

# 成膜助剂对 CCMC/PVA 复合膜力学特性及生物降解特性的影响

鹿保鑫<sup>1</sup>, 陆庆明<sup>2</sup>, 周睿<sup>1</sup>, 曹龙奎<sup>1,3</sup>

(1. 黑龙江八一农垦大学, 大庆 163319, 2. 九三集团天津大豆科技有限公司, 天津 300461, 3. 黑龙江农产品加工工程中心, 大庆 163319)

**摘要:** 采用流延成膜工艺制备了 CCMC/PVA 生物降解复合膜, 研究了 PVA、乙二醛以及 PPE 3 种成膜助剂对复合膜的力学性能和生物降解性能的影响。结果表明: 添加一定量的成膜助剂, 可以增强复合膜的机械性能、调控复合膜的生物降解性能; 当 PVA 添加量为 30% (质量分数)、乙二醛添加量为 2% (质量分数)、PPE 添加量为 0.6% (质量分数) 时, 复合膜的拉伸强度可达 22.5 MPa, 断裂伸长率可达 258%, 固体琼脂平板培养 50 d, 微生物生长达到 4 级, 土埋 100 d, 复合膜失重率达到 92%。

**关键词:** 成膜助剂; 交联羧甲基纤维素; 复合膜; 力学性能; 生物降解

**中图分类号:** TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)11-0012-05

## Effect of Phragmoid Addition Agent on the Mechanical and Biodegradable Properties of CCMC/PVA Blend Films

LU Bao-xin<sup>1</sup>, LU Qing-ming<sup>2</sup>, ZHOU Rui<sup>1</sup>, CAO Long-kui<sup>1,3</sup>

(1. Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China; 2. Jiusan Group Tianjin Soya Science and Technology Co. Ltd, Tianjin 300461, China; 3. Heilongjiang Farm Produce Processing Development Centre, Daqing 163319, China)

**Abstract:** CCMC/PVA blend film was prepared by solution mixing method. The effect of PVA, PPE and glyoxal on the mechanical and biodegradable properties of blend films were studied. The results showed that the mechanical property of CCMC/PVA blend films increased remarkably and the biodegradable properties of CCMC/PVA blend films were controlled artificially with the added amount of phragmoid addition agent. The tensile strength was 22.5 MPa, elongation at break was 258%, the growth rate of microbe was grade-4 by agar plate culture for 50d and the weight loss ratio of CCMC/PVA blend films was 92% after 100days under the earth when the mass fraction of PVA was 30%, the mass fraction of PPE was 0.6% and the mass fraction of glyoxal was 2% respectively.

**Key words:** phragmoid addition agent; cross-linked carboxymethyl cellulose; complex film; mechanical property; biodegradation

一次性塑料包装薄膜废弃物已对生态环境造成了严重的污染。为彻底根治“白色污染”, 环境友好型高分子材料已成为各国政府关注的热点<sup>[1-4]</sup>。纤维素是一种天然可再生绿色材料资源, 具有来源广泛、数量巨大、无毒无害、完全生物降解、与环境同化以及

成本低廉的特点, 被认为是极具发展前景的可降解塑料包装材料之一<sup>[5-6]</sup>。

然而纤维素分子间存在强氢键, 链段间高度取向, 聚合度和结晶度较大, 高温难以塑化, 成膜困难; 且纤维素膜刚性强、易卷曲开裂、韧性差、环境生物降

收稿日期: 2011-03-23

基金项目: 国家星火计划(2008GA670021)

作者简介: 鹿保鑫(1972—), 男, 黑龙江甘南县人, 硕士, 黑龙江八一农垦大学副教授, 主要研究方向为农产品加工。

通讯作者: 曹龙奎(1965—), 男, 黑龙江八一农垦大学教授、硕士生导师, 主要研究方向为农产品加工工艺与设备。

解周期不易控制,严重制约了纤维素基可降解塑料的广泛应用<sup>[6-7]</sup>。据报道,对纤维素分子进行醚化、酯化、氧化、交联、接枝改性或与其他可降解高分子材料共混,通过流延、挤塑、吹膜、喷洒等成膜工艺,制备环境友好型、使用性能优良的纤维素基可降解塑料包装薄膜,是解决上述问题的关键<sup>[8-9]</sup>。

目前,国内外对纤维素基可降解塑料薄膜的研究已有报道<sup>[10-13]</sup>,但是采用 PPE(多胺聚酰胺环氧氯丙烷树脂)、PVA(聚乙烯醇)以及乙二醇等成膜助剂增强 CCMC(交联羧甲基纤维素)/PVA 复合膜机械性能,并调控复合膜的生物降解性能的研究却鲜有报道。因此,笔者以前期制得的交联羧甲基纤维素为基料,辅以增塑、增强、交联共聚、疏水化等反应,通过溶液共混流延成膜工艺,研制了一种机械性能优良、生物降解可控的 CCMC/PVA 复合环保型塑料包装薄膜。

## 1 实验

### 1.1 材料与设备

材料:交联羧甲基纤维素(CCMC),实验室自制(质量分数为 2%,表观黏度 1.26 Pa·s);聚乙烯醇(PVA),2099 型,江西江维高科股份有限公司;多胺聚酰胺环氧氯丙烷树脂(PPE),工业品,杭州市化工研究所;聚乙二醇 400、甘油、三乙醇胺、液体石蜡、斯潘-80 和 NaOH、盐酸、乙二醇,均为分析纯。

设备:JJ-1 型电动搅拌机,金坛市国旺实验仪器厂;pHS-3C 型 pH 计,梅特勒-托利多有限公司;DGG-9070A 型电热鼓风干燥机,北京北方利辉试验仪器设备有限公司;XL-100A 型拉力试验机,广州试验仪器厂;ZYJ-150 型流延机,北京东方泰阳科技有限公司;GB303 型电子分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;JM-85 型胶体磨,山东龙兴化工机械集团有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 复合膜的制备工艺

准确称取 4 g CCMC,用 120 mL 蒸馏水配置成均匀的浆料于 500 mL 三口烧瓶中。再将一定量的 PVA 用 80 mL 的沸水充分溶解,冷却至室温后与上述浆料混合,搅拌均匀后,移入到恒温(85 °C)水浴锅中搅拌混合(120 r/min),并依次加入 0.6 g 甘油、0.4 g 聚乙二醇 400 和 0.2 g 三乙醇胺、0.3 g 液体石蜡和

0.2 g 斯潘-80 后,保温反应 5 min,再依次加入一定量的乙二醇和湿强剂 PPE 等改性助剂,调节浆料体系的 pH 为 10.2,保温共混反应 35 min 后,过胶体磨均质化处理 3 min。然后将成膜溶液于一 0.095 MPa 真空度下脱气 5 min,在实验型流延机装置上流延涂膜,于 70 °C 干燥 2~3 h 后揭膜,置于室温下相对湿度为 50% 的干燥器内,平衡 3 d 后测定膜的性能。

#### 1.2.2 拉伸强度和断裂伸长率的测定

参照 GB 1040.3—2006《塑料拉伸性能的测定》。

#### 1.2.3 微生物降解实验<sup>[14-16]</sup>

采用固体琼脂平板培养法测定生物降解性能。

#### 1.2.4 土埋生物降解实验<sup>[4,17]</sup>

参照 GB/T 20197—2006 以及 GB 19277—2003 进行,采取室内土埋法测定膜的生物降解性能。将膜切成 14 cm×14 cm 的样品,洗净烘干至恒重后称重( $m_0$ ),作上标记埋于堆肥土壤表面下 10 cm 处,为匹配自然环境,堆肥土壤取自培育花卉的堆肥土壤,然后每隔 3 d 定量加水,保证降解环境潮湿。每隔一定时间取出试样,冲洗干净后,于 50 °C 烘箱中烘干称重( $m_1$ ),计算失重率 =  $[(m_0 - m_1)/m_0] \times 100\%$ ,重复测量 3 次,取平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 PVA 用量对复合膜性能的影响

#### 2.1.1 PVA 质量分数对复合膜力学性能的影响

塑化交联羧甲基纤维素薄膜的强度低于普通塑料薄膜,需要进一步提高强度。聚乙烯醇(PVA)为可降解的水溶性高分子,成膜性好,强度高,与羧甲基纤维素具有良好的相容性能。PVA 添加量(占 CCMC 的质量分数,下同)对复合膜力学性能的影响,见图 1。

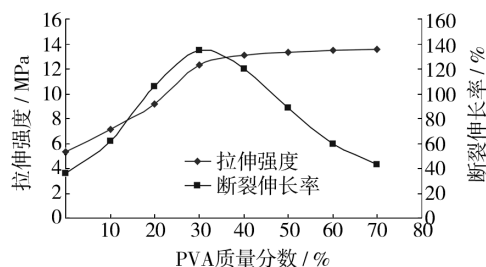


图 1 PVA 质量分数对复合膜力学性能的影响

Fig. 1 Effect of the mass fraction of PVA on mechanical properties of the complex films

由图 1 可见,随 PVA 质量分数的增加,复合膜的

拉伸强度先快速上升后增加缓慢,断裂伸长率呈现先增加后降低的趋势。这是由于 PVA 分子与交联羧甲基纤维素分子间形成了良好的氢键键合作用,彼此间交织缠绕,形成了致密均一的立体空间网状结构,提高了复合膜的增强增韧效果。PVA 过量时,共混料液流动性变差,成膜困难且不均匀,复合膜开始出现分层现象,体系分子间作用力改善不显著<sup>[18]</sup>。综合考虑成本及力学性能,确定 PVA 添加量为 30% 较适宜。

### 2.1.2 PVA 质量分数对复合膜生物降解性能的影响

PVA 对复合膜生物降解性能的影响见表 1、图 2。

表 1 PVA 质量分数对复合膜微生物生长级数的影响

Tab.1 Effect of the mass fraction of PVA on the microbe growth rate of the complex films

PVA 质量分数 /%	培养时间/d					
	4	8	15	20	30	40
70	0	1	2	3	3	4
50	1	2	2	3	4	4
30	2	2	3	4	4	4
10	3	3	4	4	4	4

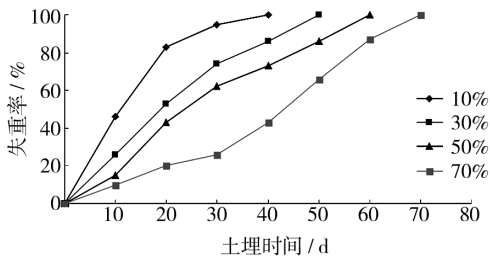


图 2 PVA 质量分数对复合膜土埋失重率的影响

Fig. 2 Effect of the mass fraction of PVA on the weight loss ratio of complex films under the earth

由表 1 可见,随着 PVA 质量分数的增加,复合膜微生物降解程度变缓。当 PVA 质量分数在 10%~30% 时,复合薄膜在 15~20 d 内微生物生长级数即可达到 4 级;而 PVA 质量分数在 50%~70% 时,复合薄膜在 30~40 d 内微生物生长级数才可达到 4 级降解水平。

由图 2 可见,PVA 质量分数一定时,随着土埋降解时间的延长,复合膜失重率增加;降解时间一定时,随 PVA 质量分数增加,复合膜失重率呈现下降趋势。当 PVA 质量分数为 10%~30% 时,土埋 40 d 以上,

复合膜失重率可达 86% 以上;土埋 50 d,复合膜可完全降解,表明该膜具有良好的生物降解特性。这是由于 PVA 是一种水溶性可降解高分子聚合物,聚合度、醇解度以及结晶度较大,分子链段间高度有序排列,土壤中微生物可及度降低,降解周期较长<sup>[19]</sup>;而纤维素分子链段上引入了 C—O—C, —O—C—O 等基团,土壤中真菌和细菌等微生物利用程度增强,交联羧甲基纤维素的生物降解性和降解速率大大提高,且降解后产生诱发自由基离子,加速 PVA 大分子聚合物链段断裂,直至复合膜完全降解成 CO<sub>2</sub> 和水分子。

### 2.2 乙二醛用量对复合膜性能的影响

#### 2.2.1 乙二醛质量分数对复合膜力学性能的影响

乙二醛添加量(占 CCMC 和 PVA 混合物的质量分数,下同)对复合膜力学性能的影响见图 3。

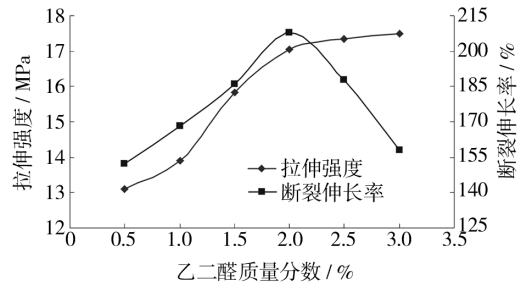


图 3 乙二醛质量分数对复合膜力学性能的影响

Fig. 3 Effect of the mass fraction of glyoxal on mechanical properties of the complex films

由图 3 可见,随着乙二醛质量分数的增加,复合膜拉伸强度出现先快速上升后增加平缓的趋势;断裂伸长率呈现先上升后降低的趋势。这可能是由于乙二醛分子可使羧甲基纤维素分子间的羟基以及 PVA 分子间的羟基发生交联共聚反应,增强了分子间作用力,提高了共混体系的相容性能,形成了坚固致密的三维空间交联网状结构,复合膜的强度和韧性不断提高。但乙二醛过量时,混合体系交联程度加剧,易导致网状结构分子间滑动相对困难,外力下分子链段间不易取向;且易产生成膜液凝胶现象,不利于后期的流延成型<sup>[17]</sup>。因此,乙二醛的适宜质量分数为 2%。

#### 2.2.2 乙二醛质量分数对复合膜生物降解性能的影响

乙二醛对复合膜生物降解性能的影响见表 2、图 4。

由表 2 可见,随着乙二醛质量分数的增加,复合膜微生物降解程度变缓。交联剂质量分数为 1.0%~1.5% 时,复合薄膜在 20~30 d 内微生物生长级数

表 2 乙二醛质量分数对复合膜微生物生长级数的影响

Tab.2 Effect of the mass fraction of glyoxal on microbe growth rate of the complex films

乙二醛质量 分数/%	培养时间/d					
	4	8	15	20	30	40
1.0	1	2	3	4	4	4
1.5	0	1	2	3	4	4
2.0	0	0	1	2	3	4
2.5	0	0	0	1	2	3

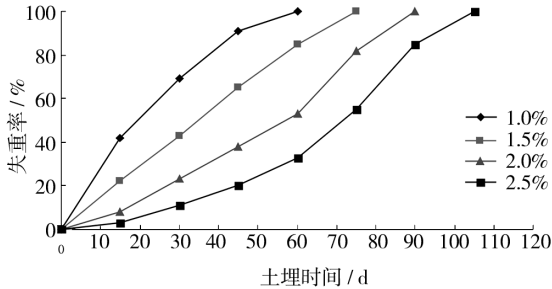


图 4 乙二醛质量分数对复合膜土埋失重率的影响

Fig. 4 Effect of the mass fraction of glyoxal on the weight loss ratio of the complex films under the earth

即可达到 4 级;交联剂质量分数为 2.0%~2.5%时,复合薄膜在 40 d 以后,微生物生长级数才可达到 4 级。

由图 4 可见,乙二醛质量分数一定时,随着土埋降解时间的延长,复合膜失重率增加;降解时间一定时,随乙二醛质量分数的增加,复合膜失重率呈现下降趋势。当乙二醛质量分数为 2%时,土埋 75 d 以上,复合膜失重率可达 82%以上;土埋 90 d,复合膜可完全降解,表明该膜具有良好的生物降解特性。这是由于随交联度加大,空间交联网状结构数量增多,微生物分泌酶渗透的程度降低,作用位点减少,降解性能下降。

### 2.3 PPE 用量对复合膜性能的影响

#### 2.3.1 PPE 质量分数对复合膜力学性能的影响

聚酰胺聚胺环氧氯丙烷树脂(PPE)是一种新型液态、水溶性、阳离子热固型无毒无味湿强剂,主要用于造纸工业中湿纤维的增强,增加成纸湿强效果。PPE 添加量(占 CCMC 和 PVA 混合物的质量分数,下同)对复合膜力学性能的影响见图 5。

由图 5 可见,随着 PPE 质量分数的增加,复合膜拉伸强度先增加后降低,断裂伸长率呈现先快速上升后

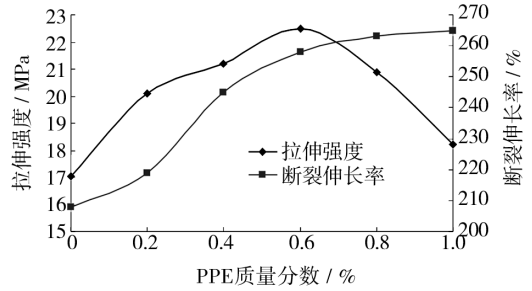


图 5 PPE 质量分数对复合膜力学性能的影响

Fig. 5 Effect of the mass fraction of PPE on mechanical properties of the complex films

平缓的趋势。这是由于在加热或化学反应的条件下,水溶性阳离子 PPE 与带有负电荷的羧甲基纤维素分子间发生强化学键合作用,形成致密的亚甲基醚共价键空间交联网络结构,复合膜力学性能增强;但 PPE 过量时,由于 PPE 发生自身聚合固化反应,共混体系均一性降低,复合膜致密性下降<sup>[20]</sup>。

#### 2.3.2 PPE 质量分数对复合膜生物降解性能的影响

PPE 对复合膜生物降解性能的影响见表 3、图 6。

表 3 PPE 质量分数对复合膜微生物生长级数的影响

Tab.3 Effect of the mass fraction of PPE on microbe growth rate of the complex films

PPE 质量分数 /%	培养时间/d					
	5	10	20	30	40	50
0.2	1	2	3	4	4	4
0.4	0	1	2	3	4	4
0.6	0	1	1	2	3	4
0.8	0	0	1	2	3	3

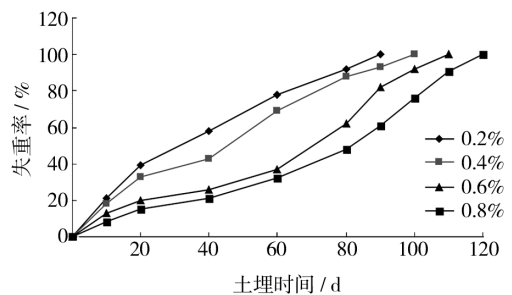


图 6 PPE 质量分数对复合膜土埋失重率的影响

Fig. 6 Effect of the mass fraction of PPE on the weight loss ratio of the complex films under the earth

由表 3 可见,随着 PPE 质量分数的增加,复合膜微生物降解程度变缓。PPE 质量分数为 0.2%~0.4%

时,复合薄膜在 30~40 d 内微生物生长级数即可达到 4 级;PPE 质量分数为 0.6%~0.8%时,复合薄膜在 50 d 以后,微生物生长级数才可达到 4 级,表明随着 PPE 质量分数的增加,微生物侵蚀薄膜的程度减小。

由图 6 可见,PPE 质量分数一定时,随着土埋降解时间的延长,复合膜失重率增加;降解时间一定时,随 PPE 质量分数的增加,复合膜失重率呈现急剧下降趋势。当 PPE 质量分数为 0.6%时,土埋 100 d 以上,复合膜失重率可达 92%以上;土埋 110 d,复合膜可完全降解,表明该膜具有良好的生物降解性能。这是由于湿强剂 PPE 分子可与 CCMC 和 PVA 分子形成坚固致密的三维空间共价交联网状结构,阻碍了微生物分泌酶接近底物作用点,增强了共混膜抵抗外界微生物的侵蚀能力,降低了复合膜的降解性能。

### 3 结论

1) 3 种成膜助剂对复合膜的力学性能和生物降解性能具有重要影响。

2) 当 PVA 添加量为 30% (质量分数)、乙二醇添加量为 2% (质量分数)以及 PPE 添加量为 0.6% (质量分数)时,复合膜的拉伸强度可达 22.5 MPa,断裂伸长率达 258%。

3) CCMC/PVA 复合薄膜具有良好的自然降解性能,固体琼脂平板培养 50 d 微生物生长可达到 4 级,土埋 100 d 复合膜失重率高达 92%,可通过控制 PPE、乙二醇以及 PVA 的质量分数达到降解时间人为控制的目的,为用改性纤维素制造一次性生物降解塑料薄膜提供了理论依据和实际参考。

#### 参考文献:

- [1] 张卫英,夏声平,王灿耀,等.淀粉基完全生物降解材料的研究[J].农业工程学报,2004,20(3):184-187.
- [2] 韩秋霞,王庆昭,张萌.改性 PE 膜的生物可降解性研究[J].塑料工业,2009,37(10):48-51.
- [3] 徐忠厚,徐刚,杜晓明.完全生物降解高分子薄膜 PHBV 在土壤和水介质中的降解过程研究[J].农业环境科学学报,2005,24(1):123-127.
- [4] 王建清,李飞,金政伟,等.PHA/PLA 生物降解共混膜的制备[J].包装工程,2011,32(1):36-39.
- [5] 徐晓凤,张光华.论包装用天然高分子膜[J].包装工程,2006,27(1):48-50.
- [6] 张田林,张所信,吴剑平,等.天然纤维素为基质的生物降解塑料研究进展[J].淮海工学院学报,2001,10(3):25-27.
- [7] 赵力超,彭志妮,游曼洁,等.增塑剂对改性纤维素膜性能的影响及其机理研究[J].食品科学,2010,31(1):105-109.
- [8] 赖小娟,李小瑞,李刚辉.甲基纤维素/聚酰胺可生物降解膜的制备及其性能[J].中国塑料,2005,19(12):61-63.
- [9] 王建清,徐梅,金政伟,等.纳米 SiO<sub>2</sub>/纤维素包装薄膜结构形态及性能研究[J].包装工程,2009,30(9):1-4.
- [10] LIMA I S, LAZARIN A M, AIROLDI C. Favorable Chitosan/cellulose Film Combinations for Copper Removal from Aqueous Solutions[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2005, 36(1-2): 79-83.
- [11] FENG Xian-hua, PELTON R, LEDUC M. Mechanical Properties of Polyelectrolyte Complex Films Based on Polyvinylamine and Carboxymethyl Cellulose[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(20): 6665-6671.
- [12] 鹿保鑫,陆庆明,周睿,等.成膜助剂对纤维素基可降解薄膜特性的影响研究[J].包装工程,2010,31(9):33-36.
- [13] 王建清,赵明旭,金政伟,等.溶解工艺对离子液体法纤维素膜力学性能的影响[J].包装工程,2009,30(12):3-5.
- [14] 柏柳清.聚合物生物降解 ASTM 测试中的问题及其标准测试方法[J].塑料,1995,24(5):45-48.
- [15] 赵黔榕,刘应隆,傅昀,等.S-P 新型塑料生物降解性能的研究[J].云南化工,2000,27(3):45-46.
- [16] 韩秋霞,王庆昭,张萌.改性 PE 膜的生物可降解性研究[J].塑料工业,2009,37(10):48-51.
- [17] 熊汉国,吴俊,卢金珍,等.玉米淀粉生物降解薄膜的制备及其生物降解特性的研究[J].中国粮油学报,2003,18(3):32-34.
- [18] 齐越,王建清.改性淀粉/PVA 可降解薄膜的制备及性能研究[J].包装工程,2007,28(12):50-51.
- [19] 董丽娟,雷武夏,明珠.聚乙烯醇的生物降解[J].中国生物工程杂志,2005,25(7):28-33.
- [20] 曹龙奎,周睿.交联羧甲基玉米淀粉/PVA 复合膜制备工艺的研究[J].包装工程,2007,28(12):1-4.