

木质素基水性聚氨酯/聚乙烯醇共混膜制备及性能

陈良宇，徐树英^{*}，李英教，林 常，潘莉莎

(1. 海南大学化学化工学院，海口 570228；2. 海南大学海口市固体废物资源利用及环境保护重点实验室，海口 570228)

摘 要：环境友好型薄膜代替传统石油基薄膜用于农用地膜等领域愈发引起广泛的关注和研究。薄膜性能的提高仍然是当下所要攻克的难题。针对解决传统聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 在薄膜领域力学强度低，耐水性及隔绝紫外能力差的缺点，同时为了能够更好的提高生物质资源的使用价值，该研究以聚乙烯醇 (PVA) 为原料，木质素 (Lignin)、水性聚氨酯 (waterborne polyurethane, WBPU) 作为填料剂，对木质素进行液化制备木质素液化物 L(D)，采用溶液浇筑法成功制备木质素基水性聚氨酯/聚乙烯醇共混膜。通过对共混膜的光学性能，形貌特征，化学结构和晶体结构进行表征分析，探究了木质素用量，L(D)/WBPU 质量比对共混膜的影响。结果表明，L(D) 与 WBPU 均能与 PVA 充分混合，并在含有 15%L(D) 的共混膜中表现出的力学性能和耐水性能最好，拉伸强度提升了 10%，耐水性提高了 32%，同时加强了膜的抗紫外能力，在 400 nm 紫外区的透光率从 81.44% 降低至 7.69%；在不同 L(D)/WBPU 质量比的作用下，膜的耐水性和抗紫外性都得到进一步的加强，耐水性最高提升了 68%，400 nm 紫外区的透光率接近于 0。该研究制备的共混膜具备较高的应用潜力，同时对食品、医药包装等领域有一定的参考意义。

关键词：木质素；耐水性；水性聚氨酯；聚乙烯醇；共混膜

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202405015

中图分类号: TQ35

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2024)-16-0202-09

陈良宇，徐树英，李英教，等. 木质素基水性聚氨酯/聚乙烯醇共混膜制备及性能[J]. 农业工程学报, 2024, 40(16): 202-210. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202405015 <http://www.tcsae.org>

CHEN Liangyu, XU Shuying, LI Yingjiao, et al. Preparing lignin-based membrane with waterborne polyurethane/ polyvinyl alcohol blend[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2024, 40(16): 202-210. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202405015 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

目前，许多传统薄膜材料的原料如聚乙烯 (polyethylene, PE)，聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC)，聚丙烯 (polypropylene, PP) 等石油基聚合物，由于其在土壤中极低的自然降解率，所堆积的残留物会破坏土壤结构，造成所谓的“白色污染”，并随着时间的推移通过生态系统的循环最终威胁到我们人类的健康^[1-3]。针对这一现状，合理回收传统用膜及开发使用新型绿色生物可降解材料是当下控制和缓解的两种办法。但对于回收传统膜来说，由于较大的回收难度和较高的经济成本，阻碍了这一行动的实施^[4]。因此，为了避免“白色污染”的进一步扩大，研制出具备传统石油基材料相同性能的绿色新型可生物降解材料是目前最优的方案。近年来，环境友好型材料得到了广泛关注和研究，其中的可生物降解材料能被微生物完全分解且不会对环境造成破坏，因此可以取代石油衍生物材料，解决环境污染问题。可生物降解材料，例如聚己内酯 (polycaprolactone, PCL)，

聚乳酸 (polylactic acid, PLA)，聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 等是常见的化工合成材料。其中，PVA 由于其具备优异的生物安全性和可降解性以及较强的力学性能，使其成为了薄膜领域在内的众多领域的研究热点^[5]。然而，由于 PVA 分子结构中含有的大量亲水性的羟基基团，使得 PVA 膜在潮湿环境下容易吸收空气中的水分而发生溶胀，进而影响膜的性能，限制了 PVA 在特定环境下的应用^[6]。此外，PVA 膜由于其不具备阻隔紫外线的的能力，在用于特定包装材料及农业用膜时，紫外线的辐射作用会加速薄膜的老化，甚至直接危害到农作物的生长。因此，提升 PVA 薄膜的耐水性和光学性能是促进其广泛应用的必要条件。

木质素 (Lignin) 是植物木质结构中三大主要成分之一，同时也是为数不多能够替代石油基多元醇提供芳香基化合物的可再生资源^[7]。木质素主要是在化学制浆过程中作为一种废料产生的，但只有将近 3.5% 被用于生产高附加值产品^[8]。因此探索木质素在高值化产品的应用对资源有效利用具有重要价值^[9-10]。大量研究表明，木质素中含有大量的苯环，羰基和酚羟基，能够消除自由基使其具有一定的紫外吸收特性，同时赋予了生物相容性和可降解性等优点^[11]，且具备疏水基团如苯环，烷基链等。如 ZHANG 等^[12]将 PVA 与木质素进行共混后，木质素膜的机械性能和耐水性能都得到显著提升。IZAGUIRRE 等^[13]将木质素与壳聚糖 (chitosan) 进行共

收稿日期: 2024-05-05 修订日期: 2024-07-07

基金项目: 海南省自然科学基金高层次人才项目 (521RC500)

作者简介: 陈良宇，研究方向为生物质资源转化利用。

Email: 2606319261@qq.com

※通信作者: 徐树英，博士，教授，硕士生导师，研究方向为生物质废弃物资源化利用。Email: xushuying1980@163.com

混后，共混膜的抗氧化性和阻隔紫外能力得到了加强。因此，木质素的添加能够赋予和提高薄膜材料的性能。

水性聚氨酯（waterborne polyurethane, WBPU）是一种将传统溶剂型聚氨酯换以 H_2O 作为介质使聚氨酯分散在其中的新型聚氨酯体系，其不仅具有传统溶剂基聚氨酯优良的耐磨性和机械性能^[14-15]，在作为填料分散在其他组分体系中凭借着可调节性的软硬段使其赋予了材料新的柔韧特效^[16]，而且具有环保、安全可靠的特点使其在生物医药等方面大放异彩。

因此，本文采取微波法对木质素进行液化，将木质素液化物 L(D) 与 PVA 进行共混，并向体系中加入 WBPU，制备 L(D)/WBPU/PVA 共混膜，对共混膜进行系统分析并探讨 L(D) 和 WBPU 对共混膜性能的影响。

1 材料与方法

1.1 试验试剂

丙三醇、聚乙二醇-600（PEG-600）、木质素（脱碱）和水性聚氨酯（固含量为 40%）均为分析纯，均由上海麦克林生化科技有限公司提供；浓硫酸（98% 溶液）由广州化学试剂厂提供；聚乙烯醇 1799 型（醇解度 98%~99%）由上海阿拉丁生化科技有限公司提供；无水乙醇（≥99.7%）购买于西陇科学股份有限公司。

1.2 仪器设备

试验中主要使用的仪器设备：微波合成萃取仪，XM-MC-1，祥鹄科技有限公司；真空抽滤机，HQ-12CL-I，祥鹄科技有限公司；旋转蒸发仪，Hei-VAP Advantage, Heidolph, 德国；红外光谱仪，TENSOR27, Bruker, 德国；X 射线衍射仪，D8 ADVANCE, Bruker, 德国；紫外分光光度计，UV-3300PC, MAPADA, 中国上海；万能材料试验机，34SC-1, INSTRON, 美国；台式扫描电镜，ProX, PHENOM, 荷兰。

1.3 木质素的液化

将木质素放入 120 °C 的烘箱进行脱水干燥处理 120 min。之后，称取 6 g 木质素、24 g 聚乙二醇-600（PEG-600）和 6 g 丙三醇放入圆底烧瓶中，在恒温磁力搅拌器上充分搅拌后，用移液枪吸取 0.493 mL 浓硫酸精准滴入混合试剂中以防止影响试验数据结果，继续搅拌一定时间后将烧瓶转移至微波合成萃取仪中^[17]。设置微波液化仪参数，仪器功率设置为 600 W，反应时间设置在 20 min，反应温度设置为 160 °C。待木质素液化结束后将其自然冷却至 70 °C，再将其进行真空抽滤，以除去残留固体，同时利用适量乙醇溶液把附着在烧瓶内的残留物冲洗后一并倒入漏斗中进行抽滤，待抽滤瓶中无液体滴漏后停止抽滤，将抽滤完成的混合液体移至旋蒸瓶中除去杂质乙醇。同时将抽滤后的滤纸放入 60 °C 烘箱中干燥并进行后续称量。

木质素的液化率计算可按照式（1）进行计算：

$$W = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中， W 为液化率，%； W_1 为木质素液化前的质量，g；

W_2 为木质素未被液化的质量，g。

分别称量干燥后的空白滤纸和带有未被液化的木质素的滤纸，得出的质量分别为 0.31 g 和 1.06 g，根据公式（1）可得木质素的液化率约为 87%，该结果较为明显的看出大部分木质素已被液化。

1.4 LD/WBPU/PVA 共混膜的制备

本文采用溶液浇筑法来制备 L(D)/WBPU/PVA 共混膜。首先准确称量 20 g PVA 倒入单口烧瓶中并加入 380 mL 去离子水，再将其放入油浴锅中加热，加热温度为 90 °C，并在瓶口安装冷凝管，磁力搅拌约 2 h 后制得 PVA 质量分数为 5% 的澄清溶液，之后，停止加热，待溶液冷却至 60 °C 时，按照表 1 的配比，向 PVA 溶液中分别加入不同含量 L(D) 的和 WBPU，并在该温度下磁力搅拌 2 h，直至共混液充分混合。随后，取 65 mL 共混溶液放入 180 mm×130 mm 的玻璃板上，在室温下铺平晾凉，期间做好除泡处理，每组重复 4 次，静置 48 h 后可得到完整的共混膜样品，其中所制样品的各种配比及其命名详见表 1。

表 1 不同 L(D)、WBPU 添加量占比

薄膜名称 Film name	L(D)	WBPU
PVA	0	0
5%L(D)/PVA	5	0
10%L(D)/PVA	10	0
15%L(D)/PVA	15	0
20%L(D)/PVA	20	0
25%L(D)/PVA	25	0
9:1 L(D)/WBPU/PVA	15	1.67
8:2 L(D)/WBPU/PVA	15	3.75
7:3 L(D)/WBPU/PVA	15	6.43
6:4 L(D)/WBPU/PVA	15	10
5:5 L(D)/WBPU/PVA	15	15

注：L(D) 为木质素液化物，PVA 为聚乙烯醇，WBPU 为水性聚氨酯，数字为 L(D):WBPU 掺比，实际添加量为占比×PVA 质量，下同。

Note: L(D) is lignin (Dealkaline) liquefaction, PVA is polyvinyl alcohol, WBPU is waterborne polyurethane, the data is the blending ratio of L(D):WBPU, the actual addition amount is proportion × PVA mass, same below.

1.5 共混膜的表征

1.5.1 红外光谱图谱测定

采用红外光谱仪记录 PVA 膜和共混膜的 FTIR-ATR 光谱，分辨率为 4 cm^{-1} ，范围为 $4000 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ ，扫描 16 次。

1.5.2 扫描电镜分析 (SEM)

将膜的表平面和拉伸断面用金溅射导电后，在 10 kV 下用 Phenom ProX 扫描电镜观察。

1.5.3 薄膜透光性及厚度测定

将薄膜裁成适当尺寸，采用紫外可见分光光度计测定在 200~400 nm 波长范围内共混膜的抗紫外性能和在 400~800 nm 波长范围内共混膜的不透明度和透光率。取完整均匀的共混膜，使用精度为 0.001 mm 的厚度测试仪在薄膜上随机取 5 个点，测定其厚度并计算平均值、标准差。依照式（2）计算特定波长下（600 nm）共混膜的不透明度^[18]。

$$\text{不透明度} = \frac{A_{bs}}{X} \times 100\% \quad (2)$$

式中, A_{bs} 为 600 nm 处共混膜的吸光度, X 为共混膜的平均厚度, mm。

1.5.4 薄膜 XRD 表征测定

使用配备 45 kV 和 200 mA CuK α 辐射的 X 射线衍射仪收集 XRD 光谱, 并在 8°~80° 范围内以 10°/min 的扫描速率进行扫描。

1.5.5 薄膜拉伸性能测定

采用万能材料试验机测试薄膜的拉伸性能。将样品分别裁成三组尺寸为 75 mm×4 mm 的哑铃状薄膜以进行拉伸强度测试, 测试夹具为间距 50 mm, 速度设为 0.05 m/min, 计算每个样品的平均值和标准偏差。

1.5.6 薄膜的耐水性测定

从每张薄膜上割出 2 个尺寸为 50 mm×50 mm 的矩形薄膜。在 60 °C 的真空烘箱中干燥 24 h 后, 对样品的重量进行称量 (W_0), 然后将其浸入 100 mL 去离子水中, 浸没 24 h 后, 使用滤纸去除样品表面多余的水, 称量样品质量 (W_t)。之后, 放入 60 °C 的烘箱中干燥 24 h 后, 重新对此时的薄膜称量 (W_d)。薄膜样品的吸水率 (W_a) 和水解率 (W_s) 使用以下公式测定^[19]。

$$W_a = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (3)$$

$$W_s = \frac{W_0 - W_d}{W_0} \times 100\% \quad (4)$$

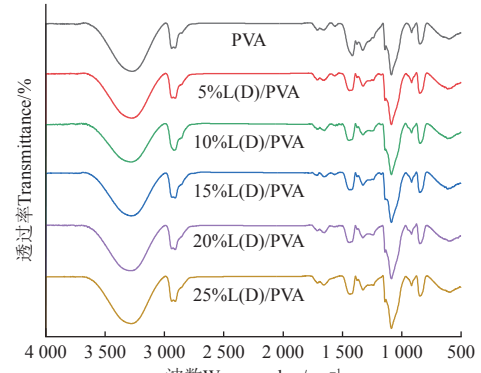
2 结果与分析

2.1 共混膜红外光谱 (FTIR) 分析

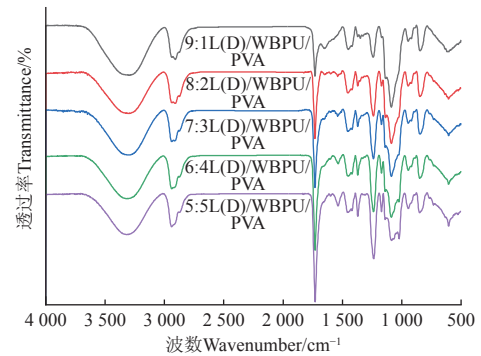
L(D)、WBPU、PVA 能否以任意比例混合是证明三者具有良好相容性的有效依据。因此, 对加入不同百分比液化物量的 L(D)/PVA 共混膜和掺杂了不同百分比含量 WBPU 的 L(D)/WBPU/PVA 共混膜都分别进行 FTIR 测试。结果如图 1a 所示, 在纯 PVA 膜中, 3 275 cm⁻¹ 和 2 939 cm⁻¹ 的峰分别为 -OH 和 -CH₂ 的收缩振动, 1 654 cm⁻¹ 处的峰为 -C=O 的收缩振动, 在 1 420 cm⁻¹ 处的峰为 -C-H 的平面振动, 1 087 cm⁻¹ 处的峰则是 -C-O 的收缩振动。在 L(D)/PVA 共混膜中, 所有的样品均具有木质素液化物和 PVA 特征官能团的吸收峰, 但其位置和峰形大小都有一定的改变。在 1 420 cm⁻¹ 附近的峰为次甲基的吸收峰, 峰形随着 L(D) 的加入从尖变宽, 强度相对变弱, 这表明 L(D) 和 PVA 具有较强的氢键作用^[20]。同时, 随着 L(D) 含量不断增加, 3 275 cm⁻¹ 处的羟基峰总体上朝着高波数方向移动, 在 20% 时为最大, 这表明 L(D) 与 PVA 之间发生了相互作用。

图 1b 为不同 WBPU 含量混膜的红外光谱图。3 368 cm⁻¹ 附近宽峰为聚氨酯结构中的 N-H 和 L(D) 与 PVA 结构中羟基的吸收峰伸缩。1 731 cm⁻¹ 附近则来自 L(D) 液化物与 WBPU 结构中 -C=O 的伸缩振动, 且随着 WBPU 含量的增大, 削弱了 PVA 中分子间的氢键作用, 造成了 PVA 羟基峰逐渐蓝移^[21-22]。同时由于固定含量 PVA 中

的羟基数量不足, 无法与 WBPU 中大量的羰基形成氢键, 造成了能用于伸缩振动的羰基数目逐渐增多, 对应的特征峰强度逐渐提高^[23]。随着 WBPU 的不断加入, 在 1 087 cm⁻¹ 附近属于 PVA 的 -C-O 伸缩振动强度呈现出从尖又强向着宽而弱变化, 结晶度也随之衰弱。从以上结果表明, WBPU 与 L(D)/PVA 具有较为不错的相容性。



a. PVA 和 L(D)/PVA 共混膜
a. PVA and L(D)/PVA blend membranes were prepared



b. WBPU/L(D)/PVA 共混膜
b. WBPU/L(D)/PVA blend membrane

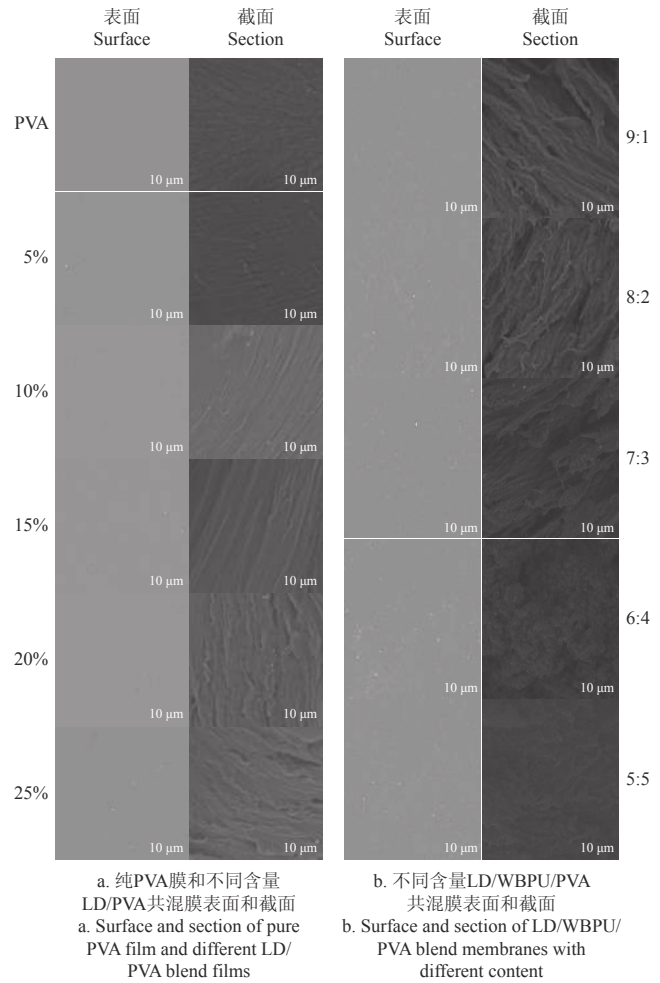
图 1 不同薄膜的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of different films

2.2 共混膜扫描电镜 (SEM) 分析

由图 2a 可知, 5% 纯 PVA 膜的表面平整光滑, 无明显颗粒, 且拉伸断面较为紧密、富有纹理。与纯 PVA 膜相比, L(D)/PVA 膜表面呈现出相似的特征, 说明 L(D) 均匀分散在 PVA 基质中, 形成了连续均匀相^[24]。同时, 随着木质素的不断加入, 膜的拉伸断面富有纹理且具有线条感, 说明两者具有良好的生物相容性, 膜的致密性好。但是随着木质素含量加到 20% 之后, 膜的拉伸断面的线条开始出现了一定程度上的紊乱, 说明在分散过程中 L(D) 会出现一定程度的团聚现象, 这可能会影响到膜的拉伸性能。

与 2a 图中的共混膜相比, 随着 WBPU 含量的比例不断提高, 图 2b 中 L(D)/WBPU/PVA 共混膜的断面从有纹理愈发转变为粗糙状, 在 WBPU 质量分数 ≥ 6.43% 时尤为明显, 且平面出现了较为明显的白色聚集体和复杂的结构交互, 这在一定情况下会影响膜的综合性能。因此, WBPU 的添加比例应该控制在 6.43% 以内, 确保其能够均匀的分散在 L(D)/PVA 体系中^[21,25]。



注：a 图中数值为 L(D) 质量分数，b 图中数字为 L(D):WBPU 掺比，下同。
Note: The figure in Fig. a is the L(D) mass fraction, and the figure in Fig. b is L (D) : WBPU blending ratio, same below.

图 2 薄膜的扫描电镜图
Fig.2 Scanning electron microscopy of the film

2.3 共混膜的光学性能分析

薄膜透明度是衡量透射光占入射光百分比强度的一项光学性能，也是评价薄膜材料性能好坏的特征^[24]。从表 2 中可以清晰地观察到共混膜的厚度随着 L(D) 百分比的加入而逐渐提升，表明 L(D) 与 PVA 能够呈现稳定的相容，这与前面红外的分析基本吻合，且在可见光区的透明度较好。

表 2 不同薄膜的厚度及不透明度
Table 2 Thickness and opacity of different films

薄膜名称 Film name	厚度 Thickness/mm	吸光度 Absorbance (600 nm) A_{600}	不透明度 Opacity/%
PVA	0.115±0.007	0.073 6	0.64±0.04
5%L(D)/PVA	0.117±0.007	0.134 4	1.15±0.07
10%L(D)/PVA	0.127±0.019	0.212 4	1.67±0.25
15%L(D)/PVA	0.135±0.020	0.242 1	1.79±0.27
20%L(D)/PVA	0.142±0.014	0.277 1	1.95±0.19
25%L(D)/PVA	0.157±0.018	0.301 0	1.92±0.22
9:1 L(D)/WBPU/PVA	0.149±0.011	0.539 2	3.61±0.28
8:2 L(D)/WBPU/PVA	0.160±0.011	0.649 3	4.06±0.27
7:3 L(D)/WBPU/PVA	0.191±0.014	1.004 7	5.26±0.38
6:4 L(D)/WBPU/PVA	0.223±0.016	1.383 6	6.21±0.46
5:5 L(D)/WBPU/PVA	0.245±0.014	1.871 4	7.63±0.45

然而，WBPU 的加入所呈现的现象则与其不同。在 WBPU 的比例小于 3.75% 时，共混膜的厚度也随着

WBPU 含量的增加而逐渐提升，但在超过 3.75% 后其厚度增加的幅度较大，这或许能进一步证实在 WBPU 质量分数时≥6.43% 时，WBPU 与 L(D)/PVA 基底存在着一定的相分离。所有的薄膜样品不透明度小于 8，可以认为共混膜是透明的，如果应用于食品包装可以避免消费者对食品外观的误判。

不同 L(D) 和 WBPU 含量的共混膜样品如图 3 所示，可以直观看出 L(D) 的加入使得共混膜呈现褐色，共混膜的颜色会随着 L(D) 含量的增加而加深，且 WBPU 的加入会加深 L(D) 中的褐色。



图 3 制成的不同共混膜样品透光情况
Fig.3 Light transmission of different blended film samples

紫外辐射对自然界动植物以及塑料制品造成一定程度影响，因此生产出能够较大程度在紫外光区吸收紫外光的产品具有很高的市场价值^[26]。由图 4 共混膜紫外-可见光谱图可知，纯 PVA 膜在紫外区的吸收很小，例如在 400 nm 处时其透光率达到 81.44%，而加入 5%L(D) 后共混膜的透光率降低至 34.53%，这是由于 PVA 特殊的分子结构中不存在不饱和键，而恰好属于芳香族化合物的木质素，其骨架结构中的羰基以及不饱和共轭双键等能够对紫外线进行有效吸收^[27]，同时木质素中还具备特有的酚羟基，使其能够形成吸收紫外的共轭反应^[28]。因此，共混膜吸收紫外的能力会随着 L(D) 的不断加入而增强，当 L(D) 含量为 25% 时，共混膜在 400 nm 处的透光率仅为 1.64%，这能够说明 L(D) 能够明显改善共混膜的抗紫外性能。WBPU 的加入同样使得共混膜的抗紫外能力得到了增强，在 400 nm 处，15%L(D)/PVA 共混膜的透光率为

7.69%, 而加入了 3.75% WBPU 后, 其光透过率降至 1.57%, 这可能是因为 WBPU 与 L(D) 形成了某种紫外光稳定体系, 并随着 WBPU 含量的不断增加, 400nm 处的透光率接近于 0。L(D) 和 WBPU 的加入提升了共混膜的抗紫外性及抗老化性, 这一特性可以应用于阻碍紫外线的包装薄膜和农业用膜^[29]。但两者的加入都在某种程度上影响到了对可见光的透过率, 这将在后续的研究中进行改善。

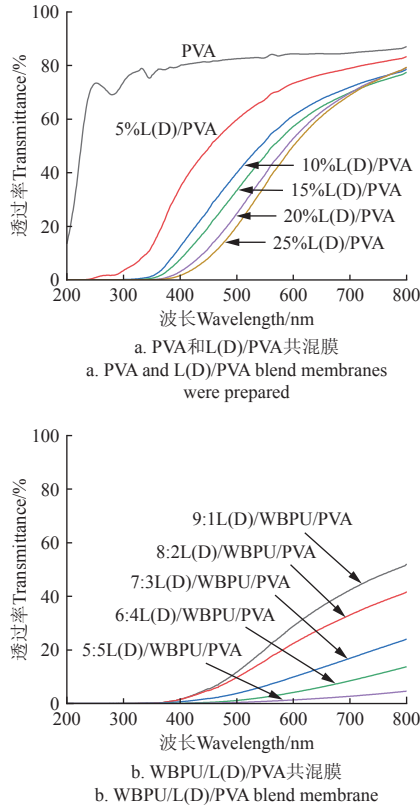


图 4 不同薄膜的透过率测试

Fig.4 Transmittance test of different films

2.4 共混膜 X 射线衍射 (XRD) 分析

从图 5a 中可以看出纯 PVA 聚合物的特征衍射峰的分别出现在 $2\theta=19.2^\circ$ 和 26.3° 。

当加入 L(D) 时, L(D)/PVA 共混膜衍射图谱形状与纯 PVA 膜的无太大差异, 说明 L(D) 均匀分散在 PVA 体系中。基于图 5a 的分析, 图 5b 中 L(D)/WBPU/PVA 共混膜的 XRD 图谱中多出了一个 $2\theta=22.6^\circ$ 的衍射峰, 不难理解这属于 WBPU 硬段的结晶所导致的特征衍射信号峰^[30]。当两者比例随着 WBPU 的不断增多, 属于 WBPU 的衍射信号为缓慢增强, 这可能是因为 WBPU 含量较低时, 较高含量的 L(D) 会阻碍 WBPU 有序硬段间相互作用, 但随着 WBPU 含量较高时, 固定含量的 L(D) 反而促进了与 WBPU 链段间的相互作用, 促使无规则软段部分结晶化, 有序硬段部分增强^[31]。同时在 $2\theta=26.3^\circ$ 所展现的特征信号峰的强度也随之逐渐变弱, 原因在于 WBPU 的加入能够一定程度的削弱 L(D)/PVA 分子间的强相互作用力, 从而间接导致了共混膜的结晶度降低。

2.5 共混膜拉伸性能分析

拉伸性能好是衡量薄膜抗拉扯能力和断裂程度的重要参考标准, 同时也是力学表征试验的基础因素。图 6

展示了两种共混膜的力学拉伸性能。

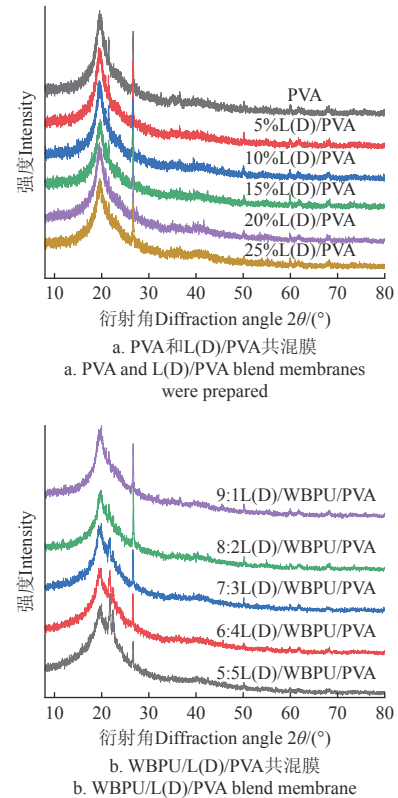


图 5 不同薄膜的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of different films

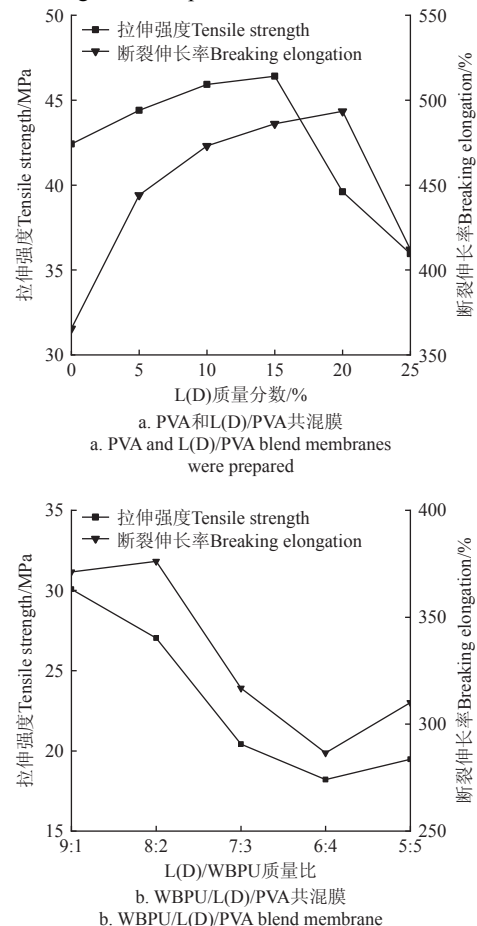


图 6 不同薄膜的力学拉伸性能

Fig.6 Mechanical tensile properties of different films

由图 6a 可知, 随着 L(D) 含量的不断加入, L(D)/PVA 共混膜的拉伸性能呈现的变化趋势为先升后降, 且当加入到 15% 的 L(D) 时, 共混膜的拉伸强度达到顶峰 (46.23 MPa), 与纯 PVA 膜的拉伸强度 (42.07 MPa) 相比提升了 10.60%。这是由于低含量的 L(D) 加入, 其特有的空间网络结构与 PVA 混合发生相互作用后, 导致共混膜形成了一种刚性结构, 同时两者之间还能够形成分子间氢键, 从而提升了拉伸性能^[32]。继续提高 L(D) 比例至 20%~25% 时强度则有所下降, 其原因可能是共混膜中过多的 L(D) 无法与 PVA 基体很好的结合, 削弱了两者之间的相互作用, 同时 L(D) 形成了一定程度的堆积^[24], 最终造成了膜拉伸强度的下降。断裂伸长率也呈现出相同的趋势。

与上述分析的情况不同, 图 6b 所展示的共混膜相对于未加入 WBPU 的共混膜来说整体的拉伸强度下降幅度很大, 且随着 WBPU 的不断加入, 拉伸强度也呈现下降趋势, 这是因为 WBPU 中某些链段能够代替 L(D) 和 PVA 分子间和分子内氢键作用与 L(D) 和 PVA 分子间氢键进行相互作用, 削弱了 L(D) 和 PVA 分子间的作用力^[33-34]。同时 L(D)/WBPU/PVA 共混膜的断裂伸长率与未添加 WBPU 的 L(D)/PVA 共混膜相比, 均低于后者, 且随着 WBPU 的不断加入, 断裂伸长率也随之降低, 直至 WBPU 的添加量 $\geq 10\%$ 时才开始回升。分析认为, 是由于引入的 L(D) 使得 WBPU 中硬段含量上升, 分子之间的交联度增强, 降低了共混膜随拉伸强度变化而发生形变的能力, 导致膜的脆性变大, 断裂伸长率下降^[34-35]。后来的回升则是由于共混膜中的 L(D) 不足以充当过多的 WBPU 硬段。

2.6 共混膜耐水性分析

图 7a 展示了 L(D) 的含量对共混膜吸水性和水溶性的影响规律。

PVA 是强亲水性材料容易吸水膨胀, 但随着 L(D) 的加入其吸水性逐渐降低, 当加入 15% 的 L(D) 时, 共混膜的吸水率从 532% 降低至 362%, 其耐水性提升了 32%, 这是因为 L(D) 进行液化后, 部分羟基被酯化不与羰基产生共轭效应, 与水形成氢键的能力变小, 同时液化后的产物还有酚羟基, 导致疏水性能的增加^[36]。而水溶性的变化走势较为复杂, 呈现出微弱的降-升-降的变化。相比于纯 PVA 膜, 加入 5%L(D) 的共混膜其水溶性从 42% 下降至 35%, 但当 L(D) 含量高于 5% 时, 膜的水溶性在 35% 附近波动。造成这一现象的原因可能是由于 L(D) 疏水性造成的, 同时还与 L(D) 本身复杂的刚性分子结构有这一定联系^[37]。

而加入 WBPU 的水溶性则没有这种复杂变化。由图 7b 可知, L(D)/WBPU/PVA 共混膜与 L(D)/PVA 共混膜对比整体的吸水性和水溶性都明显降低。随着 WBPU 的不断加入, 吸水性为降低的走势, 其中 5:5L(D)/WBPU/PVA 共混膜的吸水率甚至降至 170%, 水溶性也降至 18%, 耐水性相较于纯 PVA 膜来说提升了 68%。这是因为 WBPU 吸水性低且具有很强的尺寸稳定性, 交联作用下削弱了 PVA 中大量的羟基氢键的形成^[24]; 而水溶性也呈

现出不断下降的趋势, 同样是因为在整个共混膜中体系中 PVA 的占比随着 WBPU 的不断加入而越来越小, 使得降低了共混膜的亲水性能, 水分子由膜的内层逐渐向表面扩散^[38]。

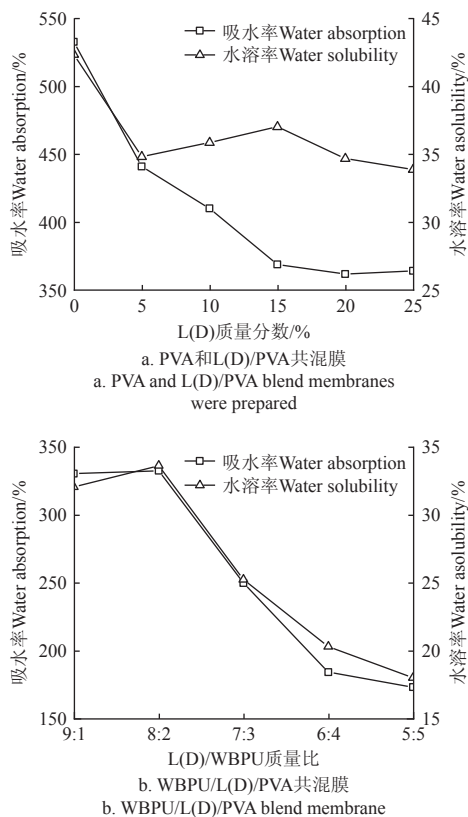


图 7 不同薄膜的吸水性和水溶性结果

Fig.7 Water absorption and water solubility results of different films

3 结 论

1) 一定含量 L(D) 的加入在一定程度上能够提升 L(D)/PVA 共混膜的拉伸强度, 且在 L(D) 含量为 15% 时拉伸强度从 42.07 MPa 增加到 46.53 MPa, 提高了 10.60%; 并且 L(D) 的加入能够显著的改善共混膜吸收紫外光辐射的能力, 且透明度较好。同时 L(D) 的加入改善了共混膜整体的耐水性。综合考虑, L(D) 加入量为 15% 时, 共混膜整体性能最佳。

2) 在 WBPU 的加入下, L(D)/WBPU/PVA 共混膜整体的抗紫外能力和耐水性都得到进一步的增强。但是在力学性能上, 由于 WBPU 能够削弱 L(D) 和 PVA 分子间作用力, 拉伸强度上则有一定程度的下降。因此, 综合考虑下 7:3 比例下的共混膜性能最佳。

3) 在该试验研究和过程分析中, 经过液化后的 L(D) 和 WBPU 都对 PVA 膜的性能产生了一定影响, 尤其是在抗紫外性能和耐水性上表现出了优异的提升效果。L(D)/WBPU/PVA 共混膜可用作良好的紫外屏蔽材料和防水材料, 可应用于特殊包装和地膜等, 同时为 L(D)/WBPU/PVA 共混膜制备的合理性提供了理论依据, 并对其在农用膜的应用有一定的参考意义。

[参 考 文 献]

- [1] HOU L, XI J, CHEN X, et al. Biodegradability and ecological impacts of polyethylene-based mulching film at agricultural environment[J]. *Hazard Mater*, 2019, 378: 120774
- [2] IQBAL S, XU J, ALLEN S D, et al. Unraveling consequences of soil micro- and nano-plastic pollution on soil-plant system: implications for nitrogen (N) cycling and soil microbial activity[J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127278
- [3] 王学川, 王晓芹, 强涛涛, 等. 生物质废弃物资源化利用研究进展[J]. *现代化工*, 2015, 35(8): 63-66.
WANG Xuechuan, WANG Xiaoqin, QIANG Taotao, et al. Research progress on resource utilization of biomass waste[J]. *Modern Chemical Industry*, 2015, 35(8): 63-66. (in Chinese with English abstract)
- [4] ZHANG Z, LIU Y, LIN S, et al. Preparation and properties of glutaraldehyde crosslinked poly(vinylalcohol) membrane with gradient structure[J]. *Journal of Polymer Research*. 2020, 27 (8) : 228.
- [5] 张阳, 张旭, 韩效钊, 等. 聚乙烯醇/壳聚糖膜制备及其包膜尿素特性[J]. *农业工程学报*, 2024, 40 (9): 128-136.
ZHANG Yang, ZHANG Xu, HAN Xiaozhao, et al. Preparation of polyvinyl alcohol/chitosan membranes and their envelope property for relative coating urea granules[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2024, 40 (9): 128-136. (in Chinese with English abstract)
- [6] 戴晨伟, 郝建文, 王天平. 高阻隔聚乙烯醇/水性聚氨酯涂布液的制备及性能研究[J]. *安徽职业技术学院学报*, 2017, 16(3): 1-4.
DAI Chenwei, HAO Jianwen, WANG Tianping. Preparation and properties of high barrier polyvinyl alcohol / waterborne polyurethane coating solution[J]. *Journal of Anhui Vocational and Technical College*, 2017, 16(3): 1-4. (in Chinese with English abstract)
- [7] YU O, KIM K H. Lignin to materials: A focused review on recent novel lignin applications[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10: 4626.
- [8] LIU W J, JIANG H, Yu H Q. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17: 4888-4907.
- [9] 李鹏辉, 黄丽菁, 李家全, 等. 功能化木质素在高分子材料中的应用研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(3): 159-165, 173.
LI Penghui, HUANG Lijing, LI Jiaquan, et al. Research progress on the application of functionalized lignin in polymer materials[J]. *Polymer. Materials Science and Engineering*, 2022, 38(3): 159-165,173. (in Chinese with English abstract)
- [10] 王江丽, 薛敏, 赵承科, 等. 木质素分级对其应用性能的影响[J]. *化工学报*, 2022, 73(5): 1894-1907.
Wang Jiangli, Xue Min, Zhao Chengke, et al. Effect of lignin classification on its application performance[J]. *Journal of Chemical Industry*, 2022, 73(5): 1894-1907. (in Chinese with English abstract)
- [11] GROSSMAN A, WILFRED V. Lignin-based polymers and nanomaterials[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2019, 56: 112-120.
- [12] ZHANG X, LIU W, LIU W, et al. High performance PVA/lignin nanocomposite films with excellent water vapor barrier and UV-shielding properties[J]. *Biol. Macromol*, 2020, 142: 551-558
- [13] IZAGUIRRE N, GORDOBIL O, ROBLES E, et al. Enhancement of UV absorbance and mechanical properties of chitosan films by the incorporation of solvolytically fractionated lignins[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020, 155: 447-455.
- [14] HONARKAR H. Waterborne polyurethanes: A review[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2018, 39(4): 507-516.
- [15] 闫福安, 陈俊. 水性聚氨酯的合成与改性[J]. *中国涂料*, 2008(7): 15-21, 34.
YAN Fuan, Chen Jun. Synthesis and modification of waterborne polyurethane[J]. *China Coatings*, 2008(7): 15-21,34. (in Chinese with English abstract)
- [16] 邵菊美. 水性聚氨酯的合成及其改性研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2003.
SHAO Jumei. Synthesis and Modification of Waterborne Polyurethane [D]. Suzhou: Soochow University, 2003. (in Chinese with English abstract)
- [17] SEQUEIROS A, SERRANO L, BRIONES R, et al. Lignin liquefaction under microwave heating[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(5): 3292-3298
- [18] HANYU W, YU-I H, TAKA-AKI A, et al. Antioxidant activity and physical properties of pH-sensitive bio composite using poly (vinyl alcohol) incorporated with green tea extract[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 178: 109215.
- [19] ZHANG J, XU W R, ZHANG Y C, et al. Liquefied chitin/polyvinyl alcohol based blend membranes: Preparation and characterization and antibacterial activity[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 180: 175-181.
- [20] 陶杨, 罗学刚. 木质素/PVA 共混膜的结构和性能研究[J]. *广东化工*, 2010, 37(5): 58-60.
TAO Yang, LUO Xuegang. Study on the structure and properties of lignin / PVA composite membrane[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2010, 37(5): 58-60. (in Chinese with English abstract)
- [21] 春胜利, 李勇锋, 陆冲. 聚乙烯醇/水性聚氨酯共混膜的制

- 备[J]. 包装工程, 2020, 41(13): 145-153.
- CHUN Shengli, LI Yongfeng, LU Chong. Preparation of Polyvinyl Alcohol / Waterborne Polyurethane Blend Membrane[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(13): 145-153. (in Chinese with English abstract)
- [22] ZHAO G J, HAN K L. Early Time hydrogen-bonding dynamics of photoexcited coumarin 102 in hydrogen-donating solvents theoretical study[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111: 2469-2474.
- [23] 赵彩霞, 邹国享, 李锦春. 水性聚氨酯/聚乙烯醇复合材料的制备与性能[J]. 化工进展, 2011, 30(10): 2271-2275.
- ZHAO Caixia, ZOU Guoxiang, LI Jinchun. Preparation and Properties of Waterborne Polyurethane / Polyvinyl Alcohol Composites[J]. Chemical Progress, 2011, 30(10): 2271-2275. (in Chinese with English abstract)
- [24] 成军, 刘群, 高亚惠, 等. 聚乙烯醇/壳聚糖/芒果皮提取物共混膜的制备与表征[J]. 食品工业科技, 2021, 42(12): 95-102.
- CHENG Jun, LIU Qun, GAO Yahui, et al. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol / chitosan / mango peel extract composite membrane[J]. Food Industry Science and Technology, 2021, 42(12): 95-102. (in Chinese with English abstract)
- [25] 李心祥. 木质素基聚氨酯的合成及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2022.
- LI Xinxiang. Synthesis and Properties of Lignin-based Polyurethane [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022. (in Chinese with English abstract)
- [26] 苏玲, 方桂珍. 甲醛交联碱木质素-聚乙烯醇薄膜的透光性和透气性[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(4): 239-246.
- SU Ling, FANG Guizhen. Transparency and air permeability of formaldehyde crosslinked alkali lignin-polyvinyl alcohol film[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2014, 30(4): 239-246. (in Chinese with English abstract)
- [27] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [28] 李菲. 抗紫外线聚乙烯醇复合薄膜的制备及性能研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2011.
- LI Fei. Preparation and Properties of Anti-ultraviolet Polyvinyl Alcohol Composite Film [D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2011. (in Chinese with English abstract)
- [29] 苏玲, 任世学, 方桂珍. 戊二醛交联碱木质素/聚乙烯醇膜的制备及其光学性能[J]. *生物质化学工程*, 2013, 47(3): 1-5.
- SU Ling, REN Shixue, FANG Guizhen. Preparation and optical properties of glutaraldehyde crosslinked alkali lignin / polyvinyl alcohol films[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2013, 47(3): 1-5. (in Chinese with English abstract)
- [30] PHUA S L, YANG L, TOH C L, et al. Reinforcement of polyether polyurethane with dopamine-modified clay: The role of interfacial hydrogen bonding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9): 4571-4578.
- [31] 陈凤贵, 涂小寒, 胡茜, 等. 木质素增强水性聚氨酯性能研究[J]. 武汉大学学报 (理学版), 2019, 65(4): 377-382.
- Chen Fenggui, Tu Xiaohan, Hu Xi, et al. Study on properties of lignin reinforced waterborne polyurethane[J]. *Journal of Wuhan University (Science Edition)*, 2019, 65(4): 377-382. (in Chinese with English abstract)
- [32] 苏玲. 碱木质素-PVA 基交联薄膜的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2015.
- SU Ling. Preparation and Properties of Alkali Lignin-PVA Based Crosslinked Films [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2015. (in Chinese with English abstract)
- [33] 朱国全, 王发刚, 高巧春, 等. 聚乙烯醇/聚氨酯共混薄膜制备及性能研究[J]. 山东理工大学学报 (自然科学版), 2012, 26(5): 21-25.
- ZHU Guoquan, WANG Fagang, GAO Qiaochun, et al. Preparation and properties of polyvinyl alcohol / polyurethane blend films[J]. *Journal of Shandong University of Technology (Natural Science Edition)*, 2012, 26(5): 21-25. (in Chinese with English abstract)
- [34] 赖源斌. 木质素基水性聚氨酯的制备及在木器清漆和农药纳米制剂中的应用[D]. 广州: 南理工大学, 2021.
- LAI Yuanbin. Preparation of Lignin-based Waterborne Polyurethane and Its Application in Wood Varnish and Pesticide Nano-preparation [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021. (in Chinese with English abstract)
- [35] 费久慧. WBPU/PVA 复合微孔膜结构控制及应用研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2016.
- FEI Jiuhui. Research on Structure Control and Application of WBPU / PVA Composite Microporous Membrane [D]. Suzhou: Soochow University, 2016. (in Chinese with English abstract)
- [36] 赵宇, 闫璟玮, 李可莹, 等. 木质生物质的超声波-微波液化机理[J]. *广东化工*, 2021, 48(7): 5-6+14.
- ZHAO Yu, YAN Jingwei, LI Keying, et al. Ultrasonic-microwave liquefaction mechanism of lignocellulosic biomass[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2021, 48(7): 5-6+14. (in Chinese with English abstract)
- [37] 齐国闯. 聚氨酯/纳米木质素复合材料的制备与性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021.
- QI Guochuang. Preparation and Properties of Polyurethane / nano-lignin Composites [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021. (in Chinese with English abstract)
- [38] Christopher G, Kulandainathan M A, Harichandran G. Biopolymers nanocomposite for material protection: Enhancement of corrosion protection using waterborne polyurethane nanocomposite coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 99: 91-102.

Preparing lignin-based membrane with waterborne polyurethane/polyvinyl alcohol blend

CHEN Liangyu , XU Shuying^{*} , LI Yingjiao , LIN Chang , PAN Lisha

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228; 2. Haikou Key Laboratory of Solid Waste Resource Utilization and Environmental Protection, Haikou 570228, Hainan University)

Abstract: Environmentally friendly materials have attracted much more attention in agricultural plastic film, instead of traditional petroleum-based materials. Among them, some challenges also remain in the traditional polyvinyl alcohol (PVA) in the field of film, such as low mechanical strength, water resistance, and UV isolation. The film performance and properties can be improved for the better use value of biomass resources. In this study, the raw materials were selected as PVA, Lignin, and WBPU (waterborne polyurethane). Among them, the WBPU was used as the filler to liquefy the lignin, in order to prepare the lignin-liquefied substance L(D). The lignin-based WBPU/PVA blend film was successfully prepared by solution pouring. The single-factor experiment was carried out to compare the addition amount of L(D) and WBPU. A systematic investigation was then implemented to explore the effects of the types and the content of additives on the properties of the blend film, such as tensile strength, elongation at break, light transmittance, opacity, thickness, water absorption, and water solubility. FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) and SEM (scanning electron microscopy) were used to analyze the microstructure and chemical composition of the films. The transmittance and absorbance of the films were identified by UV-VIS spectrophotometer. The size and shape of the grain were characterized by XRD (phase analysis of X-ray diffraction). The mechanical properties of the film were evaluated by a universal material testing machine. The thickness of the film was measured to calculate the opacity using a thickness-measuring instrument. The results show that both L(D) and WBPU were fully mixed with the PVA, where the addition of L(D) improved the tensile strength and elongation at the break of the film. The composite film with 15%L(D) shared the best mechanical properties, while the addition of WBPU only exhibited low mechanical properties. However, the addition enhanced the UV resistance of the film. Furthermore, 8:2L(D)/WBPU/PVA blend film behaved with a transmittance of 1.57% at the UV region of 400 nm, indicating a stronger performance to prevent the ultraviolet light, compared with the pure PVA film in the transmittance of 81.44% under the UV region. The water absorption and solubility of the blended film with L(D) were improved, compared with the pure PVA film. Specifically, the water absorption was reduced from 532% to 362%, and the water solubility was also reduced from 42% to 35%, indicating better waterproof. The water absorption and water solubility of the blended film were further improved after adding WBPU. The water absorption of 5:5L(D)/WBPU/PVA blend film was even reduced to 170% with the increase of WBPU content, and the water solubility was also reduced to 18%. Therefore, the water resistance and UV resistance of the blended film can be further improved under different L(D)/WBPU mass ratios. The blended film can be prepared with a high application potential in the plastic film. The findings can provide a strong reference in the food and pharmaceutical packaging fields.

Keywords: lignin; water resistance; waterborne polyurethane; polyvinyl alcohol; blending film