

文章编号 :0253-9721(2006)07-0001-04

# 聚乙烯醇缩醛产品的生物降解性

张惠珍<sup>1,2</sup>, 刘白玲<sup>1</sup>, 罗荣<sup>1</sup>, 吴永忠<sup>3</sup>, 黎园<sup>3</sup>

(1. 中国科学院 成都有机化学研究所, 四川 成都 610041; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039;  
3. 中国石化集团 四川维尼纶厂 研究所, 重庆 401254)

**摘要** 利用从污水、污泥中分离得到的聚乙烯醇(PVA)降解菌,采用吸光光度分析法,考察了甲醛和戊二醛改性对PVA生物降解性的影响。结果表明,PVA缩醛化产物的降解性均明显低于未改性PVA的降解性,并随着缩醛度或交联度的增加而下降。降解前后的FT-IR分析表明,在降解过程中缩醛产物的主链发生了断裂。

**关键词** 聚乙烯醇(PVA); 生物降解; 缩醛化; 吸光度分析; 改性

中图分类号:TQ324.3; X783.1 文献标识码:A

## Biodegradability of polyvinyl acetals

ZHANG Hui-zhen<sup>1,2</sup>, LIU Bai-ling<sup>1</sup>, LUO Rong<sup>1</sup>, WU Yong-zhong<sup>3</sup>, LI Yuan<sup>3</sup>

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu, Sichuan 610041, China;  
2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;  
3. Research Institute, Sichuan Vinyon Works of SINOPEC, Chongqing 401254, China)

**Abstract** Enzymes for biodegrading PVA was obtained from the waste water and sludge through separating technology. Spectrophotometric analysis was employed to investigate the effect of modification of PVA by formaldehyde and glutaraldehyde on the biodegradability of PVA. The results revealed that the biodegradability of PVA acetals is inferior to that of the unmodified PVA, and declines as the acetalizing or cross-linking degree increases. FT-IR analysis of the samples before and after biodegradation indicated that fission occurs in the backbone of PVA acetals during the degrading process.

**Key words** polyvinyl alcohol (PVA); biodegradation; acetalization; spectrophotometric analysis; modification

聚乙烯醇(PVA)缩醛产物具有其它合成纤维所不具备的独特性能,因而在制造涂料、粘合剂、工程塑料及电子电器材料等领域获得了广泛应用和迅速发展<sup>[1,2]</sup>。由于PVA是一种可生物降解的聚合物<sup>[3-5]</sup>,PVA缩醛产物的分子链上仍存在一定量的可被微生物降解的PVA链段,因此在使用过程中会遭到微生物的侵蚀,以致使用性能下降。此外,在PVA缩醛物的生产和使用过程中,其可溶部分会随废水的排放进入自然环境,影响水体富氧。因此,探讨PVA缩醛产物的生物降解性,不仅对预测材料使用周期有一定的指导意义,还可为评价其对环境的影响提供依据。

本文利用PVA降解菌,考察了经甲醛、戊二醛改性的PVA降解性,探讨了缩醛度、交联度对水溶性产物的生物降解性的影响,并根据实验结果探讨了缩醛化对PVA降解机理的影响。

## 1 实验

### 1.1 材料

聚乙烯醇(PVA)0599-1799,工业品,四川维尼纶厂生产;甲醛、戊二醛,化学纯;硫酸、氢氧化钠,分析纯。

收稿日期:2005-10-19 修回日期:2006-02-19

作者简介:张惠珍(1977-),女,博士。主要从事可生物降解高分子的降解性能研究及降解材料研发等。刘白玲,通讯作者, E-mail: blliu@chem.hotmail.com。

## 1.2 缩醛化产物的制备及性质

参照文献[6]所述的制备工艺,制得了不同缩醛度的水溶性产物。根据文献[7]的方法,测得 0599 缩甲醛和 1799 缩甲醛的缩醛度分别为 6%,16%,25%和 20%,25%。由于产物受水溶性的限制,交联度以戊二醛用量占 PVA 总量的百分数表示,因此 1799 缩戊二醛的交联度分别为 1.12%和 2.55%。

## 1.3 生物降解实验

无机培养基和 LB 培养基的配置方法参照文献[8]。以四川维尼纶厂提取的污水、污泥为微生物源,经分离驯化,得到了 PVA 降解菌。于 250 mL 锥形瓶中,加入适量无机培养基和微量(0.15%)固定碳氮比的有机物,配制质量浓度约为 1 g/L 的培养液,于 121 °C 高压灭菌 25 min,冷却后加入 1% 处于对数生长期的 PVA 降解菌的 LB 培养液中,在转速 110 r/min,温度(35 ± 0.5) °C 的振荡器中进行降解实验。同时进行不含微生物的空白培养实验,以消除微生物代谢产物对实验结果的影响。

## 1.4 降解性能的测定

由于硼酸存在时,PVA 与碘液发生显色反应,且在低浓度下显色液的吸光度与 PVA 的浓度呈直线关系<sup>[9]</sup>,因此采用吸光度分析法对产物的降解性进行了考察。吸光度用紫外-可见光光度计(日本 Hitachi 公司)测定,测定中采用相同方法对空白培养液进行显色实验,作为参比。

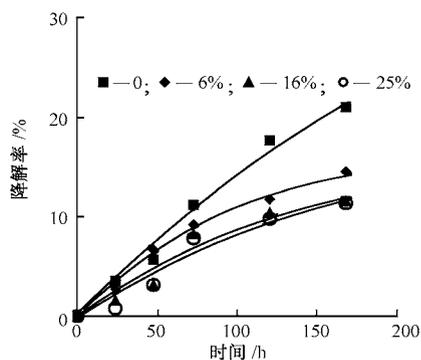
## 1.5 分子结构变化的观测

采用 FT-IR(NICOLET MX1E)对降解前后的 PVA 缩甲醛分子结构变化进行表征。

## 2 结果与讨论

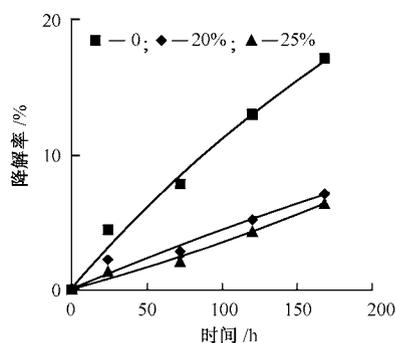
### 2.1 PVA 缩甲醛产物的降解性

PVA 的生物降解性与降解菌种类、降解环境以及分子链结构密切相关。甲醛与 PVA 进行缩醛反应时,引入了新的侧基,改变了 PVA 分子原有的结构,必将影响剩余 PVA 链段的降解性。为了了解上述产物的降解性能,将 PVA 分别和不同缩醛度的可溶性 0599 缩甲醛、1799 缩甲醛置于含有 PVA 降解菌的生物降解环境中进行降解实验,结果如图 1、2 所示。



注:0、6%、16%、25%为样品缩醛度

图1 0599及1799缩甲醛的降解率



注:0、20%、25%为样品缩醛度

图2 1799及1799缩甲醛的降解率

由图1、2可见,改性产物的降解率随缩醛度的增加而大幅度降低。这是高分子生物降解过程和高分子链在溶液中伸展状态特殊性共同作用的结果。一方面,由于酶对作用的底物有严格的选择性,使PVA降解菌所分泌的仲醇氧化酶仅对长度超过一定值的PVA链上的仲羟基具有氧化活性<sup>[10]</sup>,经甲醛改性后,PVA分子链上的羟基含量减少,且随着缩醛度的增加,分子链上连续的仲羟基单元减少,使酶对底物失活,从而导致缩醛度增加,微生物对缩醛产物的降解能力下降。另一方面,PVA分子链在溶液中以无规线团的形式存在,缩醛化使其链段密度增大,线团体积减小<sup>[11]</sup>,以致微生物对底物进攻的难度增加,降解能力下降。随着缩醛度增加,侧基的数量增加,产物分子在溶液中的松散程度变差,使微生物很难粘附在分子链上而无法继续进行降解。

在研究PVA缩甲醛产物降解性时,PVA基体的聚合度是另一个不可忽视的因素。研究表明,某些降解菌仅对低分子量的PVA具有较高的活性,当分子量增大时其活性下降,甚至消失<sup>[10,12]</sup>。将缩醛度均为25%的0599缩甲醛和1799缩甲醛降解性能进行比较(见图1、2)可见,经相同降解时间,0599缩甲

醛的降解率高于 1799 缩甲醛。这说明虽然缩甲醛改性使 PVA 的降解性降低了,但并没有改变 PVA 降解菌对低聚合度样品具有较高活性这一特征。

## 2.2 交联改性产物的降解性

PVA 与戊二醛发生交联反应,生成体型聚合物,在更大程度上改变了原来的分子结构,对产物的生物降解性影响也更大。将 1799 及其水溶性戊二醛改性产物(交联度为 1.12% 和 2.55%) 降解 7 d 后的降解率进行比较(见图 3),可看到交联产物的降解率远低于 1799 本身,且尽管交联产物的降解率差别不大,但仍可看出降解率随交联度上升而下降。这是由于体型结构的形成限制了 PVA 分子链在溶液中的分散,减小了分子链间的距离,加大了微生物进攻羟基的难度,同时使 PVA 分子链较难形成酶降解所需的构象,从而导致材料的降解性能下降。

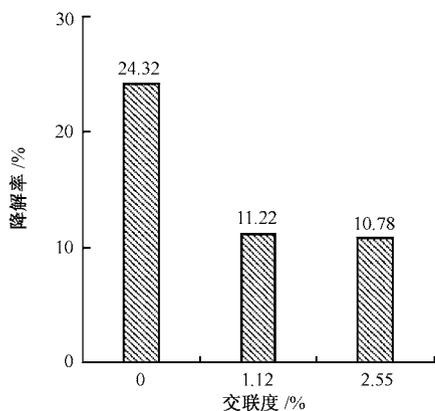


图 3 PVA 1799 及 1799 缩戊二醛降解 7 d 后的降解率

## 2.3 降解前后的 PVA 缩甲醛分子结构变化

图 4 为降解前和降解 15 d 后缩醛度为 20% 的 1799 缩甲醛的 FT-IR 谱图。从图 4 可看到,降解 15 d 后的谱线上,波数  $1651\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) 处的吸收峰强度增加,说明降解过程中确实生成了  $\beta$ -双酮结构的酮基化合物<sup>[13]</sup>;在  $1385.5\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CH}_3}$ ) 处出现了强的尖锐吸收峰,表明降解过程中产生了一  $\text{CH}_3$ 。上述分析说明,1799 缩甲醛分子中 PVA 链段的降解过程仍与 PVA 生物降解的一般机理<sup>[3-5]</sup> 相一致,即 PVA 分子主链在微生物分泌酶的作用下被氧化成酮基化合物,进而被水解酶水解发生断裂。

## 3 结 论

利用从污水、污泥中得到的 PVA 降解菌,分别

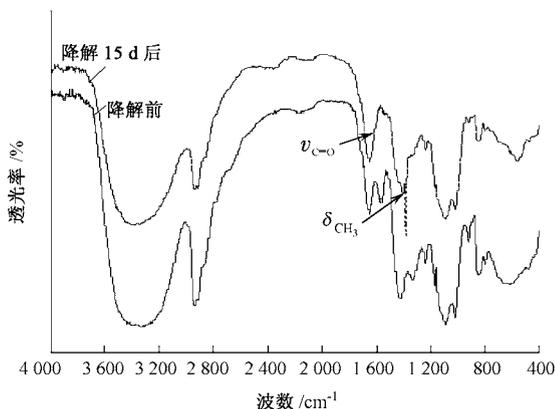


图 4 降解前和降解 15 d 后 PVA 1799 缩甲醛的红外谱图

对甲醛、戊二醛的 PVA 缩醛化产物的生物降解性进行了研究。结果表明,缩醛化反应使 PVA 的生物降解性大幅度降低,且随缩醛度增加明显下降;缩醛度相同时,聚合度低的产物其降解性较好;降解过程中,产物中 PVA 链段在微生物分泌酶的作用下发生了断裂。

FZXB

## 参考文献:

- [ 1 ] 杨宝武. 聚乙烯醇缩醛的应用[ J ]. 中国胶粘剂, 1994, 4 (2): 42 - 45 .
- [ 2 ] 张金柳. 聚乙烯醇缩甲醛反应物及其工业应用[ J ]. 维纶通讯, 2001, 21(2): 13 - 20 .
- [ 3 ] Chiellini E. Biodegradation of poly ( vinyl alcohol ) based materials [ J ]. Prog Polym Sci, 2003, 28 : 963 - 1014 .
- [ 4 ] Suzuki T. Purification and some properties of polyvinyl alcohol degrading enzyme produced by Pseudomonas O-3 [ J ]. Agric Biol Chem, 1976, 40(3): 497 - 504 .
- [ 5 ] Morita M, Hamada N, Sakai K, et al. Purification and properties of secondary alcohol oxidase from a strain of Pseudomonas [ J ]. Agric Biol Chem, 1979, 43 : 1225 - 1235 .
- [ 6 ] 刘德居, 刘勤. 聚乙烯醇缩甲醛合成工艺[ J ]. 化学建材, 1996, (3): 113 - 114 .
- [ 7 ] 栗方星. 缩醛度的准确算法[ J ]. 化学工业与工程, 1993, 11(3): 59 - 60 .
- [ 8 ] 曾祥成, 刘白玲, 李坤福. 高速搅拌对淀粉/聚乙烯醇共混物薄膜性能的影响[ J ]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(6): 125 - 128 .
- [ 9 ] Finley J H. Spectrophotometric determination of Polyvinyl alcohol in paper coatings [ J ]. Anal Chem, 1961, 33(13): 1925 - 1927 .
- [ 10 ] Corti A, Solaro R, Chiellini E. Biodegradation of poly( vinyl alcohol ) in selected mixed microbial culture and relevant culture filtrate[ J ]. Polym Degrad Stab, 2002, 75: 447 - 458 .

(下转第 7 页)

(上接第 3 页)

- [11] 李学,金鹰泰,宋宇宏,等.支化高分子在溶液中的交叠与缠结[J].应用化学,1992,9(4):31-34.
- [12] Mori T, Sakimoto M, Kagi T, et al. Secondary alcohol dehydrogenase from a vinyl alcohol oligomer degrading *Geotrichum fermentans*; stabilization with Triton X-100 and activity towards polymers with polymerization degrees less than 20[J]. World J Microbiol Biotechnol, 1998, 14:349-356.
- [13] Takasu A, Ito H, Takada M, et al. Accelerated biodegradation of poly(vinyl alcohol) by a glycosidation of the hydroxyl groups[J]. Polym, 2002, 43: 227-231.