

淀粉 聚乙烯薄膜中聚乙烯的降解特性研究*

Degradation Behavior of Polyethylene in the Starch-Polyethylene Film

梁兴泉 贾德民 林桂汕** 岑波**
Liang Xingquan Ja Demin Lin Guishan Cen Bo

(华南理工大学高分子系 广州 510641)

(Dept. of Polymer Materials Science and Engineering,
South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong, 510641, China)

摘要 对含 30% 淀粉的淀粉 聚乙烯薄膜进行环境降解、环境生物降解和环境曝晒试验,发现淀粉 聚乙烯薄膜在环境中曝晒降解的速度远远大于生物降解的速度。在应用环境中经过 4 周的降解,薄膜中聚乙烯的分子量损失达 62.5%; 经 5 周的曝晒降解后,薄膜中聚乙烯的分子量损失达 87.5%; 薄膜降解后,平板流变粘度降低 2 个数量级以上。而在生物降解试验中,同样的试样经 4 周降解后,尽管样品失重达 28% 以上,但薄膜中的聚乙烯分子量损失不到 10%, 平板流变粘度无明显变化。说明,淀粉对聚乙烯的光降解具有较强的促进作用。电镜结果发现生物降解 1 周,薄膜表面微突消失; 2 周,薄膜出现明显孔洞; 3 周,薄膜布满 5 mm~ 10 mm 大小的孔洞。但未能肯定这种孔洞是由微生物攻击薄膜中的淀粉引起。

关键词 淀粉 聚乙烯薄膜 聚乙烯 降解

中图法分类号 O 632.12

Abstract The degradation behavior of polyethylene in the starch-polyethylene films was studied. The samples containing 30% starch were evaluated for their degradability by exposing them to the normal applied environment, biologic environment and sunlight. The polyethylene in the experimental samples was degraded much more rapid under sunlight than that in the biologic environment. The polyethylene molecule weight in the sample of which degraded in the normal applied environment after 4 weeks reduced 62.5% compared with the original sample. Exposed under the sunlight after 5 weeks, its polyethylene molecular weight reduced 87.5% compared with the original sample and its viscosity reduced to the centi-grades compared with the original samples. Although the sample weight reduced up to 28% in biologic environment after 4 weeks, however, its polyethylene molecule weight reduced less than 10% compared with the original sample and its viscosity had little change. It is obvious that starch can accelerate the photochemistry degradation of the polyethylene. The SEM showed that the surface of the sample was flatting after a week in the biologic environment. Some visualize holes were found after 2 weeks and the holes sized 5 mm to 10 mm were found after 3 weeks degraded in the biologic environment but that they are caused by microorganism or not is not confirmed until now.

Key words starch-polyethylene film, polyethylene, degradation

塑料的大量生产和应用,使废弃于环境中的塑料废弃物、残膜与日俱增。无法降解的塑料废弃物不仅对人类的生活环境、旅游胜地、海岸港口等造成严重污染,而且漂浮于海洋中的塑料渔网废弃物还会缠绕海洋生物;混在土壤中的农用地膜残膜会对下茬作物

的耕作及发苗生长造成严重影响,还会使土壤中的水、气、肥等流动受阻,造成土壤板结。因此,塑料废弃物的污染治理问题备受关注。

在普通塑料中添加天然高分子物质,例如在聚乙烯中加入淀粉,能获得可生物降解的塑料并用于减轻和消除塑料废弃物对环境的污染,对这种降解塑料的开发及其降解性能研究有不少报道^[1]。但是,这种降解塑料中的聚乙烯的降解特性却鲜有报道。本文作者

1999-03-26 收稿, 1999-10-27 修回。

* 国家自然科学基金资助项目(编号 29964001)。

** 广西大学化学化工学院, 南宁, 530004 (Faculty of Chemistry & Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, 530004, China)

对淀粉 聚乙烯薄膜的环境降解特性进行了研究, 结果发现, 含 30% 淀粉的淀粉 聚乙烯薄膜在环境中曝晒降解的速度远远大于生物降解的速度。淀粉 聚乙烯薄膜在应用环境中经过 4 周的降解后, 薄膜中聚乙烯的分子量损失达 62.5%; 经 5 周的曝晒降解后, 薄膜中聚乙烯的分子量损失达 87.5%; 薄膜降解后, 平板流变粘度降低达 2 个数量级以上。而在生物降解试验环境中, 同样的试样经 4 周降解后, 尽管样品失重达 28% 以上, 但薄膜中的聚乙烯分子量损失不到 10%, 平板流变粘度无明显变化。这结果说明, 淀粉对聚乙烯的光降解具有较强的促进作用。

1 材料与方法

1.1 淀粉 聚乙烯薄膜

广西南宁绿泰特种塑料厂生产。其中的淀粉为木薯变性淀粉, 在薄膜中含量为 30%; 聚乙烯为上海产低密度聚乙烯 (M12.0), 在薄膜中含量为 70%。薄膜中除变性淀粉及其固有组分外, 不添加其他添加剂。

薄膜的生产方法为: 在双螺杆混炼造粒机中将聚乙烯与变性淀粉混合均匀并造粒, 在普通塑料吹膜机中将这种混合物吹制成厚度为 0.015 mm 的薄膜。

1.2 环境降解试验

环境降解试验在野外田间进行。时间: 夏季; 气温: 最高 35°C, 最低 20°C; 试验方法: 模拟地膜应用的方式, 将薄膜覆盖在空地上, 四周用土压住。4 周后露天部分和土壤覆盖部分分别采样, 小心冲洗以除去泥土及杂物, 干燥后进行分子量测试。

1.3 环境生物降解试验

生物降解试验在林间进行。试验期间气温在 18°C~32°C 之间; 试验方法: 将样品置于潮湿的林间用腐叶掩埋, 每周采样 1 次并小心冲洗除去杂物, 干燥后称重并进行各种测试。

1.4 环境曝晒试验

环境曝晒试验按国家标准 GB3681-83 所规定的方法进行, 试验场地具有典型的亚热带气候特征, 试验期间气温在 18°C~32°C 之间。每周采样 1 次, 风干后进行各种测试。

1.5 测试仪器及条件

分子量的测定采用乌氏粘度计, 多点法进行测定; 流变粘度用美国 Rheometrics 公司生产的 Rheometrics SR-500# 平板流变粘度计测定, 温度固定在 130°C。

2 结果

2.1 降解过程中聚乙烯分子量的变化

通常认为^[2-4], 淀粉 聚乙烯薄膜中的聚乙烯在薄膜降解过程中是不降解的。但是, 我们在实验中却发现, 在有光参予的降解环境下, 薄膜经短期的降解

后聚乙烯就发生了不同程度的降解。表 1 所列数据是在不同降解环境下薄膜降解时聚乙烯分子量的变化数据。

表 1 不同降解条件下聚乙烯分子量随降解时间的变化情况
Table 1 The molecule weights of polyethylene before and after degradation in various conditions

降解前分子 量 Before degradation	不同降解时期聚乙烯分子量 Molecular weights of polyethylene in different time				
	降解 2 周后降解 2nd week	3 周后降解 3rd week	4 周后降解 4th week	5 周后 5th week	
环境降解 (露) Exposed in field	32000		11900		
环境降解 (埋) Covered in field	32000		17800		
曝晒降解 Exposed with backing	32000	17500	6700	7200	3900
生物降解 Buried in leaf mold	32000	29700	29600	30100	30300

由表 1 可见, 在应用环境下, 薄膜经 4 周的降解后, 其地面上的残膜中的聚乙烯分子量由原来的 32000 下降为 11900, 分子量损失率达 62.8%, 土层下的残膜中的聚乙烯分子量由原来的 32000 下降为 17800, 分子量损失率达 44.4%。在楼顶平台上的日光曝晒降解 5 周后, 聚乙烯的分子量由原来的 32000 下降为 3900, 分子量损失率达 87.8%, 而在生物降解条件下, 经过 5 周的降解后, 聚乙烯的分子量基本上保持不变。这可能是因为生物降解环境经过严密控制, 生物降解过程没有光参予, 而应用环境降解试验中薄膜被土埋部分也发生了降解很可能是因为降解过程有部分阳光参予的缘故。

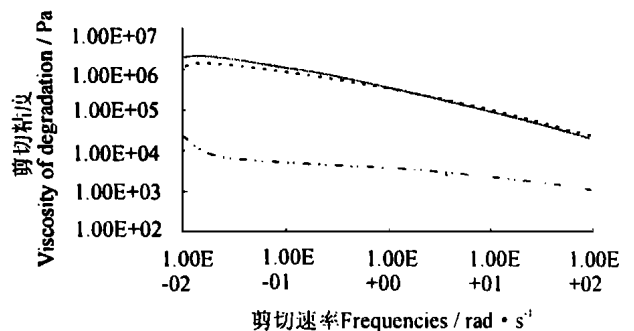


图 1 降解前后薄膜流变粘度变化规律

Fig. 1 The viscosity behavior before and after degradation
— 未降解 Before degradation; - - - 生物降解 5 周 5 weeks after buried in leaf mold; ···· 曝晒降解 4 周 4 weeks after exposed with backing.

2.2 降解过程中材料流变性能的改变

2.2.1 降解前后材料流变粘度的变化

图 1是在曝晒降解和生物降解两种不同降解环境中降解前后薄膜的流变粘度随剪切速率的变化趋势比较。

由图 1可见,在生物降解环境中经过 5周的降解薄膜的流变曲线基本上保持不变,而经 4星期的曝晒降解后,薄膜的流变粘度下降了两个数量级。这一结果从另外一个侧面说明薄膜中的聚乙烯的确发生了降解^[5]。从图 1我们还可以看出,经曝晒降解 4周后的薄膜的流变曲线明显比未降解前的薄膜的流变曲线平缓得多,这说明降解后薄膜中高分子的分子量分布变窄。也就是说,降解是先从分子量较大的分子开始的。

2.2.2 降解前后薄膜在不同剪切速率下模量的变化

图 2和图 3是在曝晒降解和生物降解两种不同降解环境中降解后的薄膜与降解前的薄膜的模量随剪切速率的变化情况比较

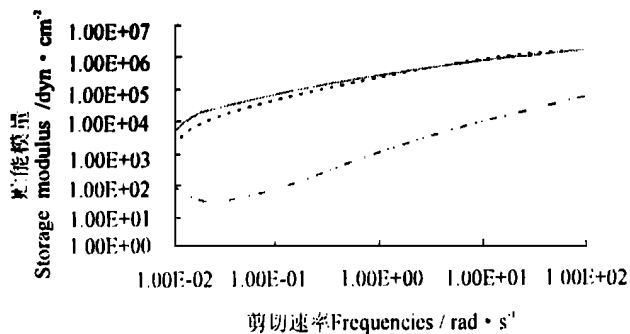


图 2 降解前后储能模量的变化规律

Fig. 2 The storage modulus behavior before and after degradation

—未降解 Before degradation; —生物降解 5周 5 weeks after bund in leaf mold; ···· 曝晒降解 4周 4 weeks after exposed with backing.

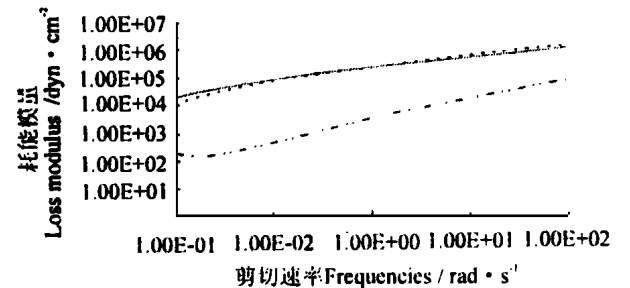


图 3 降解前后损耗模量的变化规律

Fig. 3 The loss modulus behavior before and after degradation

—未降解 Before degradation; —生物降解 5周 5 weeks after bund in leaf mold; ···· 曝晒降解 4周 4 weeks after exposed with backing.

由图 2和图 3可以看出,在生物降解环境中经过 5周降解的样品其模量与降解前样品的模量相比并

无明显变化,由此也可以知道材料中的分子结构尚未发生较大的变化。而经过 4周曝晒降解的样品其剪切模量比降解前样品的模量降低了两个数量级,说明材料的结构确实发生了较大的变化

2.3 生物降解过程中薄膜的变化

2.3.1 重量变化

在生物降解的过程中我们注意到,薄膜的重量损失得很快,在最初的 3周内,薄膜的重量损失就达 28.6%,几乎接近所添加的淀粉的总量。经 4周生物降解后,薄膜大部分已经溃烂,重量观测已无法再进行。图 4给出了生物降解环境下薄膜最初 3周重量损失状况。

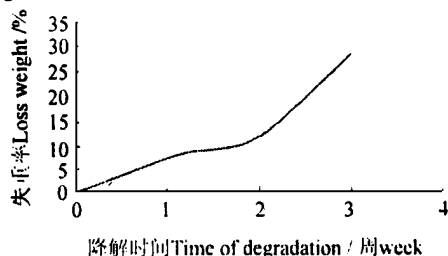


图 4 生物降解环境下薄膜失重趋势

Fig. 4 The lost weight behavior in biodegradation

由图 4可以看出,在生物降解环境中,薄膜的失重速度很大。如果失重完全是由淀粉引起,那么,经过 3周的降解后,淀粉基本上被降解完。由于淀粉在宏观上是均匀分散在基体薄膜中的,如果含量为 3%的淀粉完全被降解除去,基体薄膜应溃烂消失。但实际上经过 3周的降解后,薄膜尚未溃烂。经过 4周降解后,薄膜也只是溃烂成片、部分消失而已。因此,我们推测,薄膜的失重并非完全由淀粉降解而引起。

2.3.2 形态变化

为了解生物降解过程中薄膜的变化状况,我们用扫描电镜 (SEM) 对降解后的样品进行了观测,结果如图 5~图 8所示。



图 5 降解前薄膜的 SEM 照片

Fig. 5 The SEM photo of the film before biodegradation

将图 5~图 8分别进行比较可以看出,生物环境降解的第 1周,薄膜表面微观突出部分在降解过程中消失;经过 2周降解后,薄膜出现明显的孔洞,但这些孔洞看起来并不像淀粉被微生物降解后产生的孔

洞而倒有点像动物撕扯抓食的结果；经过 3 周降解后，我们可以看到薄膜上布满各种大大小小的孔洞，孔洞最大可达 5 mm~ 10 mm，但这些孔洞是否由微生物攻击复合材料中的淀粉而引起尚在研究之中。



图 6 降解 1 周后薄膜的 SEM 照片

Fig. 6 The SEM photo of the film after 1st week biodegradation

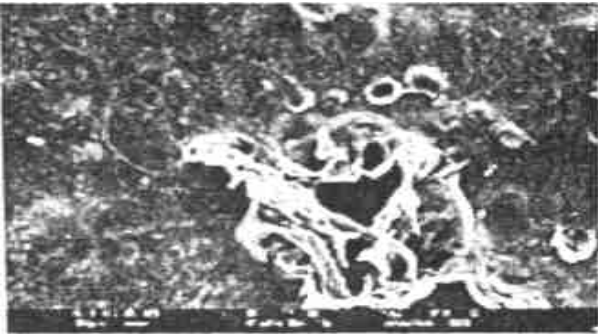


图 7 降解 2 周后薄膜的 SEM 照片

Fig. 7 The SEM photo of the film after 2nd week biodegradation

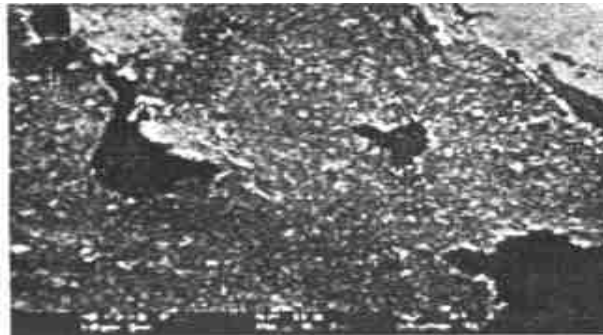


图 8 降解 3 周后薄膜的 SEM 照片

Fig. 8 The SEM photo of the film after 3rd week biodegradation

3 讨论

上述结果表明，在普通聚乙烯中加入淀粉，确能获得在环境中可降解的塑料。淀粉的加入促进了聚乙烯的降解，但上述结果表明，这种促进作用并非如文献 [6~ 8] 所报道的那样，仅仅是淀粉被微生物降解后导致了聚乙烯被环境氧化的速度增加。从我们的研究结果来看，淀粉对聚乙烯光降解的促进作用也是一个不可忽略的重要因素，而且导致聚乙烯在短期内产生明显降解的很可能是淀粉对聚乙烯的光降解促进作用而不是淀粉本身的生物降解所产生的作用。尽管其降解机理尚在探索之中，但研究结果已表明，淀粉的加入的确加速了聚乙烯的降解。因此，用这种薄膜替代现在普遍使用的不降解的聚乙烯薄膜以减轻和消除塑料废弃物对环境的污染是可行的。

本文未给出空白组的对照数据，因为本文的重点在于比较环境生物降解与环境光降解的速度差异。而且国内外同行的许多研究结果已表明，在通常条件下，聚乙烯在环境中是不降解的，我们在试验过程中也发现空白组在环境生物降解过程中完全没有变化，在我们的环境光降解试验周期内空白样品也基本上保持不变。因此，本文把空白对照数据略去。

参考文献

- 1 周敏, 梁兴泉. 淀粉基降解塑料研究进展. 广西大学学报 (自然科学版), 1998 年增刊.
- 2 Dufresne A, Cavaille J. J Polym Sci, Part B Polym Physics, 1998, 36: 2211~ 2224.
- 3 Feil H. Agri Food Ind Hi-Tech, 1995, 4: 25~ 32.
- 4 Otey F P, Westhoff R P, Doane W M. Ind Eng Chem, Prod Res Dev, 1987, 26: 1659~ 1663.
- 5 周彦豪. 影响聚合物剪切粘度的因素. 聚合物加工流变学基础. 西安: 西安交通大学出版社, 1988. 3, 29~ 68.
- 6 Roper H, Koch H. Starch/Staerke, 1990, 42 (4): 123~ 130.
- 7 Goheen S M, Wool R P, J Appl Polym Sci, 1991, 42, 2691.
- 8 Peanasky J S et al. J Polym Sci Polym Phys, 1991, 29: 565~ 579.

(责任编辑: 蒋汉明)