

虞利俊,徐 磊,唐玉邦,等. 3 种可降解地膜的合成及应用展望[J]. 江苏农业科学,2013,41(10):10-11.

# 3 种可降解地膜的合成及应用展望

虞利俊,徐 磊,唐玉邦,冯 敏,李 澧

(江苏省农业科学院农业设施与装备研究所种植设施项目组,江苏南京 210014)

**摘要:**地膜覆盖是一项成熟的农业栽培技术,然而目前采用的聚乙烯塑料地膜大多属于高分子化合物,极难降解,残留地膜若得不到及时回收,土壤中的残膜量不断增加,造成土壤结构破坏,阻碍作物根系对水肥的吸收和生长发育,降低土壤的肥力水平。综述了生物降解地膜、光降解地膜、光/生物降解地膜 3 种地膜的合成及农业应用展望。

**关键词:**可降解地膜;合成;农业应用;展望

**中图分类号:**TQ321 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2013)10-0010-02

随着实现农业现代化进程的不断推进,目前使用地膜已成为确保农业高产、稳产的重要手段。地膜覆盖是一项成熟的农业技术,保水、保肥、保湿,能有效延长作物的生长期,确保农作物产量的提高。然而,塑料属于高分子化合物,极难降解,既不受微生物侵蚀,也不能自行分解,其降解周期一般为 200~300 年,降解过程中还会溶出有毒物质,随着地膜栽培年限的延长,残留地膜若得不到及时回收,土壤中的残膜量不断增加,造成土壤结构破坏,阻碍作物根系对水肥的吸收和生长发育,降低土壤肥力水平,甚至引起地下水难以下渗、土壤次生盐碱化,最终导致土壤质量和作物产量下降。长此以往,必然给后人带来难以解决的污染危害,对农业可持续发展构成严重威胁。可降解塑料是塑料家族中带有降解功能的一类新材料。可降解地膜经过百年的摸索发展,其产品降解性能不断地改进,但目前产品仍然没有达到人们理想的目标。目前,国内外学者对可降解地膜的研究主要集中在生物降解地膜、光降解地膜、光/生物降解地膜等产品上。本文综述了这几种地膜的合成方法,比较了它们的应用效果与降解性能<sup>[1-6]</sup>。

## 1 生物降解地膜

生物降解地膜按照降解机理和破坏形式分为完全生物降解地膜和添加型可生物降解地膜 2 种。

### 1.1 完全生物降解地膜

完全生物降解地膜是由能被微生物完全分解的物质组成的塑料薄膜,该物质主要来源于淀粉、纤维素、壳聚糖及其他多糖类天然材料,其降解的最终产物为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,可完全被自然界消纳,也不会对环境产生二次污染。其主要品种有聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)、聚羟基丁酸酯(PHB)等。此外,聚乙烯醇也可被水及微生物完全降解。

完全生物降解地膜可分为微生物合成型完全生物降解地膜、化学合成型完全生物降解地膜与天然高分子型完全生物降解地膜。微生物合成型完全生物降解地膜是指以有机物为

碳源,通过发酵得到生物降解塑料原料而生产的地膜。化学合成型完全生物降解地膜多是在分子结构中引入能被微生物分解的酯基结构如聚酯、聚乙醇酸、聚乳酸、聚乙烯醇等,采用化学法合成的生物降解塑料地膜较微生物合成的更灵活,在农业及环保方面有广泛的应用前景,但生产成本较高使其推广应用受到一定限制。天然高分子型完全生物降解地膜日益受到重视,是近年来发展起来的一种全天然生物材料,它是利用淀粉与其他一些天然高分子物质如纤维素、半纤维素、果胶、甲壳质、蛋白质等复合制造成的,在土壤中可以完全降解,但因产品强度低等限制其大规模应用<sup>[7-8]</sup>。

### 1.2 添加型可生物降解地膜

添加型可生物降解地膜主要是由天然高分子与合成高分子组合而成。淀粉、纤维素及合成高分子组合是可生物降解地膜的研究开发重点。添加型可生物降解地膜,是在不具有生物降解特性的通用塑料基础上,添加具有生物降解特性的天然或合成聚合物或生物降解促进剂、加工助剂等混合制成的。根据不同成分可分为纤维素基生物降解地膜、木质素基生物降解地膜与淀粉基可生物降解地膜。纤维素是资源丰富的天然高分子,在纤维素酶作用下可分解为葡萄糖。纤维素分子间有强氢键,不溶于一般溶剂,高温下分解而不融,难以塑化,不易成膜,因此需要对其改性。日本 1990 年研制可生物降解农用纸膜,能透气、透水、湿强度高,其优势在于生物可降解性,同时还可增加土壤有机肥;缺陷是如何在保证生物降解前提下选择合适的植物纤维原料和助剂。木质素是丰富的可再生资源,将木质素用于农用地膜可延长地膜使用寿命,且可改良土壤。Kharade 将木质素填充到聚乙烯中,得到力学性能良好的热塑性塑料。西南科技大学采用木质素作基料,添加其他可完全降解的助剂(如改性剂、增塑剂),与其他天然高分子或可完全降解的合成高分子如改性淀粉、葡甘聚糖、聚乙烯醇或聚己内酯共混或接枝共聚制得环境友好、可完全降解的农用地膜。淀粉是一种天然高分子化合物,可以通过分子改性而具备一定的塑性,因此被视为可降解材料领域最具潜力的研究对象之一。淀粉基可生物降解地膜常见的有淀粉填充型地膜、全淀粉地膜和一些以淀粉为原料的生化合成地膜。淀粉填充型地膜又称生物破坏型地膜,主要是以淀粉作为填充剂,与 PE、PP 等通用塑料共混。全淀粉塑料地膜主要是指热塑性淀粉合成的地膜。热塑性淀粉是 20 世纪末在

收稿日期:2013-06-18

基金项目:江苏省农业科技自主创新资金[编号:CX(12)3031]。

作者简介:虞利俊(1973—),男,江苏丹阳人,助理研究员,主要从事农业设施与装备研究。E-mail: yulijun2002@163.com。

通信作者:徐 磊。E-mail: xuleijy@gmail.com。

国际可降解材料领域提出的全淀粉概念的基础上发展起来的。在全淀粉地膜中,不添加传统的石油基塑料,淀粉为主料,淀粉含量高,其他的添加组分都可降解,属于完全生物降解地膜。淀粉基生化聚合地膜主要是指以淀粉为原料,经过生物或化学反应得到的有别于传统淀粉基可降解地膜的一种地膜。目前,对可生物降解地膜的研究主要集中在淀粉基可生物降解地膜上。由于其良好的可降解性,展现出了巨大的市场价值,但是在降解地膜领域还面临着一些问题:(1)使用性能。淀粉基地膜的力学性能与传统塑料地膜还有较大的差距,尤其是吸水后导致力学性能下降,淀粉含量越大,力学性能下降越明显。(2)价格。化学合成法制得的降解地膜虽力学性能较淀粉填充型地膜和全淀粉地膜好,但其生产工艺复杂,生产成本较高,目前只能用于研究领域。(3)降解性能。降解地膜的种类繁多,对于其降解性能没有明确的规定,产品降解准确性受使用环境影响较大,降解准确性难以控制<sup>[9-10]</sup>。

## 2 光降解地膜

光降解材料是指被光照射后能发生降解的材料。光降解材料分为共聚型和添加型 2 类,前者是用 CO 或含碳单体与乙烯或其他烯烃单体合成的共聚物组成的材料,由于聚合物链上含有羰基等发色基团和弱键,易进行光降解;后者是在通用的塑料基材中加入如二苯甲酮、对苯醌等光敏剂后制得的,制造技术简单。光敏剂能吸收 300 nm 波长的光线,与相邻分子发生脱氢反应,将能量转给聚合物分子,引发光降解反应,使分子量下降。光降解地膜配方中所含组分主要为光降解剂和光降解树脂两大类。(1)光降解剂——光敏剂。光敏剂是一类可以促进或引发聚合物发生光降解反应的物质。常用的光降解剂为羰基化合物和有机金属化合物 2 类。其中,有机金属化合物类光敏剂的光降解效果好于羰基化合物类,其中过渡金属的光降解效果依次为  $\text{Co} > \text{Mo} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{V}$ 。(2)光降解聚合物。主要是大分子链上含有羰基或双键的一类聚合物。(3)光降解调节剂。主要目的是调节光降解塑料的诱导期长短,以适应不同场合的需要。光降解调节剂的作用机理为分解氢过氧化物,阻止降解发生,当其使用完毕后,降解开始发生。常用的光降解调节剂为抗氧剂,如抗氧剂 1010、抗氧剂 264 等。光降解地膜的生产工艺简单,成本低;缺点是降解过程中受环境条件影响大,在农业应用中不利于推广,使用时间较短,常常 1 季作物未利用完就已经降解,起不到地膜的作用,因此,光降解地膜不太适合农业生产应用<sup>[11-12]</sup>。

## 3 光/生物降解地膜

当前国内外开发和生产可控光、生物降解塑料薄膜大部分采用添加剂技术,即在塑料树脂中添加光和生物助剂,通过一定的工艺加工成可降解塑料薄膜。目前,国内外研制的光/生物降解薄膜中,淀粉质量分数一般约为 20%,光降解剂含量一般为 10%。光/生物降解地膜降解机理为生物降解聚乙烯薄膜的降解产物中一元羧酸、二元羧酸和酮酸等可能是通过以下机理生成的:在光敏剂催化作用下,聚乙烯大分子被氧化成氢过氧化物,氢过氧化物通过  $\beta$  键断裂或初级烷基自由基与氧反应而形成羧基自由基,位于聚乙烯链末端的羧基自由基从其自身链段夺取 1 个氢而形成羧基。由于氢过氧化

物的分解,在聚乙烯链中形成含氧基团。氢过氧化物发生均裂形成次级烷氧自由基,进而形成含有羰基的高分子链,或者发生  $\beta$  键断裂而导致高分子骨架的断裂,从而形成次级的烷氧自由基和含有醛基的链段,次级烷氧自由基能够夺氢而形成二级醇。然而,在实际生产应用中,由于较高的原料成本与复杂的合成工艺路线,使其实际应用受到限制<sup>[13-15]</sup>。

## 4 结论

本文综述了生物降解地膜、光降解地膜、光/生物降解地膜 3 种地膜的分类、合成方法及其应用展望。生物降解地膜成本较低,其中完全生物降解地膜环境污染最小,但其力学性能及应用范围较小;添加型可生物降解地膜由于其较好的降解性能与力学性能,是取代现有聚乙烯塑料农膜的最佳选择,但目前依然面临一些亟待解决的问题。光降解地膜的生产工艺简单、成本低;缺点是降解过程中受环境条件影响大,在农业应用中不利于推广,使用时间较短,常常 1 季作物未利用完就已经降解,起不到地膜的作用,不太适合农业推广应用。光/生物降解地膜在实际生产应用中,由于较高的原料成本与复杂的合成工艺路线,使其实际应用受到限制。

## 参考文献:

- [1] 许香春,王朝云. 国内外地膜覆盖栽培现状及展望[J]. 中国麻业, 2006, 28(1): 6-11.
- [2] 高翔, 齐新丹, 李骅. 我国设施农业的现状与发展对策分析[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(11): 3453-3454.
- [3] 黎先发, 周建. 淀粉基可降解农膜的性能研究[J]. 广西轻工业, 2007, 23(4): 22-23.
- [4] 叶永成, 白福臣, 于恺. 我国农膜技术的发展方向[J]. 塑料工业, 2002, 30(6): 1-3.
- [5] 陈桂君. 农用地膜污染危害和防治措施[J]. 河北农业科技, 2007(8): 51-52.
- [6] 张元琴, 黄勇. 国内外降解塑料的研究进展[J]. 化学世界, 1999, 40(1): 3-8.
- [7] 麻世华, 叶东平, 麻成军. 农用塑料薄膜的残留危害及控制措施[J]. 现代化农业, 1997(10): 5-6.
- [8] 赵爱琴, 李子忠, 龚元石. 生物降解地膜对玉米生长的影响及其田间降解状况[J]. 中国农业大学学报, 2005, 10(2): 74-78.
- [9] Nonato R V, Mantelatto P E, Rossell C E. Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2001, 57(1/2): 1-5.
- [10] Paetau I, Chen C Z, Jane J. Biodegradable plastic made from soybean products. II. Effects of cross-linking and cellulose incorporation on mechanical properties and water absorption[J]. Journal of Environmental Polymer Degradation, 1994, 2(3): 211-217.
- [11] Khardenavis A A, Kumar K M S, Mudliar S N, et al. Biotechnological conversion of agro-industrial wastewaters into biodegradable plastic, poly  $\beta$ -hydroxybutyrate[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(18): 3579-3584.
- [12] 那天海, 宋春雷, 莫志深. 可生物降解聚合物的现状及生物降解性研究[J]. 功能高分子学报, 2003, 16(3): 423-427.
- [13] 白福臣, 叶永成, 张海波. 淀粉基降解塑料的研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2000, 12(5): 54-56.
- [14] 杨昌军, 彭天右, 邓克俭, 等. 固相光催化降解废弃塑料[J]. 化学进展, 2011, 23(5): 874-879.
- [15] 齐宇虹, 陈建华. 光/生物双降解薄膜的降解性能研究[J]. 塑料, 2007, 36(4): 54-58.