

疏水增强型淀粉/PVA 生物降解膜的性能

李小瑞, 李刚辉, 赖小娟

(陕西科技大学轻工助剂化学与技术教育部重点实验室, 西安 710021)

摘要: 以烷基烯酮二聚体为疏水化组分, 环氧改性聚酰胺为增强交联组分制备了疏水增强型淀粉/聚乙烯醇膜。动态接触角和吸水率测试表明, 烷基烯酮二聚体能大幅度提高膜的疏水性能, 较佳的烷基烯酮二聚体含量为 3.30%, 疏水增强型淀粉/聚乙烯醇膜接触角可达 90°, 吸水率低至 15.44%。环氧改性聚酰胺能明显改善膜的拉伸强度, 但环氧改性聚酰胺含量过高对断裂伸长率不利。X-射线衍射表明烷基烯酮二聚体的内增塑作用和环氧改性聚酰胺的交联特性可增加膜的相容性。生物降解测试显示, 疏水增强型淀粉/聚乙烯醇膜具有一定的生物降解性, 但环氧改性聚酰胺使膜的生物降解性能下降。

关键词: 淀粉/聚乙烯醇膜, 疏水化膜, 烷基烯酮二聚体, 环氧改性聚酰胺, 生物降解

中图分类号: TQ320.72⁺1, TQ327

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2009)-1-0181-04

李小瑞, 李刚辉, 赖小娟. 疏水增强型淀粉/PVA 生物降解膜的性能[J]. 农业工程学报, 2009, 25(1): 181-184.

Li Xiaorui, Li Ganghui, Lai Xiaojuan. Properties of hydrophobic enhanced biodegradable starch / PVA films[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(1): 181-184.(in Chinese with English abstract)

0 引言

淀粉/聚乙烯醇膜 (SP膜) 是可完全生物降解材料中的重要组成部分, 能够克服淀粉填充型生物降解塑料降解不完全的弱点, 在农用膜、一次性餐具及药物缓释材料等领域有着广泛的应用前景, 故国内外对于 SP膜的研究很多^[1]。这些研究包括淀粉种类^[2,3]、添加剂^[4,5]对膜性能的影响, 膜的表面改性^[6]、制备方法^[7,8], 以及膜透气性^[9]、药物缓释作用^[10]等研究。为了提高 SP膜的强度, 翟英杰^[11]采用溶液法及分步交联再共混等方法, 制得了高强度、高韧性的薄膜。张卫英^[12]则利用菜油、硬脂酸单甘酯、丙烯酸酯胶乳有效改善了 SP膜的耐水性。但是目前的 SP膜不能实现强度与耐水性的有效统一。

烷基烯酮二聚体 (Alkyl Ketene Dimer, AKD) 的分子结构中含有脂肪烃长链 (C₁₄₋₁₆) 和四元内酯环, 后者可与羟基反应生成强疏水性的 β-羰基酯键。环氧改性聚酰胺 (Epoxide-modifying Polyamide, EPA) 是通过环氧氯丙烷改性己二酸和二乙烯三胺的缩聚产物而制备的^[13], 作为聚酰胺, EPA本身具有良好的力学性能; 同时, EPA分子链上还含有大量的杂氮环丁烷基、环氧基及氯醇基等反应性基团。本文以 AKD为疏水化组分, EPA为增强交联组分制备了疏水增强型 SP膜, 研究了 SP膜疏水性能、力学性能、结晶性能及生物降解性能。

1 试验部分

1.1 主要原料

玉米淀粉 (St): 工业级, 山东邹平怡康集团有限公司; 聚乙烯醇 (PVA, 1799): 工业级, 四川维尼纶厂; 己二酸、二乙烯三胺、环氧氯丙烷: 工业级, 美国陶氏公司; 烷基烯酮二聚体 (AKD): 工业级, 陕西邦希化工有限公司; 甘油 (GL): 分析醇, 天津化学试剂有限公司; 大肠杆菌 (*E.coli*)、金黄色葡萄球菌 (*St.aureus*): 陕西科技大学生命科学院提供。AKD 乳液系实验室自制, 固含量为 15%。

1.2 SP膜的制备

将二乙烯三胺、己二酸升温到 185℃ 反应 2.0 h, 降温、加水后使用环氧氯丙烷改性即得环氧改性聚酰胺 (EPA)^[13]。将计算量的玉米淀粉、甘油及去离子水加入到烧瓶中, 在 80℃ 下使淀粉糊化; 快速搅拌下加入 EPA、10%PVA 水溶液和 AKD 乳液并保温 0.5 h, 调节 pH、抽气后流延成膜。各组份均以绝干质量计算和添加。

1.3 性能测试

1.3.1 结晶性能

在 Rigaku (日本理学) D/max-2200pc 型 X-射线衍射仪上检测玉米淀粉及部分复合膜的结晶性能, 并计算结晶度。实验条件: CuKα, 40KV×40Ma, 扫描速度 16°/min, 采样宽度 0.02°。

1.3.2 吸水率

把复合膜剪成 50×50 mm² 的试样, 在 (50±2)℃ 下干燥 24 h 后称质量 (m_1)。然后将试样放入模拟饱和水浴的干燥器中进行耐水性能的测试。3 d 后取出, 试样在取出 2 min 内重新称质量 (m_2), 计算得:

$$\text{吸水率}(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

收稿日期: 2007-12-14 修订日期: 2008-11-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20576067); 博士点基金项目 (20050708004)

作者简介: 李小瑞 (1958-), 女, 河南洛阳人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子功能性助剂的研究。西安 陕西科技大学轻工助剂化学与技术教育部重点实验室, 710021。Email: lixr@sust.edu.cn

1.3.3 动态接触角测试

动态接触角在 FIBRO 1100 DAT 动态接触角与渗透性分析仪 (瑞典 FIBRO 公司) 上测定, 用超纯水作为润湿介质, 液滴体积为 4 μL, 膜宽为 15 mm。分别记录 10 s 和 60 s 时的接触角, 以测试 SP 膜接触角的衰减性能。

1.3.4 力学性能测试

在 TS2000-S 型多功能材料实验机 (台湾高铁) 上测定, 按国家标准 GB/T 1040-1992 测量复合膜的力学性能。

1.3.5 生物降解性^[14]

将膜剪成直径为 1.0 cm 的圆片, 置于肉汤蛋白胨培养基平板中央, 然后将 *St.aureus* 和 *E.coli* 菌分别用同一接种环接种于膜片中央。同时做空白进行对照, 将菌直接接种于培养基上。然后放入 37℃ 的培养箱中观察, 每隔 24 h 测一次菌斑的直径, 按下式计算抑菌率/%, 其中 D_0 指空白试验的菌斑直径, D_t 指样品的菌斑直径。

$$\text{抑菌率}(\%) = \frac{D_0^2 - D_t^2}{D_0^2} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 SP 膜疏水性

固定 $m(\text{St}) : m(\text{PVA}) : m(\text{EPA}) : m(\text{甘油}) = 24 : 6 : 6 : 8$, AKD 含量与 SP 膜动态接触角、吸水率的关系如图 1 所示。

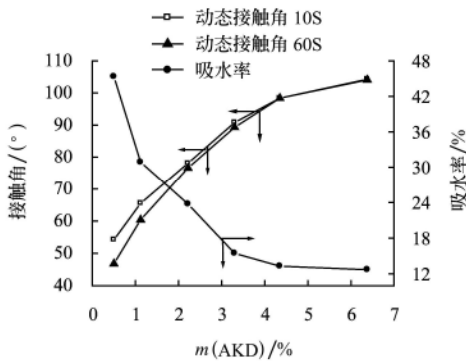


图 1 AKD 含量对 SP 膜动态接触角、吸水率的影响

Fig.1 Effects of AKD content on dynamic contact angle and water absorption of the SP films

从图 1 可以看出, 随 AKD 含量的增加, SP 膜的接触角迅速增加, 且接触角的衰减也越来越小; SP 膜的吸水率则从 45.35% 降到 12.69%。具有强疏水性脂肪烃长链的 AKD 分子, 与活泼氢反应后而接枝在淀粉或聚酰胺大分子上, 有效阻碍了水分子对复合膜的解取向作用, 从而赋予复合膜优异的疏水性能。但 AKD 含量过高时能导致 SP 膜不透明度增加、表面泛白, 故 AKD 含量控制在 3.30% 左右较为合适, 此时膜的接触角可达到 90°, 吸水率低至 15.44%。

2.2 SP 膜力学性能

为了研究 EPA 对 SP 膜力学性能的影响, 固定 $m(\text{St}) : m(\text{PVA}) : m(\text{甘油}) : m(\text{AKD}) = 24 : 6 : 8 : 1.5$,

对 SP 膜进行力学性能测试, 结果见图 2。研究表明, 随着 EPA 用量的增加, SP 膜的拉伸强度呈上升趋势, 而断裂伸长率则先升后降。

EPA 能够大幅度提高 SP 膜拉伸强度, 主要是因为 EPA 本身就具有良好的力学性能, 与淀粉、PVA 混和后能够起到明显的增强作用^[11]; 另外, EPA 分子链上的杂氮环丁烷基、环氧基、氯醇基既能够与自身所带的叔胺基反应形成交联结构, 又可以与 SP 膜中的羟基反应形成共价键, 形成高强度的三维网络结构; 还有, EPA 大分子与淀粉、PVA、丙三醇之间存在强烈的氢键作用。EPA 对 SP 膜的适度交联能够提高断裂伸长率, 过度交联使得 SP 膜中大分子的伸展空间变小, 取向作用不明显, 致使断裂伸长率不断降低。较佳的 EPA 含量为 13.30% 左右。

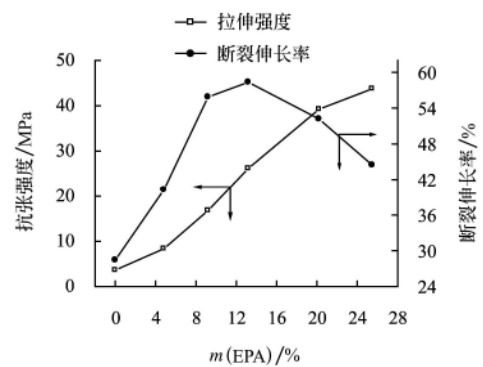


图 2 EPA 含量对 SP 膜力学性能的影响

Fig.2 Effect of EPA content on tensile strength and breaking elongation of the SP films

2.3 X-射线衍射 (XRD) 分析

玉米淀粉 (St)、PVA 及部分 SP 膜的组成及 XRD (X-射线衍射谱) 分别见表 1 和图 3。

表 1 SP 膜的组成

Table 1 Composition of the SP films

Sample	St	PVA	SP1	SP2	SP3	SP4
$m(\text{St})/\text{g}$	24	-	24	24	24	24
$m(\text{PVA})/\text{g}$	-	6	6	6	6	6
$m(\text{GL})/\text{g}$	-	-	-	8	8	8
$m(\text{EPA})/\text{g}$	-	-	-	-	6	6
$m(\text{AKD})/\text{g}$	-	-	-	-	-	1.5

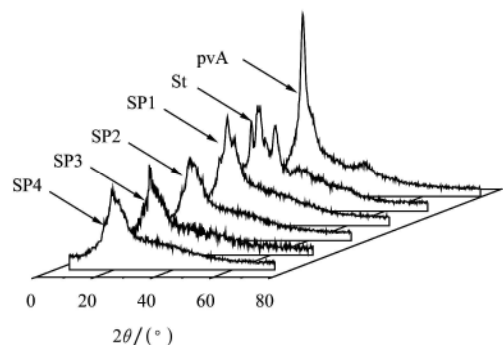


图 3 玉米淀粉、PVA 及部分 SP 膜的 XRD 谱

Fig.3 X-ray diffraction spectra of corn starch, PVA and some SP films

从图 3 可以看出, 玉米淀粉在 2θ 为 14.9° 、 17.4° 、 19.7° 、 22.2° 和 23.6° 等处出现衍射强峰, 表明玉米淀粉具有明显的结晶结构; PVA 在 2θ 为 19.48° 处出现晶态锐衍射峰, 表明 PVA 具有良好的结晶性; SP1 在 2θ 为 19.60° 处的衍射峰与 PVA 非常相近, 这也说明其具有一定的结晶性。当添加甘油、EPA 和 AKD 后, SP 膜仅存在宽的衍射峰、结晶度明显下降。AKD 分子引入的脂肪烃长链, 具有一定的内增塑作用, 再加上 EPA 的交联作用, 阻碍 SP 膜形成规整的结晶结构, 增加了 SP 膜各组分间的相容性^[15]。

2.4 SP 膜的生物降解性能

SP 膜的抗菌性能 (ABA) 如表 2 所示。实验数据表明, 随着 SP 膜中 EPA 含量的增加, 抑菌率逐渐增大、SP 膜生物降解能力下降。EPA 分子中含有大量季铵基, 具有杀菌作用, 在一定程度上降低了膜的生物降解性能。另外, 高含量 EPA 能够使 SP 膜具有高的交联度, 而微生物在降解交联程度较大的 SP 膜时, 必须破坏更多的化学交联结构。

表 2 SP 膜的抗菌率
Table 2 Inhibitory rate of the SP films

$w(\text{EPA})$ /%	时间/h					
	24			48		
	ABA to <i>E.coli</i> /%			ABA to <i>St.aureus</i> /%		
4.82	69.3	67.2	62.9	44.7	40.3	37.8
9.20	91.6	89.4	85.3	80.2	76.8	68.5
13.19	95.7	94.6	92.8	88.5	83.9	78.5
20.20	98.2	98.0	97.7	95.6	94.6	92.4
25.48	98.4	98.1	98.2	95.8	95.6	94.8

3 结 论

1) 烷基烯酮二聚体 (AKD) 作为疏水化组分, 环氧改性聚酰胺为增强交联组分, 与玉米淀粉、PVA、甘油复合后可制备出具有优异疏水性能和力学性能的 SP 膜。

2) 随 AKD 含量的增加, SP 膜的接触角迅速增加, 且接触角的衰减也越来越小; SP 膜的吸水率则从 45.35% 降到 12.69%。当 AKD 含量为 3.30% 时, SP 膜接触角可达 90° , 吸水率低至 15.44%。

3) EPA 自身的力学性能和交联特性, 明显改善 SP 膜的拉伸强度, 但 EPA 含量过高对断裂伸长率不利, 试验表明, 较佳的 EPA 含量为 13.30%, 拉伸强度达到 26.17 MPa, 断裂伸长率为 58.36%。XRD 表明, AKD 的内增塑作用和 EPA 的交联特性可使 SP 膜结晶度下降、相容性增加。

4) 生物试验表明, *St.aureus* 菌和 *E.coli* 菌均可以在 SP 膜上生长, 该膜具有一定的生物降解性, 但是 EPA 的添加使 SP 膜的生物降解性能下降。

[参 考 文 献]

[1] 邹国享, 邹新良, 瞿金平. 淀粉/PVA塑料制备和应用的研

究进展[J]. 塑料, 2007, 36(1): 27-31.

Zou Guoxiang, Zou Xinliang, Qu Jinping. Advances of study and application of starch/PVA composites[J]. *Plastics*, 2007, 36(1): 27-31. (in Chinese with English abstract)

[2] Lawton J W. Effect of starch type on the properties of starch containing films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1996, (29): 203-208.

[3] Shogren R L, Lawton J W, Tiefenbacher K F. Baked starch foams: starch modifications and additives improve process parameters, structure and properties[J]. *Industrial Crops and Products*, 2002, (16): 69-79.

[4] 那海宁, 秦航, 李丽, 等. 淀粉基聚乙烯醇完全生物降解塑料薄膜的结构与性能[J]. *塑料工业*, 2005, 33(10): 50-52.

Na Haining, Qin Hang, Li Li, et al. Study of structure and property of starch based poly(vinyl alcohol) full biodegradable plastics film[J]. *China Plastics Industry*, 2005, 33(10): 50-52. (in Chinese with English abstract)

[5] Tudorach N, Cascaval C N, Rusu M, et al. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials[J]. *Polymer Testing*, 2000, (19): 785-799.

[6] Jayasekara R, Harding I, Bowater I, et al. Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films[J]. *Polymer Testing*, 2004, (23): 17-27.

[7] Zhai Maolin, Yoshii Fumio, Kume Tamikazu, et al. Syntheses of PVA/starch grafted hydrogels by irradiation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, (50): 295-303.

[8] Wongsuban Benchamaporn, Muhammad Kharidah, Ghazali Zulkafli, et al. The effect of electron beam irradiation on preparation of sago starch/polyvinyl alcohol foams[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003, (211): 244-250.

[9] Chen Kuocheng, Chen Shujuan, Houg Jer Yiing. Improvement of gas permeability of denitrifying PVA gel beads[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1996, (18): 502-506.

[10] Zhu Zhifeng, Zhuo Renxi. Slow release behavior of starch-g-poly(vinyl alcohol) matrix for 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid herbicide[J]. *European Polymer Journal*, 2001, (37): 1913-1919.

[11] 翟英杰, 徐军, 周宁, 等. S-P 薄膜强度与韧性的提高及原理初探[J]. *石油化工*, 2002, 31(11): 894-896. Zhai Yingjie, Xu Jun, Zhou Ning, et al. Strength and toughness improvement of starch-pva film and principle discussion[J]. *Petrochemical Technology*, 2002, 31(11): 894-896. (in Chinese with English abstract)

[12] 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. Zhang Weiying, Xia Shengping, Wang Canyao, et al. Preparation of fully biodegradable starch-based materials[J]. *Transactions of the CSA E*, 2004, 20(3): 184-187. (in Chinese with English abstract)

[13] Noda Isao. Polycationic latex wet strength agent[P]. US 5342875, 1994-8-30.

[14] 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): 60—63.

Lai Xiaojuan, Li Xiaorui, Li Ganghui. Preparation and properties of biodegradable cellulose/polyamide films[J]. China Plastics, 2005, 19(12): 60—63. (in Chinese with English abstract)

[15] 李刚辉, 沈丁一. 热塑性淀粉/反应性聚酰胺复合膜的力学

性能研究[J]. 中国塑料, 2005, 19(7): 49—53.

Li Ganghui, Shen Dingyi. Study on mechanical properties of thermoplastic starch/reactive polyamide composite films[J]. China Plastics, 2005, 19(7): 49—53. (in Chinese with English abstract)

Properties of hydrophobic enhanced biodegradable starch / PVA films

Li Xiaorui, Li Ganghui, Lai Xiaojuan

(Key Laboratory of Aids Chemistry and Technology for Light Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The hydrophobic enhanced biodegradable films of corn-starch, polyvinyl alcohol, epoxide-modifying polyamide(EPA), and alkyl ketene dimer (AKD) were prepared by solution casting. The dynamic contact angle and water absorption analysis show that the hydrophobicity of the SP film is increased by the addition of AKD. When the content of AKD is 3.30%, the contact angle and water absorption rate of the film reaches 90° and 15.44%, respectively. EPA can improve the tensile strength obviously, while it is disadvantageous to the breaking elongation of the SP film when the content of EPA is exorbitant. X-ray diffraction indicates the compatibility between the film components is increased by the internal plasticizing effect of AKD and the crosslinking of EPA. Testing biodegradation activity shows that both *St.aureus* and *E.coli* have some biodegrading abilities on the SP films. However, the biodegradation ability of the SP films reduces with increasing of EPA content.

Key words: films of starch and PVA, hydrophobic films, alkyl ketene dimers, epoxide-modifying polyamides, biodegradation