

生物基全降解复合材料

刘小刚, 王 莉, 李十中, 樊琛语

(清华大学核能与新能源技术研究院新能源所, 北京 100084)

[摘要] 淀粉/聚乳酸复合具有相对较好的力学性能和生物降解性能, 价格也与石油基塑料最为接近, 是极具应用前景的全生物降解塑性材料。在分析国内外聚乳酸、淀粉及其复合材料研究现状的基础上, 对该类材料的技术发展方向和工业化前景进行了展望。

[关键词] 研究进展; 生物基材料; 降解; 淀粉; 聚乳酸

[中图分类号] TK6 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2011)02-0090-06

1 前言

生物基全降解塑料以资源丰富、可再生的生物质为原料, 降解过程绿色、清洁, 还有利于构建土地和环境体系的良性循环, 是缓解石油危机、消除“白色污染”的有效途径, 降低成本、提高力学及加工性能以满足工业生产和实际应用的要求是当前该类材料的研发重点。

聚烯烃塑料制品已渗透到各个应用领域, 但一方面石油资源的日益紧张必将导致聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等石油基塑料价格上涨, 另一方面当前世界塑料总产量已达到 1.86 亿 t。资料表明, 城市固体废弃物中塑料比重已达 10% 以上, 体积比则达 30%, 而其中大部分为一次性包装废弃塑料, 而其回收率不到 10%^[1]。各式废弃塑料对环境的危害已经日趋严重, “白色污染”已成为当今危害环境的世界性公害, 必然会导致替代产品的出现。发展清洁、可再生的新型塑料替代石油基塑料、缓解环境污染, 是当前世界各国都倡导的绿色产业^[2]。生物基全降解高分子材料采用资源丰富、可再生的生物质为原料, 可在微生物及动植物的作用下, 将材料完全转化成 CO₂、H₂O、CH₄ 及其他一些小分子量化合物; 并且依照环境评判标准, 所有从高聚物中产生的

进入生物体的碳源及其残渣通常是完全无毒的, 因而生物基全降解材料投入环境还有利于构建土地和环境体系的良性循环, 是真正意义上的绿色、清洁、可再生材料^[3]。目前, 世界各国都力图开发和利用生物基全降解高分子材料, 以实现能源和环境的可持续发展。

生物基全降解高分子材料根据其生产方法, 可以分为天然高分子、微生物合成高分子和化学合成高分子三大类^[4]。

天然高分子: 主要包括淀粉、纤维素、壳聚糖、甲壳素、木质素等天然多糖类高分子。其中以淀粉为主要成分的降解塑料构成了生物降解塑料最主要的类型, 包括改性淀粉、热塑淀粉及其添加型、填充型等生物降解塑料。

合成高分子: 这类材料多含有易被水解的酯键、醚键、氨基键和酰胺键, 目前以脂肪族聚酯及其共聚物, 如聚乳酸(PLA)、聚 ε-己内酯(PCL)、聚乙交酯(PGA)等为主。脂肪族聚酯虽然是不溶性固体, 但很容易被多种微生物降解。其中高分子量 PLA 机械强度高, 生物相容性好, 能被人体逐步分解吸收, 因此常用于医用材料领域。

微生物合成高分子: 即通过微生物发酵获得的高分子材料, 以脂肪族共聚聚酯为主, 主要包括聚羟

[收稿日期] 2010-12-06

[基金项目] 天津市科技发展资助项目(05YFGPGX26200)

[作者简介] 李十中(1962—), 天津市人, 男, 教授, 主要研究方向为生物质能源与化工; E-mail: szli@tsinghua.edu.cn

基丁酸酯(PHB)、聚羟基戊酸酯(PHV)以及二者的共聚物(PHBV)。此类聚合物具有较高的生物分解性,但由于成本高、价格昂贵,目前只是在高档消费品中应用,降低成本是该类材料的主要研发方向。

上述3类生物基全降解材料中,天然高分子材料虽然来源广泛、价格低廉,但其力学性能有待提高;合成生物降解高分子材料物理性能优良、生物相容性好,但生产成本偏高;微生物合成高分子受限于制备方式,其产量及成本短时期内难于达到工业水平,离大规模使用尚为遥远。由此可见,单一组成的生物基全降解塑料均无法满足实际应用的需要,必须利用高分子改性及复合技术,才可开发出性能优良且价格低廉的生物降解高分子材料,这也是当前实现生物降解材料产业化较为实际的途径^[5]。近年来,国内外科研行业与产业界的兴趣大量集中于淀粉、纤维素等天然高分子和合成高分子的改性、共混及复合研究,取得了一系列的研究与产业化进展^[6]。

2 淀粉基塑料及其改性技术

淀粉是产量最大的天然高分子,淀粉基可降解塑料及产业化研究开始得最早也最为广泛深入^[7]。意大利 Novamont 公司是世界上最早进行生物降解塑料产业化的企业,其中商品名为“MaterBi”的淀粉基生物降解塑料已广泛应用于注射成型制品、薄膜、片材和泡沫材料;德国 BioTec 公司开发的 BioPlast 淀粉基及其混合塑料也广泛的用于餐饮具、托盘和薄膜;荷兰 Rodenburg 生物聚合物公司以废弃的马铃薯皮为原料,研发成功的淀粉基塑料“Salanyl”,已在千吨级产能的试验规模工厂中投入批量生产。国内的热塑淀粉生产企业主要有武汉华丽环保科技有限公司,其生产的由葡萄糖组成的可塑淀粉生物降解塑料可用于一次性餐具、酒店用品和工业包装等领域;广东三九生物降解材料有限公司主要生产淀粉发泡缓冲包装材料,淀粉/PCL、PLA 共混粒料已批量生产,并出口日本、韩国等国家;宁波贝发公司用从玉米棒中提炼出的植物塑性纤维来制笔,其产品销量已近百万支。

淀粉基生物降解塑料是当前极具市场价值的主流产品^[8],已在特定领域部分替代了石油基塑料,但是要完全替代非降解材料,还需大幅提高性能及降低成本。如华丽热塑淀粉的拉伸强度仅为 3.3 MPa,断裂伸长率也只有 26.8%,应用领域非

常有限。对此,人们期望通过对淀粉接枝改性提高热塑淀粉塑料的力学性能。

浙江大学王理群等利用辛酸亚锡催化剂,在较低的温度和较短时间条件下,促进了玉米淀粉与乳酸间的原位接枝反应,制备了淀粉-PLA 共聚物^[9]。中国科学院长春应用化学研究所的陈学思等以辛酸亚锡为催化剂,利用 ϵ -己内酯单体在淀粉表面的开环接枝共聚合制备了淀粉接枝聚 ϵ -己内酯,该接枝共聚物用于淀粉-PCL 共聚物添加剂,可有效提高淀粉与 PCL 的界面结合力,增强该塑料的机械性能、抗水性和抗酸性^[10]。

Wu 等对比了 PLA-淀粉共混物和丙烯酸接枝 PLA-淀粉共混物的性能,发现后者相容性更好,特别是拉伸强度和断裂伸长率得到了显著提升^[11]。淀粉接枝改性的技术难点在于淀粉中含水,而几乎所有脂肪族聚合的催化剂都对水分十分敏感,这使得制备条件苛刻、生产成本偏高,因而亟待探索一种简单低成本的新技术。

3 PLA 基材料及其改性技术

PLA 由乳酸聚合得到。由于乳酸是手性分子,因而对应的 PLA 分为聚 L-乳酸(PLLA)、聚 D-乳酸(PDLA)和 D,L-乳酸共聚物(PDLLA)。PDLLA 是无定形聚合物,降解较快,主要用于生物医用材料;聚 L-乳酸是半结晶性聚合物,力学性能好,降解可控,可广泛应用于前述的各个领域,是更有发展前途的高分子材料^[12]。

PLA 具有优良的生物相容性、生物可吸收性、可生物降解性、无毒、无刺激性,同时还具有良好的机械性能及物理性能,适用于吹塑、热塑等各种传统成型加工方法,因而 PLA 可以如 PVC、PP、PS 等热塑性塑料那样加工成各种下游产品,包括薄膜、包装袋、包装盒、食品容器、一次性快餐盒、饮料用瓶等,亦可纺丝制成纤维,在农业、包装材料、日常生活、服装和生物医用材料等领域都具用良好的应用前景。由于与通用塑料相比,PLA 价格昂贵,还无法大量应用,因而目前主要在医用缝合线、骨科内固定等医疗领域使用。此外,PLA 虽然拉伸强度高,但韧性差、易碎,其性能尚需进一步改进^[13]。

目前 PLA 的生产与应用在发达国家发展较快。卡吉尔-陶氏聚合物公司 2002 年在美国内布拉斯加州巴拉尔建成采用二步聚合技术^[11]产能达到 14 万 t/a PLA 生物降解塑料装置。该公司到 2009

年,PLA 生产能力已达到 45 万 t/a, 预计 2010 年生产能力可达到 100 万 t/a。数年来,该公司生产的 NatureWorks PLA 的需求量以 45 % 的年均增长率增长。此外,美国 Chronopol 公司,日本的岛津公司、三井化学公司和大日本油墨公司也分别建有二步聚合技术小批量生产装置^[14]。日本昭和与三井东压化学公司则采用了一步法制聚乳酸生产装置,但产品性能有待进一步提升^[15]。Nature-Works PLA 在所有同类产品中,具有最接近于通用塑料的性能,2010 年出厂价格为 2 000 美元/t,与通用塑料价格相近^[16]。虽然国际上的 PLA 类产品已有较多应用,但在我国市场还十分鲜见。

国内 PLA 产业化起步较晚,许多方面还处于研究阶段^[14]。主要的研发单位有中国科学院长春应用化学研究所、中国科学院成都有机化学研究所、中国科学院上海有机研究所、武汉大学、浙江大学、复旦大学、天津大学等。在生产企业中,浙江海生物降解塑料股份有限公司采用中国科学院长春应用化学研究所技术建成的 5 000 t/a PLA 生产线已于 2007 年 7 月投产,是目前国内最早实现了 PLA 规模化和商业化的企业。上海同济大学开发成功了乳酸一步法直接缩聚制备 PLA 的工艺,将建成年产千吨级的 PLA 生产线^[14]。此外,江苏九鼎集团的千吨级生产线也正在扩建中。随着 PLA 生产成本与石油基树脂价格日益接近以及 PLA 应用市场的不断开拓,国内的 PLA 产业即将进入迅速发展阶段。

国内科研单位的研究工作主要集中于 PLA 合成,仅公开专利就达数十项。同济大学任杰、王秦峰于 2003 年就“乳酸直接缩聚制备高分子量 PLA”申报专利^[17],其先以脱水乳酸为原料,在惰性气体保护下利用催化剂和扩链剂实现乳酸预缩聚;然后在预缩聚产物中加入分子筛,共沸脱水以制备高分子量 PLA。2004 年任杰等人相继申报了 4 项专利^[18~21],公开了直接熔融法制备高分子量 PLA、本体聚合制备高支化 PLA、固相聚合制备高分子量 PLA、双螺杆挤出机上制备高分子量 PLA 等 4 项技术。邢云杰等也公开了熔融缩聚-固相聚合制备高分子量 PLA 的专利,其制备步骤与上述专利类似,改用了旋转蒸发器,反应流程更简化^[22]。

余木火等以直接熔融缩聚法制备两端为羧基的 PLA 预聚物,在真空状态下与环氧树脂反应制备高分子量 PLA^[23]。反应条件缓和。通过进一步优化,最终产物粘均分子量可达 13 万~22 万。该专利制

备的 PLA 热稳定性较好,后加工过程中不易氧化、降解、变色。

从上述研究成果可以看出,无论是直接熔融缩聚法、高支化 PLA 的本体聚合法、反应挤出强化的熔融缩聚,还是最新报道的熔融扩链法,其核心步骤都是先熔融预聚合、再固相结晶,依据的主要原理都是熔融/固相直接缩聚原理。相比于目前工业中采用的丙交酯开环二步聚合法,直接缩聚法具有反应成本低、聚合工艺简单、不使用有毒性催化剂等优点。这一新技术的逐步完善和发展对于降低 PLA 价格、促进 PLA 的广泛使用具有重要意义。

4 淀粉与 PLA 的共混改性

虽然热塑淀粉、PLA 可以部分取代聚烯烃,但是其性能和成本还是不能与石油及塑料竞争,要实现消灭“白色污染”的目标尚需进一步降低成本^[24]。人们除了对材料进行改性及对加工工艺进行改进外,还尝试将 PLA 和淀粉共混,以降低 PLA 材料的生产成本,制备价廉并可与通用塑料性能相媲美的生物降解塑料,并将之用于需求市场巨大的地膜及通用包装材料领域,这也是最近几年降解塑料研究中的热门方向^[25]。然而,疏水的 PLA 与亲水的淀粉的热力学相容性很差,两组分间界面结合力很弱,导致共混物力学性能和加工性能较差^[26]。对此,人们进行了大量尝试和改进,通过添加增塑剂和设计反应性共混工艺,取得了很多非常有意义的研究成果。

4.1 添加增塑剂的共混改性

早期增强该体系相容性研究工作集中于向复合体系中引入增塑剂,通过对淀粉增塑而改善两者相容性。酯类作为 PLA/淀粉共混物增塑剂,可提高共混物的曲折性。Labrecque 等使用了柠檬酸酯作为增塑剂,显著地提高了 PLA 的断裂伸长率,但牺牲了拉伸强度^[27]。Pizzoli 等报道了邻苯二甲酸二丁酯降低了聚 3-羟基丁酸酯的玻璃化转变温度和熔融温度^[28]。Ke 等使用了乙酰基柠檬酸三乙酯(ATC)、柠檬酸三乙酯、聚乙醚、聚异丙醚和甘油去增强共混物的伸长率,但降低了拉伸强度^[29]。以上研究结果表明,单凭增塑剂的作用对共混物相容性的提升程度有限。

4.2 反应性共混改性

最近几年来,对淀粉/PLA 体系的研究大量集中于反应性共混,即在淀粉/PLA 体系挤出过程中加入

含适当官能团的第三方反应性物质,充当偶联剂或引发剂的作用,引发熔融态的淀粉和 PLA 间的界面化学反应,从而改善体系的相容性,提升共混物的力学性能。

几种传统的异氰酸酯,例如,二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、二环己烷基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(HMDI)、1,6-己烷二异氰酸酯等,已被广泛研究用作 PLA/淀粉偶联剂。在所有增容剂中,MDI 提高淀粉/PLA 复合材料机械性能的效果相对最好,0.5 wt % 的 MDI 即能使淀粉占 20 % 的复合材料的拉伸强度增加 80 %^[30]。Wang 等的研究表明,除了提高机械性能,MDI 的加入还显著增强了 PLA-淀粉材料的耐水性能^[31,32]。

Tsutomu Ohkita 等使用无毒物质赖氨酸二异氰酸酯(LDI)作偶联剂,发现复合物的机械性能及表面结合力获得了显著增强^[33]。同样,Sun 等研究了以 2,5-双(异丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷引发、马来酸酐偶联制备的 PLA-淀粉(55:45)混合材料,其拉伸强度接近于纯 PLA,但该材料的韧性较差^[34]。

Carlson 等采用自由基引发剂,在挤出过程中引发马来酸酐接枝 PLA 的反应,使得淀粉/PLA 复合材料的热稳定性大大提高,分子量变大,熔融指数减小^[35]。McCarthy 及 Pierre Sarazin 等研究发现亚磷酸三苯酯(TPP)和 PCL 可分别提高淀粉/PLA 复合材料的断裂伸长率和拉伸强度,有效降低材料的脆性^[36,37]。

综上所述,目前国内外淀粉/PLA 复合材料的改性研究的主流方向是在材料挤出过程中构建材料间的反应,可以部分改善材料的各项性能;但由于淀粉含量很难提高、复合材料力学性能尚不理想等问题,亟待开发更好更优的改进材料相容性的方法和工艺,以达到工业生产的成本及性能要求^[38]。

5 淀粉-PLA 复合材料的研发方向

近十年来,国内科研单位对生物基全降解塑料开展了大量工作,但都由于成本和性能问题而未实现工业化生产,生物降解材料市场一直发展迟缓^[39]。譬如虽然 2008 年奥运期间有 570 万个生物降解塑料袋投用各大公共场所,引起了全世界的关注,但由于制造成本是传统塑料袋的 2~3 倍,产业推进基本处于停滞状态。而且,国内企业生产的

PLA 产品由于存在分子量过低、分子量分布过宽、产品性能不稳定等问题,性能与国外同类产品相比差距较大,尚须进行生产工艺的革新。清华大学采用真空热处理促进 PLA 中残存的乳酸低聚体与淀粉(或改性淀粉)表面羟基的酯化反应,开发了具有工业化应用前景的淀粉-PLA 材料及其制备工艺^[40,41],红外分析(见图 1)结果证明了表面确实发生了酯化反应,复合材料的各项指标如下:

1) 淀粉-PLA 复合材料的应力-应变曲线与聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙等通用塑料的应力-应变曲线极为相似,说明材料硬而韧型;

2) 淀粉-PLA 复合材料的熔融指数达到了 13.06 g/10 min,加工性能明显优于 PLA;

3) 淀粉比例为 40 % 时,淀粉-PLA 复合材料的拉伸强度 ≥ 50 MPa,断裂伸长率 ≥ 45 %,杨氏模量 ≥ 850 MPa,力学性能完全达到“十一五”国家科技支撑计划重点项目“全生物分解塑料的产业化关键技术”课题中关于万吨级 PLA 工业化生产关键技术的相关要求;

4) 所用淀粉的市场价仅为 4 000 元/t,低分子量 PLA 的市场价不超过 20 000 元/t,且工艺路线操作方法简便,产品性能稳定,估算生产成本约为 10 000~15 000 元/t;

5) 固相酯化反应后的复合材料堆肥实验表明其降解性能保持不变;室内自然条件放置一年后其力学性能保持 80 %,而所用重均分子量为 10 万 PLA 原料则由于降解已丧失全部力学性能,失去应用价值;

6) 整个工艺未使用溶剂,加工过程环境友好,实现了不依赖石油、从可再生资源中生产生态材料的要求,特别是对当前开发电子产品绿色耗材和生物可降解性能优良的地膜或其他包装用膜有着实际的意义。

6 结语

普通塑料对石油资源依赖性强且环境污染大,因而生物基全降解塑料成为各国的研究热点,其废弃物不仅可在微生物的温和作用下分解为二氧化碳和水,而且还可以作为农作物生长的肥料,市场需求十分巨大。欧洲可生物降解塑料 2004 年生产量仅为 5 万 t,2010 年已达 45 万~90 万 t,预计到 2020 年的时候是 300 万~500 万 t^[42]。国内对环境保护重视的程度越来越高,加上石化能源的短缺,随着

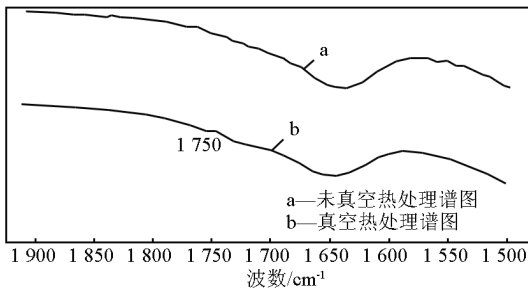


图1 复合材料红外分析

Fig.1 The FT-IR spectra of residual solids extracted from composite

2008 年国家“限塑令”的颁布,生物降解材料受到前所未有的关注,需求量也越来越大。由于我国属季风气候,需要灌溉耕地占 48 % 左右,因此需要大量使用农膜来保水保温,地膜覆盖面积达 467 万 hm^2 以上,总量超过 100 万 t/a 。再加上包装、家用等膜材料,仅我国所需降解膜材料市场容量即可达 600 万 t/a 以上^[42]。而 2010 年国内的生物降解塑料产量仅有 3 万 ~ 5 万 t ,生物基塑料和降解塑料加起来大概也只有十几万吨。因此市场前景十分广阔。

但目前生物基全降解塑料成本高、寿命可控性差、性能有待提高,实际使用及推广面临不少困难。因而急需开发新的材料体系和制备技术。PLA 是目前最有希望与石油基塑料竞争的全降解塑料,将 PLA 与其他价格低廉、来源丰富的可降解基材,如淀粉及其改性物等共混改性,可改善材料的性能和降低成本,是生物基全降解塑料研究的重要发展方向。利用固相酯化原理,通过真空热处理提高了 PLA-淀粉复合材料的力学性能和生物降解性能,该技术具有清洁、能耗低、过程简单、操作方便的特点,且产品的价格和力学性能完全满足实际应用的需要,其工业化应用将促进 PLA-淀粉生物基可降解塑料的规模化生产和广泛应用。

参考文献

[1] 唐赛珍,陶欣.降解塑料的今天和明天[C]//中国环境保护产业发展战略论坛论文集.北京,2000:333-338.
 [2] 唐赛珍,陶冠霖,秦宏伟.关于生物降解塑料发展中一些问题的思考[J].专家观点,2008,16(21):17-18.
 [3] 李建秀,俞镇慌.完全生物降解材料的应用及发展趋势[J].产业用纺织品,2003(9):1-4.
 [4] 胡志鹏.生物降解塑料市场发展综述[J].上海化工,2009,34(2):33-37.

[5] 郭娟,张进.可降解包装塑料的现状与发展趋势[J].塑料科技,2008,36(2):98-103.
 [6] 陈庆,杨欣宇.生物降解塑料三大主流技术市场价值分析[J].塑料工业,2008,36(12):75-79.
 [7] 任崇荣,任凤梅,徐卫兵,等.淀粉基生物降解塑料的研究现状综述及展望[J].塑料制造,2008(6):86-90.
 [8] 鲍祖本,方红霞.淀粉基生物降解塑料的研究现状和发展方向[J].塑料包装,2008,18(1):21-24.
 [9] Gong Qingxia, Wang Liqun, Tu Kehua. In situ polymerization of starch with lactic acid in aqueous solution and the microstructure characterization [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64: 501-509.
 [10] Chen Li, Ni Yushan, Chen Xuesi, et al. A novel approach to grafting polymerization of 3-caprolactone onto starch granules [J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 60: 103-109.
 [11] Wu Chinsan. Improving polylactide/starch biocomposites by grafting polylactide with acrylic acid-characterization and biodegradability assessment [J]. Macromolecular Bioscience, 2005 (5): 352-361.
 [12] 张至兰.聚乳酸的生产和应用及市场前景[J].湖南包装,2008(4):21-23.
 [13] 钟桂龙.新型生物降解材料聚乳酸的微孔发泡技术研究进展[J].塑料制造,2009(1):100-102.
 [14] 钱伯章.聚乳酸及其应用进展[J].橡塑资源利用,2008(5):32-38.
 [15] 翁云宣.聚乳酸合成、生产、加工及应用研究综述[J].塑料工业,2007(S1):69-73.
 [16] 陈庆,杨欣宇,李宇华.国外生物降解塑料著名公司的产品性价比分析[J].塑料工业,2007,35(12):3-5.
 [17] 任杰,王秦峰.乳酸直接缩聚制备高分子量聚乳酸的方法:中国专利,CN 1446836A [P]. 2003.
 [18] 任杰,王秦峰,张乃文.一种直接熔融制备高分子量聚乳酸的方法:中国专利,CN1563139A [P]. 2004.
 [19] 任杰,王秦峰,张乃文.本体聚合制备高支化聚乳酸的方法:中国专利,CN1563138A [P]. 2004.
 [20] 任杰,张乃文,王秦峰.固相聚合制备高分子量聚乳酸的方法:中国专利,CN1718607A [P]. 2004.
 [21] 任杰,廖文俊.一种在双螺杆挤出机上制备高分子量聚乳酸的方法:中国专利,CN1613889A [P]. 2004.
 [22] 邢云杰,袁茂全.一种熔融缩聚-固相聚合制备高分子量聚乳酸的方法:中国专利,CN1616515A [P]. 2005.
 [23] 余木火,徐红,滕翠青,等.一种高分子量聚乳酸的制备方法:中国专利,CN1757659A [P]. 2005.
 [24] 赵胜利,黄宁生,朱照宇.解决白色污染的技术研究进展[J].广州化学,2008,33(4):61-73.
 [25] 顾海蓉,沈根祥,赵庆节,等.热塑淀粉 Mater-Bi 可生物降解地膜的适用性与降解性能研[J].农业环境科学学报,2009,28(3):539-543.
 [26] Huang Mingfu, Yu Jiugao, Ma Xiaofei, et al. High performance biodegradable thermoplastic starch-EMMT nanoplastics [J]. Polymer, 2005, 46: 3157-3162.
 [27] Labrecque L V, Kumar R A, Dave V, et al. Citrate esters as

- plasticizers for poly (lactic acid) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 66: 1507 – 1513.
- [28] Pizzoli M, Scandola M, Ceccorulli G. Crystallization and melting of isotactic poly(3 – hydroxy butyrate) in the presence of a low molecular weight diluents [J]. *Macromolecules*, 2002, 35 (10): 3937 – 3941.
- [29] Ke Tianyi, Sun Xiuzhi. Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) and blends with various plasticizers[J]. *Transactions of the ASAE*, 2001, 44(4): 945 – 953
- [30] Zhang Jianfeng, Sun Xiuzhi. Physical characterization of coupled poly(lactic acid)/ starch /maleic anhydride blends plasticized by acetyl triethyl citrate [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2004 (4): 1053 – 1060.
- [31] Wang Hua, Sun Xiuzhi, Paul Seib. Strengthening blends of poly (lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82: 1761 – 1767.
- [32] Wang Hua, Sun Xiuzhi, Paul Seib. Mechanical properties of poly (lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84: 1257 – 1262.
- [33] Tsutomu Ohkita, Seungwan Lee. Thermal degradation and biodegradability of poly (lactic acid)/corn starch biocomposites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100: 3009 – 3017.
- [34] Zhang Jianfeng, Sun Xiuzhi. Physical characterization of coupled poly(lactic acid)/ starch /maleic anhydride blends plasticized by acetyl triethyl citrate [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2004 (4): 1053 – 1060.
- [35] Carlson Denise, Dubois Philippe, Li Nie, et al. Free radical branching of polylactide by reactive extrusion [J]. *Polymer Engineering Science*, 1998, 38(2): 311 – 321.
- [36] Wang W Ma, Gross R A, McCarthy S P, et al. Reactive compatibilization of biodegradable blends of PLA and PCL [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 59: 161 – 168.
- [37] Pierre Sarazin, Li Gang, et al. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch [J]. *Polymer*, 2008, 49(2): 599 – 609.
- [38] 季君晖. 降解塑料行业面临发展春天 [J]. *新材料产业*, 2008 (12): 55 – 58.
- [39] 宛 静. 生物降解塑料的研究现状及发展前景 [J]. *塑料科技*, 2009, 37(2): 77 – 81.
- [40] Liu Xiaogang, Yang Keke, Li Shizhong, et al. Preparation of poly (lactic acid)/etherified starch composites [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2008, 17(12): 947 – 952.
- [41] 刘小刚, 李十中, 张政朴, 等. 变性淀粉/乳酸寡聚体反应性共混全生物分解塑料及制备: 中国专利, CN101220175 [P]. 2008.
- [42] 封 颖. 未来塑料业发展的大势所趋: 生物塑料 [J]. *世界环境*, 2009(1): 59 – 60.

Research on bio-based degradable composites

Liu Xiaogang, Wang Li, Li Shizhong, Fan Chenyu

(Institute of New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

[**Abstract**] Starch/ poly (lactic acid) composite is such a potential biodegradable composite with great expectation for its excellent mechanical properties and competitive price to petroleum – based plastic. This paper focuses on status of biodegradable plastics and the research progress on starch/poly (lactic acid) and their composites, and gives a figure of the trend of technology development and industrialization on these bio-based composites.

[**Key words**] progress; bio-based composites; degradable; starch; poly (lactic acid)