plastics. Plastics Engineering, 1989, 45 (7): 31- 33
- (4) 邱威扬, 喻继文, 陈小华, 淀粉塑料生产的研究, 中国塑料, 1992, 6 (1): 34- 39
- (5) 刘应隆, 赵黔榕, 阳超琴等, 芭蕉芋淀粉基可降解塑料研究, 云南化工, 1998 (2): 41- 43

(1998- 07- 20 收稿)

Study on Improving Water Resistance of S-P Degradable Plastics

Zhao Qianron Liu Yinglong (Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093)

Fu Yun (institute of Ecology, Chinese Academy of Sciences)

Abstract: The article discusses the effect of the crosslinking agents including formaldehyde, acetaldehyde, glyoxal, Cu²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, Mg²⁺ on the water resistance of the S-P plastics. As shown by the experiment, the S-P plastics crosslinked by Fe³⁺ and glyoxal has better water resistance than other plastics.

Key Words: biological degradable plastics starch water resistance