

降解塑料 PE 膜、发泡 PS 餐盒评价方法的研究

国家塑料制品质量监督检验中心

BMG, 翁云宣

1 实验材料

1.1 试样：降解 PE 薄膜、发泡 PS 餐盒。

降解 PE 膜：采用不同样品，分别记为 B、D、F、H、I。

降解发泡 PS 片：采用不同样品，分别记为 A、C、E、G。

样品 A、B、C、D、E、F、G 的淀粉含量在 10~30% 之间，H (含土豆淀粉 50%)、I (含玉米淀粉 50%)。

1.2 试验用菌

(1) 真菌：黑曲霉 AS 3.3928 绳状青霉 AS 3.3875、木霉 AS 3.4004、球毛壳 AS 3.4254、拟青霉 AS 3.4253。

真菌培养液：

H ₂ O	1000ml
NaNO ₃	2g
KH ₂ PO ₄	0.7g
K ₂ HPO ₄	0.3g
KCl	0.5g
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.5g
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.01g

用 0.01M/l 的 NaOH 溶液把 pH 调节至 6.0 ~ 6.5

将 0.1 g/l 的 N-甲基氨基乙磺酸加入到碱性矿物盐溶液中，在高压消毒锅中 120 消毒 20min。

真菌非全养分琼脂培养基：

将 20g 琼脂加入到 1000ml 的矿物盐溶液中，然后在高压消毒锅中 120 下消毒 20min。

(2) 细菌：绿脓杆菌 AS 1.1129、AS 1.50。

细菌培养基：

H ₂ O	1000ml
KH ₂ PO ₄	0.7g
K ₂ HPO ₄	0.7g
NH ₄ NO ₃	1g
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.7g
NaCl	0.005g
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.002g
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.002g
MnSO ₄ · 7H ₂ O	0.001g

用 0.01M/l 的 NaOH 溶液将 pH 调节至约 7.0。

琼脂 20g

在高压消毒锅中 120 下消毒 20min，冷却至约 50 。

消毒的磷酸盐缓冲液：

600ml	KH ₂ PO ₄ (9.1 g/l H ₂ O)
400ml	K ₂ HPO ₄ (11.9 g/l H ₂ O)

用 0.01M/l 的 NaOH 溶液把 pH 调节至约 7.0。

2 仪器与设备

生物培养箱	上海 SXP 仪器公司
生物操作台	北京有机玻璃厂
INSTRON 拉力机	英国 INSTRON 公司
G P C	国家技术监督局标准物质中心

3 实验步骤

3.1 生物降解试验

1. 真菌试验

- (1) 将样品称量,用 75%酒精消毒,然后在干燥器中干燥 24h。
- (2) 将培养基平铺于培养皿中约 10mm,然后将试样平置于培养基上。
- (3) 对用于真菌效果的样品(记为 i 组),将真菌混合孢子悬浮液均匀滴在培养基上和试样上;对用于对比试验的样品(记为 s 组),用 1% HgCl_2 溶液均匀地滴在培养基上和试样上。
- (4) 盖上盖,在生物培养箱 29℃、85~90%湿度下培养 28 d。
- (5) 28 d 后取出,用 75%的酒精消毒,然后用 85℃的蒸馏水清洗后在干燥器中干燥直至恒重,称量,记录此时各样品的质量。
- (6) 计算质量损失率。

2. 细菌试验

- (1) 将样品称量,用 75%酒精消毒,然后在干燥器中干燥 24h。
- (2) 将菌液与约冷却到 45℃左右的培养基混合,然后平铺于培养皿中厚约 6mm。
- (3) 对用于细菌效果试验的试样(i 组),将其平置于培养皿中带菌的培养基上,然后再将含菌混合培养基平铺于试样上;对用于对比试验的样品(s 组),用 1% HgCl_2 溶液均匀地滴在培养基上和试样上,然后再铺上培养基,再在培养基上均匀地滴上 1% HgCl_2 溶液。
- (4) 盖上盖,在生物培养箱 29℃、85~90%湿度下培养 28 d。
- (5) 28 d 后取出,用 75%的酒精消毒,然后用 85℃的蒸馏水清洗后在干燥器中干燥直至恒重,称量,记录此时各样品的质量。
- (6) 计算质量损失率。

4 评价方法

4.1 试样力学性能变化

用来评价降解对样品力学性能变化,主要采用拉伸强度保留率和断裂伸长率保留率,计算式如下:拉伸强度保留率=(降解后样品的拉伸强度/降解前样品的拉伸强度) $\times 100\%$;断裂伸长保留率=(降解后样品断裂伸长率/降解前样品的断裂伸长率) $\times 100\%$,降解后样品的拉伸强度保留率和断裂伸长率保留率越低,说明样品经降解后性能劣化的程度越大,即降解性能越好。

在进行发泡 PS 餐盒的拉伸试验时,由于发泡 PS 片在拉力机夹头处夹紧时容易碎裂,因此在夹头内表面与试样之间垫上两层 PS 片,并且保持光照前后的样品在同样条件下进行实验,这样最后实验得到的断裂伸长保留率特别是拉伸强度保留率可以用来说明光照前后样品性能变化。

4.2 质量损失率

质量损失率是评价样品生物降解性能的重要指标之一,它等于试样生物降解试验后平均质量损失除以原始试样的平均质量的百分率减去对比组(S、0)生物降解试验后平均质量损失除以原始平均质量的百分率。样品降解后质量损失越多,说明试样的生物降解性越好。

4.3 分子量变化

测定降解前后样品的重均分子量和数均分子量及分散系数变化是降解程度的直接评价指标。试验后样品分子量变得越小,说明样品降解程度越大。因此,分子量降得越多的样品其降解性能就越好。

4.4 微生物生长程度评价

将样品置于无有效碳的固体琼脂培养基中，然后接种微生物，培养一定时间后，观察微生物在作为碳源的塑料试样上的生长情况。试验中微生物生长在4级以下时，如果塑料制品的生物降解性好，则微生物生长越旺盛，但如果微生物生长程度4级以上后，微生物基本上已覆盖试样，所以用人眼无法区别其生长程度试样的降解性能只能通过质量损失或分子量变化来判断。

2. 实验结果与讨论

2.1 光降解后拉伸断裂伸长率和拉伸强度变化

降解PE膜、发泡PS餐盒经光降解后，物理性能发生了明显变化，在这里我们用光降解前后样品的拉伸断裂伸长率保留率和拉伸强度来表示，实验的结果见表1和表2。从表1明显可看出，对不同配方的PE膜、发泡PS餐盒（或片）以及同一样品不同方向的样品，其断裂伸长率保留率明显不同，横向较纵向保留率更低，但值明显变小。光降解前后的材料拉伸断裂伸长率保留率变化大小可以用来判断其光降解性能的优劣。

表1 拉伸断裂伸长率变化

样品	样品形态	%		
		光照前拉伸断裂伸长率 /%	光照后拉伸断裂伸长率 /%	断裂伸长率保留率 /%
A	发泡PS片	2.6	1.5	57.6
C	发泡PS片	3.4	1.3	38.2
B (纵向)	PE薄膜	150	125	83.3
(横向)		220	56.4	25.6
D (纵向)	PE薄膜	425	50	11.8
(横向)		650	25	3.8

表2可知，光照前后各样品的拉伸强度明显不同，拉伸强度保留率越小，说明拉伸强度变化越大，即光对材料的老化作用越大。所以可用光降解前后材料拉伸强度保留率变化大小来判断光降解性能的优劣。

表2 拉伸强度变化

样品	样品形态	%		
		光照前拉伸强度 /kPa	光照后拉伸强度 /kPa	拉伸强度保留率%
A	发泡PS片	452	223	49.3
C	发泡PS片	255	82	32.0
B (纵向)	PE薄膜	8.3	7.5	90.0
(横向)		5.5	4.4	80.0
D (纵向)	PE薄膜	11.2	7.1	63.3
(横向)		7.6	5.3	69.7

2.2 光降解过程对生物降解的影响

光降解前后微生物生长情况及其质量损失率数据见表3。从实验数据中可看出塑料经光降解后各种样品的生物降解性能均明显提高，但这与一些文献介绍相同。其原因是由于经光照后，在膜与餐盒的表面产生了含氧基团，如羰基等，使生物攻击塑料表面的点增多，使质量损失率增大。

表3 光照对真菌生长程度的影响

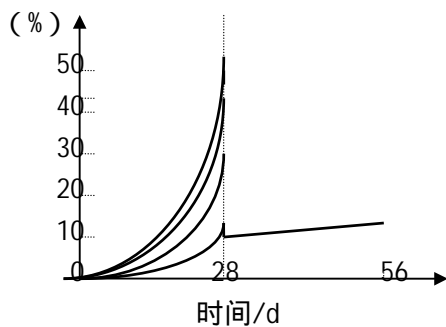
样品	未经光照样品最	真菌生长情况	光照后样品最	真菌生长情况
----	---------	--------	--------	--------

	大质量损失率(%)		大质量损失率(%)	
A	3.5	2 级	4.5	2 级
E	4.1	2 级	12.1	4 级
C	1.7	2 级	10.6	4 级
D	11.4	4 级	13.9	4 级

*2 级表示真菌生长在 10%表面上，4 级表示真菌生长在 50%以上

2.3 淀粉型填充型降解塑料与聚己内酯降解塑料

实验里采用了淀粉填充 PE 降解膜和德国厂家生产的聚己内酯(PCL)膜来进行了对比实验，实验的结果分别用生物生长程度和质量损失率来表示，其结果是 PCL 膜上生长真菌达到 4 级以上，样品 D 上的真菌达到 4 级，而 B、F 样品真菌生长为 2 级。图 1 表示实验中 PCL 膜、B、H、I 样品分别在接种培养后随时间变化的质量损失情况。从图 1 中可看出，PCL 膜、H 样品在 28d 时，基本上已分解成碎片。所以，对于完全生物降解的膜要比淀粉填充的膜生物降解效果要好。



1-PCL 膜 2- H 样 3-I 样 4-B 样

图 1 各种生物降解膜的质量损失比较

2.4 分子量变化

分子量变化的测定是在 120h 光照和 28d 生物降解以后进行，高聚物的降解可用降解前后分子量的变化衡量，分子量下降越多，说明降解率越高。实验中样品分子量变化如表 4 所示。

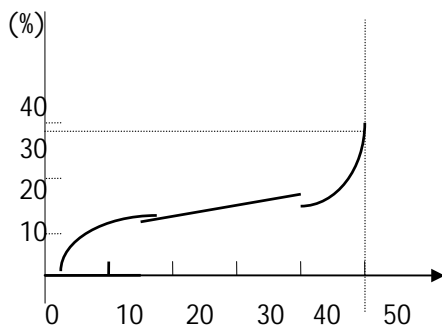
表 4 降解前后分子量变化

样品	降解前样品重均分子量	降解后样品重均分子量
A	209591	167169
E	228601	176140

从表中可看出，试验前后样品 A、E 的分子量确实下降，说明样品已部分降解

2.5 淀粉含量的影响

实验中对不同淀粉含量的膜，进行了生物降解实验，实验的结果如图 2 所示。



淀粉含量(%)

从图 2 中可看出, 经 28d 后, 含土豆淀粉 50%PE 膜 H、50%玉米淀粉 PE 膜 I 的质量损失已超过 30%, 其中 50%土豆的 PE 膜基本上已经被分解成小碎片, 而 15%-25%淀粉的 B、D 膜在 28d 后, 其平均值最高也才达到 11.4%, 但不含淀粉的 PE 膜在 28d 后基本上不长霉, 从而可得出结论, 淀粉的加入肯定有利于生物降解, 淀粉的填充量在超过 50%时, 制品的生物降解效果肯定好, 但淀粉含量在 15%-30%时, 淀粉量的增加对降解质量损失的影响不是很大, 原因可能塑料在降解实验中被微生物攻击点并没有随淀粉的含量迅速增加而大量增加, 从而使质量损失也没有随淀粉含量的迅速增加而大量增加。

2.6 微生物种类的影响

实验分别采用了真菌和细菌来做生物降解实验, 实验的结果如表 5 所示。

表 5 微生物种类的影响

样品	真菌实验样品质量损失 (%)	细菌实验样品质量损失 (%)
A	4.6	1.6
B	2.5	1.8
C	10.6	8.5
D	13.9	11.7
E	12.1	2.5
F	0.8	0.5
G	2.5	2.1

从表 5 可看出, 对不同的 PE 膜、PS 片以及不同淀粉含量的膜, 真菌的降解质量损失要比细菌的质量损失要多, 这可能是由于真菌比细菌更易攻击 PE、PS 及淀粉, 这也为我们做实验以真菌为主要降解微生物提供了依据。

而且从表中还可看出, 经光降解 PS 餐盒其生物降解质量损失率要比降解后的 PE 膜的生物降解质量损失率要大, 原因可能是因为, PS 餐盒样品经光照后其表面变得比较疏松, 增加了微生物进攻的表面积, 因此其生物降解的质量损失率更大。

2.7 样品尺寸

实验中分别使用了 10 mm × 10mm、20 mm × 20mm、10 mm × 20mm 及 20 mm × 40mm 的样品, 发现样品的规格对样品的生物降解质量损失基本无影响。

2.8 菌液浓度

实验中采用了不同浓度的菌液, 发现菌液浓度在 10000 个/ml 左右时, 对样品的生物降解质量损失影响不是很大。

2.9 培养时间

实验发现, 生物降解实验开始后 7-21d 生长明显, 21d 后趋向缓和, 在 28d 左右基本上质量损失变化不再增大, 再加上培养基在四周后开始分解, 因此采用培养时间为 28d 较合适。

3. 结论

(1) 通过对不同的 PE 膜、发泡 PS 餐盒的降解研究, 可用拉伸断裂伸长保留率和拉伸强度保留率来评价上述两类塑料制品的光降解性能; 可用质量损失率、分子量变化、生物生长程度方法评价上述塑料制品的生物降解性能。

(2) 研究结果也表明聚己内脂降解塑料要比含淀粉填充的 PE 部分生物降解塑料的生物降解性好;

(3) 经过光照后的样品生物降解性提高;

(4) 对 PE 膜、发泡 PS 餐盒真菌比细菌的侵蚀性更强;

(5) 淀粉含量 50%左右的 PE 膜可有较好的生物降解性, 不加淀粉的纯 PE 膜在实验条件下

不为微生物侵蚀，而淀粉含量对淀粉填充量在 15~30%以下的 PE 膜的生物降解质量损失影响不是很大。另外，样品尺寸、实验用菌液浓度对生物降解质量损失的影响不大。

(6) 生物降解培养时间采用 28 d 为宜。

[参考文献]:

- 1 大武义人，关于聚乙烯塑料生物降解性及评价方法的研究，陈文瑛、杨惠娣译
- 2 ISO 846—1978 (E) 塑料——在真菌和细菌作用下的行为的测定
- 3 ASTM G21—90 塑料抗真菌实验法
- 4 董金狮，光—生物降解发泡 PS 快餐具性能评价方法研究，中国塑料，1996，4
- 5 杨惠娣，生物降解塑料评价方法及发展动向

Study on Assessment Methodology of Degradable PE film and Foamed PS Snack Containers

Weng Yunxuan

(China Nation Center for Quality Supervision and Test of Plastic Products)

ABSTRACT

Retention of tensile strength and elongation at break, mass loss rate, molecular weight changes and the growth of biomass are employed as include for the degradation assessment of degraded PE films and EPS snack containers. Investigations reveal that grade better than starch-filled PE. It has been noticed that fungi action is much stronger than that of bacteria. The influencing of starch concentration the degradation of PE has also been studied. Other influencing factors are discussed also.

Keywords: Degradable plastics, Photo-degradation, Biodegradation, Retention rate of elongation at break, Retention rate of tensile strength, Mass loss rate