

S-P 体系降解塑料研究

赵黔榕¹⁾ 刘应隆¹⁾ 付 昀²⁾

1) 昆明理工大学环化系, 昆明650093)

2) 中国科学院生态研究所, 昆明650223

摘 要 淀粉(ST)-聚乙烯醇(PVA)生物降解薄膜是一种新型高分子材料。本文研究了S-P降解体系中物料配比、催化剂、反应时间对材料力学性能的影响, 分析了淀粉的糊化特性及对成膜的作用, 为设计合成较高机械性能的S-P降解材料提供了途径。

关键词 淀粉 聚乙烯醇 生物降解 机械性能

随着高分子材料的不断增加, 人们逐渐意识到合成高分子材料在给人类造福的同时, 也给人类的生存环境带来了威胁。

与金属材料不同, 常规的合成高分子材料一般在短时间内不会自行消失, 想使其自行分解为二氧化碳、水等简单的无公害分子, 少则需要几十年, 多则需要上百年的漫长过程。为了解决塑料废弃物污染环境的问题, 近几十年来世界各国做了大量的研究开发工作。目前, 开发研究的降解塑料主要有: 光降解塑料、生物降解塑料^[1]。光降解塑料的制造技术有合成型和添加型两种。合成型是聚合时, 在分子链中引入易降解的官能团, 如乙烯与一氧化碳共聚(ECO 技术)、乙烯基酮、芳香基酮与乙烯基单体共聚。添加型是在聚合物中添加有光增敏作用的化学添加剂、过渡金属络合物等。生物降解塑料根据降解机理和破坏形式, 又可分为完全生物分解塑料和生物破坏性塑料, 这些材料能在短时间内自然降解变成碎屑, 一方面降低对环境(主要是土壤)的危害, 另一方面由于碎屑的比表面积大, 与环境中的氧、水、微生物、其它化学物质的接触面积增大, 加快了碎屑最终分解为二氧化碳和水。

淀粉塑料是当今世界新型高分子材料之一, 对它的研究开发一直是一个热门的课题^[2-5]。我们采用共混交联的生产工艺, 以芭蕉芋淀粉作为主要原料在有关助剂的存在和一定条件下与PVA共混, 制成S-P生物降解塑料薄膜。合理的工艺及配方设计可以在一定的淀粉含量时, 使降解材料具有最佳的机械、降解性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

芭蕉芋淀粉(贵州黔西南产); PVA(云南维尼纶厂产); Tween80; 甘油; HP型催化剂; 尿

素; 甲醛。

1. 2 实验方法

将一定量的淀粉、PVA、Tween80、甘油、HP 型催化剂及蒸馏水加入带有搅拌器、冷凝管、温度计的三颈瓶中, 室温搅拌30min, 加热至60~80℃, 糊化30min 后, 再加适量甲醛, 在90~95℃下反应10~180min, 最后再加尿素, 于15min 后110℃流延成膜。

1. 3 粘度的测定

用 NXS- 11型旋转式粘度计。

1. 4 机械性能测试

测拉伸强度、延伸率, 按国家 GB1040- 79标准进行。

2 结果与讨论

2. 1 淀粉糊化过程粘度变化

芭蕉芋淀粉与其它粮食淀粉相比有其特点, 它粒径大, 为10~100 m, 平均粒径45 m, 直链淀粉比例高(35%)。与普通无机填料不同, 淀粉浆受热后要吸水、膨胀, 即产生糊化现象, 此时淀粉粒径往往比原始的淀粉粒径大许多, 同时伴随溶液粘度增加, 这对塑料溶液制备具有重要影响。芭蕉芋淀粉糊化过程粘度变化如图1示。

从图1可见: 淀粉粒水悬浮液自60℃后, 随温度的增加, 粘度上升, 可持续上升至一最大峰值, 该淀粉的最终糊化温度确定为85℃。此外, 淀粉糊在受热条件下加入酸性催化剂, 对淀粉有降解作用, 特别是支链链段, 使糊化过程粘度降低。所以在制备降解材料时, 工艺上应考虑在淀粉达到糊化温度前尽可能快地把淀粉分散到树脂中去, 该工艺的安排是否合理, 对最终产品性能影响很大。

2. 2 各种因素对 S- P 膜性能的影响

2. 2. 1 ST 与 PVA 配比

在淀粉添加型生物降解材料中, 淀粉的含量对其性能影响很大。我们固定交联剂、助剂的用量, 讨论下列配方对 S- P 膜机械性能的影响。结果如表1。

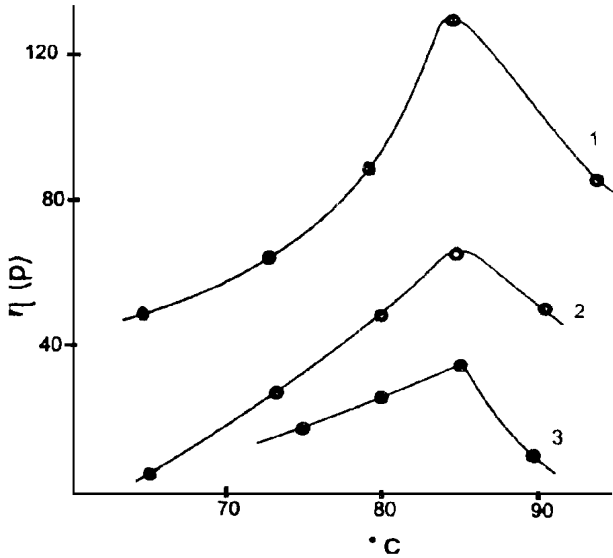


图1 芭蕉芋淀粉粘度曲线图
1. 10% ST, 2. 7% ST, 3. 10% ST + 0. 5% HP

表1 ST 与 PVA 配比对膜机械性能影响

项 目		试 样				
		1#	2#	3#	4#	5#
ST/(ST + PVA)	(%)	0	20	40	60	80
拉伸强度	纵	31. 51	17. 13	14. 31	11. 24	10. 25
	横	19. 40	14. 60	14. 56	10. 47	4. 68
延伸率	纵	266	170	140	110	23
	横	190	183	153	96	10

从表1可见, 淀粉的加入, 使材料的力学性能下降, 且含量越高, 性能下降越显著。所以综合考虑成本、膜的机械性能及降解性能, 则 ST 与 PVA 较佳的配比为1 1。

2. 2. 2 催化剂应用

我们选择不同用量的 HP 型催化剂来考察催化剂用量的变化对材料机械性能的影响, 其它因素固定, 结果如表2。

表2 催化剂用量对 S- P 膜机械性能的影响

项 目		试 样					
		6#	7#	8#	9#	10#	11#
HP(g)		0.7	1.1	1.5	1.9	2.3	2.7
拉伸强度	纵	5.07	6.21	8.89	15.38	11.94	11.12
	横	5.18	7.27	9.52	15.00	11.97	10.51
延伸率	纵	53	126	163	225	233	330
	横	63	140	166	225	220	256

从表2可见, 随着 HP 的增加, 膜的拉伸强度逐渐增加, 达一峰值随后又逐渐减少。而延伸率则随 HP 的增加而增加。这是因为: HP 的存在有效地促进了 ST 和 PVA 的交联, 且催化剂 HP 用量为1. 9g 时效果最佳。 由于 HP 对该体系有增塑作用, 故随着 HP 用量的增加, 膜的延伸率增加。由此可设计不同要求的产品。 HP 对该体系有降解作用。由于在 HP 作用的初期阶段, HP 首先作用于支链淀粉(无定形区)^[6] 使其降解, 从而直链组份含量增多, 利于成膜, 故膜的强度增加, 随后才缓慢作用于较大晶区中的直链、支链两个组分。由于直链部分也被降解, 故膜的强度趋于降低。

2. 2. 3 反应时间

固定淀粉、PVA、尿素、甲醛用量, 考察反应时间对膜机械性能的影响, 结果见表3。

表3 时间对 S- P 膜机械性能的影响

项 目		试 样					
		12#	13#	14#	15#	16#	17#
反应时间	(min)	10	20	30	50	60	70
拉伸强度	纵	13. 04	14. 31	15. 64	16. 43	16. 41	15. 03
	横	11. 49	13. 25	16. 41	17. 56	17. 02	15. 13
延伸率	纵	140	160	186	300	310	326
	横	143	126	156	253	245	260

从表3可知, 拉伸强度和延伸率最初随着反应时间的延长而增加, 当反应进行至50min 时,

其机械性能达到一较高值, 50min 后, 其拉伸强度和延伸率随反应时间的延长基本保持不变。这是因为反应开时, 由于淀粉首先糊化粘度增大, 与 PVA 共混不均, 故影响成膜。随着反应时间的延长, 淀粉糊化过程完成, 体系逐渐由不均匀趋于均匀, 膜的性能也趋于稳定。所以, 从经济的角度, 最佳反应时间为 50min。

3 结论

淀粉与普通无机填料最明显的区别之一是淀粉在加工过程中的糊化过程。该过程对降解材料的机械性能影响很大。

对 S- P 降解体系, 当交联剂、助剂用量固定, 且 ST 与 PVA 配比为 1:1、催化剂用量为 1.9g、反应时间为 50min 时, S- P 膜的机械性能较佳。

参 考 文 献

- 1 Booma M., Selke S. E. and Giacin J. R. Degradable plastics. J. Elastomers Plast. 1994, 26(2): 104- 142
- 2 Felix H. Otey, Richard P. Westhoff, and william M. Doane, Starch- Based Blown Films, Ind. Eng. Chem. Res 1987, 26(8): 1659- 1663
- 3 Wayne J. Maddever, Graham M. Chapman, Modified Starch- Based Biodegradable Plastics, Plastics Engineering, 1989, 45(7): 31- 34
- 4 Morris Plains Nj, Degradable Resin is 100% Starch- Based, Modern Plastics, 1990, 67(3): 22
- 5 Shogren R. L., Thompson A. R., Felker F. C., et al. Polymer Compatibility and Biodegradation of starch- poly(ethylene- co- acrylic acid) Polyethylene Blends, J. Appl. Polym. Sci. 1992, 44(8): 1971- 1978
- 6 [美] O. B. Wurzburg 主编. 变性淀粉的性能与应用. 沈言行、周永元译. 北京: 纺织工业出版社, 1989. 20

A study on degradable plastics of S- P system

Zhao Qianrong¹⁾ Liu Yinglong¹⁾ Fu Yun²⁾

1) Department of Environmental Engineering,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093

2) Ecology Institute, Chinese Academy of Science, Kunming 650223)

ABSTRACT Biodegradable starch- polyvinyl alcohol film is a new polymeric material. The effects of mass proportion, catalyzator, reaction time on the mechanical properties of materials were studied, and the gelatinized characteristic of starch was analysed, which influences the film formability. This provided a approach to obtain starch- polyvinyl alcohol biodegradable materials with higher mechanical performance.

KEY WORDS starch polyvinyl alcohol biodegradation mechanical property