

生物基塑料分析鉴定方法综述

王万卷^{1,2*}, 余巧玲^{1,2}, 何国山^{1,2}, 潘永红^{1,2}, 叶元坚^{1,2}

(1. 国家高分子工程材料及制品质量监督检验中心(广州), 广东 广州 510110;

2. 广州质量监督检测研究院, 广东 广州 510110)

摘要:介绍了生物基塑料的定义及分类,概述了生物基塑料的分析鉴定方法,包括生物基含量测定和降解性能评价,并对各种测试方法的优缺点进行简要说明。

关键词:生物基塑料;分析鉴定;含量测定;降解性能

中图分类号:TQ324.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)12-0154-04

Review of definition and classification of bio-based plastics

WANG Wan-juan^{1,2*}, YU Qiao-ling^{1,2}, HE Guo-shan^{1,2}, PAN Yong-hong^{1,2}, YE Yuan-jian^{1,2}

(1. National Center for Quality Supervision and Testing of Polymer Materials and Products, Guangzhou 510110,

China; 2. Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 510110, China)

Abstract: In this paper, the definition and classification of bio-based plastics are introduced. The identification and analysis methods of bio-based plastics are summarized, including determination of bio-based content and evaluation of its degradation performance. The advantages and disadvantages of various test methods are briefly described as well.

Key words: bio-based plastics; identification and analysis; determination of content; degradation performance

塑料从发明至今,它的轻巧便利、优良性能、经久耐用给人类的生活带来极大的便利。据资料显示,生产1 t塑料需消耗3 t以上的石油,由此可见大量生产塑料将消耗掉大量的石油资源^[1]。同时,多数塑料都是永久性不可降解的。处理塑料常采用燃烧法,此法将产生大量污染环境的有毒气体,释放出的二氧化碳会加重温室效应。如何有效地处理塑料产品,净化环境,减轻对石油资源的依赖,已经成为一个世界性问题。虽然人们通过卫生填埋、回收再利用等方式来减轻塑料带来的压力,但是这并不能从根本上解决问题,生物基塑料应运而生,成为了可持续发展和循环经济的一个亮点^[2]。

生物基塑料是指由来自生物物质的原料制备的塑料。主要有基于天然高分子材料的生物基塑料和通过生物基单体聚合而成的生物基塑料^[2]。生物基塑料利用丰富的生物物质资源,在很大程度上避免了对环境的破坏与污染,同时可以减少石油等能源的消耗,由于其不含聚氯乙烯、邻苯二甲酸酯等有毒物质,可减少对人类健康的毒害。由于我国生物基塑料发展时间短,产品种类繁杂,缺少统一的标准和测试的方法,使得生物基塑料管理不完善,产品优劣难分,迫切需要制定相关标准^[3]。笔者就生物基塑料的分类、鉴定方法进行探讨,对各种鉴定方法的优劣和局限性进行分析,以便为生物基塑料产业和生物

基塑料标准的制定提供参考。

1 生物基塑料的分类

1.1 天然高分子生物基塑料

天然高分子生物基塑料是指从天然高分子或者生物高分子出发,或从他们的结构单元或衍生物出发,通过生物学或化学的途径获得具有塑料特性的高分子材料^[2]。淀粉、纤维素、甲壳素、木质素、蛋白质、多肽、多糖、核酸等就是典型的天然材料,这些材料来源广泛、价格低廉、可再生、可降解,以这些材料制备的天然高分子生物基塑料极具发展前景。

1.2 合成高分子生物基塑料

合成高分子生物基塑料是指以可再生的高分子材料为主要原料,通过化学、生物化学等方法合成的共混物或复合物^[2],如聚乳酸、聚氨基酸、生物基聚酰胺、改性蛋白质等。合成高分子生物基塑料在包装、医药卫生、农业用膜等领域具有广泛的应用。

2 生物基塑料的分析鉴定方法

2.1 生物基含量测定

2.1.1 傅里叶变换红外光谱法

红外光谱分析是材料领域中研究物质微观结构的基本方法。Walter Mulbry等^[4]用红外光谱跟

踪生物降解餐具在堆肥过程中的降解率,结果表明,第1周质量下降23%,4~6周质量下降45%,1年后下降63%。卢光明等^[5]以傅里叶变化红外光谱对生物降解塑料PBAT的主要吸收带进行分析,得到的结果准确,样品用量少,不破坏检材。黄灵阁等^[6]对AS/PVA生物降解包装塑料进行红外光谱分析,在与几种原料的特征峰进行对比时得出,制备降解塑料的过程无化学反应,仅是物理混合。

傅里叶变换红外光谱法在材料分析领域已经得到成熟的运用,并且有许多分析标准,这对制定傅里叶变换红外光谱分析鉴定生物基塑料的相关标准提供了很好的借鉴。在实际运用中还需不断完善光谱图库以及谱图的分析技术。

2.1.2 核磁共振波谱法

核磁共振波谱法是测定具有核磁性质的原子核在高磁场中对射频辐射(约4~800 MHz)的吸收。核磁共振被广泛地运用于化学、生物化学、医学的研究,可用于定性、定量分析和结构测定。核磁共振波谱利用化学位移值、谱峰多重性、偶合常数值、谱峰相对强度和相对峰对分子中原子的连接方式、空间相对取向提供结构信息。再利用特定基团的质子数与相应谱峰的峰面积之间的关系进行定量测定。翁云宣^[2]用H-NMR测定PHBV中HV含量,得到HV含量为9.5%

2.1.3 气相色谱法

气相色谱法是指用气体作为流动相的色谱法。主要是利用物质的沸点、极性及吸附性质的差异来实现混合物的分离。根据样品中各组分出峰时间与标准样品出峰时间的比较,对样品中各组分进行定性分析。根据样品中各组分峰面积的积分值对各组分进行定量分析。

气相色谱法对试样组分进行定性分析时,必须用已知物或已知数据与相应的色谱峰进行对比,或与其他方法(如质谱、光谱)联用,才能获得直接肯定的结果。在定量分析时,常需要用已知纯样品对检测后输出的信号进行校正。

2.1.4 热重分析法

热重分析法是指在程序控温下,测量试样的质量与温度变化关系的一种热分析技术。可以用于试样的热分解性能分析、成分分析、含湿量、挥发物及灰分含量的测定。主要是通过热失重曲线确定试样在此温度范围内的失重率,认为各组分的失重独立,且失重过程与纯物质相同,相对纯物质失重率相同,

根据试样中相同温度范围的失重率换算出试样中该组分的含量。凌伟等^[7]采用热重法测定了淀粉基塑料中的淀粉含量,结果表明,淀粉与树脂的热失重特征温度存在明显差异,通过纯淀粉的失重率采用比例法计算淀粉基塑料中的淀粉含量,当淀粉含量超过10%时,比例法计算的结果相对误差<10%。张琪^[8]将热重检测结果通过线性回归方程计算得出PVC含量,PVC含量在30%~80%范围内具有较好的线性关系($R=0.9983$)。

热重分析法非常适用于生物基含量的定量分析,但是难于定性分析。

2.1.5 同位素分析法

同位素分析法是指单独使用同位素标记检测或以同位素丰度比值进行分析的方法。在相同的碳质量下,现代¹⁴C与远古碳含量是不相同的。通过假定宇宙射线的强度自出现未改变,以现代含碳的标准物质中的¹⁴C为基准,测定试样中¹⁴C与标准物质中¹⁴C的比例或减少程度,即可求得生物基含量。ASTM D 6866中规定用加速器质谱法(AMS)或液体闪烁计数器法测定材料中生物基质量分数。Masahiro Funabashi等^[9]用加速器质谱法测定了PLA和PBS的生物基碳比,标准偏差分别为0.36%和0.84%。翁云宣等^[10]用液闪计数器测定了不同淀粉比例的PE/St、PP/St、PBS/St、PBAT/St中生物基的质量分数,其与理论生物基质量分数之间的偏差在15%以内。

AMS法样品用量少,耗时短,但是仪器贵重,操作程序复杂,结果影响因素多;而液体闪烁计数器法操作简单,成本低,更有优势。

2.2 降解性能评价

2.2.1 堆肥试验法

堆肥试验法通过城市固体废物中或处理有机废物的堆肥厂中的有机部分的堆肥化过程中获取接种物。严格监控堆肥的温度、氧浓度和湿度。定期测量产生的氧气浓度,计算从反应堆容器释放出的二氧化碳总量。将试样实际产生的二氧化碳与可产生的二氧化碳最大理论量之比就是生物降解百分率。此法能够较好地模拟生物基塑料在自然条件下的降解情况,实验简单易行,是近年来被国内外广泛运用的方法。Ahn等^[11]研究了包含聚乳酸和家禽羽毛纤维的注射成型塑料盆的生物降解性,用4个月大的牛粪堆肥接种,38 d内的生物降解率为85%。Sudhakar Muniyasamy等^[12]模拟有氧堆肥试验研究生物乙醇副产品和PBAT的生物降解性能,得出水

解对生物降解聚合物的降解过程和降解速率有着巨大影响。

常用的标准有 ASTM D 5338《在受控合成条件下测定塑料材料需氧生物分解能力的标准试验方法》、ASTM D 6400—2012《可堆肥塑料标准规范》、ISO 14855.1—2005《受控堆肥条件下材料最终需氧生物分解能力的测定采用测定释放的二氧化碳的方法第 1 部分:通用方法》、ISO 14855.2—2007《受控堆肥条件下材料最终需氧生物分解能力的测定采用测定释放的二氧化碳的方法第 2 部分:实验室规模试验下测定释放二氧化碳的重量的方法》、ISO 17088:2012《可堆肥塑料技术规范》、JIS K 6953:2000《在受控复合条件下塑料材料最大需氧生物降解性和分解作用的测定离析二氧化碳分析法》、EN 13432:2000《包装通过复合和降解而回收的包装的要求包装终验试验大纲和评估标准》、GB/T 19277.1—2011《受控堆肥条件下材料最终需氧生物分解能力的测定采用测定释放的二氧化碳的方法第 1 部分:通用方法》。

2.2.2 土埋试验法

土埋试验法是最接近于自然的方法,有自然土埋法和实验室土埋法。实验室土埋法是在土壤中加入材料(粉末状、颗粒状、薄膜状),控制温度与湿度,土壤中的微生物、水分、热等使试样发生降解,定期检测试样的质量损失、物理性能变化、相对分子质量变化。土埋试验法由于各个地方难以采用统一的试验土壤,使得试验的重复性较差,并且试验所需的周期长。Sanjay K. Chattopadhyay 等^[13]通过土埋法研究天然纤维增强聚丙烯复合材料的生物降解率,得出天然纤维增强 PP 复合材料不是很好的生物降解材料。Kim 等^[14]研究了稻壳粉增强 PBS 复合材料在自然土壤和堆肥土壤中的降解情况,结果表明:稻壳粉填充的越多,共混物降解率越高,并且在堆肥土壤中的降解率高于在自然土壤中的降解率。

常用标准有 ASTM D 5988—2012《测定堆肥处理后的塑料或残留塑料在土壤中需氧生物分解的标准试验方法》、ISO 17556:2003《土壤中塑料材料最终需氧生物分解能力的测定采用测定密闭呼吸计中需氧量或测定释放的二氧化碳的方法》。

2.2.3 活性污泥试验法

活性污泥试验法是从城市污水处理厂或工业污水处理厂采集污泥进行培养,用培养好的标准污泥进行生物降解性评价试验,对释放出来的二氧化碳或者消耗的氧气进行分析,以此测定材料的降解能

力。活性污泥试验法能够较好的反应自然条件下的生物降解情况,结果的重复性较高。Hisaki Yagi 等^[15]建立一种新的评价体系,评估聚乳酸在 35℃ 和 55℃ 活性污泥中的厌氧生物降解率,在 55℃ 的生物降解率达 90%。H. S. Cho 等^[16]研究了厌氧污泥和需氧污泥中 PCL 淀粉共混物和 PBS 的生物降解率和生物降解速率,得出 PCK 淀粉共混物比 PBS 更容易降解,在有氧条件下 44 d 的生物降解率达 88%。

活性污泥试验法的不足在于不能观察试样本身的形状变化;污泥的来源和实验的条件对结果影响较大;试样的形状不同,得到的结果也不同;若试样中低分子部分较多或有其他添加成分易发生早期分解现象。

常用标准有 ASTM D 5210—2007《测定城市污水污泥中塑料材料厌氧生物分解能力的标准试验方法》、ISO 14851:2005《水性培养液中材料最终需氧生物分解能力的测定采用测定密闭呼吸计中需氧量的方法》、ISO 14852:2005《水性培养液中材料最终需氧生物分解能力的测定采用测定释放的二氧化碳的方法》、JIS K 6950—2000、JIS K 6951:2000、GB/T 19276.1—2003《水性培养液中材料最终需氧生物分解能力的测定采用测定密闭呼吸计中需氧量的方法》、GB/T 19276.2—2003《水性培养液中材料最终需氧生物分解能力的测定采用测定释放的二氧化碳的方法》。

2.2.4 微生物降解试验法

微生物降解试验法是将试样置于无有效碳的培养基中,接种特定的微生物,微生物分泌各种酶于菌体外,这些酶将试样矿化为碳酸和酯,微生物以试样作为碳源进行生长,通过质量损失或相对分子质量的变化来评价降解性。利用特定微生物加速降解试验,能够明确预定完全分解,重复性较好,但是不能定量判断试样的生物降解程度,难以反映材料在自然环境中分解的实际情况。Emma Stromberg 等^[17]将生物复合材料暴露于菌类和藻类的混合物中,结果显示,所有的生物复合材料在 28 d 和水解 56 d 韧性大量减少,延展性增加,但是水解 84 d 后变坏。扈蓉等^[18]在培养土提取液中,以蛋白酶 K 对 PLA 膜进行降解,用显微镜观察发现,PLA 膜表面逐渐被蛋白酶侵蚀,红外光谱显示,PLA 膜在降解前后的分子结构没有发生很大变化。

常用标准有 ASTM D 6691—2009《利用规定的微生物团测定塑料材料在海洋环境中需氧生物分解

能力的标准试验方法》、ISO 846:1997《塑料材料在微生物作用下行为的评价》、GB/T 19275—2003《材料在特定微生物作用下潜在生物分解和崩解能力的评价》。

3 结语

目前生物基塑料的生物基含量测定和降解性能评价的分析鉴定方法还没有很完善的体系,仍然存在许多问题,需要不断地去发现和解决。各种方法都具有一定的局限性,不同的测试方法所得的结果之间不能互相换算。因此,必须深入对生物基塑料分析鉴定方法的研究,加快建立一套该领域的国际公认的、完善的标准分析鉴定方法,推动生物基塑料朝着更加健康方向发展。

参考文献

- [1] 钱伯章. 可生物降解塑料的发展现状与前景[J]. 国外塑料, 2010, 28(8): 38-43.
- [2] 翁云宣. 生物分解塑料与生物基塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 9-79.
- [3] 王燕, 余辉, 朱宇宏, 等. 生物基复合材料及其标准概况[J]. 中国标准化, 2012, (3): 57-60.
- [4] Walter Mulbry, James B Reeves, Patricia Millner. Use of mid- and near-infrared spectroscopy to track degradation of biobased eating utensils during composting[J]. Bioresource Technology, 2012, 109: 93-97.
- [5] 卢光明, 赵明泽, 冯计民. 傅里叶变换红外光谱检验生物降解塑料[J]. 刑事技术, 2009, (1): 17-18.
- [6] 黄灵阁, 刘培义, 李新法. AS/PVA 生物降解包装塑料的红外光谱分析[A]. 第十三届全国包装工程学术会议论文集[C]. 2010: 255-258.
- [7] 凌伟, 翁云宣. 热重法测定淀粉基塑料中淀粉含量的方法研究[J]. 中国塑料, 2010, (5): 89-93.
- [8] 张琪. 光谱及热重分析法在 PVC 材料分析中的应用[J]. 塑料科技, 2007, 35(9): 90-93.
- [9] Masahiro Funabashi, Fumi Ninomiya, Masao Kunioka, et al. Biomass carbon ratio of biomass chemicals measured by accelerator mass spectrometry[J]. The Chemical Society of Japan, 2009, 82(12): 1538-1547.
- [10] 翁云宣, 刁晓倩. 液闪计数器法测定材料中生物基含量[J]. 现代化工, 2013, 33(6): 136-141.
- [11] Ahn H K, Huda M S, Smith M C, et al. Biodegradability of injection molded bioplastic pots containing polylactic acid and poultry feather fiber[J]. Bioresource Technology, 2011, 102: 4930-4933.
- [12] Sudhakar Muniyasamy, Murali M Reddy, Manjusri Misra, et al. Biodegradable green composites from bioethanol co-product and poly (butylene adipate-co-terephthalate)[J]. Industria Crops and Products, 2013, 43: 812-819.
- [13] Sanjay K. Chattopadhyay, Sanjay Singh, Nilay Pramanik, et al. Biodegradability studies on natural fibers reinforced polypropylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121: 2226-2232.
- [14] Kim H S, Kim H J, Lee J W, et al. Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly (butylenes succinate) bio-composites in natural and compost soil[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 1117-1127.
- [15] Emma Stromberg, Sigbritt Karlsson. The effect of biodegradation on surface and bulk property changes of polypropylene, recycled polypropylene and polylactide biocomposites[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2009, 63: 1045-1053.
- [16] 扈蓉, 陈丽琼, 黄开胜, 等. PLA 在受控堆肥条件下的生物降解行为研究[J]. 塑料科技, 2012, 40(8): 68-71. ■

中国首个阻燃材料行业组织成立

2014年10月20日,中国首个阻燃材料行业组织——中国石油和化学工业联合会阻燃专业委员会(以下简称阻燃材料专委会)成立大会在京隆重召开。专委会是经中国石油和化学工业联合会批准成立的阻燃材料行业中首个全国性、行业性、群众性、服务性的非政府公共组织,专委会由阻燃材料行业的企事业单位和社会团体自愿联合组成,目前拥有成员单位40家左右。成立后的阻燃材料专业委员会将协助政府开展阻燃材料产业发展规划、产业政策、行业发

展趋势和热点等重大问题研究,为政府制订发展规划和产业政策提供依据;充分发挥政府与企业之间的“桥梁”作用,积极协调和推动阻燃材料规划等的落实,重点做好高效绿色阻燃剂、低烟零卤阻燃高分子材料等重大科研项目开发、建设服务工作;同时建立企业与政府之间的联系,组织对行业内重大项目立项、改造、投资的先进性、经济性、可行性等进行论证、评估;反映行业发展重大问题和企业诉求,提出相关政策建议,维护成员合法权益。(张力)