

## 再生纤维素/ 聚乙烯醇共混膜的研究 \*

杨 光      张俐娜 \*\*

(武汉大学化学系, 武汉, 430072)

### 摘 要

由纤维素铜氨溶液与不同体积比(1 — 10%)的聚乙烯醇(PVA)水溶液共混制备了一系列再生纤维素共混膜.扫描电镜结果表明PVA含量大于8%时,该共混膜产生明显相分离.当PVA低于5%时,共混膜相容性较好.膜的结晶度、抗张强度、直角撕裂强度、断裂伸长及耐热性均优于单独用铜氨液制备的再生纤维素膜.此外,用流动速率法和超滤法测定了膜的孔径、渗透性及纯水通量,结果表明共混膜的孔性没有明显变化.本文得出:再生纤维素与5%PVA共混能改善力学性能,并且能保持其生物降解性.

**关键词**      再生纤维素、共混、膜、力学性能、孔性

近年,生物可降解性高分子材料研究十分活跃<sup>[1]</sup>.它们在使用中性能优良,废弃后又可在微生物作用下迅速分解成低分子有机物.利用植物纤维素生产各种膜已列入研究开发对象<sup>[2]</sup>,因为大自然通过光合作用每年生产几亿吨纤维素,它是地球上最丰富的天然高分子<sup>[3]</sup>,而且具有生物可降解性有利于环境保护.铜氨法制再生纤维素膜有良好的亲水性和生体安全性,耐热、而 $\gamma$ 射线,对蛋白质吸附小等优点,是很有前途的医用高分子和透析膜材料.此外,它比玻璃纸具有较高的强度及手感柔性,也是一种很好的包装材料.然而,再生纤维素膜在水中易溶胀变软使强度急剧下降.前文<sup>[4]</sup>已提出纤维素铜氨液可共混改性.本文选用可生物降解的聚乙烯醇<sup>[5]</sup>与它共混,研究共混膜的结构与性能.

## 实 验 部 分

### 膜制备

纤维素原料棉短绒由湖北化纤厂提供,其粘均分子量  $M_v$  为  $16.6 \times 10^4$ ; 聚乙烯醇(PVA)为日本进口分装的PVA-124,分子量5400;粘度为54—66厘泊.

配制7%纤维素铜氨液(组分I)<sup>[4]</sup>和5%聚乙烯醇水溶液(组分II),按照组分I:II的体积比为99:1; 98:2; 97:3; 96:4; 95:5; 92:8; 90:10共混.首先在室温下将它们强烈搅拌混合20分钟,然后抽真空脱气,并在玻璃板上用玻璃管刮膜,膜厚度由系在玻璃管两端的细铜丝控制为0.3mm,刮好的膜依次在稀碱和稀酸水溶液中凝固再生,由此制得

\* 1991年12月10日收到; \*\* 联系人

再生纤维素 / PVA 共混膜。它们的编号按上述 I:II 体积比顺序依次为 CNPA7-1, CNPA7-2, CNPA7-3, CNPA7-4, CNPA7-5, CNPA7-8, CNPA7-10。单纯用铜氨液制备的再生纤维素膜号为 CN7-0。制备好的湿膜保存在 20% 异丙醇 / 1% 甲醛水溶液中。干膜处理方法如下: 将湿膜贴在玻璃板上并用夹子或胶带固定, 竖直放置在室温中自然凉干约 24 小时。

### 膜结构分析测试

红外光谱仪 SP3-100 (UK, Philip Co.) 被用于观测再生纤维素膜及其共混膜的化学结构特征。采用 ISI-SX-40 扫描电子显微镜(SEM)观察膜的表面形貌, 了解共混相容性。膜的结晶度在 Rigaku 3015 X-光衍射仪上测试, 用 Cu K $\alpha$  辐射 (35kV, 25mA), 衍射角  $2\theta$  为 5—35° 范围。由 X-光衍射谱图按结晶部分峰面积与总面积之比计算结晶度  $X_c$ 。

### 力学性能测试

采用 XLD-0.1 橡胶拉力试验机(长春第二试验机厂制造), 按照国家标准 GB 4456-84 测量膜的抗张强度  $\sigma_b$  (kg / cm<sup>2</sup>), 直角撕裂强度  $\sigma_t$  (kg / cm<sup>2</sup>) 和断裂伸长  $\varepsilon_b$  (%)。测量过程的拉伸速度为 100mm/min。

### 耐热性试验

膜的差热分析谱图(DTA)由 DT-30B 差热分析仪(日本、岛津)测试, 在 N<sub>2</sub> 气保护下进行, 气流速度为 35ml/min, 升温速度为 15℃ / min。同时, 采用 PRT-2 热天平(北京光学仪器厂)在 N<sub>2</sub> 气中测定膜的热失重数据。升温速度 5℃ / min, 测量 50mg。

### 孔性测量

采用改良型 Bruss 膜渗透计按照流动速率法测定膜的平均孔半径  $\bar{r}_f$ <sup>[6]</sup>。同时, 测量乙醇透过膜的渗透性  $G$  值<sup>[7]</sup>。用小型超滤器测量纯水透过膜的流速  $J$  (l / m<sup>2</sup>h), 操作压力为 10<sup>5</sup>Pa。由水透过膜的总体积  $V$ , 透过时间  $t$  及膜的有效面积  $S$  按下式计算  $J$  值:

$$J = \frac{V}{t \cdot S} \quad (1)$$

### 生物降解性试验

选用荧光单胞菌和纤维素分解菌为菌种, 微生物培养液由 0.5% NH<sub>4</sub>Cl, 0.01% 牛肉膏, 0.02% MgSO<sub>4</sub>, 0.01% NaHPO<sub>4</sub>, 0.01% KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 组成(pH=7)。试膜置于该溶液中 3 天后测定其降解率  $D_{ex}$  (%) 和微生物培养液中菌浓度 OD<sub>650</sub> 值。

## 结 果 与 讨 论

再生纤维素膜及其共混膜的 SEM 照片示于图 1。由表观形貌照片可以看出, CN7-0 和 CNPA 7-2 膜表面较光滑, 表明 CNPA7-2 膜共混相容性较好。CNPA7-8 和 CNPA7-10 膜表面出现明显的球状物及裂缝, 表明它们的共混相容性很差。CN7-0 和 CNPA7-5 膜的红外光谱图示于图 2。为便于对照, 同时测定了 PVA 的红外光谱。在波长为 2916 和 2936cm<sup>-1</sup> 处 CNPA7-5 和 PVA 均有吸收, 可归因于 PVA 的  $\left( \text{CH}_2 - \overset{|}{\text{CH}} \right)$  振动。膜的 X-光衍射谱图示于图 3。在  $2\theta = 21.7^\circ$  处为

(002)晶面, 是再生纤维素的典型衍射峰, 各种膜的结晶度  $X_c$  值列于表1. 可以看出在 PVA 含量为 1—5% 范围内, 随 PVA 增加, 共混膜的结晶度增大. 这是由于低分子量 PVA 的加入有利于纤维素分子进入晶格. 当 PVA 含量大于 5% 时, 共混物发生相分离从而破坏了膜的规整性, 故  $X_c$  值下降.

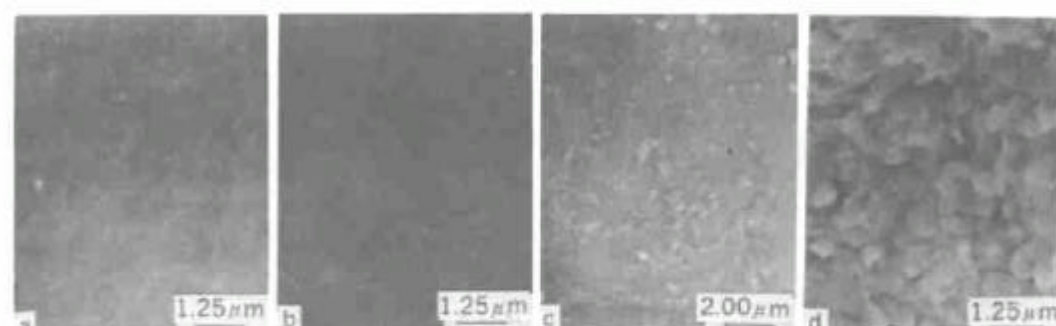


Fig. 1 Scanning-electron micrographs of the surface of regenerated cellulose membrane and blend membranes for CN7-0 (a); CNPA7-2 (b); CNPA7-8 (c); CNPA 7-10 (d)

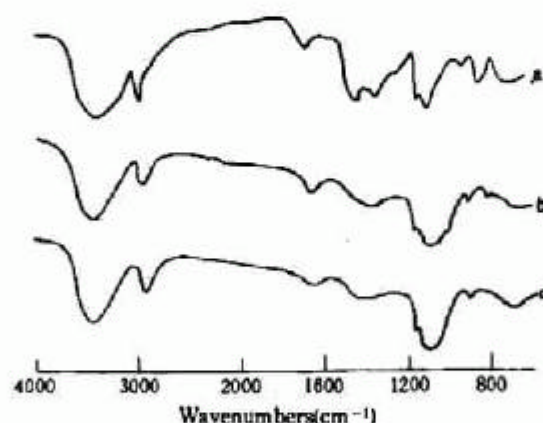


Fig. 2 IR spectra of membranes: (a) PVA; (b) CNPA7-5; (c) CN7-0

Tab. 1 Experimental results of regenerated cellulose membrane and its blend membranes

| Membrane No. | $\sigma_b$ (kg. cm <sup>-2</sup> ) |     | $\sigma_b$ (%) |     | $\sigma_t$ (kg. cm <sup>-2</sup> ) | $2F_f$ nm | $G$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> · g <sup>-1</sup> ) (l/m <sup>2</sup> h) | $J$ (l/m <sup>2</sup> h) | $X_c$ (%) |
|--------------|------------------------------------|-----|----------------|-----|------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|
|              | dry                                | wet | dry            | wet |                                    |           |                                                                               |                          |           |
| CN7-0        | 505                                | 162 | 48             | 108 | 103                                | 52        | 1.62                                                                          | 6.38                     | 33        |
| CNPA7-1      | 542                                | 198 | 55             | 117 | 124                                | 48        | 0.95                                                                          | 4.89                     | 42        |
| CNPA7-2      | 627                                | 216 | 63             | 125 | 132                                | 50        | 1.35                                                                          | 6.22                     | 43        |
| CNPA7-3      | 682                                | 196 | 50             | 113 | 157                                | 43        | 1.09                                                                          | 5.13                     | 49        |
| CNPA7-4      | 671                                | 214 | 55             | 130 | 135                                | 44        | 1.10                                                                          | 5.56                     | 48        |
| CNPA7-5      | 633                                | 191 | 69             | 125 | 126                                | 42        | 1.03                                                                          | 4.96                     | 44        |
| CNPA7-8      | 506                                | 128 | 56             | 95  | 116                                | 129       | 8.96                                                                          | 13.6                     | 29        |
| CNPA7-10     | 325                                | 100 | 30             | 68  | 99                                 | 246       | 28.7                                                                          | 21.1                     |           |

再生纤维素膜及其共混膜的力学性能和孔性测试结果汇集于表 1。共混膜 CNPA7-1 号至 CNPA 7-5 号, 不论干态或湿态它们的抗张强度  $\sigma_b$ 、直角撕裂强度  $\sigma_t$  和断裂伸长  $\varepsilon_b$  值均比单纯铜氨再生纤维素膜 CN7-0 有明显改善。同时, 这些共混膜的平均孔径, 渗透性及纯水通量变化不大, 仅略低于 CN7-0 膜。表现出随结晶度增加,  $\bar{r}_f$ ,  $G$  及  $J$  值有规律地减小。CNPA7-8 和 CNPA7-10 膜的孔径增大可归结为共混相容性很差而使膜产生大量漏洞的结果(这点也可由图 1 证实)。因此这两种膜的力学性能也明显下降(见表 1)。由此认为, 对于共混相容性较好的再生纤维素/PVA 膜, 其抗张强度的增加是由于结晶度增大, 而断裂伸长的增加则与加入低分子量 PVA 所起的增塑作用有关。

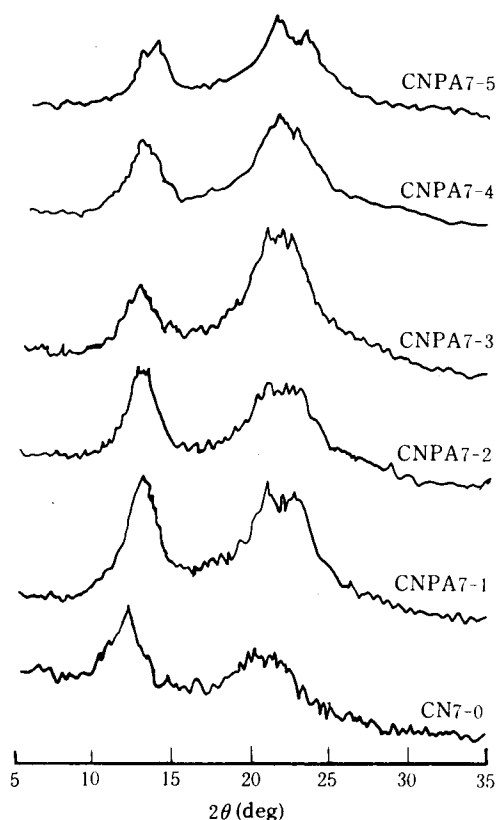


Fig. 3 X-ray diffractograms of regenerated cellulose membrane and blend membranes

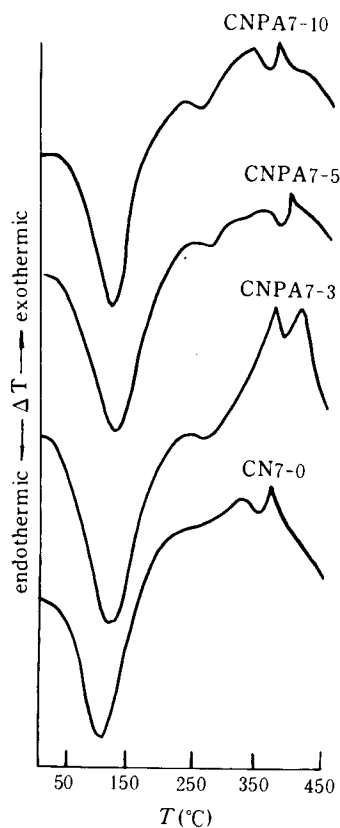


Fig. 4 Schematic DTA curves of regenerated cellulose membrane and blend membranes

再生纤维素膜及其共混膜的热失重结果示出随温度升高, 再生纤维素膜及其共混膜重量不断缓慢地减少, 直至 280 °C 附近出现急剧下降。由此说明再生纤维素膜及其共混膜中的游离水、吸附水及结合水依次随温度升高而逐渐脱除, 最后发生大分子链断开并产生低分子挥发性产物。图 4 所示的 DTA 热谱图表明 130 °C 左右为再生纤维素的脱水峰。共混膜在 260 °C 处出现一个小吸热峰为 PVA 的玻璃化转变温度  $T_g$ 。紧接着出现一个很大的放热峰, 它标志再生纤维素降解温度范围。共混膜的这些峰值均比单纯铜氨再生纤维

素膜的值高 10℃ 左右, 表明共混膜耐热性较好. 这与其结晶度较高相一致.

表 2 列出再生纤维素膜及其共混膜在微生物培养液中的生物降解性数据. 显然, 少量 PVA 的加入对共混膜的生物降解性基本没影响.

Tab. 2 Experimental results of biodegradability of regenerated cellulose membrane and blend membranes

| Membrane No. | $D_{eg}(\%)$ | $OD_{650}$ |
|--------------|--------------|------------|
| CN7-0        | 15.4         | 0.49       |
| CNPA7-1      | 15.3         | 0.52       |
| CNPA 7-3     | 12.6         | 0.53       |
| CNPA 7-5     | 16.8         | 0.63       |

综上所述, 纤维素铜氨溶液与 5% 以下 PVA 共混具有较好的相容性. 共混膜的结晶度、耐热性、强度、伸长率均有明显提高, 而孔性及生物降解性基本保持不变. 因此本文为天然纤维素材料改性提出了新途径.

致谢 本校生物系魏杨宝副教授, 化学系徐桂端及李宝睿同志在生物降解、耐热性及红外光谱实验中给予了热情帮助, 特此致谢.

## 参 考 文 献

- [1] 常 璠 豐, 科学工 業 (日), 1990, 64 (10), 478
- [2] 土肥 義治, 高分子 (日), 1990, 39 (4), 272
- [3] 荒井 健一郎, 高分子加工 (日), 1989, 39 (9), 429
- [4] Zhang Lina, Yang Guang, Fang Wei, *J. Membrane Sci.*, 1991, 56 (2), 207
- [5] 酒井 清文、浜田 信威、渡辺 保人, 科学工 業 (日), 1988, 62 (2), 39
- [6] 张俐娜、杨光、钟文德, 膜科学与技术, 1992, 12 (1), 59
- [7] 张俐娜、肖玲、聂学先、程淑玉、杜予民, 高分子材料科学与工程, 1991, (1), 110

## STUDY ON BLEND MEMBRANE FROM REGENERATED CELLULOSE / POLYVINYL ALCOHOL

YANG Guang, ZHANG Lina

(*Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, 430072*)

### ABSTRACT

Regenerated cellulose blend membranes were prepared by coagulating a mixed solution of cellulose cuoxam (I) and aqueous polyvinyl alcohol (II). SEM results showed that the phase separation on the mixing were seriously formed when the II-content was higher than 8% by volume. But, when the II-content of blend was smaller than 5%, I and II are miscible, and the degree of crystallinity, tensile strength, tear strength, breaking elongation and thermostability of the blend membranes were superior to those of membrane from pure cellulose cuoxam. In addition, the mean pore diameter, ethanol permeability and the transmembrane flows of water obtained by using a flow rate and ultrafiltration methods suggested that the pore properties of the blend membranes were almost not variable. In conclusion, the mechanical properties of blend membranes from regenerated cellulose / 5% polyvinyl alcohol were improved, and the blend membranes keep biodegradability yet.

**Key words** Regenerated cellulose, Blend, Membrane, Mechanical properties, Porosity