

聚乳酸塑膠在環境水體中的老化情形探討

林伯勳，國立中央大學環境工程研究所副教授
洪上恩，國立中央大學環境工程研究所碩士班研究生

一、前言

塑膠製品已成為現代人生活中被廣泛使用的材料之一，其輕便、可塑性高、生產成本低等特性使塑膠在包裝產業中被大量使用，其中又以一次性的產品為主。根據 2018 年聯合國環境報告統計，從 1950 年代至今已生產超過 83 億噸塑膠產品，龐大的使用量卻未搭配妥善的循環再利用體系，僅有 9% 的塑膠產品回收再利用、12% 進入焚化爐，剩下的 79% 則到了掩埋場或是環境中。當人們逐漸重視傳統石化塑膠帶來的環境影響後，各國政府與企業開始使用生物可分解性塑膠代替石化塑膠，而聚乳酸塑膠 (Polylactic Acid, PLA) 為最廣用的生物可分解性塑膠。根據 European Bioplastics 在 2020 年的報告統計，全球的生質塑膠產量為 211 萬噸，其中 PLA 產量約為 28.5 萬噸，並預估在 2025 年生質塑膠產量將達到 287 萬噸，PLA 產量則會達 60 萬噸 (Bioplastics market development update, 2020)。PLA 具有良好的機械性能，尤其在拉伸強度、抗彎強度上甚至高於 PS、PP、PE 或其他聚合物 (Hamad et al., 2015)。PLA 多做為一次性食品包裝材料，如蛋盒、塑膠杯 (蓋) 及吸管等，對於現今人們以外食、外送為主要飲食習慣而言，PLA 已成為生活中常見的塑膠製品材料。環保署自 2007 年推動塑膠減量，限制業者使用塑膠類蛋盒、生鮮托盤等食品包裝材料，為此業者改用以 PLA 製成的塑膠容器，如蛋盒、飲料杯 (蓋)、吸管等。台灣每年生產 PLA 平板容器約 6000 噸，國內使用量達 1500 公噸以上且多屬一次性使用，但根據環保署統計 PLA 廢塑膠回收量僅 116 公噸，有稽核認證處理量更只有 913 公斤 (黃淑娟, 2017)，從此結果可看出台灣已大量的使用 PLA 做為一次性食品容器，但仍缺乏妥善的回收管道及再利用機制。

PLA 的分解需要在 50~60°C、濕度 80~90% 的環境下，此條件非一般自然環境可形成，且台灣目前的廢棄物處理方法以回收再利用及焚化為主，掩埋場日漸稀少。PLA 的回收因其外觀與其他塑膠 (如聚對苯二甲酸乙二酯, Polyethylene terephthalate, PET、聚乙烯 Polyethylene, PE) 相似，在回收過程中常常會彼此參雜，造成後續塑膠粒再製的困難。此外，因 PLA 本身耐衝擊強度和耐熱性低，在高溫重複加工時熱裂解情形嚴重，無法比照傳統石化塑膠的回收流程，因此目前還是進入焚化爐以焚燒方式進行處理。本研究旨在模擬 PLA 廢棄物於不同環境水體中的老化情形，相較於其他文獻大多只針對單一水體進行老化情形的探討，在本研究中所探討的環境更為全面，從空氣、海水、有無腐植酸淡水、甚至去離子水皆有涵括，可針對不同暴露環境的老化差異進行比較與討論。

二、 研究方法

因 PLA 的密度比水大，若是排放至水體中會沉入湖/海底中，因此將市售的 PLA 塑膠杯剪碎浸泡於無光照且 25°C 的去離子水、人工海水、人工淡水及人工淡水加腐植酸中，老化 5、10、15、20 及 30 天後進行物性分析。為瞭解聚乳酸廢棄物經過更長時間暴露在環境水體中的老化情形，採用美國材料和試驗協會 (ASTM) G154 的加速老化標準方法，將聚乳酸碎片暴露於空氣、去離子水、人工海水、人工淡水及人工淡水加腐植酸中，再放入耐候試驗機裡老化 5、10、15、20 及 30 天 (UVA 燈光照、60°C，模擬的天數為 2 個月、4 個月、6 個月及 12 個月)，此條件的加速老化倍數約為 12 倍，同時為瞭解光照對於老化反應之影響，以無光照、60°C 的條件作為對照組，兩組皆老化 5、10、15、20 及 30 天後進行物性分析。聚乳酸是由乳酸聚合而成的長鏈型高分子聚合物 (Lunt et al., 1998)，因此其老化情形是依照分子量降低的現象來展現。

PLA 的分子量根據 ASTM-D4603-03，透過測量標準液與待測樣品之流動時間差，算出樣品之黏度。所選用的奧士瓦黏度計規格需滿足四氫呋喃 (Tetrahydrofuran) 流動秒數大於 200 秒。得出代測樣品的相對黏度後，藉由馬克-何恩克(Mark-Houwink)關係式 (式 3-2) 求出待測液體的分子量。

$$[\eta] = KMa \quad (\text{式 3-2})$$

其中：

η ：液體黏度

K、a：為常數受溶劑溶質種類及溫度等因素影響

M：分子量

三、 結果與討論

圖 1 至圖 3 顯示了在不同溫度、光照及浸泡溶液中，PLA 塑膠片之分子量變化情形。PLA 的密度約為 1.21~1.43 g/cm³，若是 PLA 製品進入環境水體中將會沈入湖/海底中，因此為了解此情況，本研究將光照列入改變的條件之一。在無光照、25°C 的環境中可發現不同的浸泡溶液會對於 PLA 水解速率產生影響(圖 1)，其中以浸泡在人工海水中 PLA 塑膠片分子量下降最為迅速，而在人工淡水加腐植酸的環境中，其分子量分解速率最緩慢。與浸泡於水溶液之條件相比，置於空氣中的 PLA 塑膠片其分子量減少趨勢最為緩慢，由此證實水解反應為 PLA 分解之關鍵作用。由圖 2 可發現，即使在無水的環境下 PLA 也會因紫外光的作用進行光降解，此結果與 Ho et al. (1999)發現紫外線會降低其物理完整性與加快降解速度相近。由圖 3 顯示，在無照光的環境中老化 30 天後，PLA 的分子量降低至 269,640g/mol (約減少 23%)；而在有照光的環境中則降低至 10,802 g/mol (圖 2，約減少 97%)。耐候試驗機為一可將樣品加速老化的機器，依照本次研究的參數設定，其加速老化的倍數約為 12 倍，意即在耐候試驗機中老化 1 個月相當於在自然環境中老化 1 年之結果。參照實驗所得之斜率推算，在耐候試驗機中 (有照

光)老化 2 天(圖 2),即在自然環境中老化 24 天,其分子量降低至 245,652 g/mol,此結果與實際測得的 30 天老化結果(圖 3,分子量 269,940 g/mol)相近,因此耐候試驗機所得出的老化結果具有參考性。但因設備的限制使老化環境最低只能設置在 60°C,超過 PLA 的玻璃轉化溫度,因此與實際室溫環境中的結果仍會有些許差異。

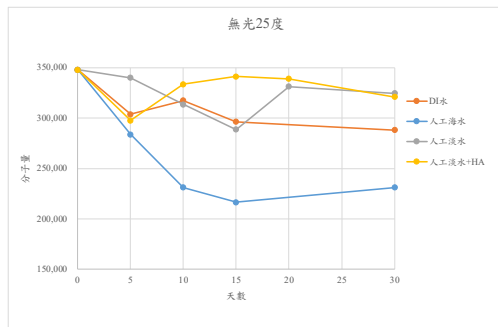


圖 1 PLA 在無光照 25°C 環境中,不同浸泡溶液分子量變化情形

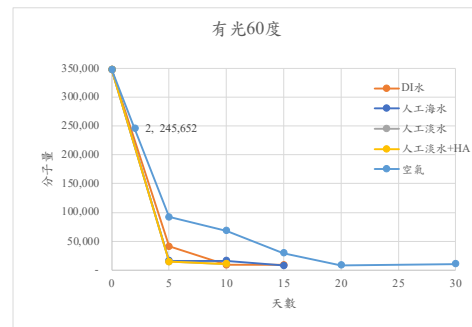


圖 2 PLA 在有光照 60°C 環境中,不同浸泡溶液分子量變化情形

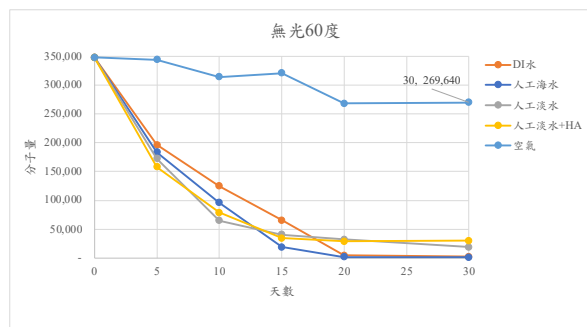


圖 3 PLA 在無光照 60°C 環境中,不同浸泡溶液分子量變化情形

從圖 4 至圖 7 為根據上面結果以不同浸泡水體再分別探討溫度及光照之影響,由圖可看出溫度(比較橘色及灰色曲線)對 PLA 分解反應也具有高度的影響性。以去離子水為例,將 PLA 碎片浸泡在去離子水中,在無光照 60°C 環境中老化 30 天後,其分子量約減少 91%的;在有光照 60°C 環境中老化 15 天後,其分子量約減少 97%的分子量;而在無光照 25°C 環境中老化 30 天後,其分子量則是約減少 17%。

溫度為 PLA 分解速率的關鍵因素可能原因如下:

1. 反應速率:對於大部分的化學反應而言,溫度越高反應速率越快,每提高 10°C,則反應速率約會提升一倍,因此 PLA 在 60°C 的環境中分解速率比 25°C 快,且隨著老化時間的增加,反應速率差異越大。
2. 玻璃轉化溫度:指高分子聚合物從固態變成熔融態的溫度。PLA 的玻璃轉化溫度為 55~60°C,當環境超過此溫度時,原本靜止的分子鏈開始移動,在過程中

更容易發生水解反應，使 PLA 從長鏈的高分子聚合物變成短鏈的聚合物。

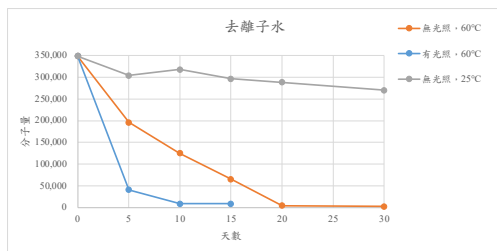


圖 4 PLA 在去離子水中老化後分子量變化情形

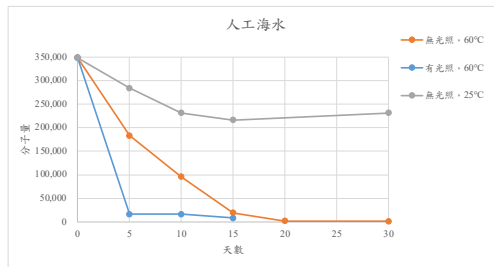


圖 5 PLA 在人工海水中老化後分子量變化情形

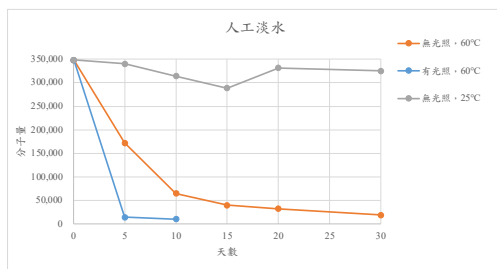


圖 6 PLA 在人工淡水中老化後分子量變化情形

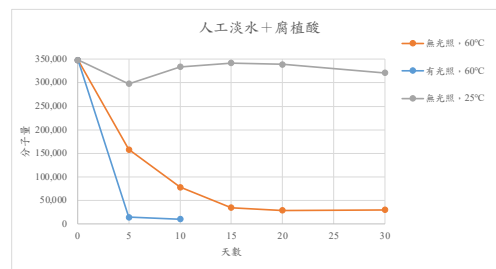


圖 7 PLA 在人工淡水含腐植酸中老化後分子量變化情形

四、 結論

1. 不同老化環境（去離子水、人工海水、人工淡水、人工淡水加腐植酸）會影響 PLA 水解反應速率，且在不同的條件下，所有環境皆有其各自的反應高峰期，但因未有其他文獻比較 PLA 在不同水體中的水解速率，因此其中的影響因子或是關聯性仍屬未知。
2. 溫度對於 PLA 水解速率具有高度的影響性，除了溫度高會加速水解反應產生外，所設定的耐候試驗溫度（60°C）高於 PLA 的玻璃轉化溫度（55°C）可能也會造成影響。
3. 在有光照的環境下會加速 PLA 的分解反應，證實紫外光的強度對於 PLA 斷鏈有影響性。

參考文獻

1. Hamad, K., et al., Properties and medical applications of polylactic acid: A review. Express Polymer Letters, 9(5),2015.
2. 黃淑娟, PLA 再生酯粒開發與射出產品試製計畫. 2017.
3. BIOPLASTICS MARKET DEVELOPMENT UPDATE 2020.
4. Ho, K.-L.G. and A.L. Pometto III, Effects of electron-beam irradiation and ultraviolet light (365 nm) on polylactic acid plastic films. Journal of environmental polymer degradation, 7(2): p. 93-100,1999.
5. Lunt, J., Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. Polymer degradation and stability, 59(1-3): p. 145-152, 1998.