

可降解食品包装高分子材料

伍换¹, 蒋小良², 周伟光¹, 陈瑶¹, 李轩¹

(1. 阳江海关, 广东 阳江 529500;

2. 江门海关技术中心, 广东 江门 529050)

摘要: 可降解高分子是一种环境友好材料, 是用来替代常规高分子塑料解决白色污染的一种有效途径。本文介绍了几种用于食品包装常见的可降解高分子材料, 包括聚乳酸 (PLA)、聚碳酸亚丙酯 (PPC) 以及聚丁二酸丁二醇酯 (PBS), 分别对其材质、特点以及其共混改性进行了总结及评价, 并且对其未来在食品包装领域的发展和自身优化进行了展望。

关键词: 食品包装; 可降解; 高分子材料

中图分类号: TQ320.9

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)02-0046-04

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.02.011

0 引言

高分子材料是目前各类食品包装材料中应用最为广泛、品种最多的材料。传统的食品包装塑料中常见的材料主要有聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚碳酸酯 (PC) 等等。但它们使用废弃后在环境中自然降解较为困难, 最后会成为固体废物严重污染环境, 从而造成严重的白色污染问题^[1]。我国是世界上高分子材料生产和使用最大的国家之一, 每年间接和直接产生的海洋材料垃圾就有上千万吨, 其中高分子材料包装是最主要的污染源之一^[2]。所以, 在食品包装领域中, 对环境友好无污染、安全环保、可降解的高分子材料显得尤为重要^[3]。

1 可降解高分子材料

可降解高分子材料是在一定的时间和条件的外部作用下, 分解其聚合物内部分子链, 使其成为小分子聚合物, 最后再经过一系列的降解, 剩余对环境、人和动物以及整个大自然无毒无害产物的创新性材料^[4-5]。根据使其降解外部条件的不同, 可降解高分子材料可被分成五类, 即生物降解高分子材料、光降解高分子材料、热降解高分子材料、溶剂降解高分子材料和机械降解高分子材料。其中, 光降解高分子材料会在阳光照射后随即发生一系列物理及化学结构变化而被降解; 生物降解高分子材料则会被微生物在相应条件下破坏内部结构发生化学分解从而被降解, 其在理想条件下的最终分解产物为 CO_2 和 H_2O ^[4]; 热降解高分子材料会在一定温度条件下, 结构内部高分子链发

生断裂, 物理结构随即被破坏, 从而发生一定程度上的降解; 溶剂降解高分子材料则会在特定的溶剂中, 其内部发生一系列化学反应, 从而被降解^[6]; 机械降解高分子材料会在机械力作用下, 发生一定结构变化, 进而发生分解^[5]。其中, 生物降解与光降解高分子材料由于其降解条件与大自然相契合, 所以最受关注。

2 可降解食品包装高分子材料的种类及特点

食品包装由于其在机械性能、耐高温性、阻隔性、避光性、透过性、化学稳定性、促销性、便利性等诸多方面有着较高的要求, 并且其选材方面还需考量安全、健康和环保等各方面的因素, 所以食品包装领域对于材料的选取较为严格挑剔。而可降解高分子材料因其特有的环保特性以及可满足食品包装材料各项性能的要求, 在食品包装领域中发展迅速, 已然不可或缺^[7]。目前, 应用广泛的降解食品包装高分子材料主要有聚乳酸 (PLA)、聚碳酸亚丙酯 (PPC) 以及聚丁二酸丁二醇酯 (PBS), 接下来将分别对其材质、特点以及其在食品包装中的应用进行介绍总结。

2.1 聚乳酸 (PLA)

聚乳酸 (polylactic acid, 简称 PLA, 图 1), 无毒、无刺激性, 其机械性能优异, 抗拉强度、延展性突出, 透气性出色, 还具有良好的相容性与可降解性。

作者简介: 伍换 (1983-), 女, 汉族, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料。

收稿日期: 2022-03-09

聚乳酸是最有前途的绿色环保友好型热塑性材料，在自然界的中可以被彻底分解为 CO_2 和 H_2O 。在大约 37°C 的条件下，PLA 在两个月内就会逐渐开始慢慢降解，并在 6 个月后全部完全降解。此外，聚乳酸还可以通过添加相应的酶，使其分解成乳酸，从而对其实现回收再利用^[8]。以聚乳酸为原材料制作的可降解食品包装袋，其制作工艺简单与传统方法大同小异，由于其独特的环保特性，其在食品包装领域中有着巨大潜力。

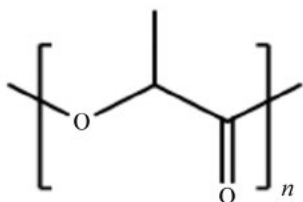


图 1 聚乳酸化学结构式

在聚乳酸生产过程中，聚合的方式一般有两种：一是通过玉米淀粉发酵生产乳酸，然后直接在溶液状态再进一步聚合生产聚乳酸，除了玉米或小麦等农业资源外，原料也可以是农业废弃物，如乳清或绿色汁；二是先由乳酸制得脱水环状二聚体丙交酯，接着开环聚合得到目标产物聚乳酸，也称两步法，相较方法一而言其工艺更为成熟^[9-10]。有关数据显示，以玉米为原料生产每公斤聚乳酸产品的能耗明显低于生产同等数量的石油基塑料的能耗，如此环保的加工方式可以有效促进生产和使用的可持续发展^[11]。多年来，聚乳酸由于其优良的各项性能，在我国已经被大量用于食品包装材料的制备中，如一次性杯子、食品包装薄膜、食品包装袋、包装盒和餐具的制作。世界上各个国家也相继研究开发和应用了多种以聚乳酸为原材料的绿色高分子食品包装材料，并被乳制品行业高度评价为最有价值的高分子食品包装材料。

虽然聚乳酸具有众多优异的性能，但其也存在硬而脆、容易热变形、撕裂强度低、抗冲击性较差的缺点，单独加工和使用往往效果不佳，需对其进行改性处理^[12]。聚乳酸可与其他不同的材料共混以提高其性能，增加其应用范围。有关研究表明，例如：将聚乳酸和聚己二酸 / 对苯二甲酸丁二醇酯 (PBAT) 共混可以使聚乳酸增韧，并提高其结晶度；将聚乳酸与淀粉共混则可得到透明度更好的复合薄膜；此外，聚乳酸和聚乙烯醇共混可制备具有高阻氧性和高阻湿性的食品包装膜，可用于包装储藏冷鲜肉，从而延长其保质期^[1]。

2.2 聚碳酸亚丙酯 (PPC)

聚碳酸亚丙酯 (Poly propylene carbonate, 简称 PPC, 图 2), 又称为聚甲基乙撑碳酸酯, 无毒、无味, 其力学强度优异 — 耐冲击性好、热封合强度高、透明度好、熔体强度出色、阻隔性能好, 并具有极佳的生物相容性和生物降解性^[13]。聚碳酸亚丙酯是一种同时拥有多项优良物理性质和化学性质的可降解环保型塑料^[14], 而且同等生产条件下其生产成本较聚乳酸更低。所以, 聚碳酸亚丙酯被广泛应用生物降解材料中, 尤其是可被用作食品包装的原材料, 未来可在很大程度上缓解白色污染问题。

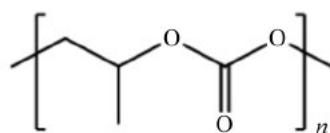


图 2 聚碳酸亚丙酯化学结构式

聚碳酸亚丙酯最初是在 20 世纪 60 年代开始被研究的, 其中日本科学家井上祥平是最先对其展开研究的。聚碳酸亚丙酯是在一定温度及压力条件下以环氧丙烷和温室气体二氧化碳 (CO_2) 为单体催化共聚生成的可完全生物降解的脂肪族聚酯^[13]。所以, 可利用聚碳酸亚丙酯的制备对 CO_2 进行回收利用, 为防止全球变暖做出一定贡献, 从而保护生态环境^[15]。自 1997 年以来, 我国以中国长春应用化学研究所为首的多所研究机构、大学对聚碳酸亚丙酯的催化合成方法展开了系统研究, 目前已经比较成熟, 在国内已工业化生产^[16]。

当然聚碳酸亚丙酯也有一些性能上的不足之处, 首先聚碳酸亚丙酯由于其主链上拥有酯基, 所以其易发生水解断裂, 耐水性较差。其次, 聚碳酸亚丙酯聚合物一般情况下为无定形状态, 其内部分子间作用力较小, 所以其弯曲性能和拉伸性能不是很好。此外, 聚碳酸亚丙酯分子链柔顺性好, 内部缠结容易解开, 其 T_g 较低, 约为 $30\sim 40^\circ\text{C}$, 且热分解温度数值也较低。这导致其分子链上容易热解断链, 发生热分解, 所以热稳定性一般, 加工性能不是很好^[13]。并且由于 PPC 是一种无定形材料, 高温条件下容易分解变形, 不太稳定, 故以其为原材料的制品不能在温度较高的条件下使用, 这很大程度上限制了该材料的应用范围。总的来说, 聚碳酸亚丙酯的热学性能较为一般, 热学性能的不足是其今后发展的短板。

为了充分发挥聚碳酸亚丙酯所具有的优良特性,

弥补其部分性能上的不足,应用时常常需要和其它材料进行共混改性。对于 PPC 改性研究中,很多学者主要的目标和工作内容是围绕提高材料的热分解温度以打破其固有的应用限制。在国内外的各项研究工作中发现,其中使用熔融共混、控制交联和封端等方法改善 PPC 材料热稳定性的有效途径^[13];例如:由于 PPC 的韧性好,将其与 PLA 共混可对其进行增韧,并可提高整体材料的生物降解速度,可达到性能优势互补^[18];将 PPC 与物美价廉的淀粉、纤维素等天然降解聚合物进行共混制备的复合食品包装材料,性能更加优异,稳定性更好,十分符合食品行业的要求,例如:PLA/PPC/PHB/PCL 复合的食品包装薄膜,以及 PPC/PVA/PPC 可包装冷鲜肉的复合薄膜^[1]。

2.3 聚丁二酸丁二醇酯 (PBS)

聚丁二酸丁二醇酯 (poly butylene succinate, 简称 PBS, 图 3), 其为白色半结晶型热塑性聚合物, 结晶度约 40%~60%^[19], 在氯仿中易于溶解, 在四氢呋喃中微溶, 且几乎不溶于水、甲醇和乙醇。聚丁二酸丁二醇酯的耐热性和耐化学性能突出、熔体加工性能良好、机械性能优异, 化学物理稳定性较高, 并且其在一定条件下可降解, 也是一种新型可降解的环境友好型食品包装高分子材料^[20]。

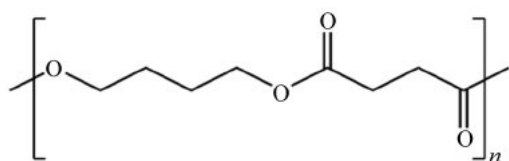


图 3 聚丁二酸丁二醇酯化学结构式

1990 年以后, PBS 在材料研究领域被迅速推广应用, 尤其是被大量应用于可降解食品包装高分子材料, 例如冷热饮包装盒、食品袋、饮品瓶等等。PBS 是一种典型的脂肪族聚酯, 其合成方法主要有生物发酵法和化学合成法两种。由于化学合成法其生产成本较为低廉, 所以目前各个国家工业上 PBS 的生产主要是使用化学合成法来进行。化学合成法则包括扩链法、酯交换法和直接酯化法, 其中直接酯化缩聚法又可细分为溶液缩聚法、熔融缩聚法和熔融溶液协同法 3 种^[21]。与其它可降解食品包装高分子材料相比, PBS 价格便宜、加工方便、综合性能优异, 并且其原料可通过石油、生物可再生资源多种渠道得到。

尽管 PBS 的优点众多, 但是在生产应用中 PBS 材料本身也存在一些不足之处, 其纯 PBS 结晶度数值

较高, 分子链中长支链较少, 力学性能较差, 加工成型困难, 降解速率慢, 应用范围在很大程度上受到限制。因此, 为提高其应用性能, 许多科研工作者围绕 PBS 的改性研究展开了大量的研究工作^[20]。在其改性研究的工作中, 通常使用无机和有机助剂以及其它聚合物来填充共混改性以提升其性能。如采用滑石粉 (Talc) 与 PBS 熔融共混可改善材料的力学性能和加工性能^[9]; 将 PBS 与天然可降解高分子材料淀粉共混, 其复合材料的结晶性能有很大提升; 将 PBS / 二醋酸纤维素酯 (PBS / CDA) 共混所制备的薄膜, 其力学性能明显提高^[1]; 将粘胶基碳纤维与 PBS 熔融共混, 其材料整体的加工性、降解性和热稳定性的各个方面都显著提高^[20]。

3 可降解食品包装高分子材料存在的问题

在食品包装领域, 可降解高分子材料虽然有着独一无二的特点与优势, 但在生产和应用过程中依然存在一些需要引起重视的问题。首先, 可降解高分子材料的生产成本比聚乙烯、聚丙烯等常见普通高分子材料高, 如何控制成本, 促使食品包装生产商在同等利润的情况下选取可降解高分子材料为原料是一大难题^[5]。再者, 可降解高分子材料的现有的各项性能除环保可降解外, 与普通高分子材料相比没有明显的竞争优势。此外, 可降解高分子材料其分解的时效性是一个难以解决的问题, 在食品包装袋在丢弃成为塑料垃圾后, 在自然条件下是否可以迅速分解, 对于材料的降解速率是否可控, 依然不是很清楚, 这是今后相关材料重点研究和发展的方向^[12]。

4 结论与展望

本文对可降解食品包装高分子材料进行了总结分类, 并概述了聚乳酸、聚碳酸亚丙酯以及聚丁二酸丁二醇酯这三种材料的性能及特点。新型可降解高分子材料的开发能够很好地满足目前食品包装领域中对于材料的健康、安全以及环保等诸多方面的要求, 而且节约能源, 不会造成环境污染, 十分符合新时代可持续发展的绿色理念。科研工作者在其后续的开发应用中, 在保证食品包装材料性能要求的前提下, 需进一步对可降解高分子材料改性展开系统的研究, 不断优化合成案, 尝试不同材料的共混改性, 争取使其控制成本的同时伴有优良的性能。

参考文献:

- [1] 梁敏, 王羽, 宋树鑫. 等. 生物可降解高分子材料在食品包装中的应用[J]. 塑料工业, 2015,43(10):1-5+18.
- [2] 任照芳, 李丹, 潘静静. 等. 可持续发展背景下我国食品接触用再生塑料的机遇与挑战[J]. 中国塑料, 2021,35(08):30-36.
- [3] 符逸洋. 生物可降解高分子材料在食品包装中的应用[J]. 食品安全导刊, 2019(30):130.
- [4] 徐世豪, 徐海萍, 王静荣. 等. 可降解高分子材料研究进展及在快递绿色包装领域的应用[J]. 合成材料老化与应用, 2020,49(03):117-120+124.
- [5] 郭峰, 傅飞霞, 李炆. 可降解高分子材料及其在食品包装上的应用[J]. 信息记录材料, 2021,22(06):2-4.
- [6] 杨菊香, 张雅欣, 贾园. 等. 可降解高分子材料的制备及其降解机理[J]. 塑料, 2021,50(02):108-113.
- [7] 徐萌, 高达利, 张师军. 食品包装高分子材料技术进步与升级[J]. 中国塑料, 2021,35(03):74-82.
- [8] 刘芯翎, 林琼, 陈云堂. 等. 可降解抑菌食品包装膜的研究进展[J]. 包装工程, 2019,40(19):151-157.
- [9] 向斌. 浅析降解食品包装材料及制品[J]. 绿色包装, 2020(12):25-27.
- [10] 查琳琳. 生物可降解高分子材料在食品包装中的应用[J]. 塑料制造, 2010(10):83-86.
- [11] Ren Y, Hu J, Yang M, et al. Biodegradation behavior of poly (lactic acid)(PLA), poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT), and their blends under digested sludge conditions[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2019, 27(12):2 784-2 792.
- [12] 陈彤, 江贵长, 张德浩. 等. 可降解包装材料现状研究与展望[J]. 塑料工业, 2020,48(01):1-6.
- [13] 胡交利, 高超, 米文涛. 等. 聚碳酸亚丙酯应用进展[J]. 塑料工业, 2021,49(10):1-4+80.
- [14] 张美琼, 吴浩, 张静. 等. 聚碳酸亚丙酯的性能分析和研究应用[J]. 炼油与化工, 2020,31(05):10-11.
- [15] 王华山, 陈岷. 纤维素/聚碳酸亚丙酯多元醇共混膜的包装性能研究[J]. 包装工程, 2013,34(11):5-9.
- [16] 王秋艳, 翁云宣, 许国志. 聚甲基乙撑碳酸酯的研究进展[J]. 中国塑料, 2011,25(01):8-14.
- [17] Manavitehrani I, Le T Y L, Daly S, et al. Formation of porous biodegradable scaffolds based on poly (propylene carbonate) using gas foaming technology[J]. Materials Science and Engineering: C, 2019, 96:824-830.
- [18] 何江川, 李世君, 谢飞. 等. PLA-PPC-淀粉的溶液共混改性[J]. 化工新型材料, 2010,38(07):78-81.
- [19] 李昆育, 任亮, 辛丽美. 等. 生物可降解 PBS 复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2021,49(09):50-54.
- [20] 高兆营, 江南, 刘慧芳. 等. 生物降解塑料聚丁二酸丁二酯的改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2015,43(05):136-140.
- [21] 杨金明, 王波, 田小燕. 等. 聚丁二酸丁二酯的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2015,43(02):117-120.

Biodegradable food packaging polymer materials

Wu Huan¹, Jiang Xiaoliang², Zhou Weiguang¹, Chen Yao¹, Li Xuan¹

(1. Yangjiang Customs, Yangjiang 529500, Guangdong, China;

2. Jiangmen Customs Technology Center, Jiangmen 529050, Guangdong, China)

Abstract: Degradable polymers are environmentally friendly materials that are an effective material to replace conventional polymer plastics and solve white pollution. This article introduces several commonly used biodegradable polymer materials for food packaging, including polylactic acid (PLA), polypropylene carbonate (PPC), and polybutylene succinate (PBS). The materials, characteristics, and blending modification of these materials are summarized and evaluated, and their future development and self optimization in the field of food packaging are also discussed.

Key words: food packaging; degradable; polymer materials

(R-03)

