郭波,杨振兴,何文清,等.改性复合生物降解地膜的制备及玉米田间应用评价[J].山西农业大学学报(自然科学版),2024,44(4):60-70.
Guo B, Yang Z X, He W Q, et al.Preparation and field application evaluation of modified composite biodegradable mulch film [J].Journal of Shanxi Agricultural University(Natural Science Edition), 2024,44(4):60-70.
doi: 10.13842/j.cnki.issn1671-8151.202401052

改性复合生物降解地膜的制备及玉米田间应用评价

郭波[1,2],杨振兴[1],何文清[1,2],张茂林[2],刘家磊[1,2*]

(1.山西农业大学 资源环境学院,山西 晋中 030801;
2.中国农业科学院 农业环境与可持续发展研究所/农业农村部农膜污染防控重点实验室,北京 100081)

摘　要:[目的]使用生物降解地膜替代传统聚烯烃地膜已成为治理农业白色污染的一项重要技术。主流材料聚对苯二甲酸—己二酸丁二醇酯(PBAT)在制备生物降解地膜时表现出优异的成膜性能,但其水蒸气阻隔性较差,导致降解时间短,限制了其在农用地膜方面的应用。因此,需要进行改性研究以解决PBAT生物降解地膜在拉伸强度、水蒸气阻隔性能和降解期等方面的不足。[方法]本研究将PA6(尼龙6)与PBAT相结合,使用高分子共混法制备PBAT/PA6改性生物降解地膜。该方法制备的生物降解地膜有效地将PBAT与PA6融合在一起,电子显微镜测试表明,混合地膜的表面和横截面均无明显缺陷。于2023年春玉米生长季,在北京顺义地区农田设置不同覆膜处理(PBAT地膜覆盖,PBAT/PA6—10地膜覆盖,PE地膜覆盖,不覆膜处理即CK)的田间对比试验,研究土壤温度、地膜田间降解情况、春玉米产量及其构成因素的变化。[结果]与纯PBAT生物降解地膜相比,本研究所开发的生物降解地膜的拉伸强度提高了约2.7倍,水蒸气阻隔性能提高了79.44%,功能期延长了30 d。玉米作物田间试验表明,改性生物降解地膜更适合农业生产,因其可提高隔热性和保湿性,使玉米产量较纯PBAT地膜提高7.03%,接近传统聚乙烯地膜产量。[结论]将PA6与PBAT材料相结合,开发出了一种新型复合生物降解地膜PBAT/PA6。PA6的加入与PBAT反应形成酰胺键使其整体结构具有稳定性,所制备复合生物降解地膜表面和截面形貌良好,内部无明显孔洞,较PBAT地膜表面更光滑,同时在力学性能和水蒸气阻隔性能上较纯PBAT地膜有显著提升,在田间试验过程中,复合生物降解地膜PBAT/PA6具有优秀的耐降解性能,延长了覆盖时间,并较纯PBAT地膜显著提高春玉米的产量。

关键词:PBAT/PA6生物降解地膜; 水蒸气阻隔性能; 机械性能; 绿色可持续发展; "白色"塑料污染
中图分类号:S6-33　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1671-8151(2024)04-0060-11

许多国家都采用农业覆盖物提高作物的产量和质量,地膜覆盖技术在保温、保湿、改善土壤理化性质和增加土壤微生物数量和活性方面发挥作用[1-2]。在中国北方干旱和半干旱地区,这项技术已经成为一项重要的农业增产措施[3-4]。根据《中国农业统计年鉴》,中国地膜的使用量自2010年的118.4万吨增加到2021年的132.03万吨,年增长率为9.29%[5]。然而,大部分塑料地膜由难以降解的聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)和聚苯乙烯(PS)制成,这可能会导致牲畜误食和死亡,同时也带来环境问题[6-8]。因此,使用可生物降解地膜是解决农田残膜污染问题的有效方法。可生物降解地膜是由生物可降解聚合物或可再生资源制成,如聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(PBAT)、聚乳酸(PLA)、聚碳酸酯(PPC)和聚丁二酸丁二醇酯(PBS)[9-11]。可生物降解地膜的生产也已成为可持续农业实践领域的一个焦点。

在可生物降解聚合物材料领域,近年来,由于其热力学性质和成膜特性与聚乙烯相似,PBAT被广泛用于生产可生物降解地膜[12-14]。然而,由于其分子间相互作用相对较弱,这种地膜的水蒸气透过率很高,远远超过传统PE地膜[15-17]。水分的

收稿日期:2024-01-22　　**修回日期**:2024-05-16
基金项目:国家重点研发计划(2021YFD1900705-01;2023YFD2202104;2021YFD1700700);新疆维吾尔自治区重点研究计划项目(2022B02033-3;2022B02049-3-3)
作者简介:郭波(ORCID:0009-0008-0079-5938),硕士研究生,研究方向:生物降解地膜,E-mail:GUOBO9015@126.com
*通信作者:刘家磊(ORCID:0000-0002-0227-5302),研究员,博士生导师,E-mail:liujialei@caas.cn

大量蒸发会带走土壤中的热量,从而影响这些地膜的隔热性能[18-20]。此外,酯基和苯环对阳光的吸收会导致地膜内积累大量自由基,加速地膜光氧化降解,并将其功能寿命缩短到通常为45～60 d,这不能满足作物生长期间对地膜功能的要求,并最终导致作物产量提升不显著[21-24],限制PBAT在农业方面的应用,需要对其性能进行改性研究,制备改进的新型生物降解地膜。

国内外在PBAT降解地膜性能提升方面做了大量的研究工作。研究者通过添加PBS与PBAT共混,使得改性的PBAT/PBS薄膜的纵向拉伸强度、横向拉伸强度、纵向直角撕裂强度、横向直角撕裂强度分别提升了18.5%、35.6%、71.3%、99.8%[25-27]。高凤翔等[28]通过PBAT、PPC相容剂的开发制备了PBAT、PPC共混的全生物降解地膜,该地膜中PBAT与PPC融合,具有良好的可加工性和机械性能。Jiang等[29]研究表明,PPC的加入可以提高PBAT的结晶度,结晶度提高可以减少水分子的透过率。Sun等[30]利用流延法制备了PPC/PLA共混薄膜,研究发现PPC可以促进PLA结晶,从而提高PPC/PLA共混薄膜对氧气的阻隔性能。上述研究对制备改性PBAT地膜具有参考意义,但是仍缺少对PBAT/PPC共混地膜的力学性能、水蒸气阻隔性能以及复合地膜田间的降解行为的深入研究。

为了提高PBAT地膜的力学性能和水蒸气阻隔性能,本研究以PBAT为主要原料,制备了一种复合生物降解地膜。该研究通过聚合物共混对PBAT进行改性,采用高分子熔融共混的方法制备了PBAT和尼龙6(PA6)改性生物降解地膜。该体系引入的PA6含有氨基结构,能与PBAT中的酯基反应,通过共价键生成酰胺键,酰胺键具有很强的稳定性和刚性,并且酰胺键中的碳氮键比酯键的碳氧键强,不易被水分解,也使酰胺键结构更加稳定,对于维持生物大分子的结构和功能至关重要。PA6的加入使其复合生物降解地膜整体结构更加稳定,可以降低复合生物降解地膜的水蒸气渗透率,改善其机械性能,延长了降解期。本研究旨在对PBAT地膜进行改进,通过添加PA6与PBAT形成稳定的酰胺键,增强其稳定性,提高水蒸气阻隔性能和力学性能,以延长其降解周期。并对其在玉米整个生育期内的地膜降解能力进行研究,阐述高分子共混法调控生物降解地膜改性的方法和机理,揭示PA6改性手段对生物降解地膜的功能影响,并通过田间试验揭示不同覆膜处理的生物降解地膜的区域适应性和作物适应性。

1　材料和方法

1.1　试验材料

聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(PBAT)购自山西晋汇兆隆高科技有限公司,PA6购自安徽丰源公司。立式混合机WSQB-200购自浙江海耐机械科技有限公司。双螺杆挤出机LHFS1-271022和造粒机1604-120/VS购自瑞典Lab tech Engineering公司。单螺杆挤出吹膜机120购自莱芜鑫富塑料机械有限公司。

1.2　试验方法

1.2.1　制备PBAT/PA6复合地膜

在混合之前,将PBAT和PA6在85 ℃下干燥24 h。随后,将这些材料按90/10、85/15、80/20的不同比例投入立式混合机中混合,以获得均匀的混合物,然后使用双螺杆挤出机进行熔融。温度曲线从170 ℃到185 ℃,从进料区到出料口,进料速度和螺杆速度分别为25 r·min^{-1}和170 r·min^{-1}。熔融混合过程结束后,使用空气冷却传送带冷却材料,然后在造粒机中进行切粒,得到PBAT/PA6混合造粒。这些造粒随后通过单螺杆挤出吹膜机进行加工,生产出PBAT/PA6混合地膜,吹膜温度设定为185 ℃,得到PBAT/PA6地膜,具体的地膜编号和配方见表1。

表1　复合降解地膜的编号及其配方比例

Table 1　Identification number and formulation ratio of composite degradable mulch film　**单位:%**

地膜编号 Film number	PBAT含量 PBAT content	PA6含量 PA6 content
PBAT/PA6－10	90	10
PBAT/PA6－15	85	15
PBAT/PA6－20	80	20

1.2.2　复合地膜的表征测试

水蒸气透过率测试:根据GB/T 1037-2021的规定,使用水蒸气透过率测试仪对样品的水蒸气透过率进行测试[31]。首先使用取样器将地膜切割成面积为33.2 cm^{2}的圆形样品,然后将样品与适量超纯水一起放入样品架,置于水蒸气透过率测

试仪的样品室内。系统输出气压设为4～5 MPa，自动干燥过滤器的压力设置为0.3～0.35 MPa。测试温度和相对湿度分别设置为38 ℃和90%。每个样品进行2次重复测试。

力学性能测试：根据GB/T 1040.1-2018和QB/T 1130-1991的要求，使用万能拉力测试机对样品的纵向拉伸性能和纵向直角撕裂性能进行测试[32-33]。在拉伸性能测试试验中，将地膜裁剪为10 mm宽、130 mm长的长条形样品，夹具距离设置为100 mm，试验速度设置为200 mm·min^{-1}。在直角撕裂性能测试实验中，使用模具将地膜裁剪成符合标准要求的样品，夹具距离设置为100 mm，试验速度设置为200 mm·min^{-1}。每个样品5次重复，取平均值。

微观形貌测试：使用扫描电子显微镜(SEM)在20 kV的加速电压下观察改性地膜的表面微观形貌。所有样品在放入电镜室前需经过喷金处理。检查前，将涂膜切成长条，并在－80 ℃液氮中冷冻1 h，然后将长条快速折断，并将横截面用于SEM测试。

红外测试：使用傅里叶变换红外光谱仪记录样品在波数为500～4000 cm^{-1}之间的光谱范围，分辨率为4 cm^{-1}，测试模式为ATR模式。

1.2.3 田间地膜的降解行为

田间地膜的表面降解情况：通过目测和记录固定观察点的降解程度进行分析。每个观察点的面积为50 cm*50 cm，观察高度为5 cm。地膜的降解程度按照以下标准进行分级：0级：无裂纹；1级：初步出现裂纹；2级：25%的地膜出现小裂纹；3级：地膜出现2～2.5 cm的裂纹；4级：出现均匀的网状裂纹，无大块地膜残留；5级：土壤表面几乎无地膜残留。

田间地膜的微观降解情况：使用扫描电子显微镜(SEM)在20 kV的加速电压下观察改性地膜的表面微观形貌。所有样品在放入电镜室前需经过喷金处理。检查前，将涂膜切成长条，并在－80 ℃液氮中冷冻1 h，然后将长条快速折断，并将横截面用于SEM测试。

1.2.4 保温性能测试

使用温度数据记录仪测量地膜覆盖和裸土处理下耕层的土壤温度。探头埋深15 cm，每30 min记录1次数据，重复2次。

1.2.5 农作物的生理指标和产量

该试验于2023年5月6日至2023年7月21日在北京市顺义区中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所北京顺义实验基地进行。试验供试作物为农科糯336号玉米。在田间试验中，每个小区规划3行重复，每行20 m，面积为100 m^2，试验田总面积为400 m^2。植株间距长60 cm、宽30 cm，播种深度维持3～4 cm。田间水分和肥料管理遵循标准做法。试验包括4个处理，即PBAT/PA6-10地膜、PBAT地膜、PE地膜和裸地对照(CK)。

收获后，从每个小区随机选取3个1 m×10 m区域内的植株为测试对象。对该区域内的玉米测量穗长、穗粗、穗重并取平均值，使用电子秤对收获的玉米总质量进行称量，称量结果以kg为单位。并计算每公顷的总产量，单位为kg·hm^{-2}。

1.3 数据统计分析

所有数据均采用Excel 2016软件进行统计，数据分析及图形的绘制使用Origin 2023软件，并使用SPSS 23进行方差分析与多重比较。

2 结果与分析

2.1 PBAT/PA6生物降解地膜的微观形貌

PBAT的酯基可与PA6中的氨基形成酰胺键，这有助于提高复合生物降解地膜的结构稳定性。不同类型地膜表面和横截面形态如图1(a)、图1(b)所示，很明显，PBAT/PA6地膜表面光滑，但也有一些颗粒。光滑表面表明PBAT与PA6成功地进行了熔融混合，同时，颗粒的存在也表明存在酰胺键尚未形成的区域。为了增强地膜强度，添加了PA6与PBAT相融合，从而改善了复合地膜整体结构的稳定性。如图1(a)所示，添加PA6后，地膜表面不会出现气孔，随着PA6含量增加，复合地膜表面逐渐变得光滑，其中PBAT/PA6-10地膜的效果最佳。虽然PA6能有效与PBAT可降解树脂融合，但PA6中大量的羧基基团游离在外，未能与PBAT融合，导致出现大量颗粒。PBAT/PA6-20地膜的表面不如PBAT/PA6-10地膜光滑，在其表面还能观察到一些颗粒。

将获得的PBAT/PA6地膜快速冷却并用液氮粉碎，以进行扫描电镜横截面表征。PBAT/PA6地膜的横截面不是很光滑，中间存在有气泡。相比之下，PBAT/PA6地膜没有观察到明显的界

面分离现象,而且随着PA6浓度的增加,横截面逐渐变得平滑,气泡也逐渐消失,其中PBAT/PA6-10地膜的效果最好,这表明PA6与PBAT之间具有良好的兼容性。

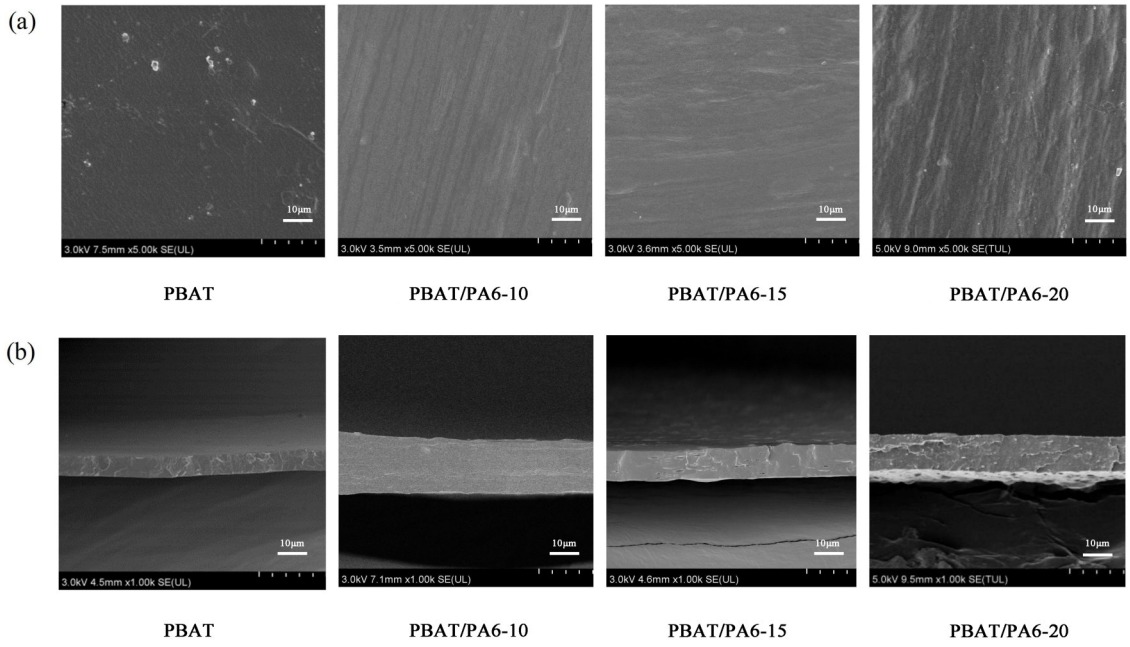

图1　PBAT地膜和PBAT/PA6地膜SEM表面图(a)和SEM截面图(b)

Fig.1　SEM surface view (a) and SEM cross-section view (b) of PBAT and PBAT/PA6 mulch films

2.2　红外光谱分析

PBAT/PA6复合地膜的红外光谱见图2。790 cm^{-1}处的峰代表N-H键对称伸展。1450 cm^{-1}处的峰是芳香环的C-C键,主要来自PBAT中的芳香酯。1740 cm^{-1}处的特征峰归因于酯键中所有C=O基团的吸收,包括PBAT和PA6的脂肪族酯和芳香族酯。1320 cm^{-1}处的吸收峰对应于PBAT中C-O-C基团的伸缩振动。可见,PBAT/PA6中C-O-C峰的强度与PBAT中的相似。

同样,傅立叶变换红外光谱中2360 cm^{-1}处的吸收峰为C-N键的伸缩振动。这可能是酰胺键的振动所致,因此可以推断PA6与PBAT发生了反应,在地膜中形成了新的酰胺键[34-35]。

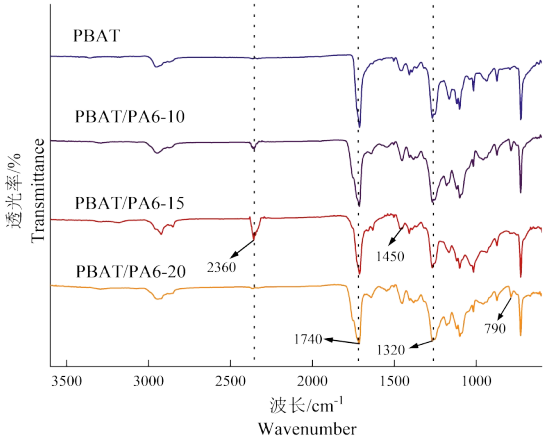

图2　生物降解复合地膜的红外光谱图

Fig.2　Infrared spectroscopy of biodegradable composite mulch film

2.3　地膜机械性能和水蒸气阻隔性能

图3(a)表明不同生物降解地膜的拉伸性能存在差异,随着PBAT/PA6地膜中PA6含量的增加,其机械性能逐渐提高,其中PBAT/PA6-10地膜的拉伸载荷最高,达到6.54 N。如图3(b)所示,随着PA6含量的增加,PBAT/PA6地膜的直角撕裂性能也逐渐增加,其中PBAT/PA6-10地膜的直角撕裂性能最高,达到1.41 N。然而,随着PA6含量的增加,当PA6含量超过10%时,PBAT/PA6地膜的拉伸性能和直角撕裂性能逐渐减小,这可能是由于过量的PA6导致与PBAT的不完全相容,从而降低了PBAT/PA6地膜的机械性能。

水蒸气透过率可以反映薄膜的水蒸气阻隔性能,水蒸气透过率越低,通过薄膜之间的水分子量就越少,可减少薄膜损耗、延长使用时间。PBAT

地膜水蒸气渗透率为622.44 g•m^{-2}•d^{-1}。如图3(c)所示,添加PA6后,PBAT/PA6地膜的水蒸气透过率显著降低。不同PBAT/PA6地膜的水蒸气阻隔性能由高到低为:PBAT/PA6-10>PBAT/PA6-15>PBAT/PA6-20。其中PBAT/PA6-10地膜的水蒸气阻隔性能最好,为366.50 g•m^{-2}•d^{-1}。由于PA6具有优异的阻隔性能,PA6的加入可提高复合地膜的水蒸气阻隔性能。

PBAT地膜和PBAT/PA6-10地膜经100 h氙灯老化后的水蒸气透过率、拉伸负荷和撕裂负荷均存在差异。在老化前,PBAT/PA6-10地膜的水蒸气阻隔性能、拉伸负荷和直角撕裂负荷分别较PBAT地膜高41.6%、178.51%和79.21%。而在老化后,PBAT/PA6-10地膜的水蒸气阻隔性能、拉伸负荷和直角撕裂负荷分别较PBAT地膜高58.14%、243.48%和163.24%。这些结果表明,经老化处理后,PBAT/PA6-10地膜的水蒸气阻隔性能和力学性能均优于PBAT地膜,且表现出更好的抗老化性能。因此综合上述性能分析,选取编号PBAT/PA6-10地膜进行田间应用效果研究。

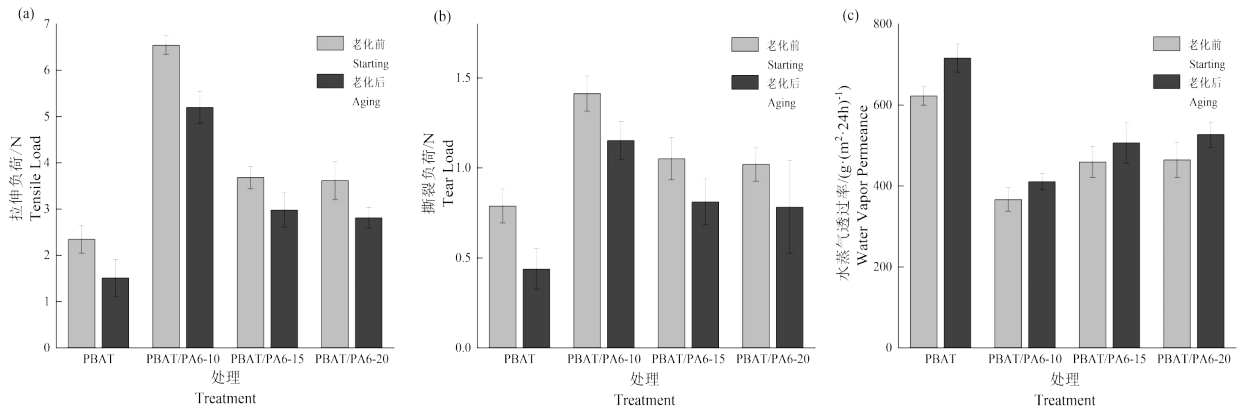

图3 生物降解复合地膜的拉伸性能(a),直角撕裂性能(b),水蒸气阻隔性能(c)

Fig.3 Tensile properties(a), right-angle tearing properties(b) and water vapor barrier properties(c) of biodegradable composite mulch films

2.4 田间地膜性能测试

2.4.1 保温性能

图4可见田间地膜覆盖下的土壤温度不同,由于水的热容量大,水蒸气阻隔性能优越的地膜下土壤温度较高。在整个地膜覆盖期间,CK处理的土壤温度最低,而PE地膜覆盖下的土壤温度最高。地膜覆盖初期即0~25 d,PBAT/PA6-10地膜覆盖下的土壤温度与PBAT地膜覆盖下的土壤温度相似,这是因为在此期间这2种地膜都处于完好状态,具有良好的保温性能。随后,从覆盖的第25~65 d,PBAT/PA6-10地膜覆盖下的土壤温度超过了PBAT地膜覆盖下的土壤温度,这可能是由于2种生物降解地膜的降解程度不同。PBAT地膜最早出现裂缝和孔洞,而PBAT/PA6-10地膜出现裂缝和孔洞的时间较晚。地膜覆盖第65~80 d,PBAT/PA6-10地膜覆盖下土壤温度与PBAT地膜覆盖下土壤温度一致,这是因为2种地膜都已进入降解后期,导致保水和保温效果降低。CK处理、PBAT地膜、PBAT/PA6-10地膜和PE地膜在覆盖0~75 d内累积土壤温度分别为2 069.147、2 167.528、2 252.357和2 344.805 ℃。PBAT/PA6-10地膜覆盖下的土壤累积温度比PBAT地膜覆盖下高3.9%,比裸土高8.8%,表明PBAT/PA6-10地膜对土壤的增温性能优于PBAT地膜。

2.4.2 机械性能

由图5可见,田间地膜的拉伸性能和水蒸气阻隔性能存在差异。如图5(a)所示,随着地膜覆盖天数增加,PBAT/PA6-10地膜、PBAT地膜和PE地膜的拉伸载荷呈下降趋势,而PE地膜的拉伸性能在7.48 N和7.5 N之间波动。地膜覆盖45 d后,PBAT地膜的拉伸性能从1.2 N降至0.86 N,PBAT/PA6-10地膜的拉伸性能从4.98 N降至3.57 N,PBAT/PA6-10地膜的拉伸性能比PBAT地膜高4.15倍。这表明在田间降解过程中,PBAT/PA6-10地膜的机械性能始终超过PBAT地膜,机械性能下降幅度较小,有利于保持地膜的水蒸气阻隔性能。

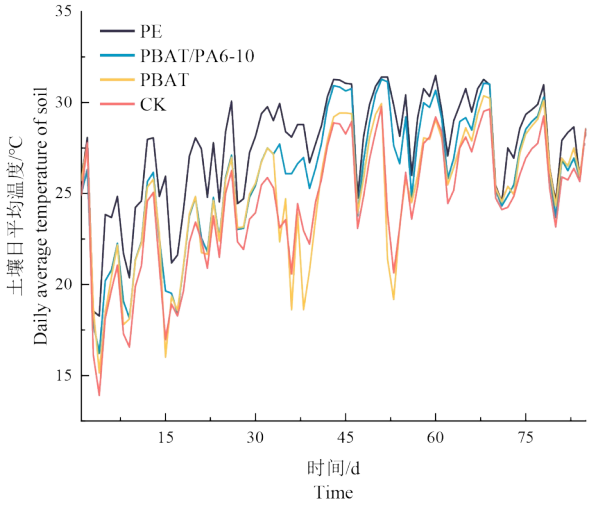

图4　地膜覆盖下的土壤日均温度

Fig.4　Average daily soil temperature under mulch cover

2.4.3　水蒸气阻隔性能

图5(b)可见,田间地膜的水蒸气透过率随着地膜覆盖天数的增加而增加,其中PBAT/PA6-10地膜、PBAT地膜和PE地膜的水蒸气透过率呈上升趋势。覆盖30 d后,PBAT地膜的水蒸气透过率从683.427增加到753.154 g•m^{-2}•d^{-1},PBAT/PA6-10地膜的水蒸气透过率从380.931增加到432.815 g•m^{-2}•d^{-1},PBAT/PA6-10地膜的初始水蒸气渗透率比PBAT地膜低79.44 %。这表明在现场降解过程中,PBAT/PA6-10地膜的水蒸气阻隔性能始终优于PBAT地膜。表明PBAT/PA6-10地膜在各种农业环境中的实际应用潜力巨大。

2.5　田间地膜的降解行为

由图6和表2可见,PBAT/PA6-10地膜、PBAT地膜和PE地膜在铺膜0～75 d期间的可观察降解情况以及PBAT地膜在铺膜0、15、30、45、60和75 d的定点观察图像,据观察,PBAT地膜在铺膜30 d后开始降解,45 d后出现小裂缝,60 d后出现较大裂缝。同时,PBAT/PA6-10地膜的定点观测图像显示,PBAT/PA6-10地膜在铺膜60 d后开始降解,70 d后出现小裂纹,75 d后出现较大裂纹。最后,PE地膜定点观察图像显示,在铺膜的0～75 d期间,没有观察到明显的降解现象。这些结果表明,PE地膜在现场铺膜过程中出现的降解可以忽略不计,另外2种地膜中,PBAT/PA6-10地膜的表观降解速度比PBAT地膜慢,因此可以延长覆盖期。

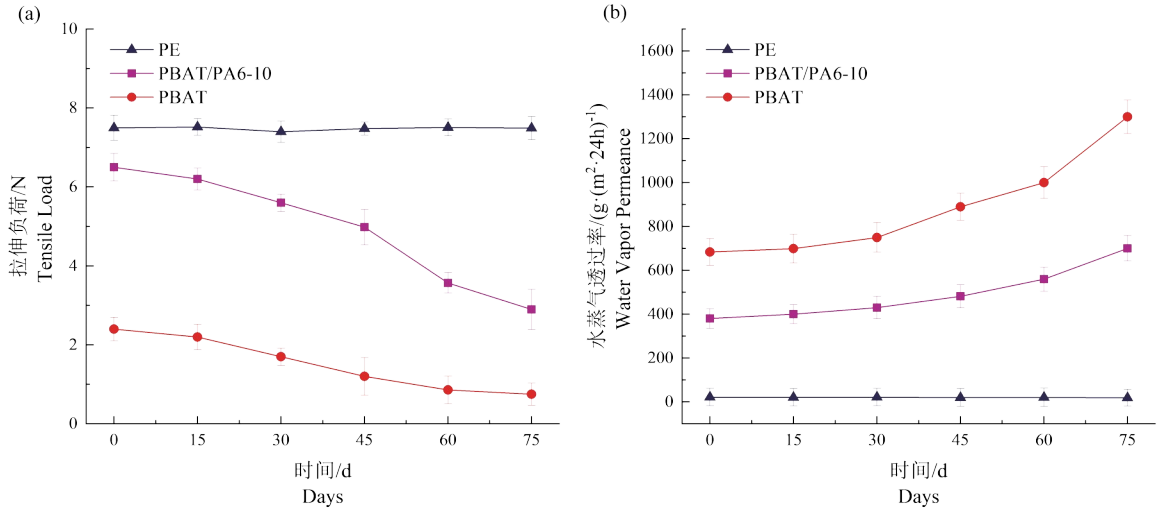

图5　田间地膜的拉伸性能(a)和水蒸气阻隔性能变化(b)

Fig.5　Changes in tensile properties (a) and water vapor barrier properties of field mulch films (b)

由图7可见,PBAT/PA6-10地膜、PBAT地膜和PE地膜在田间铺膜0、30和60 d后的微观形貌,在铺膜0 d时,所有供试地膜的表面完好,无破损和降解迹象。铺膜30 d后,PBAT地膜表面出现较大的碎屑物,PBAT/PA6-10地膜表面出现较小的碎屑物,PE地膜表面出现片状剥落物。铺膜60 d后,PBAT地膜表面出现大面积的凸起,PBAT/PA6-10地膜表面出现小面积的凸起,PE地膜表面出现较多小型的碎屑物。根据上述结果可知,在田间铺膜过程中,PBAT地膜的微观表面

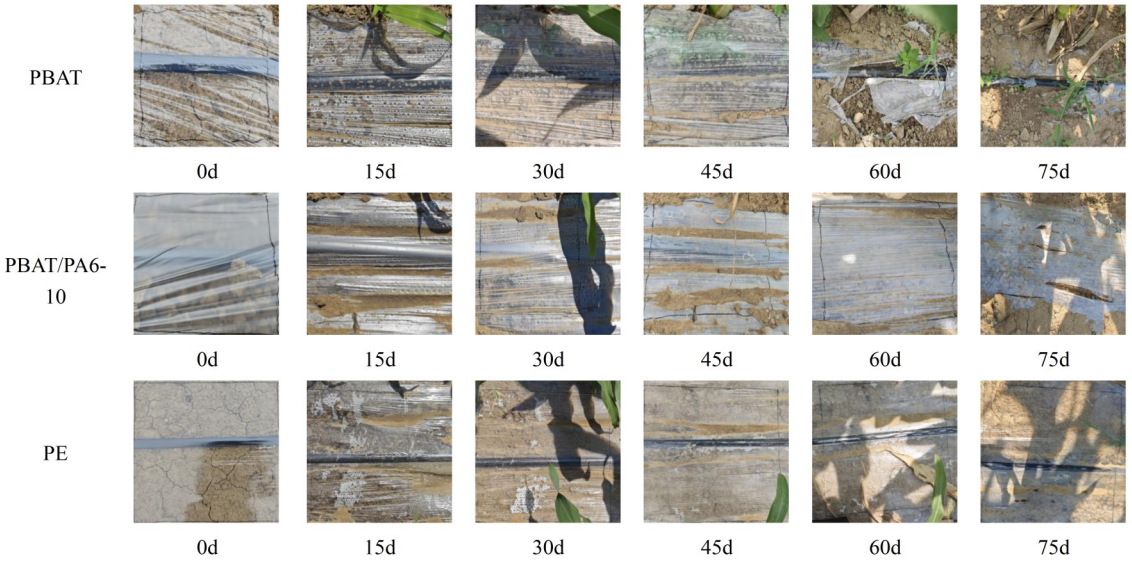

图 6 PBAT/PA6-10 地膜、PBAT 地膜和 PE 地膜的表面降解行为

Fig.6 Surface degradation behavior of PBAT/PA6-10 mulch, PBAT mulch and PE mulch

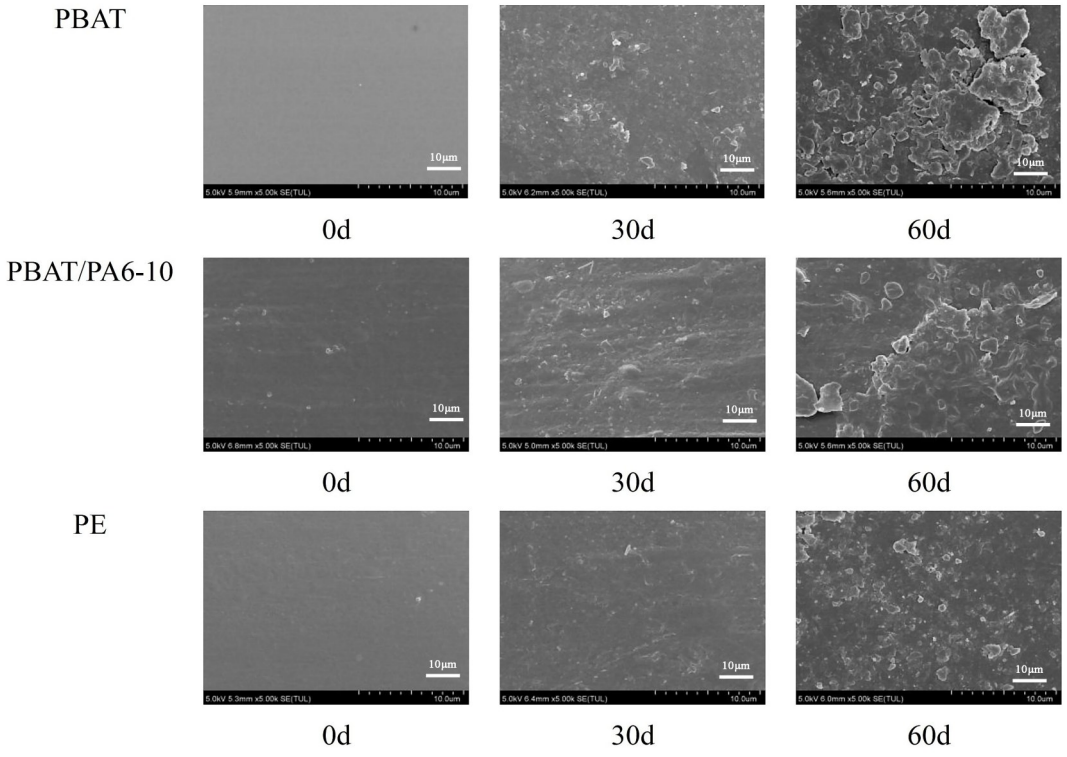

图 7 PBAT、PBAT/PA6-10 和 PE 地膜在田间铺膜 0、30 和 60 d 后的微观形貌

Fig.7 Microscopic morphology of PBAT, PBAT/PA6-10 and PE membranes after 0, 30 and 60 days of field mulch spreading

破损程度最大,PBAT/PA6-10 地膜的微观表面破损程度较小,PE 地膜的微观表面破损程度最小。地膜的微观破损程度越大,水蒸气越容易透过,地膜的水蒸气阻隔性能越差。

2.6 农作物的生理指标和产量

各种田间地膜覆盖处理下的玉米产量及其组

表 2　PBAT/PA6－10地膜、PBAT地膜和PE地膜在现场的降解等级

Table 2　Degradation levels of PBAT/PA6－10, PBAT and PE mulch in the field

处理 Treatments	时间/d Days										
	0	10	15	25	30	40	45	55	60	70	75
PBAT/PA6－10	0	0	0	0	0	0	1	1	2	2	2
PBAT	0	0	0	0	1	2	2	3	3	3	3
PE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

注:0:未出现裂缝;1:开始出现裂缝;2:25% 的地膜出现小裂缝;3:地膜出现2～2.5 cm的裂缝

Note:0: no cracks; 1: cracks starting to appear; 2: small cracks in 25% of the film; 3: cracks of 2～2.5 cm in the film

表 3　农作物的生理指标和产量

Table 3　Physiological indicators and crop yield

处理 Treatment	穗长/cm Ear length	穗粗/cm Ear diameter	穗重/g Ear weight	产量/(kg•hm^{-2}) Production
PBAT/PA6－10	20.12±0.68a	5.78±0.05a	345.10±11.22ab	24 625.66±1 136.49a
PBAT	18.74±0.39b	5.49±0.02b	328.43±13.01b	23 179.31±814.37b
PE	20.42±0.53a	5.80±0.03a	353.76±10.10a	24 739.95±1 019.05a
CK	17.36±0.45c	4.88±0.04c	243.13±12.04c	18 503.96±866.31c

注:表中数据为平均值±标准差。同列不同小写字母表示不同处理间差异显著($P<0.05$)

Note: The data in the table showed as mean±standard deviation. Different lowercase letters in the same column indicated significant differences among treatments($P<0.05$)

成元素如表3所示,PBAT/PA6-10处理的玉米较PBAT处理和CK处理生理指标和产量均显著增加,与PE处理差异不显著。与CK处理相比,PBAT/PA6-10处理中覆盖地膜的玉米在穗长、穗粗、穗重和产量方面都有显著提高。具体而言,PBAT/PA6-10地膜覆盖玉米的穗长比CK处理高16.18%,穗粗比CK处理高18.44%,穗重比CK处理高39.89%,总产量比CK处理高34.47%。此外,与PBAT地膜覆盖相比,PBAT/PA6-10地膜覆盖玉米的穗长、穗粗、穗重和产量亦均显著增加。覆盖PBAT/PA6-10地膜的玉米穗长比PBAT处理高7.4%,穗粗比PBAT处理高5.1%,穗重比PBAT处理高5.33%,总产量比PBAT处理高7.03%。然而,PBAT/PA6-10和PE覆膜处理之间在这些参数上没有显著差异。这些研究结果表明,PBAT/PA6-10地膜覆盖提高了玉米产量,这可能是由于其优异的水蒸气阻隔性能为玉米的生长和发育创造了更有利的环境条件。此外,PBAT/PA6-10地膜覆盖还为早期作物生长提供了充足的水分和热量条件,从而促进了作物的快速生长和养分积累,即使在地膜降解后,作物也能继续正常生长。

3　讨论

目前的研究主要通过引入疏水物质、提高结晶度来提高PBAT地膜的水蒸气阻隔性能。高分子共混法是目前实现这一调控目标的常用技术手段。刘统宇[36]采用马来酸酐复配增容PLA/PBAT复合体系,复合材料断面的孔洞逐渐增加,增大了材料在拉伸和冲击过程中所需的能量,断裂伸长率也从22.4%提高至81.8%。姜红等[37]将PBAT与PPC熔融共混,提高了PPC/PBAT复合材料生物降解薄膜的结晶温度、熔体强度、氧气阻隔性能以及紫外光屏蔽性能,改善了复合材料的吹膜成型稳定性。Livi等[38]研究了PBAT/PLA共混材料的水蒸气阻隔性能,发现当PLA含量为20%时,PBAT/PLA共混材料的水蒸气透过率降低了97.04%。本研究通过高分子共混法添加不同含量的PA6以制备PBAT/PA6共混地膜,通过性能测试发现随着PA6含量的增加PBAT/PA6共混地膜的力学性能和水蒸气阻隔性能逐渐提高。当PA6含量为10%时,可得到力学性能和水蒸气阻隔性能良好的PBAT/PA6地膜。因为PA6材料具有刚性、抗冲击性和抗溶解性较强的特点,用于制备PBAT/PA6复合地膜可以增强其

力学性能[39]。并且结构表征结果发现,PA6是含有氨基的结构,能与PBAT中的酯基反应,通过共价键生成酰胺键,酰胺键具有很强的稳定性和刚性,并且酰胺键中的碳氮键比酯键的碳氧键强,不易被水分解,也使酰胺键结构更加稳定,可以显著降低复合生物降解地膜的水蒸气渗透率。前人研究表明,水蒸气中的水分子可以穿过高聚物分子链之间的间隙,从而降低地膜的水蒸气阻隔性能,添加PA6的改性地膜结构较PBAT更加稳定,能够显著延长降解期,满足玉米作物的前中期生长发育所需的温湿度[40]。未来的研究方向可以在进一步优化复合地膜配方的基础上,研究性能更加优秀的生物降解地膜,并对其在不同地区以及不同作物种植中的效果进行深入研究,为其在实际生产中的区域适用性和作物适用性研究提供更加可靠的理论和试验依据。

4 结论

本文通过高分子熔融共混法,将PA6与PBAT材料相结合,开发出了一种新型全生物降解农用地膜PBAT/PA6,并对其进行了深入分析。试验结果表明,PA6的加入与PBAT反应形成酰胺键使其整体结构具有稳定性,所制备复合生物降解地膜表面和截面形貌良好,内部无明显孔洞,较PBAT地膜表面更光滑,其中PA6添加量在10%时效果最好。对比PBAT/PA6复合生物降解地膜与PBAT地膜各项力学性能与水蒸气阻隔性能,PA6的添加使拉伸强度提高到6.545 N,水蒸气渗透率降低到380.931 $g\cdot m^{-2}\cdot d^{-1}$,与纯PBAT地膜相比分别提高了278.51%和79.443%。此外,降解期延长至70 d,比PBAT地膜长10~25 d。在田间试验保温性能测试的过程中,与PBAT地膜相比,PBAT/PA6复合生物降解地膜可使土壤积温提高3.9%。对比PBAT/PA6复合生物降解地膜和PBAT地膜在田间降解过程中的机械性能和水蒸气阻隔性能,结果表明PBAT/PA6复合生物降解地膜始终优于PBAT地膜,机械性能下降幅度较小、水蒸气阻隔性能和抗老化能力更强。

在北京市顺义区进行的玉米作物栽培田间试验表明,覆盖PBAT/PA6复合生物降解地膜的作物产量较PBAT地膜提高7.03%,产量接近PE地膜。作为可生物降解的农用地膜,改性PBAT/PA6地膜可在作物收获后分解,在减轻白色污染方面可发挥着重要作用,在环境可持续发展方面潜力巨大。

参考文献

[1]Sander M. Biodegradation of polymeric mulch films in agricultural soils: concepts, knowledge gaps, and future research directions[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(5): 2304-2315.

[2]Wang D M, Yu Y L, Ai X, et al. Polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate)/rare earth complexes as biodegradable light conversion agricultural films[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30(1): 203-211.

[3]Merino D, Gutiérrez T J, Alvarez V A. Potential agricultural mulch films based on native and phosphorylated corn starch with and without surface functionalization with chitosan[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2019, 27(1): 97-105.

[4]Wang D, Xi Y, Shi X Y, et al. Effect of plastic film mulching and film residues on phthalate esters concentrations in soil and plants, and its risk assessment[J]. Environmental Pollution, 2021, 286: 117546.

[5]Liu E K, He W Q, Yan C R. 'White revolution' to 'white pollution' —agricultural plastic film mulch in China[J]. Environmental Research Letters, 2014, 9(9): 091001.

[6]中国农业年鉴编辑委员会. 2021中国农业年鉴[M]. 中国农业出版社, 2021: 186.
Editorial board of China Agricultural Yearbook. China Agricultural Yearbook[M]. China Agriculture Press, 2021: 186.

[7]Ghosh K, Jones B H. Roadmap to biodegradable plastics—current state and research needs[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(18): 6170-6187.

[8]Nelson T F, Remke S C, Kohler H P E, et al. Quantification of synthetic polyesters from biodegradable mulch films in soils[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(1): 266-275.

[9]Wang Y, Wang F, Xiang L L, et al. Risk assessment of agricultural plastic films based on release kinetics of phthalate acid esters[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(6): 3676-3685.

[10]Xue Y H, Guo J B, Li C, et al. Influencing factors of farmers' cognition on agricultural mulch film pollution in rural China[J]. Science of the Total Environment, 2021, 787: 147702.

[11]Zhang W, Li S Q, Shen Y F, et al. Film mulching affects root growth and function in dryland maize-soybean intercropping[J]. Field Crops Research, 2021, 271: 108240.

[12]Merino D, Gutiérrez T J, Mansilla A Y, et al. Critical evaluation of starch-based antibacterial nanocomposites as agricultural mulch films: study on their interactions with water and light[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 15662-15672.

[13]Ye S X, Xiang X Q, Wang S J, et al. Nonisocyanate CO2-based poly(ester-co-urethane)s with tunable performances: a potential alternative to improve the biodegradability of PBAT

[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(4): 1923-1932.

[14]Sikder A, Pearce A K, Parkinson S J, et al. Recent trends in advanced polymer materials in agriculture related applications [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3(3): 1203-1217.

[15]Ning R X, Liang J, Sun Z H, et al. Preparation and characterization of black biodegradable mulch films from multiple biomass materials [J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 183: 109411.

[16]Chen L, Qiang T T, Chen X J, et al. Fabrication and evaluation of biodegradable multi-cross-linked mulch film based on waste gelatin [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 419: 129639.

[17]Hablot E, Dharmalingam S, Hayes D G, et al. Effect of simulated weathering on physicochemical properties and inherent biodegradation of PLA/PHA nonwoven mulches[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2014, 22(4): 417-429.

[18]Tian Y C, Wang J H. Polyhydroxyalkanoates for biodegradable mulch films applications[M]//ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Society, 2020: 145-160.

[19]Li J X, Lai L, Wu L B, et al. Enhancement of water vapor barrier properties of biodegradable poly (butylene adipate-co-terephthalate) films with highly oriented organomontmorillonite [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(5): 6654-6662.

[20]Jandas P J, Mohanty S, Nayak S K. Sustainability, Compostability, and Specific Microbial Activity on Agricultural Mulch Films Prepared from Poly(lactic acid)[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(50): 17714-17724.

[21]Han Y J, Teng Y, Wang X, et al. Soil type driven change in microbial community affects poly (butylene adipate-*co*-terephthalate) degradation potential [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(8): 4648-4657.

[22]Xing Q Q, Ruch D, Dubois P, et al. Biodegradable and high-performance poly (butylene adipate-*co*-terephthalate) - lignin UV-blocking films [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(11): 10342-10351.

[23]Xing Q Q, Buono P, Ruch D, et al. Biodegradable UV-blocking films through core - shell lignin - melanin nanoparticles in poly (butylene adipate-co-terephthalate) [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(4): 4147-4157.

[24]刁晓倩,翁云宣,宋鑫宇,等. 国内外生物降解塑料产业发展现状[J]. 中国塑料,2020,34(5):123-135.
Diao X Q, Weng Y X, Song X Y, et al. Current development situation of biodegradable plastic industry in China and abroad [J]. China Plastics, 2020, 34(5): 123-135.

[25]段义忠,张雄. 生物可降解地膜对土壤肥力及马铃薯产量的影响[J]. 作物研究,2018,32(1):23-27.
Duan Y Z, Zhang X. Influence of biodegradable membrane on soil fertility and potato yield[J]. Crop Research, 2018, 32(1): 23-27.

[26]冯荔,王永成,郭忠富,等. 秋季覆膜玉米应用生物环境降解地膜试验示范[J]. 宁夏农林科技,2013,54(6):152-154.
Feng L, Wang Y C, Guo Z F, et al. An experimental demonstration for mulch degradation by using biotic environment with autumn mulching corn[J]. Ningxia Journal of Agriculture and Forestry Science and Technology, 2013, 54(6): 152-154.

[27]陈宇,杨文德,戴文利. PBAT/PBS吹塑薄膜的制备[J]. 塑料,2022,51(2):1-4.
Chen Y, Yang W D, Dai W L. Preparation of PBAT/PBS blown film[J]. Plastics, 2022, 51(2): 1-4.

[28]高凤翔, 蔡毅, 王献红, 等. 一种生物降解地膜及其制备方法[P]. 中国:202211354893.0. 2022.11.01.
Gao F X, Cai Y, Wang X Het al. A biodegradable ground film and its preparation method [P]. China: 202211354893.0. 2022.11.01.

[29]Jiang G, Wang F, Zhang S D, et al. Structure and improved properties of PPC/PBAT blends via controlling phase morphology based on melt viscosity [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(31): 48924.

[30]Sun Q R, Mekonnen T, Misra M, et al. Novel biodegradable cast film from carbon dioxide based copolymer and poly(lactic acid)[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2016, 24(1): 23-36.

[31]中国国家标准化管理委员会. 塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法杯式法:GB/T1037-1988[S]. 中国标准出版社,1988.
National Standardization Administration of China . Plastic film and sheet water vapor permeability test method Cup method: GB/T1037-1988 [S]. China Standard Press, 1988.

[32]国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 1040.1-2018, 塑料 拉伸性能的测定 第1部分:总则[S]. 中国标准出版社,2018.
State Administration for Maket Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 1040.1-2018, Plastics-Determination of tensile properties-Part 1: General principles[S]. China Standard Press, 2018.

[33]QB/T 1130-1991, 塑料直角撕裂性能试验方法[S]. 中国标准出版社,1991.
QB/T 1130-1991, Test method for right-angle tearing performance of plastics [S]. China Standard Press, 1991.

[34]Chen X Z, Kroell N, Li K, et al. Influences of bioplastic polylactic acid on near-infrared-based sorting of conventional plastic [J]. Waste Management & Research, 2021, 39(9): 1210-1213.

[35]Cornell D D. Biopolymers in the existing postconsumer plastics recycling stream [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2007, 15(4): 295-299.

[36]刘统宇. 协同增容PLA/PBAT复合体系的制备与性能研究[D]. 湘潭:湘潭大学,2020.
Liu T Y. Study on preparation and properties of co-

compatibilized PLA/PBAT composite system[D]. Xiangtan: Xiangtan University,2020.
[37]姜红,赵阳,洪浩群,等. PBAT/PPC/改性云母复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料科技,2022,50(11):19-23.
Jiang H,Zhao Y,Hong H Q,et al. Preparation and properties of PBAT/PPC/modified *Mica* composites [J]. Plastics Science and Technology,2022,50(11):19-23.
[38]Livi S, Bugatti V, Marechal M, et al. Ionic liquids - lignin combination: an innovative way to improve mechanical behaviour and water vapour permeability of eco-designed biodegradable polymer blends[J]. RSC Advances, 2015, 5(3):1989-1998.
[39]沈影. 聚酰胺6/56薄膜的制备及性能研究[D]. 上海:东华大学,2023.
Shen Y. Preparation and performance study of copolyamide 6/56 film[D]. Shanghai:Donghua University,2023.
[40]吕闪闪. 聚乳酸基复合材料降解行为及机制的研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2019.
Lü S S. Degradation behavior and mechanism of poly(lactic acid) based composites [D]. Harbin: Northeast Forestry University,2019.

Preparation and field application evaluation of modified composite biodegradable mulch film

Guo Bo[1,2], Yang Zhenxing[1], He Wenqing[1,2], Zhang Maolin[2], Liu Jialei[1,2*]

(*1.College of Resources and Environment, Shanxi Agricultural University, Jinzhong 030801, China; 2.Institute of Agricultural Environment and Sustainable Development, Chinese Academy of Agricultural Sciences (CAAS)/Key Laboratory of Prevention and Control of Agricultural Film Pollution, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100081, China*)

Abstract: [Objective]Using biodegradable mulch film to replace traditional polyolefin mulch film has become an important technology to combat agricultural plastic pollution. The mainstream material, polybutylene terephthalate-adipate (PBAT), shows excellent film-forming properties when making biodegradable mulch films, but its poor water vapor barrier lead to a short degradation time, which restricts its application in agricultural mulch. Therefore, modification studies are needed to address the deficiencies of PBAT biodegradable mulch film in tensile strength, water vapor barrier performance, and degradation period. [Methods]In this study, PA6 (nylon 6) was joined in PBAT. PBAT/PA6 modified biodegradable mulching films were prepared using polymer blending. This method effectively fused PBAT with PA6, and electron microscopy tests showed that the surface and cross-section of the blended film had no obvious defects. In the spring 2023 corn growing season, a field comparison test was set up in Shunyi District, Beijing, with different mulch treatments (PBAT mulch, PBAT/PA6-10 mulch, PE mulch, and no mulch treatment as CK) to investigate the fluctuations in soil temperatures, field degradation of mulch, corn yield, and its constituent factors. [Results]Compared to pure PBAT biodegradable mulch, the tensile strength of the developed biodegradable mulch exhibited an approximately 2.7-fold increase, a 79.44% improvement in water vapor barrier performance, and an extension of functional period by 30 days. Field experiments with maize crops demonstrated that the modified biodegradable mulch was more suitable for agricultural production due to its improved thermal insulation and moisture retention, resulting in a 7.03% increase in maize yield compared to pure PBAT mulch, approaching the yield of traditional polyethylene mulch. [Conclusion]Combining PA6 with PBAT materials, a novel type of composite biodegradable mulch film PBAT/PA6 was developed. The addition of PA6 reacted with PBAT to form amide bonds, resulting the overall structure stability. The prepared composite biodegradable mulch film had good surface and cross-sectional morphology, with no significant internal pores, a smoother surface than PBAT mulch film, and significantly improved mechanical and water vapor barrier properties compared to pure PBAT mulch film. In field trials, the composite biodegradable mulch film PBAT/PA6 displayed excellent degradation resistance, extending the coverage time and significantly increasing the yield of spring corn compared to pure PBAT film.

Keywords: PBAT/PA6 biodegradable mulch film, water vapor barrier performance, mechanical properties, green sustainable development, "white" plastic pollution

(编辑:马荣博)