

PBAT/PLA/CaCO₃塑料在不同介质中的降解

周浩东¹, 李金娟^{1, 2}, 沈振兴¹

(1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵州 贵阳 550000)

摘要: 为研究 PBAT/PLA/CaCO₃ 可降解塑料在自然环境中埋于土壤、活性污泥以及土壤与活性污泥混合介质中的降解行为, 通过测量塑料降解前后微观形貌、化学结构、热性能以及表面元素变化进行分析。结果表明, 在相同时间内, 土壤与活性污泥 2: 2 介质中塑料的生物降解速率最快; 土壤与活性污泥中的微生物能够协同降解塑料, 且降解过程是大分子链水解为小分子链的过程, 未产生新的分子结构; 塑料中 PBAT 单元生物降解速率显著高于 PLA 单元; PLA 会在 PBAT 结晶度低于 0.5 后迅速降解; PBAT/PLA/CaCO₃ 可降解塑料在活性污泥和混合介质中可更快的完成降解。

关键词: 可降解塑料; 活性污泥; 土壤; 微生物

中图分类号: TQ320

文献标识码: A

文章编号: 1006-7973 (2023) 01-0053-03

引言

传统塑料引起的“白色污染”和微塑料污染问题已成为当前亟待解决的环境问题。因此, 可降解塑料聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯 (PBAT) 和聚乳酸 (PLA) 进入了人们的视野, 并广泛应用和生产, 同时两者还通过共混以改善彼此性能。司鹏等研究研究表明 PLA/PBAT 薄膜的降解本质上是酯键的水解^[1]。微生物分泌的酶可以催化聚合物分子链水解断裂, 而土壤和活性污泥中含有丰富的微生物群落, 因此, 文中以 PBAT/PLA/CaCO₃ 可降解塑料为研究对象, 研究其埋在土壤、活性污泥以及土壤与活性污泥介质中的降解特性。

一、实验部分

1. 实验材料

PBAT/PLA/CaCO₃ 可降解塑料, 购自河北省保定市雄县立亚包装材料有限公司; 活性污泥取自贵阳市花溪区小河污水处理厂; 土壤取自花溪区周边的菜地表层土壤。

2. 实验设置

(1) 样品处理

将 PBAT/PLA/CaCO₃ 可降解塑料裁剪成 5cm×5cm 的正方形形状样品; 土壤置于楼顶风干, 去除碎石, 树枝等杂质后, 捣碎, 过筛备用; 取回的活性污泥捣碎, 过筛备用。

(2) 实验设置

将土壤与活性污泥按 1: 3、2: 2、3: 1 的体积比混合, 并设置土壤和活性污泥对照组, 置于 35×20×22cm 的透明玻璃缸内, 将其放在室外露天环境中观察降解情况。土壤: 活性污泥 1: 3 记为土泥 13, 土壤: 活性污泥 2: 2 记为土泥 22, 土壤: 活性污泥 3: 1 记为土泥 31。

自 2021 年 10 月 26 日开始到 2022 年 8 月 26 日, 间隔 8 周取样测试表征。

(3) 测试与表征

SEM-EDS 分析: JSM-7001F 电子扫描电镜/能谱仪, 日本 JEOL 公司生产。通过 SEM 观察不同介质中样品表面的微观形貌, 并使用 EDS 采集表面元素百分比含量。

FTIR 分析: TENSOR 27 傅里叶变换红外光谱, 德国 Bruker 公司生产。采用全反射模式进行测试分析, 测定参数: 分辨率为 4cm⁻¹, 扫描次数 32, 采集范围 400~4,000cm⁻¹。

DSC 分析: AQ20 差示扫描量热仪, 美国 TA 公司生产。称取 3-5mg 塑料样品于铝坩埚中, 在 50mL/min 的氮气流速下以 20℃/min 的升温速率从室温升到 200℃, 等温 3min 以消除热历史, 之后以 20℃/min 的降温速率到 20℃, 等温 3min, 然后再 20℃/min 的升温速率到 200℃, 以第二次升温曲线分析塑料降解前后熔融焓和结晶度 X_c 的变化。聚合物结晶度根据计算公式为:

$$X_c = \Delta H_m / (\Delta H_{100\%}) \times 100\%;$$

ΔH_m 是通过 DSC 升温曲线计算得到的熔融焓, $\Delta H_{100\%}$ 是聚合物 100% 结晶时的熔融焓, PBAT 和 PLA 的 $\Delta H_{100\%}$ 分别是 114J/g 和 93.6J/g^[2]。

二、结果与讨论

1. 宏观变化

塑料降解前后宏观变化如图 1 所示。在第 32 周, 在土泥 22 介质中的样品完全降解。在第 40 周, 活性污泥和土泥 13 介质中样品也完全降解, 土泥 13 和土壤中塑料完整性缺失。由此可见, 塑料在介质中降解速率由大到小依次是土泥 22、活性污泥、土泥 13、土泥 31、土壤。土壤中塑料的降解速率远低于活性污泥和土壤与活性污泥介质中塑料的降解速率, 且土泥 22 介质中塑料降解速率最高, 这是由于活性污泥中含有丰富的微生物群落、数量, 以及具有更强的微生物活性, 其分泌的酶能够有效促进聚酯的生物降解, 且活性污泥和土壤中的微生物能够协同降解塑料。

收稿日期: 2022-08-19

作者简介: 周浩东 (1996-), 男, 贵州大学 资源与环境工程学院, 硕士生, 研究方向为塑料降解。

通讯作者: 李金娟, 贵州大学资源与环境工程学院。

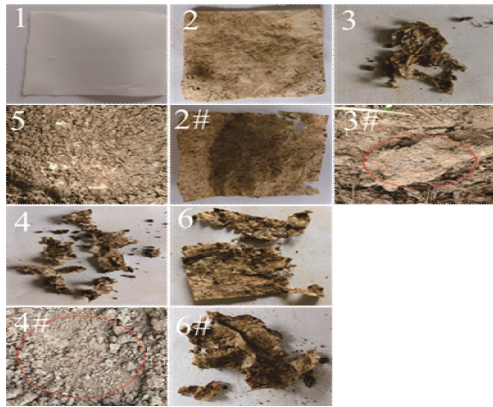


图 1 1-原始样品; 2 和 2#、3 和 3#、4 和 4#、6 和 6#是样品在土壤、活性污泥、土泥 13 和土泥 31 基质降解 32、40 周后残留; 5 是样品在土泥 22 中降解 32 周后残留

2. 微观形貌分析

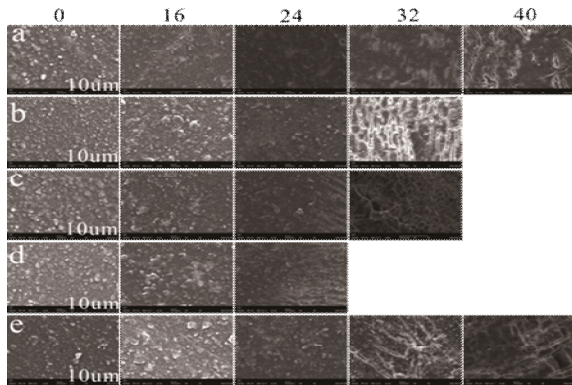


图 2 a、b、c、d、e 表示塑料在土壤、活性污泥、土泥 13、土泥 22、土泥 31 中降解 16、24、32、40 周后微观形貌变化

塑料降解前后微观形貌变化如图 2 所示。在第 24 周, 塑料表面均出现了裂纹和明显的取向结构, 且随着老化时间延长, 这种变化更加明显。这说明塑料在介质中的降解, 是因聚合物无定形区的分子链优先发生水解断裂和分解, 而这种取向结构由于排列紧密的结晶部分得以保留^[3]。在降解 32、40 周后, 土泥 22、活性污泥和土泥 13 介质中塑料相继完全降解, 土壤与土泥 31 介质中塑料表面则是裂纹加深以及侵蚀区域的进一步扩大, 并未出现其它的变化。

3. 化学结构

塑料降解前后红外谱图如图 3 所示。比较不同介质中塑料的红外光谱特征峰和峰强变化, 发现塑料在介质中的峰强变化是相似的, 且未出现新的特征吸收峰, 表明样品降解只是大分子链水解为小分子链的过程。红外谱图中 $2,917\text{cm}^{-1}$ 和 $2,956\text{cm}^{-1}$ 表示 C-H 对称与不对称伸缩振动峰、 $1,268\text{cm}^{-1}$ 和 $1,102\text{cm}^{-1}$ 表示脂肪族和芳香族 C-O-C 键吸收峰以及 873cm^{-1} 处-O-CH-CH₃ 脂的吸收峰峰强随降解时间延长明显减弱, 说明样品在降解过程中受到水分子的侵蚀和微生物酶的作用发生水解, 导致分子链断裂而引起峰强降低。同时, $1,710\text{cm}^{-1}$ 处脂键上的羰基 C=O 的吸收峰峰强显著下降, 而 $1,759\text{cm}^{-1}$ 处游离 C=O 吸收峰相对比例增加,

说明聚合物分子链上的脂键被介质中微生物分泌的酯酶催化断裂^[4]。

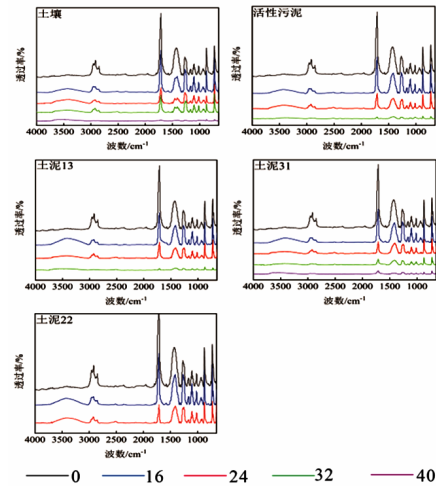


图 3 塑料在不同介质中降解 16、24、32、40 周后红外谱图

4. 热性能分析

从 DSC 熔融曲线图 4 和表 1 中数据可知, 不同介质中塑料的 PBAT 单元熔融温度 T_m 均有所增加, 但随降解时间延长逐渐下降。PBAT 无定形区疏松的结构会使 BA 单元优先被侵蚀和裂解, 导致 BA 取代 BT 苯环上的芳族基团形成更加完善的晶体结构, 这反映为 T_m 的升高。之后, T_m 下降是因无定形区完全降解, 水解和生物降解继续进行, 导致结晶区的分子链水解断裂, 晶体结构无序, 这反映为 T_m 下降。冷结晶温度 T_{cc} 在降解 0-16 周之间, 不同介质中样品表现出一致的下降, 是因降解初始 PBAT 的结晶区发生了降解; 降解持续进行时, T_{cc} 整体向高温方向发生偏移, 是因其结晶能力在降解过程中得到了促进^[5]。塑料的 PLA 单元经降解后的 T_m 向高温方向偏移, 是由于降解导致 PLA 分子链迁移率增加, 形成了更加完善的晶体结构^[6]。

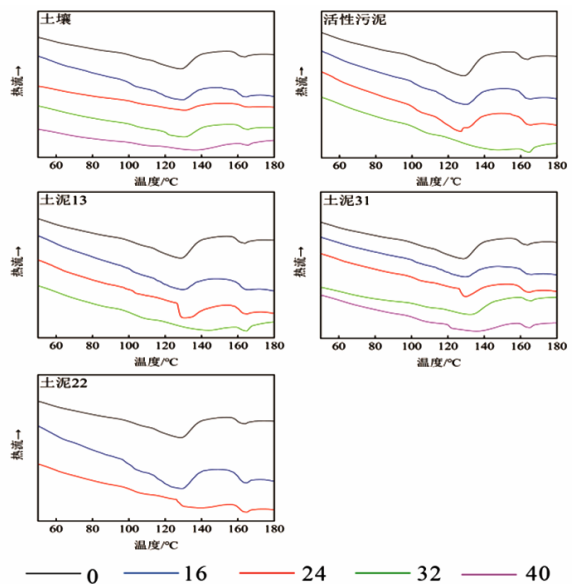


图 4 塑料在不同介质中降解 16、24、32、40 周后熔融曲线变化

表 1 不同介质中塑料降解前后热性能变化

降解时间/周	Tm1/℃	Tm2/℃	Xc1/%	Xc2/%	Tcc/℃
原样	128.6	163.5	4	0.49	88.7
土壤-16	128.4	163.1	3.71	0.569	87.5
土壤-24	130.0	165.2	1.84	0.20	85.8
土壤-32	128.2	164.5	2.90	0.33	87.8
土壤-40	131.7	165.3	2.06	0.22	89.2
活性污泥-16	128.7	163.2	3.36	0.47	86.1
活性污泥-24	127.0	163.8	3.71	0.43	85.9
活性污泥-32	108.8	164.8	0.39	0.34	89.0
土泥 13-16	128.4	163.9	2.94	0.43	86.1
土泥 13-24	129.3	163.3	1.23	0.47	89.7
土泥 13-32	109.0	164.9	0.53	0.39	88.8
土泥 22-16	128.2	163.5	4.91	0.76	87.5
土泥 22-24	130.2	163.5	0.40	0.50	88.6
土泥 31-16	128.8	163.4	2.77	0.36	86.9
土泥 31-24	129.3	163.5	2.07	0.48	87.6
土泥 31-32	122.6	165.1	0.97	0.33	88.5
土泥 31-40	109.2	164.7	0.54	0.20	89.1

注: Tm1、Xc1-PBAT; Tm2、Xc2-PLA

比较不同介质中塑料 PBAT 单元和 PLA 单元的结晶度 Xc 变化发现, 样品未完全降解之前, 土壤、活性污泥、土泥 13、土泥 22、土泥 31 介质中 PBAT 的结晶度分别下降 1.94%、3.61%、3.47%、3.6%、3.46%; PLA 分别下降 0.27%、0.15%、0.1%、-0.01%、0.29%, 说明 PBAT 的降解速度较 PLA 更快。另外, PBAT 的 Xc 在 0.5 以上时, PLA 的 Xc 下降较缓慢, 但当 PBAT 的结晶度降低到 0.5 以下时, PLA 开始迅速水解和生物降解至完全降解。PLA 这种变化一方面是由于 PBAT 的存在可能会诱导 PLA 形成新的晶体结构, 引起结晶度增加; 同时还会减缓 PLA 在无定形区的降解速度, 因此当 PBAT 浓度降低, 对 PLA 降解的抑制作用随之降低; 另一方面则是介质环境提供了 PLA 快速降解的环境条件和特种微生物群落, 促进了其生物降解过程。

5. 元素分析

样品表面化学成分的变化是降解水平的直接再现。从图 5 可知, 降解初始样品氧含量为 18.5%, 经过不同时间降解, 样品尚未完全降解之前, 土壤、活性污泥、土泥 13、土泥 22、土泥 31 介质中样品的碳元素由于钙元素存在呈现不规则的变化, 而氧元素含量分别增加 8.61%、17.97%、14.61%、8.77%、14.35%; Ca 元素含量分别下降 39.4%、24.48%、27.96%、16.9%、34.34%。降解残留样品的氧元素含量增加是因聚合物分子链水解导致羧基数增加, 进而导致氧含量增加; Ca 元素含量下降是由因样品发生水解和生物降解后, 碳酸钙从聚合物基质中释放并脱离。这也说明样品在基质中确实发生了降解, 且以生物降解为主。

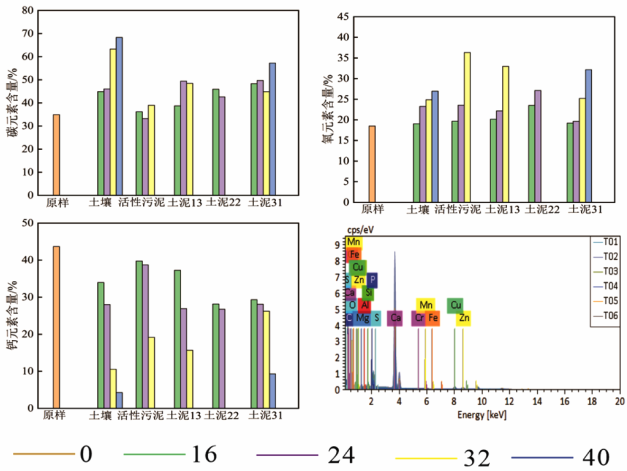


图 5 五种介质中样品降解 16、24、32、40 周后碳、氧、钙元素含量变化

三、结论

(1) PBAT/PLA/CaCO₃ 可降解塑料在土壤、活性污泥以及土壤与活性污泥混合介质中均能发生降解, 其中土泥 22 介质中塑料在 32 周后完全降解, 活性污泥和土泥 13 介质中塑料在 40 周后完全降解, 其生物降解速率与土壤与活性污泥的比例有关。此外, 土壤和活性污泥中的微生物对塑料的降解能够起协同作用, 提高塑料的降解速率。

(2) 在整个降解过程中, 塑料的 PBAT 单元降解速率快于 PLA 单元, 但当 PBAT 的结晶度低于 0.5 时, 对 PLA 降解速率的抑制作用会迅速降低, 之后 PLA 开始迅速发生水解和生物降解至完全降解。

参考文献

[1] 司鹏, 郝妮媛, 刘阳等. PLA/PBAT 薄膜的制备及其降解性能研究[J]. 塑料科技, 2015, 43 (10): 68-72.

[2] 范少华, PBAT/PLA 可降解地膜老化性能研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2020.

[3] 管彤晖, 付烨, 翁云宣. PBAT 全生物降解地膜在土壤试验中的降解行为研究[J]. 中国塑料, 2022, (1): 67-72.

[4] Kijchavengkul T, Auras R, Rubino M, et al. Atmospheric and soil degradation of aliphatic aromatic polyester films[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95 (2): 99-107.

[5] 张敏, 孟庆阳, 刁晓倩等. PLA/PBAT 共混物的降解性能研究[J]. 中国塑料, 2016, (8): 79-86.

[6] Lv S, Zhang Y, Gu J, et al. Soil burial-induced chemical and thermal changes in starch/poly (lactic acid) composites[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 113: 338-344.