

天然纤维素基生物降解塑料研究进展

雷宝灵 (深圳市合元科技有限公司, 广东 深圳 518000)

摘要: 目前, 低碳经济的发展愈发受到国际关注, 石油等有限资源短缺的现状使得将石油作为原料的合成塑料也受到影响, 生物塑料的发展也获得了广阔的空间, 将植物作为原料的生物降解塑料成为了改善石油短缺引发合成塑料发展受限的重要途径, 同时也是实现可持续发展的关键举措。天然纤维素基生物降解塑料指的是利用微生物实现完全降解的技术形式, 不仅使用性能较为优异, 同时还具备着传统塑料不具备的环保性优势, 在自然环境下可降解, 避免环境受到白色污染的侵害。本文主要围绕天然纤维素基生物降解塑料展开论述, 以塑料的制备和降解两个方面探讨了该类塑料的研究进展。

关键词: 天然纤维素基; 生物降解塑料

1 天然纤维素基生物降解塑料的制备研究

塑料是人们生活中常见的物质, 合成塑料的发展也越来越迅速。但塑料在为人们生产生活服务的同时, 却也对环境带来了白色污染, 合成塑料废弃物对环境污染程度大且影响周期长。而社会经济的不断发展, 可持续发展战略理念的推行使得合成塑料工业也必须对此进行转变, 近年来国内外都开始研究天然纤维素基生物降解塑料, 以环保实用的角度研究心得合成塑料方向, 从而实现合成塑料工业的可持续发展。纤维素本身具有无毒性, 将其作为基质而生产的合成塑料可以被降解, 并且应用较为广泛, 具有较高的适用性。同时纤维素属于可再生资源, 可以进一步提高生产经济效益, 也能有效缓解石油基塑料工业发展可能面临的石油资源短缺问题。

1.1 共混法

共混法指的是纤维素和其他有机物/无机物共混改性, 是制备过程的主要工艺。共混物可以是不同的天然材料, 而且不会局限于天然材料, 改性纤维素的应用也能达到良好效果。由于甲壳素在结构与特性等方面和纤维素类同, 所以二者之间在很多条件下可以相容。有关学者在氢氧化钠和硫脲体系中制备两者的共混溶液, 最终制备出的共混膜具有非常好的性能优势, 抗菌效果显著。壳聚糖也具有较高的化学相容性, 在这一点上纤维素和壳聚糖共混液进行加热和干燥等处理后能够得出综合性能更强的膜, 而且这种膜基本在 60d 左右时就能实现充分降解。

1.2 化学改性法

纤维素接枝物高分子单体共聚是制备生物塑料的一种有效方法, 当前多个发达国家都已经对化学改性发展开了深入研究。利用丙烯腈来实现醚化效果是其中的关键。美国有关学者将木质纤维素进行醚化生成了新的热塑性材料, 这类材料可以在一定的温度和压力下转变为任意形状。木质纤维素在经过醚化后, 其结构也会产生变化, 热稳定性得到进一步提升。纤维素经过蔗渣处理后可以实现酯化改性, 和琥珀酸酐产生酯化反应, 热塑

性同样能够得到有效提升。日本某企业在腰果壳中提取了腰果酚, 并进行化学改性后与纤维素进行结合, 在其结构中植物成分为主要构成, 热可塑性有了明显提高, 弯曲度远超前传统的纤维素类生物合成塑料。美国有关学者利用这种方式来制备纤维素聚氨酯, 醋酸纤维素和二甲苯二异氰酸酯共聚物等, 通过 NBS 作为催化剂, 实现半纤维素的乙酰化。高分子单体聚合中, 还会有人工聚合物的加入, 所以自然环境下, 纤维素基生物塑料的降解和使用的关系也需要不断提高研究力度。

1.3 微生物法

经过微生物合成而生成的聚合物便是生物聚合物, 具有完全生物降解特性。生物体内合成的大分子物质都能够称作生物聚合物, 比如核酸与淀粉等。生物聚合物指的是通过微生物合成的聚酯, 是不同于核酸淀粉的一种天然高分子物质。微生物合成的聚酯不仅具备生物材料的可降解优势, 同时也有着高分子材料加入, 所以结构质量和强度等方面也具有一定优势。微生物法合成的生物塑料相比于石油基塑料来说, 不仅具有可降解性优势, 同时在人体中也可以进行分解且不会引发病变。微生物法相比之下更加安全, 且在生产方面更容易量产化, 是如今生物学合成塑料的主要研究方向之一。

2 天然纤维素基生物降解塑料降解方式的研究

2.1 生物降解

纤维素作为很多微生物的食物, 在被丢弃后能够被生物分化降解。塑料的降解性能也存在较大区别, 不同的生产制备方式, 在生物降解方面可以归纳为完全性、破坏性等不同形式。其中生物完全降解指的是纤维素基生物塑料的高分子链结构断裂分解, 比如纤维素大分子在生物酶的影响下, 高聚糖链断裂并生成木糖和纤维二糖等。纤维素在酶的分解作用下生成水与 CO_2 , 甲壳素和淀粉这些共混塑料绝大多数为生物完全降解塑料。目前一些发达国家针对天然纤维素基生物降解塑料的生物降解展开研究, 利用纤维素作为原料, 通过促进生物降解添加剂的应用, 制备出生物全降解半透明塑料膜片, 该膜片的弯曲性能与整体强度等使用性能都和传统塑料

相差无几,但延伸性却相对不足。而我国和美国等国家也开始积极研发生物降解塑料,这种塑料的水浸润性和柔韧性都具有显著优势,但美中不足的是热塑性存在一定缺陷。

生物破坏型降解与完全降解有所不同,微生物的霉菌只能降解掉塑料的一部分组织,但无法像完全降解一般完全作用,如国外一些研究中,淀粉填充聚烯烃塑料和纤维素接枝物共聚物等都属于生物破坏性塑料,但天然纤维素基生物降解塑料的生物破坏性却并没有进行较为深入的研究。

2.2 化学降解

对于纤维素来说,不同的化学试剂也会产生不同的反应,比如有机酸会对纤维素分子中的糖苷键发生催化效果,生成小分子单糖。尽管纤维素对碱较为稳定,但若是处于无机碱的条件下,那么就会出现催化水解效果,让纤维素中的糖苷键断裂,产生还原性端基,从而实现高效降解。诸如高锰酸盐和分子氧等氧化剂都会对纤维素产生氧化破坏的效果,尤其是分子氧在铜、铁、钴等金属离子的催化下,纤维素会不断氧化成为小分子葡萄糖,但其中也要注意一点,镁分子虽然同为金属离子,但却会产生相反的作用。由于塑料污染的化学降解成本高昂且效果通常需要考虑多种因素,所以化学在传统石油基塑料降解方面应用效果不尽人意,而针对天然纤维素基生物降解塑料来说也尚需进一步研究。

2.3 光降解

光降解主要原理便是纤维素在紫外线的影响下,聚合链可以有效分解,光降解塑料的制备具有添加或合成等方法路径,对于合成型塑料来说,在聚合期间加入光敏基到聚合物主链中,而添加型则是在聚合物加工期间加入光敏物质。当前光降解技术已经相对其他降解方法而言更加成熟,主要便是利用分子吸收光能量,使得聚合糖苷键初始断裂,同时糖环也会在这一过程中进行氧化分解。断链会生成纤维二糖和木糖等,氧化分解则会生成水和乙醇等,将纤维素作为主要基质的光降解方法也成为了当下的热门方向之一。

2.4 机械降解

合成塑料和纤维素等都能够利用机械降解的方式来进行处理,比如碾压和粉碎等操作,可以起到一定效果。在机械降解期间,大分子结构会充分破坏,塑料整体上的强度以及聚合度都会由此受到影响,机械降解在应用机理方面,利用机械设备实现塑料的破坏性降解。若以废物二次利用的方向或目标来看,机械降解是塑料降解中非常理想的方式,但由于塑料废物的回收过程涉及到了分拣和净化等流程,所以不仅过程冗杂,成本投入也较高,所以在普及应用方面仍然存在一定限制条件。

2.5 光——生物双降解

这种降解方式属于光降解与生物降解两种方法相互融合下生成的全新产物,双重降解在合成塑料降解期间

能够起到双重作用,不仅可以实现降解的全面性完成,而且降解期间还能进行灵活控制。光——生物双降解不但有效避免了光照程度不足时降解效果不理想的问题,同时也缓解了生物降解塑料加工冗杂、成本投入高、推行难度大等问题,成为了现代合成塑料降解技术研究中的主要方向。加拿大某淀粉公司便与瑞士另一家公司合作,成功开发出了 Ecostar 样品,加入了金属有机物而制备的淀粉聚烯烃塑料复合母粒,拥有了两种降解技术优势兼具的独特优势降解难度进一步降低,同时降解效率也有了明显提高,基本上高于传统方法 5 倍左右。

3 纤维素基生物降解塑料发展趋势分析

作为合成塑料全新的发展方向,天然纤维素基生物降解塑料是消除塑料产业依赖石油资源现状,实现长远可持续发展的必由之路,同时天然纤维素等原料能够有效解决传统合成塑料降解难等问题,在缓解白色污染问题的同时实现了经济效益与环保效益的同步提高。目前许多国家都开始重点围绕天然纤维素基生物降解塑料展开研究,投入了大量的人力及财力促进纤维素基生物塑料的研究和发展,但其中仍然存在着一定的成本和技术方面问题。对此天然纤维素基生物降解塑料的研究与发展最主要的趋势便是低成本化、应用广化、降解可控化等,只有实现这些目标,才能真正实现天然纤维素基生物降解塑料的普及与应用。

4 结束语

石油资源的日益短缺,以石油作为基本原料的合成塑料工业也必然受其“牵连”,因此探索一种全新的、环保型的天然可降解合成塑料成为了塑料工业实现可持续发展的必然之路。天然纤维素基生物降解塑料便是一个很好的方向,也将是今后塑料工业发展的重要趋向,而其中可能面临的成本、推广、降解可控等问题也将会得到解决,成为新一代合成塑料的必然选择。

参考文献:

- [1] 王飞,李特,魏晓奕,李积华.天然纤维素基生物降解塑料研究进展[J].纤维素科学与技术,2014,22(03):66-70.
- [2] 张田林,张所信,吴剑平,徐高扬.天然纤维素为基质的生物降解塑料研究进展[J].淮海工学院学报(自然科学版),2001(03):25-27+41.
- [3] 高培基,刘洁,张玉忠,曲音波,庞世瑾.天然纤维素在生物降解过程中超分子结构的变化——氢键断裂在纤维素降解中作用的探讨[J].自然科学进展,1998(04):9-15.
- [4] 张元琴,黄勇.以纤维素材料为基质的生物降解材料的研究进展[J].高分子材料科学与工程,1999,15(5):26-30.
- [5] 杨小玲,段远福.生物可降解性高分子载药微球研究进展[J].中国药房,2008,19(19):1506-1509.
- [6] 张蓉,兰文婷,邹倩,等.淀粉及纤维素基可降解塑料研究进展[J].塑料工业,2017(12).