

# 2011 年臺灣國際科學展覽會

## 優勝作品專輯

編號：120012

### 作品名稱

聚對苯二甲酸乙二醇與聚乳酸共混材料之降解研究

### 得獎獎項

一等獎

美國團隊正選代表:美國第 62 屆國際科技展覽會

作者姓名：蔡億穎、謝楷立

就讀學校：國立臺中第一高級中學

指導教師：劉嘉慶、吳宗明

關鍵字：聚對苯二甲酸乙二醇、聚乳酸、降解

## 作者簡介



大家好，我是蔡億穎，目前就讀台中一中高瞻計畫班三年級。

喜歡探索未知的事物和嘗試新奇的經驗。科學，對我來說，是一種生活的態度，看別人沒有看的；想別人沒有想的；做別人沒有做的。

在進行專題期間，歷經了許多失敗的挫折與苦澀，體會到研究這條漫長路，是需要耐心和毅力去克服的。感謝一路上給予支持與協助的教授、實驗室學長姐、父母，以及我的最佳 partner。



我是謝楷立，目前就讀台中一中高瞻計畫班三年級。

興趣是橋牌，曾擔任橋藝社社長。專題生活之於高中生涯可以說是精彩且充實的，和夥伴確定了題目之後便一頭栽了進去，不斷地討論與建構新想法，修正並不停嘗試，至於偶有所獲或者停滯不前，則是專題生活中最有趣的部份，於是在思緒活絡時便能蜿蜒一條科學的道路。

回首一路走來的跌跌撞撞或者意外闖關，我想這也是所有專題人會感到會心一笑的。

## 摘要

本實驗目的在於嘗試降解傳統塑膠材料。實驗中選用極為常見的傳統塑膠，聚對苯二甲酸乙二醇 ploy ethylene terephthalate (PET)，與生物可分解材料，聚乳酸 poly lactic acid (PLA)，將兩者以不同比例物理性混摻，並以豬胰線脂肪酵素 Lipase from porcine pancreas, Type II (PPL)進行降解，期望藉由生分解材料可被完全分解的特性牽引傳統塑膠材料進行降解。

本實驗共分兩階段：第一階段實驗中，將共溶劑揮發製膜進行降解，但由於溶劑法所留下的孔洞，影響了降解速率；因此，在第二階段實驗中，改以熱壓的方式製膜解決孔洞問題，並於降解後以儀器分析降解情形。結果發現：混合薄膜經降解後熔點有下降的趨勢，此可佐證確實可以生分解材料 PLA 牽引傳統塑膠料 PET 進行降解，且降解速率和結晶情形和分子鏈段纏繞程度有關，在 PET 與 PLA 濃度同為 3%時降解情形最佳。

## Abstract

The Purpose of our experiment is trying to carry out the degradation of traditional plastic materials. We chose poly(ethylene terephthalate)(PET), which is widely used in our daily life, and poly(lactic acid)(PLA), a kind of biodegradable material. Next, we blended these two materials, and then carry out the degradation by using Lipase from porcine pancreas, Type II (PPL). We expect that PLA can lead PET to carry out the degradation.

Our experiment is divided into two stages. In the first stage, we made membranes by evaporating co-solvent. However, to avoid the emergence of the holes left by co-solvent evaporation, which affected the degradation rate, in the second stage, we adopted another method of making membranes with heated-pressing, and then analyze the process of degradation by observing it with Differential Scanning Calorimeter(DSC) and X-ray Diffractometer(XRD).

The downward trend of PET melting points can be observed by DSC, which indicates that PET degradation is actually being carried out. And the most significant degradation trend occurs when both PET and PLA are in 3%. Through crystal accumulation of blends measured by XRD, we speculate that PET degradation is related to the molecular winding as well as to the crystallinity caused by different proportions of PET and PLA we blend.

To sum up, in our experiment, we successfully find out a way to degrade PET at N.T.P. rather than at high temperature or in extreme conditions.

## 壹、 研究動機

從石油提煉而來的傳統塑膠材料具有難以被分解的特性，而目前研究重點在於發展生物可分解材料以取代之，如：poly lactic acid (PLA)、poly lactide-co-glycolide(PLGA)、poly glycolide(PGA)、poly beta- hydroxybutyrate (PHB)，但是即便如此，原先按照傳統製程製造出的塑膠材料仍不具有分解性，垃圾問題依舊存在。

目前關於生分解塑膠的研究，有些研究將生分解塑膠與傳統塑膠共聚，進而得到具有生分解性的新塑膠，根據此性質，我們想：如果直接將生分解材料與既有塑膠進行物理性混摻，是否也能利用生分解材料可完全被降解的特性，在適當的條件下，牽引既有塑膠材料的分解，如此便能解決那些不具有分解性的塑膠垃圾問題。

實驗選用的塑膠材料是目前在生活中大量應用且隨處可見的聚對苯二甲酸乙二醇 ploy ethylene terephthalate (PET)。由於生物可分解材料還屬於開發中的階段，因而選擇目前技術較為成熟，且應用較為廣泛，從玉米中提煉而來的乳酸聚合物—聚乳酸 poly lactic acid(PLA)。

## 貳、研究目的

(一)探討 PLA 是否可以牽引 PET 進行降解。

(二)找出 PET/PLA 的最適降解比例。

## 參、研究設備及器材

### 一、藥品

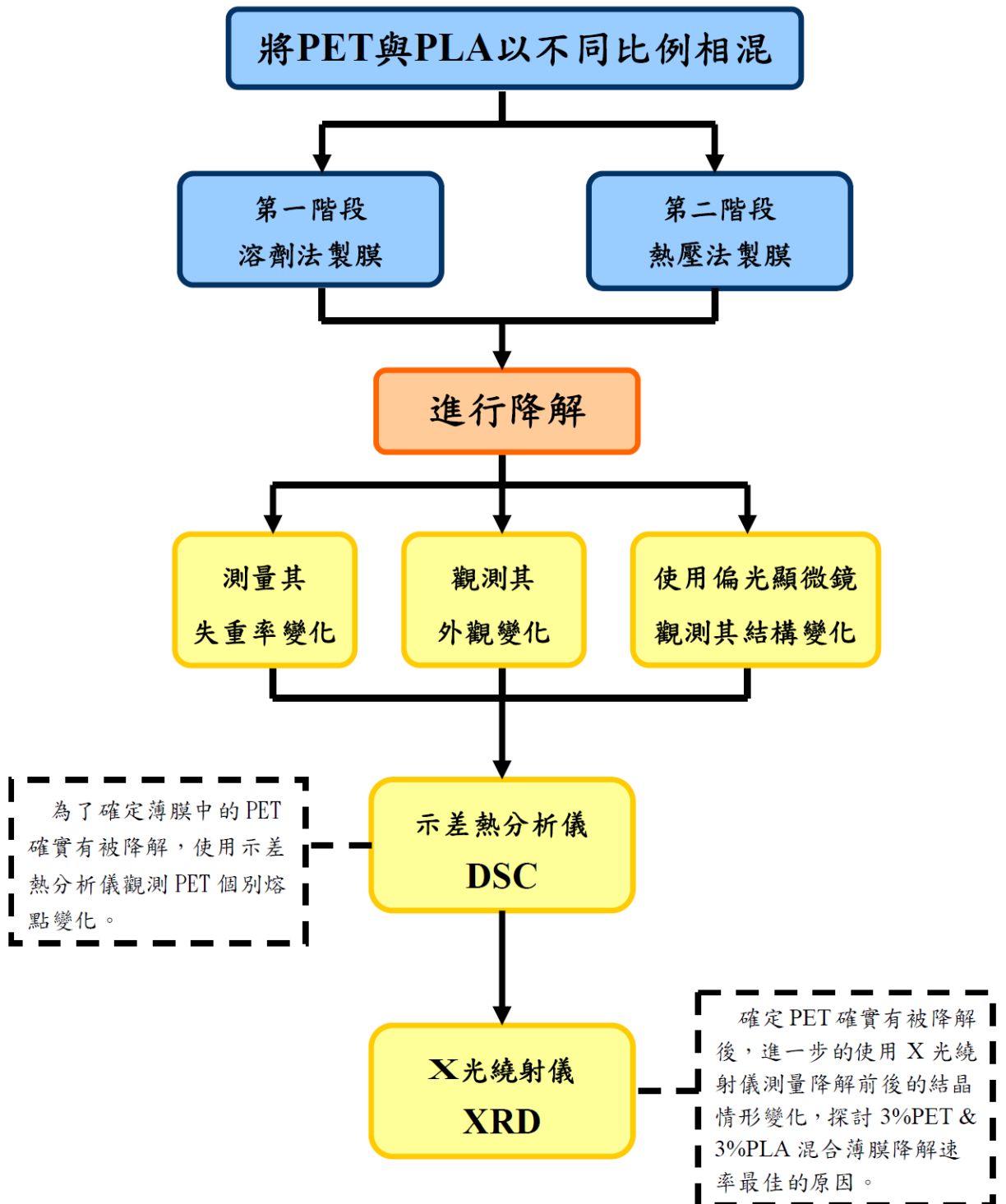
藥品	分子量	廠牌	純度
poly ethylene terephthalate(PET)		遠東工業股份有限公司	
Poly Lactic Acid (PLA)	$M_w : 157087$	偉盟工業股份有限公司	
Phenol	94.11 g/mol	Riedel-de Haen	99.50%
trichloromethane( $\text{CHCl}_3$ )	125.50 g/mol	TEDIA	HPLC 級
Potassium dihydrogenphosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )	136.09 g/mol	SHOWA	99.00%
Sodium hydroxide (NaOH)	40.00 g/mol	Riedel-de Haen	99.00%
Lipase from porcine pancreas, Type II (PPL)		SIGMA	25.00% protein
Alcohol	46.00 g/mol		95.00%

## 二、器材：

器材	規格
12 孔盤	
分度吸量管	20ml
磁石攪拌器	
精密天平	小數點下四位
恆溫恆濕振盪培養箱	
真空烘箱	
旋轉塗布機	
TS-1 手提式酸鹼度氧化還原溫度測定儀	小數點下兩位
偏光顯微鏡	
高溫熱壓爐	
掃描式電子顯微鏡(SEM)	
示差熱分析儀(DSC)	
X 光繞射儀(XRD)	



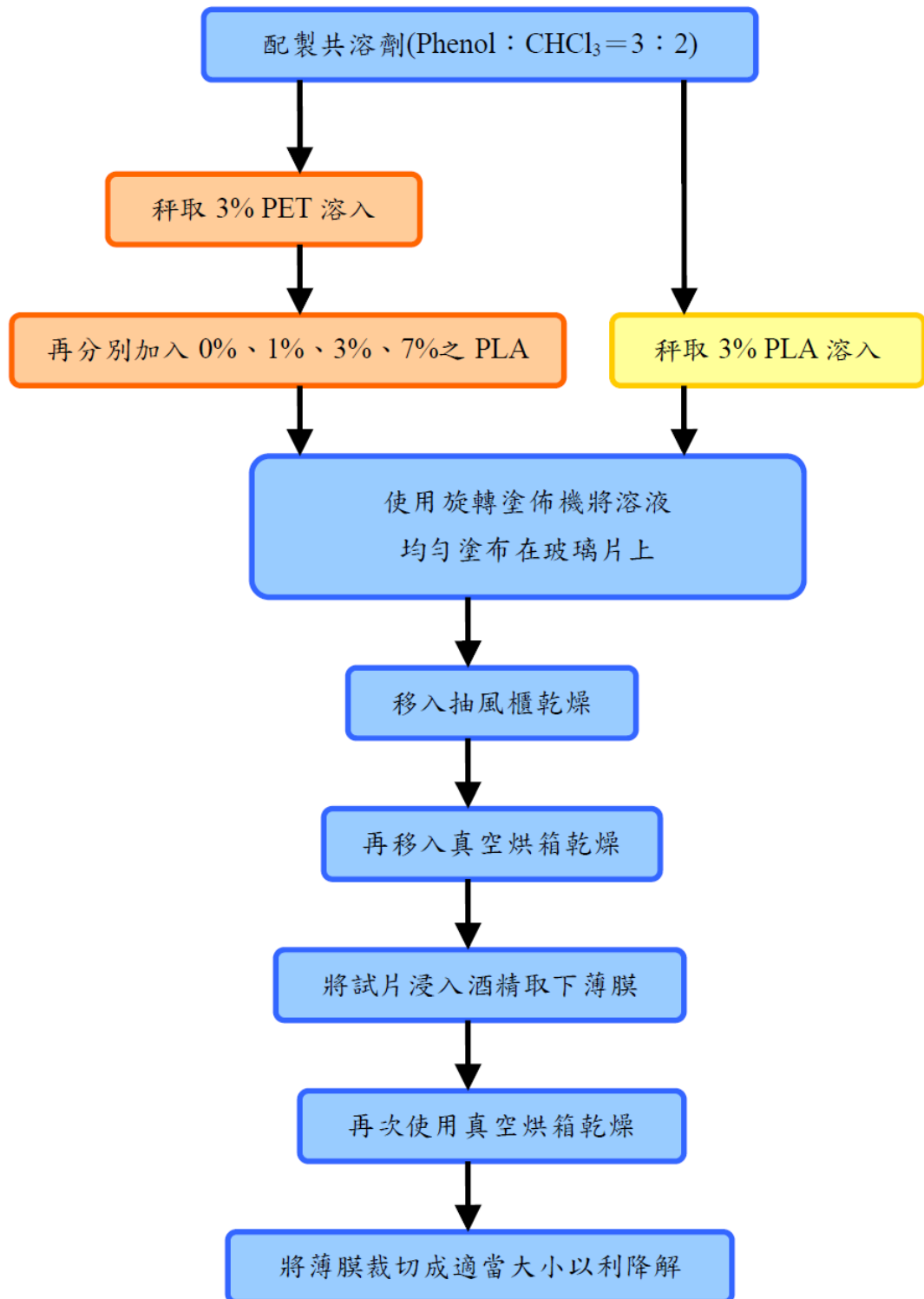
## 肆、研究過程與方法



## 第一階段實驗

### 一、實驗流程

#### (一)製作樣本：



## 1. 配置溶液：

以酚和氯仿的混合溶液(重量比為 3 : 2)作為 PET/PLA 的共溶劑，分別配製成五種不同濃度的溶液，如表一所示。

(表一)

	PET 濃度(%)	PLA 濃度(%)
溶液 A	3	0
溶液 B	3	1
溶液 C	3	3
溶液 D	3	7
溶液 E	0	3

## 2. 製膜

### (1) 旋轉塗佈：

每種溶液各取 5 毫升，分成 5 次每次 1 毫升，均勻塗佈在玻璃片上，如表二所示。

(表二)

	轉速(r.p.m)	層數	時間(秒)/每層	量(mL)/每層
試片 A	400	5	5	1
試片 B	400	5	5	1
試片 C	400	5	5	1
試片 D	400	5	5	1
試片 E	400	5	5	1

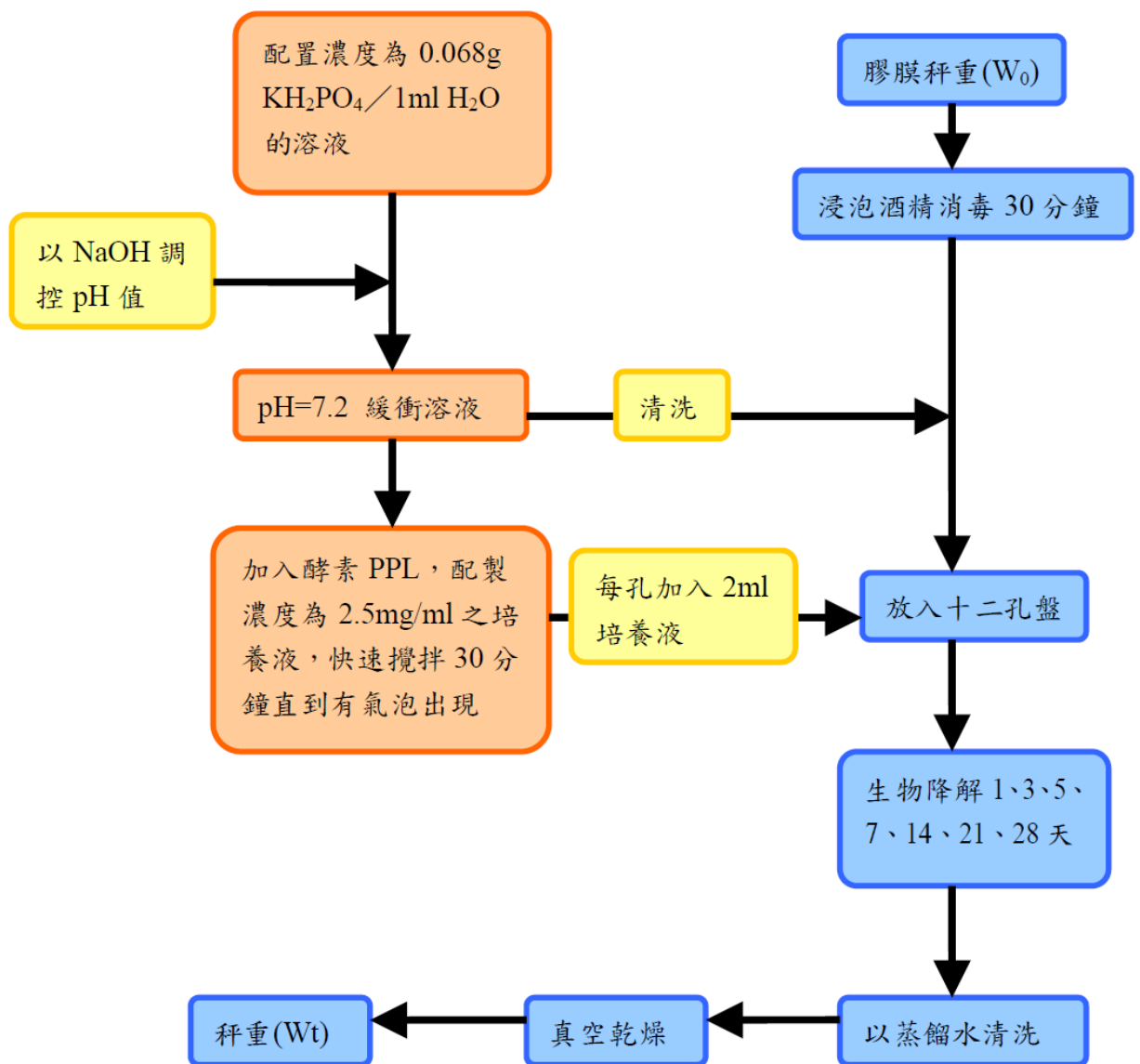
### (2) 乾燥：

將各試片移入抽風櫃中乾燥，並以鋁箔紙覆蓋以防污染，待溶劑適度揮發後，再將試片移入真空烘箱中完全乾燥。

### (3)取膜：

試片完全乾燥之後，將各試片浸入 95%酒精中，使用鑷子將玻璃片上 A~E 之薄膜取下，再將薄膜送入真空烘箱完全乾燥。

## 3. 降解



(1)配製緩衝溶液：

- a. 配製溶液濃度為 0.068g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  / 1ml  $\text{H}_2\text{O}$ ，攪拌溶解。
- b. 利用  $\text{NaOH}_{(s)}$  調控溶液 pH 值為 7.2。

(2)降解：

- a. 將各薄膜裁切秤重( $W_0$ )放入 12 孔盤，加入 75%酒精消毒 20 分鐘，再以緩衝溶液充分潤洗三次。
- b. 以緩衝溶液與酵素 PPL 配製濃度為 2.5mg/ml 之培養液，快速攪拌 30 分鐘直到有氣泡出現。
- c. 每格加入 2ml 培養液，於 37.5°C、相對溼度 50、轉速 100 r.p.m 的恆溫恆濕槽中進行 1、3、5、7、14、21、28 天的降解反應，並每隔 48 hr 更換一次培養液。

(二)測量：

1. 秤重

- (1)完成降解時間後取出薄膜，以去離子水充分清洗，真空乾燥 6 個小時，取出秤重( $W_t$ )。

- (2)以失重百分比表示：
$$\frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100\%$$

註： $W_0$  為各試片未降解前之重量； $W_t$  為各試片降解後之重量

2. 儀器分析

以偏光顯微鏡觀察各薄膜降解後的型態。

## 二、第一階段研究結果

### (一)巨觀

#### 1. 計算失重率

將薄膜 A、B、C、D、E 進行 1、3、5、7、14 天的降解，取出完成降解天數的薄膜，充分水洗、烘乾，並秤重計算其失重率，實驗數據如下：

(表三)各試片未降解前之重量

	0%(薄膜 A)	1%(薄膜 B)	3%(薄膜 C)	7%(薄膜 D)	PLA(薄膜 E)
Day 1	0.0022	0.0046	0.0018	0.0071	0.0041
Day 3	0.0023	0.0043	0.0015	0.0072	0.0036
Day 5	0.0029	0.0040	0.0015	0.0077	0.0041
Day 7	0.0026	0.0045	0.0020	0.0073	0.0033
Day 14	0.0020	0.0042	0.0021	0.0080	0.0035

(單位：g)

(表四)各試片降解後之重量

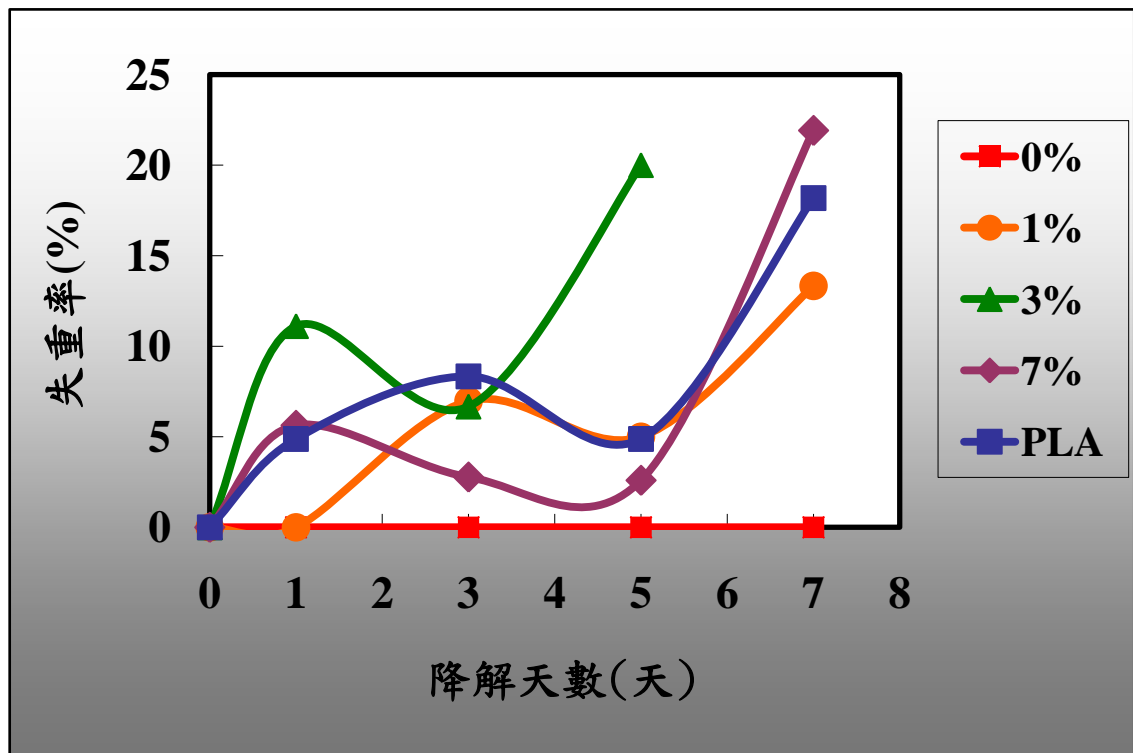
	0%(薄膜 A)	1%(薄膜 B)	3%(薄膜 C)	7%(薄膜 D)	PLA(薄膜 E)
Day 1	0.0022	0.0046	0.0016	0.0067	0.0039
Day 3	0.0023	0.0040	0.0014	0.0070	0.0033
Day 5	0.0029	0.0038	0.0012	0.0075	0.0039
Day 7	0.0026	0.0039	無法測量*	0.0057	0.0027
Day 14	0.0020	0.0038	無法測量*	無法測量*	無法測量*

\* 由於代謝物與薄膜混合無法分離，無法秤重計算失重率

(單位：g)

(表五)各薄膜失重率

試片 天數	薄膜 A(%)	薄膜 B (%)	薄膜 C(%)	薄膜 D(%)	薄膜 E(%)
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.00	0.00	11.11	5.60	4.88
3	0.00	6.98	6.67	2.78	8.33
5	0.00	5.00	20.00	2.60	4.88
7	0.00	13.33	無法計算	21.92	18.18
14	0.00	9.52	無法計算	無法計算	無法計算

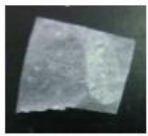
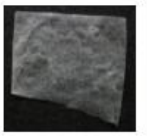
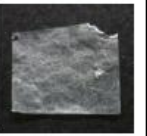



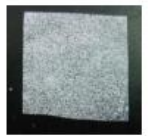


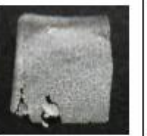
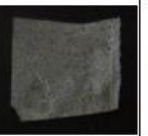
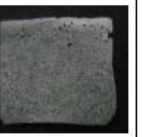

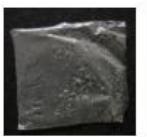
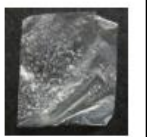
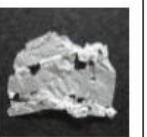




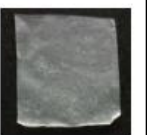

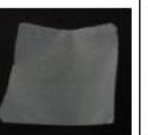









(圖一) 各薄膜失重率曲率圖

註:當降解實驗進行至第 14 天時,3%PET 與 3%PLA(薄膜 C)、3%PET 與 7%PLA(薄膜 D)、0%PET 與 3%PLA(薄膜 E)之混合薄膜的失重率過高,且與代謝物混合無法分離,所以無法秤重計算失重率,故曲率圖取至第 7 天。


## 2. 肉眼觀察各薄膜外貌

各薄膜外貌(表六)


	Day 0	Day 1	Day 3	Day 5	Day 7	Day 14
3%PET 0%PLA (試片 A)						
3%PET 1%PLA (試片 B)						
3%PET 3%PLA (試片 C)						
3%PET 7%PLA (試片 D)						
0%PET 3%PLA (試片 E)						

註：降解天數以外薄膜的降解情形



(表七)

	Day 6
3%PET 3%PLA	

(表八)

	Day 6
0%PET 3%PLA	

(表九)

	Day 11	Day 12
3%PET 7%PLA		

## 3. 實驗結果

(1) 薄膜 A (純 PET) 在降解過程中，外觀沒有變化且失重率為 0。



- (2)薄膜 B 在外觀上並沒有太大的改變，在降解過程中其重量有逐漸減少的趨勢，降解速率並不快。
- (3)薄膜 C 在第 5 天時外貌已經開始出現破損，到第 7 天時薄膜變得極小並和代謝物混雜以致於無法秤重計算失重率，從外觀上可以看到黃色的代謝物質。從折線圖中可以發現：薄膜 C 的降解速率一直是最快的。表七為第 6 天之降解情形。
- (4)薄膜 D 前 10 天外貌無明顯破損，失重率也不高，薄膜從第 11、12 天開始快速破損，並在第 14 天與代謝物混雜無法秤重計算失重率，乾燥後變成粉狀，表九為第 11、12 天之降解情形。
- (5)薄膜 E (純 PLA)在降解過程中外貌逐漸破損，失重率也逐漸提高，到第 14 天時薄膜與代謝物混雜無法秤重計算失重率。表八為第 6 天之降解情形。
- (6)實驗初期，降解速率快慢依序：薄膜 C > 薄膜 E > 薄膜 D > 薄膜 B > 薄膜 A
- (7)實驗末期，降解速率快慢依序：薄膜 C > 薄膜 D > 薄膜 E > 薄膜 B > 薄膜 A







## (二)顯微觀察

利用偏光顯微鏡，以 50X 的倍率進行表面觀測。

### 1. 觀測照片

(1) 3%PET 與 0%PLA 之混合薄膜(薄膜 A)：



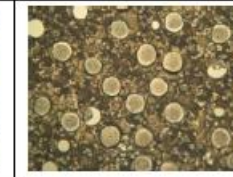
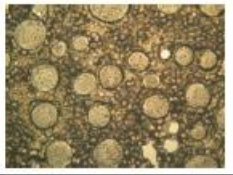
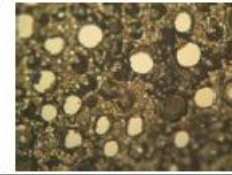
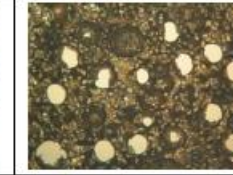
(表十)

天數 薄膜	0	1	3
3%PET 0%PLA (薄膜 A)			
	5	7	14
			

註：圖中之小圓圈為溶劑揮發時在薄膜表面所留下的孔洞，隨著降解進行孔洞大小並無改變。

(2) 3%PET 與 1%PLA 之混合薄膜(薄膜 B)：





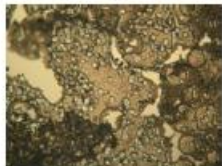
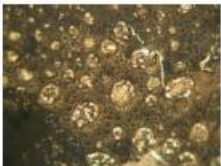
(表十一)

天數 薄膜	0	1	3
3%PET 1%PLA (薄膜 B)			
	5	7	14
			

註：圖中之小圓圈為溶劑揮發時在薄膜表面所留下的孔洞，隨著降解進行孔洞漸擴大。

(3) 3%PET 與 3%PLA 之混合薄膜(薄膜 C)：





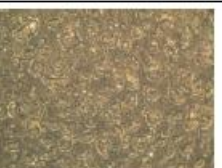

(表十二)

天數 薄膜	0	1	3
3%PET 3%PLA (薄膜 C)			
	5	7	14
			

註：圖中之小圓圈為溶劑揮發時在薄膜表面所留下的孔洞，隨著降解進行孔洞逐漸擴大。

(4) 3%PET 與 7%PLA 之混合薄膜(薄膜 D)：




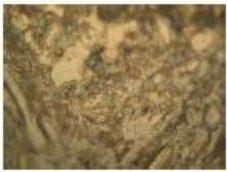


(表十三)

天數 薄膜	0	1	3
3%PET 7%PLA (薄膜 D)			
	5	7	14
			

註：圖中之小圓圈為溶劑揮發時在薄膜表面所留下的孔洞，隨著降解進行孔洞逐漸擴大。

(5) 0%PET 與 3%PLA 之混合薄膜(薄膜 E)：

(表十四)

天數 薄膜	0	1	3
0%PET 3%PLA (薄膜 E)			
	5	7	14
			

註：薄膜上並無孔洞產生，且隨著降解的進行薄膜逐漸破損

## 2. 觀察結果

- (1)由於共溶劑沸點差異甚大，在揮發過程速率不一而導致孔洞的產生。
- (2)純 PET 薄膜上孔洞大小沒有改變，純 PLA 薄膜上沒有產生孔洞，其他混和薄膜有孔洞產生且隨降解進行而擴大。
- (3)部份薄膜上的黑色物質為薄膜被酵素降解後所產生的代謝物殘留所造成。

## 三、第一階段討論

### (一)降解速率討論

#### 1. 3%PET 與 0%PLA 之混合薄膜(薄膜 A)：

在降解過程當中，純 PET 薄膜在外觀上並沒有產生變化，而重量以及計算之失重率亦不變，故可得知在實驗過程中，純 PET 薄膜不會被酵素分解。

## **2. 3%PET 與 1%PLA 之混合薄膜(薄膜 B)：**

在降解過程當中，薄膜在外觀上並沒有產生太大的改變，所秤得的重量逐天減少，而失重率的部份則是漸進式的。

## **3. 3%PET 與 3%PLA 之混合薄膜(薄膜 C)：**

3%的薄膜在實驗中是降解速率最快的，大約在第 5 天時外觀上已經有明顯的破損，到第 14 天時幾乎完消失，失重率的部份在第 5 天前就已經快速分解，而實驗進行至第 7 天時，薄膜就與酵素摻雜在一起無法秤重取得數據。

## **4. 3%PET 與 7%PLA 之混合薄膜(薄膜 D)：**

在第 5 天以前幾乎沒有分解，然而從第 5 天到第 7 天時，雖然外觀上並沒有太大的改變，但是從失重率可看見，7%之薄膜(薄膜 D)在第 5 天到第 7 天時就快速分解。在第 7 天以後，外觀上就開始明顯改變(表九)，最後在第 14 天時碎裂與代謝物混雜無法分離，以致於乾燥後變成粉狀。

## **5. 0%PET 與 3%PLA 之混合薄膜(薄膜 E)：**

降解過程中，純 PLA 薄膜的外觀逐漸破損，而失重率也逐漸增加，到第 7 天以後則快速分解，最後幾乎不見。而 3%薄膜(薄膜 C)與 7%薄膜(薄膜 D)最後速率反而比純 PLA(薄膜 E)還快，其原因推測是由於 PLA 在製膜過程當中，幾乎沒有出現溶劑揮發所造成的孔洞，所以降解速率反而較 3%薄膜(薄膜 C)與 7%薄膜(薄膜 D)還慢。

### **(二)薄膜孔洞討論**

#### **1. 3%PET 與 0%PLA 之混合薄膜(薄膜 A)：**

在偏光顯微鏡下可以看到，0%薄膜的孔洞從第 1 天開始一直到第 14 天，孔洞一直沒有擴大的跡象，並不會進行分解。

## 2. 1%薄膜(薄膜 B)、3%薄膜(薄膜 C)、7%薄膜(薄膜 D)：

在偏光顯微鏡下可以看到，各薄膜孔洞有明顯擴大的跡象，可以得知酵素是從孔洞周邊開始分解，進而分解整塊薄膜。

## 3. 0%PET 與 3%PLA 之混合薄膜(薄膜 E)：

在偏光顯微鏡下可以看到，純 PLA 薄膜製成時並沒有產生孔洞，所以降解速率並無受到孔洞的影響。

## 四、第一階段結論

1. PLA 與 PET 的混合薄膜會快速的被降解。
2. 在製膜過程中由於溶劑揮發所造成的孔洞加速了本實驗的降解速率。酵素會累積在孔洞並從孔洞周圍開始進行分解，將孔洞逐漸擴大進而降解整塊薄膜。
3. 當 PET 與 PLA 比例不同時會導致不同的降解速率，最終降解速率快慢依序為  $3\% > 7\% > \text{PLA} > 1\% > 0\%$ ，其中，當 PET 與 PLA 濃度相同時降解速率達會到最高。

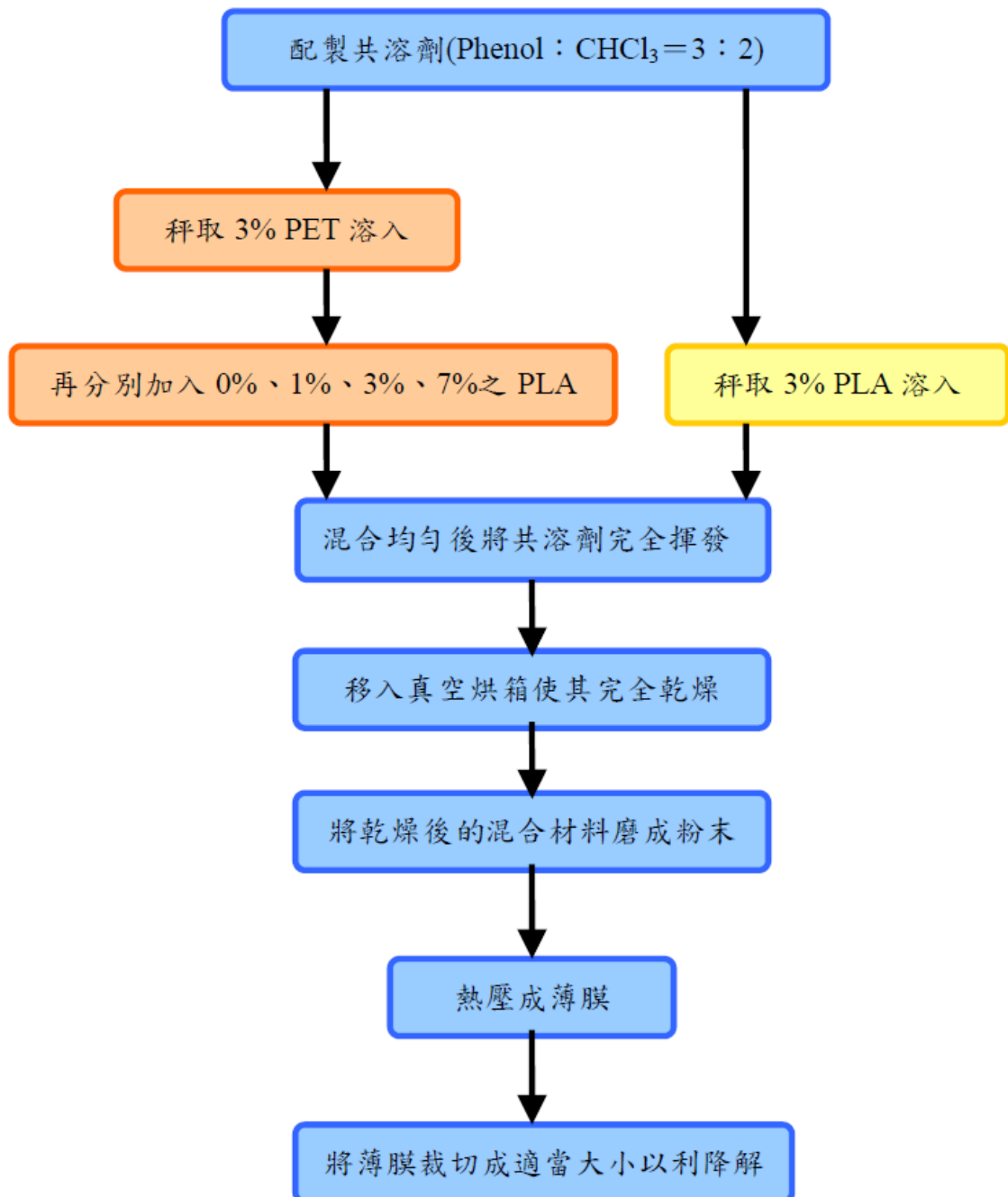
由第一階段實驗結果發現，純 PLA 薄膜的降解速率竟然不如混合薄膜，這表示共溶劑揮發時所產生的孔洞主導了降解速率，因此我們進行第二階段實驗，嘗試修正孔洞因素。

## 第二階段實驗

### 五、實驗流程

為了不讓孔洞成為影響實驗的主因，改以熱壓法製成薄膜，以減少第一階段實驗溶劑揮發時，所留下孔洞的影響。

(一)製作樣本：



## 1. 配置溶液：

以酚和氯仿的混合溶液(重量比為 3：2)溶解 PET/PLA 的共溶劑，分別配製成五種不同濃度的溶液，如表十五所示。

(表十五)

	PET 濃度(%)	PLA 濃度(%)
溶液 F	3	0
溶液 G	3	1
溶液 H	3	3
溶液 I	3	7
溶液 J	0	3

## 2. 製膜

### (1) 乾燥

待共溶劑完全揮發後，移入真空烘箱使其完全乾燥。再將乾燥後得共混材料磨成粉末。

### (2) 熱壓法

量取適量粉末，蓋上鐵氟龍布，並用鋁板夾著，放入熱壓機中，壓成薄膜，如表十六所示。

(表十六)

	溫度(°C)	壓力(kgf/m <sup>2</sup> )	預熱時間	加壓時間
試片 F	250	50	10	10
試片 G	250	50	5	5
試片 H	130	50	1	1
試片 I	130	50	5	5
試片 J	190	50	5	5



## (二)降解

與第一階段降解流程相同，見(頁九)。

## (三)測量：

### 1. 秤重

(1)完成降解時間取出薄膜，以去離子水充分清洗，真空乾燥 24 個小時，取出秤重(Wt)。

(2)降解率以失重百分比來表示：
$$\frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100\%$$

註：W<sub>0</sub> 為各試片未降解前之重量；W<sub>t</sub> 為各試片降解後之重量

### 2. 儀器分析

(1) 以 SEM 比較溶劑與熱壓法各薄膜降的型態。

(2) 以偏光顯微鏡觀察各薄膜降解前後的型態。

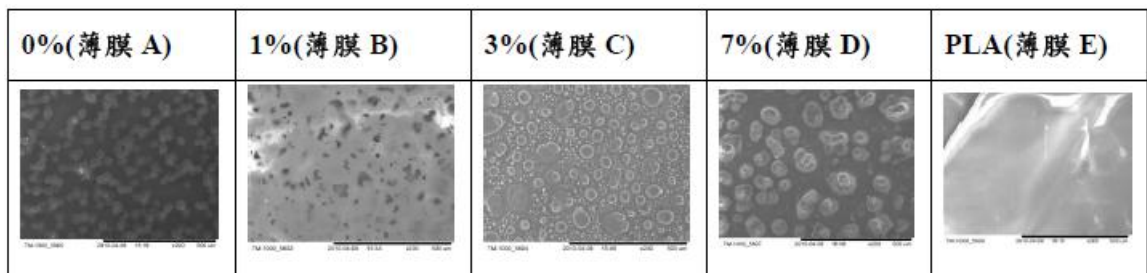
(3) 以 DSC 比較不同濃度薄膜之熔點變化

## (四)以 SEM 比較溶劑與熱壓法各薄膜降的型態。

為了驗證熱壓法對於溶劑法所留下孔洞的改善，使用 SEM 觀察各薄膜表面。

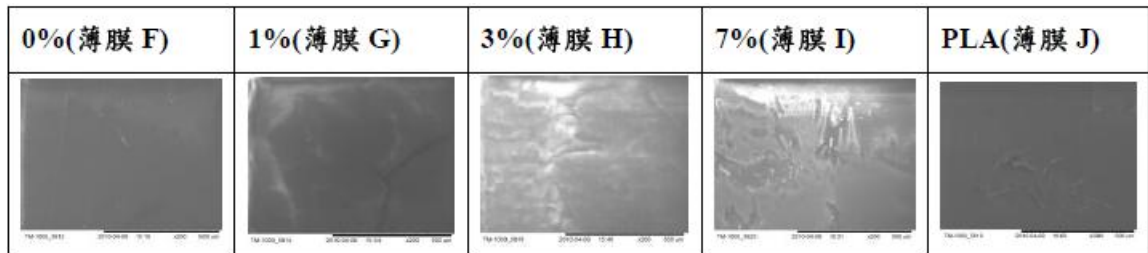
### 1. 第一階段實驗(溶劑法)

(表十七)



## 2. 第二階段實驗(熱壓法)

(表十八)



## 3. 觀察結果

由 SEM 觀察結果可得知：使用熱壓法所製成的薄膜並沒有產生孔洞。

## 六、第二階段研究結果

### (一)巨觀

#### 1. 計算失重率

將薄膜 F、G、H、I、J 進行 1、3、5、7、14、21、28 天的降解，取出完成降解天數的薄膜，充分水洗、烘乾，並秤重計算其失重率，實驗數據如下：

(表十九)各試片未降解前之重量

	0%(薄膜 F)	1%(薄膜 G)	3%(薄膜 H)	7%(薄膜 I)	PLA(薄膜 J)
<b>Day 1</b>	0.0266	0.0172	0.0091	0.0226	0.0205
<b>Day 3</b>	0.0196	0.0150	0.0090	0.0384	0.0180
<b>Day 5</b>	0.0266	0.0176	0.0039	0.0269	0.0241
<b>Day 7</b>	0.0308	0.0146	0.0055	0.0477	0.0173
<b>Day 14</b>	0.0301	0.0234	0.0063	0.0326	0.0103
<b>Day 21</b>	0.0273	0.0125	0.0080	0.0288	0.0100

(單位：g)

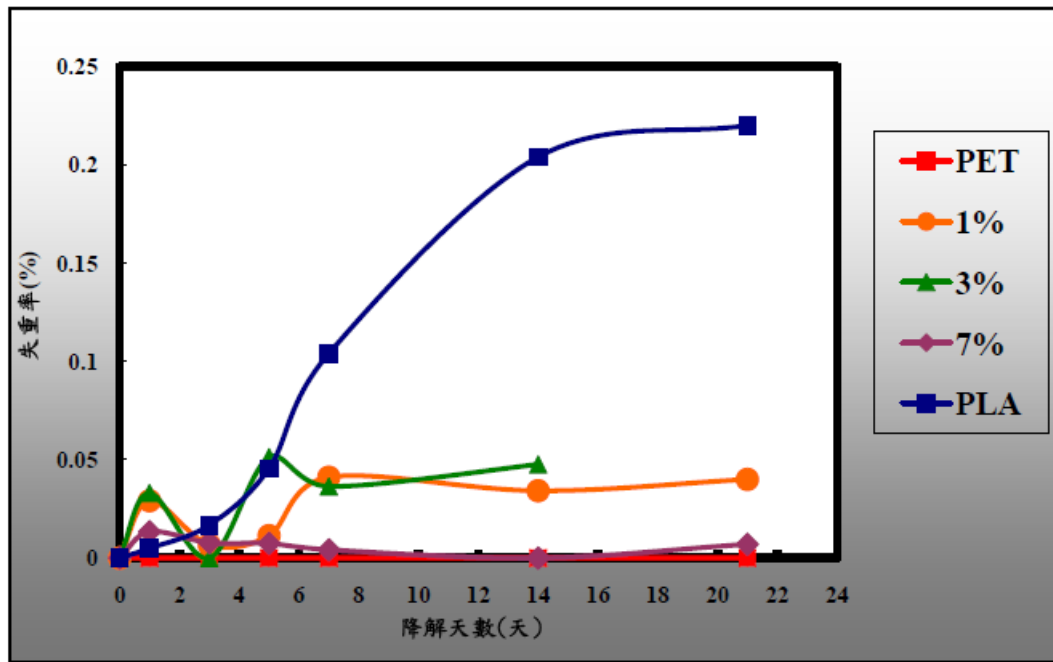
(表二十)各試片降解後之重量

	0%(薄膜 F)	1%(薄膜 G)	3%(薄膜 H)	7%(薄膜 I)	PLA(薄膜 J)
<b>Day 1</b>	0.0266	0.0167	0.0088	0.0223	0.0204
<b>Day 3</b>	0.0196	0.0149	0.0090	0.0381	0.0177
<b>Day 5</b>	0.0266	0.0174	0.0037	0.0267	0.0230
<b>Day 7</b>	0.0308	0.0140	0.0053	0.0475	0.0155
<b>Day 14</b>	0.0301	0.0226	0.0060	0.0326	0.0082
<b>Day 21</b>	0.0273	0.0120	0.0082	0.0286	0.0078

(單位：g)

(表二十一)各薄膜失重率

試片 天數	薄膜 F(%)	薄膜 G (%)	薄膜 H(%)	薄膜 I(%)	薄膜 J(%)
<b>0</b>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>1</b>	0.0000	0.0291	0.0330	0.0133	0.0049
<b>3</b>	0.0000	0.0067	0.0000	0.0078	0.0167
<b>5</b>	0.0000	0.0114	0.0513	0.0074	0.0456
<b>7</b>	0.0000	0.0411	0.0364	0.0042	0.1040
<b>14</b>	0.0000	0.0342	0.0476	0.0000	0.2039
<b>21</b>	0.0000	0.0400	無法計算	0.0070	0.2200



(圖二)各薄膜失重率曲率圖

## 2. 肉眼觀察各薄膜外貌

(表二十二) 各薄膜外貌

	Day 0	Day 1	Day 3	Day 5	Day 7	Day 14	Day 21
3%PET 0%PLA (薄膜 F)							
3%PET 1%PLA (薄膜 G)							
3%PET 3%PLA (薄膜 H)							
3%PET 7%PLA (薄膜 I)							
0%PET 3%PLA (薄膜 J)							

### 3. 實驗結果



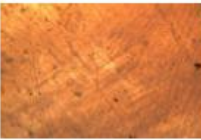




- (1) 降解過程中，各薄膜的外觀並無較明顯變化。
- (2) 薄膜 F (純 PET) 在降解過程中，外觀沒有變化且失重率為 0。
- (3) 薄膜 G 在外觀上並沒有太大的改變，在降解過程中其重量有逐漸減少的趨勢，降解速率並不快。
- (4) 薄膜 H 在第 14 天前失重率大致上呈現遞增的情形。除了薄膜 J (純 PLA) 以外，薄膜 H 的降解速率一直都是最快的。
- (5) 薄膜 I 外貌無明顯破損，失重率也不高。
- (6) 薄膜 J (純 PLA) 在降解過程中失重率穩定攀升，周邊有破損的情況產生。
- (7) 整體而言，降解速率快慢大致上依序為：薄膜 J > 薄膜 H > 薄膜 G > 薄膜 I > 薄膜 F

(二) 利用偏光顯微鏡，以 50X 的倍率進行表面觀測。

#### 1. 觀測照片








(1) 3%PET 與 0%PLA 之混合薄膜(薄膜 F)：

(表二十三)

天數 薄膜	0	1	3	5
3%PET 0%PLA (薄膜 F)				
	7	14	21	
				

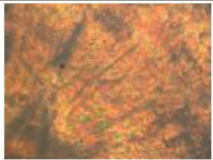


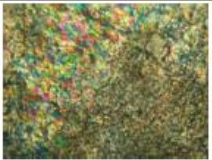
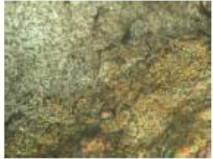

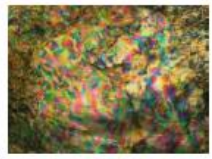
(2) 3% PET 與 1%PLA 之混合薄膜(薄膜 G)：

(表二十四)

天數 薄膜	0	1	3	5
3%PET 1%PLA (薄膜 G)				
	7	14	21	
				

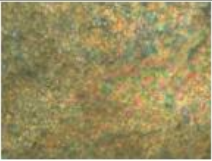

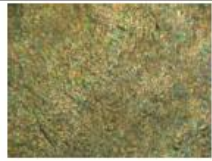


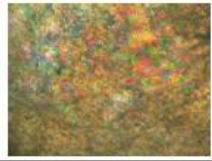
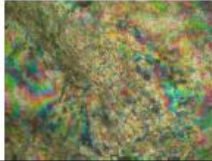
(3) 3%PET 與 3%PLA 之混合薄膜(薄膜 H)：

(表二十五)

天數 薄膜	0	1	3	5
3%PET 3%PLA (薄膜 H)				
	7	14	21	
				

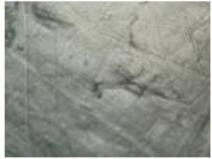
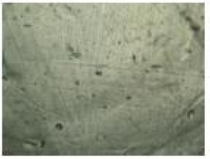

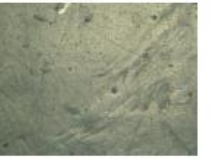
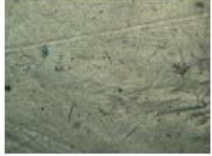


(4) 3%PET 與 7%PLA 之混合薄膜(薄膜 I)：

(表二十六)

天數 薄膜	0	1	3	5
3%PET 7%PLA (薄膜 I)				
	7	14	21	
				

(5) 0%PET 與 3%PLA 之混合薄膜(薄膜 J)：

(表二十七)

天數 薄膜	0	1	3	5
0%PET 3%PLA (薄膜 J)				
	7	14	21	
				

## 2. 觀測結果

- (1) 在降解過程當中薄膜並沒有明顯改變。
- (2) 由於各濃度的試料性質不一，所製成的薄膜透光度以及粗糙程度不同。
- (3) 由粉末熱壓製成薄膜時，因其晶形結構排列，使得光通過薄膜折射時產生色散，故出現彩色區塊。
- (4) 隨著降解天數的增加，色散區塊有擴大的情形。

## 七、第二階段討論

### (一) 薄膜孔洞討論

由 SEM 觀察結果可以清楚得知，使用熱壓法所製成的薄膜改善了溶劑法所造成的孔洞，而且膜厚、緻密度也增加不少，因此，可以排除孔洞在結構上對降解速率所造成的影響。



## (二)降解討論

由於少了孔洞的影響，以及質量、厚度的增加，使得第二階段各薄膜的降解速率都比第一階段得要慢了許多。

### 1. 3%PET 與 0%PLA 之混合薄膜(薄膜 F)：

在降解過程當中，純 PET 薄膜在外觀上並沒有產生變化，而重量及計算之失重率亦不變，故可得知在實驗過程中，純 PET 薄膜完全不會被酵素分解。

### 2. 3%PET 與 1%PLA 之混合薄膜(薄膜 G)：

在降解過程當中，薄膜在外觀上並沒有產生太大的改變，所減少的重量逐天增加，失重率的部份大致上呈現的是遞增的趨勢。

### 3. 3%PET 與 3%PLA 之混合薄膜(薄膜 H)：

3%的薄膜在實驗中是降解速率最快的。

### 4. 3%PET 與 7%PLA 之混合薄膜(薄膜 I)：

外觀無太大變化，降解速率幅度極小。

### 5. 0%PET 與 3%PLA 之混合薄膜(薄膜 J)：

降解過程中，純 PLA 薄膜的外觀雖然無太大的變化，但重量逐漸減少，失重率也穩定的增加到了後期，周圍開始出現破損。

## (三)薄膜色散討論

試料粉末在熱壓製成薄膜的過程當中，因材料本身晶形結構排列，使得光通過薄膜折射時產生色散，故出現彩色區塊。而隨著降解天數的增加，色散區塊有擴大的情形，推測為酵素在降解過程中破壞了薄膜的結晶情形所導致。

## 八、第二階段結論

1. 經由熱壓法製成的薄膜表面平整無孔洞產生，所以酵素是直接對整塊膜作用。
2. 在降解過程當中純 PLA 薄膜降解速率最快且失重率持續上升，而純 PET 薄膜不會被降解。
3. 排列散亂的結構易先被酵素破壞，而留下結構較為整齊堅固的晶形，使得光通過薄膜折射時產生的色散區塊有逐漸擴大的情形。
4. 當 PET 與 PLA 比例不同時會導致不同的降解速率，整體而言降解速率快慢依序為  $PLA > 3\% > 1\% > 7\% > 0\%$

## 伍、儀器分析

所分析的薄膜皆為第二階段實驗中的薄膜。

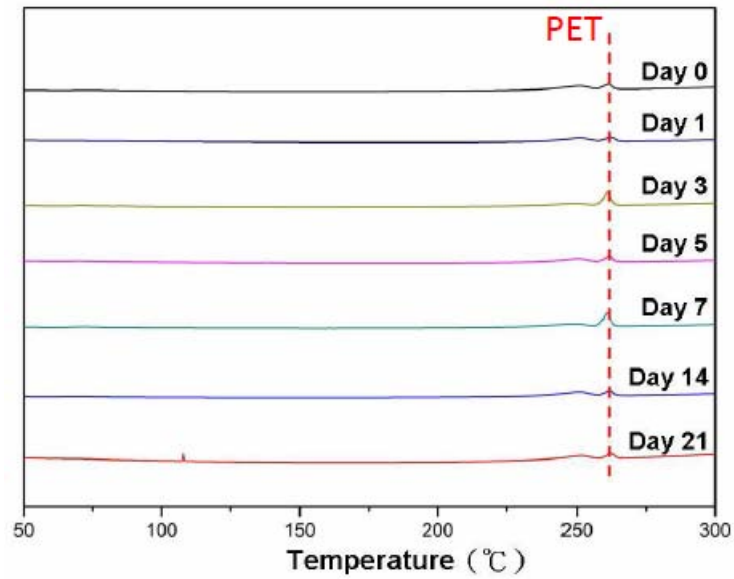
### 一、示差熱分析儀 (DSC)：

在實驗中可以看見 PLA 與 PET 的混合薄膜經降解後有重量損失的情形產生，因此我們更進一步的以示差熱分析儀檢驗薄膜中的 PET 是否真的有被降解，而非只是 PLA 而已。

#### (一) DSC 曲線圖

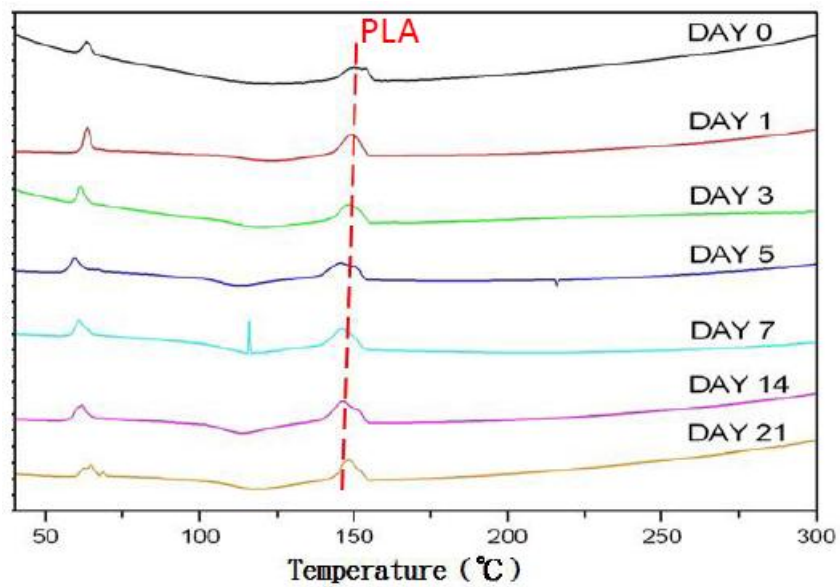
在降解過後使用示差熱分析儀進行分析，可以得知薄膜中 PLA 與 PET 個別的熔點變化。圖中各曲線代表各降解天數經儀器分析後的數值，每條曲線會出現三個峰值，在 50°C 附近的峰值代表的是玻璃轉換溫度點( $T_g$ )，表示薄膜狀態開始產生變化；在 150°C 附近的峰值代表的是 PLA 的熔點( $T_m$ )；在 250°C 附近的峰值代表的是 PET 的熔點( $T_m$ )。

1. 3%PET 與 0%PLA 之混合薄膜(薄膜 F)



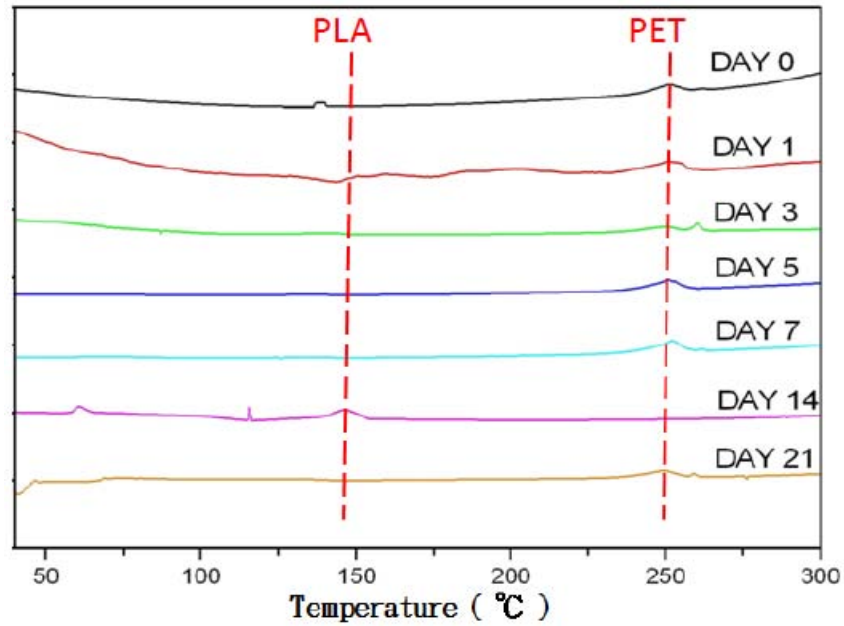
(圖三) 註：純 PET 薄膜經降解過後，熔點不變。

2. 0%PET & 3%PLA 之混合薄膜(薄膜 J)



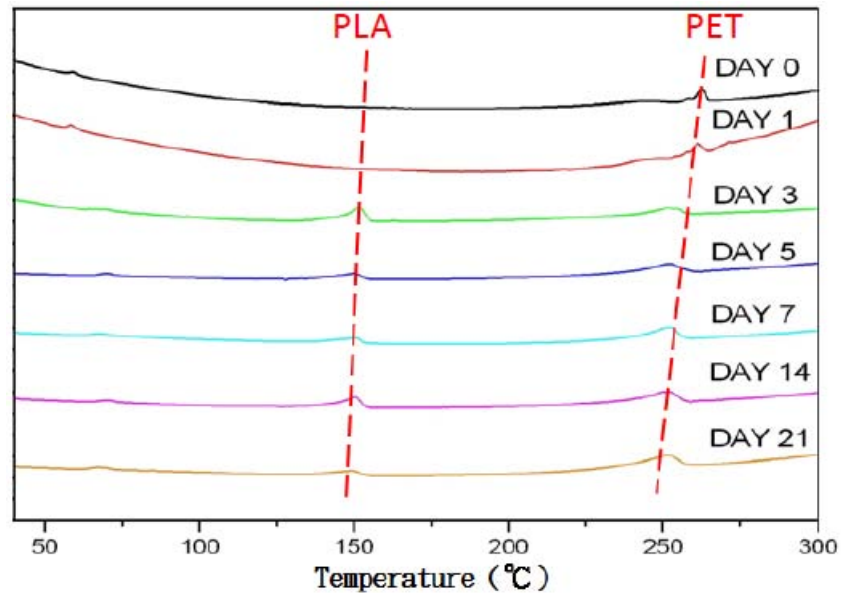
(圖四) 註：純 PLA 薄膜經降解過後，熔點大幅下降。

### 3. 3%PET & 1%PLA 之混合薄膜(薄膜 G)



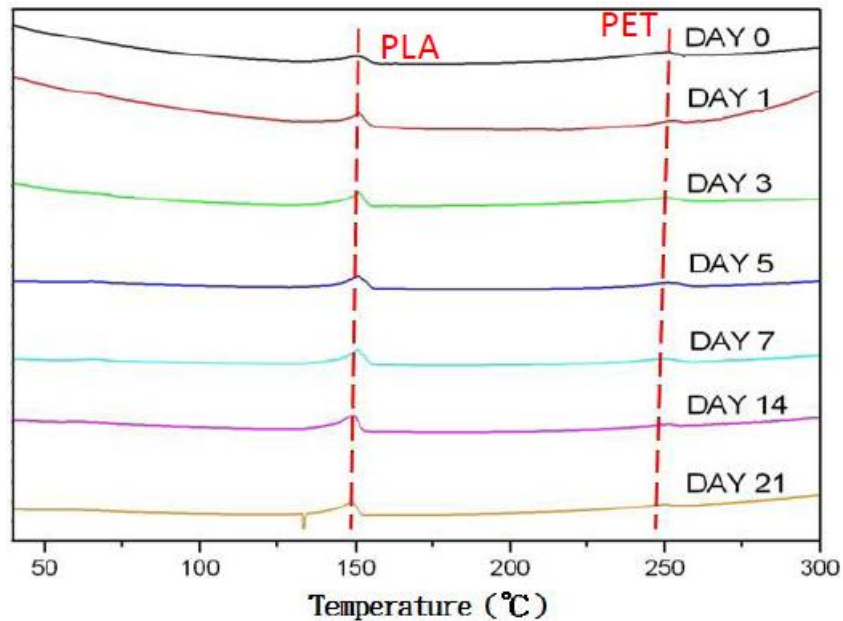
(圖五)註：3%PET & 1%PLA 薄膜經降解過後，PET 與 PLA 的熔點皆些微下降。

### 4. 3%PET & 3%PLA 之混合薄膜(薄膜 H)



(圖六)註：3%PET & 3%PLA 薄膜經降解過後，PET 熔點大幅下降，PLA 熔點下降幅度稍小。

## 5. 3%PET & 7%PLA 之混合薄膜(薄膜 I)



(圖七) 註:3%PET & 7%PLA 薄膜經降解過後,PET 與 PLA 的熔點皆些微下降。

### (二) 實驗結果

#### 1. 3%PET 與 3%PLA 之混合薄膜(薄膜 H)：

當 PET 與 PLA 濃度同為 3%是混合薄膜中降解速度最快的，從示差熱分析儀的結果顯現：隨著降解天數的進行，薄膜中 PET 的熔點逐漸下降且峰形逐漸趨緩，表示 PET 分子鏈段已被分解為較小鏈段而結構強度也逐漸變弱。薄膜中 PLA 的熔點也逐漸下降，只是不如 PET 明顯。此可佐證將 PLA 與 PET 混和後，確實可利用生分解材料 PLA 可被分解的特性牽引傳統塑膠材料 PET 進行分解。

#### 2. 3%PET 與 1%PLA 混合薄膜(薄膜 G) 3%PET 與 7%PLA 混合薄膜(薄膜 I)：

1%與 7%的混合薄膜因降解速率不快，因此 PET 與 PLA 的熔點無明顯下降的情形產生。

#### 3. 0%PET 與 3%PLA 之混合薄膜(薄膜 J)：

在降解過程中，PLA 的熔點逐漸下降且峰形趨緩，表示 PLA 分子鏈段已被分解為較小鏈段而結構強度也逐漸變弱。

4. 由各降解天數曲線可得知：隨著降解天數的進行，代表 PET 熔點的峰值逐漸向左移動且峰形趨緩，表示在薄膜中 PET 的熔點隨著降解的進行逐漸下降，其中在 PET 與 PLA 濃度同為 3% 時最為明顯；代表 PLA 熔點的峰值也有逐漸左移的趨勢，其中在純 PLA 時最為明顯。

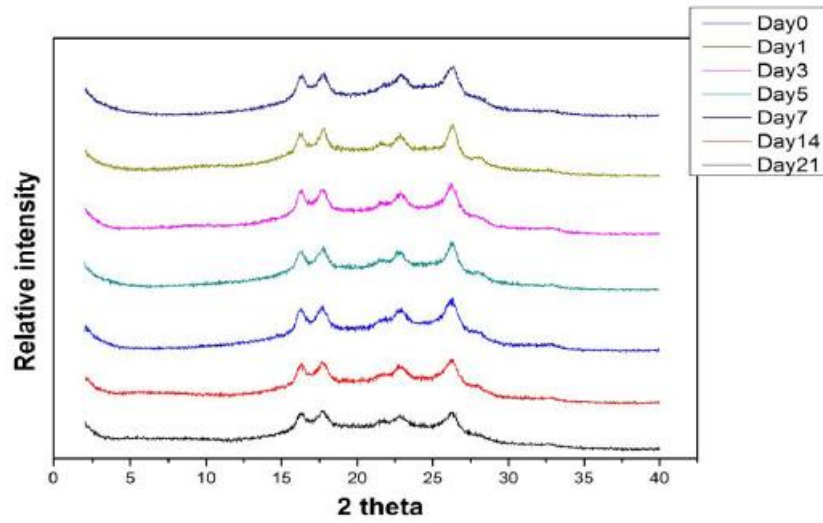
## 二、X 光繞射儀(XRD)：

在實驗中我們發現到：在 PLA 與 PET 濃度同為 3% 時的混合薄膜降解中，PET 的熔點下降幅度最大，也就是說在此薄膜中的 PET 降解速率最佳，於是我們便使用 X 光繞射儀了解薄膜結晶情形。

### (一) XRD 圖

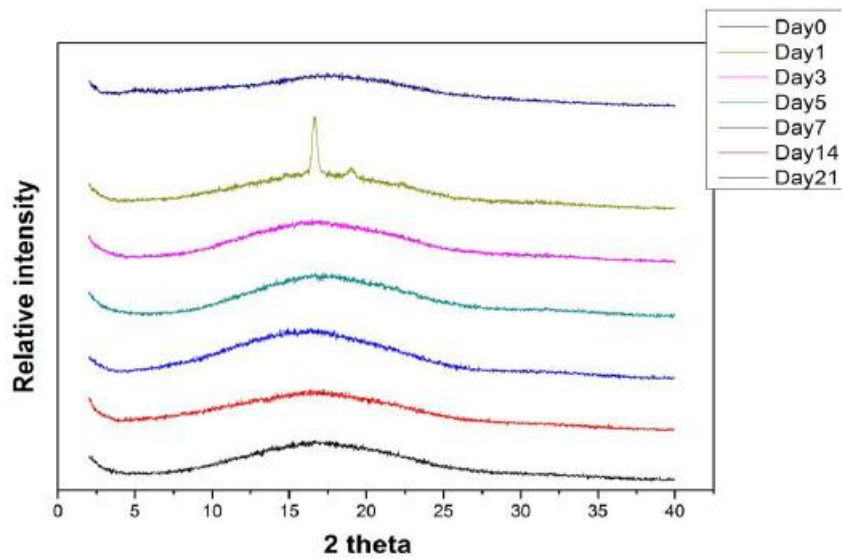
使用 XRD 進行分析，可以得知薄膜的結晶面相與結晶強度，圖中各曲線代表各降解天數經儀器分析後的數，PLA 在  $2\theta$  為 16.5 度和 19 度時會產生兩個特徵峰，PET 在  $2\theta$  介於 15 到 30 度間會產生四個特徵峰，特徵峰愈突出表示結晶強度愈強。

### 1. 3%PET 與 0%PLA 之混合薄膜(薄膜 F)



(圖八)註：PET 在  $2\theta$  介於 15 到 30 度間會產生四個特徵峰，隨著降解進行並無改變。

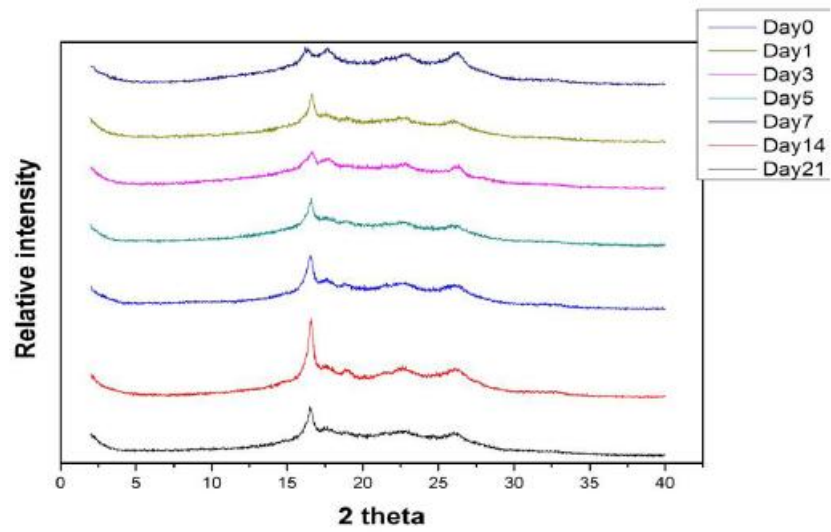
### 2. 0%PET & 3%PLA 之混合薄膜(薄膜 J)



(圖九)註：PLA 在  $2\theta$  為 16.5 度和 19 度時會產生兩個特徵峰，峰形不明顯原因推測為熱壓法製膜過程中快速冷卻而導致 PLA 結晶情形不佳。

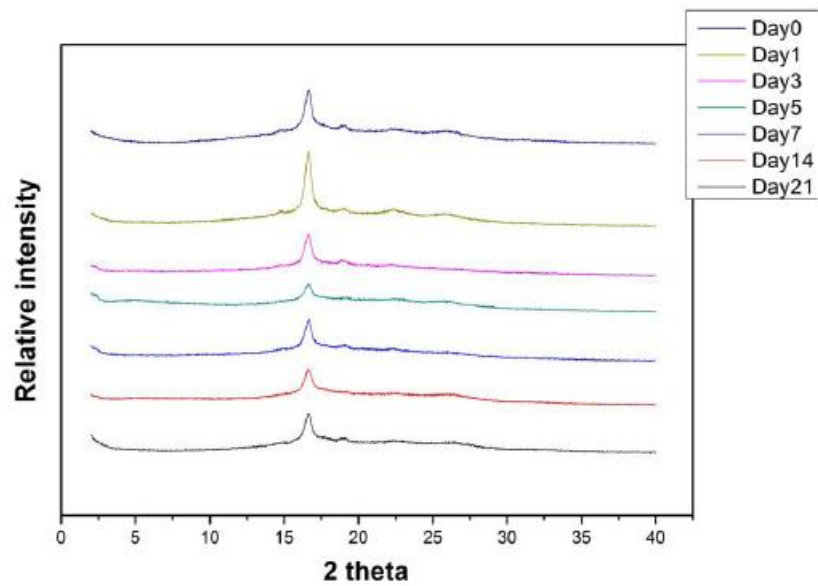


### 3. 3%PET & 1%PLA 之混合薄膜(薄膜 G)



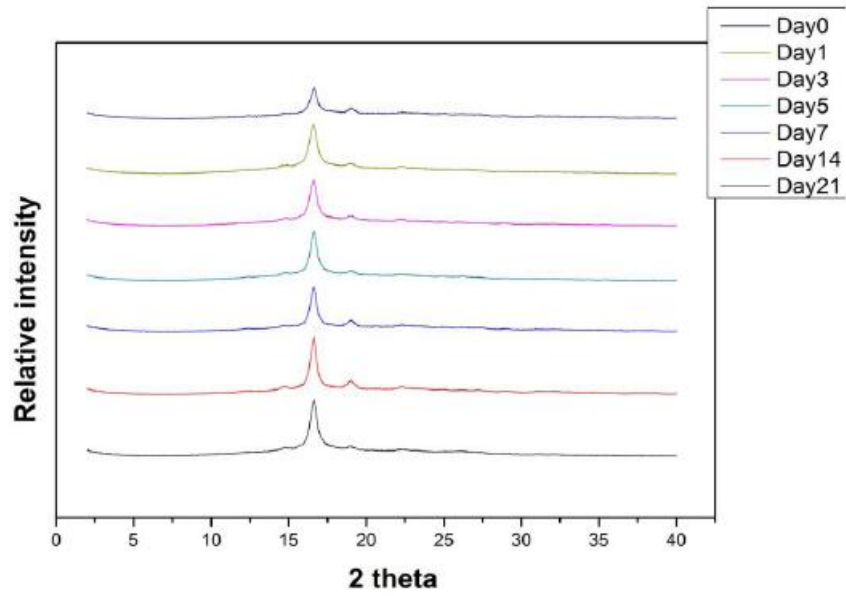
(圖十) 註：隨著降解的進行 PET 特徵峰減弱，PLA 特徵峰突出。

### 4. 3%PET & 3%PLA 之混合薄膜(薄膜 H)



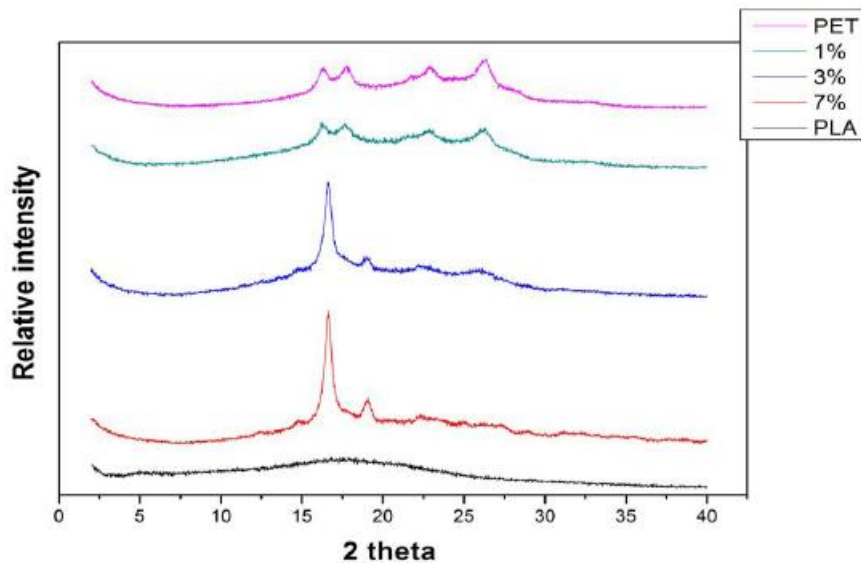
(圖十一) 註：PET 特徵峰不明顯，隨著降解的進行 PLA 與 PET 特徵峰強度減弱。

### 5. 3%PET & 7%PLA 之混合薄膜(薄膜 I)



(圖十二) 註:PET 特徵峰不明顯,隨著降解的進行PLA 與PET 特徵峰無明顯改變。

### 6. 各薄膜降解前(Day0)比較



(圖十三) 註:當 PLA 的含量越高,則 PLA 的特徵峰越明顯, PET 的特徵峰強度減弱。

## (二) 實驗結果

1. 降解過後曲線上的特徵峰強度會減弱，這表示高分子結構逐漸被破壞。
2. 藉由比較各薄膜降解前的晶情形可以得知，在加入 PLA 後，PET 的結晶情形會被破壞而產生大量結構脆弱的非結晶區。

## (三)結晶度

觀測完特徵峰後，我們使用 PF4 軟體將 XRD 所的數據換算出薄膜的整體結晶度，結晶度計算公式為：
$$\frac{a_c}{a_c + a_a} \times 100\% \quad ( a_c : \text{結晶區} \quad a_a : \text{非結晶區} )$$

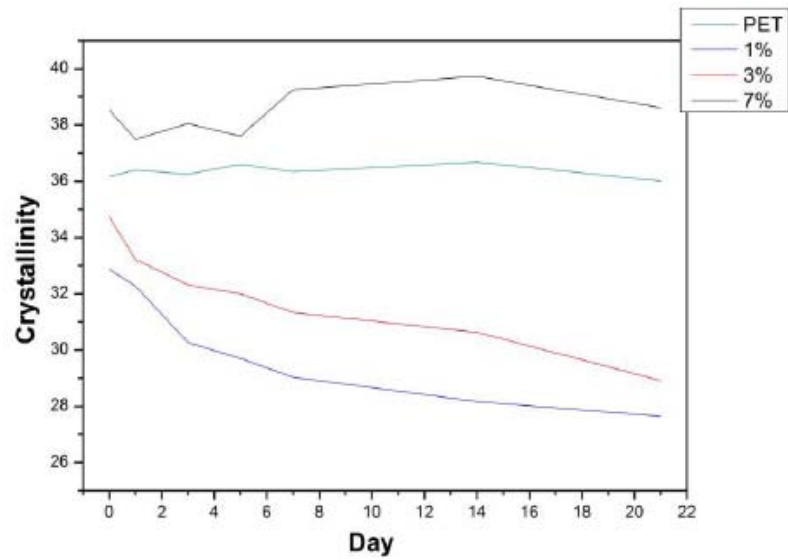
### 1. 各薄膜降結晶度變化數據

	0%(薄膜 F)	1%(薄膜 G)	3%(薄膜 H)	7%(薄膜 I)	PLA(薄膜 J)
Day 1	36.17	32.87	34.73	38.53	無法計算
Day 3	36.40	32.27	33.22	37.49	無法計算
Day 5	36.25	30.27	32.32	38.04	無法計算
Day 7	36.60	29.70	32.00	37.60	無法計算
Day 14	36.33	29.04	31.33	39.25	無法計算
Day 21	36.68	28.17	30.63	39.73	無法計算

註：無法計算原因為純 PLA 薄膜特徵峰不明顯。

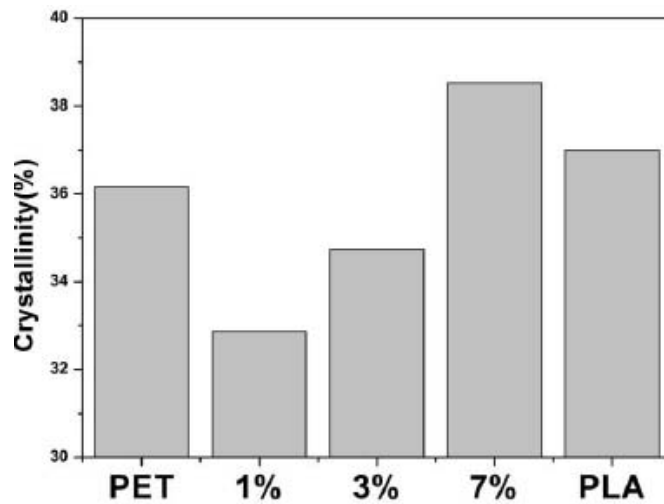
(單位：%)

## 2. 各薄膜降結晶度變化數據



(圖十四) 註:PET與7%薄膜結晶度大致不變,3%薄膜與1%薄膜下降幅度差不多。

## 3. 各薄膜降解前(Day0)之結晶度



(圖十五) 註:隨著 PLA 的加入,結晶度先降後升,在 7%薄膜結晶度大於純 PLA。

## (四)討論

### 1. 薄膜的降解

高分子材料在溶液中會有蜷曲的現象產生，而當我們將 PET 與 PLA 共混時，兩者的分子鏈段會在非結晶區互相纏繞，又酵素在降解薄膜時會首先針對這些結構較為脆弱的非結晶區，於是當酵素作用於生分解材料時，在他們纏繞的情形之下，可能會引發某種機制而導致 PET 分子鏈段崩潰，而降解的情形則會與此二者的結晶情形有關。

## 2. PET 與 PLA 混合前後的結晶情形

在 XRD 圖形曲線上可看到，當 PLA 所佔比例愈大，則 PLA 特徵峰形就愈明顯，PET 的特徵峰形則愈弱再對照換算出的結晶度，可看出當我們將 PET 與 PLA 混合後，相較於純 PET 與純 PLA 的結晶情形，兩者的結晶度都會減弱而產生較多的非結晶區，這種情形有利於降解的進行。但在 7% 薄膜中，濃度相對較低的 PET 可能做為成核劑幫助 PLA 進行結晶，而導致薄膜的結晶度反而高於純 PLA。

## 3. 混合薄膜降解討論

7% 薄膜中 PET 可能做為成核劑幫助 PLA 進行結晶，而在這種高結晶度的情況之下，降解速率會變得緩慢。在降解過程中 3% 薄膜與 1% 薄膜的結晶度下降幅度差不多，也就是薄膜結構被破壞的程度相當，但在重量損失以及熔點下降方面 3% 薄膜卻遠多於 1% 薄膜，這表示在 3% 薄膜中，比例相當的 PET 與 PLA 分子鏈段在非結晶區的纏繞程度會多於 1% 薄膜，雖然 1% 薄膜的結晶度較低，但是 3% 薄膜的分子纏繞情形會導致較佳的降解情形。

## 陸、結論

1. 將 PLA 與 PET 混合後，確實可利用生分解材料 PLA 可被分解的特性牽引傳統塑膠材料 PET 進行分解。
2. 當 PET 與 PLA 濃度同為 3%時降解速率最快。
3. 混合薄膜中 PLA 含量的提高會導致 PET 結晶強度減低而 P L A 的結晶強度增加。
4. 薄膜降解速率與 PLA 和 PET 的結晶情形以及分子鏈段纏繞成度有關。

## 柒、參考文獻

1. 林苡均、洪恩琪、馮玠寧、賴宜萍(民 94)。滴水不漏／奈米寶特瓶－奈米複合材料的應用。中華民國第四十五屆中小學科學展覽會。
2. José Aguado, David P. Serrano and James H. Clark. Feedstock Recycling of Plastic Wastes. 31-58 (1999)
3. Zhigao Wang, Lunquan Yu, Mingming Ding, Hong Tan, Jiehua Li and Qiang Fu (2010) Preparation and rapid degradation of nontoxic biodegradable polyurethanes based on poly(lactic acid)-poly(ethylene glycol)-poly(lactic acid) and L-lysine diisocyanate. Polym. Chem.

## 評語

本作品選用聚對苯二甲酸乙二醇(PET)與生物可分解材料之聚乳酸(PLA)，探討在不同比例混摻下，被豬胰腺脂肪酵素(PPL)降解之效果，期望藉由生分解材料可被完全分解的特性牽引傳統塑膠材料之降解。結果發現 PLA 確有牽引 PET 降解之效果，且其速率與結晶情形和分子鏈段纏繞程度有關，此結果對 PET 廢棄物降解提供一具潛能的新方法。

# 2011 年臺灣國際科學展覽會

## 優勝作品專輯

編號：120012

### 作品名稱

**Bio-degradation of Poly(ethylene terephthalate) /  
Poly(lactic acid) Blends**

### 得獎獎項

一等獎

美國團隊正選代表：美國第 62 屆國際科技展覽會

### 作者姓名

**Yi-Ying Tsai**

**Kai-Li Hsieh**



## **ABSTRACT**

More than billions of non-degradable poly(ethylene terephthalate) (PET) bottles used in our daily life, which cause serious environmental issue. In this work, an interesting and easy concept is used to speed up the degradation rate of PET. Our approach is simply mixed one non-degradable polyester (PET) with the other biodegradable polyester (poly(lactic acid) (PLA)) using “physical blending” technique. The degradation experiment of PET/PLA was carried out in the environment with the presence of enzyme (Lipase from porcine pancreas, Type II (PPL)), which is particular selected to degrade PLA. Our results indicate the addition of certain amount of PLA into PET system can significantly increase the degradation rate of non-degradable PET. This study provides a new idea to make our earth more friendly.

**Keywords:** Poly(ethylene terephthalate), Poly(lactic acid), Degradation.

## Introduction

Of all the non-degradable polymers, poly(ethylene terephthalate) (PET) is the most widely used plastic in our daily lives, as we can see in bottle containers, synthetic fibers, and so on.

Unfortunately, waste PET can not be degraded by nature even after thousands of years. Most works focus on decomposition of PET under extreme conditions <sup>[1]</sup>. These methods are quite complex and energy-consuming, and it also causes extra pollution, such as waste heat, heavy metal, strong base and strong acid. In addition, the waste PET products always seem to outnumber those downcycled products, for they are manufactured at an incredibly fast rate.

Recently, there have been some research about biodegradable materials, which can be completely degraded (e.g. poly(lactic acid) (PLA), poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA), polyglycolide (PGA), poly(beta-hydroxybutyrate) (PHB)). But even with these new materials, the problems caused by traditional plastic materials waste still exist.

Therefore, degrading PET in clean and natural conditions is necessary.

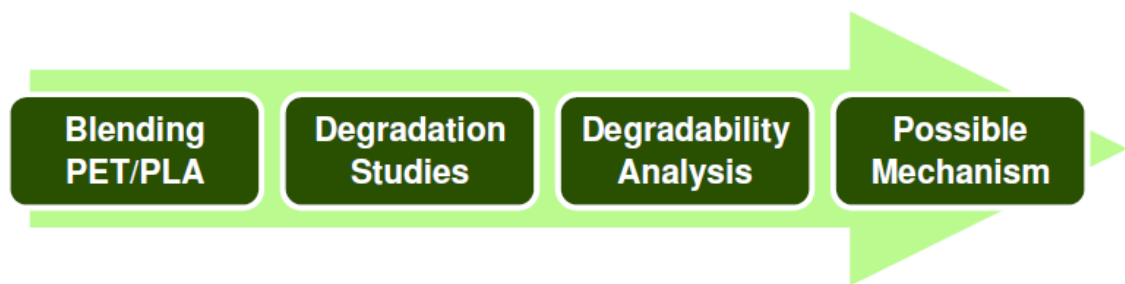
In this work, we investigate PET degradation by blending with another bio-degradable material, poly(lactic acid) (PLA).

**Abbreviations:** PET, poly(ethylene terephthalate); PLA, poly(lactic acid); PPL, Lipase from porcine pancreas, Type II ; FESEM, Field Emission scanning electron microscope; DSC, differential scanning calorimeter; XRD, X-ray Diffractometer;  $T_g$ , glass transition temperature;  $T_m$ , melting temperature.

## Research Purposes

1. To investigate whether blending non-degradable PET with degradable PLA can promote the degradation of PET with Lipase from porcine pancreas, Type II .
2. To study the best blending ratio of PET/PLA for the degradation of PET.
3. To investigate the possible mechanism of PET degradation in PET/PLA blends.

## Research Flow



## Experimental Procedures

### Materials

#### *Poly(ethylene terephthalate) (PET)*

PET is a thermoplastic polymer and was obtained from Yuan Dong Corp.

#### *Poly(lactic acid) (PLA)*

PLA is thermoplastic polyester and was obtained from Wei Meon Corp.

#### *Lipase from porcine pancreas, Type II (PPL)*

PPL was purchased from Sigma Corp.

## **Methods**

### ***Preparation of PET/PLA blends***

The co-solvent which can dissolve PET and PLA simultaneously was found to be phenol/chloroform: 3/2. PET/PLA blends were prepared by blending PET and PLA in the co-solvent to achieve the following weight ratios: 3/0, 3/1, 3/3, 3/7, and 0/3. The co-solvent was dried in vacuum oven at 85°C. Various conditions (preheating temperatures, pressures and times) were used to make blends into films with uniform thickness about 0.1mm by Molding Test Press, and then cut the film into the appropriate size (1cm × 1cm) to facilitate the degradation.

### ***Degradation of PET/PLA Blends with PPL***

Blends were treated with PPL in 0.5M phosphate buffer, pH 7.2 and incubated for 1, 3, 5, 7, 14, 21 and 28-day. The buffer containing PPL was changed every two days.

### ***Degradation of Quenched Amorphous PET with PPL***

Wholly amorphous samples were obtained by quenching the molten samples into liquid nitrogen, and the films were confirmed to be amorphous by X-ray diffraction.

### ***Field Emission scanning electron microscope (FESEM) measurements***

FESEM was used to observe the information about the sample's surface topography, composition, and other properties.

### ***Differential Scanning Calorimeter (DSC) measurements***

DSC is a thermoanalytical technique in which the difference in the amount of heat required to increase the temperature of a sample and reference is measured as a function of temperature. Using DSC is possible to observe fusion and crystallization events as

well as glass transition temperatures  $T_g$ . Indium was employed for the temperature and heat flow calibration. The heat capacity was evaluated with respect to sapphire standard. Dry nitrogen gas was purged into the DSC cell with a flow rate of 50 mL/min. The sample mass was kept at about 3 mg.

#### ***X-ray Diffractometer (XRD) measurements***

XRD can reveal information about the crystallographic structure, chemical composition, and physical properties of films.

## Results & Discussions

### § Degradation Studies

#### (1) Erosion of Blends Observed by FESEM

FESEM was used to observe erosion degree after degradation. Appearance of pure PET did not change after degradation whereas the appearance of pure PLA and blends were etched. In each blends, the significant erosion was observed when PET and PLA were blended in the equal weight ratio (PET/PLA: 3/3).

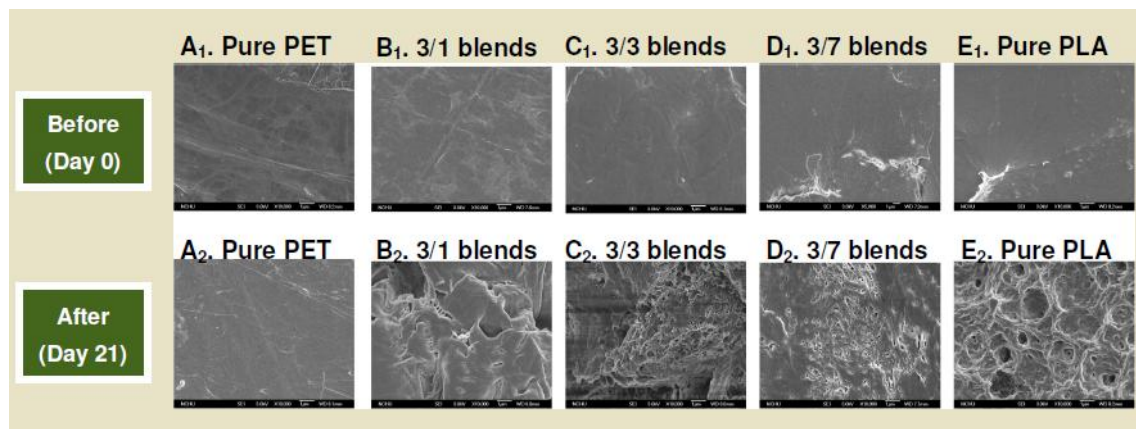


Fig. 1 FESEM images of PET/PLA blends during enzymatic degradation at day 0 and day 21

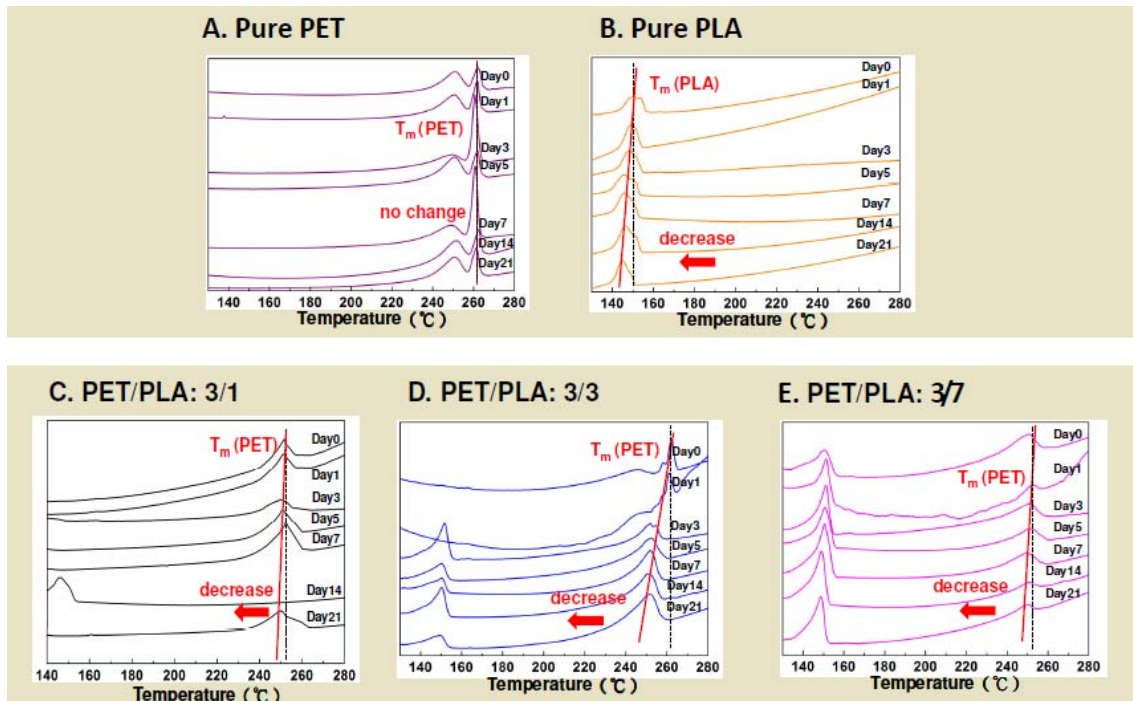
However, it needs to be further studied how the erosion of films is induced by the degradation of various PET/PLA blends.

#### (2) Melting Point Changes Observed by DSC by PPL treatment

Melting point ( $T_m$ ) was determined by DSC. The decrease of  $T_m$  is highly related to the reduction of molecular weight.

$T_m$  changed with time in pure PLA but not in pure PET indicated pure PLA could be degraded by lipase whereas pure PET could not.  $T_m$  of blends decreasing indicated the degradation of PET. The highest degradation rate was observed when PET and PLA were

blended in the equal weight ratio (PET/PLA: 3/3).



**Fig. 2** Melting point at different day of degradation (A) pure PET (B) pure PLA (C) PET/PLA: 3/1 blends (D) PET/PLA: 3/3 blends (E) PET/PLA: 3/7 blends

## Mechanism Studies

### § Degradability of PET in PET/PLA blends

In order to find out the mechanism of PET degradation in blends, analyses of PET degradability in blends were performed (Fig. 3, 4), and the results showed that the addition of PLA into PET systems decreased the crystallinity and enlarged the chain mobility. The partial mobility of PET chains in the crystallite provided the prerequisite for the enzymatic attack; as the result, the addition of PLA increased the degradability of PET in blends.

#### (1) Crystal accumulation of PET/PLA blends

Crystallinity refers to the degree of structural order in a solid. PET individual crystallinity can be computed from DSC pattern (Fig. 3).

The addition of PLA into PET system weakens PET crystallization as indicated by the lower crystallinity. The result show that there were more amorphous states occurred, which means PET chains were less limited.

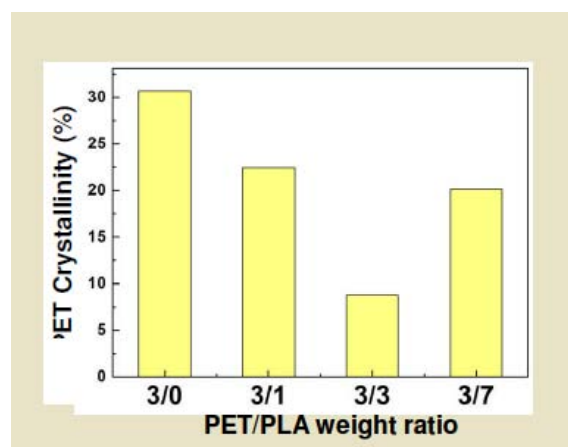
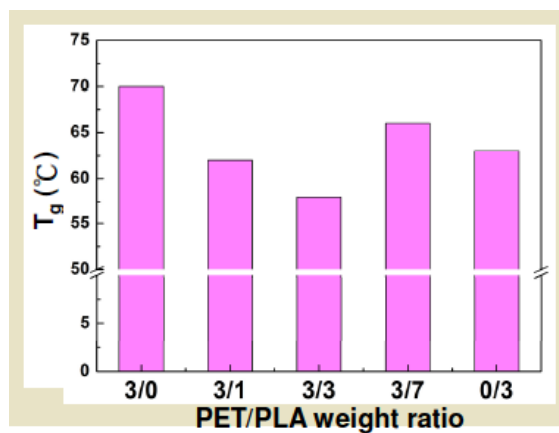


Fig. 3 Crystallinity of PET in blends



## (2) Chain Mobility of PET/PLA blends

Glass transition temperature ( $T_g$ ) measured by DSC can represent the chain mobility. The addition of PLA into PET system increases the chain mobility as indicated by the lower glass transition temperature. Thus PET and PLA chain can temporarily leave the crystalline ordered segment and get into the lipase reaction states.



**Fig. 4** The relationship between Glass transition temperature and PET/PLA weight ratios

3/3 blends shows the low crystallinity and the highest chain mobility; as a result, it presents the highest degradation rate.

## § Degradability of Amorphous PET

To examine this mechanism, amorphous PET which had very low crystallinity and high chain mobility was prepared to see whether PET will be degraded (Fig. 6, 7). However, it did not show any sign of degradation after 21 days experiment (Fig. 8). These data suggest that low crystallinity and high chain mobility are not enough to achieve the degradation of PET.

### (1) Surface of Blends

Appearance of quenched PET did not change after degradation.

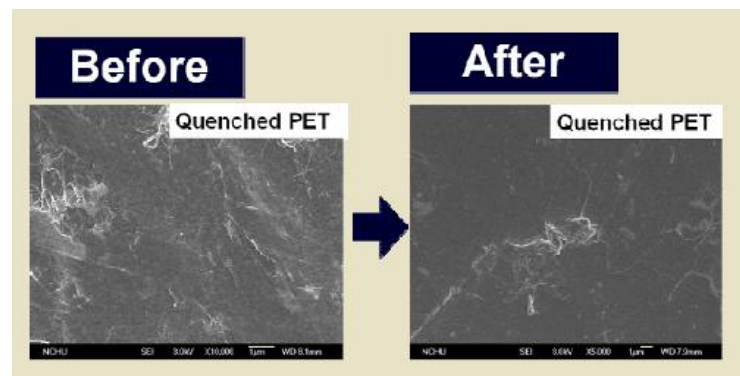
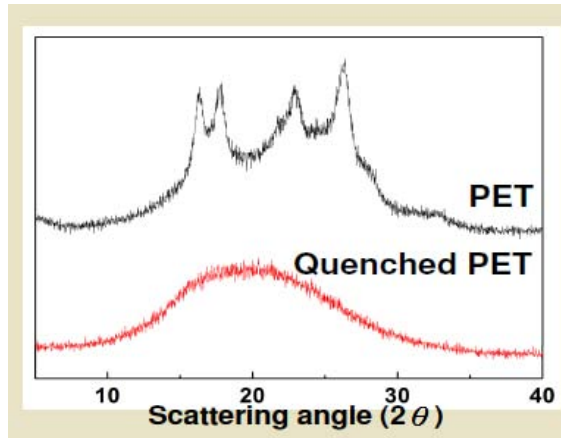


Fig. 5 FESEM images of quenched PET on day 0 and day 21

### (2) Crystal accumulation

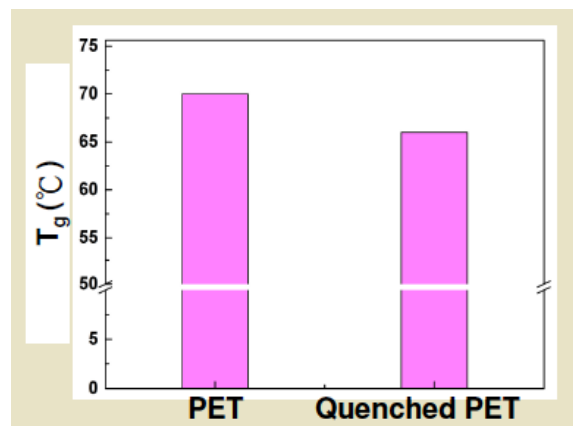
The quenched PET films were confirmed to be wholly amorphous by XRD. The result show that there were more amorphous states occurred, which means PET chains were less limited.



**Fig. 6 Crystallization of quenched PET**

### **(3) Chain mobility**

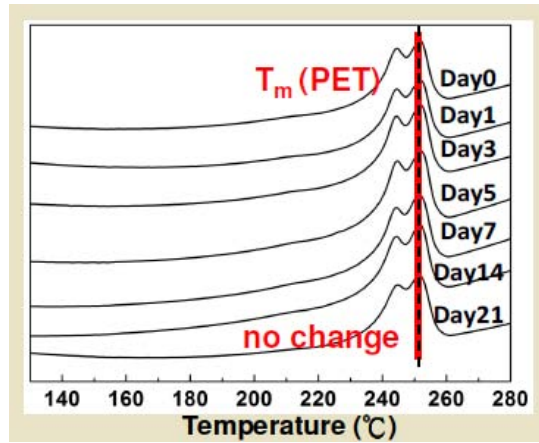
The chain mobility was increased by quenching PET as indicated by the lower  $T_g$ .



**Fig. 7 Chain mobility of quenched PET**

### **(4) Melting point changes**

Melting points did not change during the degradation, the result indicates that quenched PET did not being degraded by lipase.



**Fig. 8 Melting point at different day of degradation**

## **§ Future Works**

The exact mechanism remains to be resolved.

## **Conclusions**

- 1) Blending PLA with PET leads to the degradation of PET with lipase.
- 2) The ratio of blending has an effect on the rate of degradation. The highest degradation rate was observed when PET and PLA were blended in the equal weight ratio (PET/PLA:3/3).
- 3) Low crystallinity and high chain mobility may not be the major mechanism for the degradation of PET.

## **Potential Applications**

- 1) PET can be recycled with PLA in the same category.
- 2) New Materials made by blended PET and PLA might offer different physical properties and bio-degradability.
- 3) This new method may have potential to degrade other non-degradable polymer.

## References

- [1] E. Marten, RJ Müller, WD Deckwer. Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters I . Low molecular mass model esters and aliphatic polyesters. *Polym. Degrad. Stab.* 80 (2003) 485–501.
- [2] M. Sandor, NA. Bailey, E. Mathiowitz. Chatacterization of polyanhydride microsphere degradation by DSC. *Polymer.* 43 (2002) 279-288.
- [3] T. Szychaj, in *Handbook of Thermoplastic Polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites*, S. Fakirov, Ed, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2005). Chap. 27.
- [4] Q. Cai, G. Shi, J. Bei, S. Wang. Enzymatic degradation behavior and mechanism of Poly(lactide-co-glycolide) foams by trypsin. *J. Biomater. Appl.* **24**, 629–638 (2003).
- [5] A.P. Gupta, V. Kumar. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers–Polylactide: A critique. *Eur. Polym. J.* **43**, 4053–4074 (2007).
- [6] S. Lenglet, S. Li, M. Vert. Lipase-catalysed degradation of copolymers prepared from 3-caprolactone and DL-lactide. *Polym. Degrad. Stab.* **94**, 688–692 (2009).
- [7] D. Kint, S. Muñoz-Guerra, A review on the potential biodegradability of poly(ethylene terephthalate). *Polym. Int.* **48**, 346-352 (1999).
- [8] T. Szychaj. *Handbook of Thermoplastic Polymers: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites* (WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002), chap. 27, [Chemical Recycling of PET: Methods and Products].
- [9] Z. Wang, L. Yu, M. Ding, H. Tan, J. Li, Q. Fu, Preparation and rapid degradation of nontoxic biodegradable polyurethanes based on poly(lactic acid)-poly(ethylene glycol)-poly(lactic acid) and L-lysine diisocyanate. *Polym. Chem.* **10**,1039 (2010).