常见塑料薄膜制品在UV作用下的性能变化特征

蒋风华¹, 谢林青¹, 孙承君^{1,2*}, 张雨¹, 李景喜¹, 鞠鹏¹

1. 自然资源部第一海洋研究所海洋生物资源与环境研究中心, 海洋生态环境科学与技术重点实验室, 青岛 266061;

2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室, 海洋药物与生物制品功能实验室, 青岛 266071

* 联系人, E-mail: csun@fio.org.cn

2020-05-09 收稿, 2020-08-26 修回, 2020-08-26 接受, 2020-09-02 网络版发表

中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2019Y03, 2020Q10)和自然资源部“自然资源调查评价实验技术支撑体系建设运行”项目资助

摘要 塑料自问世以来给人类的日常生活带来极大改变和方便,但同时由于其难降解性而产生大量塑料垃圾.这些垃圾在光、物理、化学和生物等作用下发生破碎降解产生微塑料,成为环境中微塑料的一个重要来源.本研究选取生活中常见的食品包装袋、垃圾袋、厚塑料膜和快递包装袋等塑料薄膜制品开展UV光降解实验,通过拉伸性能检测,结合红外光谱和扫描电子显微镜手段,分析了它们在UV光降解过程中的性能变化特征.结果表明,6种塑料膜的断裂伸长率均随光照时间增加而降低,杨氏模量一般随光照时间增加先升高后降低,而拉伸强度随光照时间增加呈先升高后降低或者持续降低的变化趋势,食品包装袋和可降解垃圾袋在光照强度为160 W/m²的UV光照射36 h后发生脆化无法进行拉伸性能测试,易于破碎为微塑料,而快递包装袋180 h后断裂伸长率仍达76%;光降解过程中聚乙烯发生氧化断链反应,分子结构发生变化,食品包装袋光降解的主要产物为醚类物质,厚塑料膜和快递包装袋的降解产物包含酮、酯或酸类物质和乙烯基等,但聚乙烯作为塑料的主要成分没有变化;光降解后塑料的表面和拉伸断裂截面均产生细小裂纹,发生脆化.研究结果可以为环境中大片塑料垃圾的行为过程、微塑料来源及环境风险评估等研究提供基础数据.

关键词 光降解, 微塑料, 聚乙烯, 拉伸性能, 红外光谱, 扫描电子显微镜

塑料以其易加工、强度高、耐腐蚀、轻便等优良特性及低廉的价格,成为现代社会发展所需的基础材料之一,为人类生产生活带来了极大改变.欧洲塑料工业协会2019年年报显示,2018年全球塑料产量为3.59亿吨,亚洲塑料产量占全球产量的51%;而我国作为一个加工制造强国,2018年塑料产量占比高达全球产量的30%(<http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2019.aspx>),年消费塑料超过1亿吨,约占全球消费的四分之一^[1].全球每年约有500~1300万吨的塑料垃圾进入海洋^[2,3],大洋中漂浮垃圾的60%为塑料垃圾,并且其数量每年还在继续增加^[4,5],其在环境中完全降

解的时间长达上百年^[5,6],因此造成海洋环境的污染.

海洋中的塑料垃圾在阳光、海流、生物等光、物理、化学和生物作用下不断破碎,导致海洋中塑料碎片的比例持续增加^[7,8],成为海洋中微塑料的主要来源之一.微塑料具有尺寸小、比表面积大、持久性强、疏水性强等特点,能富集环境中的持久性有机污染物和重金属,从而影响污染物的全球分布;同时,由于微塑料粒径较小,易被海洋环境中的浮游动物、底栖生物、鱼类等吞食,影响生物的繁殖和生长,这些微塑料表面结合的有毒污染物也可能对生物体产生毒害作用,因此微塑料对海洋生态环境有着广泛的影响^[9],成为全

引用格式: 蒋风华, 谢林青, 孙承君, 等. 常见塑料薄膜制品在UV作用下的性能变化特征. 科学通报, 2021, 66: 1571–1579

Jiang F H, Xie L Q, Sun C J, et al. The characteristic change of plastic film from common used packing bags under UV photodegradation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 1571–1579, doi: [10.1360/TB-2020-0556](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0556)

球十大环境问题之一。目前,针对环境中微塑料的分析、分布、迁移及生态效应等,国际上已开展了大量研究^[10,11]。探讨环境因素对塑料降解过程的影响,获得塑料性能变化特征的影响对研究塑料垃圾的环境行为、海洋微塑料来源分析以及环境风险评估等非常重要^[12]。由于在实际海洋环境中对不同环境参数的影响进行研究非常困难,因而通过实验室研究获得塑料垃圾降解过程的较准确参数,对于理解和认识环境中塑料垃圾的降解途径变得尤为重要。

UV光照对环境中塑料降解起着重要作用,可以破坏塑料机械性能完整性,导致抗拉强度和平均分子量降低,加快塑料破碎的过程^[13-15]。近年来,快递、外卖、电商物流等的迅速发展导致包装用塑料需求增加,由此产生大量塑料垃圾。因而,本研究选择日常生活中常用的食品包装袋、垃圾袋、厚塑料膜及快递包装袋为研究对象,开展UV光降解实验,分析UV光降解过程中塑料拉伸性能变化,结合红外光谱及表面形貌分析,研究不同用途塑料膜的光降解特征变化,探讨其破碎机理,为常见塑料垃圾的环境行为、微塑料来源及环境风险评估等提供数据支持和理论依据。

1 材料和方法

(i) 塑料制品来源。食品包装袋和黑色垃圾袋来自青岛大型超市,两种可降解垃圾袋(分别为绿色和灰色)来自青岛居民社区,快递包装袋来自一大型快递公司,厚塑料膜购买自大型农贸市场。经红外光谱测定,主要成分均为聚乙烯,但是结构存在细微差异。实验材料的照片、红外光谱图见图S1和S2。

(ii) UV光降解实验。在光反应仪内(上海比朗仪器制造有限公司)进行UV光降解实验,光源为1000 W的汞灯,温度保持在20°C。将塑料袋剪裁为长200 mm、宽5 mm的长条形薄膜,均匀分布于反应器周围,距离中心光源100 mm,光照强度为160 W/m²(UV340B紫外线检测仪检测)。每天连续光照12 h后取样,每种塑料每天至少取3个平行样,进行拉伸性能、红外光谱和表面形貌分析,实验持续15 d。

(iii) 样品测试。采用2 kN电子万能材料试验机(美特斯工业系统(中国)有限公司)测试塑料膜的拉伸性能。将光降解后的样品剪为长50 mm、宽5 mm的条形,原始标距15 mm,拉伸速度50 mm/min,每个条件处理的样品平行测定5次,根据拉伸曲线计算断裂伸长率、杨氏模量和断裂拉伸强度。

图1为食品包装袋塑料膜代表性的拉伸曲线。拉伸曲线可以分为四部分:第一部分拉力逐渐增加,应力-应变曲线直线增加,根据斜率计算杨氏模量;第二部分曲线开始偏离线性,斜率降低,出现第一个峰值;第三部分应力稍微降低,几乎为一常数;第四部分应力逐渐增加,至断裂后突然降低,此时对应着最大应力和断裂伸长率,与文献报道的聚乙烯塑料膜的拉伸曲线变化一致^[16]。第一部分塑料膜发生弹性变化,第二和第三部分塑料发生变形,第四部分塑料发生断裂。

采用傅立叶变换红外光谱仪(PerkinElmer, Spotlight 200i)在衰减全反射(ATR)模式下测试塑料膜的红外光谱,光谱扫描范围4000~650 cm⁻¹,分辨率为1 cm⁻¹;以羰基吸收峰(1716 cm⁻¹)与PE基峰(1460 cm⁻¹)的积分面积之比计算羰基指数,二者的积分数值分别取自1680~1760和1428~1500 cm⁻¹^[17];以730和718 cm⁻¹处的吸收强度计算结晶指数^[18],以909和2870 cm⁻¹处的吸收强度计算乙烯基指数,计算时取峰的最大值^[16]。每种塑料每个时间点的数据以“平均值±标准偏差”表示。采用超高分辨冷场发射扫描电子显微镜(Hitachi, Regulus 8100)观察降解前后塑料表面和拉伸断裂截面的微观形貌变化。

2 结果与讨论

2.1 UV作用下塑料的拉伸性能变化

由图1可见,食品包装袋在光降解前具有较高的断裂伸长率、较低的杨氏模量和拉伸强度;光降解后断

图1 (网络版彩色)不同光照时间食品包装袋的应力-应变拉伸曲线
Figure 1 (Color online) Representative stress-strain curves for polyethylene film from food packing bag at various intervals of UV irradiation

裂伸率先增加后降低,而杨氏模量和拉伸强度升高.其余塑料膜拉伸曲线类似,但是光降解后的部分样品由于发生脆化,拉伸曲线缺少第三阶段的变化而应力直接下降为0,与聚乙烯发生断链反应导致延展性降低而直接断裂有关^[16].

图2为不同塑料膜的断裂伸长率、杨氏模量和拉伸强度随UV光照时间的变化曲线.光照前食品包装袋和3种垃圾袋的断裂伸长率在345.7%~488.0%范围内,其中黑色垃圾袋的断裂伸长率最低,而快递包装袋和厚塑料膜的断裂伸长率分别高达751.4%(原长的7.5倍)和1008.4%(原长的10倍);6种塑料膜的杨氏模量和拉伸强度分别在209.6~670.5和14.1~62.4 MPa范围内(表S1),与文献报道的聚乙烯膜的断裂伸长率、杨氏模量和拉伸强度范围相近^[16].食品包装袋的杨氏模量和拉伸强度均最大,厚塑料膜的杨氏模量最小,快递包装袋的拉伸强度最小.快递包装袋和厚塑料膜的断裂伸长率较高,而杨氏模量和拉伸强度较低,与Acevedo等人^[19]和Zenteno等人^[20]发现的聚乙烯膜杨氏模量降低而断裂伸长率增加的结果相一致.

由图2(a)可以看出,食品包装袋、绿色垃圾袋和灰色垃圾袋的断裂伸长率在36 h内迅速降低至10%以下,之后发生脆化不能进行力学性能测试;黑色垃圾袋和厚塑料膜的断裂伸长率在光照48 h后迅速降低,表明进入脆变期,分别在96和144 h结束光照实验;快递包装袋的断裂伸长率随光照时间增加缓慢降低,至180 h实验结束时断裂伸长率仍然达76%.图2(b)显示,食品包装袋、绿色垃圾袋和灰色垃圾袋的杨氏模量在24或12 h达最大值后降低;黑色垃圾袋的杨氏模量随光照时间增加逐渐降低;厚塑料膜的杨氏模量随光照时间增加呈先增加后降低的变化趋势,最大值出现在84 h;快递包装袋的杨氏模量变化分为两个阶段:在96 h之前在

202.5~287.3 MPa范围内变化,24 h时达最大值,108 h之后在140.5~160.4 MPa范围内变化.图2(c)表明食品包装袋、黑色垃圾袋和快递包装袋的拉伸强度随光照时间增加先升高后降低,在12 h达最大值;而绿色垃圾袋、灰色垃圾袋和厚塑料膜的拉伸强度随光照时间增加而降低.UV光照会引起聚乙烯塑料机械完整性和拉伸强度损失,导致平均分子量降低^[13].研究表明,高密度聚乙烯在UV作用下迅速发生脆化,断裂伸长率降低至20%以下,杨氏模量和拉伸强度随时间增加而增加^[18],低密度聚乙烯杨氏模量随UV光照时间增加而增加,而拉伸强度随时间增加而降低^[21];聚丙烯杨氏模量随UV光照时间增加呈先升高后降低的变化趋势^[22].这可能是UV作用下聚乙烯塑料发生交联和断链反应,导致交联程度增加,引起结晶度和分子量等发生变化,使聚合物脆化,从而破坏拉伸性能^[21~25];同时也可能是氧化反应形成羰基和羟基引发断链导致的^[23,26,27].塑料用途不同,生产过程中添加剂也有差异,从而使得塑料拉伸性能变化存在差异.食品包装袋中含有较高的O和Ti元素,可能是添加TiO₂作为光敏剂增加其降解性(图S3).绿色垃圾袋和灰色垃圾袋作为淀粉基可降解塑料,其中含有较高的O和Ca元素,可能添加碳酸钙增强其适用性(图S3),同时还可能会添光敏剂以提高聚乙烯的适用性和可降解性^[16],因而UV光照对它们的拉伸性能影响较大,36 h光照后即发生脆化而不能进行拉伸性能测试.快递包装袋作为随着电商和快递业迅速发展而使用量迅速增加,其用途要求弹性和韧性较高,使用时间较长,因而降解较慢.添加受阻胺光稳剂后聚乙烯膜降解时间分别从8个月和170 d延长至21个月和750 d^[16,28].

采用反应动力学模型对UV光照过程中不同塑料的拉伸性能参数对时间的变化进行分析,获得断裂伸长率和拉伸强度的变化速率以及相应的决定系数^[21],

图2 (网络版彩色)不同塑料膜的断裂伸长率(a)、杨氏模量(b)和拉伸强度(c)随UV光照时间的变化

Figure 2 (Color online) Changing curves of elongation-at-break (a), Young's modulus (b) and strength (c) of PE films from 6 kinds of plastics packing bags with UV exposure time

结果见表1。可以看出,食品包装袋、绿色垃圾袋、灰色垃圾袋和黑色垃圾袋的断裂伸长率和拉伸强度的零级反应决定系数均大于一级反应决定系数,为便于比较均采用零级反应的速率常数。断裂伸长率的变化速率常数按照绿色垃圾袋>灰色垃圾袋>食品包装袋>厚塑料膜>黑色垃圾袋>快递包装袋的顺序递减,而拉伸强度的变化速率常数按照从大到小的顺序则为绿色垃圾袋>食品包装袋>灰色垃圾袋>黑色垃圾袋>厚塑料膜>快递包装袋,表明绿色垃圾袋降解最快而快递包装袋降解最慢。研究表明,聚乙烯(厚35 μm)的拉伸强度在空气中的零级反应变化速率常数为0.1889 $\text{N}/(\text{mm}^2 \text{d})$ (1.8 mW/cm^2 , 每天光照24 h)^[21],换算后低于本研究中各塑料膜的拉伸强度变化速率,可能与文献中采用的聚乙烯为原生聚乙烯塑料,而本研究所采用的塑料根据用途不同含有多种添加剂有关。

我国北方地区全年平均辐照能量约为200 W/m^2 (<https://psl.noaa.gov/data/gridded/data.ncep.reanalysis.derived.html>),按照其中5%能量为UV光进行换算,UV光照为0.24 $\text{kW h}/(\text{m}^2 \text{d})$,实验中UV光照能量为0.16 $\text{kW h}/(\text{m}^2 \text{d})$,因而实验中UV光照1.5 h相当于北方地区环境中光照1 d。根据本研究实验结果,假定只在阳光照射作用下,可推算食品包装袋、绿色垃圾袋和灰色垃圾袋约24 d发生脆化,黑色垃圾袋约56 d发生脆化,厚塑料膜约96 d发生脆化,快递包装袋的降解时间达120 d以上。可见,日常使用的可降解塑料袋和垃圾袋等在环境中降解的时间远远小于快递包装袋,也更易破碎为微塑料。研究表明,聚乙烯膜在佛罗里达室外达到脆化时间需要1512 h(63 d),而在室内30 $^{\circ}\text{C}$ 、61 W/m^2 UV照射下达到脆化只需456 h,UV光照水平起着关键作用,温度对塑

料降解过程也有影响^[18]。考虑到塑料膜在实际环境中可接收的光强、环境温度、湿度及外力等均会有变化,因而其破碎为微塑料的时间也会有变化。

2.2 UV作用下塑料的红外光谱图变化

聚乙烯塑料光降解过程中发生断链和交联反应^[27,29],分子结构发生变化,引发二次结晶过程,形成多种降解产物^[27]。与氧气结合形成OH和CO官能团的氧化降解是一个重要的降解机制^[30~32]。羰基(1850~1630 cm^{-1})、亚甲基(1680~1620 cm^{-1})、醚键(1020 cm^{-1})和乙烯基(909 cm^{-1})是降解的重要产物,产生低分子量的烷烃、酮、醛、酯、羧酸等,在UV光作用下进一步氧化为 CO_2 和 H_2O ^[33]。聚合物降解程度可以通过羰基指数和乙烯基指数等进行表征^[16]。随UV光照时间增加,食品包装袋和绿色垃圾袋的红外光谱图变化类似,灰色垃圾袋和黑色垃圾袋的红外光谱图变化不明显,而厚塑料膜和快递包装袋的红外谱图在2000~650 cm^{-1} 范围变化较明显,因而以食品包装袋、厚塑料膜和快递包装袋在不同光降解时间的2000~650 cm^{-1} 范围内红外光谱图为例具体说明。

图3(a)显示光降解后食品包装袋的红外光谱图在1250~1000 cm^{-1} 范围烷烃指纹区谱峰强度增加,在1190、1120和1080 cm^{-1} 位置出现3个峰,其中1190 cm^{-1} 位置为 CH_3 的变形振动峰^[34]。从图3(b)看出,厚塑料膜的红外光谱图在1350~800 cm^{-1} 范围内峰强度在不同程度上有所增加,909 cm^{-1} 位置出现乙烯基峰,同时在1590和1720 cm^{-1} 位置分别出现 $\text{C}=\text{C}$ 峰和 $\text{C}=\text{O}$ 峰;快递包装袋的红外光谱图变化(图3(c))与厚塑料膜类似,1350~800 cm^{-1} 烷烃指纹区强度也有所增加,同时在

表1 不同塑料拉伸性能降解的动力学参数

Table 1 R^2 and k values for different reaction orders of PE film from different application based on strength analysis

塑料	断裂伸长率				拉伸强度			
	零级反应		一级反应		零级反应		一级反应	
	速率常数(%/h)	R^2	速率常数(h^{-1})	R^2	速率常数(MPa/h)	R^2	速率常数(h^{-1})	R^2
食品包装袋	12.13	0.763	0.04617	0.646	0.6088	0.676	0.009945	0.625
绿色垃圾袋	15.37	0.874	0.06208	0.809	1.2211	0.991	0.04236	0.978
灰色垃圾袋	14.15	0.846	0.05614	0.756	0.2769	0.897	0.01242	0.878
黑色垃圾袋	4.201	0.926	0.02254	0.854	0.09801	0.878	0.005244	0.873
厚塑料膜	7.478	0.718	0.02877	0.881	0.0692	0.724	0.005101	0.696
快递包装袋	3.288	0.832	0.01465	0.984	0.0449	0.779	0.003859	0.806

图3 (网络版彩色)不同光照时间食品包装袋(a)、厚塑料膜(b)和快递包装袋(c)的红外光谱图

Figure 3 (Color online) ATR-FTIR spectra of PE film from food packing bag (a), thick film (b) and express packing bag (c) after different UV exposure time

875和909 cm^{-1} 位置出现支链- CH_2 -和乙烯基峰^[27], 1600和1720 cm^{-1} 位置 $\text{C}=\text{C}$ 峰和 $\text{C}=\text{O}$ 峰强度逐渐增加. 红外光谱图变化表明各塑料降解过程中均有支链产生^[30], 宏观上表现为拉伸性能的下降^[34]; 食品包装袋的主要光降解产物为醇醚类物质; 厚塑料膜和快递包装袋的红外光谱图出现羰基, 表明有酮、酯或酸类物质和乙烯基等产物^[27,35]. 降解产物不同, 可能与塑料生产过程中的添加剂、降解时间等有关. 研究表明, 温室大棚聚乙烯塑料膜降解过程中红外光谱主要在1800~1700 cm^{-1} (羰基峰)、1000~900 cm^{-1} (不饱和振动峰)和3600~3400 cm^{-1} (羟基振动峰)范围发生变化^[29]; 催化剂含量高的聚乙烯膜光降解后红外光谱图中酯或羧酸的 $\text{C}=\text{O}$ 峰强度要高^[27,36]; 添加稳定剂(HALS和UVA)的聚乙烯膜降解产生的羰基和乙烯基峰强度弱于未添加稳定剂的聚乙烯膜降解产生的峰强度^[16].

图4为食品包装袋、厚塑料膜和快递包装袋的羰基指数、结晶指数和乙烯基指数随UV光照时间增加的变化曲线. 可以看出, 食品包装袋和快递包装袋的羰

基指数随UV光照时间增加而缓慢增加, 而厚塑料膜的羰基指数在光照60 h之后增加显著(图4(a)); 食品包装袋的结晶指数增加显著, 厚塑料膜的结晶指数在48 h增加明显, 而快递包装袋的结晶指数随光照时间增加而稍微增加(图4(b)); 乙烯基指数的变化趋势与羰基指数变化类似(图4(c)), 食品包装袋和快递包装袋的乙烯基指数随UV光照时间增加而缓慢增加, 厚塑料膜的羰基指数则在光照48 h之后增加显著. 对比整个UV降解实验期间3个指数变化趋势可见, 3种塑料均表现为羰基指数变化幅度>乙烯基指数>结晶指数; 食品包装袋的羰基指数和乙烯基指数增加的时间早于结晶指数增加的时间, 而厚塑料膜结晶指数和乙烯基指数增加的时间早于羰基指数, 快递包装袋则表现为乙烯基增加时间最早, 结晶指数变化不显著, 表明3种塑料的光降解过程存在差异, 可能与塑料生成过程中添加剂不同有关.

与塑料的拉伸性能变化曲线(图2)进行对比, 尽管食品包装袋在36 h之后由于脆化不能进行力学测试,

图4 (网络版彩色)食品包装袋、厚塑料膜和快递包装袋的羰基指数(a)、结晶指数(b)和乙烯基指数(c)随光照时间的变化曲线

Figure 4 (Color online) Changing curves of carbonyl index (a), crystallinity index (b) and vinyl index (c) of PE film from food packing bag, thick film and express packing bag with UV irradiation time

但是其羰基指数和乙烯基指数分别比初始值增加了57.1%和15.3%; 厚塑料膜断裂伸长率和拉伸强度分别在48和24 h之前变化迅速降低, 早于羰基指数、结晶指数和乙烯基指数显著增加的时间; 快递包装袋断裂伸长率48 h时降至初始值的42.9%, 羰基指数和结晶指数变化不明显, 而乙烯基指数增加了初始值的47.7%, 表明塑料拉伸性能变化的同时伴随着分子结构变化, 同时也表明光降解对聚乙烯膜的影响是不均匀的, 可能首先在小范围内发生降解反应, 然后随光照时间增加降解区域迅速扩大并堆积, 与文献[16]报道结果相一致. 研究表明, 聚乙烯膜UV降解过程中, 伴随着拉伸性能的下降, 羰基指数、结晶指数和乙烯基指数均随光照时间增加^[18]; 添加剂会影响聚乙烯膜的光降解过程, 添加HASL光稳定剂的聚乙烯膜降解时形成羰基较少^[16]; 聚乙酸乙烯酯、二苯甲酮和TiO₂复合添加剂使聚乙烯光降解过程中羰基指数快速增加^[27].

结合拉伸性能参数和红外光谱图变化, 可以看出, 本研究所选取的6种常见塑料制品的聚乙烯塑料膜在光降解作用下发生氧化和断链反应导致脆化, 形成羰基和乙烯基产物, 使分子量降低, 引起结晶度变化, 宏观上表现为拉伸性能下降. 在实际环境中食品包装袋和可降解垃圾袋破碎约需24 d, 而快递包装袋破碎需120 d以上, 但是聚乙烯成分并未发生变化, 从而成为环境中微塑料的来源之一.

2.3 UV作用下塑料表面和拉断截面的微观形貌变化

取光降解前的塑料膜和最后一次力学性能测试后的塑料膜, 用扫描电子显微镜观察塑料膜表面和拉断截面的微观形貌. 图5列出食品包装袋、厚塑料膜和快递包装袋光降解前后表面和拉断截面的典型图片. 可以看出光降解前塑料表面(图5(a)、(e)、(i))和拉断截

图 5 (网络版彩色)3种塑料膜降解前后表面和拉伸断裂断面的扫描电子显微镜图片. (a), (b) 分别为食品包装袋降解前和降解36 h表面的图片; (c), (d) 分别为食品包装袋降解前和降解36 h拉断截面的图片; (e), (f) 分别为厚塑料膜降解前和降解144 h表面的图片; (g), (h) 分别为厚塑料膜降解前和降解144 h拉断截面的图片; (i), (j) 分别为快递包装袋降解前和降解180 h表面的图片; (k), (l) 分别为快递包装袋降解前和降解180 h拉断截面的图片

Figure 5 (Color online) Scanning electron microscope (SEM) images of surface and fractures of tensile test of three kinds of films before and after photodegradation. (a) and (b) are for surface of food packing bag before and after 36 h UV irradiation; (c) and (d) are for fractures of tensile test of food packing bag before and after 36 h UV irradiation; (e) and (f) are for surface of thick film before and after 144 h UV irradiation; (g) and (h) are for fractures of thick film before and after 144 h UV irradiation; (i) and (j) are surface of express packing bag before and after 180 h UV irradiation; (k) and (l) are for fractures of express packing bag before and after 180 h UV irradiation

面(图5(c)、(g)、(k))均显示出较强的弹性和韧性,分子间作用力较大,与断裂伸长率较大相一致;光降解后的表面布满细小裂纹,尤其是厚塑料膜表面出现明显裂纹(图5(f)),拉断截面显示塑料发生脆化,出现很多小碎片,碎片化程度按照食品包装袋>厚塑料膜>快递包装袋的顺序降低,与断裂伸长率的大小顺序相反(图2(a)),表明断裂伸长率降低伴随着拉伸断面的碎片化。表面和拉断截面的微观形貌变化显示在UV光作用下,聚乙烯发生断链反应,分子间作用力变小,与断裂伸长率和拉伸强度的变化趋势相一致。结合红外光谱图结果,表明聚乙烯在UV光作用下发生断链反应,产生羰基和乙烯基产物,分子排列结构发生变化,宏观上表现为拉伸性能的断裂伸长率和拉伸强度降低,微观上表现拉伸断面的碎片化。研究结果表明,聚乙烯塑料老化12个月以后表面布满裂纹和小孔,且裂纹顺着同一方向排布,是由于内部结构的交联断裂造成表面开裂^[34];聚乙烯-改性复合材料光降解后拉伸断面明显出现很多小碎片,主要是光氧化作用使分子链出现断裂引起的^[37]。

3 结论

对6种常见不同聚乙烯薄膜制品的开展UV光降解实验,发现聚乙烯膜的拉伸性能发生明显变化,断裂伸长率均随光照时间增加而降低,杨氏模量随光照时间增加一般先升高后降低,而拉伸强度随光照时间增加先升高后降低或者持续降低。食品包装袋和可降解垃圾袋UV照射36 h后发生脆化无法进行力学测试,易于破碎为微塑料,而快递包装袋在UV光照180 h后断裂伸长率仍然达76%;红外光谱分析表明各塑料膜的降解过程存在差异,食品包装袋光降解的主要产物为醇醚类物质,厚塑料膜和快递包装袋的降解产物有酮、酯或酸类物质和乙烯基,添加剂会影响到聚乙烯塑料的降解过程;扫描电子显微镜分析表明光降解后塑料的表面和拉伸断裂截面均产生细小裂纹和碎片,表明分子间作用力显著降低。研究表明UV光照作用下常见塑料薄膜制品在环境中易于破碎,但是塑料的主要成分未发生变化,成为微塑料的来源之一。研究结果为环境中大片塑料转化为微塑料的破碎降解过程研究提供数据支持。

参考文献

- 1 Ma Z F, Jiang W J, Yang S. China Plastics Industry (2018) (in Chinese). *China Plast*, 2019, 33: 127–132 [马占峰, 姜宛君, 杨森. 中国塑料加工工业(2018). *中国塑料*, 2019, 33: 127–132]
- 2 Jambeck J R, Geyer R, Wilcox C, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 2015, 347: 768–771
- 3 Silva A B, Bastos A S, Justino C I L, et al. Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry—A review. *Anal Chim Acta*, 2018, 1017: 1–19
- 4 Eriksen M, Mason S, Wilson S, et al. Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Mar Pollut Bull*, 2013, 77: 177–182
- 5 Gewert B, Plassmann M M, MacLeod M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environ Sci Process Impacts*, 2015, 17: 1513–1521
- 6 Barnes D K A, Galgani F, Thompson R C, et al. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Phil Trans R Soc B*, 2009, 364: 1985–1998
- 7 Song Y K, Hong S H, Jang M, et al. Combined effects of UV exposure duration and mechanical abrasion on microplastic fragmentation by polymer type. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 4368–4376
- 8 Andrady A L. Microplastics in the marine environment. *Mar Pollut Bull*, 2011, 62: 1596–1605
- 9 Avio C G, Gorb S, Gegoli F. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. *Mar Environ Res*, 2017, 128: 2–11
- 10 Zhou Q, Zhang H B, Li Y, et al. Progress on microplastics pollution and its ecological effects in the coastal environment (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 3210–3220 [周倩, 章海波, 李远, 等. 海岸环境中微塑料污染及其生态效应研究进展. *科学通报*, 2015, 60: 3210–3220]
- 11 Wang T, Hu X G, Zhou Q X. The research progress in migration, distribution, biological effects and analytical methods of microplastics (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 385–395 [王彤, 胡献刚, 周启星. 环境中微塑料的迁移分布、生物效应及分析方法的研究进展. *科学通报*, 2018, 63: 385–395]
- 12 Iñiguez M E, Conesa J A, Fullana A. Recyclability of four types of plastics exposed to UV irradiation in a marine environment. *Waste Manage J*, 2018, 79: 339–345
- 13 Singh B, Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polym Degrad Stabil*, 2008, 93: 561–584
- 14 Kijchavengkul T, Auras R. Compostability of polymers. *Polym Int*, 2008, 57: 793–804
- 15 Lambert S, Sinclair C J, Boxall A. Occurrence, degradation, and effect of polymer-based materials in the environment. *Rev Environ Contam Toxicol*, 2014, 227: 1–53

- 16 Babaghayou M I, Mourad A H I, Lorenzo V, et al. Photodegradation characterization and heterogeneity evaluation of the exposed and unexposed faces of stabilized and unstabilized LDPE films. *Mater Des*, 2016, 111: 279–290
- 17 Liu Z M, Ding S L, Liu M Z. Photo-degradation properties of photo-biodegradable polyethylene films (in Chinese). *Chin J Appl Chem*, 2006, 23: 875–880 [刘再满, 丁生龙, 柳明珠. 光/生物降解聚乙烯薄膜的光降解性能. *应用化学*, 2006, 23: 875–880]
- 18 Fairbrother A, Hsueh H C, Kim J H, et al. Temperature and light intensity effects on photodegradation of high-density polyethylene. *Polym Degrad Stabil*, 2019, 165: 153–160
- 19 Acevedo M E, Quijada R, Vallette M C. Thermal oxidation of metallocene ethylene-1-olefin copolymer films during one year oven aging. *Polym Degrad Stabil*, 2008, 93: 1947–1951
- 20 Zenteno A, Lieberwirth I, Catalina F, et al. Study of the effect of the incorporation of TiO₂ nanotubes on the mechanical and photodegradation properties of polyethylenes. *Compos Part B-Eng*, 2017, 112: 66–73
- 21 Ranjan V P, Goel S. Degradation of low-density polyethylene film exposed to UV radiation in four environments. *J Hazard Toxic Radioact Waste*, 2019, 23: 04019015
- 22 Panda B P, Mohanty S, Nayak S K. Polyolefin nanocomposites with enhanced photostability weathering effect on morphology and mechanical properties. *J Mater Eng Perform*, 2014, 23: 3229–3244
- 23 Becerra A F C, d'Almeida J R M. UV effects on the tensile and creep behavior of HDPE. *Polym Polym Compos*, 2017, 25: 327–332
- 24 Nguyen T, Martin J W, Byrd E. Effects of relative humidity on the photodegradation of acrylic melamine coatings: A quantitative study. *J Am Chem Soc*, 2000, 83: 118–119
- 25 Benkhenafou F, Chemingui M, Fayolle B, et al. Fracture behaviour of a polypropylene film. *Mater Des*, 2011, 32: 1515–1519
- 26 Gardette M, Perthue A, Gardette J L, et al. Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polym Degrad Stabil*, 2013, 98: 2383–2390
- 27 Nguyen T K N, Kim H G, Kwac L K, et al. Titanium dioxide-benzophenone hybrid as an effective catalyst for enhanced photochemical degradation of low density polyethylene. *e-Polymers*, 2018, 18: 501–510
- 28 Kijchavengkul T, Auras R, Rubino M, et al. Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part II: Laboratory simulated conditions. *Chemosphere*, 2008, 71: 1607–1616
- 29 Abdelhafidi A, Babaghayou I M, Chabira S F, et al. Impact of solar radiation effects on the physicochemical properties of polyethylene (PE) plastic film. *Proc-Soc Behav Sci*, 2015, 195: 2922–2929
- 30 Liu S T, Cheng W H, Peng W S, et al. Natural weathering of typical plastics (PE, PS) under Qingdao marine atmospheric environment (in Chinese). *Synth Mater Aging Appl*, 2019, 48: 24–30 [刘少通, 程文华, 彭文山, 等. 聚乙烯和聚苯乙烯塑料在青岛海洋大气环境中的自然老化行为研究. *合成材料老化与应用*, 2019, 48: 24–30]
- 31 Lucas N, Bienaime C, Belloy C, et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*, 2008, 73: 429–442
- 32 Sowmya H V, Ramalingappa H V, Krishnappa M, et al. Degradation of polyethylene by *Trichoderma harzianum*—SEM, FTIR, and NMR analyses. *Environ Monit Assess*, 2014, 186: 6577–6586
- 33 Liang W, Luo Y, Song S, et al. High photocatalytic degradation activity of polyethylene containing polyacrylamide grafted TiO₂. *Polym Degrad Stabil*, 2013, 98: 1754–1761
- 34 Lu L, Shi Y Y, Gao J, et al. Photo degradation behavior of media density polythene under Xisha (Paracel) Islands environment (in Chinese). *J Mater Eng*, 2011, 3: 45–49 [卢琳, 石宇野, 高瑾, 等. 聚乙烯塑料在西沙自然环境中光老化行为研究. *材料工程*, 2011, 3: 45–49]
- 35 Zbyszewski M, Corcoran P L. Distribution and degradation of fresh water plastic particles along the beaches of Lake Huron, Canada. *Water Air Soil Pollut*, 2011, 220: 365–372
- 36 Liu Z, Jin J, Chen S, et al. Effect of crystal form and particle size of titanium dioxide on the photodegradation behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene composite. *Polym Degrad Stabil*, 2011, 96: 43–50
- 37 Li G L, Shang Y, Wang Y H, et al. Study on photodegradation properties of composite materials made from PE and modified rice straw (in Chinese). *J Mater Metall*, 2012, 11: 65–69 [李光禄, 尚妍, 王育红, 等. PE/改性稻草复合材料光降解性研究. *材料与冶金学报*, 2012, 11: 65–69]

补充材料

图S1 各实验材料的照片

图S2 光降解前6种塑料膜的红外光谱图

图S3 食品包装袋和绿色垃圾袋的能谱图

表S1 光降解前实验塑料的成分和基本拉伸性能参数

本研究以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责。

Summary for “常见塑料薄膜制品在UV作用下的性能变化特征”

The characteristic change of plastic film from common used packing bags under UV photodegradation

Fenghua Jiang¹, Linqing Xie¹, Chengjun Sun^{1,2*}, Yu Zhang¹, Jingxi Li¹ & Peng Ju¹

¹ Key Laboratory of Marine ECO-Environmental Science and Technology, Marine Bioresource and Environment Research Center, First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China;

² Laboratory of Marine Drugs and Bioproducts, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266071, China

* Corresponding author, E-mail: csun@fio.org.cn

Since its invention, plastic has brought great changes to our daily life. It is considered as one of the most basic materials for the development of modern society. Most of the plastic produced are used for packaging and disposable products. Due to the high disposable rate and mismanagement, a large amount of plastic debris enters the marine environment. Potentially lasting several hundred years in the environment, the large plastic debris can be continuously broken into microplastics which are smaller than 5 mm under the action of ultraviolet light, heat, wind, tide, wave and bacteria etc. Therefore, the amount of microplastics will keep rising in the ocean. Microplastics is considered as a new emerging pollutant and has become a global concern. Understanding the degradation process of plastic in the environment is important for evaluating the contribution of plastic debris as one microplastics source.

In this work, polyethylene film from 6 kinds of packaging bags commonly used in our daily life, i.e., food packing bag, garbage bag, thick film, and express packing bag, were selected to carry out photodegradation experiment under ultraviolet radiation in the laboratory. Properties of plastic films were investigated by tensile tests, infra-red spectrometry and scanning electron microscope at various time intervals. The results showed that the elongation-at-break of six kinds of polyethylene film decreased with increasing of UV exposure time. While Young's modulus showed a trend of increase-decrease with increasing exposure time in general. The yield strength showed a general increasing-decreasing or decreasing trend with increasing exposure time. PE films from food packing bag and degradable garbage bag became brittle and tended to break into microplastics after 36 h under UV irradiation of 160 W/m². However, the retained elongation-at-break of PE film from express packing bag was up to 76% after 180 h UV irradiation. Chain scission and structure changes occurred during photodegradation process. FT-IR spectra indicated that difference existed in photodegraded process among PE films from six kinds of plastic bags. Ether group existed in FT-IR spectra of PE film from food packing bag, while ketone, ester, carboxylic acid, and vinyl group appeared in the spectra of thick film and express packing bag. Carbonyl index, crystallinity index and vinyl index of films from food packing bag, thick film and express packing bag increased at various degrees with prolongation of exposure time. The microstructure at tensile fracture surface became smoother after photodegradation, showing appearance of small fragments. This indicated that the intermolecular force decreased significantly, which was consistent with the trend of mechanical properties. The plastic packing bags commonly used in our daily life tend to become brittle and fragment into small pieces under ultraviolet radiation and become one source of microplastics in environment. These results can provide basic data and theoretical support for study of environmental behavior processes of plastic debris and source of microplastics, assessment of environmental risk, etc.

photodegradation, microplastics, polyethylene, tensile property, infrared spectroscopy, scanning electron microscope

doi: [10.1360/TB-2020-0556](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0556)