

文章编号: 1008-9357(2025)04-0347-09

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250313001

## PBST/PHA/木质素三元复合材料薄膜的制备及性能

林锦辉, 司君栋, 张 琰

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

**摘要:** 采用流延法制备了聚丁二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯(PBST)/聚羟基脂肪酸酯(PHA)/木质素三元复合材料薄膜。通过傅里叶红外光谱(FT-IR)、差示扫描量热(DSC)以及热重分析(TGA)等方法对该复合材料的结构及性能进行表征。结果表明:当木质素质量分数为20%时,该复合材料薄膜的拉伸强度和断裂伸长率分别能达到9.2 MPa和848.0%;其熔体流动速率和水蒸气透过量分别能够达到15.6 g/10min和31.6 g/(m<sup>2</sup>·d),具有优异的熔体加工性能及水阻隔性能;此外该薄膜还具有优异的紫外阻隔性能(紫外吸收率大于99%)。土壤降解实验则表明木质素的引入能够加速薄膜的降解。

**关键词:** 聚丁二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯; 聚羟基脂肪酸酯; 木质素; 薄膜; 熔融共混

中图分类号: TB33

文献标志码: A

## Preparation and Properties of PBST/PHA/Lignin Ternary Composite Films

LIN Jinhui, SI Jundong, ZHANG Yan

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Poly (butylene succinate-*co*-terephthalate) (PBST)/ polyhydroxyalkanoates (PHA)/ lignin composite films were prepared by casting method. Fourier infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) were used to characterize the structure, thermal properties, mechanical properties and crystallization properties of the composites. Results showed that no new chemical bond was formed in the melt blending process. The thermal stability of the composite materials was improved. With the increase of lignin content, the mechanical properties of the composites first increased and then decreased. Under the condition of lignin mass fraction of 20%, the tensile strength and elongation at break reached 9.2 MPa and 848.0%, respectively. Moreover, the melt index and water vapor transmittance of the composite film reached 15.6 g/10min and 31.6 g/(m<sup>2</sup>·d), respectively, demonstrating excellent melt processing performance and water barrier performance. The composite films also had excellent UV blocking properties (UV absorption rate is greater than 99%), and could delay UV aging of the films. The results of soil degradation experiment showed that the degradation rate of the composite film could reach about 10% in 120 d, and the mechanical properties of the composite film decreased significantly. These results indicate that the introduction of lignin was rapidly degraded by microorganisms in soil, which could effectively accelerate the soil degradation of thin films. In conclusion, this method

收稿日期: 2025-03-13

作者简介: 林锦辉(2000—), 男, 浙江台州人, 硕士生, 主要研究方向为可降解材料。E-mail: 1037063427@qq.com

通信联系人: 张 琰, E-mail: zhang\_yan@ecust.edu.cn

引用格式: 林锦辉, 司君栋, 张 琰. PBST/PHA/木质素三元复合材料薄膜的制备及性能 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(4): 347-355.

**Citation:** LIN Jinhui, SI Jundong, ZHANG Yan. Preparation and Properties of PBST/PHA/Lignin Ternary Composite Films [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(4): 347-355.

provides an approach to improve the properties of polymers through melt blending and expands the applications of lignin in multi-component polymer materials.

**Key words:** poly (butylene succinate-co-terephthalate); polyhydroxyalkanoates; lignin; film; melt blending

传统塑料力学性能优良且成本低廉,但降解缓慢,并在降解过程中产生大量微塑料,对环境造成严重威胁,因此可降解塑料已成为研究热点<sup>[1]</sup>。目前,常见的生物可降解材料主要包括聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚乳酸(PLA)、聚羟基脂肪酸酯(PHA)以及聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)。

聚丁二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二醇酯(PBST)是一种生物可降解的高分子共聚酯,其主要由对苯二甲酸(PTA)、1,4-丁二醇(BDO)以及琥珀酸(SA)合成得到<sup>[2]</sup>。PBST具有优异的力学性能、热性能以及生物降解性能等,但由于PBST的琥珀酸酯部分较短,导致PBST的阻隔性能、结晶性能及熔体加工性能较差<sup>[3]</sup>。聚羟基脂肪酸酯(PHA)是一种天然的聚酯,以颗粒的形式存在于革兰氏阳性菌和阴性菌内<sup>[4]</sup>。PHA具有优异的气体阻隔性、生物可降解性以及生物相容性等特点<sup>[5,6]</sup>。通过改变PHA结构单元中基团的数量和结构能够实现其性能从硬脆向软韧的转变。然而,PHA存在成本高、产品性能不稳定及加工困难等问题,限制了其大规模应用<sup>[7]</sup>。木质素(Lignin,后文标记为Lig)是仅次于纤维素的世界第二大生物质资源,是由三种苯丙烷结构通过醚键及碳碳键连接而成的高分子材料,具有较高的化学反应活性及良好的热稳定性、抗菌性、生物相容性和可降解性等性能<sup>[8]</sup>。目前,木质素已被应用于与PBS<sup>[9]</sup>、PHA<sup>[10]</sup>、PBAT<sup>[11]</sup>以及PBST<sup>[12]</sup>等多种聚合物进行共混,所得到的复合材料被广泛应用于农业、生物医用以及3D打印等领域<sup>[13]</sup>。

单一的聚合物往往难以满足实际的需求,因此,通常对其进行共混改性来制备复合材料。通过改变共混条件及配方能够快速改善材料的性能。Li等<sup>[14]</sup>将PBST与PLA熔融共混,PBST/PLA薄膜的力学性能明显提高,拉伸强度和撕裂强度分别达到32 MPa和124 N/mm。然而,PBST及PBST/PLA薄膜具有相对较高的水蒸气透过量。为了将PBST薄膜运用于地膜及包装领域,需要薄膜具有较好的阻隔性能及降解性能,因此可以尝试在PBST基体中引入高阻隔性、生物可降解的PHA。Li等<sup>[15]</sup>将PBAT与木质素进行共混,当木质素含量较低时,木质素在体系中分散性较好,木质素/PBAT复合材料仍能具有较优的力学性能,此外,复合材料的疏水性也得到了改善。PBST与PBAT具有相似的结构及热力学性能,且PBST的原料生物基SA替代了PBAT石油基的己二酸,使得PBST具有更加优异的生物可降解性。目前,国内外对PBST的研究仍相对较少。

本文采用熔融共混和流延法,将PBST、PHA和Lig进行共混,制备了三元复合材料(PBST/PHA/Lig)薄膜。该复合材料薄膜在较高木质素含量的条件下仍能具有相对良好的力学性能。此外,该薄膜还具有优异的紫外阻隔性能、水阻隔性能以及熔体加工性能等。土壤降解实验也表明该复合材料薄膜具有较好的降解性能。这些优异的性能为其在农业地膜以及包装材料等领域的应用奠定了基础。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

PBST: TS159型,中国石化北京化工研究院;PHA: EM10080型,山东意可曼科技有限公司;酶解木质素: $M_w = 1.7 \times 10^3$ ,分子量分布指数为1.41,山东龙力生物科技股份有限公司。

### 1.2 实验步骤

首先,用破碎机将木质素打磨成粉末状态,再用150  $\mu\text{m}$ 的筛网对粉碎后的木质素进行过筛,将筛选过后的木质素与PBST、PHA一起放入烘箱中,于70  $^{\circ}\text{C}$ 干燥24 h;然后,称取一定质量的PBST、PHA和木质素(固定 $w_{\text{PHA}}=20\%$ ),将其置于高速混合机中充分共混10 min,得到预混料;接着,将预混料加入双螺杆挤出机中进行挤出造粒,其中挤出温度设置为155  $^{\circ}\text{C}$ ,螺杆转速为100 r/min,将得到的粒料放入烘箱中,于70  $^{\circ}\text{C}$ 干燥24 h;最后,将粒料放入流延机中,流延温度为180  $^{\circ}\text{C}$ ,螺杆转速为40 r/min,制备了PBST/PHA/Lig复合材料薄膜。当木质素在复合材料中的质量为 $x$ 时,所得薄膜标记为PBST/PHA/Lig <sub>$x$</sub> 。

### 1.3 测试与表征

傅里叶变换红外光谱(FT-IR): 采用美国Thermo Fisher Scientific公司Nicolet iS10型傅里叶变换红外光谱仪,使用KBr压片法和衰减全反射(ATR)法对PBST、PHA、木质素以及复合材料薄膜进行结构分析,扫描范

围为 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ 。

热稳定性能: 采用德国 NETZSCH 公司 TG 209 F1 型热重分析仪对复合材料进行热重分析(TGA)和微商热重分析(DTG)。测试条件为  $\text{N}_2$  气氛, 升温速率为 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , 温度区间为 80~550  $^\circ\text{C}$ 。

差示扫描量热(DSC)分析: 采用美国 TA 仪器公司 DSC Q2000 型差示扫描量热仪对材料的热性能进行测试。测试条件为  $\text{N}_2$  气氛, 样品先以 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至 180  $^\circ\text{C}$ , 保温 3 min 后以 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  降至 -50  $^\circ\text{C}$ , 最后以 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至 180  $^\circ\text{C}$ , 得到复合材料的温度-焓变曲线。结晶度( $X_c$ )由公式(1)计算得到。

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 \times w_{\text{PBST}}} \times 100\% \quad (1)$$

其中:  $\Delta H_m$  和  $\Delta H_0$  分别为第二次升温时样品的熔融焓和 100% 结晶度 PBST 的理论熔融焓(144.5 J/g)<sup>[16]</sup>,  $w_{\text{PBST}}$  为 PBST 组分在复合材料中的质量分数。

X 射线衍射(XRD): 在室温、40 kV 电压条件下, 使用日本理学电机公司 D/max2550VB/PC 型 X 射线衍射仪在 10 $^\circ$ ~80 $^\circ$  对复合材料的衍射角进行表征, 研究复合材料的结晶性能。

紫外-可见光光谱(UV-Vis): 采用上海元析仪器有限公司 UV-5200PC 型紫外-可见光光度计对材料的紫外-可见光光谱进行测量, 波长范围为 200~800 nm。

扫描电镜(SEM): 采用日本日立电子公司 S-4800 N 型扫描电子显微镜对薄膜表面的微观形貌进行观察, 样品喷金 20 s 后在 3 kV 电压下进行测试。

力学性能: 采用美斯特工业有限公司 MTS E42.503 型万能拉力试验机, 依据国标 GB/T 1040.3—2006 对复合材料薄膜样条进行力学性能测试, 拉伸速率为 100 mm/min, 每个样品至少进行 5 次测量并对测试结果取平均值。

水接触角: 采用上海中晨数字技术设备有限公司 JC2000 D2 型接触角测量仪, 依据 GB/T 30693—2014 对复合材料薄膜的水接触角进行测量。取 5  $\mu\text{L}$  的去离子水, 每组测量 5 次, 取平均值。

熔体流动速率(MFR): 采用深圳市三思试验仪器有限公司 ZRZ1452 型熔融指数仪, 依据 GB/T 3682.1 对材料的熔体流动速率进行测定。测试条件为: 190  $^\circ\text{C}$ , 2.16 kg, 每 20 s 取一次进行称重, 总共称重 5 次, 取平均值。MFR(单位为 g/10 min)按公式(2)计算得到。

$$\text{MFR} = 600m/t_1 \quad (2)$$

其中:  $m$  为每 20 s 称重样品的平均质量,  $t_1$  为样品流出口模的间隔(20 s)。

水蒸气透过量(WVT): 依据 ASTM E96-00 标准, 在 37  $^\circ\text{C}$ 、85% 的湿度条件下进行测试。在测试前, 将薄膜干燥至恒定质量。取若干直径为 13 mm 的试管, 在试管内注入等量的去离子水(约 10 mL)。用复合材料薄膜对试管口进行密封。同时取一个未封口的试管注入等量的水作为对照组。对所有试管进行称重, 24 h 后再次称重, 每组样品重复进行 3~5 次测试, 取平均值。WVT 按公式(3)计算得到。

$$\text{WVT} = \Delta m / (t_2 \cdot A) \quad (3)$$

其中:  $\Delta m$  为总质量变化(g);  $t_2$  为测试时间(d);  $A$  为管口面积( $\text{m}^2$ )。

土壤降解: 将薄膜裁成 10 cm×10 cm 的正方形, 埋于华东理工大学鲁华生态园进行土壤降解。每隔一段时间取出, 对薄膜进行降解率计算, 并采用万能拉力机以及扫描电镜对降解后薄膜的力学性能和微观形貌进行检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的结构

图 1 所示为 PBST、PHA、木质素以及 PBST 复合材料的红外谱图。在 PBST 的红外谱图中, 2 961  $\text{cm}^{-1}$  和 2 854  $\text{cm}^{-1}$  处分别为 PBST 上亚甲基( $-\text{CH}_2$ )的反对称及对称伸缩振动峰, 1 708  $\text{cm}^{-1}$  和 1 017  $\text{cm}^{-1}$  处为 PBST 的  $\text{C}=\text{O}$  及  $\text{C}-\text{O}$  特征峰, 727  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2$  的弯曲振动峰。在 PHA 的红外谱图中, 羟基的特征峰位于 3 361  $\text{cm}^{-1}$  处, 2 956、2 917  $\text{cm}^{-1}$  以及 2 850  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰则分别属于甲基( $-\text{CH}_3$ )的反对称伸缩振动以及

—CH<sub>2</sub> 和 —CH<sub>3</sub> 的伸缩振动。PHA 的 C=O 和 C—O 的吸收峰分别位于 1710 cm<sup>-1</sup> 和 1014 cm<sup>-1</sup> 处。PBST/PHA 复合材料在 3400 cm<sup>-1</sup> 左右出现了羟基的吸收峰, 在 2800~3000 cm<sup>-1</sup> 处出现 —CH<sub>3</sub> 的伸缩振动峰, 但其余吸收峰相较于 PBST 均没有明显变化。这表明 PBST 与 PHA 发生了共混, 但在共混过程中没有产生新的化学键。

在木质素的红外谱图中, 3400 cm<sup>-1</sup> 处为羟基的特征吸收峰, 2933 cm<sup>-1</sup> 和 2838 cm<sup>-1</sup> 处分别为甲基和亚甲基的吸收峰, 1598 cm<sup>-1</sup> 和 1510 cm<sup>-1</sup> 处为苯环的伸缩振动峰, 1299 cm<sup>-1</sup> 处为 C—O 的特征吸收峰。在 PBST/PHA/Lig 复合材料的红外谱图中, 木质素羟基的宽吸收峰逐渐消失, 这可能是由于木质素和 PBST 及 PHA 之间的相互作用以及双螺杆挤出过程中的强机械作用引起的部分断裂所导致的<sup>[17]</sup>。木质素的加入使得 1710 cm<sup>-1</sup> 处的羰基吸收峰逐渐减弱。PBST、PHA 和木质素这三者在共混过程中未产生新的化学键。

## 2.2 力学性能

PBST/PHA/Lig 三元复合材料的力学性能如图 2 所示。随着木质素质量分数的增加, 复合材料的拉伸强度逐渐下降; 当木质素质量分数低于 5% 时, 复合材料的断裂伸长率有所提高; 而当木质素质量分数高于 5% 时, 复合材料的断裂伸长率逐渐降低(图 2(a))。过量的木质素会在基体上发生团聚, 导致复合材料的分散性变差, 力学性能明显降低(图 2(b))。

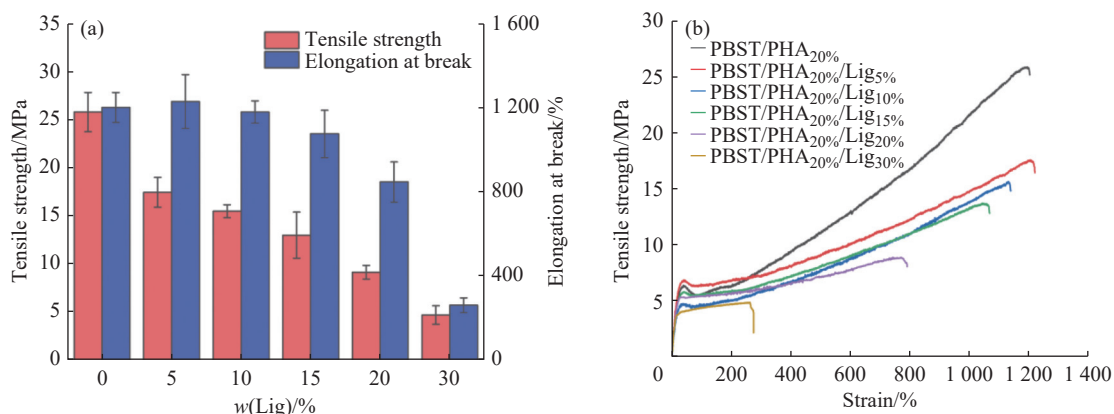


图 2 PBST/PHA/Lig 复合材料的(a)拉伸强度和断裂伸长率及(b)应力-应变曲线

Fig. 2 (a) Tensile strength and elongation at break and (b) stress-strain curves of PBST/PHA/Lig composites

## 2.3 热性能

2.3.1 TGA 分析 PBST、PHA、木质素及复合材料的 TGA 及 DTG 曲线如图 3 所示。PHA 的加入使得 PBST/PHA 二元复合材料的最大分解温度( $T_{max}$ )和质量损失 5% 时的分解温度( $T_{5%}$ )均有所提高, PHA 与 PBST 共混会引入新的晶型结构, 体系中有新的晶相产生, 使得整体材料的热稳定性有一定提高。

木质素的热分解以 150 °C 为分界分为两个阶段: 150 °C 以下主要以木质素中的水分流失为主, 150 °C 以上则为木质素本身结构的分解。由于木质素本身的热分解温度相对较低, 三元复合材料的热分解温度相较于二元复合材料有所下降, 但整体热稳定性相较于 PBST/PHA<sub>20%</sub> 二元体系没有明显变化。

2.3.2 DSC 分析 图 4 所示为样品二次升温 and 一次降温的 DSC 曲线, 相应的玻璃化转变温度( $T_g$ )、熔融温度( $T_m$ )、结晶温度( $T_c$ )以及  $\Delta H_m$  如表 1 所示。木质素的引入使得  $T_g$  提高, 这是由于木质素分子中刚性苯环的引入减少了基体的自由体积, 阻碍了体系中分子链的运动。木质素的引入也会导致分子间作用力下降<sup>[18]</sup>, 使得体系的  $T_m$  降低。木质素本身为非晶结构, 掺入到体系中破坏了原有分子链的规整性, 使得刚加入木质素时, 材料的结晶度下降; 随着木质素含量的增加, 木质素又起着异相成核作用, 使得材料的结晶度有所上升。

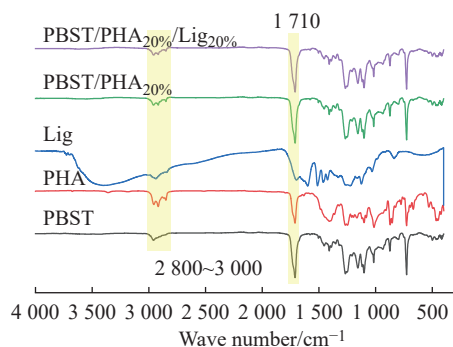


图 1 样品的红外谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of samples

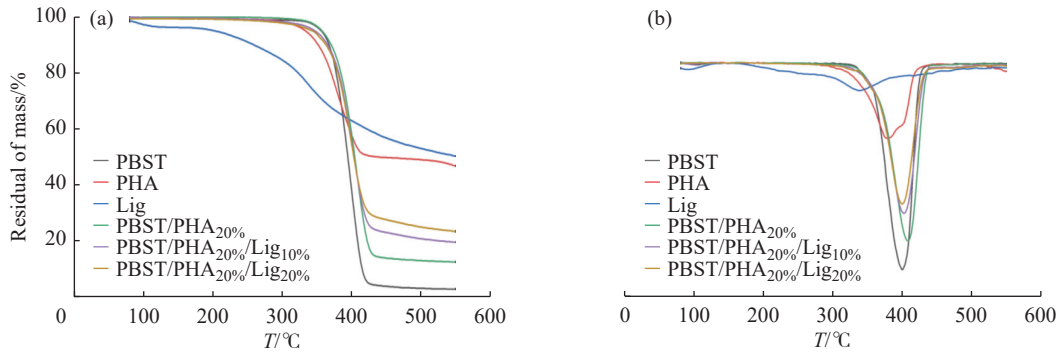


图 3 样品的(a)TGA 和(b)DTG 曲线

Fig. 3 (a) TGA and (b) DTG curves of samples

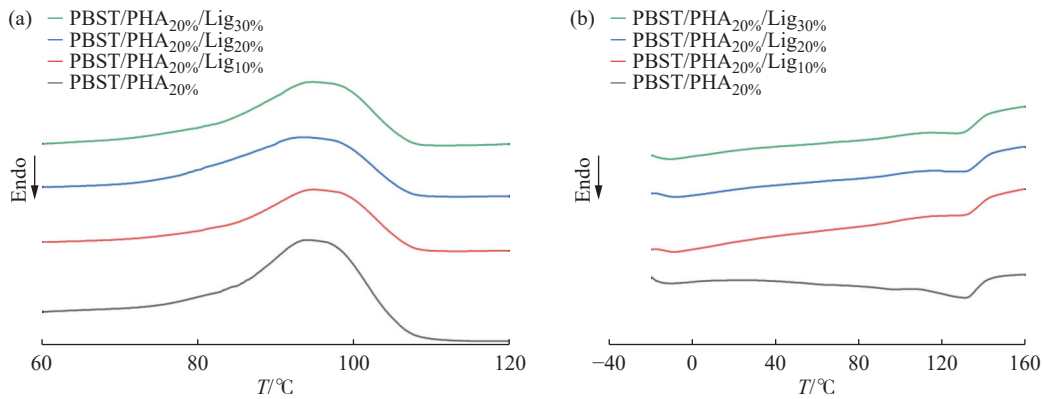


图 4 PBST/PHA/Lig 复合材料的(a)二次升温和(b)一次降温 DSC 曲线

Fig. 4 (a) Second heating and (b) first cooling DSC curves of PBST/PHA/Lig composite materials

表 1 PBST/PHA/Lig 复合材料的 DSC 数据

Table 1 DSC data of PBST/PHA/Lig composite materials

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PBST/PHA <sub>20%</sub>	-18.6	130.8	93.4	11.7	10.1
PBST/PHA <sub>20%</sub> /Lig <sub>10%</sub>	-16.7	130.3	93.0	5.5	5.4
PBST/PHA <sub>20%</sub> /Lig <sub>20%</sub>	-14.8	129.9	92.6	5.8	6.7
PBST/PHA <sub>20%</sub> /Lig <sub>30%</sub>	-13.9	128.6	93.2	6.1	8.4

2.4 结晶性能

PBST、PHA、木质素及复合材料的 XRD 谱图如图 5 所示。PBST 本身是一种结晶度较低的无规共聚物, 由于对苯二甲酸丁二醇酯(BT)结构单元的影响, 导致 PBST 的晶体结构与 PBT 的晶体结构相似, 即三斜晶系为 PBST 的主要晶体结构。PBST 的 5 个特征峰分别处于: 16.2°(0 $\bar{1}$ 1), 17.4°(010), 20.5°(1 $\bar{0}$ 1), 23.1°(100), 25.2°(1 $\bar{1}$ 1)<sup>[19]</sup>。

由于 PHA 中的 4-羟基丁酸(4HB)结构难以进行排列, 因此本实验中 PHA 主要表现出 3-羟基丁酸(3HB)的晶体结构。在 XRD 谱图中, (020)、(110)、(111)、(121)、(040)所对应的特征峰位置分别在 19.1°, 23.2°, 25.2°, 28.7°和 29.5°<sup>[20,21]</sup>。随着 PHA 含

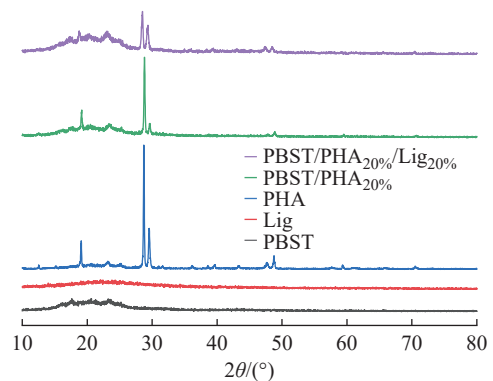


图 5 样品的 XRD 谱图

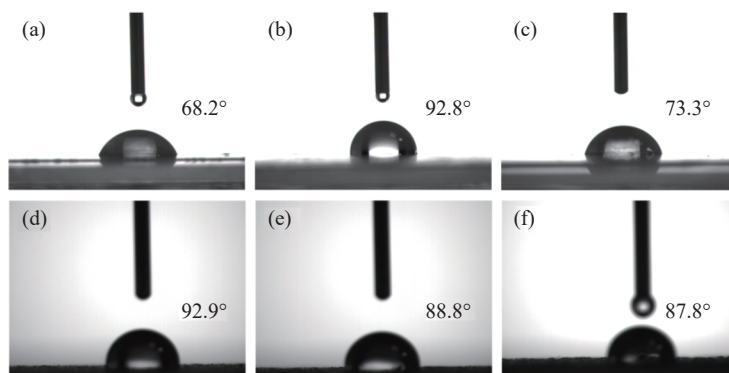
Fig. 5 XRD patterns of samples

量的增加, PHA 的特征衍射峰逐渐增强, 而 PBST 的峰强度则逐渐减弱, 整体特征峰位置没有发生明显移动。

引入木质素后, 三元复合材料的 XRD 谱图保持原有的衍射峰行为, 且衍射峰的位置没有发生明显移动, 仅仅只有衍射峰的强度减弱。这是由于木质素的掺入破坏了结晶的完整性, 这与 DSC 中所得到的结果相一致。

## 2.5 润湿性能

样品的水接触角如图 6 所示。PBST 本身的亲水性较差, 加入 PHA 后, 水接触角变大, 亲水性进一步减弱。木质素本身除了具有亲水的羟基等基团外, 其分子骨架中的苯丙烷则具有较强的疏水性, 共混之后产生了疏水的行为。随着木质素含量增加, 羟基等亲水基团的含量随之增加, 其与薄膜表面的水分子更容易接触, 材料表面的水接触角减小, 亲水性增强。



(a)PBST; (b)PHA; (c)PBST/PHA<sub>20%</sub>; (d)PBST/PHA<sub>20%</sub>/Lig<sub>10%</sub>; (e)PBST/PHA<sub>20%</sub>/Lig<sub>20%</sub>; (f)PBST/PHA<sub>20%</sub>/Lig<sub>30%</sub>

图 6 样品的水接触角

Fig. 6 Water contact angles of samples

## 2.6 熔体流动性能

样品的 MFR 如表 2 所示。随着 PHA 和木质素两种材料的引入, 三元复合材料的 MFR 不断提高, 表明木质素及 PHA 的掺入能够改善 PBST 体系的熔体流动性, 有助于改善材料的加工性能。

表 2 样品的熔融流动速率及水蒸气透过量

Table 2 Melt flow rate and water vapor transmission of samples

Sample	MFR/(g·10 <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	WVT/(g·m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup> )
PBST	8.5	166.2
PHA	293.0	27.1
PBST/PHA <sub>20%</sub>	11.4	46.1
PBST/PHA <sub>20%</sub> /Lig <sub>10%</sub>	14.0	36.9
PBST/PHA <sub>20%</sub> /Lig <sub>20%</sub>	15.6	31.6
PBST/PHA <sub>20%</sub> /Lig <sub>30%</sub>	19.0	12.1
Blank control	/	595.8

## 2.7 水阻隔性能

样品的水阻隔性能如表 2 所示, 纯 PBST 的 WVT 为 166.2 g/(m<sup>2</sup>·d)。由于 PHA 与 PBST 有较好的相容性, 能够形成良好的界面结合, 并且 PHA 单元以疏水性的长链烷基为主, 导致水分子难以渗透, 有效阻隔了水分子在材料内部的扩散, 使得 PBST/PHA 材料的水阻隔性能明显提高。木质素本身具有较强的吸水性, 水分子被吸附在薄膜内, 导致 WVT 降低, 水阻隔性能优异<sup>[22]</sup>。该复合材料薄膜的水蒸气透过量远优于 GB/T 35795—2017 中的地膜水蒸气透过量(小于 400 g/(m<sup>2</sup>·d))的要求, 这进一步表明该复合材料薄膜的水阻隔性能优异。

## 2.8 紫外阻隔性能

薄膜的紫外-可见光光谱如图 7 所示。纯 PBST 薄膜的透明度高, 在 315~400 nm 的紫外区, 光阻隔能力较差。PHA 的引入使得紫外光阻隔能力有一定的增强, 但其阻隔性能仍相对较差。木质素中具有众多的芳环, 其中苯丙烷中的羰基和酚羟基所产生的 *p*- $\pi$  共轭效应能够吸收大量的紫外光, 并且木质素中的发色基团、

氢键以及自由电子对等基团都能吸收和分散紫外光, 使得三元复合材料薄膜的紫外吸收率能够大于 99%, 且薄膜在可见光区 400~760 nm 的透光率也明显下降, 透明度变差。

2.9 微观形貌分析

薄膜表面的 SEM 图如图 8 所示。PBST 薄膜的表面光滑平整。加入 PHA 后, 薄膜表面仍比较光滑。当木质素质量分数为 10% 时, 木质素在基体中有较好的分散性。当木质素质量分数提高至 20%~30% 时, 木质素会出现明显的团聚而使薄膜表面变得粗糙, 从而导致力学性能明显下降。

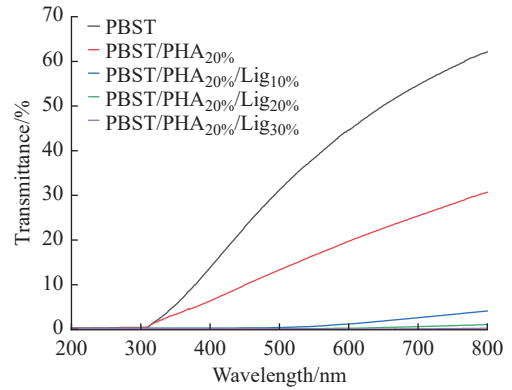
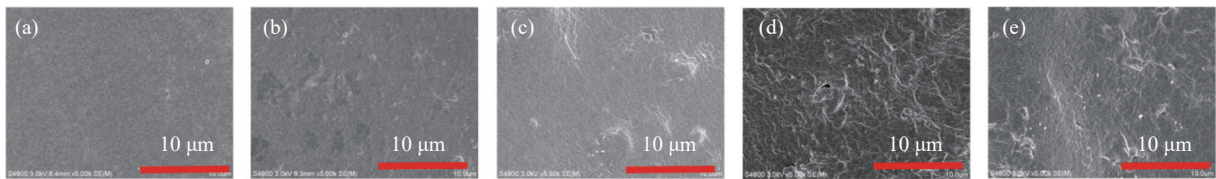


图7 薄膜的紫外-可见光光谱

Fig. 7 UV-Vis spectra of films



(a)PBST; (b)PBST/PHA<sub>20%</sub>; (c)PBST/PHA<sub>20%</sub>/Lig<sub>10%</sub>; (d)PBST/PHA<sub>20%</sub>/Lig<sub>20%</sub>; (e)PBST/PHA<sub>20%</sub>/Lig<sub>30%</sub>

图8 薄膜表面的 SEM 图

Fig. 8 SEM image of the film surface

2.10 土壤降解

表 3 为薄膜在土壤中降解 30、60 d 以及 120 d 后的质量损失率。由表 3 中可以看出, 添加 PHA 后, PBST/PHA 复合材料薄膜的降解速率更快。这可能是由于 PHA 的脂肪族骨架相较于 PBST 中所含有的芳香族骨架更容易降解<sup>[23]</sup>。随着木质素含量的增加, 三元复合材料的降解速率显著增大。土壤中的真菌、细菌等众多微生物能够有效降解木质素<sup>[24]</sup>。

表 3 薄膜在土壤中降解后的质量损失率

Table 3 Mass loss rate of film after degradation in soil

Sample	Mass loss rate/%		
	30 d	60 d	120 d
PBST	0.23	0.68	3.98
PBST/PHA <sub>20%</sub>	0.26	0.78	4.68
PBST/PHA <sub>20%</sub> /Lig <sub>10%</sub>	1.08	2.03	7.92
PBST/PHA <sub>20%</sub> /Lig <sub>20%</sub>	1.21	2.51	8.64
PBST/PHA <sub>20%</sub> /Lig <sub>30%</sub>	1.52	2.66	9.31

薄膜在土壤中降解 30、60 d 以及 120 d 后的力学性能如表 4 所示。木质素的引入使得材料的力学性能大幅度下降, 尤其是断裂伸长率明显降低。

图 9 是不同薄膜进行 30、60 d 和 120 d 土壤降解后的 SEM 图。加入木质素进行土壤降解的薄膜表面会出现裂缝。尤其是经过 120 d 的降解后, 薄膜表面会出现大量的孔洞, 表明木质素的加入有助于提高材料的降解性能。

表 4 复合材料薄膜在土壤中降解后的力学性能

Table 4 Mechanical properties of composite films after soil degradation

Sample	Tensile strength/MPa			Elongation at break/%		
	30 d	60 d	120 d	30 d	60 d	120 d
PBST	26.7	14.6	9.5	1080.9	547.2	121.8
PBST/PHA <sub>20%</sub>	24.2	13.5	8.5	947.2	439.3	88.5
PBST/PHA <sub>20%</sub> /Lig <sub>10%</sub>	11.4	8.8	5.5	826.7	250.6	39.5
PBST/PHA <sub>20%</sub> /Lig <sub>20%</sub>	7.1	6.3	4.0	474.9	114.9	19.6
PBST/PHA <sub>20%</sub> /Lig <sub>30%</sub>	3.7	2.4	1.4	87.2	36.5	10.8

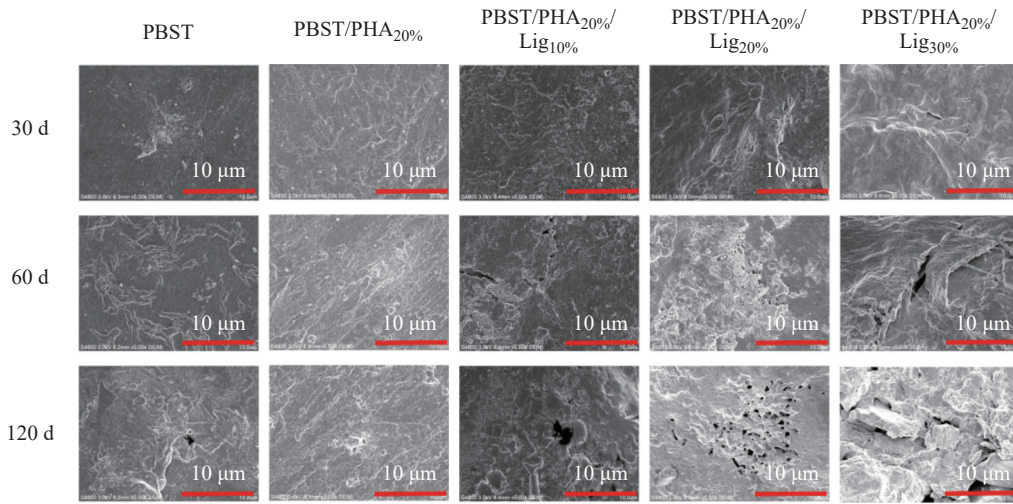


图 9 薄膜在土壤中降解后的 SEM 图

Fig. 9 SEM images of composite films after soil degradation

### 3 结 论

(1) 将 PBST 与 PHA、木质素进行熔融共混, 采用薄膜流延法成功制备了 PBST/PHA/木质素三元复合材料薄膜。各组分结构在共混过程中没有发生变化。在木质素质量分数为 20% 的条件下能保持较好的力学性能, 复合材料薄膜拉伸强度和断裂伸长率仍能达到 9.2 MPa 和 848.0%。

(2) 相较于纯 PBST, PHA 及木质素的添加改善了材料的熔体加工性能以及水阻隔性能。PBST/PHA<sub>20%</sub>/Lig<sub>20%</sub> 复合材料薄膜的熔体流动速率和水蒸气透过量分别达到 15.6 g/10min 以及 31.6 g/(m<sup>2</sup>·d)。复合材料薄膜在 200~400 nm 的紫外区间内能够达到 99% 以上的吸收率, 可以有效延缓材料的紫外老化。

(3) 在添加木质素之后, 土壤中大量存在的真菌及细菌等微生物能够有效降解木质素, 复合材料薄膜的土壤降解速率有明显提高。

#### 参考文献:

- [1] NARANCIC T, CERRONE F, BEAGAN N, O'CONNOR K. Recent advances in bioplastics: Application and biodegradation [J]. *Polymers*, 2020, 12(4): 920.
- [2] LUO S L, LI F X, YU J Y, CAO A M. Synthesis of poly(butylene succinate-co-butylene terephthalate) (PBST) copolyesters with high molecular weights via direct esterification and polycondensation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 115(4): 2203-2211.
- [3] QIN P K, WU L B. A comparative study on the melt crystallization of biodegradable poly(butylene succinate-co-terephthalate) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) copolyesters [J]. *Polymers (Basel)*, 2024, 16(17): 2445.
- [4] MENG D C, SHEN R, YAO H, CHEN J H, WU Q, CHEN G Q. Engineering the diversity of polyesters [J]. *Current Opinion in*

- Biotechnology*, 2014, 29: 24-33.
- [ 5 ] PARK H, HE H T, YAN X, LIU X, SCRUTTON N S, CHEN G Q. PHA is not just a bioplastic! [J]. *Biotechnology Advances*, 2024, 71: 108320.
- [ 6 ] MAI J J, KOCKLER K, PARISI E, CHAN C M, PRATT S, LAYCOCK B. Synthesis and physical properties of polyhydroxyalkanoate (PHA)-based block copolymers: A review [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 263: 130204.
- [ 7 ] YEO J C C, MUIRURI J K, FEI X C, WANG T, ZHANG X K, XIAO Y H, THITSARTARN W, TANOTO H, HE C B, LI Z B. Innovative biomaterials for food packaging: Unlocking the potential of polyhydroxyalkanoate (PHA) biopolymers [J]. *Biomaterials Advances*, 2024, 163: 213929.
- [ 8 ] TAHER M A, WANG X L, FARIDUL HASAN K M, MIAH M R, ZHU J, CHEN J. Lignin modification for enhanced performance of polymer composites [J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2023, 6(12): 5169-5192.
- [ 9 ] EWURUM N, MCDONALD A G. Lignin reinforcement in polybutylene succinate copolymers [J]. *Polymers*, 2025, 17(2): 194.
- [ 10 ] VOSTREJS P, ADAMCOVÁ D, VAVERKOVÁ M D, ENEV V, KALINA M, MACHOVSY M, SOURKOVA M, MAROVA L, KOVALCIK A. Active biodegradable packaging films modified with grape seeds lignin [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(49): 29202-29213.
- [ 11 ] XIONG S J, PANG B, ZHOU S J, LI M K, YANG S, WANG Y Y, SHI Q T, WANG S F, YUAN T Q, SUN R C. Economically competitive biodegradable PBAT/lignin composites: Effect of lignin methylation and compatibilizer [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(13): 5338-5346.
- [ 12 ] HE T, JIANG Y K, CHANG S C, ZHOU X, JI Y, FANG X C, ZHANG Y. Antibacterial and high-performance bioplastics derived from biodegradable PBST and lignin [J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 191: 115930.
- [ 13 ] JEFFRI N I, M RAWI N F M, KASSIM M H M, ABDULLAH C K. Unlocking the potential: Evolving role of technical lignin in diverse applications and overcoming challenges [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 274: 133506.
- [ 14 ] LI C, WANG B, SHANG Z M, YU L S, WEI C, WEI Z Y, SANG L, LI Y. High-barrier poly(butylene succinate-co-terephthalate) blend with poly(lactic acid) as biodegradable food packaging films [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(18): 7250-7261.
- [ 15 ] LI W F, HUANG J H, LIU W F, QIU X Q, LOU H M, ZHENG L. Lignin modified PBAT composites with enhanced strength based on interfacial dynamic bonds [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(27): e52476.
- [ 16 ] LI F X, XU X J, HAO Q H, LI Q B, YU J Y, CAO A M. Effects of comonomer sequential structure on thermal and crystallization behaviors of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene terephthalate)s [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2006, 44(12): 1635-1644.
- [ 17 ] ZHOU X, HE T Z, JIANG Y K, CHANG S C, YU Y, FANG X C, ZHANG Y. A novel network-structured compatibilizer for improving the interfacial behavior of PBS/lignin [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(25): 8592-8602.
- [ 18 ] ZHANG Y, ZHOU S M, FANG X C, ZHOU X, WANG J Y, BAI F D, PENG S Z. Renewable and flexible UV-blocking film from poly(butylene succinate) and lignin [J]. *European Polymer Journal*, 2019, 116: 265-274.
- [ 19 ] 顾晶君, 李婷婷, 张瑜, 陈彦模. 生物可降解共聚物 PBST 和 PBS 的结构与结晶性能 [J]. *合成纤维工业*, 2007, 30(2): 17-19,20.
- [ 19 ] GU J J, LI T T, ZHANG Y, CHEN Y M. Structure and crystallization of biodegradable copolymers of PBST and PBS [J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2007, 30(2): 17-19,20.
- [ 20 ] YU Y C, LI Y, HAN C Y, XIAO L G. Enhancement of the properties of biosourced poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) by the incorporation of natural orotic acid [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 136: 764-773.
- [ 21 ] LI Y, HAN C Y, LI D D, CHENG H D, XIAO L G, WANG B R. Effects of linear diamides derivative nucleating agent on the enhanced crystallization and rheological properties of biosourced and biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2023, 149(3): 1003-1014.
- [ 22 ] ATILA D, KESKIN D, TEZCANER A. Cellulose acetate based 3-dimensional electrospun scaffolds for skin tissue engineering applications [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 133: 251-261.
- [ 23 ] WANG J H, TIAN Y, ZHOU B. Degradation and stabilization of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/polyhydroxyalkanoate biodegradable mulch films under different aging tests [J]. *Journal of Polymers and The Environment*, 2021, 30: 1366-1379.
- [ 24 ] 刘瑞, 张丽, 孙鹏, 徐刚, 曹颖, 胡尚连, 赵博. 微生物法降解木质素的研究进展 [J]. *微生物学通报*, 2023, 50(7): 3232-3244.
- [ 24 ] LIU R, ZHANG L, SUN P, XU G, CAO Y, HU S L, ZHAO B. Microbial degradation of lignin: A review [J]. *Microbiology*, 2023, 50(7): 3232-3244.

(责任编辑: 王吉晶)