

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.07.021

可生物降解塑料的降解性能研究进展^{*}

谢宝君,梁文耀,宋霜霜,罗颖,董先明

(华南农业大学理学院应用化学系,生物材料研究所,广州 510642)

摘要:介绍了可生物降解塑料的降解机理及一些典型可生物降解材料的降解过程,分析了影响降解的内外因素,列举了塑料降解性能的检测方法以及相关国内外检测标准等。

关键词:可生物降解塑料;生物降解性能;检测标准

中图分类号: O633 ; TQ321.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)07-0085-04

Progress in Research of Degradability of Biodegradable Plastic

Xie Baojun, Liang Wen Yao, Song Shuangshuang, Luo Ying, Dong Xianming

(Department of Applied Chemistry, Institute of Biomaterial, College of Sciences, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract : The degradation mechanism of biodegradable plastic and the degradation process of typical biodegradable plastic were introduced. The factors affecting the biodegradability including the structure of polymer and the outer environmental condition were analyzed. The test methods and related standardizations at home and abroad were enumerated.

Keywords : biodegradable plastic ; biodegradability ; test standard

传统塑料由于使用量大,自身不能降解,其造成的垃圾污染严重危害到人类生存环境;而且传统塑料绝大部分是石油基聚合物,这对于日益紧张的石油能源明显不利,也不符合当今可持续发展的需求。于是,利用天然或合成的高分子为原料,制备环境友好的可生物降解塑料应运而生^[1]。近几年来,可生物降解塑料已经成为国内外热门研究方向,并得以推广应用,有很多可生物降解塑料的制备、表征、性能检测和降解性能测试的研究报道^[2-4]。笔者主要从可生物降解塑料的降解原理及降解影响因素、降解方法和降解检测标准等方面,对可生物降解塑料的降解性能进行分析和讨论。

1 可生物降解塑料的降解机理

生物降解是指有机物被微生物侵蚀、破坏和吸收利用的过程^[3]。一般可生物降解塑料的生物降解过程主要经历三个阶段:(1)微生物粘附于塑料表面,产生一些水溶性的中间降解产物。粘附和降解产物与塑料特性(如表面粗糙度、结晶度、分子量、官能团类型等)、微生物种类及外在条件(如温度、湿度)等相关。(2)微生物分泌特定的酶类(如胞外酶和胞内酶),吸附于高分子材料表面并消解聚合物链,然后通过水解和氧化等各种反应将高分子材料降解为低分子量的寡聚体、二聚体和单体等碎片。(3)这些低分子量的单体透过微生物的细胞膜进入其细胞内,并在微生物作用下将其吸收利用,最终转化为CO₂、水、甲烷等释放出来。不同塑料材料降解机理有些不同,笔者以最常见的聚乳酸(PLA)、聚羟基脂肪酸酯(PHA)和热塑性淀粉基材料(TPS)为例说明。

PLA的生物降解经过两个步骤^[5-7]:酯键先发生水解,如存在酸或碱可加速水解,同时也受到温度和湿度的影响;当PLA平均分子量减小,在土壤中的微生物才开始对低分子量的乳酸低聚物进行消化利用,同时产生CO₂和水。PLA的两步降解比其它材料只有微生物进攻的一步降解过程更具优势。PLA在高湿度和合适温度(55~70℃)的堆肥条件下能快速降解;但在较低温度和低湿度下,如土壤和污泥中,PLA稳定性较好。

PHA是由微生物合成的一种细胞内聚酯,可在有氧或厌氧条件下完全降解,在海洋中也能缓慢降解。PHA在降解过程中,首先分子链被微生物分泌的酶随机内切断,然后是经历分子链末端外切断作用,导致材料的表面侵蚀和质量减少^[8-9]。材料的平均分子质量和分子质量分布在酶促降解中并没发生改变,因降解仅选择性地发生在其表面,且低分子降解产物从高聚物中脱离并溶解于周围的环境中。在降解的初始阶段,只有材料的无定形区域被降解吸收,进而结晶区域才开始被降解。降解的产物在有氧条件下仍然是CO₂和水。PHA对湿度并不敏感,但能被众多不同种类微生物快速降解。

^{*} 国家自然科学基金项目(51003034)、广东省科技计划项目(2008B020300006)、华南农业大学“211工程”三期重点资助项目(2009B010100001)

联系人:董先明,博士,教授,主要从事聚合物基复合材料的研究
收稿日期:2012-04-19

TPS 生物降解性能好,在自然环境一般条件下即可达到比较理想的降解。TPS 降解主要有以下 2 个过程^[10]:首先,淀粉被微生物如真菌、细菌等侵袭,逐渐减少消失,表面形成多孔洞结构,力学强度下降,表面积增大;然后触发助氧化剂等作用,切断高分子长链,使其相对分子质量变小,直到可被微生物代谢,最后生成水和 CO₂。这两个过程相互促进。淀粉连续相存在,保证了微生物及酶迅速接近膜中淀粉内含物而促进降解发生。

2 可生物降解塑料的降解方式

2.1 土壤掩埋法

土壤掩埋法是将材料经预处理后埋于合适条件下的土壤中,经历一段时间后取出,进行热失重、红外分析、差热分析、X 射线分析、扫描电子显微镜 (SEM) 观察等表征分析,和拉伸、弯曲模量的测试^[11]。可生物降解塑料在土壤中的降解很大程度上取决于降解材料的类型、组成、结构和土壤环境的状况。外在因素中土壤性质与地方气候对可生物降解塑料影响较大。土壤有机质含量越高,肥力越好,微生物数量越多,则所掩埋的塑料降解速度快;土壤的温度、湿度、疏松透气情况等也是重要的影响因素。

杨美娟等^[12]对聚乙二醇 400 改性前后的 PLA/ 热塑性淀粉复合材料采用土埋降解方法,5 个月后降解率达到 18.29%。王金玲^[13]通过土埋实验研究了聚己内酯(PCL)/ 酯化淀粉片材的降解性能,结果表明片材的降解速度相比纯 PCL 大大加快,30 d 时失重达 50%,60 d 时失重达 70%,90 d 后完全消失,具备完全生物降解性。F. Martins^[14]将 PCL 和聚羟基丁酸戊酸共聚酯(PHBV) 薄膜掩埋于土壤中,经过 30 d 后 PHBV 薄膜完全降解, PCL 薄膜能完全降解但速度比前者慢很多。Liu Lifang 等^[15]将聚丁二酸丁二酯(PBS)/ 黄麻复合材料掩埋于土壤中检验其降解性, PBS 与 10% 黄麻经过 180 d 后失重率达 62.5%,大于 PBS 和黄麻分别单独掩埋的失重率。A. González 等^[16]研究了改性分离大豆蛋白薄膜的生物降解性,将等质量的薄膜埋入室内恒温恒湿肥沃土壤中,未加入天然交联剂改性的试样在 19 d 后完全降解,加入 5% 天然交联剂的试样在 33 d 后失重率超过 50%,宏观形貌观察表明,随着交联剂用量的减少和掩埋时间的增加,试样破碎程度增大。L. Luduenal 等^[17]研究了用于包装材料的添加不同纤维的 PCL 在土壤中掩埋的生物降解性,经过 6000 h 掩埋后,含 15% 水解纤维素的复合材料试样失重率超过 15%,而含 15% 纤维素的试样失重率达 24%,均比 PCL 的 14% 高,这是因为所含纤维降低了材料的结晶度,增大了其粗糙度和吸水性使微生物更易吸收利用。

2.2 堆肥法

堆肥法是在人工控制下,在一定的湿度、温度、碳氮比

和通风条件下,利用自然界广泛分布的细菌、放线菌等微生物的发酵作用,人为地促进可生物降解的有机物向稳定的腐殖质转化的微生物学过程^[18]。堆肥系统一般按照需氧程度可分为好氧堆肥和厌氧堆肥,堆肥方式主要有容器堆肥、通风静态层叠堆肥和料堆式堆肥。堆肥过程中要经历 3 个阶段:中温、高温和降温腐熟阶段,不同阶段由不同种类的微生物发挥作用,但最后都是将有机物质降解转化生成 CO₂、水、热和肥料^[19]。影响降解材料在堆肥降解过程中的主要因素有通风供氧、堆肥含水率、温度、有机质含量、颗粒度、碳氮比、pH 值、菌种等。一般适宜堆肥处理可生物降解塑料的条件是:根据堆肥原料提供适宜的通风量,理论上每氧化 1 g 有机物约需 2 g 氧气;相对湿度在 60%~85%,温度 52~60℃, pH 值 7~9,有机质含量 20%~80%,有机物颗粒粒径 12~60 mm,碳氮比约 30 为宜,适当添加一些菌种有利于堆肥的材料更高效地进行生物降解^[20]。

赵剑豪等^[21]采用可控堆肥法降解聚丁二酸/己二酸-丁二醇酯(PBS/PBSA),结果表明,在可控堆肥条件下 PBSA 和 PBS 薄膜都具有良好的生物降解性能,但 PBSA 90 d 的生物降解率为 92.1%,而 PBS 薄膜的降解率为 60.7%。H. S. Yanga 等^[22]研究了各种生物降解材料在堆肥条件下的降解性,其中粉末状 PCL 在堆肥 28 d 后生物降解率达到 90%,聚(L-乳酸)(PLLA)与 PBS 粉末堆肥 45 d 后生物降解率分别达 53% 和 19%,PCL 粉末在初期降解速率比薄膜要快,但到最后阶段降解速率与程度相当,而 PLLA 与 PBS 粉末状则比薄膜状降解速率和效果都要好。H. S. Choa 等^[23]对比研究了 PCL/淀粉复合材料和 PBS 在无氧和有氧堆肥条件下的生物降解性。研究表明有氧条件下 PCL/淀粉材料在 44 d 生物降解率达到 88%,而 PBS 在相同条件下 80 d 只有 31%。无氧条件下前者在 139 d 内生物降解率为 83%,而后者在 100 d 内只有 2%,PCL/淀粉复合材料同等条件下要比 PBS 更容易生物降解。A. K. Behera 等^[24]研究了黄麻纤维增强大豆复合材料的土埋和堆肥生物降解性。结果表明,在 32℃ 经过 60 d 堆肥,纯大豆树脂薄膜、非织物和织物黄麻纤维大豆复合薄膜失重率分别达到 92%,60% 和 64%。在堆肥 30 d 后非织物黄麻纤维大豆和织物黄麻纤维大豆复合物拉伸强度降低 96.3% 和 97.6%,表现出良好的生物降解性。

3 塑料降解性能检测方法 with 标准

3.1 塑料生物降解性能测试方法

塑料的生物降解性能常用的测试方法包括可视化观察、质量损失、力学性能和分子量的变化、CO₂ 释放量/氧气吸收量、平板培养法等^[25-27]。还有一些技术可以用来评估聚合物材料的生物降解性能,包括傅里叶红外光谱 (FTIR)、差示扫描量热 (DSC)、核磁共振 (NMR)、X 能谱 (XPS)、X

射线衍射(XRD)、接触角分析、吸水率等^[28]。

对于塑料变化的可视化观察和评估,可用来描述降解后的变化参数和特征包括表面粗糙度、孔洞和裂痕的形成、分裂破碎情况、颜色变化、生物薄膜表面的性状变化等,可通过SEM和原子力显微镜(AFM)进一步观察降解后的结构和探究降解机理。聚合物降解测试中经常采用测定薄膜或条状试样在降解后的质量损失,结合残余材料的结构和分子量等分析,可以获得降解过程的详细信息,有利于探究降解机理和分析影响降解的因素^[29]。

断裂伸长率对于聚合物的分子量变化十分敏感,当降解试样分子量发生少量变化时,可用断裂伸长率表征塑料降解的情况。只有当分子量出现较大损失时,才表示酶导致解聚反应的发生,材料出现明显降解,对于非生物降解进程,材料的力学性能会发生显著变化^[30]。这种检测通常用于第一阶段非生物降解的情况,如PLA的降解。

在有氧条件下,微生物利用氧进行新陈代谢生成最终产物CO₂,微生物所消耗的氧或生成的CO₂可作为聚合物降解情况的一个指标,也是在实验室中进行降解测试最常用的方法^[31]。传统方法是采用碱液吸收CO₂,通过人工滴定、红外和顺磁性氧检测仪均可检测装置中氧和CO₂浓度。但是,自动化和连续性的测试方法要求测定排出气流的检测仪信号要在一段时间内稳定,如果降解过程较缓慢,CO₂和氧气浓度过低会导致信号很弱,会增加系统误差影响准确性。

平板培养法是一种简单的半定量方法。将聚合物的细小颗粒均匀散布在合成琼脂平板中,琼脂平板不透明且不能为微生物提供碳源。接种微生物在平板中培养一段时间后,若在菌落周围形成一个清晰的晕轮,表明微生物能分解聚合物,这是微生物降解材料检测的第一步。此法通常用于测试微生物能否降解特定的聚合物,同时可分析清晰的晕轮区域面积作为一种半定量的降解测试方法^[32]。

M. Zenkiewicz等^[33]研究了不同处理方法对PLA和改性交联PLA生物降解性影响,经过高能电子辐照和改性交联后的PLA在堆肥过程中降解速率增大,降解后试样平均分子量、熔体流动速率、结晶度、拉伸强度和质量均有不同程度减小,试样颜色有所改变,SEM下观察明显出现孔洞和裂纹,均表明试样发生了显著的降解。H. A. Heartwin等^[34]研究了比例为70/30和80/20的淀粉/聚苯乙烯松散填充泡沫的生物降解性,将材料置于可控堆肥罐中测试微生物同化过程中产生的CO₂量,15 d时CO₂释放量达到最大。通过FTIR和NMR分析堆肥39 d后的残余材料发现,淀粉几乎全部降解,剩下的聚苯乙烯也呈现出纤维破碎状,比普通的聚苯乙烯材料更易降解。C. Way等^[35]对添加表面处理过的枫木纤维增强PLA复合材料进行有氧堆肥实验,检测堆

肥过程产生的CO₂来表征生物降解率,经过4个月所有堆肥试样生物降解率均超过90%,大部分接近100%。分析表明复合材料起初的降解是由于堆肥过程中的水解作用所致,分子量的减少是由表面水解、整体水解和纤维界面水解所致。材料经降解后均碎裂为小块,颜色变灰褐,SEM分析发现PLA与纤维界面结合减弱和剥落,并且出现大量孔洞和裂痕,以上结果均验证了复合材料具备良好生物降解性。

3.2 塑料生物降解性能测试标准

可生物降解塑料标准的制定与发展时间相对较短,国外第一个关于降解塑料产品的生物降解性和可堆肥性能测试标准由ASTM颁布^[36]。对于材料降解进程的判定均是检测以下三个参数之一:CO₂释放量,生化耗氧量和化学需氧量,或者可溶性有机碳的减少量。

根据降解机理的不同,相关降解性标准可分为好氧生物降解、厌氧生物降解、光降解、热降解和氧化降解;根据测试环境的不同,可分为堆肥、城市污泥、液相、土埋和其它环境下测试^[37]。其中,好氧生物降解下,测试环境采用堆肥的有:ASTM D5338-1998, D6340-1998, D6954-2004, ISO 14855:1999, ISO 16929:2002, ISO 20200:2004等标准;测试采用城市污泥的有ASTM D5209-1992, D5271-2002, ISO 9888:1999, ISO 11734:1995等标准;液相下的有ASTM D6340-1998, ISO 9408:1999, ISO 11733:2004等标准;采用土埋方法的有ASTM D5526-1994(2002), D6954-2004等标准。厌氧生物降解下,测试环境采用堆肥的有ASTM D5338-1998(2003);采用城市污泥的有ASTM D5271-2002, ISO 11734:1995等;土埋方法的有ASTM D5526-1994(2002)。纵观众多的标准,一般以好氧性生物降解机理为主,其相关标准占了近70%,在堆肥环境下测试的也超过一半,可见有氧堆肥条件下的降解性测试比较能准确反映出材料生物降解性能。

我国也建立了评价生物降解塑料生物降解能力的相关标准和检测方法,已经颁布的标准分别有GB/T 19276.1-2003(idt ISO 14851:1999)《水性培养液中材料最终需氧生物降解能力的测定——采用测定密闭呼吸计中需氧量的方法》,GB/T 19276.2-2003(idt ISO 14852:1999)《水性培养液中材料最终需氧生物降解能力的测定——采用测定释放的二氧化碳的方法》,GB/T 19277-2003(idt ISO 14855:1999)《受控堆肥条件下材料最终需氧生物降解和崩解能力的测定——采用测定释放的二氧化碳的方法》,GB/T 19811-2005《在定义堆肥化中试条件下塑料材料崩解程度的测定》,GB/T 20197-2006《降解塑料的定义、分类、标识和降解性能要求》,GB/T 19275-2003《材料在微生物作用下行为的评价》等标准^[27,38]。

翁云宣等^[26]分别采用GB/T 19277-2003, GB/T 19276.1-2003, GB/T 19276.2-2003等国家标准对聚羟基丁酸酯(PHB)、聚羟基丁酸戊酸酯(PBVB)、聚乙烯(PE)/淀粉、PE等材料进行降解性能测试,采用薄层析谱级纤维素做参比材料。结果表明,水性培养液下 PHB, PBVB, PE/淀粉生物降解率要比受控堆肥条件下要大,三种方法测试结果偏差在 20% 的可接受范围内,具有一定等效性。

4 结语与展望

现阶段可生物降解塑料仍存在诸多问题,如制造加工成本高,各方面的综合性能与传统塑料相比有较大差距,应用范围有限,降解速度和性能较难控制等。但无论从制备来源、降解性能等材料本身性质,还是从对环境友好和社会可持续发展等社会影响来看,可生物降解塑料今后必将产生巨大影响。今后应努力提高可生物降解塑料的综合性能,加强对材料在特定条件下诱发降解的设计,加速对降解塑料的速效菌种筛选和分离培育,并实现速效通用降解复合菌的规模化制备和生产。可生物降解塑料拥有巨大的发展潜力和市场空间,有理由相信在不远的将来,我国将进入可生物降解塑料的飞速发展阶段。

参考文献

- [1] Jitendra K, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88 (2): 234-250.
- [2] Bordes P, et al. *Nano-biocomposites*, 2009, 34 (2): 125-155.
- [3] Ammala A, et al. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36 (8): 1015-1049.
- [4] Artham T, et al. *Macromolecular Bioscience*, 2008, 8 (1): 14-24.
- [5] Kijchavengkul T, et al. *Polymer Testing*, 2006, 25: 1006-1016.
- [6] Nampoothiri K M, et al. *Bioresource Technology*, 2010, 101 (22): 8493-8501.
- [7] Tuominen J, et al. *Biomacromolecules*, 2002, 3 (3): 445-455.
- [8] Hakkarainen M. *Adv Polym Sci*, 2002, 157: 113-138.
- [9] Yue C L, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 1996, 51: 205-209.
- [10] Gattin R, et al. *Int Biodeter Biodegr*, 2002, 50 (1): 25-30.
- [11] Rizzarelli P, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 85 (2): 855-863.
- [12] 杨美娟,等. *当代化工*, 2010 (4): 353-356.
- [13] 王金玲. *淀粉酯化及酯化淀粉/PCL 共混物性能研究*[D]. 武汉: 华中农业大学, 2006.
- [14] Martins F. *Journal of Polymers and the Environment*, 2010, 18 (4): 714-718.
- [15] Liu Lifang. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94 (1): 90-94.
- [16] González A, et al. *Journal of Food Engineering*, 2011, 106 (4): 331-338.
- [17] Luduenal L, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87 (1): 411-421.
- [18] 许修宏,等. *堆肥微生物学原理及双孢蘑菇栽培*[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 67-102.
- [19] Briassoulis D, et al. *Journal of Polymers and the Environment*, 2010, 18 (3): 384-400.
- [20] Joo S B, et al. *Macromolecular Symposia, Special Issue: Bio-Based Polymers: Recent Progress*, 2005, 224 (1): 355-366.
- [21] 赵剑豪,等. *功能高分子学报*, 2004, 17 (4): 666-670.
- [22] Yanga H S, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 87 (1): 131-135.
- [23] Choa H S, et al. *Waste Management*, 2011, 31 (3): 475-477.
- [24] Behera A K, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88 (1): 329-335.
- [25] Shah A A, et al. *Biotechnology Advances*, 2008, 26 (3): 246-265.
- [26] 翁云宣,等. *塑胶工业*, 2006 (2): 27-32.
- [27] 陈荣国,等. *福建师范大学学报: 自然科学版*, 2008 (4): 95-101.
- [28] Kikkawai Y, et al. *Macromolecular Bioscience*, 2002, 2 (5): 189-194.
- [29] Witt U, et al. *Chemosphere*, 2001, 44 (2): 289-299.
- [30] Tsuji H, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 75 (2): 347-355.
- [31] Roberto S, et al. *Journal of Polymers and the Environment*, 1998, 6 (4): 203-208.
- [32] Abou-zeid D M, et al. *Biomacromolecules*, 2004, 5 (5): 1687-1697.
- [33] Zenkiewicz M, et al. *Polymer Testing*, 2012, 31 (1): 83-92.
- [34] Pushpadass H A, et al. *Bioresource Technology*, 2010, 101 (19): 7258-7264.
- [35] Way C, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97 (3): 430-438.
- [36] Sawada H. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 59: 365.
- [37] Krzan A, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91 (12): 2819-2830.
- [38] 王澜,等. *高分子材料*[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 381-382.

日本公司开发出将聚烯烃与铝结合技术

日本大成 PLAS 公司与三井化学开发出了可将聚丙烯(PP)及聚乙烯等聚烯烃与铝合金牢固接合起来的技术。

新技术以大成 PLAS 的金属与树脂接合技术“纳米成型技术(NMT)”为基础,结合了三井化学的树脂改性技术。

首先利用 NMT 对铝合金工件做转化涂层处理,然后将工件放入模具中嵌入成型。经验证,接合部的拉伸剪切强度超过 PP 本身。大成 PLAS 与三井化学打算将该技术应用到汽车部件等领域。目前能够与 PP 等聚烯烃牢固接合的只有铝合金,但今后还将向钢板、不锈钢等扩展。(中化新网)