

生物基聚合物 PHBV 和 PLA 复合材料在不同介质中的生物降解及其影响因素

陈海燕¹, 吴丰昌^{1*}, 魏源^{1**}, Andrea Corti², Emo Chiellini², 白英臣¹, 冯伟莹¹, 张琛¹ (1. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 2. 意大利比萨大学化学与化工学院, 意大利比萨大学生物实验室, 比萨 56122)

摘要: 传统工艺的塑料生产不仅依赖石油资源的持续开发利用, 同时给环境造成了前所未有的压力, 近年来生物基聚合物(聚(3-羟基-3-戊酸酯)-PHBV, 聚乳酸-PLA)日渐成为传统石油基塑料的替代产品. 本文采用呼吸测试手段, 旨在揭示均质复合材料在不同环境介质(土壤、熟化堆肥、水体)条件下及有机添加剂(木质素)、无机添加剂(蒙脱石)和天然有机物链增长剂(Joncryl)作用下的生物降解特征. 结果表明: 当链增长剂 JoncrynI 添加量为 5% 时, 对所有介质 PHBV 和 PLA 复合材料产生显著抑制作用. JoncrynI 添加量为 0.2% 时, 未对所测样品的生物降解行为产生干扰作用. 在熟化堆肥介质中, PLA 复合材料比 PHBV 基质混合物的生物降解速率明显降低. 有机木质纤维添加剂(榛子壳粉末)单独在聚合物中添加或者和链增长剂 JoncrynI 以及非有机添加剂(Dellite72T)共同作用下都可促进 PLA 聚合物中各组分的相容连接性. 实验结果表明, 新型添加剂在不同介质中以二元或三元添加的方式对生物降解过程产生重要影响, 该研究将为新型材料使用后的生物降解效应提供理论依据.

关键词: 生物基聚合物; 不同生物介质; 多元添加; 生物降解; 性能分析评估

中图分类号: X13 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2018)07-2706-08

Biodegradation of biologically based polymer PHBV and PLA composites in different media and its influencing factors.

CHEN Hai-yan¹, WU Feng-chang^{1*}, WEI Yuan^{1**}, Andrea CORTI², Emo CHIELLINI², BAI Ying-chen¹, FENG Wei-ying¹, ZHANG Chen¹ (1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Science 10012, Beijing, China; 2. ItalyBIO lab, INSTM Unit - Department of Chemistry and Industrial Chemistry, University of Pisa, 56122). *China Environmental Science*, 2018, 38(7): 2706~2713

Abstract: The plastic production of traditional technology not only depends on the continuous development and utilization of petroleum resources, but also creates unprecedented pressure on the environment. In recent years biobased polymers (polybutyric acid valerate -PHBV, polylactic acid -PLA) have become an alternative to traditional petroleum based plastics. The research work by means of burial respirometry test to access biodegradation propensity in different media (soil, compost, river water) of bio-based packaging polymers such as poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV), poly (lactic acid) (PLA) and their blends and composites loaded with fillers of organic (lignin), inorganic (montmorillonite named Dellite) nature and chain extenders (JoncrynI). The results showed that 1) When the addition of extenders JoncrynI was 5%, the result behaved the significantly inhibit effect on PHBV and PLA based composite samples in all media; 2) When the addition of JoncrynI was 0.2%, it did not interfere with the Biodegradation Behavior of the samples; 3) In the mature compost, the biodegradation rate of PLA composites was significantly lower than that of the mixture of PHBV matrix; 4) Organic lignocellulosic additive (hazelnut shell powder) added to polymer alone or combined with chain extender JoncrynI and non-organic additive (Dellite72T) can promote the compatible connectivity of PLA polymer; It concluded that new additive has an important effect on the biodegradation process by adding two or three phases in different media, the study will provide a theoretical basis for the biodegradation effect of the new material.

Keywords: bio-based polymers; different media; multiple added; biodegradation; assessment of propensity

生物基聚合物因其成本低、便于使用和良好的物理化学强度及稳定性, 使其在工业生产中和消费市场上都成为首选的包装材料, 近几十年, 市场需求和消费产量已经达到了每年 3 亿 t, 并呈持续增长的态势, 其中聚烯烃在这些塑料产品中使用最为广泛, 正以每年 2500 万 t 的速度在环境中累积^[1-2]. 但这种依靠传统石油行业加工成的塑料对不可再生的石油资源持续利用与开发不仅意味着石油储量的快速枯竭从而导致原材料开发成本大幅度增加, 同时大量

不易降解的石油基产品废料正以惊人的速度进入生态系统, 给环境带来了前所未有的压力^[3-4]. 随着可降解性材料各种用途的扩展, 降解材料的分子结构设计与其降解速度的关系成为可生物降解材料研究的重要课题^[5].

收稿日期: 2017-12-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41521003, 41630645, 41703115)

* 责任作者, 研究员, wufengchang@vip.skleg.cn; **, 副研究员, weiyi@craes.org.cn

在众多生物可降解材料中,采用微生物发酵法生产的多聚 β -羟基烷酸酯(PHBV)正成为关注焦点,PHBV 本作为细胞内同化作用的初级产物,是微生物遇到不适环境时在胞内累积合成的一种脂类储藏物质,可以作为胞内营养和能量的储存物质参加细胞代谢^[6-8],是一类利用可再生矿物燃料为原料,由微生物发酵而制得的生物聚酯^[9],其降解产物可作为肥料在环境中循环利用,不仅具有传统聚合材料的力学性能和易加工性,还具有可生物降解性、生物兼容性、压电性、光学活性,其良好的机械性能比如杨氏模数性能,和抗张强度性能,都可以和传统热性塑料如聚乙烯和聚丙烯材料相比拟^[10-11]。

同时,实际应用中,聚乳酸(PLA)也可以提供和石油化工热塑性聚合物相比拟的物理和机械性能,可成为传统塑料的替代品之一^[12]。但是目前针对 PHBV 和 PLA 产物热分解和生物降解的化学分子过程和行为开展的较少,尤其对于加入添加剂后的机械性能,热性能以及降解性的改良研究比较有限。因此,本文以 PHBV 以及 PLA 复合材料为研究对象,探讨在不同环境介质(固体媒介:土壤介质和熟化堆肥,水体介质:河水水体)条件下以及不同添加剂(有机添加剂如木质素,无机添加剂如蒙脱石(Dellite 72T),天然有机链增长剂(Joncryl))作用下的降解特征,为新型材料使用后的生物降解效应提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 聚(3-羟基-3-戊酸酯)(PHBV) PHBV 为白色粉末状颗粒,由德国化学公司 BASF 提供,分子量为 450kDa,分散系数 IP 为 1.5,熔点温度是 167℃,戊酸含量为 2mol%。因原料样品中含有少量的 PHA,因而结构式为 PHBV 和 PHA 的共聚物如图 1。

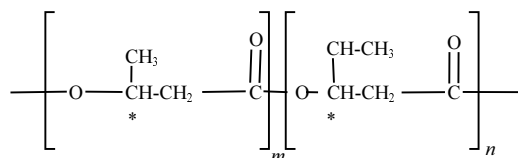


图 1 Poly(3hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) 化学结构式

Fig.1 Chemical Structure for Poly(3hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)

1.1.2 聚乳酸(PLA) 聚乳酸为不透明颗粒物,由德国化学公司 BASF 提供,内部结构包含的左旋单体检在 1.2%~1.6%范围,分子量低于 160kDa,重量分子

量和平均分子量的比值(M_w/M_n)为 2.31,化学结构式如图 2。

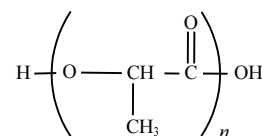


图 2 (Polylactic acid)(PLA)化学结构式

Fig.2 Chemical Structure for Polylactic acid (PHBV)

1.1.3 增链剂(Joncryl ADR-4368-CS) Joncryl ADR-4368-CS 是应用于食品包装材料的聚合物增链剂,由德国化学公司 BASF 提供,粒径呈白色的颗粒粉末状,化学结构式如图 3。

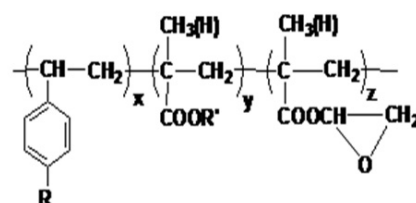


图 3 Joncryl ADR-4368C 化学结构式

Fig.3 Joncryl ADR-4368C Chemical Structure

1.1.3 木质素 木质素从榛子壳中提取,榛子壳由意大利 Ferrero S.p.A 公司提供,经 Brabender Wiley 研磨机碾磨成粉末,过筛滤后获得直径为 39 μ m 的颗粒,此粒径在聚合物作为有机添加剂基体,含木质纤维素 45.5%,半纤维素 9.5%,纤维素 24.97%,可溶性物质 9.9%,油脂蜡状物以及岩质物 2.47%,具有良好的离散度。

1.1.4 有机质黏土(Dellite 72T) Dellite 72T 由意大利 Laviosa Mineraria S.p.A 公司提供,是天然蒙脱石由四铵盐纯化改良得到的纳米粘土白色粉末,可直接与复合材料混合,具有改善聚合物氧气、二氧化碳以及水蒸气等阻隔性能。

1.1.5 试剂和溶剂 实验中分析纯氢氧化钾和氯化钡,由意大利 CARLO ERBA 公司提供.分析纯 0.1N(mol/L)盐酸标准溶剂,由意大利 J.T.Baker 公司提供。

1.2 样品制备

在密闭式混合内腔(55cc)内,生物基聚合物(聚羟基丁酸-戊酸酯-PHBV,聚乳酸-PLA)与其他添加剂进行融化混合处理,在德国 Brabender 粘土塑性测定系统中监测。取 30g PHBV 基混合物样品,频率 30rpm,170℃条件下混合搅拌 7min,取 40g PLA 混合物样品,频率 60r/min,180℃条件下搅拌混合 7min.PHBV 基聚

合物和添加剂配比如表 1.

表 1 PHBV 基有机/无机添加剂混合物配比
Table 1 Composition of organic, inorganic and hybrid
composites based on PHBV

样品编码	聚羟基丁 酸-戊酸酯 (PHBV) (%-wt)	木质素 (LN) (%-wt)	链增长剂 (Joncryl, J) (%-wt)	无机添加剂 (D) (LHD) (%-wt)
PHBV	100	—	—	—
PHBV + J0.2	99.8	—	0.2	—
PHBV + J2	98	—	2	—
PHBV + J5	95	—	5	—
PHBV + LN5	95	5	—	—
PHBV + LN10	90	10	—	—
PHBV + LN20	80	20	—	—
PHBV + LN10 + J5	85	10	5	—
PHBV + LN20 + J5	75	20	5	—
PHBV + LDH3	97	—	—	3
PHBV + D3	97	—	—	3
PHBV + D6	94	—	—	6
PHBV + D3 + J2	95	—	2	3
PHBV + LN10 + D3	87	10	—	3
PHBV + LN20 + D3	77	20	—	3
PHBV + LN10 + D3 + J2	85	10	2	3
PHBV + LN20D3 + J2	75	20	2	3
PHBV + LNF10 ^{a)}	90	10	—	—

注:J:增链剂Joncryl ADR-4368-CS,LN:木质素,D:Dellite 72T,LNF:硬脂酸处理后功能化木质素,(%-wt):重量百分比.

表 2 PLA 基有机/无机添加剂混合物配比表
Table 2 Composition of organic and hybrid composites based
on PLA

样品编码	聚乳酸(PLA) (%-wt)	木质素(Lignin,LN) (%-wt)	链增长剂(Joncryl,J) (%-wt)
PLA	100	—	—
PLAJ0.2	99.8	—	0.2
PLAJ5	95	—	5
PLALN10	90	10	—
PLALN20	80	20	—
PLALN10J5	85	10	5
PLALN20J5	75	20	5

1.3 实验装置和生物降解实验

该方法利用微生物呼吸原理和化学测试中的滴定测试法,根据实验中释放出的二氧化碳量计算出混合物的降解度,使用方法具有科学、有效和可重复操作性.

1.3.1 土壤填埋呼吸运动测定聚合物降解测试 该方法可用于测试具有低等或中等聚合性 PHBV 基复合材料在土壤中的生物降解特征^[13].天然森林土壤(电导率 0.15dS m⁻¹;pH 6.71;TN,0.16%;TOC,1.46%;持水容量(WHC)20.0%),由孔径 1mm 的筛子去除植物

残根碎片,筛后土壤被用做降解质基底,将 10g 土壤与 15g 珍珠岩材料,加 15mL 0.1%的(NH₄)₂HPO₄ 溶液均匀混合,将其加在混合了 30mL 蒸馏水的 20g 珍珠岩材料中间(珍珠岩蓄水层分为上下两层),共同置于 750mL 生物计量烧瓶中,将 PHBV 基复合材料放在系统中进行呼吸测试,样品粒径小于 2mm.实验装置如图 4.

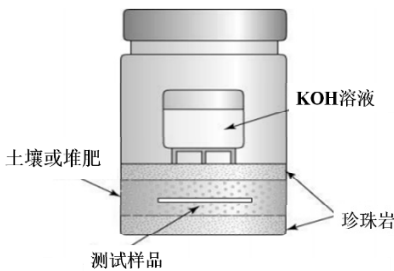


图 4 生物降解实验装置(呼吸运动测试装置)

Fig.4 Biodegradation experimental setup (respirometric apparatus)

1.3.2 熟化堆肥呼吸测试 此方法用于测试有着缓慢生物降解性能的聚合物材料在堆肥中的生物降解性能^[14].实验装置如图 5,在容量为 750mL 的生物计量烧瓶中进行.有机固体废物(如:树叶木料等)构成的熟化堆肥,由 1mm 孔径筛子筛滤,降解基底和土壤呼吸装置类似,以滤纸(纤维素)作为参比样.

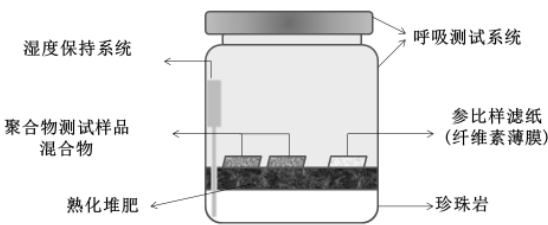


图 5 熟化堆肥生物降解装置(用于筛选样品的观测)

Fig.5 Biodegradation setup for compost tests (for screening purpose)

本实验所选 PHBV 和 PLA 基复合材料样品组成和成分配比如下:PHBV/PLA,PHBV/PLA-J0.2, PHBV/PLA-J5, PHBV/PLA-LN20, PHBV/PLA-LN20-J5 (配比详细参见表 1~2).

1.3.3 河水呼吸性测试实验 本测试遵从 OECD 301 标准方法在 300mL 锥形瓶中进行,装置中用硅胶瓶塞悬挂着 40mL 溶剂的塑料小管,盛放 KOH 溶液用以吸收 CO₂(图 6).每个锥形瓶有 100mL 盐溶液作为降解介质(溶液配比为每升中含有 KH₂PO₄ 85mg, K₂HPO₄ 218mg, Na₂HPO₄ 334mg, (NH₄)₂SO₄ 10mg,

NH_4NO_3 10mg, CaCl_2 36mg, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 23mg, and $\text{FeCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.3mg, pH 7.4 ± 0.2).

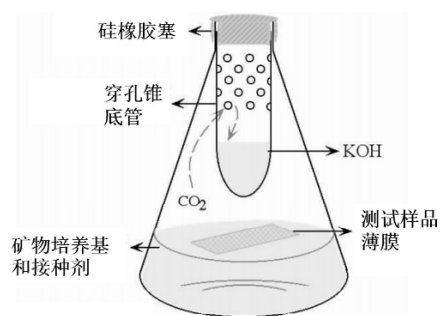


图 6 水介质生物降解测试示意

Fig.6 Schematic representation of aqueous medium biodegradation tests

1.3.4 透气性测试中二氧化碳量测试和生物降解度的计算 呼吸性测试中生物降解度的评估是基于对培养器中 CO_2 量的测定. 密闭容器中 CO_2 产生过程可评估微生物同化吸收性能, 每个装置中承载 40mL, 0.05N(mol/L) KOH 溶液, 以酚酞为指示剂, 吸收

溶液被 0.1N(mol/L) HCl 以平均相隔的时间段进行反滴定, 滴定溶液中加入 0.5N(mol/L) 的 BaCl_2 溶液, 使钡离子以碳酸钡沉淀完成滴定. 随后, 整个系统用新配的 KOH 溶液快速装进便于下次测量. 循环此过程直至生物降解实验结束. 该实验是根据矿化作用释放出的 CO_2 的量和样品中总有机碳的量推算出的理论二氧化碳(ThCO_2)值之比得出样品的生物降解速率.

$$C_s = \text{TOC}_s \cdot W_s, \text{TOC}_s = C_s \cdot W_s \quad (1)$$

式中: C_s 为样品中碳的含量; TOC_s 为样品中总有机碳量; W_s 为样品重量.

$$\text{生物降解率}(\%) = 100 \cdot [(\text{CO}_2)_s - (\text{CO}_2)_B] / \text{ThCO}_2 \quad (2)$$

式中: $(\text{CO}_2)_s$ 为样品二氧化碳量; $(\text{CO}_2)_B$ 为空白样矿化量; $[(\text{CO}_2)_s - \text{CO}_2]_B$ 为样品矿化量.

2 结果与讨论

2.1 PHBV 基质混合物在土壤介质中的生物降解

在土壤填埋降解测试中, 许多 PHBV 基质复合材料生物降解动力学行为和纯 PHBV 样品的生物降解性能做比照, 目的是研究复合材料中的添加剂和填充物在生物降解中的作用.

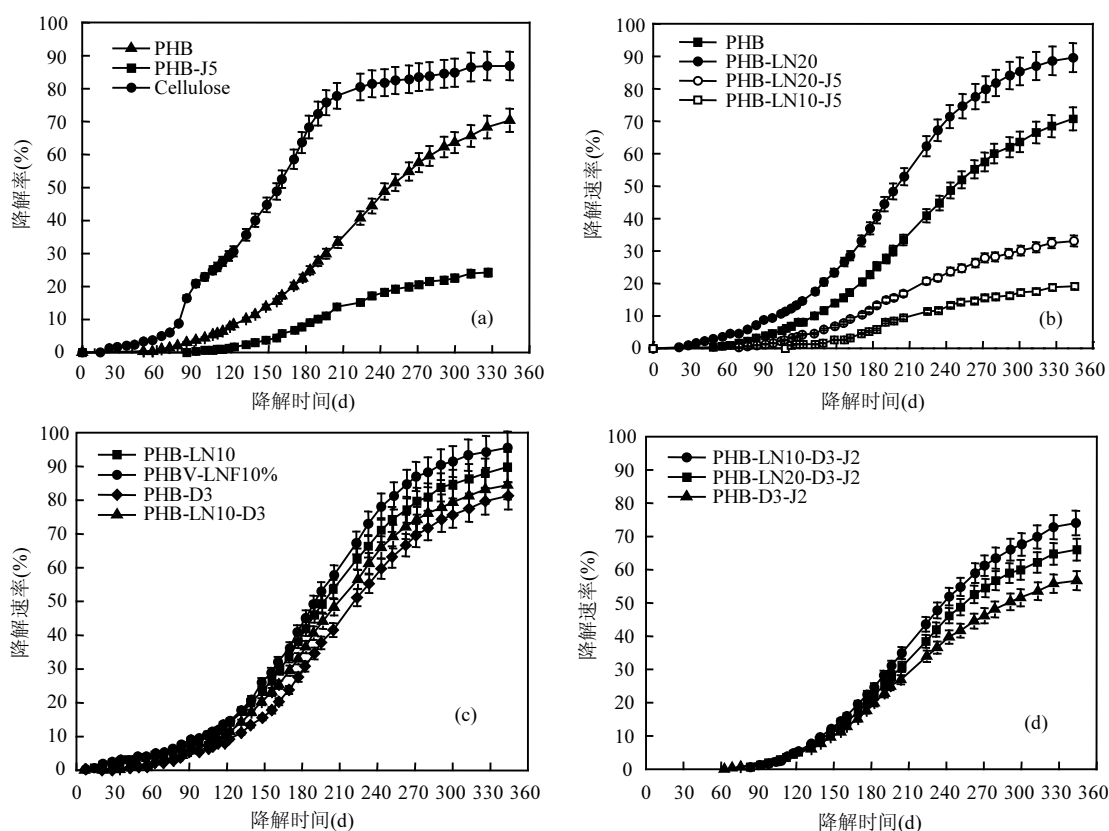


图 7 (a) PHBV/Lignin 复合材料矿化速率趋势图; (b) PHBV/Lignin/Joncryl 混合物矿化速率趋势; (c) PHBV/Inorganic/Organic 添加剂矿化速率趋势; (d) PHBV/Lignin/Joncryl/Dellite 混合物矿化速率

Fig.7 (a) Mineralization trend for PHBV/lignin composites; (b) PHBV/lignin/Joncryl blends; (c) PHBV/inorganic/organic filler composites; (d) PHBV/inorganic/organic filler/joncryl composites

在 12 个月的降解期中,受测样品和参比样(纤维素)的生物降解曲线如图 7.结果表明木质素添加剂可以有效的增加生物降解的速率,结果中以 PHBV-LN20 为例,此共聚物的矿化速率在受测期间达到 90%,然而纯 PHBV 样品在相同时间内未达到完全降解的 70% (图 7a),图 7c 为添加有机和无机添加剂(Dellite 72T)复合材料的比较效果.此外,在以 10%和 20%的份量添加了木质素的两种 PHBV 复合材料生物降解趋势较相近,说明这两种聚合物中的加注成分对生物降解没有明显的影响.另外,在其他添加了有机或者无机添加剂的复合材料中,只有添加了链增长剂的聚合物会显著降低生物降解的矿化速率,如图 7a,b,c.

生物降解行为是通过土壤酶的活性作用以及活性生物体生命活动的化学变质行为进行的.这个降解行为一般有两个步骤,一是聚合物通过生物反应降解腐化碎裂成比较低的分子量碎片,如氧化过程,光降解过程和水解过程^[15-17];二是由微生物参与反应促进的生物降解过程,这一矿化过程发生在聚合物碎片在微生物生长时的生物同化作用中^[18-19].

影响 PHBV 降解中最重要的因素有:1)微生物的微观规整性,如:被聚合物降解酶水解的结构单体排布阵型;2)结晶度,如:高结晶度的降解分裂程度;3)聚合物的分子量,因为低分子量的聚合物比起高分子量的聚合物通常降解速率要高一些;4)PHBV 聚合物的单体结构等^[20-22].同时在 PHBV 混合物的生物降解过程中,聚合物中复合负载的组成结构和增容性也扮演着非常重要的角色.在实验中,木质素的添加使 PHBV 聚合物更加顺利的进行水解降解反应^[23-24].

在含有增强熔融强度链增长剂 Joncryl ADR-4368 的 PHBV 聚合物中,无论其单独或同木质素一起添加在基质中都对聚合物的矿化作用产生抑制作用,是因为降解中 Joncryl 会产生环氧基官能团,此官能团会参与并且促进聚合物中一个有效的抗真菌以及抗细菌的行为活动^[25],从而降低微生物的活性,因此会使含有 Joncryl 的 PHBV 基复合材料的生物降解过程变的缓慢^[26-27].另一方面,研究结果表明可通过增链剂 Joncryl 添加后聚合物的化学结构的改变(如聚合物化学结构中的交联结构变化)来判定添加剂对生物降解过程的危害和抑制效应.在此实验中还可以得到一个重要结论,在土壤埋呼吸测试中,非有机成分 Dellite 72T 的添加会对 PHBV 混合物的生物降解过程有显著促进作用,是由于 Dellite 是一种经过季铵盐处理改良后的蒙脱石材料,它的添加可以使 PHBV/Dellite 复合材料在降解过程中有效释放出氮元素,从而在土壤微生物种群的共同作用下有效提高

土壤的肥力效应^[28-30],促进微生物活性,从而加速聚合物在土壤中降解和矿化作用过程^[31-32].

由于本实验所采用的是工业级别合成 PLA,其在常温常压土壤表面的降解一般需要 2 年时间,因此在半年时间内没有做 PLA 在土壤中的降解比对测试.

2.2 PHBV 基混合物在熟化堆肥中的生物降解

图 8 是 PHBV 基混合物在熟化堆肥中的矿化趋势.该实验中,选取部分添加剂作用于 PHBV 聚合物,与土壤埋实验中具有相同组分的材料测试结果进行比照分析,得出生物降解效率综合评估.

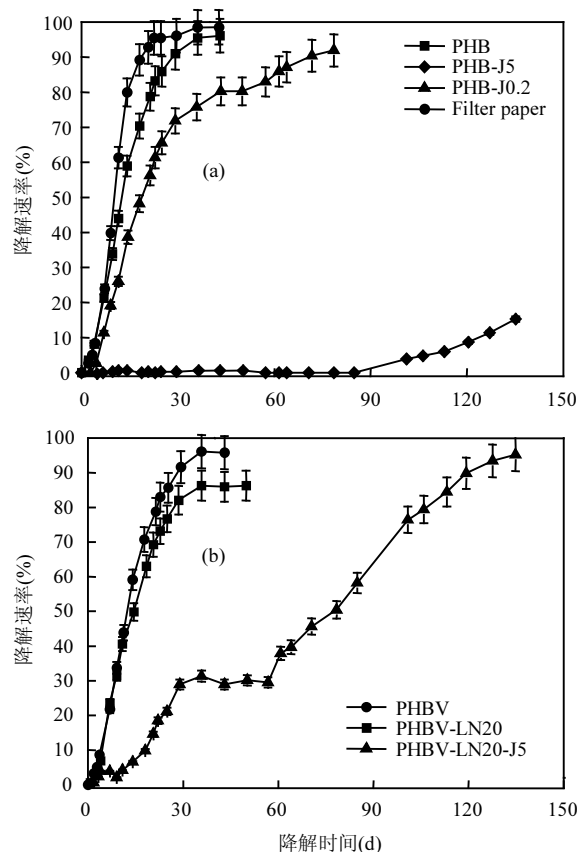


图8 (a)PHBV/Joncryl 混合物矿化作用趋势;(b)PHBV/Lignin 复合材料矿化作用趋势

Fig.8 (a)Mineralization trend for PHBV/joncryl blends; (b) PHBV/lignin composites

在 PHBV 基聚合物在矿化过程中的抑制作用在熟化堆肥介质中同样取决于 Joncryl 的添加,与上述土壤埋呼吸性测试结果类似,两者在添加剂作用下表现出同样的降解规律如图 8a.在图中看出 Joncryl 添加到 5%时,对聚合物降解的抑制作用非常显著.同时,聚合物中木质素的添加会有效缓和这种链增长剂添加所产生的负面抑制效应.恒温降解过程中,同时含有 Joncryl 和有机添加剂的 PHBV 混合物表现出多重步骤的高生物降解性(见图 2.2b).

2.3 PLA 基混合物在熟化堆肥中生物降解过程

不同比例的 Joncryl 的添加对 PLA 基混合物降解速率的影响如图 9a, 在图 9b 中, 木质素的添加对 PLA-Joncryl 聚合物降解抑制作用起到一定缓冲作用。

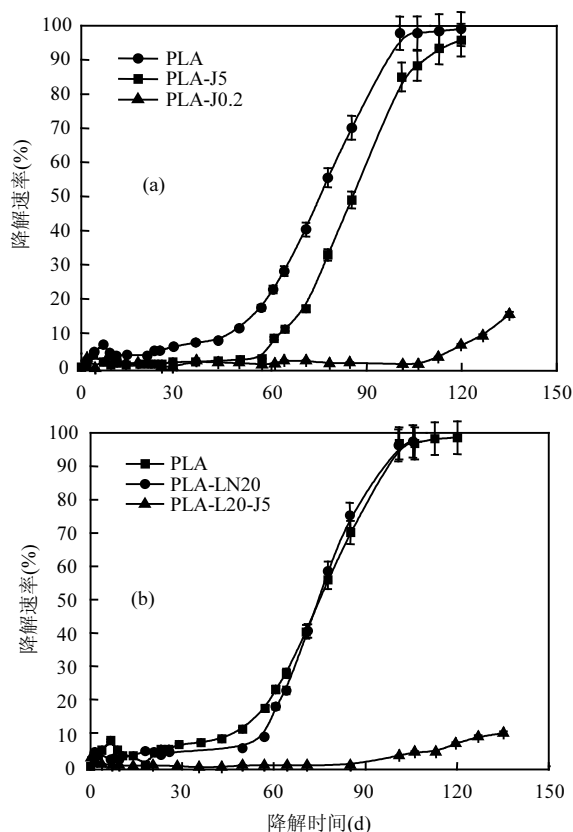


图9 (a) PLA/Joncryl 混合物的矿化作用趋势;(b) PLA/Lignin 复合材料矿化作用趋势

Fig.9 (a) Mineralization trend for PLA/joncryl blends;
(b) PLA/lignin composites

从图9(a)可以看到,对比 PLA 原始样品,以低百分比含量(0.2%)添加了 Joncryl 的 PLA 基混合物,添加剂对其生物降解过程有着轻微的抑制作用,从图中清晰可见其降解曲线都普遍低于 PLA 原料的降解曲线,而当添加的百分含量增加到 5%时,对聚合物降解特性产生了非常显著的抑制作用,这一点在上述对 PHBV 聚合物的生物降解中也有明显体现,而在趋势图中也可以看出 PLALN20J5 样品的降解趋势曲线图有类似效果,这说明有机添加剂的增加可对 Joncryl 带来的抑制影响有所缓解.因此得出结论,链增长剂在聚合物中添加所产生的抗菌活性会有效降低土壤微生物种群数量,因而有效降低了聚合物的生物降解性能^[33-35]。

而在对 PLA 水解降解的机理中,聚合物中对于水分子吸收可以使得聚合物化学机构中集合链中酯类

链键断裂.这个反应过程是由于被聚合物结构中位于末端羧基集基团自动催化作用发生,这符合聚合物断链的一阶反应动力过程,这一反应同时受到聚合物初始结晶度,样品聚合宽度和形状位置等因素综合影响,反应过程中真菌和细菌可以吸收同化乳酸聚合物的原始材料,以其表面区域作为其繁衍生长的介质^[36-38],因而聚乳酸类化合物以及低端分子量化合物的聚集形态对于聚合物塑料产品的降解进程的前端促进作用是至关重要的^[39-40]。

2.4 河水中生物降解呼吸性测试

在本组实验中选取了 PHBV 基混合物,低密度聚乙烯聚合物样品(Riblene FL30)和 PLA 聚合物作为受测对象在水介质中进行了测试分析,其生物降解特性被用来和参比样品(纤维素和醋酸钠)进行比对,研究各添加剂生物降解过程中产生的影响.图 10 中记录了 90d 内水体环境中生物降解趋势。

在恒温条件下,链增长剂 Joncryl 在较高份量添加时,对混合物降解速率产生了明显抑制作用(图 2.4a 和 2.4b).从而得出和上述介质实验相似的结论,即当以低浓度(0.2%)添加时,对 PHBV 聚合物生物降解速率抑制作用不明显(图 10a);当以高浓度(5%)聚合时,混合物即使在有机添加剂存在下却未改善链增长剂对混合物产生的抑制作用(图 10b);同时 PLA 在水介质中降解性能和普遍被认为不可降解低密度聚乙烯聚合物表现为极其相似的行为(图 10c)。

因此影响生物降解行为主要因素有:聚合物材料化学组成、分子量、组织结构中化学键、聚合物材料结晶度、材料表面的自然属性、生物降解介质的本身微生物群落和植物种类以及其他周围环境条件^[20].在对 PHBV 材料热降解过程机械性能研究中,证实聚合物中 β -消除位的随机断链过程是 PHBV 产品热降解主要物理过程,是由于降解过程中,聚合物开链反应主要发生在分子结构末端,伴随开链反应会生成大量丁烯酸基团,这个羧基自我增扩反应是自动加速的有机降解过程关键因素^[24,38,41-43],同时,PHBV 降解过程中产生的一种酸酐类产物是聚合物高温分解中的机理过程物,这解释了由于水解作用造成的 PHAs 降解过程中分子量的缩减^[44]。

因此得出结论,在三种介质中聚合物 PHBV 和 PLA 都可在有机物存在情况下快速生物降解,在水环境中 和 熟化堆肥过程中进行更快,由于操作实验不同,PLA 在常温常压下几乎不降解,但是在堆肥中表现了很高的降解速率,而不同添加剂的添加量可明显改变聚合物的热性能和机械强度,从而影响材料生物降解性能。

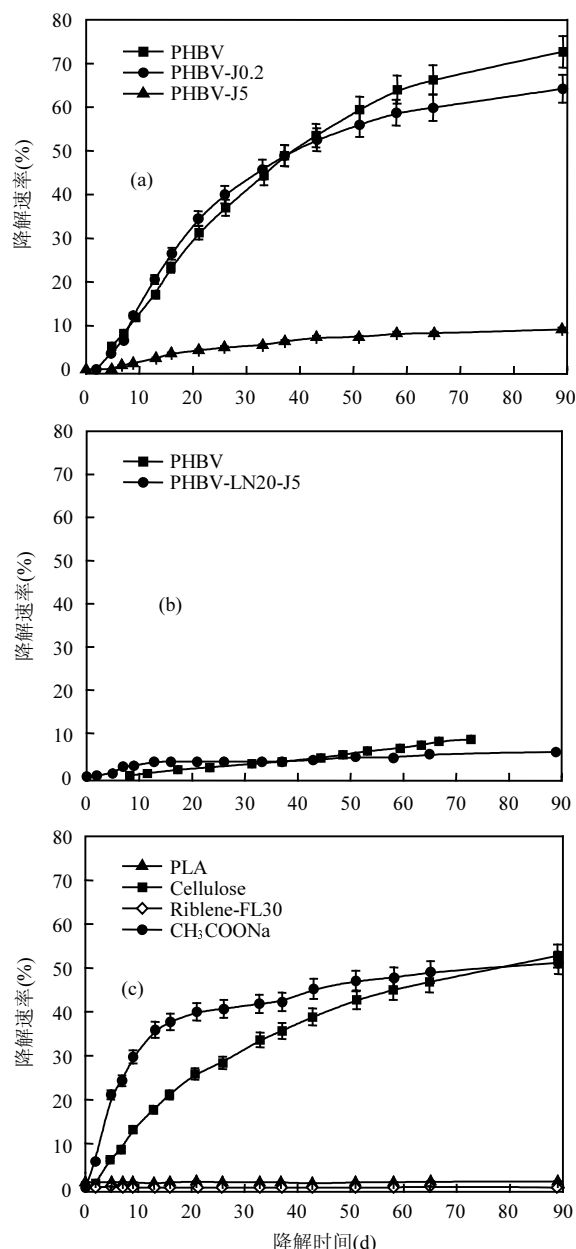


图 10 (a) PHBV/Joncryl 混合物的矿化速率趋势图;
(b) PHBV/Lignin/Joncryl 复合材料的矿化速率趋势图(c)空白样降解趋势

Fig.10 (a) Mineralization trend for PHBV/joncryl blends;
(b) PHBV/lignin/joncryl composite (c) references

3 结论

3.1 实验中木质素对混合物生物降解有促进作用,尤其在固相媒介中,相反,链增长剂的添加则产生抑制作用,不同添加剂的比例也对降解结果有着很大影响.当链增长剂 Joncryl 以高浓度百分比(5%)添加在混合物中时,会对所有介质中实验样品-PHBV 以及 PLA 基混合物产生显著抑制作用;同时,Joncryl 以少量浓度(0.2%)添加时,对所测样品的生物降解行为产生的干扰较小.

3.2 在熟化堆肥实验中,PLA 及其混合物和复合材料比起同时期测量的 PHBV 基混合物有着较低的生物降解速率.而有机木质素单独在聚合物中添加或者和链增长剂 Joncryl 以及非有机添加剂(Dellite 72T)共同添加在聚合物中,都能进一步的促进 PLA 聚合物中各组分的相容性和连接性,这一点集中体现为含有 PLA/LN20/J5 组分的混合物在高温加热混合过程中的坚韧度和强度比原材料要高出许多.

3.3 PLA/Joncryl 混合物的在熟化堆肥和河水中的降解效率说明链增长剂可以促进聚合物中链的交联反应,以及环氧基基团和羧基基团-OH 的氧化反应,使 PLA 聚合物末端加盖为羟基官能团,使得水解反应顺利进行.

3.4 链增长剂在聚合物中的添加所产生的抗菌活性会有效降低土壤微生物种群数量,从而降低聚合物生物降解性能.

参考文献:

- [1] 高年发,杨磊,魏呐,等.部分水解聚丙烯酰胺生物降解的初步研究[J]. 天津科技大学学报, 2006,21(4):41-43.
- [2] Orhan Y, Buyukgungor H. Enhancement of biodegradability of disposable polyethylene in controlled biological soil [J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2000,45(1):49-55.
- [3] Eubeler J P, Bernhard M., Knepper T.P. Environmental biodegradation of synthetic polymers II. Biodegradation of different polymer groups [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2010,29(1):84-100.
- [4] Shah A A, Hasan F, Hameed A, Ahmed S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review [J]. Biotechnology Advances, 2008, 26(3):246-265.
- [5] 李明志,刘新全,汤志胜,等.聚合物降解产物伤害与糖甙键特异酶破胶技术 [J]. 油田化学, 2002,19(1):89-96.
- [6] 张敏,黄继涛,崔春娜,等. PBS/PHB 聚酯材料的生物降解性 [J]. 高分子材料科学与工程, 2010,(7):43-46.
- [7] 覃赵军,彭立新,竺利波,等.碳源浓度影响微生物 PHB 合成代谢的细胞拉曼光谱分析 [J]. 中国激光, 2015,(3):332-340.
- [8] 覃赵军,陶站华,廖威,等.氮源影响 PHB 合成代谢的拉曼光谱分析 [J]. 光学学报, 2016,(4):225-233.
- [9] Możejko-Ciesielska J, Kiewisz R. Bacterial polyhydroxyalkanoates: Still fabulous? [J]. Microbiological Research, 2016,192:271-282.
- [10] Reddy, C S K, Ghai R, Rashmi, Kalia V C. Polyhydroxyalkanoates: an overview [J]. Bioresource Technology, 2003,87(2):137-146.
- [11] Matsusaki, H, Abe H., Doi Y. Biosynthesis and properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyalkanoates) by recombinant strains of Pseudomonas sp. 61-3 [J]. Biomacromolecules, 2000,1(1): 17-22.
- [12] Tufail S, Munir S, Jamil N. Variation analysis of bacterial polyhydroxyalkanoates production using saturated and unsaturated hydrocarbons [J]. Brazilian Journal of Microbiology, 2017,48(4):629-636.
- [13] 骆克峻. 聚合物降解菌的筛选评价及在油田污水生化处理中的应用 [D]. 应用化学, 中国海洋大学, 2008.
- [14] Chiellini E, Corti A, Swift G. Biodegradation of thermally-oxidized,

- fragmented low-density polyethylenes [J]. *Polym. Degrad. Stab.*, 2003,81:341-351.
- [15] 肖艳松,肖艳松,罗井清,等.生物降解地膜在湘南烟区烤烟上的应用效果及降解特性研究 [J]. *作物研究*, 2017,(6):681-684.
- [16] 王 琼,周金娥,代健康,等.生物降解地膜应用与地膜残留污染防控探究 [J]. *农业与技术*, 2017,(18):4.
- [17] 王进先.高强度可降解地膜应用前景分析 [J]. *新疆农业科技*, 2010, (1):56.
- [18] Kovalainen M, Kamakura R, Riikonen, Finnilä M, Nissinen T, Rantanen J, Niemelä M, Perämäki P, Mäkinen M, Herzig K H, Lehto V P. Biodegradation of inorganic drug delivery systems in subcutaneous conditions [J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2018,122:113-125.
- [19] Chen M, Qin X, Zeng G. Biodegradation of Carbon Nanotubes, Graphene, and Their Derivatives[J]. *Trends in Biotechnology*, 2017, 35(9):836-846.
- [20] Chiellini E, Corti A. A simple method suitable to test the ultimate biodegradability of environmentally degradable polymers [J]. *Macromolecular Symposia*, 2003,197(1):381-396.
- [21] Wang X J, Chen Z F, Chen X Y, Pan J Y, Xu K T. Miscibility, crystallization kinetics, and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) (P3/4HB) blends[R]. 2009(06).DOI 10.1002/app.31215.
- [22] Avella M, Pace ED, Immirzi B, Impallomeni G, Malinconico M. Addition of glycerol plasticizer to seaweeds derived alginates: Influence of microstructure on chemical-physical properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007,69(3):503-511.
- [23] Sarasua J R, L. A. A, Balerdi P, Maiza I. Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends [J]. *Polymer Science & Engineering*, 2005,45(5):745-753.
- [24] G M, L. I J, F.d A, Biotechnologically Produced Biodegradable Polyesters. Inside- Handbook of Biodegradable Polymers: Synthesis, Characterization and Applications, First Edition [M]. Edited by Andreas Lendlein, Adam Sisson, 2011. Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [25] Alexandrino D A M, Ribeiro Inês, Pinto Luís M, Cambra R, Oliveira R S, Pereira F, Carvalho M F. Biodegradation of mono-, di- and trifluoroacetate by microbial cultures with different origins [J]. *New Biotechnology*, 2017.
- [26] Guezennec A G, Michel C, Bru K, Touze S, Desroche N, Mnif I, Motelica-Heino M. Transfer and degradation of polyacrylamide-based flocculants in hydrosystems: a review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015,22(9):6390-6406.
- [27] Yong R P, Zheng Z h, Bao M T, et al. Treatment of partially hydrolyzed polyacrylamide wastewater by combined Fenton oxidation and anaerobic biological processes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273:1-6.
- [28] Kamiya M, Asakawa S, Kimura M. Molecular analysis of fungal communities of biodegradable plastics in two Japanese soils [J]. *Soil Science & Plant Nutrition*, 2007,53(5):568-574.
- [29] Ou W, Qiu H, Chen Z, et al. Biodegradable block poly(ester-urethane)s based on poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) copolymers [J]. *Biomaterials*, 2011,32(12):3178-3188.
- [30] Madhavan N K, Nair N R, John R P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research [J]. *Bioresource Technology*, 2010,101(22):8493-8501.
- [31] Laudicina V A, Dennis P G, Palazzolo E, et al. Key Biochemical Attributes to Assess Soil Ecosystem Sustainability, in *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development* [M]. A. Malik and E. Grohmann, Editors. 2012, Springer Netherlands. 193-227.
- [32] Ariffin H, Nishida H, Shirai Y, et al. Anhydride production as an additional mechanism of poly(3-hydroxybutyrate) pyrolysi [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009,111:323-328.
- [33] Masciandaro G, Macci C, Doni S, et al. Role of Humo-Enzyme Complexes in Restoring of Soil Ecosystems, in *Soil Enzymology in the Recycling of Organic Wastes and Environmental Restoration* [M]. C. Trasar-Cepeda, et al., Editors. 2012, Springer Berlin Heidelberg. 21-35.
- [34] Motoo K, Noguchi M T, Yuka S Y, et al. Degradation of biodegradable plastic mulch films in soil environment by phylloplane fungi isolated from gramineous plants [C]. *AMB Express*, 2012,2(1):40.
- [35] Doni S, Macci C, Peruzzi E, et al. In situ phytoremediation of a soil historically contaminated by metals, hydrocarbons and polychlorobiphenyls [J]. *J Environ Monit*, 2012,14(5):1383-90.
- [36] Wenzel W. Rhizosphere processes and management in plant-assisted bioremediation (phytoremediation) of soils [J]. *Plant and Soil*, 2009, 321(1/2):385-408.
- [37] Zheng Y, Yanful E K, Bassi A S. A Review of Plastic Waste Biodegradation [J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2005,25(4):243-250.
- [38] Mousavioun P, G. A G, Doherty W O S. Environmental degradation of lignin/poly(hydroxybutyrate) blends [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2012,97:1114-1122.
- [39] Lee H S, Jung H C, Han M S, et al. Compatibility studies of blends of a thermotropic liquid crystalline polymer and flexible chain polymers by application of Flory's lattice theory [J]. *Polymer*, 2001,42(5):2177-2184.
- [40] Jandas P M S, Nayak S. Renewable Resource-Based Biocomposites of Various Surface Treated Banana Fiber and Poly Lactic Acid: Characterization and Biodegradability [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012,20(2):583-595.
- [41] Petinakis E, Liu X, Yu L, et al. Biodegradation and thermal decomposition of poly(lactic acid)-based materials reinforced by hydrophilic fillers [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010,95(9): 1704-1707.
- [42] Shibata M, Kaneko K, Hirayama K. Biodegradable supramolecular composites of poly(ϵ -caprolactone) and low-molecular-weight organic gelators [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012,124(5):4165-4173.
- [43] Hakkarainen M, Karlsson S, Albertsson A C. Rapid (bio)degradation of polylactide by mixed culture of compost microorganisms—low molecular weight products and matrix changes [J]. *Polymer*, 2000, 41(7):2331-2338.
- [44] Consonni S, Giugliano M, Massarutto A, et al. Material and energy recovery in integrated waste management systems: Project overview and main results [J]. *Waste Management*, 2011,31(9/10):2057-2065.

作者简介: 陈海燕(1981-),女,甘肃兰州人,博士,研究方向为水环境科学与工程.发表论文 10 篇。