

二氧化碳基塑料降解性能的研究

胡洁, 李东风, 臧红霞 (邢台学院, 河北邢台 054001)

摘要 [目的]研究二氧化碳基塑料的降解性能。[方法]以PPC为原料,通过生物降解、热氧化降解和光降解研究了PPC的降解性能。利用乌氏粘度计测定了降解过程中PPC塑料的分子量变化;利用傅里叶变换红外光谱仪表征了降解过程中PPC的红外光谱特性。[结果]PPC薄膜在27℃恒温培养箱中生物降解15d后,降解效果明显。180℃热氧化降解36h,PPC塑料的分子量减少了63%。光氧化降解5d后,PPC塑料的分子量减少了约85%。[结论]与生物降解相比,PPC塑料的热氧化和光降解程度更为明显。

关键词 PPC塑料;生物降解;热氧化降解;光降解

中图分类号 S181.3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2013)26-10793-03

Study on the Degradation Property of Carbon Dioxide-based Plastics

HU Jie et al (Xingtai College, Xingtai, Hebei 054001)

Abstract [Objective] The research aimed to study the degradation property of carbon dioxide-based plastics. [Method] PPC as material, its degradation property was studied by biological, thermal-oxidative and photo degradation. Ubbelohde viscometer was used to measure molecular weight change of PPC in degradation process, and Fourier transform infrared spectroscopy was used to represent infrared spectral characteristics of PPC in degradation process. [Result] After bio-degradation for 15 d in 27 °C of constant-temperature incubator, the degradation effect of PPC plastics was significant. After thermal-oxidative degradation for 36 h at 180 °C, the molecular weight of PPC decreased by 63%. After photodegradation for 5 d, the molecular weight of PPC decreased by 85%. [Conclusion] Compared with biological degradation, thermal oxidation and photo degradation degrees of PPC plastics were more significant.

Key words PPC plastics; Biological degradation; Thermal oxidation degradation; Photodegradation

二氧化碳(CO₂)是石油和天然气等物质在燃烧过程中释放出来的一种气体,既是环境温室效应的“元凶”,又是潜在的碳资源。以工业废气CO₂为原料合成高分子材料,不仅可以减轻对石油资源的依赖程度,降低CO₂温室气体对环境的危害,还能使CO₂变废为宝,而且所合成的高分子材料具有可生物降解的特性,属于环境友好材料。由CO₂和环氧丙烷共聚而成的降解塑料聚甲基乙撑碳酸酯(又称为聚碳酸亚丙酯,PPC),因其制备过程可消耗CO₂,而它的使用过程又能减少“白色污染”对环境造成的危害,不仅有利于生态环境的保护,而且可缓解石油化工原料的短缺问题^[1],是CO₂合成高分子材料领域的一大亮点。

研究PPC塑料的降解性能,对于合成高性能PPC及其混降解塑料,以及加工过程中的工艺条件的优化具有重要的意义。笔者选用PPC全生物降解塑料作为原料,从生物降解、热氧化降解和光降解3个方面研究了PPC塑料的降解性能,采用乌氏粘度计测定PPC塑料降解前后分子量的变化,利用傅里叶红外光谱对降解过程中的光谱特性进行表征^[2]。

1 材料与方

1.1 试剂 PPC颗粒:河南天冠集团有限公司;磷酸二氢钾(KH₂PO₄):天津市河东区红岩试剂厂,分析纯;磷酸氢二钾(K₂HPO₄):天津市光复精细化工研究所,分析纯;硝酸钠(NaNO₃):河北省保定化学试剂厂,分析纯;硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O):天津市科密欧化学试剂有限公司,分析纯;硫酸锰(MgSO₄·7H₂O):天津市科密欧化学试剂有限公司,分析纯;氯化钾(KCl):天津市河东区红岩试剂厂,分析纯;氢

氧化钠(NaOH):天津市永大化学试剂有限公司,分析纯;三氯甲烷(CHCl₃):天津市科密欧化学试剂有限公司,分析纯。

1.2 仪器及设备 乌氏粘度计,MC,上海启航玻璃仪器厂;傅立叶变换红外光谱仪,WQF-310,北京第二光学仪器厂;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-914385-III,上海新苗医疗器械制造有限公司;加氧泵,AP-004,中山市祥龙电器有限公司;恒温培养箱,SKFe-01,湖北省黄石市医疗器械厂;紫外灯,北京精英特种灯泡厂。

1.3 试样制备 用50 ml 氯仿溶解16 g PPC于锥形瓶中,搅拌1.5 h,使原料完全溶于氯仿中。取少量溶液于玻璃片上,用两个玻璃片挤压成膜,鼓风箱中恒温干燥。待溶剂挥发完毕,用洗瓶冲洗,小心剥离薄膜,于室温下干燥24 h至恒重,供后续降解试验使用。

1.4 生物降解试验 无机培养液的制备:参照ASTM有关标准(D5209-91)及(GB/T 19275-2003)的方法配制无机培养液^[3-5],用0.01 mol/L NaOH溶液调节pH至6.0~6.5。土壤培养液的制备:取适量农田土,用160目标准筛过筛筛选,在30℃下干燥2 h,称取100 g 控湿后的农田土加到无机培养液中配成一定浓度的土壤培养液,均匀搅拌30 min,以1.5 L/min的气量连续曝气24 h,静置沉降24 h,过滤,取100 ml 滤液加入250 ml 带塞锥形瓶中。将剪好的薄膜试样准确称重,放入土壤培养液滤液中降解,分别测定其在室温和27℃恒温培养箱中质量的变化及生物降解5、10、15 d后样品的分子量及红外光谱图变化。

1.5 热降解试验 取3个100 ml 小烧杯洗净烘干后称重,将制好的PPC薄膜放入小烧杯中,于电热鼓风干燥箱中干燥至恒重,记录恒重后烧杯和塑料薄膜的质量。设定降解温度分别为100、150和180℃,于12、24、36 h热降解后进行分子量测定和傅里叶红外光谱结构表征^[6-8]。

基金项目 河北省科技厅科技支撑计划项目(13227206D);邢台学院校级科研专项(XTXY12Q10)。

作者简介 胡洁(1983-),女,河北邢台人,讲师,硕士,从事化工生产技术与教学相关工作,E-mail:smarthj@163.com。

收稿日期 2013-07-08

1.6 光降解试验 制好的 PPC 塑料薄膜干燥恒重后称重,于紫外灯下照射 24、48、72、96 和 120 h,取出薄膜称重,利用傅里叶红外光谱表征及乌氏粘度计测量降解后分子量^[9]。

2 结果与分析

2.1 生物降解对 PPC 塑料降解的影响 图 1 为在室温和 27 °C 恒温培养箱条件下,生物降解 5、10、15 d 后样品质量的变化。结果表明,在恒温培养箱中比室温条件下生物降解速度快,这可能是由于在 27 °C 恒温培养箱中微生物的代谢能力更强,更利于生物降解。

试验进一步研究在 27 °C 恒温培养箱条件下,生物降解 5、10、15 d 后样品分子量及红外谱图的变化趋势(图 2)。由图 2 可见,PPC 降解 10 d 后,红外波谱图没有明显的变化。主要原因可能是降解时间短,尽管 PPC 在降解后的分子量减小,但仍然为聚酯类化合物,其特征吸收峰并未受分子量的减小而发生位移。降解 15 d 后,3 281 ~ 2 935 cm^{-1} 处的端羟基吸收峰有明显的变化,端羟基吸收峰变宽。其主要原因是随着 PPC 降解程度的增大,分子量逐渐减小,高分子链断裂,小分子增多,因而造成 PPC 端羟基增多。

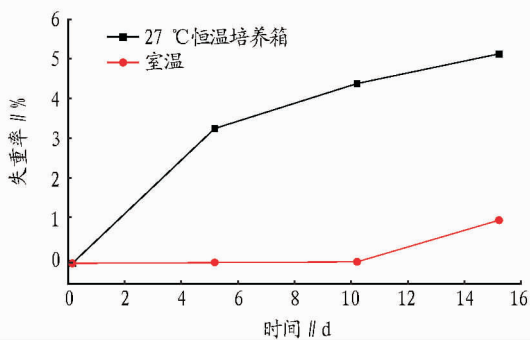
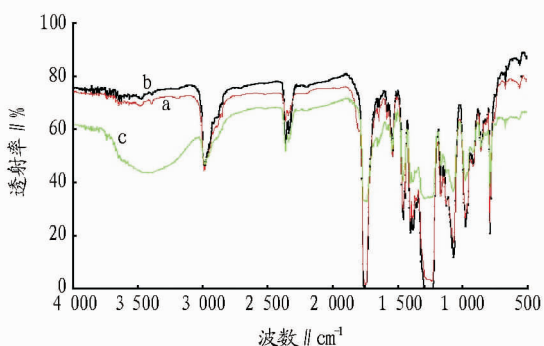


图 1 不同生物降解温度下降解 5、10、15 d 后样品失重率的变化



注:a. 降解前;b. 降解 10 d;c. 降解 15 d。

图 2 不同生物降解时间样品的红外谱图

2.2 热氧化对 PPC 塑料降解的影响 设定降解温度为 100、150、180 °C,于 12、24、36 h 条件下各取出降解后样品进行测量,其分子量变化曲线如图 3 所示。由图 3 可知,在相同的温度下,热氧化降解时间越长,分子量的变化越大;在相同的降解时间下,热氧化的温度越高,降解的程度越高,温度升高加速了热降解反应的进行。这是因为 PPC 塑料的热氧化降解实际上是指高分子化合物经化学反应回归到小分子化合物的过程。PPC 降解的本质是聚合物中化学键的断裂,与聚烯烃高分子化合物如聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯相比,

PPC 的主链上存在较易断裂的酯基,C-O 键与 C-C 键相比更易受热氧化的影响而发生断裂,从而造成分子量的减小。热氧化温度的提高会造成 PPC 热氧化分解速度加快,加速了 PPC 热氧化高分子链的断裂,因此分子量大幅度减小。

180 °C 下热氧化降解程度比较明显的样品做红外光谱图分析,结果如图 4 所示。由图 4 可见,PPC 在降解前后的主要特征吸收峰的位置和强度并没有较大变化。主要原因可能是尽管 PPC 在降解后的分子量减小,但仍然为聚酯类化合物,其特征吸收峰并未受分子量的减小而发生波数的位移。值得注意的是,原材料 PPC 在 2 300 cm^{-1} 处有一吸收峰(双峰),在 180 °C 热氧化降解 12 h 后消失,该峰可能是 CO_2 吸收峰。另一个值得注意的是,在 3 500 cm^{-1} 附近的吸收峰为 PPC 端羟基吸收峰,随着降解时间的增长,该吸收峰变宽,且吸收峰的强度有所加大。主要原因是随着 PPC 降解程度的增大,分子量逐渐减小,高分子链断裂,小分子增多,造成 PPC 端羟基增多。

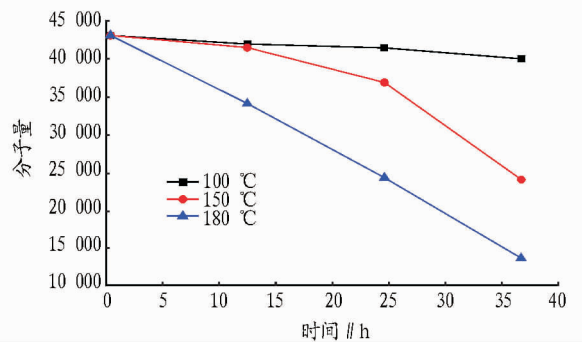
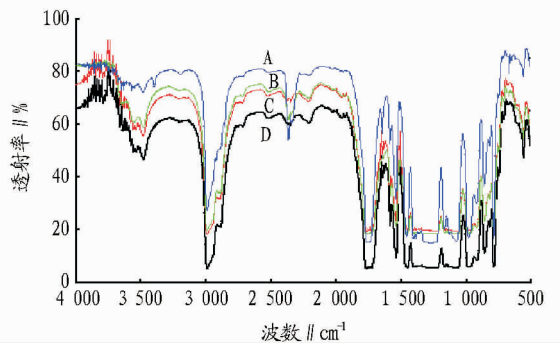


图 3 不同温度下 PPC 塑料的分子量随热氧化时间的变化



注:a. 原料;b. 降解 12 h;c. 降解 24 h;d. 降解 36 h。

图 4 PPC 塑料在 180 °C 降解过程中的红外谱图

2.3 紫外光照射对 PPC 塑料降解的影响 图 5 是 25 °C 下 PPC 经紫外光照射后的分子量变化曲线。由图 5 可知,随着照射时间的增长,降解程度明显呈现出直线下降的趋势,经过 5 d 紫外光照射降解,分子量减少了约 85%。由此可知,紫外光的高能量照射对 PPC 降解塑料结构的破坏性较大。这可能是因为近紫外区,波长为 290 ~ 400 nm 的紫外光的能量为 419 ~ 297 kJ,其能量足以断裂聚合物中的化学键。PPC 为聚酯高分子化合物,分子中有较多的 C-O 化学键(能量为 320 ~ 380 kJ/mol),与其他化学键相比能量较低,因吸收紫外线而被激发的含羰基的聚合物可发生断链并生成

自由基,从而引发了聚合物的光氧化降解。

图6是PPC塑料在紫外光照射下进行光氧化降解的红外光谱。从图6可知,不同降解时间下的红外光谱相对于原料并无明显变化,变化较为明显的是在 $3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 附近的端羟基吸收峰,随着降解时间的增长,吸收峰变宽,且吸收峰的强度有所加大。这可能是由于随着PPC降解程度的增大,分子量逐渐减小,高分子链断裂,小分子增多,因而造成了PPC端羟基增多。

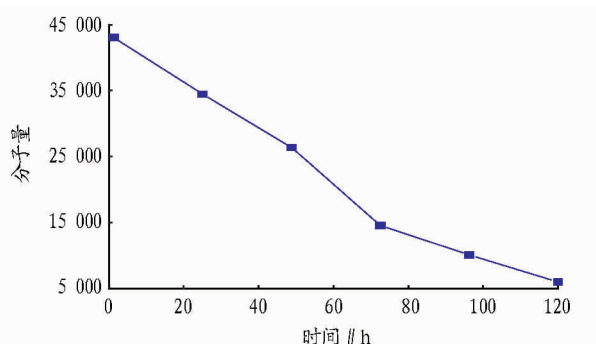


图5 紫外光照射过程中PPC分子量变化曲线

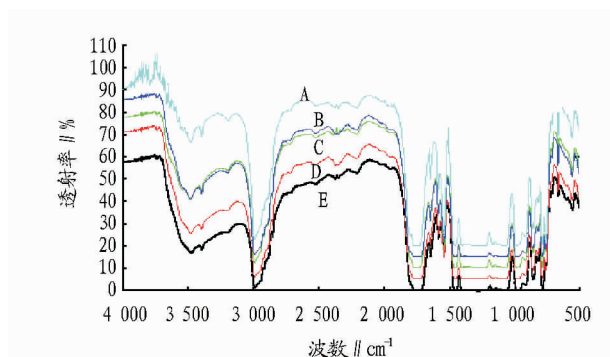


图6 PPC塑料光降解过程中的红外光谱图

3 结论

由降解试验结果可知,PPC薄膜在 $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温培养箱中比室温条件下生物降解速度快,生物降解15 d后的红外光谱曲线有了明显的变化,端羟基吸收峰有明显的变化,降解效果明显。在热氧化降解的过程中,PPC塑料分子量随热氧化温度的提高和热氧化时间的增长而逐渐降低。 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热氧化降解36 h,PPC塑料的分子量减少了约68%。在光氧化降解的过程中,PPC塑料分子量随光照射时间的增长而逐渐降低。光照5 d后,PPC的分子量减少了约85%。试验结果表明,PPC的生物降解速率很慢;与生物降解相比,PPC塑料在热氧化和紫外光照射下的降解程度更为明显。

参考文献

- [1] 刘慧宏,徐鼎,潘莉莎,等.聚碳酸亚丙酯与聚羟基丁酸戊酸酯共混型全生物降解材料的结构与性能研究[J].化工新型材料,2010,38(10):120-123.
- [2] 张欣涛,何芃.可降解塑料的研究进展及其评价标准现状分析[J].质量技术监督研究,2009(2):9-12.
- [3] 王淑芳,陶剑,郭天璇,等.脂肪族聚碳酸酯与聚乳酸共混型生物降解材料的热学性能、力学性能和生物降解性研究[J].离子交换与吸附,2007,23(1):1-9.
- [4] 深圳市绿维科技有限公司,清华大学环境与工程系,宁波天安生物材料有限公司,等.NEQ ISO材料在特定微生物作用下潜在生物分解和崩解能力的评价 GB/T19275-2003[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [5] 陶剑,胡丹,孔梅梅,等.PLA,PPC和PHBV共混物的热性能、力学性能和生物降解性能研究[J].离子交换与吸附,2010,26(1):59-67.
- [6] 吴茂英.塑料降解与稳定化(I):一般原理[J].塑料助剂,2009(2):52-55.
- [7] 吴茂英.塑料降解与稳定化(II):热降解与热稳定(上)[J].塑料助剂,2009(3):48-53.
- [8] 吴茂英.塑料降解与稳定化(II):热降解与热稳定(下)[J].塑料助剂,2009(5):50-55.
- [9] 吴茂英.塑料降解与稳定化(IV):光降解与光稳定(上)[J].塑料助剂,2010(6):51-55.

(上接第10672页)

用微生物培养技术分析了微生物的污染,技术相对粗放,且容易受环境中其他微生物的影响。有些学者通过分子生物学技术分析病原微生物的相关基因分布,以体现相关微生物的污染水平,具有一定的先进性,但研究成本相对较高^[3]。该研究从环境和动物体内2个方面系统分析了发酵床养殖环境对病原微生物的抑制作用,对进一步研究发酵床养殖技术有较好的促进作用。

笔者尝试对发酵床养鸡和养鸭环境中病原微生物污染水平进行研究,在这方面国内少有报道^[7]。该试验表明,发酵床养禽环境可以有效地对垫料环境中的病原微生物产生抑制,尤其对肠道菌的效果比较明显。发酵床养禽也能有效防御肠道病原菌对动物的侵害,用养殖生态的策略控制了动

物常见传染病的扩散。

参考文献

- [1] 沈晓昆,戴网成,杨金禄.国内发酵床养殖的新进展[J].农业装备技术,2011,37(1):10-11.
- [2] 钟成华,夏晓方,郭祥,等.模拟发酵床对鸡粪除臭菌株的筛选[J].湖北农业科学,2012,51(13):2780-2782.
- [3] 郑雪芳,刘波,蓝江林,等.微生物发酵床对猪舍大肠杆菌病原生物防治作用的研究[J].中国农业科学,2011,44(22):4728-4739.
- [4] 王远孝,王恬.发酵床养猪技术的应用研究进展[J].动物医学进展,2010,31(S1):193-196.
- [5] 陆扬,吴淑杭,周德平,等.发酵床养猪垫料的养分转化与植物毒性研究[J].农业环境科学学报,2011,30(7):1409-1412.
- [6] 黄振兴,陈谊.猪粪尿“零排放”无污染研究与可行性探讨[J].上海畜牧兽医通讯,2001(6):10-11.
- [7] 周玉刚,闻爱友,宁康健,等.微生物发酵床对育肥猪生产性能及猪肉品质的影响[J].安徽科技学院学报,2011,25(1):9-12.