

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.01.003

# 聚乙烯醇/蓝藻复合膜的制备及其结构与力学性能

李晴晴<sup>1</sup>, 吴鑫磊<sup>1</sup>, 程雅煊<sup>1</sup>, 孙国金<sup>2</sup>, 曹志海<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018; 2. 浙江水利水电学院水利与环境工程学院, 杭州 310018)

**摘要:** 针对太湖水华蓝藻(CB)资源化利用的问题,以生物可降解的聚乙烯醇(PVAL)为基体材料,CB粉末为填料,采用溶液混合、干燥成膜的方式,简便地制备了生物可降解的PVAL/CB复合膜。采用流变、扫描电子显微镜、力学性能测试等表征手段,研究了CB添加量对PVAL/CB水分散液的流变行为和失水动力学、PVAL/CB复合膜的形貌和力学性能的影响规律;以甘油(GL)为增塑剂,研究了GL对不同CB含量的PVAL/CB复合膜微观形貌和力学性能的影响规律。研究表明,CB添加量增加,会使PVAL/CB水分散液黏度略有升高,但对分散液成膜过程中的失水速率影响不大。对于PVAL/CB复合膜而言,CB添加质量分数为10%时,复合膜具有较为优异的综合力学性能,其拉伸强度和断裂伸长率可达 $(46.4 \pm 1.3)$  MPa和 $(112.1 \pm 8.8)\%$ ,但由于CB和PVAL基体界面结合牢度不足,添加过多的CB会引起复合膜脆性断裂,力学性能下降。对于PVAL/CB/GL复合膜而言,GL不仅能起到增塑作用,还能改善CB与PVAL基体间的相容性,提升界面结合牢度,从而提升PVAL/CB/GL复合膜的综合力学性能。高CB含量的PVAL/CB/GL复合膜未出现脆性断裂,30% CB含量的复合膜的拉伸强度和断裂伸长率仍可达 $(21.5 \pm 0.6)$  MPa和 $(261.2 \pm 13.6)\%$ 。PVAL/CB复合膜具有一定的生物可降解性,随CB含量增加,降解速率变快。

**关键词:** 聚乙烯醇;蓝藻;力学性能;复合膜;生物可降解;成膜

**中图分类号:** TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)01-0015-08

## Preparation, structure, and mechanical properties of PVAL/cyanobacteria composite films

LI Qingqing<sup>1</sup>, WU Xinlei<sup>1</sup>, CHENG Yaxuan<sup>1</sup>, SUN Guojin<sup>2</sup>, CAO Zhihai<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. School of Water Conservancy & Environment Engineering, Zhejiang University of Water Resources and Electric Power, Hangzhou 310018, China)

**Abstract :** In view of the utilization of cyanobacteria (CB) in Taihu Lake, biodegradable poly (vinyl alcohol)(PVAL)/CB composite films were fabricated by using PVAL as the polymer matrix material and CB as the filler through a convenient solution blending and followed drying process. The effects of CB content on the rheological behavior and water evaporation kinetics of aqueous PVAL/CB dispersion, as well as the morphology and mechanical properties of PVAL/CB composite films were systematically investigated by the rheological test, scanning electron microscopy, and mechanical properties test. Besides, the effect of plasticizer, glycerol (GL), on the morphology and mechanical properties of PVAL/CB composite films with different CB contents was also studied. The results show that the viscosity of aqueous PVAL/CB dispersion is slightly increased with the increase of CB content. The water evaporation rate of aqueous PVAL/CB dispersion is hardly influenced by the CB content. For PVAL/CB composite films, the tensile strength and elongation at break of PVAL/CB composite film with 10% CB are  $(46.4 \pm 1.3)$  MPa and  $(112.1 \pm 8.8)\%$ , displaying superior comprehensive mechanical properties. However, due to the insufficient interfacial interaction between CB and PVAL matrix, addition of more CB would cause brittle fracture of the composite films, leading to the decrease of mechanical properties. For PVAL/CB/GL composite film, GL could not only play a plasticizing role, but also improve the compatibility between CB and PVAL matrix and the interfacial interaction, and thus improve the comprehensive mechanical properties of PVAL/

**基金项目:** 浙江省重点研发计划项目(2021C03196)

**通信作者:** 曹志海, 博士, 教授, 主要从事功能高分子材料研究

**收稿日期:** 2023-11-08

**引用格式:** 李晴晴, 吴鑫磊, 程雅煊, 等. 聚乙烯醇/蓝藻复合膜的制备及其结构与力学性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(1): 15-22.

LI Qingqing, WU Xinlei, CHENG Yaxuan, et al. Preparation, structure, and mechanical properties of PVAL/cyanobacteria composite films [J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(1): 15-22.

CB/GL composite film. The PVAL/CB/GL composite films with high CB content do not undergo brittle fracture, and the tensile strength and elongation at break of the composite film with 30% CB content are  $(21.5 \pm 0.6)$  MPa and  $(261.2 \pm 13.6)\%$ . The PVAL/CB composite films could undergo biodegradation, and the degradation rate could be accelerated with the increase of more CB.

**Keywords:** polyvinyl alcohol; cyanobacteria; mechanical property; composite film; biodegradable; film formation

蓝藻(CB)是一种结构简单的原核细胞,会在春夏季迅速繁殖形成蓝藻水华,造成水体富营养化,威胁人类和动物的健康<sup>[1]</sup>。目前,通过打捞去除水体中的CB被认为是解决CB水华最直接和有效的方法<sup>[2]</sup>。CB细胞富含脂质、氨基酸、多糖等营养物质,如何基于CB的特点,建立CB资源化利用的路径,达到变废为宝的目的,是CB综合治理的重要一环。尽管目前已有较多关于CB资源化利用的研究,如用作原料发酵制备肥料、提取CB内活性成分作为化妆品原材料,但上述方法存在堆肥占地面积大、处理时间长以及提取CB细胞内活性物质的工艺复杂、收率低等问题<sup>[3]</sup>。

从社会可持续发展的角度考虑,高分子材料的原料来源以及高分子材料的降解性能等问题受到普遍关注<sup>[4-5]</sup>。聚乙烯醇(PVAL)具有力学性能优异、生物相容性好、可生物降解等特点,是构建环境友好型材料的重要备选高分子原料<sup>[6-7]</sup>。目前该领域的一个重要研究方向是通过PVAL与淀粉、壳聚糖、木质素等生物基大分子的复合,在保证优异力学性能的基础上,降低成本且提升材料的生物可降解性<sup>[8-11]</sup>。将CB与PVAL复合来构建PVAL/CB复合材料,有望提升CB废弃物的高值化利用效率。关于CB与高分子材料复合的研究相对较少,Chen等<sup>[12]</sup>将CB与PVAL通过流延成膜来制备复合膜,着重考察了材料的耐光以及水阻隔性能,但未对复合膜的制备过程以及材料结构与其力学性能间的关系进行深入研究。

笔者以PVAL为聚合物基体材料,CB粉末为填充材料,采用PVAL水溶液和CB水分散液混合、干燥成膜的方法,来制备PVAL/CB复合膜。研究了CB添加量对PVAL/CB水分散液的流变行为、水分挥发动力学、复合膜组分间的相互作用、PVAL聚集态结构、PVAL/CB复合膜的形貌结构以及力学性能的影响规律;进一步研究了增塑剂甘油(GL)对PVAL/CB复合膜的复合结构、力学性能的影响规律;最后研究了CB添加量与PVAL/CB复合膜降解性能的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PVAL:1799,醇解度:98%~99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

CB:打捞自浙江省湖州市太湖;

GL:分析纯,浙江腾宇新材料科技有限公司。

### 1.2 主要仪器及设备

粉碎机:RS-FS1411,合肥荣事达三洋电器股份有限公司;

高速剪切机:T50D,德国IKA公司;

恒温恒湿箱:CTHI-150B,上海施都凯仪器设备有限公司;

旋转流变仪:Anton Paar MCR52,上海安东帕商贸有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Phenom pro,复纳科学仪器(上海)有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Vertex 70,德国Bruker有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:D8A8 Advance,布鲁克AXS有限公司;

万能材料拉伸试验机:3369,美国Instron公司。

### 1.3 PVAL/CB复合膜的制备

#### 1.3.1 CB粉末的制备

先用网筛过滤从太湖打捞的CB藻液,去除树叶、水生植物的根茎等杂质;将过滤后的CB平铺在聚乙烯板上,在通风条件下自然晾干;将晒干的片状CB转移至鼓风烘箱,在70℃条件下进一步干燥72 h;用粉碎机处理干燥的CB,过30目(500 μm)网筛,放入干燥器备用。根据SEM结果,本研究使用的CB的数均粒径为 $(3.5 \pm 0.6)$  μm。

#### 1.3.2 PVAL/CB水分散液与PVAL/CB/GL水分散液的制备

将一定量PVAL加入水中,在90℃条件下溶解1 h,得到PVAL水溶液;将一定量CB粉末与水混合,用高速剪切机将CB分散均匀后,与PVAL水溶液混合;采用高速剪切机,在转速1 800 r/min、分散时间4 min的条件下,将两者分散均匀,得到PVAL/CB水分散液。CB的用量分别为PVAL质量的0%,

10%,20%,30%,40%。添加GL的体系,GL用量为PVAL质量的10%,GL直接添加到PVAL/CB水分散液,混合均匀。

### 1.3.3 PVAL/CB复合膜与PVAL/CB/GL复合膜制备

将PVAL/CB水分散液倒入聚四氟乙烯模具,放置在温度和湿度分别为50℃和40%RH的恒温恒湿箱中蒸发水分,最终得到PVAL/CB复合膜,样品膜简称为PVAL/CB<sub>x%</sub>,其中x%为复合膜内CB的质量分率。PVAL/CB/GL复合膜的制备过程同上,制得的样品膜简称为PVAL/CB<sub>x%</sub>/GL。

## 1.4 测试和表征

### 1.4.1 PVAL/CB水分散液的流变性能测试

利用旋转流变仪对PVAL溶液及不同CB含量的PVAL/CB水分散液的流变性能进行测试。测量时,将样品置于流变仪的样品板上,剪切速率范围为(1~1 000) s<sup>-1</sup>,得到黏度与剪切速率的关系图。

### 1.4.2 PVAL/CB复合膜的失水率测定

将PVAL/CB水分散液置于恒温恒湿箱中,温度和湿度分别设定为50℃和40%RH,记录不同时刻样品的质量变化,通过式(1)计算不同时刻体系的失水率 $M_t$ 。

$$M_t/\% = \frac{W_0 - W_t}{W_0 \times (1 - W\%)} \times 100\% \quad (1)$$

其中:初始体系的质量为 $W_0$ ,g; $t$ 时刻体系的质量为 $W_t$ ,g; $W\%$ 为初始PVAL/CB水分散液的固含量。

### 1.4.3 PVAL/CB复合膜与PVAL/CB/GL复合膜的形貌表征

利用SEM观察PVAL/CB复合膜和PVAL/CB/GL复合膜的表面以及横截面形貌。用液氮处理PVAL/CB复合膜和PVAL/CB/GL复合膜后,脆断获得横截面样品。表面和横截面样品进行真空喷金处理后,在3 kV的加速电压观察形貌。

### 1.4.4 PVAL/CB复合膜与PVAL/CB/GL复合膜的FTIR测试

用FTIR表征PVAL/CB复合膜与PVAL/CB/GL复合膜的化学结构。薄膜样品采用ATR-FTIR方法测试,在4 000~1 000 cm<sup>-1</sup>的范围内进行测量,采用分辨率为4 cm<sup>-1</sup>的传输模式。

### 1.4.5 PVAL/CB复合膜与PVAL/CB/GL复合膜的XRD测试

采用XRD测定PVAL/CB复合膜与PVAL/CB/

GL复合膜的有序结构。使用Cu-K $\alpha$ 射线,采用步长扫描模式,工作电压40 kV,电流40 mA,衍射角 $2\theta=(5^\circ \sim 50^\circ)$ ,步长0.02°,扫描速度6°/min。

### 1.4.6 PVAL/CB复合膜与PVAL/CB/GL复合膜的力学性能测试

拉伸强度和断裂伸长率是复合膜力学性能的重要指标。采用万能材料拉伸试验机测试复合膜的力学性能。复合膜的规格为4 cm×2 cm,试样在25℃和60%RH的条件下储存6 h后进行测试,拉伸速率为50 mm/min。

### 1.4.7 PVAL/CB复合膜的降解性能测定

生物降解试验方法如下<sup>[13-15]</sup>:将纯PVAL膜和不同CB含量的复合膜分别切成5 cm×3 cm的样品膜,称重记录,然后埋在2 cm深的装有土壤的降解盒中,将其放置在室温下,定期浇水。掩埋0~30天后,取出薄膜碎片,用去离子水冲洗表面泥土,洗净后,在50℃的烘箱中干燥24 h,称重记录,用重量法计算样品膜的降解率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVAL/CB水分散液的流变行为

利用旋转流变仪测定不同CB含量(0%~40%)的PVAL/CB水分散液的流变行为,结果见图1。

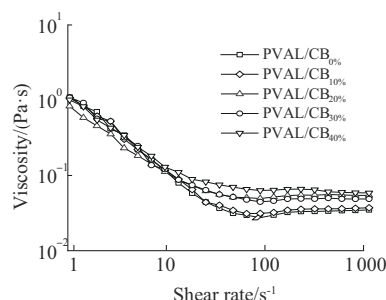


图1 剪切速率对不同CB含量PVAL/CB水分散液剪切黏度的影响

Fig. 1 Effect of shear rate on shear viscosity of aqueous PVAL/CB dispersions with various CB contents

由图1可知,不同CB含量的PVAL/CB水分散液均为剪切变稀流体,黏度随剪切速率的增大而降低,最后保持恒定。究其原因在于:1)在剪切作用下,分子链构象发生变化,PVAL/CB水分散液中的大分子链缠结被打开,并沿流动方向定向排列,抵抗流动或变形的能力下降,表现为黏度下降<sup>[16]</sup>;2)PVAL中含有丰富的羟基,缠结点多,当剪切速率增加时,这些极性缠结点更易被破坏,致使分子链的缠结密度和分子间作用力下降,进而导致体系黏度变小。在高剪切速率条件下,加入CB后的PVAL水

溶液剪切黏度有所增加,且随CB含量的增加略有提高。这可能是因为CB的加入,能与PVAL和水分子形成更多的氢键作用,增加了分子间作用力,使PVAL/CB水分散液的黏度有所增加。

## 2.2 PVAL/CB水分散液的干燥成膜过程

不同CB含量的PVAL/CB水分散液在50℃、40%RH的恒温恒湿箱中成膜,研究了其干燥成膜过程的失水情况,结果见图2。从失水率曲线可以看出,干燥过程分为三个阶段:匀速干燥阶段、降速干燥阶段以及水分挥发速率趋近于0的阶段。第一阶段为自由水的挥发,水分挥发较快;随着水分挥发,体系的黏度逐渐上升,自由水逐渐减少,亲水的PVAL和CB与水的氢键等作用较强,使得水分挥发速率逐渐下降;在成膜的最后阶段,体系从黏性流体转变成固体,水分挥发变得更加困难,失水率基本保持恒定。由图2可知,在40 min时,不同CB含量的成膜体系的失水率基本都在27%左右,此时体系的黏度增加,能有效抑制体系中CB的沉降;120 min时,失水率达到78%,复合膜基本成形。CB用量对PVAL/CB水分散液成膜过程中水分的挥发速率影响不大,这是因为:1)由流变结果可知,不同CB含量的PVAL/CB水分散液的黏度相近,所以体系黏度对水分挥发速率影响不大;2)PVAL和CB都较为亲水,两者与水分的相互作用强度相近,对水的束

缚能力相近。此外,由图2可知,在50℃、40%RH的干燥条件下,体系在3 h左右即进入失水的平台区,这为确定PVAL/CB水分散液的成膜条件(50℃、40%RH和6 h)提供了依据。

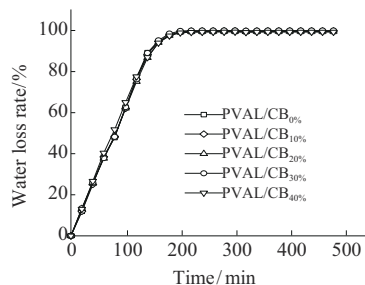


图2 不同CB用量的PVAL/CB水分散液成膜过程的失水率曲线

Fig. 2 Water loss rate curves of aqueous PVAL/CB dispersions with various CB contents during the film formation process

## 2.3 PVAL/CB复合膜的制备及其形貌表征

图3为不同CB含量的PVAL/CB水分散液和PVAL/CB复合膜实物图。由图3a可知,不同CB含量的PVAL/CB水分散液分散均匀稳定,随CB的加入,分散液颜色由PVAL水溶液的无色透明变为绿色,且随CB含量的增加,颜色加深。在50℃和40%RH的条件下成膜6 h后,得到如图3b所示的PVAL膜以及PVAL/CB复合膜,由图可知复合膜表面光滑,颜色基本与相应的PVAL/CB水分散液一致。

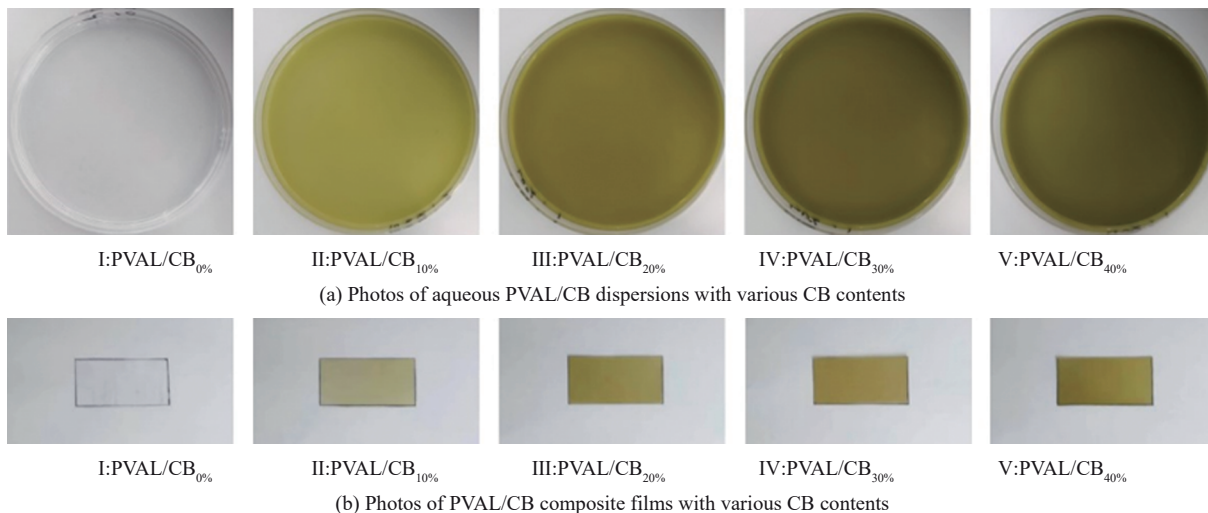


图3 不同CB含量的PVAL/CB水分散液和PVAL/CB复合膜实物图

Fig. 3 Photos of aqueous PVAL/CB dispersions and PVAL/CB composite films with various CB contents

利用SEM观察不同CB含量的PVAL/CB复合膜的形貌,结果见图4。由图4a可知,纯PVAL膜表面平坦光滑,说明PVAL有优异的成膜性。尽管不同CB含量的PVAL/CB复合膜表面也较为光滑,但存在少量的凸起点,且随CB含量的增加,凸起点

数量有所增加,推测这些凸起点为镶嵌在PVAL基体膜中的CB颗粒。为表征CB在PVAL基体中的分散情况,用SEM观察了液氮脆断的PVAL膜以及PVAL/CB复合膜的横截面,结果见图4b。由图可知,PVAL膜的横截面相对光滑平坦且沟纹均匀,

PVAL/CB复合膜的横截面相对粗糙,出现了一定数量的CB颗粒和凹坑(黄色圆圈标注)。处于横截面上的CB形态较为完整,且较均匀地分布在脆断的截面上。由上述结果可知,一方面CB能均匀地分

布于PVAL基体中,未出现明显的团聚现象,另一方面,CB与PVAL基体的界面结合力相对较弱,所以在脆断过程中CB容易从PVAL基体上脱开,保持较为完整的形态,且留下凹坑。

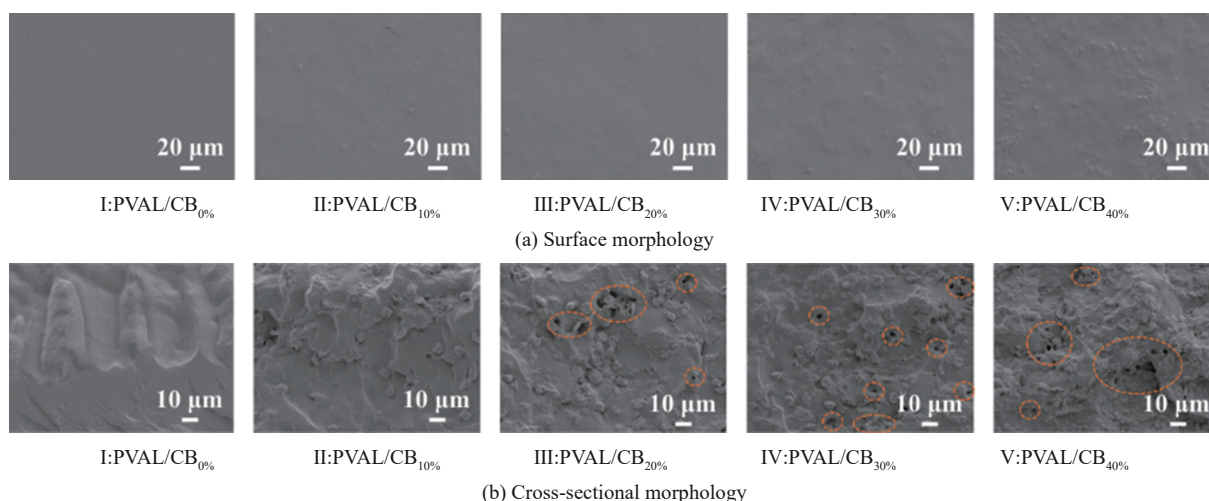


图4 不同CB含量的PVAL/CB复合膜表面形貌和截面形貌

Fig. 4 Surface morphology and cross-sectional morphology of PVAL/CB composite films with various CB contents

已有文献报道, GL不仅对PVAL有很好的增塑作用,还能改善PVAL基体与生物基填料间的相容性<sup>[17-18]</sup>。受上述研究启发,向PVAL/CB水分散液中添加了一定量的GL,制备了PVAL/CB/GL复合膜,其表面和横截面形貌见图5。

由图5a可知, PVAL/CB/GL复合膜的表面相较于相同CB含量的PVAL/CB复合膜更光滑均匀,但CB含量20%以上的PVAL/CB/GL复合膜表面仍会出现少量凸起,且随CB含量增加,凸起点数量有所增加。

从图5b的横截面形貌来看,添加GL后,纯PVAL膜的横截面的沟纹变得更加细腻平滑。与PVAL/CB复合膜截面上分布的形态完整的CB不同, PVAL/CB/GL复合膜的截面上的CB形态较为模糊,推测在脆断过程中CB的结构被破坏。这说明GL的添加,改善了CB和PVAL基体间的相容性,增强了两者的界面结合强度,进而在脆断处理过程中,未出现明显的CB从PVAL基体脱出的现象。Dai等<sup>[18]</sup>在研究PVAL/丝素蛋白复合膜时,也发现GL能有效改善两者的界面相容性,减少相分离。

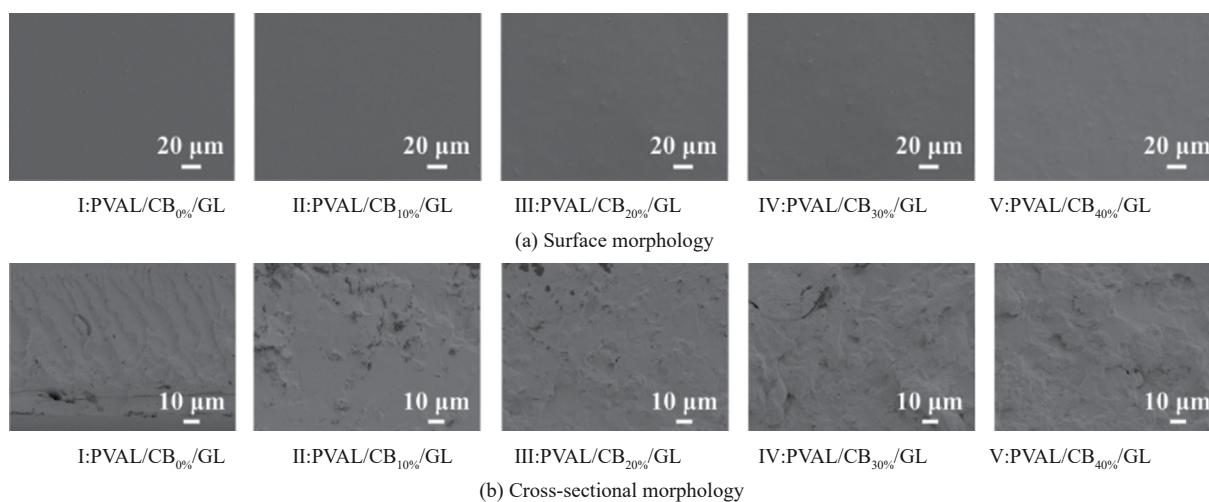
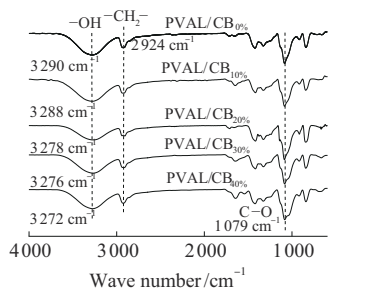


图5 不同CB含量的PVAL/CB/GL复合膜表面形貌和截面形貌

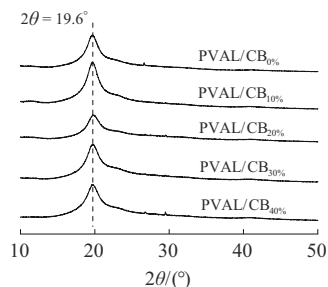
Fig. 5 Surface morphology and cross-sectional morphology of PVAL/CB/GL composite films with various CB contents

## 2.4 PVAL/CB复合膜的化学和聚集态结构

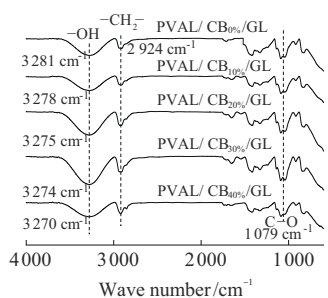
图6a为不同CB含量的PVAL/CB复合膜的FTIR图。由图可知,在PVAL的FTIR曲线中,3 290  $\text{cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰为—OH的伸缩振动峰;2 924  $\text{cm}^{-1}$ 处为C—H的伸缩振动;1 079  $\text{cm}^{-1}$ 附近为C—O的弯曲振动峰。理论上,没有形成氢键的—OH的吸收峰在3 600  $\text{cm}^{-1}$ 附近,而PVAL红外光谱中的羟基出现在3 290  $\text{cm}^{-1}$ ,说明PVAL大分子上的—OH



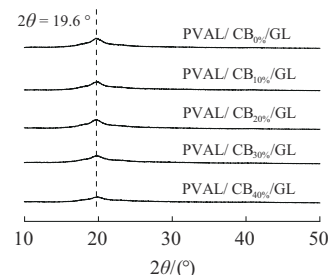
(a) FTIR spectra of PVAL/CB composite films



(b) XRD patterns of PVAL/CB composite films



(c) FTIR spectra of PVAL/CB/GL composite films



(d) XRD patterns of PVAL/CB/GL composite films

图6 不同CB含量的PVAL/CB和PVAL/CB/GL复合膜的FTIR图和XRD图

Fig. 6 FTIR spectra and XRD patterns of PVAL/CB and PVAL/CB/GL composite films with various CB contents

存在强烈的氢键作用。由PVAL/CB复合膜的FTIR结果可知,添加CB后,复合膜的—OH的伸缩振动峰向低波数移动,且随CB用量增加,—OH的伸缩振动峰向低波数位移更多,这说明PVAL/CB复合膜内也存在较强的氢键作用。图6b为不同CB含量的PVAL/CB复合膜XRD图。纯PVAL是一种高结晶的聚合物,在 $2\theta=19.6^\circ$ 处有较强的特征衍射峰<sup>[19]</sup>。PVAL/CB复合膜在 $2\theta=19.6^\circ$ 处仍有强的结晶峰,说明CB的添加对PVAL的结晶性能影响不大。

由图6c可知,与PVAL/CB复合膜相比,PVAL/CB/GL复合膜的—OH伸缩振动峰都向低波数移动,说明添加GL能增强复合膜内的氢键作用。由图6d的XRD结果可知,添加GL后复合膜在 $2\theta=19.6^\circ$ 处的结晶衍射峰明显变弱。这是因为GL会均匀分散在PVAL链间,且与PVAL链形成强氢键,削弱了PVAL链之间的相互作用,不利于PVAL的重排结晶,甚至会引起PVAL结晶的溶解<sup>[20]</sup>。与PVAL/CB复合膜类似,CB含量对PVAL/CB/GL复合膜内PVAL的结晶情况影响不大。

## 2.5 PVAL/CB复合膜以及PVAL/CB/GL复合膜的力学性能

利用材料拉伸试验机表征了PVAL/CB复合膜以及PVAL/CB/GL复合膜的力学性能,结果见图7。图7a为不同CB质量分数的PVAL/CB复合膜的拉伸强度和断裂伸长率。由图可知,纯PVAL膜的拉伸强度为 $(51.1 \pm 3.9)$  MPa,断裂伸长率为 $(164.2 \pm 14.2)\%$ ,拉伸性能优异。与PVAL膜相比,CB质量分数为10%的PVAL/CB复合膜的拉伸强度和断裂伸长率虽有所下降,但仍达到 $(46.4 \pm 1.3)$  MPa和 $(112.1 \pm 8.8)\%$ ,表现出较为优异的力学性能。CB质量分数为20%的PVAL/CB复合膜,拉伸强度为 $(46.4 \pm 3.8)$  MPa,断裂伸长率仅为 $(49.6 \pm 9.8)\%$ 。更高CB含量的PVAL/CB复合膜出现了脆性断裂,CB质量分数为30%和40%的PVAL/CB复合膜的拉伸强度分别为 $(61.9 \pm 2.9)$  MPa和 $(67.6 \pm 3.8)$  MPa,但断裂伸长率仅为 $(4.7 \pm 0.6)\%$ 和 $(3.9 \pm 0.3)\%$ 。

由图7b可知,GL对PVAL基体有显著的增塑作用,与纯PVAL膜相比,PVAL/GL膜的拉伸强度下降到 $(39.8 \pm 1.9)$  MPa,但是断裂伸长率显著增加到 $(365.1 \pm 21.9)\%$ 。与PVAL/GL膜相比,PVAL/CB/GL复合膜的拉伸强度和断裂伸长率有所下降,且随CB用量增加,拉伸强度与断裂伸长率均有所下降。

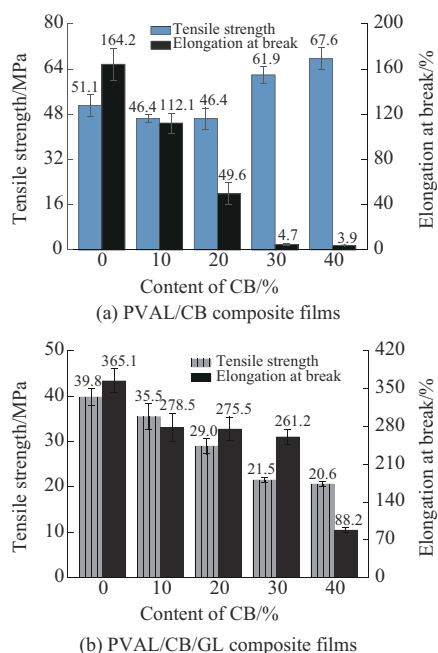


图7 不同CB含量的PVAL/CB复合膜和PVAL/CB/GL复合膜拉伸性能

Fig. 7 Tensile properties of PVAL/CB composite films and PVAL/CB/GL composite films with various CB contents

但需指出的是,高CB含量的复合膜也未出现脆性断裂,CB含量为30%时,复合膜的拉伸强度和断裂伸长率仍可达到 $(21.5 \pm 0.6)$  MPa和 $(261.2 \pm 13.6)\%$ 。这是因为添加GL之后,CB与PVAL基体的相容性提高,复合膜中的缺陷变少,结合GL对PVAL基体的增塑作用,使得PVAL/CB/GL复合膜展现出了更为优异的综合力学性能。

## 2.6 PVAL/CB复合膜的降解性能

图8是不同CB含量的PVAL/CB复合膜的降解曲线。由图可知,复合膜表现为四个阶段的降解:第一阶段在复合膜与土壤接触的前4天内,这个阶段是降解初期,该阶段降解速率相对较快,这可能是因为复合膜中分子量较小的水溶性组分被土壤中的水分溶出所致<sup>[21]</sup>;第二阶段在复合膜与土壤接触的4天到9天内,该阶段降解速率相对较慢,这是因为薄膜在经历部分溶解后能保持致密结构,且附着的微生物较少,使得这一阶段降解速率相对较低;第三阶段发生在PVAL/CB复合膜与土壤接触9天到24天,这个阶段是降解生长期,降解速率加快,这是因为土壤中的微生物在膜上繁殖,增加了PVAL/CB复合膜与微生物的接触几率,从而加快了复合膜的降解;第四阶段发生在24天之后,复合膜的降解速率开始减慢,进入稳定期。此外,PVAL/

CB复合膜的降解速率随CB质量含量的增加而增加,5种样品在土壤中30天后,CB含量0%到40%的PVAL/CB复合膜的降解率分别为18.6%,25.7%,33.8%,41.8%,43.9%。上述降解行为可归结于:1)CB加入使PVAL膜的连续性变差,降低了膜的致密性,使薄膜更容易降解;2)与PVAL相比,CB更容易腐烂降解,为微生物提供滋生环境。

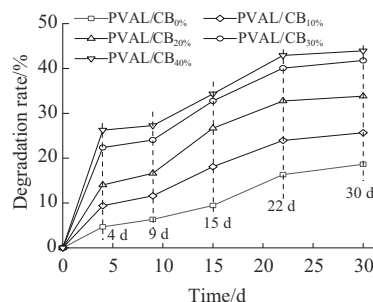


图8 不同CB含量的PVAL/CB复合膜的降解曲线

Fig. 8 Degradation curves of PVAL/CB composite films with various CB contents

## 3 结论

通过溶液混合、干燥成膜的方式,简便地制备了可生物降解的PVAL/CB复合膜。研究发现,随CB含量增加,会略微提高PVAL/CB水分散液的黏度,但对PVAL/CB水分散液成膜过程中的失水速率影响较小。PVAL/CB复合膜表面光滑,CB均匀地分散于PVAL基体中,但是PVAL与CB的界面结合力相对较弱,脆断样品的横截面上能观察到结构完整的CB以及空穴。GL能提高PVAL与CB的相容性和两者的界面结合力,所以出现在脆断样品横截面上的CB的结构破坏较为严重。PVAL/CB复合膜与PVAL/CB/GL复合膜内均存在强的氢键作用,CB的添加对PVAL的结晶性能影响不大,但是GL会显著降低PVAL的结晶程度。

当CB质量分数为10%时,其拉伸强度和的断裂伸长率可达 $(46.4 \pm 1.3)$  MPa和 $(112.1 \pm 8.8)\%$ ,综合力学性能优异,但添加过多的CB,会导致PVAL/CB复合膜出现脆性断裂,力学性能下降。GL不仅有优异的增塑作用,还能提高CB与PVAL基体间的相容性,进而显著改善复合膜的柔韧性,因此即使是高CB含量的PVAL/CB/GL复合膜也未出现脆性断裂。CB质量分数为30%的PVAL/CB/GL复合膜的拉伸强度和断裂伸长率可达 $(21.5 \pm 0.6)$  MPa和 $(261.2 \pm 13.6)\%$ 。PVAL/CB复合膜具有一定的生物降解能力,且降解速率随CB含量的增加而加快。

该复合膜在CB资源化利用及可降解领域具有潜在的应用价值。

### 参考文献

- [1] RIGHI V, PARENTI F, SCHENETTI L, et al. Mycosporine-like amino acids and other phytochemicals directly detected by high-resolution NMR on Klamath (*Aphanizomenon flos-aquae*) blue-green algae[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(35):6 708–6 715.
- [2] 刘灿嘉,贾亚梅,徐缙,等.江苏省太湖蓝藻打捞与处置资金运行模式分析[J]. *环境科技*, 2012, 25(4):41–44.
- LIU Canjia, JIA Yamei, XU Ti, et al. Operating mode analysis of cyanobacteria salvage and disposal funds for tai lake in jiangsu province[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 25(4): 41–44.
- [3] CHAPRA S C, BOEHLERT B, FANT C, et al. Climate change impacts on harmful algal blooms in US freshwaters: a screening-level assessment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(16):8 933–8 943.
- [4] E Songfeng, NING Doudou, WANG Yafang, et al. Ternary synergistic strengthening and toughening of bio-inspired TEMPO-oxidized cellulose nanofibers/borax/polyvinyl alcohol composite film with high transparency[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(41):15 661–15 669.
- [5] 刘文霞,徐冬美,时芳芳,等.壳聚糖-聚乙醇共混膜的制备与性能[J]. *包装工程*, 2016, 37(7):40–44.
- LIU Wenxia, XU Dongmei, SHI Fangfang, et al. Preparation and properties of chitosan/PVA blend films[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(7):40–44.
- [6] MOUSA M, DONG Y. Strong poly(vinyl alcohol) (PVA)/bamboo charcoal (BC) nanocomposite films with particle size effect[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(1):467–479.
- [7] FANG X, QING Y, LOU Y, et al. Degradable, recyclable, water-resistant, and eco-friendly poly(vinyl alcohol)-based supramolecular plastics[J]. *ACS Materials Letters*, 2022, 4(6):1 132–1 138.
- [8] ZHONG B, WANG S, DONG H, et al. Halloysite tubes as nanocontainers for herbicide and its controlled release in biodegradable poly(vinyl alcohol)/starch film[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(48):10 445–10 451.
- [9] ZHANG J, CHEN J, ZHANG C, et al. Characterization and antibacterial properties of chitosan - polyvinyl alcohol-3-phenyllactic acid as a biodegradable active food packaging[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, 34:100963.
- [10] SU W, YANG Z, WANG H, et al. Synergistic effect of sodium alginate and lignin on the properties of biodegradable poly(vinyl alcohol) mulch films[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(36):11 800–11 814.
- [11] HUANG J, GUO Q, ZHU R, et al. Facile fabrication of transparent lignin sphere/PVA nanocomposite films with excellent UV-shielding and high strength performance[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 189(31):635–640.
- [12] CHEN S, LIU D, QIAN M, et al. Preparation of cyanobacteria-enhanced poly(vinyl) alcohol-based films with resistance to blue-violet light/red light and water[J]. *Plos One*, 2020, 15(2): e0228814. DOI:10.1371/journal.pone.0228814.
- [13] JIANG Z, SHI Z, CHEUNG K M, et al. Robust, flexible, and high-barrier films from bacterial cellulose modified by long-chain alkenyl succinic anhydrides[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(6):2 486–2 498.
- [14] TSOU C H, GE F F, LIN L, et al. Barrier and biodegradable properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) reinforced with ZnO-decorated graphene rendering it antibacterial[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(3):1 681–1 695.
- [15] MERINO D, ATHANASSIOU A. Biodegradable and active mulch films: Hydrolyzed lemon peel waste and low methoxyl pectin blends with incorporated biochar and neem essential Oil[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(33): 10 789 – 10 802.
- [16] ZHANG X, YANG Z, YANG X, et al. Sustainable antibacterial surgical suture based on recycled silk resource by an internal combination of inorganic nanomaterials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(25):29 971–29 981.
- [17] FU Z, HE W, YAO Y, et al. Effects of plasticizers on structural transitions and heterogeneity of poly(vinyl alcohol) films as studied via AIE materials[J]. *Macromolecules*, 2023, 56(21): 8 641–8 650.
- [18] DAI L, LI J, YAMADA E. Effect of glycerin on structure transition of PVA/SF blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86(9): 2 342–2 347.
- [19] ZHAO L, ZHANG M, MUJUMDAR A S, et al. Preparation of a novel carbon dot/polyvinyl alcohol composite film and its application in food preservation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(33):37 528–37 539.
- [20] FU Z, YAO Y, GUO S, et al. Effect of plasticization on stretching stability of poly(vinyl alcohol) films: A case study using glycerol and water[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2022, 44 (1). DOI:10.1002/marc.00296.
- [21] ZHANG J, XU W, ZHANG Y, et al. In situ generated silica reinforced polyvinyl alcohol/liquefied chitin biodegradable films for food packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 238(15). DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116182.