硬脂酸对PHA淋膜改性的影响

李 凡[1],熊结青[2],杨儒文[2]*

(1.吉林中粮生化有限公司 玉米深加工国家工程研究中心,吉林 长春 130033;2.中粮生物科技股份有限公司 安徽省生物乙醇重点实验室,安徽 蚌埠 233000)

摘 要:针对聚羟基脂肪酸酯(PHA)材料断裂强度大、断裂伸长率低、热稳定性差以及加工窗口窄等问题,在PHA淋膜改性过程中添加不同比例的硬脂酸(SA),研究改性PHA的力学性能、热稳定性能以及结晶性能。结果表明:当SA质量分数为0.6%时,改性PHA淋膜的断裂伸长率最高,为51.3%,较PHA提高45.7%,最大热分解温度提高3.71%,材料结晶度提高15.98%。当SA质量分数增加至0.9%时,初始热分解温度提高5.54%,600 ℃残炭率由2.1%降低至1.2%,降低42.86%。研究结果为制备PHA淋膜改性料提供参考。

关键词:聚羟基脂肪酸酯;硬脂酸;淋膜改性;力学性能;热稳定性

中图分类号:TQ323.4;TQ327.9 **文献标志码**:A **文章编号**:1005-3360(2026)08-0133-05

DOI:10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.08.023

Effect of Stearic Acid on PHA Coating Modification

LI Fan[1], XIONG Jieqing[2], YANG Ruwen[2]*

(1. National Engineering Research Center of Corn Deep Processing, Jilin COFCO Biochemistry Co. , Ltd. , Changchun 130033, China; 2. Anhui Key Laboratory of Bioethanol, COFCO Biotechnology Co. , Ltd. , Bengbu 233000, China)

Abstract: The issues of high tensile strength, low elongation at break, poor thermal stability, and narrow processing window of polyhydroxyalkanoate (PHA) were addressed by incorporating different proportions of stearic acid (SA) during the modification process of PHA coating. The mechanical properties, thermal stability, and crystallization behavior of the modified PHA were investigated. The results showed that at a SA mass fraction of 0.6%, the modified PHA coating achieved the highest elongation at break of 51.3%, which was 45.7% higher than that of neat PHA, along with a 3.71% increase in the maximum thermal decomposition temperature and a 15.98% improvement in crystallinity. When the SA mass fraction was increased to 0.9%, the initial thermal decomposition temperature increased by 5.54%, while the char residue at 600 ℃ decreased from 2.1% to 1.2%, representing a reduction of 42.86%. The findings provide a reference for the preparation of modified PHA coating materials.

Keywords: PHA; SA; Coating modification; Mechanical properties; Thermal stability

聚羟基脂肪酸酯(PHA)是一类在微生物营养失衡条件下合成的可生物降解高分子材料,具有优异的生物相容性,被视为传统石油基塑料在可持续发展背景下的理想替代品之一。PHA凭借其完全生物可降解性、良好的生物相容性、气体阻隔性、光学活性及压电性,在环保、医疗、农业和电子等领域展现出广阔的应用前景。目前,PHA被认为是实现循环生物经济的核心材料之一[1-5]。尽管PHA在基础性能与应用研究方面已取得较多进展,但其大规模产业化仍面临生产成本高、加工性能差、热稳定性不足等瓶颈[6-9]。尤其在淋膜加工领域,PHA因脆性大、韧性低、加工窗口窄、成膜性差等问题,应用推进缓慢。为此,研究人员正积极探索通过增塑剂或添加剂改善PHA性能,以加速其在淋膜产业中的应用,重点关注基体结晶行为与分子间相互作用的调控[8-11]。其中,硬脂酸(SA)作为一种天然脂肪酸,兼具润滑与增塑功能,在提升材料柔韧性与热加工性能方面展现出应用潜力。然而,目前关于SA在PHA淋膜体系中的适宜添加比例及其对力学性能、热稳定性与结晶行为平衡影响的系统研究仍较缺乏[12-14]。因此,本研

收稿日期Submitted date 2026-01-20;修回日期Revised date 2026-02-13;录用日期Accepted date 2026-03-19

*联系人,yangruwen@cofco.com

引用本文:李凡,熊结青,杨儒文.硬脂酸对PHA淋膜改性的影响[J].塑料科技,2026,54(8):133-137.

Citation:LI F, XIONG J Q, YANG R W. Effect of stearic acid on PHA coating modification[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(8): 133-137.

究通过调控SA含量考察其在PHA淋膜改性过程中对力学性能、热稳定性及结晶行为的影响规律，旨在为优化PHA加工工艺提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

PHA，PHBHHx，数均分子量(M_n)为2.5×10^5 g/mol，熔体流动速率(MFR，190 ℃，2.16 kg)为5.2 g/10 min，北京微构工场生物技术有限公司；SA，分析纯，质量分数≥98.0%，熔点69~70 ℃，国药集团化学试剂有限公司；无水乙醇，分析纯，太仓新太酒精有限公司。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机，SHJ-20，螺杆直径20 mm，长径比(L/D)为40，南京瑞亚高聚物装备有限公司；淋膜机，LM-300，淋膜宽度300 mm，涂层厚度可调范围5~50 μm，广东金明精机股份有限公司；电子万能试验机，CMT6104，美特斯工业系统(中国)有限公司；热重分析仪(TG)，TGA209，德国Netzsch公司；差示扫描量热仪(DSC)，DSC214，德国Netzsch公司；电子天平，FA2004，精度0.1 mg，上海精密科学仪器有限公司；真空干燥箱，vacutherm，赛默飞世尔科技公司；维卡软化温度测定仪，Amsler，德国ZwickRoell公司；熔体流动速率仪(MFR)，RL-Z1B1，上海思尔达科学仪器有限公司。

1.3 样品制备

1.3.1 PHA/SA复合母粒的制备

将PHA颗粒在80 ℃真空干燥箱中干燥4 h，去除水分。SA和其他助剂在60 ℃烘箱中干燥2 h，防止熔融共混时产生气泡。按照SA质量分数为0 (纯PHA)、0.3%、0.6%、0.9%、1.2%和1.5%的比例，将PHA、SA及其他助剂混合均匀后，加入双螺杆挤出机中进行熔融共混造粒。挤出机各区温度设定为：一区170 ℃、二区173 ℃、三区175 ℃、四区177 ℃、五区179 ℃、六区184 ℃、七区182 ℃，机头182 ℃，螺杆转速为80 r/min。将挤出的熔体经水槽冷却后切粒，得到PHA/SA复合母粒，备用。

1.3.2 PHA/SA淋膜的制备

将PHA/SA复合母粒在80 ℃真空干燥箱中干燥3 h，然后加入淋膜机的料斗中，设定淋膜机工艺参数：料筒温度175~180 ℃，模头温度180~185 ℃，冷却辊温度60 ℃，淋膜速度2 m/min，涂层厚度控制为(20±2) μm。以定量为320 g/m^{2}的纸杯原纸为基材，在淋膜机上进行淋膜加工，得到PHA/SA淋膜样品，分别标记为SA-0 (纯PHA)、SA-1 (0.3% SA)、SA-2 (0.6% SA)、SA-3 (0.9% SA)、SA-4 (1.2% SA)和SA-5 (1.5% SA)。

1.4 性能测试与表征

力学性能测试：根据GB/T 1040.3—2006，采用电子万能试验机对PHA/SA淋膜样品进行拉伸性能测试。将淋膜样品裁成哑铃形试样，标距长度为25 mm，宽度为4 mm，厚度为实际测量值，拉伸速率为50 mm/min。每个样品测试5次，取平均值。

热稳定性能测试：采用热重分析仪测试PHA/SA淋膜的热稳定性。取5~10 mg样品，置于氧化铝坩埚中，在空气气氛下，以10 ℃/min的升温速率从30 ℃升至600 ℃，记录样品的TG曲线和质量损失速率(DTG)曲线，以5%质量损失对应的温度($t_{5\%}$)作为初始热分解温度，以最大质量损失速率对应的温度(t_{max})作为最大热分解温度，评价材料的热稳定性能。

维卡软化温度测定：利用维卡软化温度测定仪对改性料样条进行维卡软化温度测定，从20 ℃开始以75 ℃/h的速率升温，达到指针深度1 mm时的温度为维卡软化温度。

MFR测定：利用熔体流动速率仪，在压重2.19 kg条件下将温度调整至175 ℃，按照仪器操作流程进行操作，在物料通过口模开始计时切割，每10 s自动切割一次，共切割10次，得到10个物料段。按照通过口模的先后顺序分别称重并记录质量为W1、W2……W10。另外，将仪器调整到不同温度条件下对SA-0、SA-1……SA-5这6个样品进行MFR测定，方法同上。

结晶性能测试：采用差示扫描量热仪分析PHA/SA淋膜的结晶行为。取5~8 mg样品，置于铝制坩埚中，在氮气气氛下，先以10 ℃/min的升温速率从-30 ℃升至180 ℃，恒温3 min，以消除热历史。然后以10 ℃/min的降温速率降至-30 ℃，记录降温结晶曲线。再以10 ℃/min的升温速率升至180 ℃，记录熔融曲线。根据结晶曲线计算结晶温度(t_c)和结晶焓(ΔH_c)，根据熔融曲线计算熔融温度(t_m)、熔融焓(ΔH_m)和结晶度(X_c)。

2 结果与讨论

2.1 PHA/SA淋膜的力学性能

SA作为内增塑剂，其含量对PHA淋膜材料的力学性能影响显著。表1为PHA/SA淋膜材料的力学性能数据，图1为PHA/SA淋膜材料的力学性能。从表1和图1可以看出，当SA含量增加时，PHA淋膜材料的断裂强度随着SA含量的增加而下降，但断裂伸长率随着SA含量的增加先升高后降低。PHA淋膜(SA-0)的断裂强度为28.6 MPa，断裂伸长率为35.2%，表现出较高的刚性和较低的柔韧性。当SA质量分数从0增加至0.6%时，断裂强度从28.6 MPa小幅度降低至26.5 MPa，而断裂伸长率则从35.2%逐步提高至51.3%，SA-2样品较SA-0样品提升45.7%。原因在于SA长链中的疏水长链(烷基)可插入PHA分子链之间[15-17]，像“润滑剂”一样拉开PHA分子链的距离，削弱分子链间的作用力，增强分子链的运动能力，使材料在外力的作用下更容易变形，表现出更好的韧性[18-21]。当SA质量分数进一步增加至0.9%时，断裂强度维持下降趋势，但断裂伸长率出现转折，不再上升，转为下降趋势。这是因为过量的SA没有完全与PHA分子相容，出现相分离的应力集中点区域，在外力作用下易产生

裂纹并扩展，导致材料的断裂强度和断裂伸长率等力学性能的降低。

表1 PHA/SA淋膜材料的力学性能数据

Tab.1 Mechanical properties data of PHA/SA coating materials

样品编号	w_{SA}/%	断裂强度/MPa	断裂伸长率/%	冲击强度/(kJ·m^{-2})
SA-0	0	28.6±1.2	35.2±2.1	15.8±0.7
SA-1	0.3	27.8±0.9	42.5±1.8	18.2±1.1
SA-2	0.6	26.5±1.1	51.3±2.3	23.3±0.9
SA-3	0.9	25.3±0.8	49.8±2.0	26.7±1.2
SA-4	1.2	23.1±1.0	43.6±1.7	22.9±1.3
SA-5	1.5	20.5±0.7	38.9±1.5	21.5±0.8

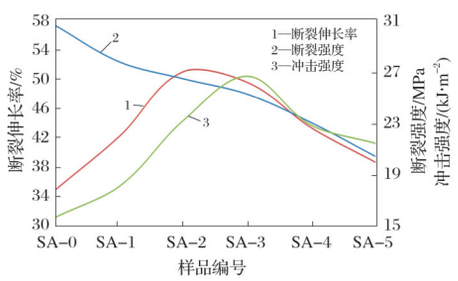


图1 PHA/SA淋膜材料的力学性能

Fig.1 Mechanical properties of PHA/SA coating materials

综合来看，当SA质量分数为0.6%~0.9%时，PHA淋膜材料可在保持一定断裂强度的前提下，获得较好的柔韧性。其中，SA-3样品的断裂伸长率虽略低于SA-2样品，但考虑到后续热稳定性和降解性能的需求，选择0.9%作为SA的优选添加质量分数。

2.2 PHA/SA淋膜的热分解性能

表2为PHA/SA淋膜材料的热分解特征数据，图2为PHA/SA淋膜材料的热分解性能。从表2和图2可以看出，不添加SA时，SA-0样品的$t_{5\%}$和t_{max}分别为225.6 ℃和269.3 ℃，残炭率为2.1%，说明此时的淋膜材料高温易分解，热稳定性较差[22-23]。随着SA含量的增加，$t_{5\%}$和t_{max}均先升高后降低。当SA质量分数增加至0.6%~0.9%时，$t_{5\%}$和t_{max}分别达到最大值，较SA-0样品分别提高5.54%和3.71%，热稳定性得到一定的提升。当SA质量分数为0.9%时，其残炭率达到最低值，为1.2%，较SA-0样品降低42.86%，说明此时的热降解更加彻底。

表2 PHA/SA淋膜材料的热分解特征数据

Tab.2 Thermal decomposition characteristic data of PHA/SA coating materials

样品编号	w_{SA}/%	t_m/℃	$t_{5\%}$/℃	t_{max}/℃	(600 ℃)残炭率/%
SA-0	0	150~160	225.6	269.3	2.1
SA-1	0.3	—	231.2	275.7	1.8
SA-2	0.6	—	237.8	279.3	1.5
SA-3	0.9	—	238.1	278.8	1.2
SA-4	1.2	—	233.5	271.6	1.6
SA-5	1.5	—	228.9	267.4	1.9

注：“—”表示无相关数据。

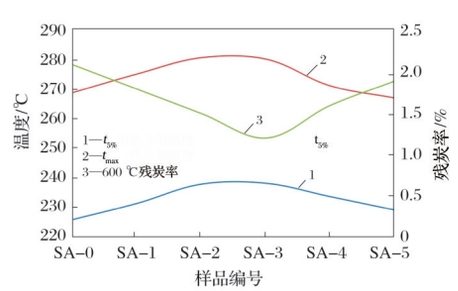


图2 PHA/SA淋膜材料的热分解性能

Fig.2 Thermal decomposition properties of PHA/SA coating materials

SA具有优良的润滑性，能减少PHA加工时的内摩擦和外摩擦。这可以降低加工过程中的剪切热积累，避免局部温度过高导致的热降解。SA作为长链脂肪酸，能够在PHA分子表面形成一层薄膜，抑制热氧降解。同时，SA的羧基与PHA分子链末端羟基发生氢键作用或酯化反应，降低PHA分子链的活性，减少热诱导下的断链反应。结合改性后的$t_{5\%}$、t_{max}和600 ℃残炭率等热稳定性指标可知，SA最佳添加质量分数为0.9%左右。

2.3 PHA/SA淋膜的维卡软化温度

图3为PHA/SA淋膜材料的指针深度。其中，拐点为

维卡软化温度。从图3可以看出，未添加SA的SA-0样品加热后很快就达到1 mm指针深度，此时温度为121.4 ℃。而添加SA进行改性后，维卡软化温度最低为158.2 ℃，最高的可以达到171.5 ℃。

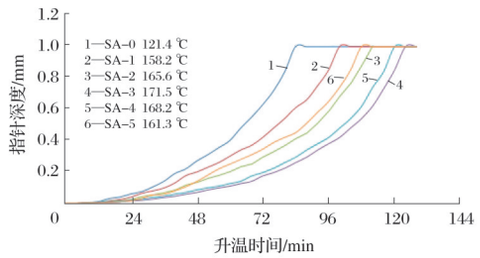


图3 PHA/SA淋膜材料的指针深度

Fig.3 Penetration depth of PHA/SA coating materials

2.4 PHA/SA淋膜的MFR

图4为PHA/SA淋膜材料的MFR。从图4可以看出，SA-0样品随温度的升高MFR快速增大，没有缓冲时期。这表明PHA在进行制品加工时，工艺的加工温度区段范围很小，加工窗口窄，无法在工业生产中大规模应用。添加SA改性后，SA充当成核剂，提高PHA的结晶率，晶体结构更加规整，改性材料的抗热性能显著提高，在172~180 ℃之间呈现了一个平稳期，给材料的生产加工提供一个较为宽泛的操作空间。

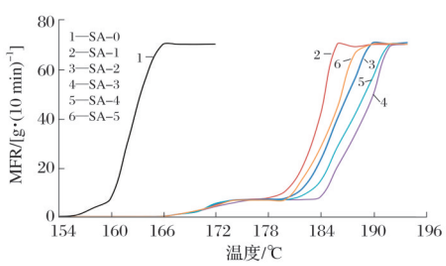


图4 PHA/SA淋膜材料的MFR

Fig.4 MFR of PHA/SA coating materials

图5为相同温度下测量MFR时10个物料的质量差异。从图5可以看出，在同一温度、压重条件下，随着保温时间的延长(10 s切割一次，即每个切割下来的物料段的高温保温时间会依次延长10 s)，切割下来的物料段质量存在差异，说明物料对温度的稳定性存在差异。SA促进PHA分子间的结构重组，使分子间的作用更加牢固稳定。

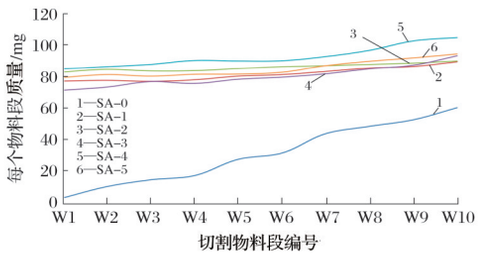


图5 相同温度下测量MFR时10个物料的质量差异

Fig.5 Mass difference of ten materials when measuring MFR at the same temperature

2.5 PHA/SA淋膜的结晶性能

图6为PHA/SA淋膜材料的结晶性能，表6为PHA/SA淋膜材料的结晶性能数据。从图6和表6可以看出，随着SA含量的增加，t_c和ΔH_c均先升高后降低。当SA质量分数为0.9%时，材料的t_c和ΔH_c均达到最高值，分别为100.3 ℃和47.2 J/g，较SA-0样品分别提高8.7%和22.3%。这说明适量的SA可以作为异相成核剂，降低PHA的成核位垒，促进晶核形成，使PHA分子链规整排列，结晶程度提升。但过量的SA可能会发生团聚现象，阻碍分子链运动，导致结晶不完全[24-26]。

当SA质量分数为0.6%时，X_c最大，为67.5%，较SA-0样品提高15.98%。当SA质量分数进一步提高至0.9%时，X_c较SA-0样品提高14.09%。这说明SA可调控PHA改性材料的结晶行为，提高材料X_c。但添加过量的SA会发生团聚现象，其对结晶的抑制作用抵消SA作为异相成核剂的促进作用，从而无法有效提高材料的X_c[27-29]。

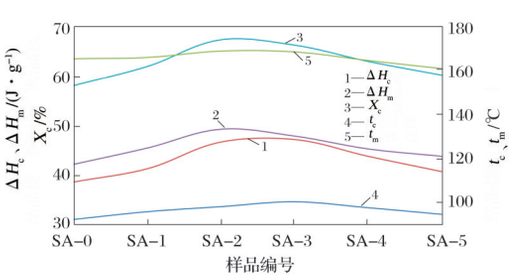


图6 PHA/SA淋膜材料的结晶性能

Fig.6 Crystallization properties of PHA/SA coating materials

表6 PHA/SA淋膜材料的结晶性能数据

Tab.6 Crystallization property data of PHA/SA coating materials

样品编号	w_{SA}/%	t_c/℃	ΔH_c/(J·g^{-1})	t_m/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	X_c/%
SA-0	0	92.3	38.6	165.7	42.2	58.2
SA-1	0.3	95.8	41.3	166.3	45.5	62.1
SA-2	0.6	98.1	46.7	169.2	49.3	67.5
SA-3	0.9	100.3	47.2	168.8	47.9	66.4
SA-4	1.2	97.6	43.8	164.9	45.3	63.1
SA-5	1.5	94.6	40.7	161.2	43.8	60.3

3 结论

SA的疏水长链(烷基)可以拉开PHA分子链之间的距离，削弱分子链间的相互作用，增强分子链的运动能力。此外，SA的羧基与PHA分子链末端羟基发生氢键作用或酯化反应，降低PHA分子链的活性。同时，SA也可以充当PHA改性的异相成核剂，促进PHA改性时结晶行为的发生，提高X_c。但过量添加SA会出现团聚现象，反过来抑制结晶行为的发生。在PHA淋膜改性的过程中，添加质量分数为0.6%~0.9%的SA能够有效地改善材料的韧性，提高热稳定性，拓宽加工窗口。

参考文献

[1] 刘海军, 唐堂, 汤维涛, 等. PHA生产工艺技术研究进展[J]. 当代化工, 2024, 53(1): 176-183.
[2] 吴杰, 王仕杰, 刘之烨. 可降解材料聚羟基脂肪酸酯的研究进展[J]. 塑料科技, 2025, 53(8): 207-211.
[3] 邹湘辉. 生物可降解材料聚羟基脂肪酸酯生产研究进展初探[J]. 科技创新导报, 2010, 7(8): 17-18.
[4] 张向南. 第四代PHA生物塑料聚3-羟基丁酸酯4-羟基丁酸酯[J]. 塑料制造, 2010(7): 52-56.
[5] 任耀彬, 郑裕东, 钟青华. 聚羟基烷基酸酯及其改性研究[J]. 塑料, 2001, 30(5): 30-33.
[6] 李义, 张旭, 黄威, 等. 聚羟基脂肪酸酯(PHA)及其共混纤维研究进展[J]. 生物工程学报, 2020, 36(5): 829-837.
[7] 刘凯旋, 沈宏伟, 谢鑫颖, 等. PHA生物制造及加工过程进展[J]. 生物加工过程, 2022, 20(2): 206-216.
[8] 于志方, 丁勇超, 杨亚亚, 等. 非石油基高分子材料聚羟基脂肪酸酯PHA的改性研究进展[J]. 高分子通报, 2010, 23(11): 1-9.
[9] 魏风军, 杨雪, 贾秋丽. 聚羟基脂肪酸酯功能化改性研究进展[J]. 包装学报, 2025, 17(2): 1-9.
[10] 周迎鑫, 杨楠, 王希媛, 等. 聚羟基烷酸酯(PHA)改性研究进展[J]. 生物工程学报, 2016, 32(6): 738-747.
[11] 石娅敏. 低含量聚羟基脂肪酸酯对聚乳酸纤维结构与性能的影响研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2022.
[12] 权文琪, 张永钦, 张艳辉, 等. 聚羟基烷酸酯共混改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(4): 143-147.
[13] 彭强, 高挺, 劳志超, 等. 可生物降解塑料研究进展[J]. 橡塑技术与装备, 2024, 50(8): 56-64.
[14] 王亮. 生物质高分子材料PHA的加工改性研究[D]. 汕头: 汕头大学, 2009.
[15] 王延伟, 张雅琪, 于翔, 等. PHA/纳米羟基磷灰石复合材料的结晶性能和力学性能研究[J]. 塑料科技, 2017, 45(3): 61-65.
[16] 秦艺文. 聚乳酸/聚羟基脂肪酸酯复合材料3D打印工艺研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2023.
[17] 齐高鹏. 聚羟基脂肪酸酯基复合材料的制备及其阻燃性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2023.
[18] 赵川涛, 贾志欣, 刘立君, 等. 环氧树脂/碳纤维复合材料模压制品力学性能影响因素分析[J]. 中国塑料, 2024, 38(2): 26-32.
[19] 吴树颖. 聚乳酸/植物纤维复合材料的界面改性及其力学性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2023.
[20] 黄艳志, 冯郁成, 吴树颖, 等. 硬脂酸-$CaCO_3$协同改性对植物纤维/聚乳酸复合材料力学性能的影响[J]. 中国造纸, 2024, 43(4): 130-139.
[21] 丁曜东, 辛辉. 纤维增强复合塑料的力学性能研究[J]. 塑料助剂, 2025(2): 25-29.
[22] 王增喜, 司徒卫, 陈亚精. PHA性能及其纤维制备工艺概述[J]. 化纤与纺织技术, 2019, 48(3): 18-22.
[23] 张鑫, 柳新江, 沈永红, 等. PHA长丝纤维的加工性能研究[J]. 现代丝绸科学与技术, 2021, 36(2): 1-4.
[24] 李涛. 聚乳酸/硅藻壳复合材料的结晶行为及降解性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2023.
[25] 刘晶如, 孙振, 俞强. 硬脂酸对纳米ZnO填充聚丙烯流变和结晶行为的影响[J]. 高校化学工程学报, 2016, 30(3): 540-546.
[26] 陈依纯. 成核剂对聚己二酸丁二酯(PBA)的结晶行为、聚集态结构及生物降解性能的调控[D]. 天津: 天津理工大学, 2016.
[27] 慕昕昱. 聚(4-羟基丁酸酯)的结晶行为与降解性能调控[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
[28] 崔燕军, 陈晔, 王新灵, 等. PHA/PEDEA聚酯齐聚物的结晶行为[J]. 上海交通大学学报, 2002, 36(5): 711-714.
[29] 陈孝南. 聚羟基脂肪酸酯的结晶调控与性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2023.