

# 聚乙烯可环境消纳塑料的生物降解性能研究

肖荔人

(福建师范大学化学与材料学院,福建省改性塑料技术开发基地,福州 350007)

**摘要** 采用生物活性剂对无机粉体进行表面处理,利用碱性无机材料的吸水性能制备出含少量淀粉和碱性无机材料的光钙型可环境消纳聚乙烯制品,通过力学性能、ASTM 生物降解性能和卫生性能等分析,结果表明,该制品达到了 HJBZ12-2000 标准中规定的包装制品的标准要求和生物降解率的技术要求。

**关键词** 可环境消纳聚乙烯 生物活性剂 碱性无机材料 淀粉 生物降解性能

中图分类号 TQ320 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)05-0129-05

## Study on bio-degradability of polyethylene environmental-friendly plastics

Xiao Liren

(Institute of Fujian Modified Plastic Research and Develop Technology,  
College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

**Abstract** Inorganic powder modified by bio-active agent and starch were blended for preparing photo-calcium type environmental-friendly plastic materials containing a few starch and alkaline inorganic material. The mechanical performance, bio-degradability and sanitary capabilities of products were studied. The results showed that the products which were prepared in the experiment could meet the criteria of wrapper and bio-degradability, which was stipulated by HJBZ12-2000 about packaging products and bio-degradable ratio.

**Key words** environmental-friendly polyethylene; bio-active agent; alkaline inorganic material; starch; bio-degradability

传统上降解塑料分为光降解、生物降解和光-生物降解塑料,这种分类方法无法包括近年来陆续出现的热氧降解、化学降解、光诱导避光继续降解和堆肥化降解等新技术。作者系统研发了含无机粉体的可环境消纳聚乙烯(PE)薄膜,其力学性能达到国家标准,既可光降解,又可使塑料焚烧时减少有害气体的产生量,具有综合的环保性能<sup>[1-10]</sup>。并在1999年制订的DB343/35可降解聚乙烯薄膜、袋福建省强制性地方标准中将“含30%以上无机粉体的可环境消纳塑料”定义为“光降解可焚烧塑料”,使降解塑料的分类增加到4种。实际上目前国内许多企业采用无机粉体和光敏剂代用淀粉开发生产光钙型降解塑料,目前该系列产品已成为治理塑料“白色污染”的主导产品之一。

目前市面上销售的光钙型可环境消纳塑料可以通过 HJBZ12-2000 包装制品标准规定的光降解塑料性能检测,但不能通过光-生物降解塑料的生物降解率技术指标的检测,因此目前已有多家企业生产的

光钙型可环境消纳塑料通过了光降解塑料的环境标志产品认证,但不能成为光-生物降解塑料环境标志产品认证。由于全国各地推广降解塑料的法规或通告大多数要求推广光-生物降解塑料环境标志产品,因此影响了光钙型可环境消纳塑料的产业化进程。

利用淀粉母料和光敏剂吹制含30%淀粉PE薄膜,可以通过 HJBZ12-2000 包装制品标准规定的光-生物降解塑料技术指标的检测<sup>[11-13]</sup>,但由于国内生产PE薄膜企业规模较小,吹塑机设备质量参差不齐,对淀粉母料的含水量和共混性要求较高,同时吹制含淀粉PE薄膜所产生的边角料和制袋的切边料(占总产量的12%~15%)无法在吹膜生产线上回收利用,导致吹膜生产成本提高,无法大批量推广

**基金项目:**教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-04-0614);福建省科技计划项目(2005H084);重大前期研究(2005HZ1004)

**收稿日期:**2005-08-31; **修订日期:**2007-03-20

**作者简介:**肖荔人(1966~),女,高工,主要从事环境友好材料研究和产业化工作。E-mail:xlrl966@126.com

使用。

本研究在分析了含无机粉体可环境消纳塑料和淀粉型降解塑料的优缺点的基础上,采用自行研制的生物活性剂和碱性无机材料等手段有效地提高了含无机粉体的可环境消纳塑料的生物降解性能。

## 1 实验部分

### 1.1 原辅材料

复合无机粉体(简称无机粉体):1250目,筛选后进行复配;含稀土配合物复合光敏剂(简称复合光敏剂)、生物活性剂及碱性无机材料:由福建师大环境材料开发研究所提供;聚乙烯(PE)、淀粉及其他原辅材料:均为国产的市售工业级产品。

### 1.2 生产设备

高速捏合机、双螺杆挤出机和吹塑机组。

### 1.3 母料的生产工艺

高速捏合偶联处理:80℃,10 min,500 r/min;

挤出造粒:长径比28:1,转速38~50 r/min;

挤出温度(℃):I区100~120;II区130~140;

III区150~160;模头130~140。

### 1.4 自然环境土壤填埋试验方法

自然环境土壤填埋试验:试样埋入100 cm × 100 cm × 50 cm(长 × 宽 × 深)的土坑中,试样离土层10 cm,选用疏松的山土、农田土壤或城市土壤。控制土样的pH在6~8,土壤湿度>70%。试验露天进行,通风条件良好。

### 1.5 分析测试

红外光谱:采用日本岛津公司的IR-408红外光谱仪,测定PE薄膜的红外光谱图;热重和差热分析:采用日本岛津公司的DT-40型热分析系统,氮气流速50 mL/min,升温速度10℃/min;ASTM生物降解实验:参照ASTM G21“测试合成高分子材料抵抗真菌的标准操作法”,以米曲霉(*Aspergillus olyaee*)和黑曲霉(*Aspergillus niger*)以及土壤悬浮液(稀释量 $10^{-7}$ ~ $10^{-8}$ )对光钙型可环境消纳塑料进行接种、恒温培养21 d,观察真菌繁殖速度等级;吸水特性实验:采用重庆汉瞻仪器有限公司的SH01恒定湿热试验箱;降解性能、力学性能等测定参照HJBZ12-2000包装制品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 无机粉体表面处理对可环境消纳塑料的生物降解性能影响

表1是可环境消纳PE薄膜的ASTM生物降解性能,表2是可环境消纳PE薄膜掩埋一年的失重率。从表1可以看出,同样含30% CaCO<sub>3</sub>可环境消纳PE膜,当CaCO<sub>3</sub>采用“普通方法”表面处理时,其ASTM生物降解性能为2级,而采用生物活性剂处理时,ASTM生物降解性能达到3级,与含15%淀粉的降解PE薄膜的ASTM生物降解性能相当。说明通过添加无机粉体,选用自行研制的生物活性剂处理,可以达到DB 343/1999中光-生物降解塑料的企业内控技术指标,但仍无法达到HJBZ12-2000包装制品规定的生物降解率≥10%的标准要求。

从表2可知,经过一年的土壤掩埋,用普通方法处理的含30%无机粉体的可环境消纳PE薄膜失重率在10%以内,说明无机粉体从PE薄膜中脱出难度较大;而采用生物活性剂表面处理的含30%无机粉体PE薄膜失重率20%以上,比含20%淀粉的PE薄膜失重率13%高,说明含30%无机粉体的可环境消纳PE薄膜,采用生物活性剂对碳酸钙或滑石粉进行表面处理,可以明显地提高失重率,与淀粉一样在一定环境条件下较容易从PE薄膜中脱出;滑石粉采用生物活性剂处理时,其含30%滑石粉的可环境消纳PE薄膜比采用普通方法处理的含50%滑石粉的可环境消纳PE薄膜的失重率高,这进一步说明了生物活性剂能促进生物降解性能的提高。

当无机粉体与PE共混时,无机粉体均匀分散在PE薄膜中,但无机粉体和PE均不易被微生物侵蚀,因此ASTM生物降解性能只能达到2级;当无机粉体采用生物活性剂处理,同时其填充量较大时,PE分子间的作用力受到无机粉体的影响,结构较为疏松,生物活性剂易受微生物侵蚀而降解,从而使无机粉体容易与PE发生脱离,导致PE薄膜表面出现缺陷,使PE薄膜失重,这进一步提高了无机粉体被微生物侵蚀的能力,导致细菌和微生物进一步在塑料表面富集和繁殖,使ASTM生物降解性能达到3级,失重率也明显增加,从而使含无机粉体的可环境消纳PE薄膜表现出与含15%淀粉降解PE薄膜相当的ASTM生物降解性能。

表 1 可环境消纳 PE 膜的 ASTM 生物降解性能

Table 1 Bio-degradability of environmental-friendly PE film

PE 膜中助剂的含量	CaCO <sub>3</sub> (%)				淀粉 (%)		
	10	20	30*	30**	10	15	20
ASTM 生物降解性能, 级	1	1	2	3	2	3	4

表 2 可环境消纳 PE 膜的失重率

Table 2 Weightlessness rate of environmental-friendly PE film (%)

PE 膜中助剂的含量	掩埋时间(月)					
	2	4	6	8	10	12
含淀粉 15%	3	7	8	9	11	13
* 含碳酸钙 30%	4	4	7	8	8	10
** 含碳酸钙 30%	3	6	16	18	18	23
* 含滑石粉 30%	1	1	3	5	6	8
** 含滑石粉 30%	6	9	15	21	23	28
* 含滑石粉 50%	2	3	5	9	10	13

\* 表示采用普通方法处理; \*\* 表示采用生物活性剂处理

而目前 HJBZ12-2000 规定的生物降解率是根据 ASTM D5338 标准规定的降解率,它是指塑料在一定环境条件下转化为二氧化碳的碳含量占塑料中总碳含量的百分数,从理论上讲,这种测定方法要求塑料中必须含有可供转化成二氧化碳的有机物,如碳水化合物、淀粉、蛋白质和纤维素等。本课题组前期研制的含无机粉体的可环境消纳塑料虽然采用了生物活性剂对无机粉体进行了表面处理,但由于生物活性剂含量较小,转化为二氧化碳的量很小,无法达到 HJBZ12-2000 规定的生物降解率  $\geq 10\%$  的技术要求。

作者认为,塑料转化为二氧化碳是塑料发生生物降解的充分条件,但不是必要条件,而生物降解失重才是生物降解的必要条件,从表 1 和表 2 实验结果可以看出,采用生物降解失重率来表征含无机粉体的可环境消纳塑料的生物降解性能更能体现其实际降解效果,当然降解失重率的实验条件应根据不同塑料品种制定不同的环境条件。

### 2.2 碱性无机材料的吸水特性研究

碱性无机材料是一种可以与水发生化学反应的无机材料,其化学反应的饱和吸水量接近 32%,表 3 是碱性无机材料在不同湿度条件下的吸水率与时间的关系。

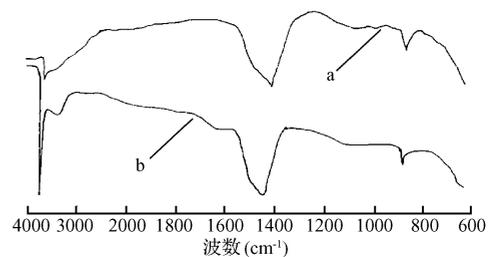
表 3 温度 20℃ 时碱性无机材料吸水率

Table 3 Water absorption rate of alkaline inorganic material at 20℃ (%)

时间(d)	相对湿度 (%)			
	40	60	80	90
1	0.87	4.08	13.70	15.53
2	3.37	13.76	23.11	21.10
3	7.14	20.96	28.02	30.07
4	11.87	25.2	30.60	31.92
5	15.26	27.6	29.53	40.05

从表 3 可以看出,当相对湿度分别为 40%、60%、80% 和 90% 时,碱性无机材料放置 4 d 的吸水率分别为 11.87%、25.2%、30.60% 和 31.92%,相对湿度不同,吸水效果差别较大,相对湿度 90% 时放置 4 d 的吸水量基本达到碱性无机材料饱和吸水量。

图 1 分别为碱性无机材料和相对湿度 90% 放置 4 d 的碱性无机材料的红外光谱图。



a. 碱性无机材料; b. 相对湿度 90% 放置 4 d 的碱性无机材料

图 1 碱性无机材料的 IR 谱图

Fig. 1 IR spectra of alkaline inorganic material

从图 1 可以看出,图 1a 在 3300  $\text{cm}^{-1}$  处和 1650  $\text{cm}^{-1}$  处没有明显的吸收峰,图 1b 在 3400  $\text{cm}^{-1}$  处有一尖锐而很强的吸收峰,该吸收峰为 -OH 基团的特征吸收峰;图 1b 在 1400  $\text{cm}^{-1}$  ~ 1550  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰较图 1a 窄,且图 1b 未见碳酸根的吸收峰。说明放置增重主要是由于碱性无机材料的吸水引起的,而不是吸收二氧化碳引起的。

### 2.3 碱性无机材料与淀粉共混的效果研究

在高速捏合机中将碱性无机材料与淀粉按 3:1 比例进行共混,其共混温度 75℃,时间 30 min。图 2 是淀粉-碱性无机材料共混物的热重曲线。

从图 2 可以看出,碱性无机材料 470℃ 开始失重,失重率为 1.8%,说明碱性无机材料不含水分;

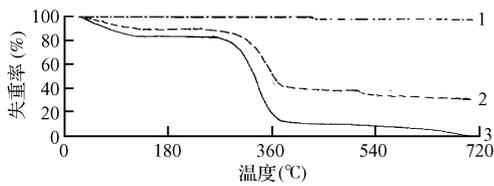


图2 TG 曲线  
Fig.2 TG curves

1. 碱性无机材料;2. 淀粉-碱性无机材料共混物;3-淀粉

而淀粉、碱性无机材料-淀粉共混物在 50℃ 时开始失重,120℃ 时,失重率分别为 15.3% 和 10.2%,由于 120℃ 失重主要是水分的蒸发,说明淀粉含水率为 15.3%,淀粉-碱性无机材料共混物的含水率为 10.2%。

由于淀粉与碱性无机材料的质量比为 3:1,理论上计算,淀粉-碱性无机材料共混物的含水率应为 11.5%,实验结果比计算值少了 1.3%,说明碱性无机材料在共混条件下与淀粉中水分发生反应,但远远未达到碱性无机材料的理论吸水量。这是因为采用高速捏合共混的时间较短,温度较低,碱性无机材料与淀粉中水分接触时间不够,淀粉和水是以氢键形式结合,作用力较大,不易脱水,因此碱性无机材料仅吸收淀粉中少量的水。

利用这一实验结果,采用碱性无机材料以淀粉共混应用于含淀粉可环境消纳塑料母料的生产,当该母料在造粒生产和贮存过程中,由于碱性无机材料与淀粉在挤出机较高温下充分接触,并在母粒

中保持接触较长时间,这为碱性无机材料从淀粉中夺取全部水份提供了充分的条件,这正是实际加工中,碱性无机材料可明显提高淀粉加工性的重要原因。

#### 2.4 PE/无机粉体/碱性无机材料/淀粉复合体系的环境协调性研究

淀粉加工前水分很难去除,淀粉降解 PE 母料也很容易重新吸潮,为了去除淀粉中的水分和保持淀粉降解母料的干燥,必须在高速捏合双螺杆挤出生产工艺的基础上增加一些特殊的设备和工艺,因此生产淀粉降解母料的投资较大。而光钙型可环境消纳 PE 母料可以采用高速捏合双螺杆挤出生产工艺生产。利用碱性无机材料吸水功能,可以在高速捏合双螺杆挤出生产工艺上生产出合格的含淀粉光钙型可环境消纳 PE 母料,经实际应用其母料放置 1 年也不会重新吸潮。

综合考虑了含淀粉光钙型可环境消纳 PE 母料的加工性能、成本,母料在 PE 薄膜中的添加量、加工性能等,设计出的含淀粉光钙型可环境消纳 PE 母料的配方为:载体和加工助剂 15%~20%,复合光敏剂 1%~2%,淀粉 10%~30%,碱性无机材料 4%~10%,生物活性剂处理的无机粉体 38%~70%。含淀粉光钙型可环境消纳 PE 母料的性能指标为:MFR 5 g/10 min,水分含量 0.01%,密度 1.7 g/cm<sup>3</sup>。利用含淀粉光钙型可环境消纳 PE 母料开发生产的含淀粉光钙型可环境消纳 PE 膜的外观、力学性能和综合环保性能如表 4 所示。

表 4 含淀粉光钙型可环境消纳 PE 膜的性能指标  
Table 4 Ability of environmental-friendly photo-calcium PE film containing starch

		单位	HJBZ12-2000 指标 (A 类、光-生物降解型)	检验结果
拉伸强度	纵向	MPa	≥10%	27
	横向			24
断裂伸长率	纵向	%	≥130	395
	横向			610
断裂伸长率保留率	纵向	%	≤30	27
	横向			24
需氧生物降解率		%	≥10	18.1
蒸发残渣	4% 醋酸 60℃, 2h	mg/L	≤30	<10
	65% 乙醇 20℃, 2 h		≤30	<10
	正己烷 20℃, 2 h		≤60	<15
高锰酸钾消耗量(水)	60℃, 2 h	mg/L	≤10	<2
重金属(以 Pb 计)	(4% 醋酸)60℃, 2 h	mg/L	≤1	<1
脱色试验	乙醇		阴性	阴性
	冷餐油或无色油脂		阴性	阴性
	浸泡液		阴性	阴性

从表4可知,开发生产的含淀粉的光钙型可环境消纳PE膜的力学性能及卫生性能符合HJBZ12-2000包装制品的标准要求,其降解性能:断裂伸长率保留率 $\leq 30\%$ ,生物降解率 $\geq 10\%$ ,达到了HJBZ12-2000包装制品规定的光-生物降解塑料的性能指标,可以通过光-生物降解塑料的国家环境标志产品认证。

### 3 结 论

(1)经过一年的土壤掩埋,用普通方法处理的含30%无机粉体的可环境消纳PE薄膜失重率在10%以内,而采用生物活性剂表面处理的含30%无机粉体的可环境消纳PE薄膜失重率在20%以上,比含20%淀粉的PE膜失重率13%高,滑石粉采用生物活性剂处理时,其含30%滑石粉的可环境消纳PE薄膜比采用普通方法处理的含50%滑石粉的可环境消纳PE薄膜的失重率高,说明了生物活性剂能提高含无机粉体的可环境消纳PE薄膜的生物降解性能。

(2)由于碱性无机材料与淀粉在挤出共混较高温度下较充分接触,并可在母粒中保持较长接触时间,这为碱性无机材料从淀粉中夺取全部水分提供了充分的条件,在实际加工中,碱性无机材料可明显提高淀粉加工性。

(3)开发生产的含淀粉的光钙型可环境消纳PE膜的力学性能及卫生性能符合HJBZ12-2000包装制品的标准要求,其降解性能:断裂伸长率保留率 $\leq 30\%$ ,生物降解率 $\geq 10\%$ ,达到了HJBZ12-2000包装制品规定的光-生物降解塑料的性能指标,可以通过光-生物降解塑料的国家环境标志产品认证。

### 参 考 文 献

- [1] 陈庆华,钱庆荣,张华集.可控光降解塑料光敏剂的合成及光敏化效果的研究.中国塑料,1999,13(12):50~53
- [2] 陈庆华,钱庆荣,肖荔人,等.环境友好塑料材料的研制及开发动态.塑料,2002,31(4):1~7
- [3] 陈庆华,钱庆荣,李南芳,等.可降解可焚烧聚乙烯塑料.中国专利 ZL9911103.4
- [4] 陈庆华,钱庆荣,肖荔人.薄膜级碳酸钙可焚烧母料的环保性能的探讨.环境污染治理技术与设备,2002,3(3):12~14
- [5] 肖荔人,陈庆华,钱庆荣.含碳酸钙的塑料包装材料的综合环保性能初探.包装工程,2003,24(1):22~25
- [6] 陈庆华.超细碳酸钙对PE塑料的可环境消纳性能作用研究.高分子材料科学与工程,2003,19(2):168~171
- [7] 陈庆华,钱庆荣,肖荔人.复合光敏剂 $FeSt_3/RELa_3$ 对PE塑料降解及焚烧性能促进作用研究.塑料,2001,30(5):13~16
- [8] 陈庆华,钱庆荣,肖荔人.聚乙烯复合可环境消纳专用树脂.中国专利 ZL01106531.1
- [9] 陈庆华,张江山,钱庆荣,等.新型聚乙烯包装材料的可环境消纳性能研究.环境科学学报,2001,21(6):774~776
- [10] 陈庆华,钱庆荣,肖荔人.含滑石粉的环保型聚乙烯包装材料的可环境消纳性能研究.环境污染治理技术与设备,2003,4(4):11~14
- [11] Scott G. Photo-biodegradable plastics: Their role in the protection of the environment. Polymer Degradation and Stability,1990,29:135~154
- [12] 王熹.国内外降解塑料的现状与发展方向.现代塑料加工应用,2002,14(4):61~64
- [13] 杨惠娣.生物降解塑料开发现状与发展趋势.中国塑料,1996,10(4):1~4