

聚乙烯醇/PHBHHx 复合材料的制备及表征

周娇, 卫燕霞, 马晓军
(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: **目的** 以聚乙烯醇(PVA)、3-羟基丁酸-3-羟基己酸共聚酯(PHBHHx)为基材, 制得一种性能优良的新型可降解绿色环保材料。**方法** 采用溶液共混流延法制备聚乙烯醇/PHBHHx 共混膜。通过力学性能检测、扫描电镜、X 射线衍射、透氧性能测试、热重分析和生物降解性检测对薄膜的性能进行分析。**结果** 研究表明, 当 PVA 与 PHBHHx 质量比为 2 : 1 时, 制得的共混膜断面结构致密且无孔洞, 组分之间相容性较好。**结论** 与纯 PHBHHx 薄膜相比, PVA/PHBHHx 共混膜力学性能、阻氧性能得到了提高, 且共混膜的加工窗口变宽, 在可降解包装材料领域有着广泛的应用前景。

关键词: 聚乙烯醇; 聚 3-羟基丁酸-3-羟基己酸共聚酯; 共混膜

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)15-0062-05

Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol/PHBHHx Composite Material

ZHOU Jiao, WEI Yan-xia, MA Xiao-jun
(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: To prepare a new kind of degradable green environmental protection material with polyvinyl alcohol (PVA) and PHBHHx as the substrate. PVA/PHBHHx blend membranes were prepared by solution and mixing method. The properties of the membranes were analyzed by mechanical properties, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, oxygen permeation, thermogravimetric analysis and biodegradability. When the mass ratio was 2 : 1, the fracture surface of the blend membranes was dense and the compatibility was very good. Compared with pure PHBHHx membranes, PVA/PHBHHx blend membranes had better mechanical and oxygen resistance properties, and the processing window of the blend membrane became wider. They can be widely applied in the field of biodegradable packaging materials.

KEY WORDS: PVA; PHBHHx; blend membranes

聚乙烯醇(PVA)是醋酸乙烯酯的水解产物, 是一种水溶性高聚物^[1]。聚乙烯醇的力学性能和气体阻隔性能良好, 但由于它具有吸湿性, 不能单独用作包装材料, 一般将聚乙烯醇与另一种物质共混来制备薄膜。如聚乙烯醇与硼酸、淀粉等共混可以制备性能优良的复合薄膜^[2-5]。

3-羟基丁酸-3-羟基己酸共聚酯(PHBHHx)是由微生物合成的、可完全生物降解的高分子物质, 是 PHAs 的第三代产物^[6]。它包含 HB (3-羟基丁酸) 和 HH (3-羟

基己酸) 单体, PHBHHx 的性能与 HH 的含量具有很大的关系^[7], HH 含量越高, PHBHHx 的柔韧性越好, 它还具有比聚 3-羟基丁酸酯(PHB)更加优良的生物相容性^[8], PHBHHx 在神经细胞^[9]和组织工程^[10]的应用已十分广泛。虽然 PHBHHx 的生物降解性很好, 但却存在降解时间长、价格昂贵、结晶速率慢、亲水性差、加工窗口窄等缺陷。这里拟用聚乙烯醇与 PHBHHx 共混来改善 PHBHHx 的缺点, 获得综合性能良好的复合膜。

收稿日期: 2017-02-20

基金项目: 国家级大学生创新训练项目 (201510057007)

作者简介: 周娇 (1993—), 女, 天津科技大学硕士生, 主攻包装材料与包装技术。

通讯作者: 马晓军 (1975—), 男, 天津科技大学教授、博导, 主要研究方向为绿色包装材料。

1 实验

1.1 试剂

聚乙烯醇，规格为 17-99，质量分数≥91.5%，山西三维集团股份有限公司；PHBHHx，HH 物质的量分数为 11%，日本 Kaneka 公司。

1.2 聚乙烯醇/PHBH 共混膜的制备工艺

将聚乙烯醇和 PHBHHx 在恒温干燥箱 110 ℃下干燥 2 h。将不同质量比的 PVA 和 PHBHHx（总质量为 3 g，质量比分别为 1：4，1：2，1：1，2：1，4：1，以及纯聚乙烯醇和纯 PHBHHx，分别记为 1-4，1-2，1-1，2-1，4-1，PVA，PHBHHx）溶于 50 mL 三氟乙酸中，以 1000 r/min 的转速磁力搅拌至溶液呈透明状态。将制得的溶液旋转倒入聚四氟乙烯托盘中，置于水平位置，室温通风放置 24 h，待溶剂挥发完毕后，将薄膜撕下，放入真空干燥箱中 50 ℃下干燥 24 h，以保证溶剂残留质量分数低于 2%，最终薄膜的厚度为 65~80 μm。

1.3 聚乙烯醇/PHBHHx 共混膜的结构与性能测试

1) 扫描电镜分析。采用美国 FEI 出产的型号为 Quanta250 的扫描电镜，对薄膜的断面和表面进行微观形貌分析。

2) X 射线衍射测试。采用日本理学公司生产的 D/max-2500 型 X 射线衍射仪，管电压为 40 kV，Cu 靶，Kα 辐射源，2θ 范围为 5°~80°。

3) 热重分析。采用德国耐驰仪器制造有限公司出产的型号为 TG209 的热重分析仪，升温范围为 0~600 ℃，升温速率为 10 ℃/min。

4) 透气性能测试。采用德国 Brugger Feinmechanik GmbH 公司出产的型号为 GDP-C 的透气测试仪。根据 GB/T 1038—2008^[11]，将薄膜裁切成直径约为 120 mm 的圆形，采用压差法进行测量，抽真空时间为 5 min。

5) 生物降解性能测试。将薄膜裁成 1 cm×3 cm 的矩形，每个配比 10 个样品，称量后编号，分别置于 5 个竹篮中（每个竹篮放 2 个矩形薄膜）。每隔 7 d 取出 1 个篮子，将样品用水清洗干净，置于干燥箱中 60 ℃下干燥后再次称量。35 d 后，5 个篮子均被取出，对比 5 次称得的质量，研究薄膜的降解性能。

6) 力学性能测试。采用美国 Instron 出产的型号为 3369 的电子万能材料试验机。根据 GB/T 1040.3—2006^[12]，测试时标距为 50 mm，拉伸速度为 100 mm/min。测试前，将薄膜裁制成 10 mm×150 mm 的样品条，并分别编号，每组样品测定 5 次，取平均值。

2 结果与讨论

2.1 力学性能检测

聚乙烯醇/PHBHHx 共混膜的断裂伸长率和拉伸强度见表 1。可以看出，在聚乙烯醇含量较高时，共混膜的断裂伸长率大，这是因为聚乙烯醇为线型结构，分子链柔性好，具有较好的成膜性，交联形成强韧而柔软的薄膜^[13]，改善了 PHBHHx 断裂伸长率差的缺陷。纯 PVA 薄膜的拉伸强度优于各种共混比例的共混膜和纯 PHBHHx 薄膜。在 m_{PVA}/m_{PHBHHx} 为 1：4 时，其膜的拉伸强度最小，随着聚乙烯醇含量的不断增加，共混膜的拉伸强度逐渐增大，4-1 样品的拉伸强度是纯 PHBHHx 膜的 2 倍多，接近于纯 PVA 膜。当 m_{PVA}/m_{PHBHHx} 为 2：1 时，材料能够承受较大的拉伸强度，且断裂伸长率较大，表明当材料受较强的拉力时，具有良好的弹性。

表 1 聚乙烯醇/PHBHHx 共混膜的拉伸强度和断裂伸长率
Tab.1 Tensile strength and elongation at break of polyvinyl alcohol/PHBHHx blend membranes

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PHBHHx	10.21	13.82
1-4	4.39	19.52
1-2	8.92	27.92
1-1	12.66	266.04
2-1	21.18	219.59
4-1	26.43	155.62
PVA	27.52	212.59

2.2 扫描电子显微镜

聚乙烯醇与 PHBHHx 按不同比例共混时所制备的共混膜断面微观形貌见图 1。可以看出，纯 PVA 薄膜撕裂后断面结构致密^[14]，无颗粒和孔洞结构。纯 PHBHHx 薄膜断面存在较大的孔洞，分子间连结性差，这解释了纯 PHBHHx 薄膜力学性能差的原因。与纯 PHBHHx 薄膜相比，当 m_{PVA}/m_{PHBHHx} 为 1：4 与 1：2 时，断面结构致密性提高，孔洞减少，这表明将 PVA 与 PHBHHx 共混，可以改善薄膜的断面结构，完善 PHBHHx 膜的性能。当 m_{PVA}/m_{PHBHHx} 为 1：1 时，薄膜结构较松散。随着 PVA 的含量增加， m_{PVA}/m_{PHBHHx} 为 2：1 时，薄膜断面最致密，空洞消失，这表明两者在此时呈现了较好的相容性，与力学性能测试结果相一致。当 m_{PVA}/m_{PHBHHx} 为 4：1 时，断面粗糙，出现不同大小的颗粒状物质，这可能是两者相容性在 m_{PVA}/m_{PHBHHx} 为 2：1 时达到最佳后又出现下降的结果。

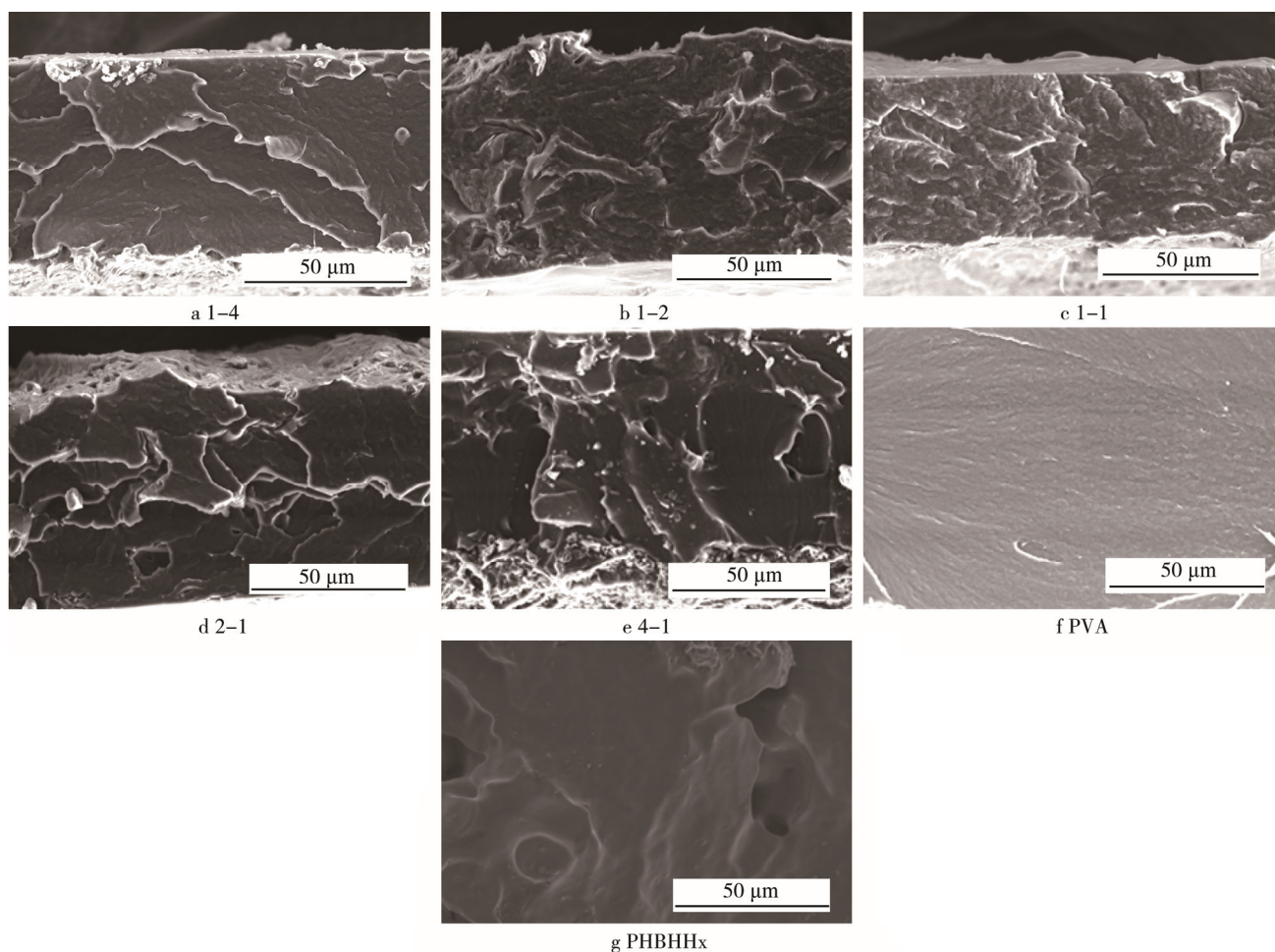


图1 聚乙烯醇/PHBHHx共混膜的断面扫描电镜图
Fig.1 SEM of polyvinyl alcohol /PHBHHx blend membranes

2.3 X射线衍射分析

PVA, PHBHHx及共混膜的XRD光谱图见图2。若组分间不存在相互作用或相互作用很弱时,共混膜的衍射图谱将是2种物质衍射峰的单纯叠加。纯聚乙烯醇薄膜在 19.4° 附近有一个结晶吸收峰,此处的宽峰是因为实验中采用的溶剂为三氟乙酸,三氟乙酸会破坏PVA的结晶区,使其转变为无定形区。对比PHBHHx的XRD光谱图^[14]可以看出,PHBHHx在 13.4° , 16.8°

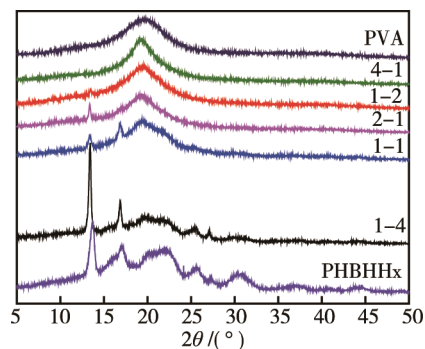


图2 PVA/PHBHHx混合膜的X射线衍射图
Fig.2 X-ray diffraction diagram of polyvinyl alcohol/PHBHHxblend membranes

处有2个衍射峰,对应PHBHHx的(020)和(110)晶面衍射,当 $m_{\text{PVA}}/m_{\text{PHBHHx}}$ 为1:4时, 13.4° 和 16.8° 处的衍射峰增强,这表明添加适量的PVA能够促进PHBHHx的结晶。随着PHBHHx含量的减少,PHBHHx的衍射峰逐渐减弱,且有些峰消失不见,PVA与PHBHHx的结构发生转变^[15]。

2.4 透氧分析

PVA, PHBHHx及共混膜的氧气透过量见图3。可以看出,PHBHHx的阻氧性较差,PVA的阻氧性最好,PVA的加入能够降低PHBHHx薄膜的氧气透过量。随着PVA含量的增加,薄膜的透氧量逐渐减小,阻气性能越来越好。这是因为随着聚乙烯醇含量的增加,薄膜的内部结构越来越趋近于纯PVA薄膜,断面孔洞结构逐渐减少,共混膜的结构更加致密。此外,PHBHHx与聚乙烯醇共混时,PHBHHx分子链中存在羰基^[16],会与聚乙烯醇分子结构中的羟基形成氢键。聚乙烯醇分子本身含有许多氢键,随着聚乙烯醇含量的增多,共混膜中氢键数量增多,分子排列更加有序规整,阻气性能随之提高。

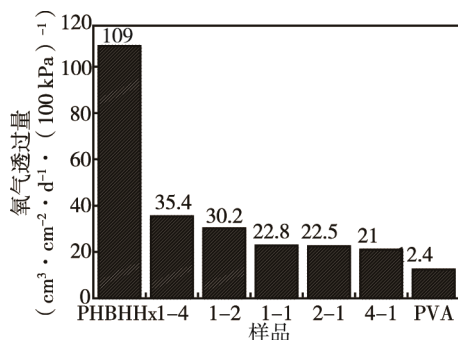


图 3 PVA/PHBHHx 共混膜的氧气透过量

Fig.3 Oxygen permeation of polyvinyl alcohol/PHBHHx blend membranes

2.5 热重分析

PVA, PHBHHx 及共混膜的 TG 和 DTG 曲线见图 4。PVA 的热分解主要分为 3 个阶段: 100~190 °C 为第 1 阶段, 该阶段的质量损失主要是由于吸附水与低分子的脱除; 200~320 °C 为第 2 阶段, 该阶段是 PVA 的主要质量损失阶段; 360~500 °C 为第 3 阶段, 该阶段为 PVA 脱水炭化过程^[17]。PHBHHx 的热降解温度为 225~290 °C, 在该阶段 PHBHHx 快速炭化, 由图 4b 可知 PHBHHx 的最大热失重温度为 275 °C。由图 4a 可知, 共混膜的残炭量增多, 与纯 PHBHHx 薄膜相比, 随着 PVA 含量的增加, PHBHHx 的热降解速率变慢, 且薄膜的加工窗口变宽, 这是因为随着 PVA 含量的逐渐增加, 在 300 °C 后还有 PVA 组分没有被热解, 共混膜的热降解行为逐渐趋向于 PVA 薄膜的热降解行为。

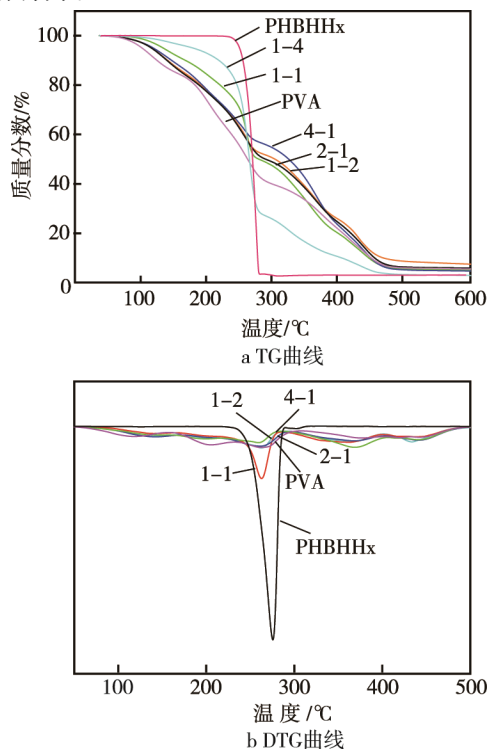


图 4 PVA/PHBHHx 共混膜的 TG 和 DTG 曲线

Fig.4 TG and DTG curves of polyvinyl alcohol/PHBHHx blend membranes

2.6 生物降解性分析

PVA, PHBHHx 及共混膜的降解率见图 5。生物降解是一个复杂的过程, 包含水解等物理化学反应。从图 5 可以看到, 纯 PHBHHx 降解速率非常缓慢, 35 d 时降解率为 10.21%, 而纯 PVA 膜在前 14 d 降解速率较快, 这是因为聚乙烯醇在微生物的作用下分子链断裂会分解出羧酸^[18], 产生酸环境, 羧酸会在一定程度上促进微生物的分解, 从而促进薄膜的降解。对于不同比例的共混膜, 随着时间的推移, 降解率也在逐渐增大, 这是因为共混膜经过微生物的分解后, 表面会出现因侵蚀而形成的孔洞, 这些孔洞的存在促进了共混膜的水解及微生物对其的分解, 从而加速了薄膜的降解。对比各比例共混膜的降解率, 随着 PVA 含量的增多, 共混膜的降解率也在逐渐增大。由于 PVA 降解产生的羧酸能够促进共混膜的降解, 所以 PVA 的含量在一定程度上能够影响共混膜的降解率。

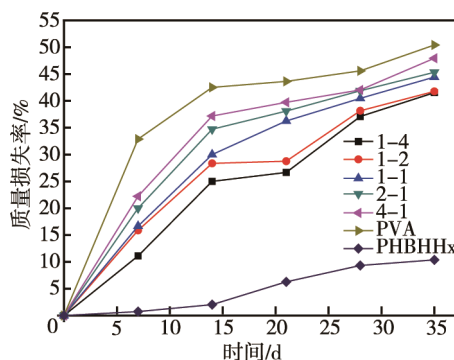


图 5 PVA/PHBHHx 共混膜的降解率

Fig.5 Rate of the degradation of polyvinyl alcohol/PHBHHx blend membranes

3 结语

将 PVA 和 PHBHHx 进行共混改性, 采用溶液流延法制备了性能优良的 PVA/PHBHHx 共混膜。通过 SEM 测试结果表明, 聚乙烯醇与 PHBHHx 之间具有良好的相容性。当 PVA 和 PHBHHx 的质量比为 2:1 时, 制得的共混膜断面结构致密且无孔洞, 组分之间相容性较好。两者共混可以改善 PHBHHx 的力学性能、阻气性能, 当 PVA 和 PHBHHx 的质量比为 4:1 时, 薄膜的拉伸强度为 26.43 MPa, 氧气透过量为 $21 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{d} \cdot (100 \text{ kPa}))$, 明显优于纯 PHBHHx 膜的力学性能及阻气性能。此外, PHBHHx 的加工窗口也得到拓宽, 更利于 PHBHHx 的加工。生物降解测试表明, 聚乙烯醇的存在能够加速 PHBHHx 的降解, 这促进了 PHBHHx 在可降解包装材料领域的广泛应用。

参考文献:

- [1] KIM D S, YUN T I, MU Y S, et al. Preparation of Ion-

- exchange Membranes for Fuel Cell Based on Crosslinked PVA/PSSA_{MA}/Silica Hybrid[J]. Desalination, 2006(1): 634—635.
- [2] 付宜飞, 张铁帅. 白色污染的危害与现状分析[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(3): 112—113.
FU Yi-fei, ZHANG Tie-shuai. The Harm of White Pollution and Analysis of the Present Situation[J]. Environmental Science and Management, 2006, 31(3): 112—113.
- [3] 李懋, 王朝云, 吕江南. 可生物降解材料聚羟基脂肪酸酯(PHA)的合成与应用概述[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(12): 144—148.
LI Mao, WANG Zhao-yun, LYU Jiang-nan. A Summary of the Synthesis and Application of Biodegradable Material PHA[J]. Environmental Science and Management, 2009, 34(12): 144—148.
- [4] 徐伟, 杨锐, 蒋涛. 硼酸改性聚乙烯醇薄膜的制备及性能研究[J]. 胶体与聚合物, 2012, 30(3): 109—111.
XU Wei, YANG Rui, JIANG Tao. Study on the Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol Ail-ms Modified by Boric Acid[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2012, 30(3): 109—111.
- [5] 武战翠. 聚乙烯醇基生物可降解复合材料的制备及性能研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2012.
WU Zhan-cui. Preparation and Properties of Biodegradable Polyvinyl Alcohol Composites[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2012.
- [6] YU P H. Functional Polyhydroxyalkanoates Synthesized by Microorganisms[J]. Polymer Science, 2000, 18(5): 389—396.
- [7] NAKAMURA S, DOI Y, SCANDOLA M. Microbial Synthesis and Characterization of Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyhexanoate)[J]. Macromolecules, 1995, 28(14): 4822—4828.
- [8] CHEN G Q, WU Q. The Application of Polyhydroxyalkanoates as Tissue Engineering Material[J]. Biomaterials, 2005(6): 6565—6578.
- [9] 杨吟野, 李训虎, 李国富. 壳聚糖和 PHBHHx 用作神经修复导管材料的研究[J]. 生物医学工程学杂志, 2002, 19(1): 25—29.
YANG Yin-ye, LI Xun-hu, LI Guo-fu. Study on Chitosan and PHBHHx Used as Nerve Regeneration Conduit Material[J]. Journal of Biomedical Engineering, 2002, 19(1): 25—29.
- [10] 冷晔. 聚羟基丁酸己酸酯及其在组织工程中的应用[J]. 生物医学工程学进展, 2011, 32(4): 213—218.
LENG Ye. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) and the Application in the Tissue Engineering[J]. Progress in Biomedical Engineering, 2011, 32(4): 213—218.
- [11] GB/T 1038—2000, 塑料薄膜和薄片气体透过性实验方法压差法[S].
GB/T 1038—2006, Plastics Film and Sheeting- Determination of Gas Transmission Differential Pressure Method[S].
- [12] GB/T 1040.33—2006, 塑料拉伸性能的测试[S].
GB/T 1040.33—2006, Plastics-Determination of Tensile Properties[S].
- [13] 刘文霞, 徐冬美, 时芳芳, 等. 壳聚糖-聚乙烯醇共混膜的制备与性能[J]. 包装工程, 2016, 37(7): 40—44.
LIU Wen-xia, XU Dong-mei, SHI Fang-fang, et al. Preparation and Properties of Chit-osan/PVA Blend Films[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(7): 40—44.
- [14] 张燕, 杨福馨, 蒋硕, 等. 柠檬酸/PVA 抗菌薄膜性能的研究[J]. 包装工程, 2014, 35(21): 10—14.
ZHANG Yan, YANG Fu-xin, JIANG Shuo, et al. Properties of Citric Acid-loaded PVA Antibacterial Films [J]. Packaging Engineering, 2014, 35(21): 10—14.
- [15] 祝二斌, 辛梅华, 李明春, 等. 壳聚糖/聚乙烯醇共混膜的氢键和相容性[J]. 化工进展, 2012, 31(5): 1082—1087.
ZHU Er-bin, XIN Mei-hua, LI Ming-chun, et al. Hydrogen-bonding and Compatibility of Chitosan/ Polyvinyl Alcohol Blend Films[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(5): 1082—1087.
- [16] 薛华育, 顾卓, 戴礼兴, 等. 再生丝素/聚乙烯醇共混纳米纤维的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(6): 240—243.
XUE Yu-hua, GU Zhuo, DAI Li-xing, et al. The Preparation and Characterization of Silk Fibroin/polyvinyl Alcohol Blending Nanofibers[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(6): 240—243.
- [17] 包晨露, 郭玉强, 袁必和, 等. 聚乙烯醇/磷酸钛纳米复合材料的热稳定性和阻燃性能研究[C]// 中国阻燃学术年会, 2012: 2—4.
BAO Chen-lu, GUO Yu-qiang, YUAN Bi-he, et al. Study on Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyvinyl Alcohol/Titanium Phosphate Nano-composites [C]// China Flame Retardant Academic Annual Meeting, 2012: 2—4.
- [18] 鹿保鑫, 陆庆明, 周睿, 等. 成膜助剂对 CCMC/PVA 复合膜力学特性及生物降解特性的影响[J]. 包装工程, 2011, 32(11): 12—16.
LU Bao-xin, LU Qing-ming, ZHOU Rui, et al. Effect of Phragmoid Addition Agent on the Mechanical and Biodegradable Properties of CCMC/PVA Blend Films [J]. Packaging Engineering, 2011, 32(11): 12—16.