

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.02.027

木质素在合成可降解高分子材料中的应用研究进展

刘金凤¹, 杨勇¹, 李永泉¹, 胡嘉伟¹, 徐长安², 胡孝义¹, 丁树岩¹

[1. 中石化(北京)化工研究院有限公司, 北京 100013; 2. 华南农业大学材料与能源学院, 广州 510642]

摘要: 简述了木质素的结构、特性和分类情况,并综述了近年来国内外使用木质素来增强和改善聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯、聚乳酸、聚己内酯和聚丁二酸丁二酯等合成可降解高分子材料性能的研究进展。指出木质素与合成可降解高分子材料复合可以赋予复合材料多种功能特性,如紫外屏蔽、抗菌、阻隔等,并能改善材料的生物降解性能,同时实现降本增效的目标。最后提出当前木质素与合成可降解高分子材料复合材料工业化生产应用存在的问题,并对木质素基金生物降解复合材料的未来研究趋势进行展望。

关键词: 木质素;聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯;聚乳酸;聚己内酯;聚丁二酸丁二酯;复合材料;可降解材料

中图分类号: TQ327.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)02-0175-06

Research progress on application of lignin in synthetic degradable polymer materials

LIU Jinfeng¹, YANG Yong¹, LI Yongquan¹, HU Jiawei¹, XU Changan², HU Xiaoyi¹, DING Shuyan¹

[1. Sinopec (Beijing) Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Beijing 100013, China;

2. College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China]

Abstract : The structure, properties and classification of lignin were briefly described, and the research progress of using lignin to enhance and improve the properties of synthetic degradable polymer materials, such as poly(butylene adipate-co-terephthalate), poly(lactic acid), polycaprolactone and poly(butylene succinate), etc. in recent years was reviewed. It was pointed out that the combination of lignin with synthetic degradable polymer materials could endow the composites with various functional characteristics, such as UV shielding, antibacterial, barrier, etc., and improve the biodegradability performance of the composites, achieve the goal of cost reduction and efficiency increase. Finally, the problems existing in the industrial production and application of lignin and synthetic biodegradable polymer composites were put forward, and the future research trend of lignin-based biodegradable composites was prospected.

Keywords : lignin ; poly(butylene adipate-co-terephthalate) ; poly(lactic acid) ; polycaprolactone ; poly(butylene succinate) ; composite ; degradable material

在国家“双碳”目标和“白色”塑料污染治理政策的推动下,天然可再生材料和合成可降解材料得到了广泛关注和研究,特别是来源于植物界的生物质资源^[1]。天然生物质材料被废弃后能被自然界中的微生物分解成二氧化碳和水,再被植物吸收利用,参与碳循环,具有“零碳”属性。开发利用天然生物质资源不仅符合绿色发展战略需求,还助力“双碳”目标的实现^[2]。此外,在“限塑”和“禁塑”背景下,涌现了一批合成可降解高分子材料,但其性能与不可降解高分子材料聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)等还存在一定差距,其价格也远高于后者,限制了可降解高分子材料的大规模推广^[3-4]。由于木质素来源广、成本低、天然可再生和易于修饰

等特点,近些年研究人员将其作为填料来改善合成可降解高分子材料的性能,以实现降本增效的目标。

1 木质素的结构及特性

木质素是一种具有三维空间结构的芳香族高分子化合物,主要由3种不同的苯基丙烷基组成,即紫丁香基(S-木质素)、愈创木基(G-木质素)和对羟苯基(H-木质素),其结构如图1所示^[5]。不同原料(软木、硬木和禾本)所制得的木质素所含3种组成单元的数量并不相同,硬木木质素中紫丁香基单元含量最高,针叶木质素中仅含有愈创木基,而由禾本原料制备的木质素包含3种单元,但尚不能确定含量最高的单元^[6]。

通信作者: 刘金凤,工程师/博士,主要从事纤维素基材料研究、生物可降解材料性能评价及研究

收稿日期: 2023-12-01

引用格式: 刘金凤,杨勇,李永泉,等. 木质素在合成可降解高分子材料中的应用研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(2): 175-180.

LIU Jinfeng, YANG Yong, LI Yongquan, et al. Research progress on application of lignin in synthetic degradable polymer materials[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(2): 175-180.

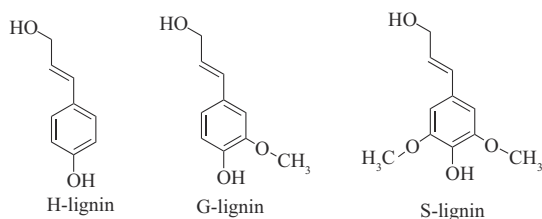


图1 木质素结构单元示意图

Fig. 1 Schematic diagram of lignin structural units

目前所制备的木质素中均含有大量的苯环和酚羟基基团,这些基团的存在赋予了木质素优异的抗氧化和抗紫外特性。同时酚羟基的存在使其易于改性,常用的改性方法有烷基化、乙酰化、硅烷化、环氧化、氨化等^[7-9]。木质素结构中芳

香族骨架的存在赋予其热稳定性,使其能够进行热加工。此外,作为纤维素乙醇和制浆造纸工业的副产物,木质素的理化特性在很大程度上取决于其提取过程,根据工业领域及科学研究涉及的提取过程,木质素可以分为6种:①通过硫酸盐制浆方法从天然木质素中获得是硫酸盐木质素(KL);②由亚硫酸盐制浆获得的木质素副产物为木质素磺酸盐(LS);③经烧碱或烧碱-蒽醌制浆工艺得到的是碱木质素(SL);④使用有机溶剂体系制浆分离得到的是有机溶剂木质素(OSL);⑤在生物乙醇发酵过程中获得的是酶解木质素(EHL);⑥通过离子液体分离得到的木质素是离子液体木质素(IL),其具有分子量低和纯度高的特点。常见的工业木质素理化性质见表1^[10]。

表1 不同种类木质素的性质

Tab. 1 Properties of different kinds of lignin

Lignin kinds	Ash content/%	carbohydrate content/%	S element content/%	M_w ¹⁾ (Da)	PDI ²⁾	T_g ³⁾ /°C	Water solubility
KL	0.5~1.3	1.0~2.3	1.25~1.68	1 500~5 000	2.01~3.5	124~174	Soluble in alkaline solution
SL	0.7~2.3	1.5~3.0	2.34~2.86	1 300~5 300	1.12~2.01	130~155	Soluble in alkaline solution
EHL	1.0~3.0	10.0~22.4	—	1 300~10 000	4.0~11.0	93~139	Insoluble
OSL	0.21~1.7	1.16~3.3	—	500~5 000	1.5~2.56	91~97	Insoluble
LS	4.0~9.3	—	5.85	1 000~5 000	4.2~7.0	327~138	Easily soluble

Note: 1) M_w is weight-average molecular weight; 2) PDI is polymer dispersity index; 3) T_g is glass transition temperature.

2 木质素填充合成可降解高分子材料的研究进展

木质素作为世界上第二大丰富的天然生物质资源,主要是纤维素乙醇和制浆造纸工业的副产物,常被用作燃料提供热能或发电,少量木质素被用作油墨清漆、漆和弹性体基体等的填料^[11-12]。近年来,在绿色可持续发展战略及“限塑”政策的推动下,人们越来越关注木质素作为复合高分子材料组成的巨大潜力,并对木质素填充的聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)、聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)、聚丁二酸丁二酯(PBS)、聚羟基烷酸酯类等复合材料的性能进行了深入研究^[13]。

2.1 PBAT/木质素复合材料

PBAT是由己二酸、对苯二甲酸和丁二醇共聚而得,兼具脂肪族的柔性和芳香族的刚性,具有可完全生物降解、热稳定性和生物相容性好等优点,是可替代传统高分子的最有潜力的环境友好型材料之一,是一种当前商业化程度较高的生物降解材料^[14-15]。但因其成本较高,阻隔性能有限,在大规模推广方面受到一定阻碍。为降低PBAT产品的成本和改善其性能,提高市场占有率,将木质素与PBAT进行共混来制备复合材料是一种可实现降本增效的有效途径,具有重要的现实意义^[16-17]。

Xiong等^[18]通过溶剂选择性溶解木质素,获得了分子量低、结构均匀且羟基丰富的乙酸乙酯溶解木质素(EL),能够与PBAT完全混溶,熔融共混制备的复合材料性能优异,当EL质量分数为50%时,制备的复合膜仍具有较高的拉伸强度(24.7 MPa)和断裂伸长率(494.7%)。该复合膜与纯PBAT膜相比,成本降低约22.9%。此外,该作者团队采用双螺杆

挤出法,以甲基化修饰的木质素和马来酸酐接枝PBAT为增容剂,制备了不同木质素含量的PBAT/木质素复合材料。木质素的加入会在一定程度上降低复合材料的拉伸性能,会导致断裂伸长率显著下降。马来酸酐接枝PBAT增容剂的加入,减小了木质素的引入对拉伸强度的影响,当木质素质量分数为60%时,PBAT/木质素复合材料的拉伸强度仍达到16.7 MPa,但断裂伸长率仅为49.3%,热性能变化不大。通过成本核算,发现该含60%木质素的PBAT/木质素复合膜比纯PBAT膜的生产成本降低了36%,具有显著的经济竞争力,有望用于制备垃圾袋、包装袋、土壤修复膜等^[19]。

Wang等^[20]在微波辅助无溶剂条件下,使用不同链长的酯化试剂对木质素进行绿色酯化改性,并将改性的木质素与PBAT共混,以马来酸酐为改性剂,通过双螺杆挤出机-热压成型法制备薄膜。与未改性的木质素和PBAT复合薄膜相比,由于改性后的酯化木质素的软段与PBAT基体具有良好的相容性,即使在高添加量下(质量分数40%~50%),复合材料仍具有理想的拉伸强度(>13 MPa)和断裂伸长率(>600%),同时还具有优异的紫外线屏蔽性能,在食品及药品包装方面具有潜在应用价值。

Xing等^[21]使用生物基10-十一烯酸和油酸在无溶剂和无催化剂的工艺下修饰碱木质素,并将得到的改性木质素和纯木质素分别与PBAT熔融共混,热压制备紫外线屏蔽膜。与纯木质素相比,改性的木质素颗粒在PBAT基体中具有更好的分散性,且由改性木质素制备的PBAT复合薄膜也具有优异的拉伸性能,在改性木质素质量分数高达20%的情况下,复合薄膜拉伸强度大于25 MPa,断裂伸长率高于600%,同

时也具有良好的热稳定性。此外所制备的膜具有优良的紫外线屏蔽性能,在整个紫外线辐射范围(280~400 nm)内具有充分的保护作用,可以应用于有紫外屏蔽需求的食品包装袋或农业材料方面。

此外,Shorey等^[22]使用棕榈酰氯对木质素进行酯化改性,并将其加入PBAT溶液中,作为纸张用涂料的功能填料。研究了不同浓度的酯化木质素对涂料流变学、力学、形态和阻隔性能的影响。结果表明,酯化木质素组分在PBAT中具有良好的分散性,涂覆后,提高了纸基底材料的湿拉伸性能,并增强了纸基底材料对水、油和氧的阻隔性能。所研究的可降解涂料对于食品接触材料(如包装纸和纸板)具有潜在应用价值,可以作为聚烯烃基涂料的可持续和环保替代品。还有研究通过对木质素进行硅烷化改性、双螺杆挤出熔融共混原位界面改性等方法来解决木质素与PBAT基体的相容性问题,并制备了性能优异的复合材料^[23-24]。

2.2 PLA/木质素复合材料

PLA是以生物质原料发酵制备的乳酸经聚合得到的生物基可降解高分子材料,具有易加工成型、强度高等特点,在生物医疗、纤维纺丝、食品包装等领域得到了广泛应用^[25-26]。但是,PLA存在脆性大、耐热性差等缺陷,限制了其应用范围^[27]。鉴于木质素的热稳定性和抗氧化性,Makri等^[28]以未改性的碱木质素微米颗粒(L)和纳米颗粒(NL)为绿色填料,依次经过溶剂浇铸制备复合母粒、熔融共混制备PLA/L或PLA/NL混合物,再经过热压得到复合薄膜。通过分析发现,二者的加入都会使PLA基体的分子量下降,但L对PLA基体分子量的影响比NL对PLA基体分子量的影响大。二者的引入对复合材料的玻璃化转变温度影响不大,但是,相应的热容减小。填料的引入对复合材料的成核起促进作用,特别是NL的引入,其对复合材料的影响更显著,导致复合材料的晶体结构更致密。傅里叶变换红外光谱(FTIR)和X射线衍射(XRD)结果表明木质素与PLA基体之间存在不可忽略的相互作用,使得复合材料的拉伸强度与纯PLA相比显著增加。此外,在相同填料含量下,PLA/NL复合材料的拉伸强度始终高于PLA/L复合材料的拉伸强度。同时复合材料还显示出优异的抗氧化能力和紫外屏蔽性能,具有在食品包装和其他方面应用的附加价值。

Mearaj等^[29]将乙酰化碱木质素(ASL)和未乙酰化碱木质素(SL)与PLA挤压制成复合材料,研究了木质素用量及木质素乙酰化和未乙酰化对复合材料的性能的影响。发现木质素乙酰化后,与PLA基体具有良好的相容性,PLA/ASL复合材料的力学性能均高于PLA/SL复合材料。当ASL质量分数为5%时,PLA/ASL复合材料力学性能最好,断裂伸长率为10%,拉伸强度为57 MPa。ASL的加入提高了复合材料的疏水性能,但SL的加入赋予了PLA更优的抗紫外性能和抗氧化性能。当SL质量分数为20%时,PLA/SL紫外线透过率小于10%,PLA/SL复合材料的自由基清除活性为80%。此外,所制备的复合材料均能促进细胞增殖,细胞相容性和

血液相容性良好,以上均表明PLA/木质素复合材料具有潜在的生物医学应用的理想属性。

Kai等^[30]采用开环聚合法制备了不同烷基化木质素含量(质量分数10%~50%)的PLA-木质素共聚物,并将得到的PLA-木质素共聚物与聚(L-丙交酯)(PLLA)共混,通过静电纺丝法制备了纳米纤维复合材料。得到的纳米纤维复合材料均匀无珠,纤维直径为350~500 nm,表明PLA-木质素共聚物在纳米尺度上具有混溶性。但PLA-木质素共聚物的掺入并没有提高纳米纤维复合材料的力学性能。抗氧化试验表明,PLA-木质素共聚物和纳米纤维复合材料具有良好的自由基清除能力。此外,通过3种不同类型的细胞(PC12、人真皮层成纤维细胞和人间充质干细胞)在纳米纤维复合材料上的培养情况,发现纳米纤维复合材料具有优异的生物相容性。与纯PLLA纳米纤维相比,含木质素的纳米纤维具有更高的细胞增殖能力,在生物医学领域具有很大的应用潜力。

Hong等^[31]通过简单酯化反应将原始木质素转化具有末端羧基修饰的木质素,随后通过典型的熔融混合工艺,分别将原始木质素和羧基修饰的木质素成功地掺入PLA基体中,并进行3D打印。由于羧基修饰的木质素填料与PLA基体的界面黏附性能优于原始木质素与PLA基体的界面黏附性能,羧基修饰的PLA/木质素复合材料的拉伸性能比原始PLA/木质素复合材料更好。将复合材料进行3D打印,发现PLA/原始木质素复合材料长丝很难具有均匀的直径,但所有羧基修饰的PLA/木质素复合材料长丝都具有可接受的直径公差(1.41 mm±0.072 mm)。随着羧基修饰的木质素含量的增加,3D打印物体上的细丝表面变得明显粗糙,颜色变深,这是由于羧基修饰的PLA/木质素复合材料的相对较低的熔融强度和木质素的深棕色造成的。基于以上结果羧基修饰的PLA/木质素复合材料可以在不改变其热性能和力学性能的情况下降低3D打印PLA长丝的成本。Zaidi等^[32]利用台式长丝挤出机,采用有机溶剂木质素填料作为长丝层的增强剂,以增强层间附着力。发现有机溶剂木质素填料具有改善熔融沉积建模3D打印用PLA长丝性能的潜力,且在长丝中使用3%~5%的有机溶剂木质素即可改善3D打印中长丝的拉伸弹性模量和层间附着力。此外还有的研究将改性后的木质素与PLA复合以提高复合材料的强度和功能性,用于食品包装等领域^[33-34]。

2.3 PCL/木质素复合材料

PCL是经开环聚合制备的一种脂肪族聚酯,具有较大的延展性、生物相容性和生物降解性^[35]。它具有易得、价格相对较低和易于改性的特点,已获得美国FDA批准并被广泛应用于医学领域,如人体长期植入物缝合线、骨科用植体、组织工程等^[36-38]。然而,PCL的降解周期长、强度低等缺点限制了其应用。近年来,研究人员利用天然填料木质素来增强PCL基复合材料的强度并赋予其功能性。

Bang等^[36]采用乙醇溶剂分离工艺制备了乙醇-蒸馏木质素,并对其进行PCL接枝改性,合成了PCL-g-木质素聚合

物。将所得聚合物与PCL溶液共混,经纺丝工艺制备了复合纳米纤维。PCL-g-木质素的添加显著改善了PCL纳米纤维的物理和化学性能,特别是拉伸强度比纯PCL提高了约280%。此外,PCL-g-木质素中的木质素部分能够赋予PCL纳米纤维紫外线屏蔽特性,可以有效抑制现有PCL纳米纤维中光解现象。因此,PCL-g-木质素不仅可以作为现有可生物降解纳米纤维的增强剂,还可以作为抗紫外线的功能性添加剂得到广泛应用。

Park等^[39]以 ϵ -己内酯(CL)为反应溶剂,成功地将CL聚合在硫酸盐木质素大单体的羟基位点上,得到了热塑性木质素-PCL接枝共聚物。详细研究了反应条件对接枝分子量和接枝度的影响并进行调控,与原始木质素相比,合成木质素-PCL共聚物增强了相容性和热稳定性,并且在高温下具有与热塑性塑料相似的流变行为。特别是,木质素-PCL共聚物可以通过本体聚合进行熔融加工,这为目前被广泛研究的聚合物和商业上重要的聚合物的发展提供了新的思路。

Pucciariello等^[40-41]利用球磨法将蒸汽爆破工艺制备的木质素(SE木质素)和磺化木质素(LS木质素)分别与PCL共混制备复合材料。拉伸性能试验表明,在某些特定的组成下,同时含有SE木质素和LS木质素的共混物具有良好的力学性能。特别是,通过改变共混组份的比例,可以获得具有力学性能可调的材料,可满足不同的应用场景。紫外辐照试验表明,木质素的引入也提高了PCL复合材料的抗紫外线性能。

Liang等^[42]还通过静电纺丝法将PCL接枝的木质素与PCL复合制备了具有抗氧化活性、低细胞毒性和抗炎作用的纳米纤维膜,并将其用于治疗骨关节炎。此外,Mizan等^[43]将改性木质素(如磺化硫酸盐木质素)与PCL溶液混合,并通过静电纺丝法制备电纺丝膜,得到的纺丝膜具有超亲水和水下超疏油的特性,能够有效分离油水混合物或水包油乳液,分离效率达97%~99%。Xie等^[44]对硫酸盐木质素进行接枝改性,得到木质素-g-PCL共聚物,通过对共聚物的力学性能、紫外线阻隔性和酶促生物降解性进行研究,发现具有较高分子量的木质素和脂肪烷基有利于共聚,这会导致木质素-g-PCL具有较长的PCL臂。此外,木质素的掺入提高了共聚物的热稳定性、疏水性和抗紫外线能力,同时降低了共聚物的脂肪酶水解能力。将共聚物涂覆到滤纸表面,其可以成功地分离氯仿、石油醚和己烷-水混合物,效率高达99.2%。这为木质素基共聚物和木质素增值的多功能性应用提供了新的见解。研究人员还利用木质素纳米颗粒与PCL制备了抗菌材料、多孔支架等,为该复合材料在医学领域应用提供了更多可能^[45-46]。

2.4 PBS/木质素复合材料

PBS是为数不多的可以由全生物基原料生产的一种具有生物降解性能的材料,具有良好的力学性能和高加工性能,其熔点为110℃~115℃,与低密度聚乙烯的熔点相似^[47]。无取向PBS的拉伸强度与聚丙烯的拉伸强度(32.7 MPa左

右)相当^[48]。PBS的原料来源丰富,生产工艺简单,适用范围较广,为赋予PBS材料功能特性,进一步扩大其应用领域,研究者将木质素引入PBS基体中,并通过添加增容剂、接枝改性等方法制备了一系列功能性的复合材料^[49-50]。Moe等^[51]将木质素纳米颗粒(LNPs)作为抗菌剂加入PBS基体中制备复合薄膜,通过体外抗真菌活性试验,发现在LNPs质量分数为0.5%时,复合薄膜对黑曲霉和青霉的体外生长抑制率分别为51.89%和55.94%,当将1%的LNPs加入含有5%肉桂醛的PBS复合材料中,薄膜对青霉的抑菌活性明显强于黑曲霉,并且复合薄膜的阻隔性能和水接触角也有所提高,但拉伸强度、玻璃化转变温度和熔融温度没有受到影响。从以上可以看出,木质素纳米颗粒在作为天然抗菌剂来提高可降解包装膜的抗菌性能方面具有巨大优势。

Basbasan等^[52]将软木硫酸盐木质素纳米颗粒(SLNPs)加入到PBS中,通过螺杆挤出及吹膜工艺制备了复合膜,详细研究了1% SLNPs对PBS复合膜理化性能的影响。复合膜的熔融温度和结晶度没有明显变化,但拉伸强度显著提高,达到35.6 MPa,氧气和水蒸气渗透性降低,阻隔性能增强。通过FTIR和场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)分析,纳米颗粒与PBS基体之间具有良好的相互作用,导致复合膜具有良好的均匀性。通过抗菌试验发现,复合膜对芒果炭疽病菌和可可枯病菌的抑菌效果最好。以上结果表明,SLNPs可能是合成物质的一个有吸引力的替代品,可以在不影响合成材料的生物降解性的情况下增强聚合物性能,并为活性包装应用提供抗菌功能。

Hararak等^[53]通过连续绿色可扩展的抗溶剂沉淀法制备了软木木质素纳米颗粒,将其与PBS复合并通过传统吹膜挤出法制备了具有较高拉伸弹性模量和水蒸气透过率及良好紫外线屏蔽性能的复合薄膜,该薄膜还具有较高的光氧化稳定性,在户外应用方面具有较大潜力。作为替代石化基塑料的合适候选者,PBS在许多需要高阻燃性的行业中也显示出巨大的潜力。因此,研究者还将改性木质素用作生物基阻燃剂来提高PBS的阻燃性能,以扩大其在建筑装饰、电气和电子、运输行业等领域的应用^[54-56]。

2.5 木质素与其他合成可降解高分子材料复合研究情况

基于木质素诸多优点,其还被用于聚羟基烷酸酯类聚合物中,来提高复合材料的物理力学性能。Vostrejs等^[57]将葡萄籽木质素和高结晶聚羟基丁酸酯(PHB)及无定形聚羟基脂肪酸(PHA)共混制备了复合薄膜。木质素的加入提高了PHB/PHA共混物的刚性,但断裂伸长率下降。木质素的芳香特性和增强能力是共混物刚性增加的主要原因。然而,这种效果受到木质素与PHB/PHA共混物之间界面黏附因素的限制。值得注意的是,葡萄籽木质素提高了PHB/PHA膜的阻气性、抗氧化性和生物降解性,在可控堆肥环境下进行的90 d生物降解性试验表明,当非晶态PHA质量分数为50%时,复合膜的生物降解率达到68.8%,且其降解产物无植物毒性,不会对环境产生危害,这对全生物降解功能包装的制

备提供了有力支持。Lugoloobi等^[58]通过油包水Pickering乳化方法,将木质素纳米颗粒均匀分散在PHB基体中,制备的复合膜拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高了13.2%和43.9%。此外,研究人员还利用改性木质素制备了PHB-木质素共聚物,不仅提高了PHB纳米纤维的力学性能,还赋予了纳米纤维抗氧化活性,在医学领域表现出巨大的应用潜力^[59]。除此之外,木质素也被用于聚乙烯醇和其他可降解聚合物中,木质素的加入不仅提高了复合材料的力学性能,还提高了材料的抗菌性、抗紫外性能和抗氧化性能^[60-62]。

3 结语

近些年,随着全世界对环境污染治理和绿色可持续发展的重视,促进了生物质材料和合成可降解聚合物的快速发展。木质素作为储量仅次于纤维素的第二大生物质材料,具有诸多特殊的性能(紫外屏蔽性能、抗菌性能、阻燃性能、生物降解性能等),在作为合成可降解高分子聚合物基体的填料和功能型添加剂方面具有很大的优势。在“双碳”目标要求下,天然生物质材料具有零碳属性,具有重要的开发应用价值,使用生物质材料来替代或部分替代合成可降解高分子材料,是未来可降解材料行业的重要发展途径之一。而相关研究均表明将木质素应用于合成可降解高分子材料中,不仅能够提高材料的物理力学性能,降低其成本,还能赋予复合材料抗菌、抗氧化活性、抗紫外、阻燃、阻隔等性能,对于扩大合成可降解聚合物在农用地膜、一次性购物袋和餐具、食品包装、建筑装饰材料等领域的应用具有重要的推动作用。然而,在实际生产应用过程中需要解决好木质素和基体聚合物的相容性问题,开发可行的绿色加工工艺,实现木质素在可降解高分子材料中的应用,也使可降解材料在更多领域实现对不可降解塑料制品的替代。

参考文献

- [1] MOHANTY A K, et al. *Science*, 2018, 362(6 414):536-542.
- [2] Hillmyer M A. *Science*, 2017, 358(6 365):868-870.
- [3] 晏永祥,等. *工程塑料应用*, 2021, 49(5):158-161.
YAN Yongxiang, et al. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49 (5):158-161.
- [4] 余佳明,等. *工程塑料应用*, 2023, 51(8):172-177.
YU Jiaming, et al. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(8): 172-177.
- [5] DOHERTY W O S, et al. *Industrial Crops and Products*, 2011, 33 (2):259-276.
- [6] 王汉敏. 速生桉木/杨木木质素结构解及其与PBAT复合材料制备研究[D]. 北京:北京林业大学, 2021.
WANG Hanmin. Structural elucidation of lignin from fast-growing eucalyptus/poplar and the fabrication of lignin/PBAT composites [D]. Beijing:Beijing Forestry University, 2021.
- [7] BALK M, et al. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24(14). DOI:10.3390/ijms241411668.
- [8] KOMISARZ K, et al. *Materials*, 2023, 16(1). DOI: 10.3390/ma16010016.
- [9] ATIFI S, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(29). DOI:10.1002/app.45103.
- [10] 杨森. 木质素/PBAT复合材料的制备及性能研究[D]. 北京:北京林业大学, 2018.
YANG Sen. Study on the preparation and properties of lignin/PBAT composite[D]. Beijing:Beijing Forestry University, 2018.
- [11] RAGASKAS A J, et al. *Science*, 2014, 344(6 185). DOI:10.1126/science.1246843.
- [12] CAO Y, et al. *Bioresource Technology*, 2019, 291. DOI:10.1016/j.biortech.2019.121878.
- [13] 董佳琪,等. *上海包装*, 2019(8):10-14.
DONG Jiaqi, et al. *Shanghai Packaging*, 2019(8):10-14.
- [14] 刘佳祺. *炼油与化工*, 2023, 34(5):13-17.
LIU Jiaqi. *Refining and chemical industry*, 2023, 34(5):13-17.
- [15] 任倩茹,等. *合成纤维工业*, 2023, 46(4):57-62.
REN Qianru, et al. *China Synthetic Fiber Industry*, 2023, 46(4): 57-62.
- [16] XIAO L Q, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(40):14 773-14 781.
- [17] KUMAR R, et al. *Science of the Total Environment*, 2023, 882. DOI:10.1016/j.scitotenv.2023.163446.
- [18] XIONG S J, et al. *Green Chemistry*, 2023, 25(8):3 175-3 186.
- [19] XIONG S J, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(13):5 338-5 346.
- [20] WANG H M, et al. *Green Chemistry*, 2020, 22(24):8 623-8 632.
- [21] XING Q, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(11):10 342-10 351.
- [22] SHOREY R, et al. *Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 209:472-484.
- [23] BOTTA L, et al. *Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 217:161-170.
- [24] LIU Y F, et al. *Composites Part B-Engineering*, 2021, 220. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.108980.
- [25] 黄飞鸿,等. *工程塑料应用*, 2022, 50(11):151-156.
HUANG Feihong, et al. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(11):151-156.
- [26] 张博宇,等. *广东化工*, 2022, 49(17):96-97.
ZHANG Boyu, et al. *Guangdong Chemical Industry*, 2022, 49 (17):96-97.
- [27] TAIB N A A B, et al. *Polymer Bulletin*, 2023, 80:1 179-1 273.
- [28] MAKRI S P, et al. *Polymers*, 2022, 14(23). DOI: 10.3390/polym14235274.
- [29] MEARAJ S, et al. *ACS Applied Bio Materials*, 2023, 6(9):3 648-3 660.
- [30] KAI D, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4 (10):5 268-5 276.
- [31] HONG S H, et al. *Polymers*, 2021, 13(4). DOI: 10.3390/polym13040667.
- [32] ZAIDI S A S, et al. *Materials*, 2023, 16(5). DOI: 10.3390/

- ma16051793.
- [33] SHAO L Y, et al. *Molecules*, 2022, 27(18). DOI: 10.3390/molecules27185953.
- [34] YAN Y, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 203:49–57.
- [35] 胡雪岩,等. *工程塑料应用*, 2015, 43(11):108–111.
HU Xueyan, et al. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(11): 108–111.
- [36] BANG J, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 240. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.124330.
- [37] CIPITRIA A, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(26): 9 419–9 453.
- [38] JANMOHAMMADI M, et al. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2019, 68(9):527–539.
- [39] PARK I K, et al. *Scientific Reports*, 2019, 9. DOI:10.1038/s41598-019-43296-2.
- [40] PUCCIARIELLO R, et al. *Journal of Polymers and The Environment*, 2010, 18(3):326–334.
- [41] PUCCIARIELLO R, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(1):309–313.
- [42] LIANG R M, et al. *Biomaterials*, 2020, 230. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2019.119601.
- [43] MIZAN M M H, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(35):41 961–41 976.
- [44] XIE D, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10 (50):16 882–16 895.
- [45] LI Y Z, et al. *Langmuir*, 2023, 39(20):6 947–6 956.
- [46] WANG J, et al. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2018, 169: 356–365.
- [47] DUMAZERT L, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(1):69–83.
- [48] XU J, et al. *Biotechnology Journal*, 2010, 5(11):1 149–1 163.
- [49] XIE J, et al. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24 (7). DOI:10.3390/ijms24076418.
- [50] ZHOU X, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(25):8 592–8 602.
- [51] MOE N C, et al. *Food Packaging and Shelf Life*, 2023, 39. DOI: 10.1016/j.fpsl.2023.101127.
- [52] BASBASAN A, et al. *Polymers*, 2023, 15(4). DOI: 10.3390/polym15040989.
- [53] HARARAK B, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 229:575–588.
- [54] XIAO F, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 183. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109466.
- [55] CHEN S, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29 (12):3 142–3 150.
- [56] LIU L, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4 (9):4 732–4 742.
- [57] VOSTREJS P, et al. *RSC Advances*, 2020, 10(49):29 202–29 213.
- [58] LUGOLOOBI I, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 165:3 078–3 087.
- [59] KAI D, et al. *ACS Applied Bio Materials*, 2019, 2(1):127–134.
- [60] DOMENEK S, et al. *Journal of Polymers and the Environment*, 2013, 21(3):692–701.
- [61] DUDEJA I, et al. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2023, 17(4):3 774–3 788.
- [62] ZHANG J, et al. *Polymers*, 2022, 14(19). DOI: 10.3390/polym14194196.