

聚碳酸亚丙酯/淀粉在城市垃圾中生物降解性能研究*

陆夏莲¹, 葛祥才², 孟跃中¹

(1. 中山大学理工学院, 广东 广州 510275;

2. 中国科学院广州化学研究所, 广东 广州 510650)

摘 要: 将聚碳酸亚丙酯新型高分子材料与淀粉进行共混, 研究了共混物的机械性能及其在城市垃圾中的生物降解过程。结果表明, 淀粉的加入可提高材料的拉伸强度和拉伸模量, 促进聚碳酸亚丙酯的微生物降解速度。降解实验显示半年降解样出现大量空洞, 共混物中聚碳酸亚丙酯的数均分子量下降 40.5%, 其降解可分为三个过程, 分别对应微生物的生长、淀粉的降解及 PPC 的降解。红外测试表明半年降解样仍含有少量淀粉。

关键词: 聚碳酸亚丙酯; 淀粉; 生物降解; 垃圾

中图分类号: TQ323 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) 04-0037-04

淀粉主要是由绿色植物通过光合作用制造出来的, 是由配糖基团构成的多糖, 属均聚物^[1,2]。这种天然高分子具有完全无毒, 可在自然条件下完全生物降解的优点; 但耐水性差, 加工困难, 一般不能单独使用, 须进行改性或与其他化学合成生物降解高分子材料掺混形成高分子共混材料, 使其具有可加工性^[3,4]。

聚碳酸亚丙酯 (PPC) 是二氧化碳与环氧丙烷在一定的催化剂引发下通过阴离子配位聚合而得到的均聚物^[5,6]。二氧化碳的利用, 既能减轻地球温室效应, 还能摆脱对日益减少的石油产品的依赖, 是一种极有发展前途的新一代高分子材料。但在自然条件下, 需几年或更长时间才能完全降解^[7]。为此, 我们将 PPC 与淀粉进行共混。已有的实验表明: PPC 与淀粉共混后, 由于形成的氢键的作用, 可改善其耐热性能^[8]。

1 材料与方法

1.1 主要材料

玉米淀粉: 购于中国山东聚能电力集团金玉米有限公司, 未改性。

聚碳酸亚丙酯 (PPC): 实验室自制。

垃圾: 取自广州市郊城乡结合部。

1.2 主要仪器和设备

万能试验机: Instron 5566 型

高速混合机: Brabender 高速塑料混合机。

压膜机: YX-25 (D) 半自动压膜机。

扫描电镜: Jeol JSM-6330F。

红外光谱仪: Bruker Vector 22 型傅立叶红外谱仪。

凝胶色谱仪: Waters 515-2414。

1.3 实验方法

1.3.1 PPC/淀粉共混物制备工艺 淀粉 + PPC

密炼 → PPC/淀粉共混物 $\xrightarrow{\text{压片}}$ 条状或薄膜状 PPC/淀粉共混物

1.3.2 性能表征 机械性能测试的环境温度为 23℃, 相对湿度 50%。样品尺寸参照 ASTM D638。

样品在电镜扫描测试前镀一薄层金。

表 1 不同淀粉含量 PPC/淀粉共混物的机械性能

Tab.1 Mechanical properties of PPC/starch composites

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	拉伸模量/MPa	断裂功/J
纯 PPC	22.6	641	1265	9.89
PPC/35% 淀粉	27.8	1.87	1708	0.03
PPC/50% 淀粉	26.0	1.53	1887	0.02
PPC/60% 淀粉	24.5	1.35	1956	0.02
PPC/70% 淀粉	19.8	1.02	2136	0.01

采用 KBr 压片法对材料进行红外扫描。扫描范围: 400-5000 cm^{-1} 。尽量保证相同的测试条件, 以便比较。

GPC 条件: 采用四氢呋喃作为洗提剂, 由于淀粉不溶, 仅测试 PPC 降解前后的分子量变化情况。

1.3.3 土埋实验 将 PPC/35% 淀粉薄膜剪切成 60 mm × 15 mm 后, 烘干至恒重 (W_0)。将薄膜埋于木

* 收稿日期: 2004-12-13

基金项目: 国家科技部基金资助项目 (2002BA653C), 广东省自然科学基金资助项目 (015007), 广州市科技局重点资助项目 (2001-z-114-01)。

作者简介: 陆夏莲 (1966 年生), 女, 副教授, 博士生; 通讯联系人: 孟跃中; E-mail: stdpmeng@zsu.edu.cn

制容器中,并作好标记。木制容器底部钻有许多空洞以便排水,薄膜埋于木箱距底部 5 cm,顶部 4 cm 处。放置于室外,定期浇水以保持必要的温度。定时从木箱中取样。取出的降解样用清水冲洗后,在真空干燥箱中室温干燥至恒重 (W_1)。失重率按下式计算:

$$\text{失重率}(\%) = (W_0 - W_1) / W_0 \times 100$$

2 结果与讨论

2.1 共混物的机械性能

表 1 给出了不同淀粉含量共混物的机械性能。很明显,随着淀粉含量的增加,共混物的拉伸模量随之增加,而拉伸强度则在淀粉含量为 35% 达到最大值。但共混物的断裂伸长率及断裂功则比纯 PPC 小。表明淀粉的加入使共混物变得硬而脆。

2.2 失重曲线

图 1 是降解 180 d 的 35% 淀粉含量共聚物的失重曲线。明显可见,失重可分为三个阶段。在降解前期,失重不明显;第二阶段,失重速度急速增加,这应主要是淀粉的降解;第三阶段,降解速度明显减慢,但直至 180 d 实验结束,仍在减少。最终失重率达到 36.4%,大于降解前共混样中淀粉的含量 35%,表明在这阶段不仅淀粉,同时 PPC 也发生了失重。数均分子量大于 10^5 的 PPC 在半年土埋实验中没有失重发生。可见,淀粉的加入,加快了 PPC 的生物降解。

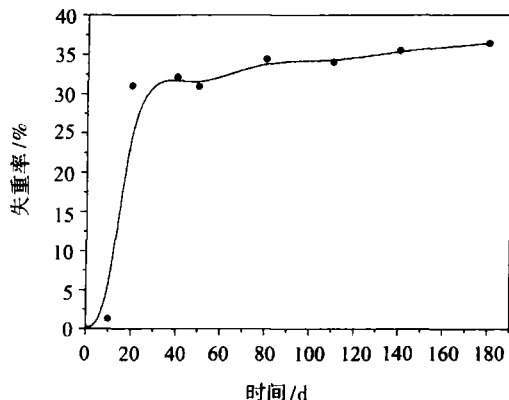


图 1 PPC/35% 淀粉共混物在垃圾中土埋的失重率与时间的关系

Fig.1 Effect of burial time on weight of PPC/35% starch

2.3 分子量的变化

表 2 给出了降解 40 d、180 d 共混物中 PPC 的分子量变化情况,并与降解前的 PPC 的分子量进行比较。很显然,数均分子量及重均分子量随着降解时间而减少,而多分散指数随时间增加而增加。

在 40 d、180 d 数均分子量分别下降了 36.7%、40.5%,多分散指数增加了 11.2%和 15.9%。

表 2 降解前后 PPC 分子量的变化情况

Tab.2 The comparison of molecular weights of PPC before and after biodegradation

项目	M_n	M_w	多分散指数
未降解	123300	340000	2.76
降解 40 d	78000	239900	3.07
降解 180 d	73400	235100	3.20

2.4 降解过程的结构变化

图 2、图 3 清楚地反映了 PPC/35% 淀粉共混物降解 40 d、180 d 样品的显微结构变化。在降解过程中,由于微生物所分泌的淀粉酶从淀粉表面向颗粒内部侵蚀,使样品表面在 40 d(图 2)时密布大大小小的孔洞。有意思的是,与纯淀粉不同^[7],

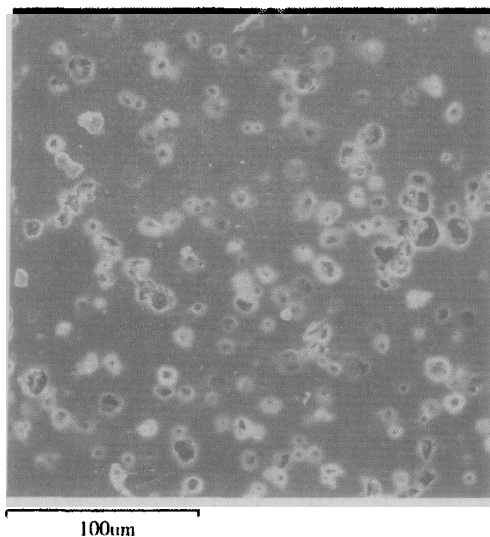


图 2 降解 40 d PPC/35% 淀粉共混物表面的显微照片

Fig.2 SEM micrograph of PPC/35% starch after burial for 40 days

随着时间的推进,在 180 d 时(图 3),这些孔洞并未增大,大多数孔洞反而消失了,即使未消失的孔洞,其直径变小了,而在样品表面出现了许多小裂痕。这主要是由于 PPC 分子为线型结构,空间位阻小,容易发生分子链的蠕动。在分子间范德瓦尔斯力的作用下,分子相互吸引而相互靠近,使孔隙减少。

2.5 红外光谱表征

图 4 为未降解纯 PPC、纯淀粉、PPC/35% 淀粉共混物及其降解 40 d 和 180 d 样品的红外光谱。纯 PPC 在 1748 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 键特征峰在共混后由于氢键的作用移至 1741 cm^{-1} ,而降解后则又移回到 1746 cm^{-1} 处。另一方面,40 d 降解样与 180 d 降解

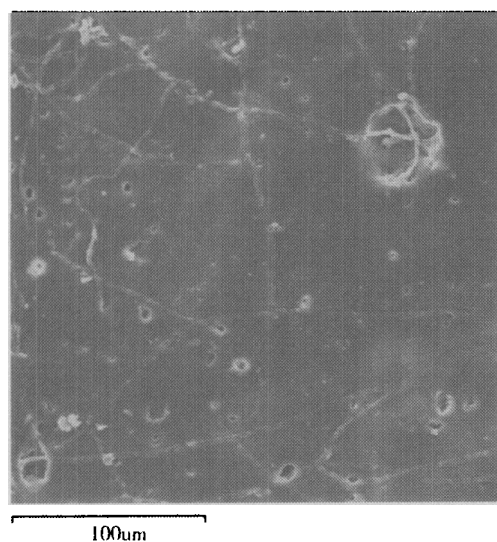


图 3 降解 180 d PPC/35% 淀粉共混物表面的显微照片

Fig.3 SEM micrograph of PPC/35% starch after burial for 180 days

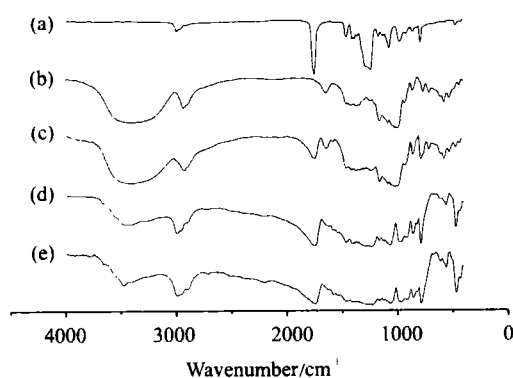


图 4 红外光谱图

Fig.4 IR spectra

(a) 纯 PPC; (b) 纯淀粉; (c) 未降解 PPC/35% 淀粉共混物; (d) 降解 40 d PPC/35% 淀粉共混物; (e) 降解 180 d PPC/35% 淀粉共混物

样的红外谱几乎相同,除了显示 PPC 特征峰外,还存在淀粉的特征峰。表明由于 PPC 对淀粉的包裹作用,即使经过约半年的时间,仍有少部分淀粉未降解。在聚乙烯/淀粉共混物中曾观察到类似的现象^[9,10]。

3 结 论

在 PPC 高分子材料中引入淀粉,由于淀粉在降解后在样品表面及内部形成了大量的孔洞及通道,有利于微生物包括能降解 PPC 的微生物附着在样品表面及内部,从而加快了 PPC 的降解。

参考文献:

- [1] 任杰. 可降解与吸收材料. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] 戈进杰. 生物降解高分子材料及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] SHOGREN R L, DOANE W M, GARLOTTA D, et al. Biodegradation of starch/poly(lactic acid)/poly(hydroxyester-ether) composite bars in soil[J]. Polym Degrad & Stab, 2003, 79:405 - 411.
- [4] RATTO J A, STENHOUSE P J, AUERBACH M, et al. Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system [J]. Polym, 1999, 40:6777 - 6788.
- [5] INOUE S, KOINUMA H, TSURUTA T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide[J]. Polym Lett, 1969, 7:287 - 292.
- [6] MENG Y Z, DU L C, TJONG S C, et al. Effects of catalyst morphology and structure of zinc glutarate on the fixation of carbon dioxide into polymer[J]. Polym Sci, Part A, Polym Chem, 2002, 45:45 - 55.
- [7] DU L C, MENG Y Z, WANGS J, et al. Synthesis and degradation behavior of poly(propylene carbonate) derived from carbon dioxide and propylene oxide[J]. J Appl Polym Sci, 2004, 93:1840 - 1846.
- [8] GE X C, LI X H, MENG Y Z. Preparation and properties of biodegradable poly(propylene carbonate)/starch composites [C]. Submitted, 2004.
- [9] 李晓玺, 陈玲, 温其标等. 羧甲基取代度对淀粉生物降解性能的影响[J]. 精细化工, 2002, 19(12): 723 - 726.
- [10] 郑连爽, 杜予民, 张甲耀. 淀粉聚乙烯膜在受控条件下的好氧生物降解[J]. 环境科学, 2000, 21(5): 107 - 109.

(下转第 46 页)

参考文献:

- [1] 苏艳琴. ATM 网络互连 DQDB 城域网的带宽分配策略研究[J]. 计算机应用研究, 1998, 5: 32 – 35.
- [2] 胡严. 因特网中多媒体流传输的拥塞控制协议研究[D]. 中山大学, 2001.
- [3] LIU Yuheng, HU Yan, ZHANG Guangzhao. TCP-Friendly congestion control algorithm on self-similar traffic network [C]. To Appear in Proceedings of the Third IEEE Pacific-Rim Conference on Multimedia, Taiwan, 2002.
- [4] HU Yan, ZHANG Guangzhao. A stateless active queue management scheme for approximating fair bandwidth allocation and stabilized buffer occupation[C]. To Appear in Proceedings of The Second IEEE Pacific-Rim Conference on Multimedia. Beijing. Lecture Notes in Computer Science 2195, 2001: 566 – 573.
- [5] ALTMAN E, ORDA A, SHIMKIN N. Bandwidth allocation for guaranteed versus best effort service categories[J]. Queuing System, 2000, 36: 89 – 105.
- [6] MEDHI D, SUKIMAN I. Multi-service dynamic QoS routing schemes with call admission control: A comparative study[J]. Journal of Network and Systems Management, 2000, 8(2): 157 – 189.
- [7] 贺敏伟. 基于 MIB 的网络状态监测方法[J]. 计算机应用, 2003, 6: 4 – 6.

The Research of Multi-Service Dynamic Bandwidth Allocation Strategy

HE Min-wei^{1,2}, ZHANG Guang-zhao²

(1. Department of Computer Science & Network Engineering of Wuyi University, Jiagnmen, Guangdong 529020, China;

2. Department of Electronics & Communications of Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The dynamic bandwidth allocation strategy based on the detection and statistics of network resources is discussed, and its model is proposed. The allocation ratio of resources is modified on statistics result. The proposed method can offer RSVP under satisfying primary need of best-effort service. The algorithm is simulated in NS2, and the results demonstrate that the method can improve the utilization ratio of network resources, and fall the drop rate of packets. The method can rise the QoS of guaranteed performance service, and restraint the grabby flows of best effort service.

Key words: Resources Measurement; RSVP; Resources Allocation; QoS

(上接第 39 页)

Biodegradability of Poly (propylene carbonate) /Starch Blend in Municipal Solid Waste

LU Xia-lian¹, GE Xiang-cai², MENG Yue-zhong¹

(1. Institute of Energy & Environmental Materials, School of Physics & Engineering Science,

Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Completely biodegradable blend of poly (propylene carbonate) /35% starch was prepared by melt compounding followed by pressing into thin plates. The biodegradation experiment demonstrated that the as – made blend exhibited good biodegradability and revealed a three – stage biodegradation, corresponding to the propagation of microorganisms, the degradation of starch and the degradation of PPC. Mechanical properties of composites for different contents of starch were also discussed.

Key words: Poly (propylene carbonate); starch; biodegradation; solid waste