

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2015.02.001

非石油基食品包装生物降解塑料的 研制方法及关键技术

戴宏民¹, 戴佩燕²

(1. 重庆工商大学 绿色包装研究所, 重庆 400067; 2. 重庆青年职业技术学院 图书情报室, 重庆 400070)

摘要: 利用天然高分子(淀粉、纤维素、甲壳素等)制作的非石油基生物降解塑料具有显著的资源和环境优势, 已被广泛应用于食品包装领域。现代高分子设计方法使科研人员摆脱了开发新聚合物时所需的大量实验工作, 寻找到了合成改性的新捷径, 从而加快了获得新聚合物的速度。天然高分子材料的改性技术、绿色合成技术和低成本技术是进一步发展非石油基食品包装生物降解塑料的三大关键技术。

关键词: 非石油基生物降解塑料; 天然高分子; 食品包装材料; 高分子设计方法

中图分类号: TB484.3

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2015)01-0001-04

Method and Key Technology in the Development of the Non-Petroleum Based Food Packaging Biodegradable Plastics

Dai Hongmin¹, Dai Peiyan²

(1. Green Packaging Institute, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China;

2. Books and Information Office, Chongqing Youth Professional Technology College, Chongqing 400070, China)

Abstract: Non-petroleum based biodegradable plastic produced from natural polymer (starch, cellulose, chitin, etc.) has significant advantages in the aspects of resource and environment. It has been widely used in the field of food packaging. Modern molecular design methods enabled researchers to get rid of a lot of experimental work required in the original development of new polymer, and find a new shortcut to the modified synthesis which has expedited the development of new polymer. Modified technology, green synthesis technology and low cost technology of natural high polymer material are three key technologies in the further development of non-petroleum based food packaging biodegradable plastics.

Key words: non-petroleum based biodegradable plastics; natural polymer; food packaging materials; high polymer design method

1 概述

塑料以其质轻透明、保护功能强、成本低廉等优

点而成为现代食品包装材料的主体, 其用量占塑料总产量的1/4^[1]。但传统塑料均以石油为原料, 虽然具有优良的使用性能, 但是其资源和生态性能却不

收稿日期: 2015-01-22

作者简介: 戴宏民(1939-), 男, 浙江奉化人, 重庆工商大学教授, 主要从事绿色包装与食品包装方面的研究,

E-mail: Daihm812@126.com

好：石油是不可再生资源，又是国家重要的战略物质；同时，石油成分中含化学物质较多，在开采、提炼、生产、使用等生命周期全过程中向环境排放所造成的污染严重；石油基塑料被废弃后既不能自行降解又不易回收再利用，对环境造成污染；塑料中的有害化合物还可能向食品迁移，从而直接危害人体健康。因此，在保持优良性能的同时，改善食品包装塑料的资源性能和生态性能显得十分重要。利用天然高分子改性技术制得的非石油基降解塑料，因其原料为原生态和资源丰富的天然高分子材料（淀粉、植物纤维、甲壳素等），加之其价格低廉，并能在大自然中自行降解（可完全降解为 CO_2 和 H_2O ）而成为食品包装材料之首选。实际上，以非石油基生物降解塑料作为食品包装材料已经成为一种趋势^[2]。近年来，地球上的石油资源日益枯竭的事实更加速了这一趋势。

天然高分子材料来源于自然界的植物和动物，取之不尽、用之不竭。植物中的天然高分子主要有淀粉、纤维素、木质素、蛋白质、天然橡胶、生漆、果胶、木聚糖、瓜尔胶以及海带中的海藻酸盐和鹿角菜胶等；动物中的天然高分子有甲壳素、壳聚糖、酪蛋白、透明质酸、蛋白质、核酸、丝蛋白等^[3]。天然高分子具有多种功能基团，可通过化学、物理方法改性成为塑料，故最早的塑料就是由天然高分子植物改性而成的。但是，由于天然高分子生物降解塑料在加工性能和力学性能方面较石油基塑料差，导致其使用范围较窄，加之其用一般塑料加工方法不易成型，故未得到广泛应用。20 世纪 80 年代开始，在全球范围内掀起的环保大潮以及人们对石油资源枯竭的担忧，使得天然高分子的研究和利用获得了新的发展机遇，科学家针对天然高分子的结构特点研究出多种新的制作工艺，尤其是高分子设计方法的不断完善更加快了其研究进度^[4]。从 20 世纪 80 年代至今，陆续开发出了全淀粉型、化学（人工）合成型和天然高分子（以淀粉为主）与合成高分子共混型等 3 种类型的可以完全降解的非石油基生物降解塑料。其中的淀粉基（包括全淀粉型与共混型）、聚乳酸（polylactide, PLA）、聚丁二酸丁二醇酯（polybutylene succinate, PBS）生物降解塑料更成为了当前研发技术最成熟、市场消费量最多、产业化规模最大的非石油基生物降解塑料，是市场上非石油基生物降解塑料的三大主流产品^[2]。目前，全球非石油基生物降解塑料市场以年均 20%~30% 的速度增长，规模从 2006 年的 20.3 万 t 增长到 2015 年的 54 万 t，销售额从 4 亿英镑扩大到 2015 年的 100 亿英镑，成

为一个新兴产业^[5]。非石油基生物降解塑料主要用于包装领域，2009 年已占市场用量的 38%，食品包装领域成为非石油基生物降解塑料最大的应用市场^[2]。

可以预见：随着人们对石油资源枯竭担忧的加深，以及天然高分子材料改性工艺的改善、工艺设备的不断完善和生产成本的下降，正在兴起的非石油基生物降解塑料工业必将快速发展。

2 非石油基食品包装生物降解塑料的研制方法

天然高分子材料的耐高温性能不好，抗拉伸性能及柔韧性也较差，易脆，故必须经过化学及物理改性，以适应食品包装材料的使用要求。过去一般通过大量实验获得新的聚合物，再研究新聚合物的分子结构和物理性质，然后研究其加工应用性。这样做耗时长，且常常难以获得所需物性的新聚合物。随着量子化学、分子力学和分子生物学的发展以及计算机技术进入化学领域，高分子材料就有可能利用分子设计原理，根据已经积累的相关数据和已经掌握的规律，建立一个数理统计模型（采用功能模拟或结构模拟建模），再用数学公式的形式将新聚合物的物性—分子结构设计—理想的合成方法和加工条件三者关联起来，形成崭新的高分子设计模式，即物性—结构—合成模式^[6-7]。这种按指定性能设计高分子，用新的合成方法合成预定结构和指定性能的高分子化合物的逆向新思维，能够帮助科研人员在开发新聚合物的过程中减少大量实验工作，寻找出一条合成改性的新捷径，从而加快获得新聚合物的速度。

用高分子设计方法合成食品包装生物降解塑料，应遵循如下准则：1）节约能源。采用资源丰富、原生态的天然高分子材料（淀粉、纤维素、甲壳素等）为原料。2）将生态设计贯穿于生命周期全过程。高分子设计方法不仅涉及生态化学（指原料和高分子聚合过程），而且也涉及生态生产（指生产环境）、生态使用和生态回收与再生利用，以及残留在生态环境中可能产生的深远影响等^[8]。3）保障食品安全。在运用高分子设计方法研制非石油基生物降解塑料的过程中，拒绝使用对人体有毒害的化学物质。4）具备包装使用性能。研制出来的非石油基生物降解塑料应有足够的机械力学性能、耐高温性能，且成本低。高分子设计的一般顺序是按照指定的性能设计出与其相对应的分子链和聚集态结构，再依据与该结构相关联的分子参数，提出合成该聚合物所要求

的原料、方法和合成路线。

在分子设计中,由单体小分子聚合成高分子,采用的合成方法按其反应可分为自由基聚合、离子型聚合、开环聚合、缩合聚合等;而对天然/合成高分子材料进行改性,以获得良好的加工性能和使用性能,采用的改性技术则有嵌段、接枝、交联、互穿网络等合成聚合方法;对淀粉、纤维素、甲壳素、壳聚糖等天然高分子则更多地采用共混或接枝方法进行改性。聚合或改性的聚合物均可依据织态结构和微区结构、高分子链的立体异构、分子量和分子量分布,通过改变加工、退火、拉伸方法提高其力学性能。高分子合金与复合材料的发展,能使其力学性能和耐热性能得到进一步提高^[9-10]。

高分子设计方法加快了具有特定性能的聚合物的研发速度,使航天、国防、能源领域需要的新材料相继涌现,还加快了食品包装、环境工程等领域所需的非石油基生物降解塑料的研发进程。

3 研制非石油基食品包装生物降解塑料的关键技术

3.1 天然高分子材料的改性技术

高分子设计方法加快了天然高分子材料改性的进度,现已利用该方法成功开发了淀粉基(包括全淀粉型与共混型)、PLA、PBS等食品包装生物降解塑料。但由于对天然高分子材料的化学组成、微观(亚微观)结构和形态、材料在改性加工过程中结构层次的变化及其结构、形态与物性之间关系等的数据积累不充分,因而在天然高分子材料改性中尚无法完美地建立分子结构与物性要求关系的定量或半定量化的数理模型,故目前应用于研制非石油基食品包装生物降解塑料的高分子设计方法还处于应用探索阶段。

为进一步完善高分子设计方法的应用,用最少的原料、最优化的合成路线和制造方法,制备出预定性能和成本低廉的非石油基食品包装生物降解塑料,今后应加强如下工作:1)积累天然高分子材料改性的结构与食品包装材料要求性能的相关性数据,特别是在材料制备和加工过程中的结构与性能的半定量、定量关系数据。2)建立包括材料组成、结构形态等与性能相关的各种数理模型,如高分子结构模型、聚合物性能的数理模型、聚合物合成和加工过程的数学模拟方程和计算方法等。3)建立与分子结构有关的数据库,开发相关的计算机软件,如与性能—结构、结构—合成、合成—加工等相关性密

切的数据库和软件^[4, 7, 10]。

3.2 绿色合成技术

在分子合成或改性的过程中,一般会使用大量的溶剂和催化剂,这些对环境有害的物质很难完全除尽,有些会残留在产品中,对环境造成长期危害。同时,在合成反应中有时还会生成有毒的副产物,如果不去除干净就会对产品的使用者带来危害。另外,高分子合成聚合过程中会产生大量的热量,需要消耗大量的水和能源^[11]。

按照“绿色化学”的要求,在非石油基食品包装生物降解塑料的合成或改性过程中应对人体和环境无毒无害,实现绿色合成。为此,需满足以下要求:1)拒用有毒或副作用及污染严重的原料,选用自然界中含量丰富的物质,避免使用稀缺资源;2)聚合反应的工艺条件对环境友好,节能节水,合成中无毒副产物,并减少“三废”排放;3)采用高效无毒害的催化剂,提高催化效率,缩短聚合时间,降低反应所需的能量;4)溶剂实现无毒化,可循环利用并降低在产品中的残留率;5)材料成分中不含因向食品迁移而影响人体健康的有毒害的单体残留物质,不使用有害人体健康的增塑剂等助剂(如邻苯二甲酸酯、双酚A等);6)包装材料在使用废弃后易回收再生或能自行降解^[6, 10, 12]。目前,在食品包装市场上消费量最大的淀粉基、PBS和PLA生物降解塑料均达到了上述绿色合成技术要求。

3.3 低成本技术

非石油基生物降解塑料需保证具有和传统塑料相同的使用性能,且在废弃后能在大自然中迅速分解成 CO_2 和 H_2O ,研发难度大,生产成本一般是传统塑料的3~5倍^[2],从而影响其市场占有率。为提高非石油基食品包装生物降解塑料的市场接受度,需在降低生产成本上下功夫:1)通过改进制备工艺和扩大产量降低生产成本。如美国在20世纪末建成了以玉米为原料的聚乳酸大型合成生产装置,年产量高达14万t,从而使生产成本下降到具有包装实用价值的程度^[13]。2)将非石油基生物降解塑料和普通塑料共混使用。如日本在生产某些汽车塑料零部件时,30%使用生物降解塑料,70%为传统塑料,这样既提高了零件的可降解程度,成本又增加不多^[2]。3)开发新的改性工艺。如采用纳米改性技术,将天然高分子与纳米添加剂复合后制得食品包装可降解塑料,解决天然高分子材料机械强度和阻隔性能差的问题^[12];又如采用转基因技术,将某种生物体的基因取出移植到植物上,即可由植物生长出可降解塑料。新的改性工艺有可能使生产成本下降。

4 结论

1) 利用天然高分子(淀粉、纤维素、甲壳素等)制作非石油基生物降解塑料,具有节约石油资源、可自然降解、资源环境性能好的优势,因而发展速度快,食品包装材料已成为其最大的应用市场。随着石油价格的攀升、天然高分子材料合成改性工艺与设备的不断完善和生产成本的下降,正在兴起的非石油基生物降解塑料工业必将快速发展。

2) 现代高分子设计使科研人员摆脱了原来开发新聚合物时所需的大量实验工作,使其寻找到了—条合成改性的新捷径,从而加快了获得新聚合物的速度。今后应用高分子设计方法研制非石油基食品包装生物降解塑料,还需要进一步积累高分子材料改性的结构与食品包装材料要求性能的相关性数据;建立包括材料组成、结构形态等与性能相关的各种数理模型和与分子结构有关的数据库及相关软件。

3) 研制非石油基食品包装生物降解塑料的关键技术是:天然高分子材料的改性技术、绿色合成技术和低成本技术。随着三大关键技术的不断完善,非石油基生物降解塑料必将在食品包装和其它领域进一步扩大市场占有率,为缓解全球能源、资源、环境危机,发展低碳经济做出贡献。

参考文献:

- [1] 季伟,主芸.食品塑料包装的现状与发展趋势[J].中外食品工业,2013(7):43-45.
Ji Wei, Zhu Yun. The Status and Developing Trends of Food Plastic Packaging[J]. Global Food Industry, 2013(7): 43-45.
- [2] 戴宏民,戴佩燕.食品包装材料生态化发展下的非石油基降解塑料[J].包装学报,2015,7(1):1-6.
Dai Hongmin, Dai Peiyan. Non-Petroleum Based Biodegradable Plastic with the Development of Ecologicalization in Food Packaging Materials[J]. Packaging Journal, 2015, 7(1): 1-6.
- [3] 王敏辉.天然高分子改性材料的发展及应用[J].新疆化工,2011(3):4-6,25.
Wang Minhui. Development and Application of Modified Natural Polymer Materials[J]. Xinjiang Chemical Industry, 2011(3): 4-6, 25.
- [4] 焦书科.高分子设计[J].合成橡胶工业,1996,19(4):193-196.
Jiao Shuke. Design of Polymer[J]. The Synthetic Rubber Industry, 1996, 19(4): 193-196.
- [5] 周磊,汤脱险,魏鬼,等.完全生物降解塑料的研究进展[J].安徽农业科学,2012,40(13):7867-7871.
Zhou Lei, Tang Tuoxian, Wei Wei, et al. Research Advances in the Completely Biodegradable Plastics[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012, 40(13): 7867-7871.
- [6] 张德军,栗明献.绿色化学理念在—高分子设计实验中的体现[J].职业时空,2009(9):106-108.
Zhang Dejun, Li Mingxian. The Concept of Green Chemistry in the Experiment Embodied in Polymer Design[J]. Career Horizon, 2009(9): 106-108.
- [7] [佚名].高分子合成[EB/OL]. [2014-10-10]. http://baike.baidu.com/link?url=MKh8VBg6kyq_XgVpchUPdvzE-S6XcyqokrM8dJnMGkBuIzi-I7Eur8VrL1eOSaAPqMGI5wkug4vdC9c8QtpXBbq.
[Anon]. Polymer Synthesis[EB/OL]. [2014-10-10]. http://baike.baidu.com/link?url=MKh8VBg6kyq_XgVpchUPdvzE-S6XcyqokrM8dJnMGkBuIzi-I7Eur8VrL1eOSaAPqMGI5wkug4vdC9c8QtpXBbq.
- [8] 陈路.我国塑料制品业已经摆脱国际金融危机影响[J].中国包装工业,2010(4):22-23.
Chen Lu. China's Plastic Products Industry Has to Emerge from the International Financial Crisis[J]. China Packaging Industry, 2010(4): 22-23.
- [9] 钱保功.高性能高分子材料和—高分子设计[J].高分子通报,1988(1):3-7.
Qian Baogong. High Performance Polymers and Molecular Design[J]. Chinese Polymer Bulletin, 1988(1): 3-7.
- [10] 戈明亮.绿色高分子研究进展[J].合成材料老化与应用,2002(4):22-26.
Ge Mingliang. Progress in Study of Green Polymer[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2002(4): 22-26.
- [11] 王程,施惠生,李艳.生态环境材料与可持续发展[J].中国非金属矿工业导刊,2009(6):22-24.
Wang Cheng, Shi Huisheng, Li Yan. Ecomaterials and Sustainable Development[J]. China Non-Metallic Minerals Industry Herald, 2009(6): 22-24.
- [12] 戴宏民,戴佩燕.提高食品包装材料安全性的途径[J].包装学报,2014,6(1):1-4.
Dai Hongmin, Dai Peiyan. The Approach to Improving the Safety of Food Packaging Materials[J]. Packaging Journal, 2014, 6(1): 1-4.
- [13] 邵自强,谭惠民,赵春红.天然高分子基生物降解性塑料研究现状[J].华北工学院学报,2000,21(2):138-141.
Shao Ziqiang, Tan Huimin, Zhao Chunhong. Study Status on Biodegradable Plastics from Natural Polymers[J]. Journal of North China Institute of Technology, 2000, 21(2): 138-141.

(责任编辑:蔡燕飞)