



仿生矿化聚乙烯醇复合膜材料的 制备及其力学性能分析

郑智建, 张晶晶, 孔祥东, 赵瑞波

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为了提升聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)膜材料的力学性能, 采用仿生矿化策略引入羧甲基壳聚糖(Carboxymethyl chitosan, CMC)和磷酸钙寡聚体(Calcium phosphate oligomer, CPO), 通过有机无机共聚制备新型 PVA 复合膜材料(PVA/CMC/CPO films, PCC); 对 PCC 膜的形貌、亲疏水性、结晶性、热稳定性、流变性以及力学性能等进行表征, 并分析 CPO 含量对 PCC 膜材料性质的影响。结果表明: PVA、CMC 可诱导 CPO 矿化形成羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HAP)纤维, 形成有机无机 PVA 复合膜材料, 有效提高了 PAV、CMC 和 CPO 在膜材料内的均匀分布, 提高了 PCC 膜的疏水性、热稳定性, 并维持其良好的光透过率(85.3%); 掺入 24% CPO 的 PCC 膜材料弹性模量可达 33.1 MPa, 断裂伸长率可达 823%。该研究制备的 PVA 复合膜材料具有良好的力学性能, 在功能材料领域具有良好的应用前景。

关键词: 仿生矿化; 有机无机共聚; 聚乙烯醇; 羧甲基壳聚糖; 磷酸钙寡聚体; 力学性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2025) 03-0175-10

引文格式: 郑智建, 张晶晶, 孔祥东, 等. 仿生矿化聚乙烯醇复合膜材料的制备及其力学性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2025, 53(2): 175-184.

Reference Format: ZHENG Zhijian, ZHANG Jingjing, KONG Xiangdong, et al. Preparation and mechanical property analysis of a biomimetic mineralized polyvinyl alcohol composite film[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(2): 175-184.

Preparation and mechanical property analysis of a biomimetic mineralized polyvinyl alcohol composite film

ZHENG Zhijian, ZHANG Jingjing, KONG Xiangdong, ZHAO Ruibo

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To improve the mechanical properties of polyvinyl alcohol (PVA) films, carboxymethyl chitosan (CMC) and calcium phosphate oligomer (CPO) were introduced by biomimetic mineralization strategy. A novel PVA film (PVA/CMC/CPO film, PCC) was prepared by organic and inorganic copolymerization. The morphology, hydrophilicity, crystallinity, thermal stability, rheology and mechanical properties of PCC films were tested and characterized, and the influence of CPO content on the material properties of the PCC film was studied. The results showed that PVA and CMC induced the mineralization of CPO to form hydroxyapatite (HAP) fibers, resulting in organic and inorganic PVA composite membrane materials. This effectively improved the uniform distribution of PVA, CMC, and CPO within the membrane materials, enhancing the hydrophobicity and thermal stability of the PCC film while maintaining good light transmittance at 85.3%. Notably, the elastic modulus of the PCC film containing 24% CPO reached 33.1 MPa, and the elongation at break reached 823%. The PCC composite film prepared in this study demonstrates good mechanical properties and shows promising application prospects in the field of functional materials.

收稿日期: 2024-06-10 网络出版日期: 2024-09-13

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LZ24E020002); 国家自然科学基金项目(51902289)

作者简介: 郑智建(1999—), 男, 福建仙游人, 硕士研究生, 主要从事生物医用材料方面的研究。

通信作者: 赵瑞波, E-mail: rzhaob@zstu.edu.cn

Key words: biomimetic mineralization; organic-inorganic copolymerization; polyvinyl alcohol; carboxymethyl chitosan; calcium phosphate oligomers; mechanical property

0 引言

聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)因其低毒性、生物兼容性,在药物递送^[1]、伤口敷料^[2]、食品包装^[3-4]等功能材料领域中备受关注。此外,PVA 因其良好的光学透明性和成膜性等优点,在薄膜医用材料研究中具有良好的应用潜力^[5-6]。然而,PVA 膜材料的力学性能较差,一般需通过添加聚合物^[7]、纳米材料^[8]增强 PVA 膜的力学性能。例如,以甘油为增塑剂,采用再生纤维素与 PVA 共混,利用再生纤维素与 PVA 间的分子间作用有效提升膜的力学性能^[9];通过挤出吹塑法,以醋酸钙(Calcium acetate, CA)为螯合剂,甘油为增塑剂,构建 CA、淀粉和 PVA 之间强金属有机配位,可制备具有良好力学性能的 PVA 膜材料^[10]。然而,无机纳米材料掺杂后,PVA 膜材料分布不均匀,导致 PVA 膜力学稳定性较差、易断裂,限制了 PVA 膜材料的应用^[11]。

无机纳米材料具有较大的比表面积,易与基体材料相互作用,被广泛应用于提升聚合物的力学性能,如增强材料韧性、强度、模量等^[12]。当前,如氧化石墨^[13]、碳纳米管^[14]、羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HAP)^[15]等,通过物理共混的方式被广泛用于提高 PVA 材料力学性能。无机与有机共混过程中易出现有机-无机相分离、无机材料聚集等问题,使得无机材料掺杂制备的复合膜材料在力学性能提升及应用方面仍存在显著的局限性^[16]。因此,如何制备材料中有机和无机成分均匀分布的 PVA 膜材料仍需研究。

生物矿化是指由生物体通过生物大分子与无机离子在界面处的相互作用生成无机矿物的过程^[17-18]。通过仿生矿化策略制备的有机-无机复合材料,可实现材料柔韧性和强度的协同作用,因而在高强度和高韧性材料制备领域具有广泛的应用^[19-20]。Liu 等^[21]以三乙胺作为封端剂,通过无机离子共聚方式成功制备了多种尺寸大小约为 1 nm 的含氧酸盐寡聚体。Yu 等^[22]通过引入有机组分聚丙烯酰胺(Polyacrylamide, PAM)来调控磷酸钙寡聚体(Calcium phosphate oligomer, CPO)以实现有机无机共聚,制备了具有连续致密的 PAM 复合材料,显著提升了 PAM 的力学性能。因此,基于 CPO

与有机复合介导仿生矿化,在制备有机无机复合材料中具有良好的应用前景。

本文以 PVA、羧甲基壳聚糖(Carboxymethyl chitosan, CMC)为有机相,CPO 为无机相,通过 PVA 的羟基、CMC 的羧基分别与 CPO 的 PO_4^{3-} 、 Ca^{2+} 相互作用,通过仿生矿化的方式制备 PVA 复合膜材料(PVA/CMC/CPO films, PCC);采用 TEM、SEM、XRD 和 FTIR 等对 PCC 膜的形貌与结构进行表征,通过热重分析、流变测试、水接触角测试以及力学性能测试分析 PCC 膜的热稳定性、黏性、表面亲疏水性以及韧性变化,并分析 CPO 含量对 PCC 膜材料性能的影响,为 PVA 复合膜材料在功能材料领域的应用提供新思路。

1 实验部分

1.1 实验材料

二水氯化钙、正磷酸和三乙胺购自上海泰坦科技有限公司,1788 型聚乙烯醇购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,羧甲基壳聚糖(取代度 90%)购自上海易恩化学技术有限公司,无水乙醇购自杭州米克化工有限公司。所有试剂均为分析纯。

1.2 样品的制备

1.2.1 CPO 的制备

CPO 的制备方法参考文献^[21],具体步骤如下:称取 4.70 g 二水氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),加入含有 1600.00 mL 无水乙醇的烧杯中,以 600 r/min 的转速搅拌至 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解,然后加入 88.71 mL 三乙胺(TEA),搅拌 30 min 直至均匀分散,制得 A 液。取 1.67 mL 正磷酸溶液加入到 80.00 mL 无水乙醇溶液中,以 600 r/min 的转速搅拌 30 min 形成 B 液。A 液以 600 r/min 的转速持续搅拌,并缓慢加入 B 液搅拌 6 h,制得 CPO 溶液,CPO 溶液质量浓度为 5.24 mg/mL。无水乙醇、超纯水交替洗涤并以 8000 r/min 的速度离心 3 次,去除上清液,得到胶状 CPO。

1.2.2 PCC 膜的制备

将 0、20、40 mL 和 60 mL 的 CPO 溶液分别加入 100 mL 离心管中,以 8000 r/min 的转速离心,去除上清液。然后加入 15 mL 质量分数 3% 的 PVA 水溶液和体积浓度 1% 的甘油溶液,以 800 r/min 的转速搅拌 3 h。最后加入 15 mL 质量分数为 0.5%

的 CMC 水溶液,继续搅拌 2 h,制得 PCC 溶液。将搅拌均匀的 PCC 混合液在超声机中超声 10 min,去除气泡,然后倒入皿中,40 ℃烘干,直至薄膜可以脱落时取出。根据 CPO 在 PCC 膜中的含量占比分别命名 4 种膜为 PCC-0%、PCC-13%、PCC-24% 和 PCC-32%。

1.3 测试与表征

1.3.1 CPO 材料、PCC 膜形貌分析

通过透射电子显微镜(TEM, JEM-2100, 日本)和场发射扫描电子显微镜(SEM, Vltra 55, 德国)分析 CPO 的微观形貌、尺寸,以及 PCC 材料的微观形貌、花样衍射。

1.3.2 CPO 材料、PCC 膜结构表征

通过傅里叶红外光谱仪(FTIR, Nikolte 5700, 美国)对 CPO、PCC 进行结构分析,波长范围为 400~4000 cm^{-1} ;通过 X 射线衍射分析(XRD, A8 Advance, 美国)对 CPO 与 PCC 膜进行结构晶型分析,扫描角度为 3°~80°。

1.3.3 PCC 膜光透过性测试

通过紫外可见分光光度计(UV-Vis, HITACHI U 2800, 日本)测量 CPO 掺杂对 PCC 膜光透过率的影响。将 PCC-0%、PCC-13%、PCC-24% 和 PCC-32% 膜切成 1 cm×3 cm 大小的长条形薄膜,通过紫外可见分光光度计在 200~800 nm 范围内测量薄膜的透射率,每组样品进行 3 次平行测试。

1.3.4 PCC 膜水接触角测试

通过水接触角仪(CA, DSC 20 型, 德国)测试 PCC-0%、PCC-13%、PCC-24% 和 PCC-32% 复合膜的水接触角。将复合膜平整地平铺在载玻片上,采用座滴法,将液滴(超纯水)缓慢滴落到膜上,通过高分辨率相机拍摄记录整个过程,测量膜与液滴之间的夹角,计算水接触角大小。

1.3.5 PCC 膜热重测试

利用热重分析仪(TGA, TGA 550, 美国)对 PCC-0%、PCC-13%、PCC-24% 和 PCC-32% 膜进行热稳定性分析,在空气环境下进行测试,检测条件为:15 ℃/min 的升温速率,温度范围:30~600 ℃。

1.3.6 PCC 溶液流变测试

通过旋转流变仪(RH, MCR 52, 澳大利亚)对 PCC-0%、PCC-13%、PCC-24% 和 PCC-32% 溶液进行流变学测试,剪切速率设置为 0.1~100.0 s^{-1} ,得到复合材料剪切速率与黏度的关系。

1.3.7 力学性能测试

通过万能试验机(UTM, UTM 5943, 美国)对 PCC-0%、PCC-13%、PCC-24% 和 PCC-32% 膜进行拉伸测试。样品为 10 mm×1 mm 的长条形膜,测试前记录膜的实际测试长宽及厚度,每个样品平行测试 3 次。

2 结果与讨论

2.1 CPO 表征与分析

图 1 为 CPO 材料粒径大小及性质的表征。图 1 显示:CPO 复合材料的尺寸大小约为 1.86 nm,复合材料样品中的 PO_4^{3-} 在 500~600、600~700、1000~1100 cm^{-1} 伸缩振动峰的存在;EDS 能谱验证 Ca、P 元素的分布及含量,Ca 与 P 的摩尔比为 1.39,远低于 HAP 的 Ca 与 P 的摩尔比值(1.67)^[23],CPO 材料无明显的特征衍射峰,CPO 为非晶态材料。以上结果表明,制备的磷酸钙材料与文献^[21]报道的结构一致,为磷酸钙寡聚体材料。

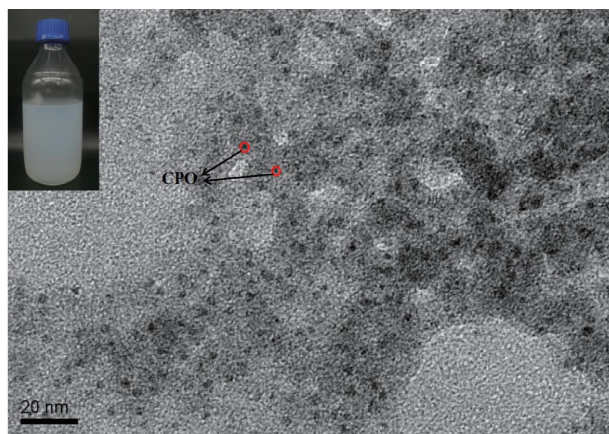
2.2 PCC 膜形貌及结构分析

图 2 和图 3 为不同 CPO 含量的 PCC 膜断裂横截面 SEM 图像和 PCC 膜表面 SEM 图像。由图 2—图 3 可以看出:PCC-0% 膜具有良好的透光性,随着 PCC 膜中 CPO 含量的增加,PCC-13%、PCC-24% 和 PCC-32% 膜的透光性降低,表面粗糙程度增加。在拉伸断裂过程中,在甘油的作用下,PCC-0% 膜断裂横截面形成局部的液态区域,从而导致材料在断裂时形成球状结构。随着 CPO 含量的增加,PCC 膜横截面的多孔结构增多,膜表面粗糙程度增加。因此,CPO 掺杂能够显著影响 PCC 膜的透光率和微观结构。

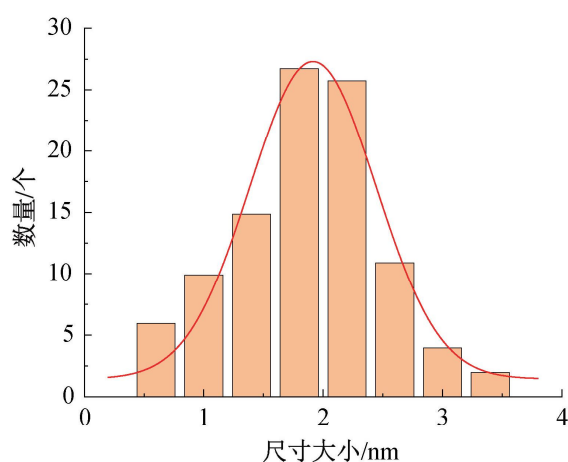
图 4 为 CPO、CMC、PVA、CMC/CPO、PVA/CPO 和 PCC 材料的 FTIR 图谱。由图 4 可知:CPO 红外图谱,546 cm^{-1} 和 991 cm^{-1} 为 PO_4^{3-} 的 P—O 伸缩振动峰。随着 PVA 加入,PVA/CPO 图谱中 PO_4^{3-} 的 P—O 伸缩振动峰分别蓝移至 553 cm^{-1} 和 1016 cm^{-1} 处,这是由于 PVA 分子羟基与 CPO 的 P—O 基团之间存在相互作用形成了氢键^[24]。在 CMC/CPO 图谱中,CPO 的 P—O 伸缩振动峰蓝移至 578 cm^{-1} 和 1031 cm^{-1} ,而 CMC 在 1582 cm^{-1} 处的羧基伸缩振动峰蓝移至 1611 cm^{-1} ,这是因为 CMC 的羟基与 CPO 的 P—O 基团发生相互作用形成氢键,CMC 的羧基与 Ca^{2+} 形成络合作用^[25]。在 PCC 复合膜中,P—O 伸缩振

动峰由 546 cm^{-1} 和 991 cm^{-1} 蓝移至 573 cm^{-1} 和 1032 cm^{-1} , 而羧基伸缩振动峰由 1582 cm^{-1} 蓝移到

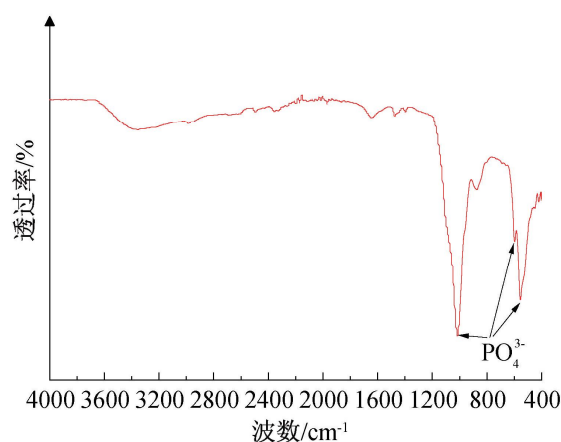
1611 cm^{-1} 处, 说明了 PVA、CMC 和 CPO 之间存在相互作用。



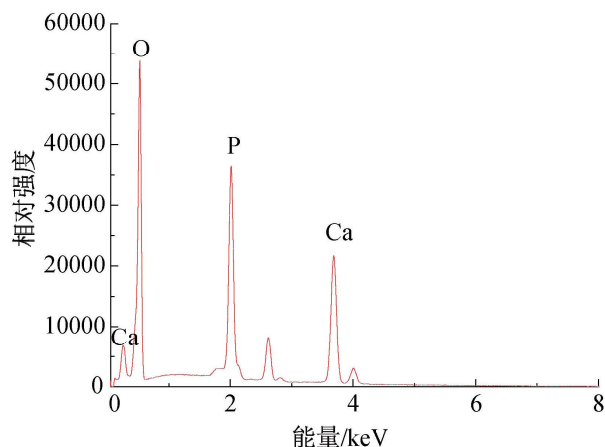
(a) CPO溶液及CPO的TEM图像



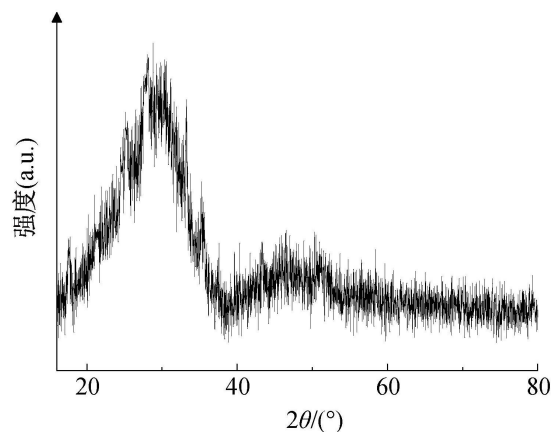
(b) TEM图像的纳米测量CPO的尺寸分布



(c) CPO材料的FTIR图谱



(d) CPO材料的EDS能谱



(e) CPO材料的XRD图像

图1 CPO材料的TEM、FTIR、EDS及XRD图

图5为不同CPO含量PCC材料的HRTEM图及SAED图。由图5可以看出:PCC-0%在HRTEM下分散无序,SAED分析表明PCC-0%为非晶态材料;CPO的加入使得PCC-13%、PCC-24%和PCC-32%出现磷酸钙纳米纤维状材料,并且PCC-24%磷酸钙纳米纤维材料分散最为均匀;在SAED衍射圆环上出现HAP的(002)、(211)晶面^[26]。以上结果表明:PVA、CMC与CPO之间的相互作用能够诱导CPO矿化及向HAP的晶型

转变。

图6为不同CPO含量PCC膜的XRD图像。从图6可以看出:由于PCC-0%膜中CMC和PVA为非晶态,XRD结果中无明显衍射特征峰。通过对比HAP晶体XRD标准卡片,可以发现CPO的加入使得PCC-13%和PCC-24%膜在 31.7° 出现与HAP对应的(211)晶面;PCC-32%膜在 25.8° 、 31.7° 、 40.4° 和 53.2° 出现与HAP对应的(002)、(211)、(221)和(004)晶面,这与HRTEM和SAED

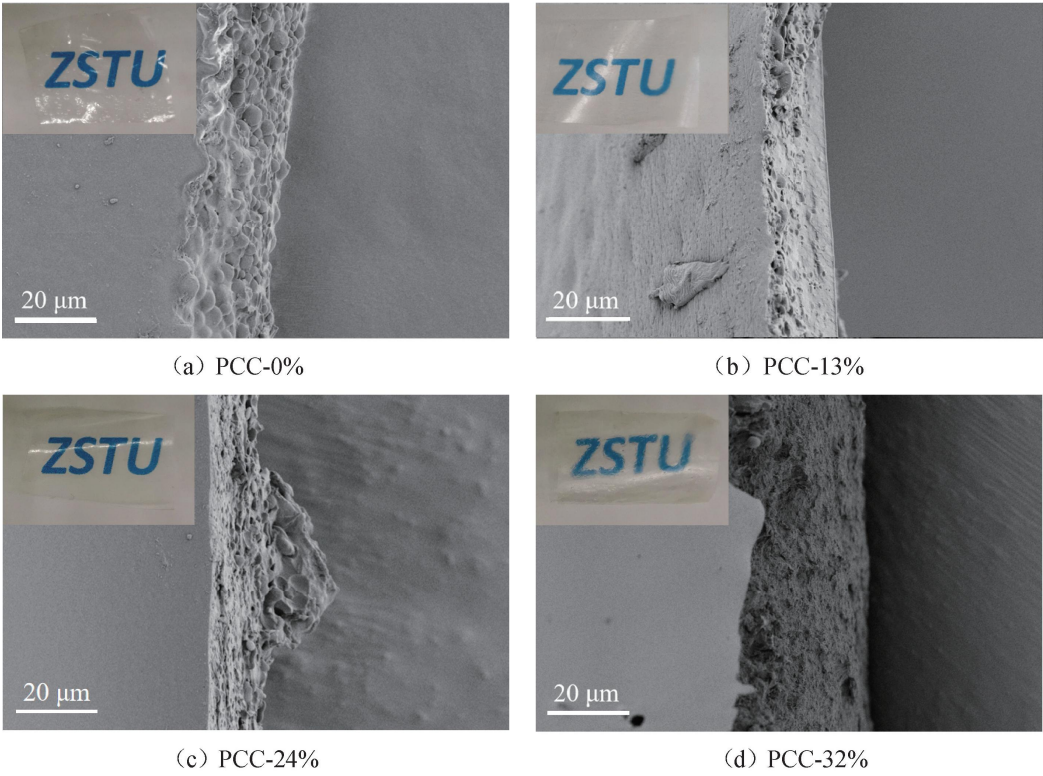


图 2 PCC-0%、PCC-13%、PCC-24%和 PCC-32%膜断裂横截面的 SEM 图像

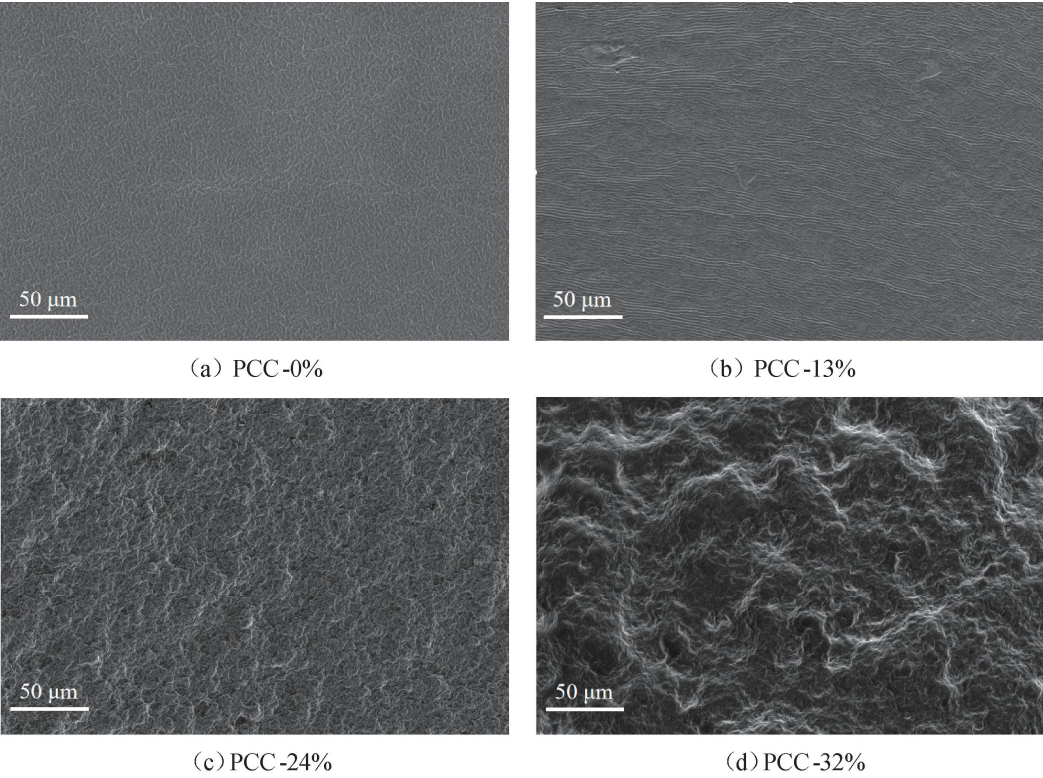


图 3 PCC-0%、PCC-13%、PCC-24%和 PCC-32%膜表面的 SEM 图像

分析的结果相一致。因此,通过 PVA 和 CMC 能够诱导 CPO 向 HAP 的转变,可以制备有机无机共聚 PCC 膜。

2.3 PCC 膜光透过性分析

图 7 为不同 CPO 含量 PCC 膜在 200~800 nm 波长范围的光透过率。图 7 显示:PCC-0%在 400~780 nm 可见光区平均光透过率为 87.2%,200~400 nm 紫外光区平均光透过率为 66.1%,且 600 nm 和 300 nm 处的光透过率分别为 87.4%、

75%。PCC-13%、PCC-24%和 PCC-32%;在 400~780 nm 可见光区的平均光透过率分别为 87.4%、85.3%和 72.5%,600 nm 处的光透过率分别为 87.9%、85.9%和 73.2%;200~400 nm 紫外光区平均光透过率为 62.9%、59.6%和 48.1%,300 nm 处光透过率分别为 69.7%、66.2%和 53.1%。随着 CPO 的掺杂,PCC 膜光透过率整体呈下降趋势,当 CPO 浓度 24%时,PCC 膜在 400~780 nm 可见光区光透过率无明显变化,在 200~400 nm 紫外光区

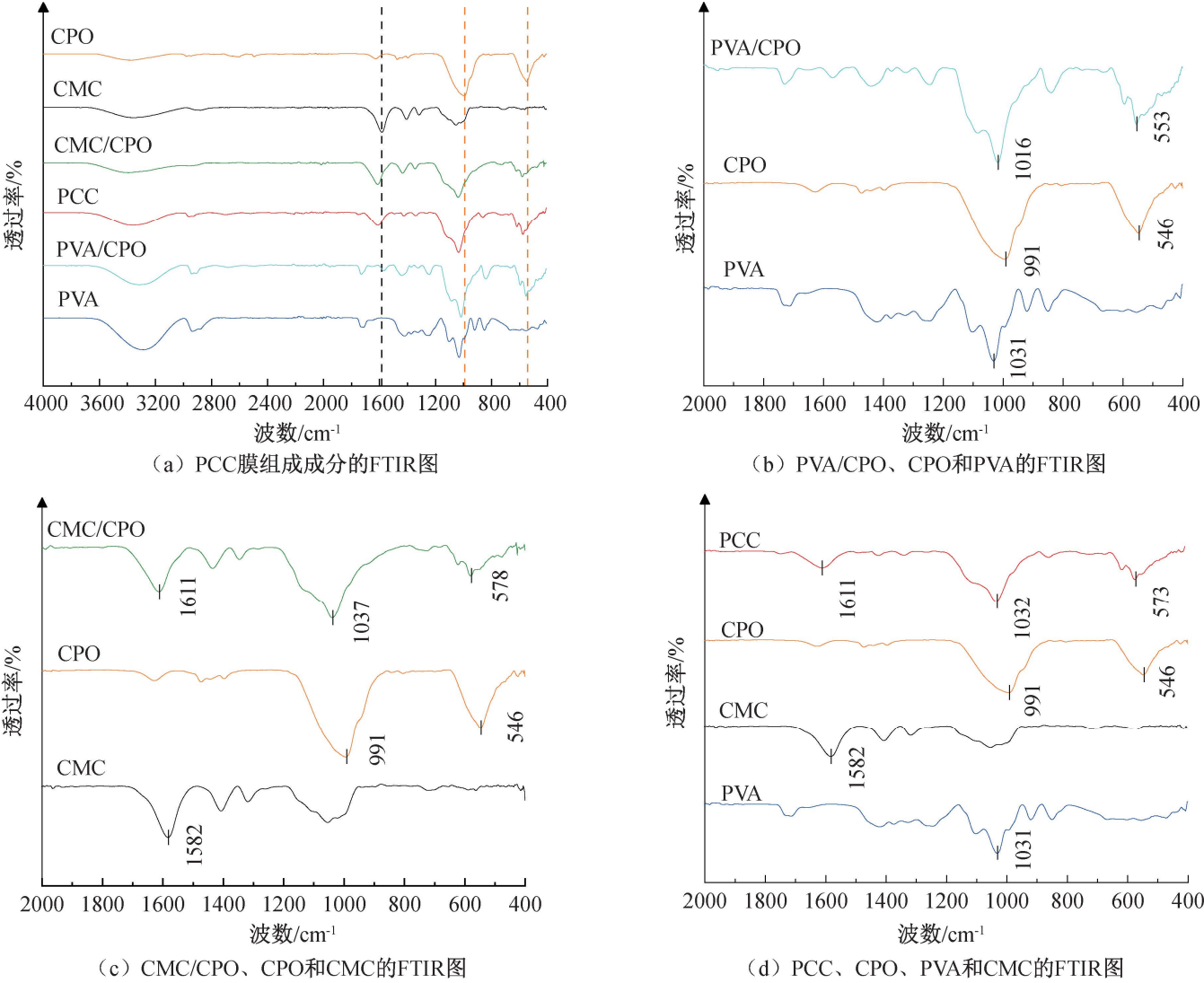


图 4 CMC、PVA、PVA/CMC、CMC/CPO、PVA/CPO、PCC 和 CPO 的 FTIR 图像

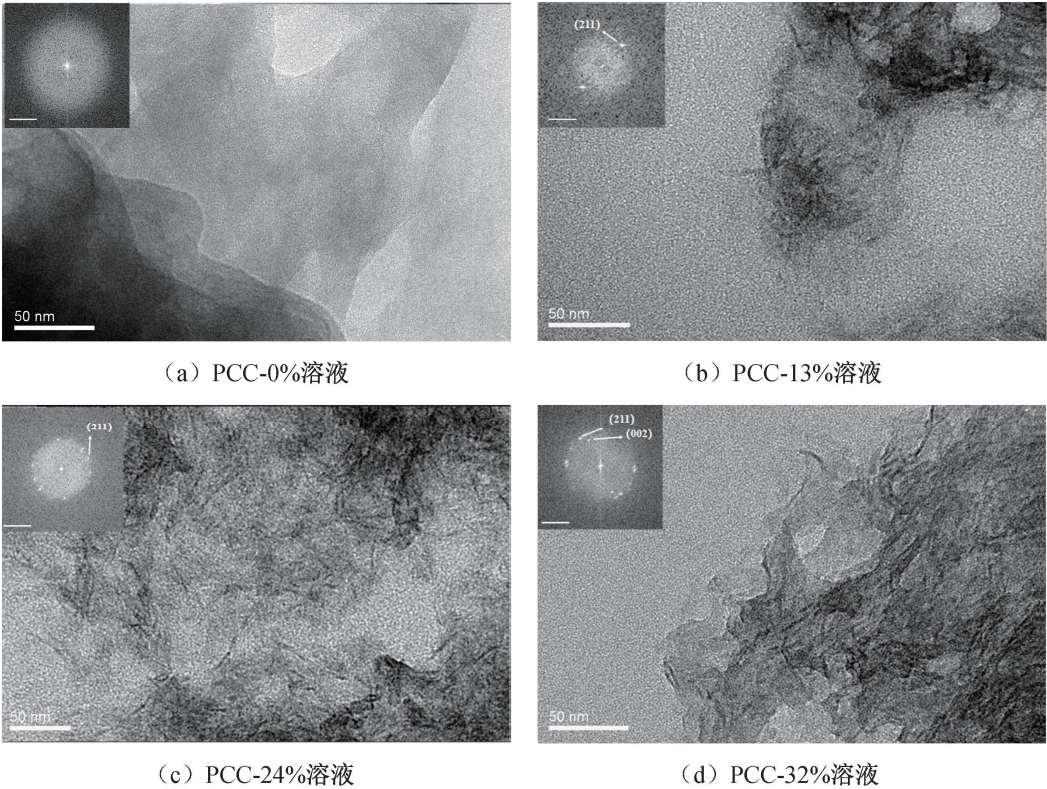


图 5 PCC-0%、PCC-13%、PCC-24%和 PCC-32%溶液的 TEM、SAED 图像

降低 6.5%；当 CPO 含量达到 32% 时，PCC 膜在可见光区的光透过率相较于 PCC-0% (87.2%) 降低 14%，相较于 PCC-0% 在紫外光区降低 18%。这是由于超小结构的 CPO (粒径大小约为 1.86 nm) 能

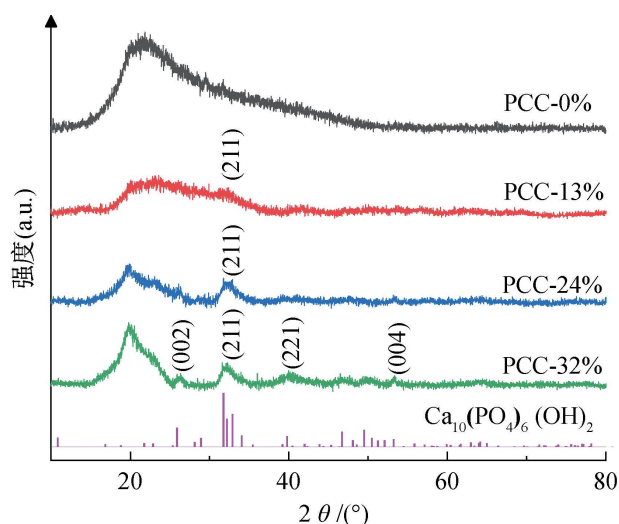
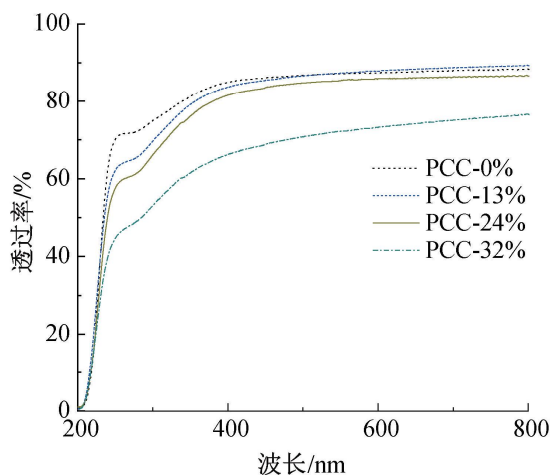
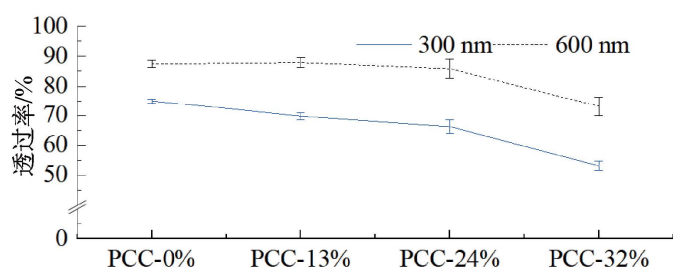


图 6 PCC-0%、PCC-13%、PCC-24%和 PCC-32%膜的 XRD 图像

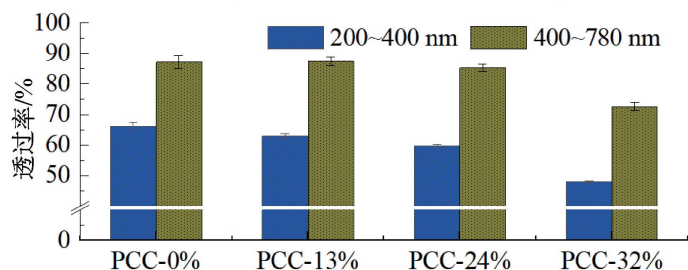
够很好地融入有机基质中形成具有均匀、致密和连续的纳米结构,在不改变 PCC 薄膜光透过性的条件下,CPO 最大含量为 24%。



(a) PCC膜200~800 nm波长范围内的光透过率



(b) PCC膜在300 nm和600 nm的光透过率



(c) PCC膜在紫外光区和可见光区的平均光透过率

图 7 PCC-0%、PCC-13%、PCC-24%和 PCC-32%膜光透过率

2.4 PCC 膜水接触角分析

图 8 为不同 CPO 含量 PCC 膜的水接触角结

果。由图 8 可以看出:PCC 膜的水接触角先增大后减小,主要归因于材料表面结构、化学成分的不同^[27]。PCC-0%膜的水接触角为 73.0°,这是由于 PVA 其丰富的羟基基团能够与水分子形成氢键从而导致薄膜表面易湿润,因此,PVA-0%膜表面水接触角较小。由于 CPO、CMC 和 PVA 之间的 P-O 基团、羟基、羧基发生相互作用,使得 PCC 膜表面的羟基基团减少而增强了 PCC 膜表面化学成分的疏水性,使得 PCC-13%,PCC-24%膜水接触角分别提升至 77.8°、87.0°。当 CPO 含量提高至 32%时,过量的 CPO 使得 PCC 膜表面粗糙程度增加,膜与水分子接触面积增大,导致 PCC 膜(PCC-32%)的水接触角降低为 67.2°。

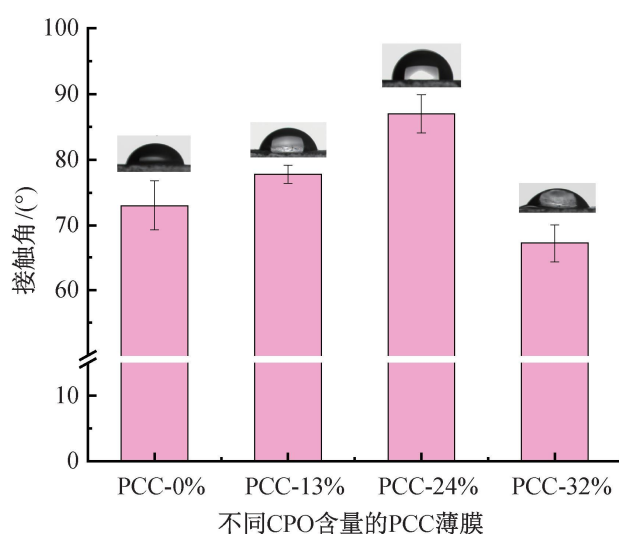


图 8 PCC-0%、PCC-13%、PCC-24%和 PCC-32%膜的水接触角

2.5 PCC 流变学特性分析

图 9 为 PCC-0%、PCC-13%、PCC-24%和 PCC-32%溶液的流变测试图。图 9(a)显示:PCC 材料的黏度随剪切速率的增加而减小,表现出剪切稀化,PCC-0%的剪切黏度最高。随着 CPO 引入,PCC 材料黏度呈现减小-增大-减小的趋势,PCC-24%的剪切黏度、剪切应力达到最大值,这是由于少量(13%)CPO 的加入破坏了溶液界面作用导致溶液整体黏度降低。当 CPO 含量增加为 24%时,CPO、PVA 和 CMC 之间的相互作用稳定导致溶液的黏性增加;当 CPO 含量增加至 32%时,易发生团聚导致 CPO 沉降,导致复合材料分散不均匀,流动性降低,摩擦力减小,黏性降低。由图 9(b)可以看出,PCC 材料的剪切应力随着剪切速率的增大先减小后增大,CPO 含量为 24%时通过与 PVA、CMC 相互作用提升溶液的剪切应力,抗形变性增大,随着 CPO 的掺杂,PCC-24%具有最高的黏度和抗形变性。

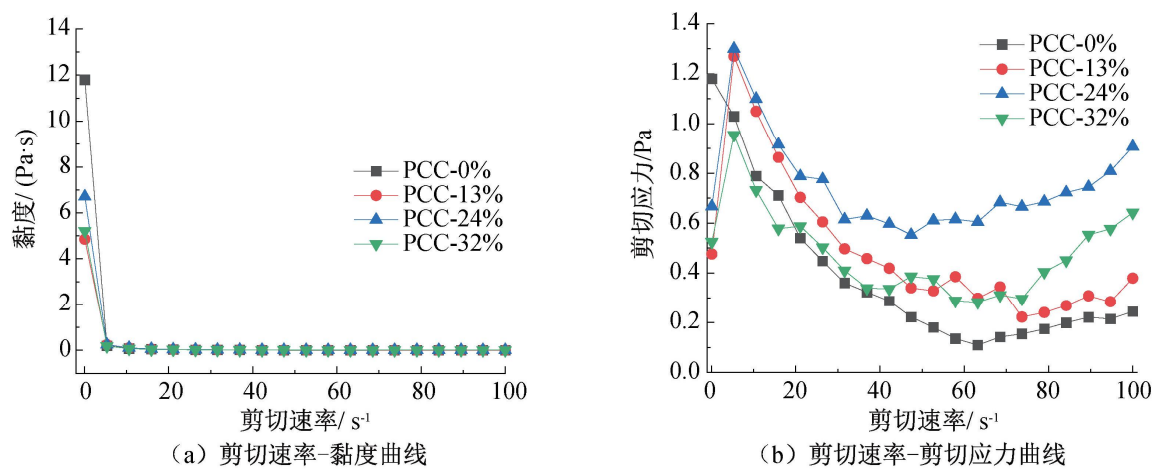


图 9 PCC-0%、PCC-13%、PCC-24%和 PCC-32%溶液流变测试图

2.6 PCC 膜热稳定性分析

通过热重分析法分析 PCC 膜的热稳定性,结果如图 10 所示。图 10 显示:温度达到 100 ℃时,PCC 膜的失重率分别为 9.0%、8.4%、5.2%和 1.2%,这是由于 PCC 膜内部水分的蒸发导致。当温度达到 570 ℃时,有机材料热分解完成,失重趋于稳定,残留无机含量分别为 0.2%、12.9%、23.8% 和 36.4%。在 150~290 ℃ 区间下 PCC 膜中 PVA、CMC 的热分解导致的有机含量失重率经计算分别

为 85.6%、57.7%、44.3%和 33.2%。290~420 ℃ 区间下 PCC 膜的有机含量失重率分别为 10.4%、29.5%、40.3%和 56.4%,PVA、CMC 的热降解主要集中在 150~290、290~420 ℃。随着 CPO 含量的增加,PVA、CMC 材料在 150~290 ℃ 区间的失重率逐渐降低,290~420 ℃ 下的失重率逐渐增加。因此,PCC 膜能够有效降低在 150~290 ℃ 下 PVA、CMC 的热分解速率,CPO 的掺杂能够有效提高 PCC 膜的热稳定性。

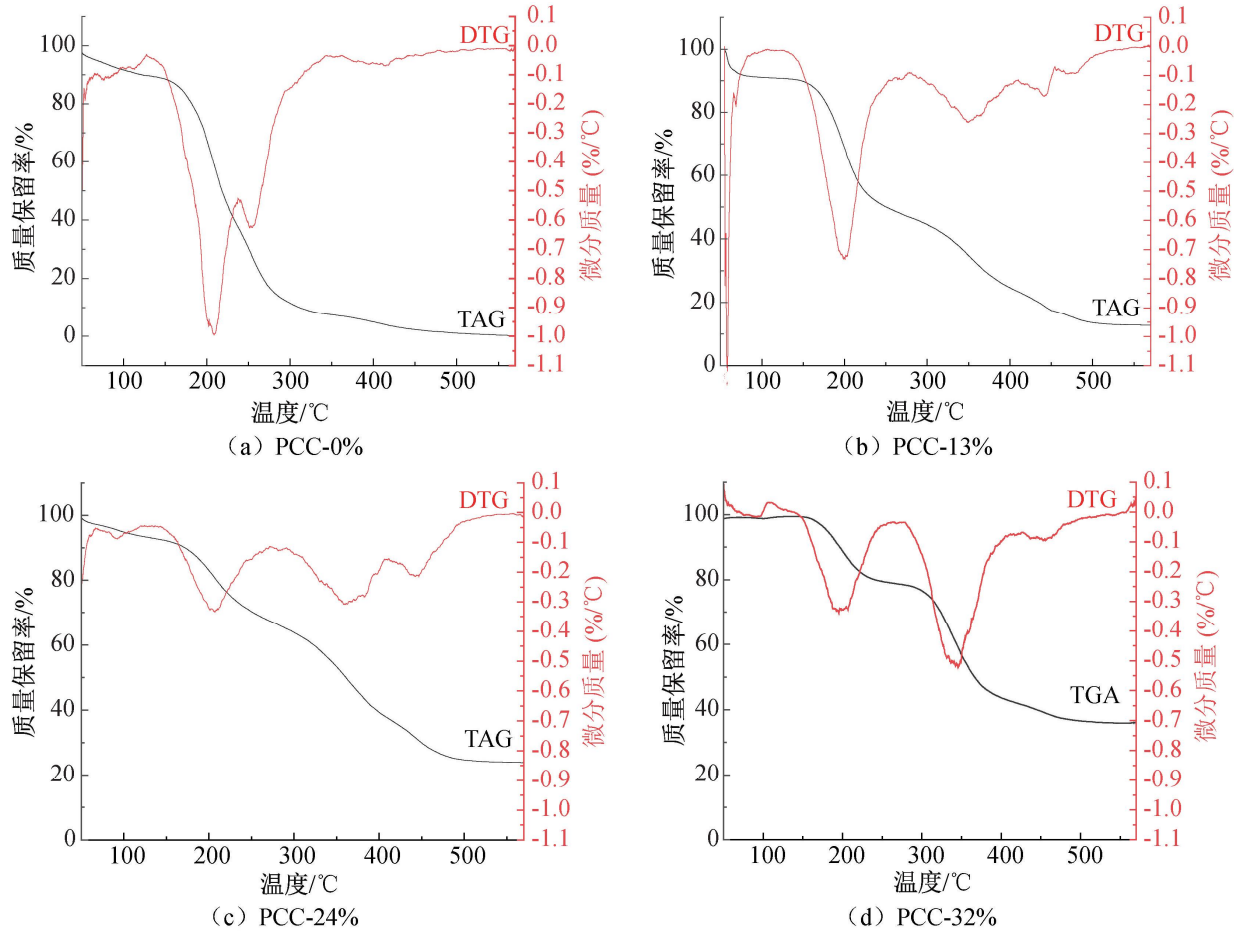


图 10 PCC-0%、PCC-13%、PCC-24%和 PCC-32%膜热重测试图

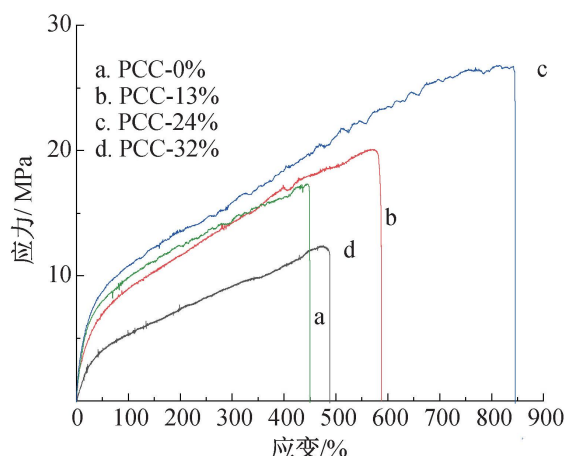
2.7 PCC 膜力学性能分析

图 11 为不同 CPO 含量 PCC 膜的力学性能测试图,分别为薄膜应力-应变曲线、应力最大值、拉伸

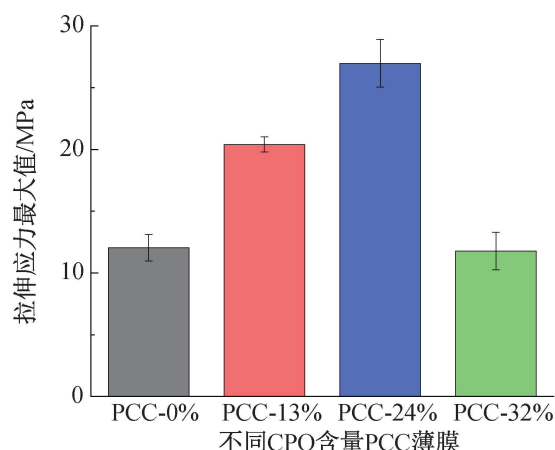
最大值以及弹性模量。图 11 表明:CPO 含量的增加对于薄膜的力学性能具有显著影响,PCC-0%、PCC-13%、PCC-24%和 PCC-32%膜的弹性模量逐

渐增加,分别为 13.3、24.6、33.1 MPa 和 37.7 MPa;拉伸应力最大值分别为 12.0、20.4、26.9 MPa 和 11.7 MPa、最大应变量为 5.20、6.75、8.23 mm/mm 和 3.91 mm/mm。CPO 含量

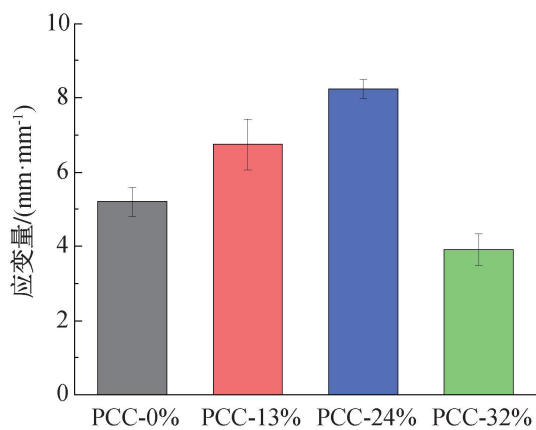
能够显著影响 PCC 膜的力学性能,当 CPO 含量为 24%时,PCC-24%膜表现出最佳的韧性,此时拉伸最大应力 26.9 MPa、最大应变量为 8.23 mm/mm,弹性模量 33.1 MPa。



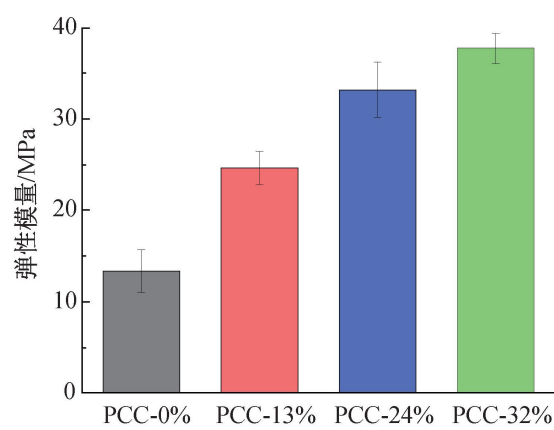
(a) 应力-应变曲线



(b) 拉伸最大应力值



(c) 拉伸最大应变值



(d) 弹性模量

图 11 PCC-0%、PCC-13%、PCC-24%和 PCC-32%膜的力学性能图

3 结 论

为了提高 PVA 膜材料的力学性能,本文以 PVA、CMC、CPO 为原材料,通过 PVA 的羟基、CMC 的羧基分别与 CPO 的 PO_4^{3-} 、 Ca^{2+} 相互作用,以仿生矿化的方式制备了不同 CPO 含量的 PCC 复合膜,并对其进行测试和表征,主要结果如下:

a)PVA、CMC、CPO 之间的相互作用诱导 CPO 形成纤维状 HAP,有效降低了 PCC 膜内部材料有机无机相之间的界面张力,成功制备了具有连续结构的 PCC 膜材料。

b)当 CPO 含量在 13%~24%范围内增加时,PCC 膜的结晶性和热稳定性均得到增强。

c)当 CPO 含量为 24%时,PCC-24%膜具有良好的光透过性(85.3%)和疏水性(87.0°),材料力学性质显著提升,拉伸最大应力为 26.9 MPa、最大拉伸位移为 8.23 mm/mm,弹性模量为 33.1 MPa。

本文提供一种仿生矿化的方法,制备具有连续结

构和良好的力学性能的 PVA 复合膜材料,为 PVA 复合膜材料在功能材料领域的应用提供新思路。

参考文献:

- [1] Tak H Y, Yun Y H, Lee C M, et al. Sulindac imprinted mungbean starch/PVA biomaterial films as a transdermal drug delivery patch[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 208: 261-268.
- [2] Motasadizadeh H, Azizi S, Shaabani A, et al. Development of PVA/chitosan-g-poly (N-vinyl imidazole)/TiO₂/curcumin nanofibers as high-performance wound dressing[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 296: 119956.
- [3] Ismayati M, Fatah N A N, Ernawati E E, et al. Antioxidant and UV-blocking activity of PVA/tannin-based bioplastics in food packaging application [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 257(Pt 2): 128332.
- [4] Worku L A, Tadesse M G, Bachheti A, et al. Experimental investigations on PVA/chitosan and PVA/chitin films for active food packaging using Oxytenanthera abyssinica lignin nanoparticles and its UV-shielding, antimicrobial, and antiradical effects[J]. International

- Journal of Biological Macromolecules, 2024, 254(Pt 1): 127644.
- [5] Yang Q, Guo J, Zhang S, et al. Improved biomedical bioactivity of polyvinyl alcohol/polyethylene oxide composite system-based nanofiber membranes via incorporating Antarctic krill protein [J]. European Polymer Journal, 2023, 187: 111888.
- [6] Müller L, Rosenbaum C, Rump A, et al. Determination of mucoadhesion of polyvinyl alcohol films to human intestinal tissue [J]. Pharmaceutics, 2023, 15(6): 1740.
- [7] Wang Z, Yan F, Pei H C, et al. Antibacterial and environmentally friendly chitosan/polyvinyl alcohol blend membranes for air filtration [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 198: 241-248.
- [8] Huang D J, Wang W B, Xu J X, et al. Mechanical and water resistance properties of chitosan/poly(vinyl alcohol) films reinforced with attapulgite dispersed by high-pressure homogenization[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210: 166-172.
- [9] Cazón P, Velazquez G, Vázquez M. Novel composite films from regenerated cellulose-glycerol-polyvinyl alcohol: Mechanical and barrier properties[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 481-491.
- [10] Castro J M, Montalbán M G, Martínez-Pérez N, et al. Thermoplastic starch/polyvinyl alcohol blends modification by citric acid-glycerol polyesters [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 244: 125478.
- [11] Zhu J, Qiu W W, Yao C J, et al. Water-stable zirconium-based metal-organic frameworks armed polyvinyl alcohol nanofibrous membrane with enhanced antibacterial therapy for wound healing[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 603: 243-251.
- [12] Oun A A, Shin G H, Rhim J W, et al. Recent advances in polyvinyl alcohol-based composite films and their applications in food packaging[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 34: 100991.
- [13] Salazar-Bravo P, Torres-Huerta A M, Domínguez-Crespo M A, et al. Electrospun PVA membranes reinforced with cellulose nanocrystals and thermally reduced graphene oxide: Thermal, mechanical and UV-protection properties[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 197: 116614.
- [14] Li S R, Bai L M, Luo X S, et al. A CNT/PVA film supported TFC membranes for improvement of mechanical properties and chemical cleaning stability: A new insight to an alternative to the polymeric support [J]. Journal of Membrane Science, 2022, 658: 120753.
- [15] Yang K F, Lei S Q, Qin X L, et al. Biodegradable polyvinyl alcohol/nano-hydroxyapatite composite membrane enhanced by MXene nanosheets for guided bone regeneration [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2024, 155: 106540.
- [16] Yu Y D, Kong K R, Mu Z, et al. Chameleon-inspired stress-responsive multicolored ultratough films [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(32): 36731-36739.
- [17] Yao S S, Jin B, Liu Z M, et al. Biom mineralization: from material tactics to biological strategy [J]. Advanced Materials, 2017, 29(14): 1605903.
- [18] 金晔丽, 潘海华, 唐睿康. 仿生矿化与硬组织修复[J]. 无机化学学报, 2020, 36(6): 1049-1062.
- [19] Zhao Y Q, Tang R K. Improvement of organisms by biomimetic mineralization: A material incorporation strategy for biological modification[J]. Acta Biomaterialia, 2021, 120: 57-80.
- [20] 陈思颖, 谢番, 赵瑞波, 等. 仿生矿化透明质酸钠复合材料的制备及其性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(3): 292-299.
- [21] Liu Z M, Shao C Y, Jin B, et al. Crosslinking ionic oligomers as conformable precursors to calcium carbonate[J]. Nature, 2019, 574(7778): 394-398.
- [22] Yu Y D, Mu Z, Jin B, et al. Organic-inorganic copolymerization for a homogenous composite without an interphase boundary [J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2020, 59(5): 2071-2075.
- [23] Dorozhkin S V. Synthetic amorphous calcium phosphates (ACPs): preparation, structure, properties, and biomedical applications[J]. Biomaterials Science, 2021, 9(23): 7748-7798.
- [24] Das M, Ghosh S K. A computational investigation of the red and blue shifts in hydrogen bonded systems [J]. Journal of Chemical Sciences, 2017, 129(7): 975-981.
- [25] Chang M C, Ko C C, Douglas W H. Preparation of hydroxyapatite-gelatin nanocomposite[J]. Biomaterials, 2003, 24(17): 2853-2862.
- [26] Yu Y D, Guo Z X, Zhao Y Q, et al. A flexible and degradable hybrid mineral as a plastic substitute[J]. Advanced Materials, 2022, 34(9): 2107523.
- [27] Li C, Zhang J, Han J, et al. A numerical solution to the effects of surface roughness on water-coal contact angle [J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 459.

(责任编辑:廖乾生)