http://pmse.scu.edu.cn

低共熔溶剂法提取棉秆木质素及其对聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯性能的影响

李鸿环[1]，丁建萍[1,2]，徐卉桐[1]，叶勒扎提•阿依提别克[1]，李 燕[1]，买买提江•依米提[1]

（1.省部共建碳基能源资源化学与利用国家重点实验室 石油天然气精细化工教育部和自治区重点实验室 新疆大学 化工学院，新疆 乌鲁木齐 830046；2. 新疆蓝山屯河科技股份有限公司，新疆 乌鲁木齐831100）

摘要：为减缓废弃棉秆造成的环境压力，提高棉秆副产物的综合利用率，文中采用低共熔溶剂法分离棉秆中的木质素，研究了各因素对其分离效果的影响，并分析了棉杆木质素的各项性能及其对聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯（PBAT）力学性能及抗氧化性能的影响。结果表明，在反应温度120 ℃、反应时间12 h、低共熔溶剂（DES）与正丁醇的比例为2:1的条件下，棉秆木质素的提取率可达到89.01%。通过红外光谱、扫描电镜和热重分析等方法对木质素进行表征，结果显示，提取的木质素纯度高、结构完整、热稳定性好。为了解决PBAT成本高、拉伸强度差的问题，采用无催化体系内熔融共混挤出的方法制备了PBAT-g-HI(HEMA-IPDI)（简称PBAT-g-HI），将得到的接枝物纯化后与PBAT及棉秆木质素熔融挤出、吹膜得到PBAT/棉秆木质素复合膜。结果表明，当PBAT-g-HI填加量为8%，棉秆木质素含量为10%时，拉伸强度提高了56.04%，断裂伸长率提高了9.20%。PBAT/棉秆木质素复合膜的结晶度从26.59%提高到29.32%，说明低共熔溶剂法提取的木质素可以改善PBAT的力学性能。

关键词：聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯；棉秆木质素；低共熔溶剂；PBAT-g-HI

中图分类号：O636.2 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）08-0096-09

中国是世界第二大棉花生产国，同时也是最大的棉花消费国，在棉花生产过程中会产生大量的废弃棉秆，而不恰当的农余废弃物处理会造成一定的环境压力[1]。根据新疆举行的2023年国民经济运行情况新闻发布会，2023年度新疆棉花总产量为511.20万吨，按皮棉草谷比为5计算，新疆可收集的废弃棉秆产量为2556万吨，因此，废弃棉秆是一类“取之不尽、用之不竭”的非粮木质纤维生物质资源。棉秆主要由纤维素、半纤维素和木质素等聚合物构成。木质素是一种重要的天然高分子化合物，是以苯丙烷单体为骨架的芳香族聚合物，含有羟基、羧基、甲氧基等活性基团，其中，酚羟基和醇羟基具有反应活性和抗氧化性[2]，刚性苯环结构赋予其良好的力学强度[3]，可替代化石资源，应用于树脂材料、塑料助剂等领域[4]。同时作为地球上仅次于纤维素的第二丰富的自然资源，具有刚性强、可再生、资源丰富、光稳定性好、抗紫外、可生物降解等优势，并且木质素可作为天然抗氧化剂与增强剂使用[5,6]。

目前，提取木质素的方法主要有离子液体法、超声辅助离子液体法、乙二醇法、超声波法及低共熔溶剂法，其中，低共熔溶剂（DES）提取棉秆中的木质纤维生物质各组分作为一种新途径，具有低成本、低毒、绿色可降解、环保、可回收的优点，而DES也是一种潜在的替代绿色溶剂，由于DES具有与离子液体相似的特殊溶剂性质，其在生物质加工中具有巨大的潜力[7]。DES是由高熔点盐即氢键受体（HBA）和分子氢键供体（HBD）通过氢键作用、范德华力或静电作用按比例结合形成的共熔液体。氢键受体主要

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0147
收稿日期：2024-07-20
基金项目：新疆维吾尔自治区重点研发项目 (2023B01003)
通讯联系人：买买提江•依米提，主要从事高分子材料老化、防老化及阻燃研究，E-mail: mmtj10@sina.com

有季铵盐、季鏻盐等,氢键供体主要有酸、醇、胺等[8]。DES中的离子浓度低于离子液体,只需要将氢键供体与氢键受体按一定的摩尔比混合搅拌为透明液体即可制得,与离子液体相比,DES的成本更低,且易于制备,毒性小,所使用的组分生物降解性与生物相容性更优。

聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)是目前市面上消耗量最大的生物可降解塑料,其具有聚己二酸丁二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯的特性,且具有较好的柔韧性和延展性。但与传统塑料相比,由于苯环和酯键的存在,PBAT分子链间距离较大,结晶度较低,所制备的生物可降解塑料存在力学强度差等缺陷[9~11],而且价格昂贵,限制了其在市场的发展及应用[12]。Liu等[13]将硬脂酸锌与环氧大豆油作为界面改性剂,与PBAT和木质素共同挤出,吹塑成膜,研究发现,当木质素质量分数为5%时,PBAT/木质素生物复合材料的拉伸强度为36.7 MPa,断裂伸长率为725%,高于纯PBAT(34.9 MPa和718%)。当木质素质量分数达到10%时,$P_{90}L_{10}Z_{0.5}E_{0.3}A_{0.2}$的拉伸强度与不含界面改性剂的$P_{90}L_{10}$相比提高了82%。He等[14]通过将VTMS接枝到木质素上,改善了木质素在PBAT中的分散性;并将改性木质素与PBAT反应挤出制备了PBAT/VL复合膜,研究发现,复合膜的拉伸强度随着VL含量的增加而增加,PBAT/VL-10%与PBAT相比,拉伸强度从18.6 MPa提高到31.3 MPa。Yang等[15]制备了马来酸酐修饰的木质素磺酸盐纳米颗粒(MLSs),并将其熔融共混掺入到PBAT中,研究发现,PBAT/MLS-5%复合材料的拉伸强度与PBAT相比提高了20%,断裂伸长率提高了37.5%。

本文采用低共熔溶剂对棉杆粉末进行预处理得到木质素,通过单因素实验和正交试验考察了多种因素对木质素提取的影响,通过红外、热重分析和扫描电镜分析了提取物的结构和性能。为改善PBAT与木质素相容性差的问题,制备了PBAT-g-HI,并计算了其接枝率,通过拉伸及DSC等研究了木质素对PBAT力学性能及抗氧化性能的影响。

1　实验部分

1.1　原料与仪器

棉花秸秆:新疆喀什;柠檬酸:分析纯,天津鑫铂特化工有限公司;氯化胆碱:分析纯,天津光复精细化工有限公司;二氯甲烷、正丁醇、丙酮:分析纯,天津志远化学试剂有限公司;二恶烷:分析纯,林州凯能材料科技有限公司;PBAT:牌号T801,熔融指数(MFI)为2.5~4.5 g/10 min(190 ℃,2.16 kg),密度为1.18~1.3 g/cm^3,熔点为130 ℃,新疆蓝山屯河;甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA):分析纯,毕得医药 ;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI) :分析纯,万华化学;过氧化二苯甲酰(BPO):分析纯,泰州众腾化工材料有限公司。

球磨机:JC-QM,青岛聚创环保集团有限公司;旋转蒸发器:RE52CS-1,上海亚荣生化仪器厂;双螺杆挤出机:TE-20,江苏科亚公司;注塑机:XL-400VI,宁波高新协力机电液有限公司;万能试验机:ETM104B,深圳万测试验设备有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):Nicolet iS20,美国赛默飞世尔科技公司;热重分析仪(TGA):SDTQ600,美国TA仪器沃特斯公司;扫描电子显微镜(SEM):Inpect F,荷兰FEI公司;差示扫描量热仪(DSC):DSC2500,美国TA仪器沃特斯公司。

1.2　实验过程

1.2.1　DES的制备:氯化胆碱预处理:在100 ℃的真空干燥箱中干燥48 h。称量相应摩尔比的HBA/HBD混合溶液,转移至密封瓶中,置于80 ℃油浴中搅拌混合,形成透明均一液体[15]。本文以正丁醇为氯化胆碱-柠檬酸(CC-CA)的助溶剂,通过单因素与正交实验优化DES的制备工艺。

1.2.2　棉秆木质素(DESL)的提取:用破碎机把棉秆磨成棉秆粉,过60目筛网,将棉秆粉于阳光下曝晒24 h后置于烘箱中,60 ℃干燥至恒量,将预处理过的棉秆粉储存在阴凉干燥处,备用。将制备好的DES倒入三口烧瓶内,放在油浴锅中,装上回流装置,在磁力搅拌下缓慢加入1 g预处理的棉秆粉,在120 ℃反应12 h。反应结束后过滤,收集滤液,然后把滤液倒进烧杯中,加入200 mL丙酮/水溶液(体积比1:1),静置沉降,分别收集上清液和沉降物。上清液通过旋蒸回收DES;沉降物通过离心、干燥得到褐色固体产物,加入二恶烷抽提2 h得到纯化木质素。

1.2.3　HI的制备:将相对分子质量比为0.95:1的HEMA/IPDI取出备用。IPDI在40 ℃的氮气氛围下,逐滴滴入HEMA,搅拌6 h,得到HEMA - IPDI (HI) 。

1.2.4 PBAT-g-HI的制备：将PBAT，HI与BPO按照Tab.1中比例进行初步混合后，通过双螺杆挤出机（双螺杆挤出工艺条件见Tab.2）挤出造粒。

Tab. 1 Mixing ratio of each specimen

Sample No.	*m*(PBAT)/g	*m*(HI)/g	*m*(BPO)/g
PBAT-g-HI	200	40	1.6

1.2.5 PBAT-g-HI/PBAT/棉杆木质素复合膜的制备：将PBAT与棉杆木质素及不同含量的PBAT-g-HI初步混合后通过双螺杆挤出机（双螺杆挤出工艺条件见Tab.2）进行造粒，将得到的PBAT-g-HI/PBAT/棉杆木质素粒料静置24 h去除表面水分，再通过单螺杆吹膜机（吹膜机工艺条件见Tab.4）进行吹膜，将得到的PBAT-g-HI/PBAT/棉杆木质素复合薄膜静置7 d后通过万能拉力机进行力学性能测试。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析：取不同降解周期薄膜放在样品台的ATR附件上进行红外光谱分析。扫描范围为400~4000 cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}，扫描次数32次。

1.3.2 形貌表征：取微量薄膜样品黏到导电胶上，使用扫描电子显微镜拍摄薄膜样品断面形貌。扫描电压为1.5 kV，放大倍数为500倍。

1.3.3 差示扫描量热分析：取薄膜样品5~8 mg，揉成团置于铝制坩埚中，加盖密封并扎孔，实验在N_2气氛中进行。先从室温25 ℃升温到200 ℃，保温5 min，接着降温到－40 ℃，再升温到200 ℃。升降温速率为10 ℃/min。总结晶度用X_c表示，按式(1)计算

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H^0} \tag{1}$$

式中：ΔH_m——PBAT的熔融焓；ΔH^0——PBAT 100%结晶时的标准熔融焓，为114 J/g；w——样品中PBAT的质量分数。

1.3.4 力学性能测试：按照国标GB/T 1040.1-2006对不同老化周期的薄膜样条进行拉伸性能测试。试样原始标线距离设为50 mm，拉伸速率为200 mm/min。每批次样条至少测量5次，取其中重复性较好的3次，取平均值并记录。

Tab. 3 Mixing ratio of each specimen

Number	*w*(PBAT)/%	*w*(PBAT-g-HI)/%	*w*(DESL)/%
PBAT	100		
P-1	90		10
P-2	88	2	10
P-3	86	4	10
P-4	84	6	10
P-5	82	8	10
P-6	80	10	10

1.3.5 热重分析：热重分析在热重分析仪上进行。在室温至600 ℃的氮气气氛下（25 mL/min），以10 ℃/min加热速率加热每个样品（约5 mg）。

1.3.6 PBAT-g-HI的纯化及接枝率测试：将1 g PBAT-g-HI溶于50 mL二氯甲烷，待全部溶解后加入10 mL 0.1 mol/L的二正丁胺-二氯甲烷溶液，静置30 min后滴入2~3滴溴甲酚绿指示剂，溶液呈蓝色，用0.05 mol/L的HCl标准溶液滴定至黄色，保持1 min内不变色。做2组空白实验。

$$G = \frac{(V_1 - V_2)N\overline{M}}{1000m} \tag{2}$$

式中：V_1——空白实验用标准盐酸溶液的体积，mL；V_2——滴定实验用标准盐酸溶液的体积，mL；N——标准盐酸溶液的摩尔浓度，mol/L；$\overline{M}$——NCO基团的相对分子质量；m——试样质量，g；G——接枝率，%。

Tab. 2 Conditions of twin-screw extruder process

Zone 1 temperature/℃	Zone 2 temperature/℃	Zone 3 temperature/℃	Zone 4 temperature/℃	Head temperature/℃	Host frequency/Hz	Feeding frequency/Hz
130	140	145	150	150	12	13

Tab. 4 Process conditions of single screw blown film machine

Mould 1st area/℃	Mould 2st area/℃	Zone 3 temperature/℃	Zone 2 temperature/℃	Zone 1 temperature/℃	Winding speed control/(r·min^{-1})	Traction speed control/(r·min^{-1})
135	135	137	167	170	550	450

2　结果与讨论

2.1　DES的结构与性能分析

2.1.1　低共熔溶剂红外分析:红外光谱是记录样品对不同频率红外光谱吸收的情况,吸收频率与强度受溶液体系中分子间相互作用的影响,适用于对DES体系的研究。由Fig.1可以看出,1730 cm^{-1}处的峰是由于供体中羧基的C=O伸缩振动导致的,说明羧基与受体离子形成了氢键。由于醇羟基与胆碱物质作用,位于1240 cm^{-1}处的信号峰在溶剂体系的谱图中减弱并移向低波数;另外,柠檬酸(CA)中羧酸基团中的—OH在1400 cm^{-1}和930 cm^{-1}区域有2个信号较强且峰宽较宽的面外弯曲振动峰,在共熔后的DES体系中均消失;该溶剂在2500~3700 cm^{-1}之间出现了宽吸收峰,即羧基和羟基的O—H键吸收峰,表明该溶剂中有氢键形成。

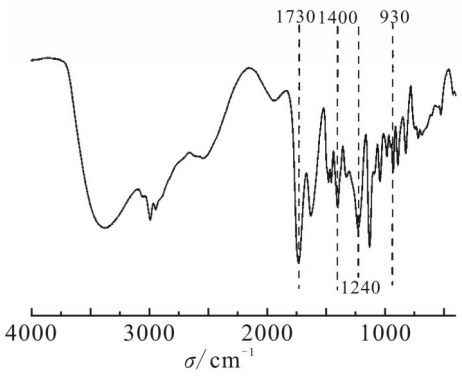


Fig. 1　FT-IR spectrum of DES

2.1.2　低共熔溶剂热重分析:DES的热重曲线如Fig.2所示。从图中可以反应出,胆碱类DES在低于150 ℃时较为稳定,且没有观察到明显的质量损失,超过150 ℃之后这几种溶剂开始迅速热解,呈现出显著的失重情况,温度达到300 ℃时,热解过程结束。CC-CA/BA的分解温度为178 ℃。因此,在150 ℃以下用胆碱类DES进行解离生物质可行。

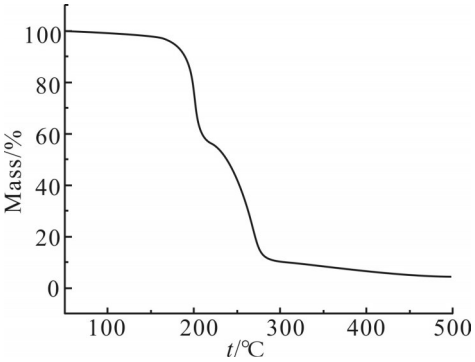


Fig. 2　TGA curves of ternary choline DES

2.2　低共熔溶剂法提取棉秆木质素的工艺优化

2.2.1　单因素实验:通过单因素实验获取低共熔溶剂法提取棉杆木质素的最佳提取时间、反应温度、正丁醇浓度比例。如Fig.3所示,反应温度120 ℃,反应时间12 h为最佳工艺条件。DES与正丁醇的比例为2:1时,提取木质素率最高(约88.95%)。值得注意的是,当以正丁醇为CC-CA的助溶剂时,该共熔体系的解离效率最高,这是因为此比例下正丁醇降低了CC-CA的黏度,同时其酸性保持稳定,而高比例的助溶剂会降低原本DES中氢键浓度,从而降低DES对植物细胞壁破坏能力。因此,适当的醇类组分可以改善二元低共熔溶剂的生物质解离能力。

2.2.2　正交实验结果分析:从Tab.5可以看出,基于单因素试验,以提取时间、反应温度和正丁醇溶液配比为考察因素,以木质素提取率为考察标准优化棉

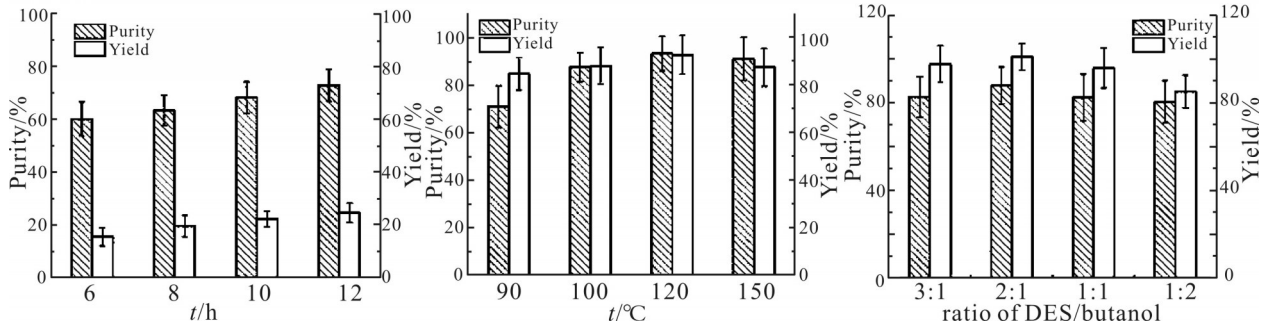


Fig. 3　Optimization of pre-treatment process: (a) effect of extraction time on the extraction rate and purity of lignin; (b) effect of reaction temperature on the extraction rate and purity of lignin; (c) effect of the BA ratio on the extraction rate of fibrous material

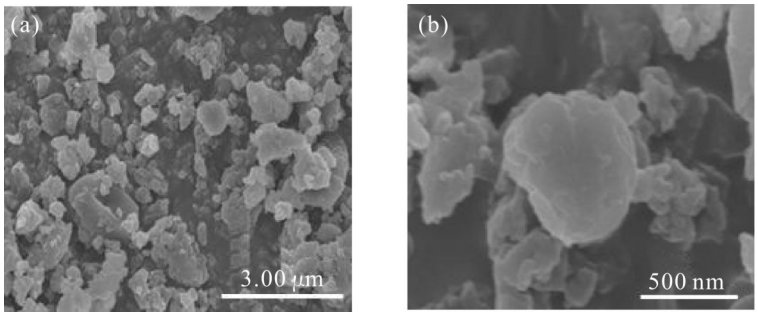


Fig. 4 SEM images of cotton stems after preprocessing: (a) 15×10^3 times; (b) 70×10^3 times

杆木质素的提取条件。经过正交试验，各因素对木质素提取率的影响程度依次为B> A > C，即温度＞时间＞正丁醇占比。影响最显著的是温度和时间，正丁醇占比影响较弱，因此，最佳提取工艺条件为：120 ℃，预处理 12 h，正丁醇与 CC-CA 比例为 2:1。正交试验的最佳组合为$A_3B_2C_1$，对棉杆进行预处理，木质素提取率达到 89.01%，同时纤维素收率为 40.76%。因此，确定该组合为最佳预处理工艺，并在此基础上进行后续的大量提取实验。

Tab. 5 Factors and levels of orthogonal experiment

Level	A (Time/h)	B(Temperature/℃)	C(Ratio of n-butanol)
1	8	100	3:1
2	10	120	2:1
3	12	150	1:1

2.3 木质素的结构与性能分析

2.3.1 预处理前后棉杆木质素形貌分析：预处理后的棉花秸秆样品的SEM图像如Fig.4所示。在Fig.4(a)与Fig.4(b)中可以看到，球块状的木质素中布满了大量孔洞与裂缝。预处理后表面结构变化为这种形貌的原因是DESL与半纤维素相互解离及棒状纤维素的脱除，在DES预处理过程中，棉杆木质素和半纤维素溶于DES中，缺少了二者的支撑和维系，棉杆结构的共价键断裂，棉杆木质纤维生物质的原有结构失去平衡，形成了易于酶解的布满孔洞的粗糙碎片状结构。这些变化增加了棉杆的比表面积，提高了纤维素酶的可及性，更易于酶解的进行。

2.3.2 FT-IR分析：根据Fig.5，3400 cm^{-1}处为芳香族和脂肪族酚类化合物—OH的伸缩振动。2920 cm^{-1}和2852 cm^{-1}处的峰分别归属于甲氧基和亚甲基中C—H的伸缩振动峰。1616 cm^{-1}，1510 cm^{-1}和1423 cm^{-1}的吸收峰归属于芳香环的特征伸缩振动峰。1364 cm^{-1}处表示木质素中的酚羟基。1300 cm^{-1}和

Tab. 6 Results of the orthogonal experiment

Level	Considerations			Lignin
	A	B	C	recovery/%
1	1	1	1	36.35
2	1	2	2	69.48
3	1	3	3	58.29
4	2	1	2	50.89
5	2	2	3	79.28
6	2	3	1	65.78
7	3	1	3	71.45
8	3	2	1	89.01
9	3	3	2	84.20
K_1	181.12	158.69	186.63	
K_2	203.95	237.77	209.38	
K_3	249.66	208.27	209.02	
R	68.54	79.08	22.75	

1000 cm^{-1}之间的区域中观察到其他的大波段,代表C—O的伸缩振动和产物中酯键的振动。1510 cm^{-1}和1435 cm^{-1}处的峰对应于典型的H单元,而与G和S单元相关的谱带可以在1225 cm^{-1},1120 cm^{-1},1030 cm^{-1}和925 cm^{-1}检测到。对比氯化胆碱-柠檬酸/乙酸乙酯(CC-CA/EA), 氯化胆碱-柠檬酸/正丙醇(CC-CA/NPA)和Alkali LG,CC-CA/BA LG在上述特征峰中出峰最明显,且600 ~1700 cm^{-1}的指纹区中特征峰更加清晰,说明其预处理效果更加理想[16]。

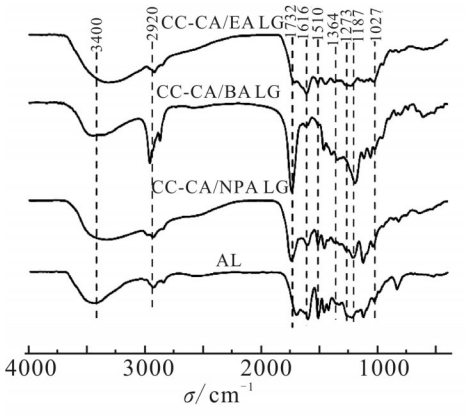


Fig. 5 FT-IR of cotton stalk lignin

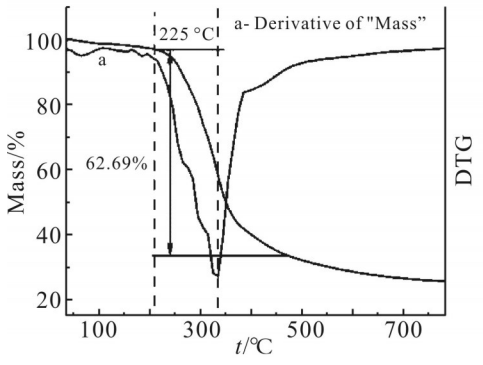


Fig. 6 Thermogravimetric curve of CC-CA-OL lignin

2.3.3 TGA分析:对120 ℃处理12 h的CC-CA/BA木质素的热稳定性进行了分析,所得TGA和DTG曲线见Fig.6。由DTG曲线可以看出,木质素的降解主要分为3个阶段。第1阶段为40～225 ℃,此阶段的质量损失主要来自木质素中吸附水分和其它小分子物质的挥发。第2阶段为225～500 ℃,这个阶段的质量损失主要是由于木质素分子链内部的断裂和小分子化学物的挥发。在这个阶段,木质素的最大降解速率为0.51% $℃^{-1}$,对应的温度为342 ℃。最后1个阶段为500～800 ℃,主要是木质素的进一步降解和缩合,形成的主要产物是焦炭[17]。可以看出,提取的棉秆木质素的热稳定性很高,高的热稳定性能够促进木质素在PBAT助剂和其它方面的应用。

2.4 HI的合成

由Fig.7可以看出,HI的红外谱图在2270 cm^{-1}处的谱线中出峰,是由于IPD的NCO的不对称伸缩振动峰导致的,这表明该溶剂中有氢键形成。而在1530 cm^{-1}处HI产生了1个新峰而HEMA和IPDI不存在,认为是由NCO和OH基团反应产生的氨基甲酸酯的NH弯曲振动导致的,即HI成功合成。

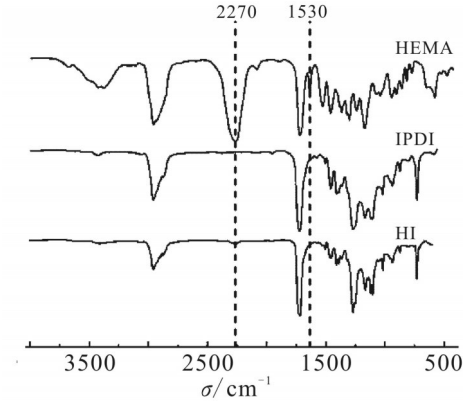


Fig. 7 FT-IR spectra of HEMA, IPDI and HI

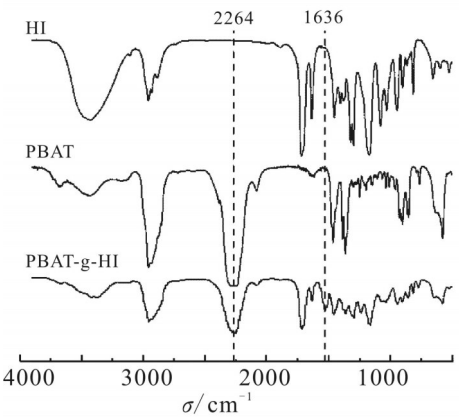


Fig. 8 FT-IR spectra of PBAT, PBAT-g-HI and HI

2.5 PBAT-g-HI/PBAT/棉杆木质素复合薄膜的性能分析

2.5.1 PBAT-g-HI的FT-IR分析:由Fig.8可以看出,2264 cm^{-1}处有1个新峰,说明PBAT成功接枝HI,观察HI的红外谱图,1636 cm^{-1}处的吸收峰为C=C双键的振动峰,对比PBAT-g-HI的红外谱图,说明纯化干净没有多余HI残留,且PBAT成功接枝HI,这说明PBAT的羟基与HI的C=C双键在BPO引发剂的作用下发生了加成反应从而成功接枝。

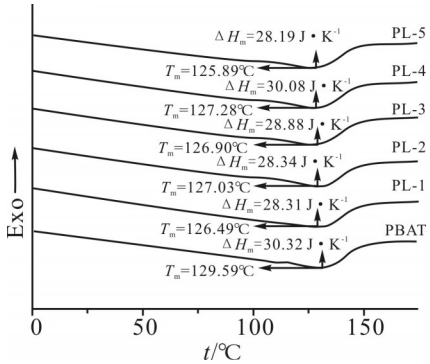


Fig. 9 DSC melting curves of PBAT-g-HI/PBAT/cotton straw lignin composite films

2.5.2 PBAT-g-HI的接枝率：经过试验与计算，根据式(1)，其中m=1.02 g，N=0.05 mol/L，$\overline{M}$=42 g/mol，V_1=20.45 mL，V_2=17.95 mL，计算得G=0.58%，3次测定误差均小于5%。

2.5.3 PBAT-g-HI/PBAT/棉杆木质素复合薄膜的力学性能：从Tab.7中可以看出，PBAT-g-HI的加入对试样的拉伸强度和断裂伸长率明显提高。当PBAT-g-HI的添加量为8%时，试样的拉伸强度达到最大值，为58.11 MPa，较纯PBAT（37.24 MPa）提升56.04%；断裂伸长率达到最大值，为672.42%，较纯PBAT（615.77%）提升9.20%。结果证明，添加8%的PBAT-g-HI能够有效改善PBAT的强度，增加PBAT-g-HI的添加量，试样的拉伸强度与断裂伸长率呈现降低的趋势，这是因为适量PBAT-g-HI有助于增加分子链之间的相互作用，从而提高拉伸强度和断裂伸长率。然而，过量的PBAT-g-HI可能会使分子链之间的相互作用过强，限制分子链的移动，反而导致材料变脆，拉伸强度和断裂伸长率下降[18]。

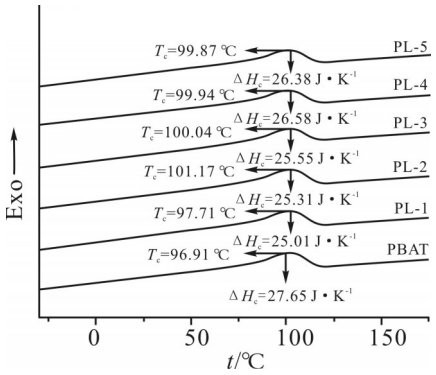


Fig. 10 DSC crystallization curves of PBAT-g-HI/PBAT/cotton straw lignin composite films

2.5.4 PBAT-g-HI/PBAT/棉杆木质素复合薄膜的**DSC**分析：结合力学性能数据，随着PBAT-g-HI的增

Tab. 7 Mechanical properties of PBAT-g-HI/PBAT/cotton stalk lignin composite films

Serial number	w(PBAT) /%	w(PBAT-g-HI) /%	w(Lignin) /%	Tensile strength /MPa	Elongation at break/%
PBAT	100			37.2±0.5	615.8±13.5
PL-0	90		10	29.9±0.2	547.6±7.1
PL-1	88	2	10	49.6±1.3	630.0±5.2
PL-2	86	4	10	54.7±2.1	636.4±7.8
PL-3	84	6	10	56.6±1.2	653.7±2.1
PL-4	82	8	10	58.1±0.7	672.4±8.3
PL-5	80	10	10	54.7±0.7	650.4±3.1

Tab. 8 DSC data for PBAT-g-HI/PBAT/cotton straw lignin composite films

	ΔH_m/(J·g^{-1})	T_m/℃	ΔH_c/(J·g^{-1})	T_c/℃	X_c/%
PBAT	30.3	129.6	27.7	96.9	26.6
PL-1	28.3	126.5	25.0	97.7	27.6
PL-2	28.3	127.0	25.3	101.2	27.6
PL-3	28.9	126.9	25.5	100.0	28.2
PL-4	30.1	127.3	26.6	99.9	29.3
PL-5	28.2	125.9	26.4	99.9	27.5

加,PBAT/棉秆木质素复合膜的结晶度有所提高,分子间的排列有序性增加,使材料更加紧密,从而使PBAT/棉秆木质素复合膜强度提高。结晶区是有序排列的,而无定形区是无序排列的。在结晶度提高较少的情况下,无定形区仍然占据较大比例。无定形区具有较高的可塑性和延展性,在拉伸过程中可以发生较大的塑性变形,从而导致断裂伸长率增加。过量的PBAT-g-HI导致分子链之间的相互作用过强,限制了分子链的移动,反而导致材料的拉伸强度和断裂伸长率下降。

综上,PBAT-g-HI添加量的增加在初期有助于改善PBAT与木质素之间的界面相容性。通过相容剂PBAT-g-HI的引入,增强了PBAT与木质素之间的相互作用,使得PBAT/棉秆木质素复合膜的分布更加均匀,有利于晶体的形成。随着PBAT-g-HI含量的进一步增加,PBAT/棉秆木质素复合膜中的相互作用过强,导致分子链的运动受到限制,从而影响晶体的生长和形成。

3　结论

木质纤维生物质的细胞壁结构复杂且致密,难以被溶解和利用,因此,预处理成为有效利用木质纤维生物质的关键。本文利用低共熔溶剂对棉花秸秆进行预处理,通过优化预处理条件,分离了其中的纤维素组分,在最佳提取条件下提取的纤维素具有良好的理化性质。通过FT-IR,SEM和TGA对木质素理化性质进行表征,发现提取的木质素纯度高,结构完整,热稳定性好。通过FT-IR和DSC对PBAT/棉秆木质素复合薄膜进行表征。当棉秆木质素添加量为10%,PBAT-g-HI填充量为8%时,与纯PBAT薄膜相比,PBAT/棉秆木质素复合膜的拉伸强度提高了56.04%,断裂伸长率提高了9.20%。这对棉杆生物质资源的再生利用和自然环境可持续发展有积极作用。

参考文献:

[1] 沈从举, 郭慧静, 代亚猛, 等. 新疆棉秆回收机械化现状及发展对策[J]. 华中农业大学学报, 2023, 42(5): 53-63.
Shen C J, Guo H J, Dai Y M, *et al*. Current situation and development countermeasures of cotton stalk recycling mechanization in Xinjiang[J]. Journal of Central China Agricultural University, 2023, 42(5): 53-63.

[2] Thuraisingam J, Mishra P, Gupta A, *et al*. Novel natural rubber latex/lignin-based bio-adhesive: synthesis and its application on medium density fiber-board[J]. Iranian Polymer Journal, 2019, 28: 283-290.

[3] Anushikha, Gaikwad K K. Lignin as a UV blocking, antioxidant, and antimicrobial agent for food packaging applications[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2023, 14: 16755-16767.

[4] Cornelia V, Mihaela B. Lignins as promising renewable biopolymers and bioactive compounds for high-performance materials[J]. Polymers, 2023, 15: 3177.

[5] Karina R, Estefanía O, Andrés B, *et al*. Lignocellulose-based materials and their application in the removal of dyes from water: a review[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2021, 29: e00320.

[6] Zhang Y, Wang H, Eberhardt T L, *et al*. Preparation of carboxylated lignin-based epoxy resin with excellent mechanical properties[J]. European Polymer Journal, 2021, 150: 110389.

[7] 白志刚, 刘帅, 胡启星. 棉花秸秆利用的主要途径及存在的问题[J]. 棉花科学, 2021, 43(5): 11-15.
Bai Z G, Liu S, Hu Q X. The main ways of cotton straw utilization and existing problems[J]. Cotton Science, 2021, 43(5): 11-15.

[8] 雷娜娜, 杨守业, 范黎明, 等. 低共熔溶剂中多色稀土发光增强超分子凝胶的构筑及性能[J]. 高等学校化学学报, 2023, 44(12): 167-175.
Lei N N, Yang S Y, Fan L M, *et al*. Construction and properties of multicolored rare-earth luminescence-enhanced supramolecular gels in low eutectic solvents[J]. Journal of Higher Education Chemistry, 2023, 44(12): 167-175.

[9] Xing Q, Buono P, Ruch D, *et al*. Biodegradable UV-blocking films through core-shell lignin-melanin nanoparticles in PBAT[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7: 4147-4157.

[10] Meng X, Ye Y, Yang R. Computational and experimental study on the mechanism of CO_2 production during photo-oxidative degradation of PBAT: differences between PBA and PBT segments[J]. Macromolecules, 2023, 56: 7749-7762.

[11] Sinohara S, Patricia M, Morales A R, *et al*. Study of PBAT photostabilization with ultraviolet absorber in combination with hindered amine light stabilizer and vitamin E, aiming mulching film application[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2018, 26: 3422-3436.

[12] Dammak M, Fourati Y, Tarres Q, *et al*. Blends of PBAT with plasticized starch for packaging applications: mechanical properties, rheological behaviour and biodegradability[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 144: 112061.

[13] Liu W F, Huang J H, Liu W F, *et al*. Lignin modified PBAT composites with enhanced strength based on interfacial dynamic bonds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: e52476.

[14] Liu Y F, Liu S, Liu Z T, *et al*. Enhanced mechanical and biodegradable properties of PBAT/lignin composites via silane grafting and reactive extrusion[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 220: 108980.

[15] Yang X, Zhong S. Properties of maleic anhydride-modified lignin nanoparticles/polybutylene adipate- co- terephthalate composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 49025

[16] 顾东雅, 金绍娣, 谢佳伶, 等. 低共熔溶剂提取鱼腥草中绿原酸工艺优化[J]. 中成药, 2024, 46(2): 573-576.
Gu D Y, Jin S D, Xie J L, *et al*. Optimization of low eutectic solvent extraction process of chlorogenic acid from Cichorium fischeri[J]. Chinese patent medicine, 2024, 46(2): 573-576.

[17] Hu J, Jiang X X. Pyrolysis characteristics and kinetics of lignin: effect of starting lignins[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2022, 44: 8096-8108.

[18] El W A A, Moustafa H, Abdel H A. Effect of LDPE-g-MA as a compatibilizer for LDPE/PA6 blend on the phase morphology and mechanical properties[J]. Polymer Bulletin, 2021, 79: 1-14.

Extraction of Lignin from Cotton Stalks by Low Eutectic Solvent Method and Its Effect on Properties of Polybutylene Adipate/Terephthalate

Honghuan Li[1], Jianping Ding[1,2], Huitong Xu[1], Yelzati Aytibeke[1], Yan Li[1], Mamatjan Yimit[1]

(*1. State Key Laboratory of Chemistry and Utilization of Carbon-Based Energy Resources, Key Laboratory of Petroleum and Gas Fine Chemicals and Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2. Xinjiang Lanshan Tunhe Technology Co., Ltd., Urumqi 831100, China*)

ABSTRACT: In order to alleviate the environmental pressure caused by waste cotton stalks and improve the comprehensive utilization rate of cotton stalk by-products, this study adopted the low eutectic solvent method to separate lignin in cotton stalks, investigated the effects of factors on the separation effect, and analyzed the properties of cotton stalk lignin and their influence on the mechanical properties and antioxidant properties of polybutylene adipate/terephthalate (PBAT). The results show that the extraction rate of lignin from cotton stalks could reach 89.01% under the conditions of reaction temperature of 120 ℃, reaction time of 12 h, and the ratio of low eutectic solvent (DES) to n-butanol of 2:1. The characterization of lignin by FT-IR, SEM, and TGA shows that the extracted lignin has high purity, structural integrity, and high thermal stability. In order to solve the problems of high cost and poor tensile strength of PBAT, PBAT-g-HI (HEMA-IPDI) was prepared by melt blending and extrusion in a non-catalyzed system, and the obtained graft was purified, melted and extruded with PBAT and cotton stalk lignin, and followed by film blowing to finally obtain the PBAT/cotton stalk lignin composite film. The experimental results show that when the filling level of PBAT-g-HI is 8% and the lignin content of cotton stalks is 10%, the tensile strength and elongation at break are increased by 56.04% and 9.20%, respectively. The crystallinity of the PBAT/cotton stalks lignin composite film is increased from 26.59% to 29.32%, which indicates that the lignin extracted by the low eutectic solvent method could improve the mechanical properties of PBAT.

Keywords: polybutylene adipate/terephthalate; cotton stalk lignin; low eutectic solvent; PBAT-g-HI