

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.08.005

细菌纤维素/聚乙烯醇复合材料的制备及性能^{*}

杨眉, 陈袁曦, 于冬云, 周晓东

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要:采用浸渍法向细菌纤维素(BC)中引入聚乙烯醇(PVA),对BC/PVA复合材料的结构、光学性能及力学性能进行研究。当浸渍液中PVA浓度为20 g/L时,力学性能及光学性能测试表明,复合材料在保持BC超高力学强度的同时光学性能较纯BC显著提高,透光率最高可达90.74%,可见光区最多提高24.26%。扫描电子显微镜及X射线衍射表明,大量自由PVA渗入BC网络结构,复合材料层状结构淡化,结晶度下降。

关键词:细菌纤维素;聚乙烯醇;复合材料;微观结构;光学性能

中图分类号: TQ042 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)08-0020-05

Preparation and Characterization of Bacterial Cellulose/Poly(vinyl Alcohol) Composites

Yang Mei, Chen Yuanxi, Yu Dongyun, Zhou Xiaodong

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Bacterial cellulose (BC) was immersed into poly(vinyl alcohol) (PVA) solution to produce BC/PVA composites. The structure, optical properties and mechanical properties of composites were studied. When the PVA concentration of PVA solution is 20 g/L, the clarity of composite is obviously enhanced. The maximum value of clarity is 90.74% and the maximum rate of increase in visible light region is 24.26%. Meanwhile, the tensile strength as well as tear strength of BC/PVA composite are almost the same as pure bacterial cellulose. SEM and XRD reveal that lots of free PVA penetrates into bacterial cellulose network. The structure of composites turn into cellular from laminar. The degree of crystallinity decreases.

Keywords: bacterial cellulose; poly(vinyl alcohol); composite; microstructure; optical property

角膜位于眼球最前面,是人眼重要的光学元件,主要起到屈光及保护眼睛内容物的作用。角膜疾病是引起眼盲和视力受损的主要原因之一,据估计,全球每年约有一百五十万到两百万单边角膜盲病例发生^[1],远大于角膜捐赠数额。因此,人工角膜材料的研究开发对人类眼部医疗的发展具有重要意义。理想的人工角膜材料需具备高透明度、高强度、高生物相容性、高生物稳定性且允许营养物质的运输^[2]。

细菌纤维素(BC)是由微生物代谢产生的纯纤维素,化学结构同植物纤维素一致^[3],尺寸在纳米级别,属于超细纤维,半径仅为0.39 nm^[4]。其纯度高、结晶度高、强度高、持水量高、生物相容性良好,具有一定的透明度及独特的三维纳米网状结构,已广泛应用于伤口敷料^[5]、人造皮肤^[6]、人造血管^[7]及人造软骨^[8]等生物医药材料领域。在人工角膜材料方面,BC能够维持人眼内压并达到缝合要求,且其网络结构便于营养物质及氧气的运输,但其透光性相比于人眼角膜(几乎可以100%透过可见光^[9])仍

有很大提升空间。因此,若希望将BC应用于人工角膜领域,须对其进行改性。

聚乙烯醇(PVA)是由乙酸乙烯水解得到的水溶性高分子,其透明性及生物稳定性强,且可渗透营养物质及氧气,是理想的人造角膜光学中心材料,但其力学性能略有不足^[10]。

为保留BC超高强度的同时增大其透明度,提升材料作为人工角膜应用的可能性,笔者使用浸渍法制备BC/PVA复合材料,并特别关注BC/PVA复合材料在润湿条件下的光学及力学性能,通过透光率及力学性能测试确定BC/PVA复合材料的最佳制备工艺,利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)仪及热重(TG)分析仪对复合材料进行表征并测试复合材料溶胀性能。

^{*} 中央高校基本科研业务费专项基金项目

联系人:周晓东,教授,主要从事聚合物基复合材料制备及成型技术、聚合物材料的界面和嵌段共聚物的组装行为及相关功能材料的研究

收稿日期:2017-05-16

1 实验部分

1.1 主要原材料

木醋杆菌:菌种型号为 A.xylinum 1.1812,中科院微生物研究所;

酵母浸膏:生物纯,上海天莲化工科技有限公司;

一水合葡萄糖、无水乙醇、氢氧化钠:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Thermo Nicolet 5700 型,美国 Nicolet 公司;

SEM: S-4800 型,日本 Hitachi 公司;

XRD 仪: D/max 2550V 型,日本理学公司;

TG 分析仪: SDT-Q600 型,美国 TA 公司;

紫外可见光分光光度计: TU-1810 型,北京普析通用仪器有限责任公司;

动态机械热分析仪: DMAQ800 型,美国 TA 公司。

1.3 BC 膜的制备

称取 7.7 g 一水合葡萄糖,1.5 g 酵母浸膏,1.0 mL 无水乙醇,加入适量去离子水,使培养基的体积为 100 mL。1 mol/L 的 NaOH 溶液调节其 pH 值为 6.8,高温高压灭菌,接种后 25℃ 恒温培养 10 d 后将产物取出,0.1 mol/L 的 NaOH 溶液提纯处理,去离子水清洗至凝胶膜表面呈中性,放入去离子水中,放入冰箱 4℃ 保存备用。

1.4 BC/PVA 复合材料的制备

配制浓度为 20,40 g/L 的 PVA 水溶液,将大小一致的 BC 凝胶膜分别放入不同浓度的 PVA 溶液中,80℃ 下搅拌 1 h,去离子水冲洗至表面无 PVA 残留,40℃ 下烘干。其中以浓度 20,40 g/L 的 PVA 水溶液制得的复合材料分别命名为 BC/PVA2.0 及 BC/PVA4.0。

1.5 性能测试与表征

(1) SEM 分析。

将 BC 和 BC/PVA2.0 复合材料冷冻干燥 24 h,真空喷金,在 SEM 下观察断面形貌。

(2) XRD 测试。

Cu 靶,管流 100 mA,40 kV 高压,扫描范围为 $2\theta=3^\circ\sim 50^\circ$ 由式 (1) 计算结晶度 (C_{rl}),其中, I_{200} 为 $2\theta=22^\circ$ 的最大衍射强度, I_{am} 为 $2\theta=18^\circ$ 的最大衍射强度。

$$C_{rl} = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100\% \quad (1)$$

(3) TG 测试。

使用 TG 分析仪测定待测样品的热稳定性。测试条件:氮气气氛,从 25 ~ 600℃ 以 10℃ / min 的升温速率升温。

(4) 湿膜拉伸测试。

试样裁剪为长 30 mm × 3 mm 用测厚仪测出每个试样的厚度,按照式 (2) 计算拉伸强度。干膜试样于 25℃ 下纯净水中浸泡 24 h 既得湿膜拉伸试样。测量时的夹持长度为 15 mm,负荷提升的速度为 1 N/min,每组实验至少测量 10 个试样,求其平均值以及标准偏差。

$$\sigma_t = \frac{F_t}{b \times d} \quad (2)$$

式中: σ_t ——拉伸强度;

F_t ——拉伸最大载荷;

b ——试样原始宽度;

d ——试样原始厚度。

(5) 湿膜撕裂测试。

采用 QB/T 1130-1991 塑料直角撕裂性能测试方法,该标准适用于塑料薄膜、薄片及其它类似的塑料材料。由于细菌纤维素及其复合材料尺寸较小,将试样按照 QB/T 1130-1991 同比例缩小,具体示意图如图 1 所示。试样测试前都在 30℃ 下去离子水中浸泡 24 h,消除环境影响因素。夹持长度为 15 mm,拉伸速度为 1 mm/min,按照式 (3) 计算拉伸撕裂强度。每个实验点都至少测试 5 个平行样品,求出其平均值和标准偏差。

$$\sigma_t = \frac{F_t}{d} \quad (3)$$

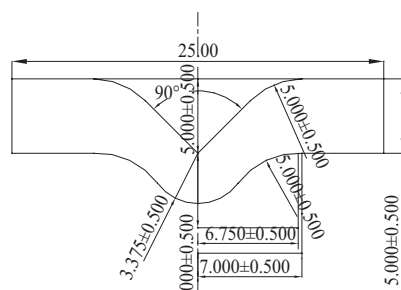


图 1 撕裂试样示意图

(6) 透光性测试。

选取平整试样,测试前于 25℃ 纯净水中浸泡 24 h。固定在紫外可见光分光光度计样品池的外侧,在 200 ~ 900 nm 波长内测量其透光率,光谱带宽 2 nm,响应时间 0.2 s,光源为氘灯和钨灯,换灯波长 543.00 nm,中速扫描,扫描步长 1.0 nm。

(7) 溶胀性测试。

将尺寸为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的纯 BC 以及 BC/PVA 干膜,浸泡于 25°C 的去离子水中,每过一段时间,将膜取出,用滤纸擦除表面水分,用分析天平称量膜溶胀后的质量。其溶胀状态用溶胀度 (SR) 表征,不同时间下所对应的溶胀度按式 (1) 计算:

$$SR = \frac{W_t - W_0}{W_0} \quad (4)$$

式中: W_t ——溶胀时间为 t 时膜的质量, g;

W_0 ——膜的初始质量, g。

Schott 二级动力学方程可以对复合材料的溶胀过程进行较好的描述。材料的 SR 与材料的溶胀时间 (t) 存在关系见式 (5):

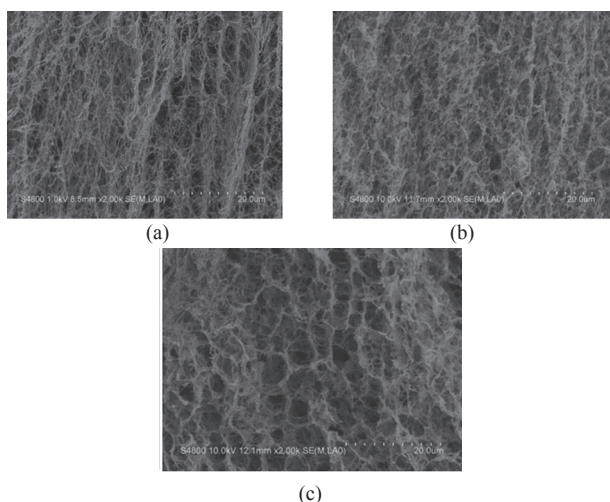
$$\frac{t}{SR} = A + Bt \quad (5)$$

式中: A ——初始溶胀速率的倒数, $\lim_{t \rightarrow 0} \frac{dSR}{dt} = \frac{1}{A}$;
 B ——平衡溶胀度的倒数。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 2 为不同试样的 SEM 照片。图 2a 看出,纯 BC 纳米纤维光滑无附着物,相互交织形成典型层状结构,层间距较大。图 2b 显示, BC/PVA2.0 复合材料中附着在 BC 纤维上及填充于 BC 网络结构中的 PVA 使 BC 纤维相互粘连,材料层状结构淡化,网络结构均匀紧密。图 2c 显示, BC/PVA4.0 复合材料大量 PVA 将纤维密集处 BC 粘接,纤维疏松区形成孔洞,材料转变为蜂窝状结构,均匀性下降。



a—BC; b—BC/PVA2.0; c—BC/PVA4.0

图 2 不同试样 SEM 照片

2.2 力学性能分析

图 3 为 PVA 浓度对 BC/PVA 湿膜拉伸强

度的影响。由图 3 可见,纯 BC 湿膜拉伸强度为 96.95 MPa , PVA 浓度为 20 g/L 时,复合材料湿膜拉伸强度为 100.63 MPa ,较纯 BC 略有上升,浓度为 40 g/L 时,拉伸强度为 65.06 MPa ,较纯 BC 下降 32.90% 。原因在于, BC/PVA 复合材料中, BC 微纤维具有很高的强度和模量,适量引入 PVA 可使纤维丝带和纤维层间相互粘结,使结构更加均匀致密,增加复合材料承受外力载荷的能力。增大 PVA 浓度,由于 PVA 强度及模量较差,且起到粘剂作用的 PVA 在热干过程中会收缩^[11],使大量 BC 纤维团聚降低复合材料结构的均匀性,拉伸强度下降。

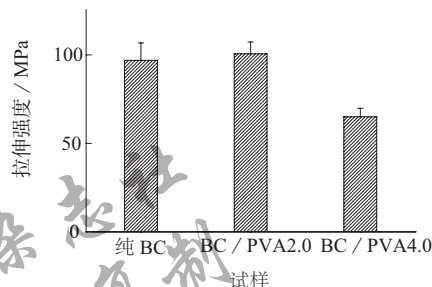


图 3 PVA 浓度对 BC/PVA 复合材料湿膜拉伸强度的影响

图 4 为 PVA 浓度对 BC/PVA 复合材料湿膜撕裂强度的影响。由图 4 可以看出, BC/PVA 复合材料湿膜撕裂强度随 PVA 浓度增加而减小。PVA 的强度和模量均低于 BC,水分亦会对 PVA 带来显著的增塑效应,同时削弱 PVA 分子与 BC 分子间相互作用,使 BC 相互缠结的微纤解缠及相对滑移变得容易,从而降低复合材料的撕裂强度。

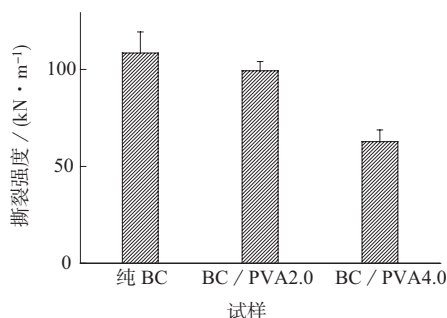


图 4 PVA 浓度对 BC/PVA 复合材料湿膜撕裂强度的影响

2.3 光学性能分析

图 5 为 PVA 浓度对 BC/PVA 复合材料的湿膜透光率的影响。从图 5 可以看出,当 PVA 浓度为 20 g/L 时,得益于 PVA 的高透明性^[12]及树脂复合材料透光率的“纳米效应”^[13], BC/PVA2.0 透光率显著提高最高可达 90.74% ,提高了 24.26% 。当 PVA 浓度为 40 g/L 时,大量 PVA 在热干过程中收缩使材料中形成较大孔洞,材料结构均匀性下降,入

射光散射及折射增加,材料透光率降低。

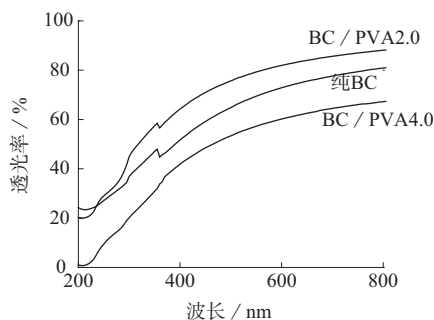


图5 PVA浓度对BC/PVA复合材料透光率的影响

综合力学及光学性能考虑,浸渍液中PVA浓度为20 g/L时,复合材料综合性能最优。因此笔者选择BC/PVA2.0进一步测试表征。

2.4 结晶性能

图6为纯BC及BC/PVA2.0的XRD图谱。由图6可见,BC/PVA2.0在 2θ 为 14.7° 、 16.2° 和 22.6° 处出现BC特征衍射峰,且在 2θ 为 20° 处出现PVA特征衍射峰。说明,在以BC作为基本骨架BC/PVA2.0复合材料中存在大量自由柔顺的PVA分子链,在干燥过程中有序排列形成结晶。

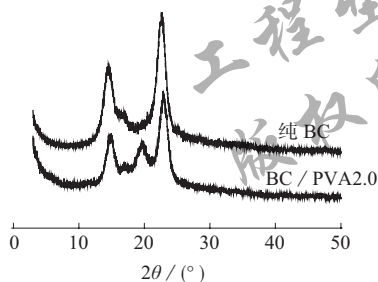


图6 纯BC及BC/PVA2.0 XRD图

表1为纯BC及BC/PVA2.0结晶度计算结果。由表1可以看出,BC/PVA复合材料结晶度较纯BC大幅度下降。原因在于PVA渗透到BC网络结构内部与BC纤维通过氢键形成相互作用,阻碍BC分子间及分子内部相互作用并干扰BC分子有序排列,改变其超分子结构。

表1 不同材料的结晶度

试样	结晶度/%
纯BC	88.40
BC/PVA2.0	52.87

2.5 热稳定性分析

图7是纯BC、纯PVA及BC/PVA2.0的TG曲线及DTG曲线。从TG曲线可以看出,BC/PVA2.0起始热降解温度与纯PVA几乎一致,为 200°C ,原因在于复合材料中含有大量PVA,加热至

200°C ,PVA率先开始分解。最大热降解速率对应温度亦可表征材料热稳定性,从DTG曲线可知,BC/PVA2.0最大热降解速率出现在 335°C ,较纯BC(350°C)降低 15°C ,复合材料热稳定性较纯BC下降。

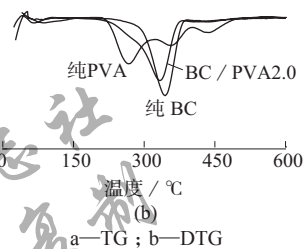
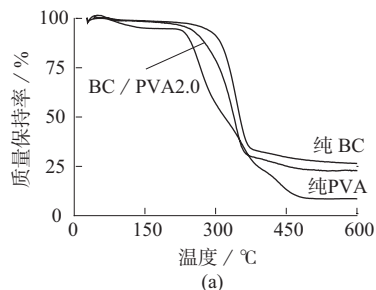


图7 纯BC、纯PVA及BC/PVA2.0的TG及DTG图

2.6 溶胀性能分析

表2为不同材料平衡溶胀常数。由Schott方程 $t/SR=A+Bt$ 可推导: A 值越小,材料初始溶胀速率越快; B 值越小,达到平衡溶胀时,材料所含水分越多。BC/PVA2.0初始溶胀速率较纯BC快。BC/PVA2.0含有大量亲水的PVA,与水分子相互作用使其快速进入复合材料网络结构,且水分子更容易渗透到材料非晶区,PVA的引入降低了BC结晶度。BC/PVA2.0平衡溶胀率较纯BC高,从SEM照片可以看出,BC/PVA2.0中含有大量孔洞,使材料可容纳水分的空间增大。

表2 不同材料的平衡溶胀常数

试样	截距/ A	斜度/ B
纯BC	0.3665	0.4000
BC/PVA2.0	0.1020	0.3217

3 结论

(1)采用浸渍法可制备BC/PVA复合材料。XRD结果表明,复合材料中出现PVA结晶峰。SEM和XRD显示,加入PVA后材料微观结构发生变化,层状结构逐渐淡化,纤维相互粘结,结晶度下降。

(2)浸渍液浓度为20 g/L时,BC/PVA复合材料透光性较纯BC有较大提高,可见光区最高提

高 24.26%,透光率最高 90.74%;湿膜拉伸强度基本不变,撕裂强度略微下降。

参考文献

- [1] Rafat M A, Hackett J M, Fagerholm P, et al. Artificial cornea[J]. Encyclopedia of the Eye, 2010(1):128-134.
- [2] Wang Jiehua, Gao Chuan, Zhang Yansen, et al. Preparation and in vitro characterization of BC / PVA hydrogel composite for its potential use as artificial cornea biomaterial[J]. Materials Science & Engineering C, 2010, 30(1):214-218.
- [3] Iguchi M, Yamanaka S, Budhiono A. Bacterial cellulose-a masterpiece of nature's arts[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(2):261-270.
- [4] Yoshinaga F, Tonouchi N, Watanabe K. Research progress in production of bacterial cellulose by aeration and agitation culture and its application as a new industrial material[J]. Bioscience, Biotechnology and Biochemistry, 1997, 61(2):219-224.
- [5] Winter G D. Formation of the scab and the rate of epithelization of superficial wounds in the skin of the young domestic pig[J]. Nature, 1962, 193(4812):293-294.
- [6] Jonas R, Farah L F. Production and application of microbial cellulose[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 59(1-3):101-106.
- [7] Andrade F K, Costa R, Domingues L, et al. Improving bacterial cellulose for blood vessel replacement: Functionalization with a chimeric protein containing a cellulose-binding module and an adhesion peptide[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(10):4 034-4 041.
- [8] Svensson A, Nicklasson E, Harrah T, et al. Bacterial cellulose as a potential scaffold for tissue engineering of cartilage[J]. Biomaterials, 2005, 26(4):419-431.
- [9] Freegard T J. The physical basis of transparency of the normal cornea[J]. Eye, 1997, 11(4):465-471.
- [10] Finch C A. Polyvinyl alcohol: Developments[M]. Chichester and New York: Wiley, 1992.
- [11] Kudo S, Otsuka E, Suzuki A. Swelling behavior of chemically crosslinked PVA gels in mixed solvents[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2010, 48(18):1 978-1 986.
- [12] Hyon S H, Cha W I, Ikada Y. Preparation of transparent poly (vinyl alcohol) hydrogel[J]. Polymer bulletin, 1989, 22(2):119-122.
- [13] Yano H, Sugiyama J, Nakagaito A N, et al. Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers[J]. Advanced Materials, 2005, 17(2):153-155.
- [11] 张昌辉, 张敏, 赵霞. 高相对分子质量可生物降解聚丁二酸丁二醇酯的合成 [J]. 石油化工, 2009, 38(2):185-188.
Zhang Changhui, Zhang Min, Zhao Xia. Synthesis of high relative molecular mass biodegradable poly(butylene succinate)[J]. Petrochemical Technology, 2009, 38(2):185-188.
- [12] Kennouche S, Moigne N L, Kaci M, et al. Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(PHBV) / poly(butylene succinate)(PBS) / halloysite ternary nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2016, 75:142-162.
- [13] 华幼卿, 金日光. 高分子物理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
Hua Youqing, Jing Riguang. Polymer physics[M]. Beijing, Chemical Industry Press, 2013.
- [14] 丁盈红. 对甲苯磺酸催化合成水杨酸-2-乙基己酯 [J]. 化学世界, 2001, 8:432-434.
Ding Yinghong. Catalytic synthesis of 2-ethylhexyl salicylate with p-toluene sulphonic acid[J]. Chemical World, 2001, 8:432-434.
- [15] 胡雪岩, 马莹, 王战勇, 等. 聚丁二酸丁二酯的酶促降解研究 [J]. 中国塑料, 2016, 30(7):18-22.
Hu Xuayan, Ma Ying, Wang Zhanyong, et al. Enzymatic degradation of poly(butylene succinate)[J]. China Plastics, 2016, 30(7):18-22.
- (上接第 14 页)
Zhang Changhui, Zhang Min, Zhao Xia. The synthetic technology of poly(butylene succinate)[J]. Plastic, 2008, 37(5):11-14.
- [7] 宋云瑞, 张纪梅, 臧国强. 新型钛系聚酯催化剂的催化性能研究 [J]. 合成纤维工业, 2014, 37(6):36-38.
Song Yunrui, Zhang Jimie, Zang Guoqiang. Catalytic performance of novel titanium catalyst in polyethylene terephthalate synthesis[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2014, 37(6):36-38.
- [8] 王中仁, 王洪涛, 祝桂香. 钛酸正四丁酯-磷酸铝催化合成聚丁二酸丁二醇酯的研究 [J]. 石油化工, 2013, 42(11):1 278-1 281.
Wang Zhongren, Wang Hongtao, Zhu Guixiang. Synthesis of poly(butylene succinate) catalyzed by tetra-n-butyl titanate-aluminium phosphate[J]. Petrochemical Technology, 2013, 42(11):1 278-1 281.
- [9] 周邓飞, 蒋佳莉, 么丹阳, 等. 聚丁二酸丁二醇酯的合成及性能研究 [J]. 合成纤维工业, 2016, 39(3):30-33.
Zhou Dengfei, Jiang Jiali, Mo Danyang, et al. Synthesis and properties of polybutylene succinate[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2016, 39(3):30-33.
- [10] 刘文艳, 吴良泉, 赵正, 等. 可生物降解聚丁二酸丁二醇酯的合成及表征 [J]. 上海化工, 2013, 38(1):9-12.
Liu Wenyan, Wu Liangquan, Zhao Zheng, et al. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate)[J]. Shanghai Chemical Industry, 2013, 38(1):9-12.