

# 花生壳提取物/PBS 复合包装材料的制备与性能研究

宋洁\*, 李胜港, 韩家旋, 窦玉芳

(陕西科技大学化学与化工学院, 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

**摘要:**将废弃花生壳中抗氧化性的黄酮类化合物与脂肪族聚酯聚丁二酸丁二醇酯(PBS)复合, 所得复合材料 T/PBS 具有抗氧化性能和可降解性。对复合材料的热力学性能、表面形貌、水蒸气透过率、抗氧化性等进行了测试。结果表明, T/PBS 复合材料中花生壳提取物可充分保留其抗氧化性能, 并且对复合材料的结晶产生异相成核的作用。T/PBS 复合材料的热稳定性在少量添加时有所提高; 复合材料的亲水性能、水蒸气透过率和 DPPH 自由基清除率均随着花生壳提取物质量分数的增加依次增强。花生壳提取物质量分数为 9% 时, 复合材料的水蒸气透过率可达到  $696.983 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ , 在水中释放的抗氧化性为 30.13%, 该材料可作为可降解型活性包装材料推广应用。

**关键词:**聚丁二酸丁二醇酯; 花生壳提取物; 抗氧化性; 水蒸气透过率; 自由基清除率; 可降解材料

中图分类号: TQ323.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)11-0096-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.11.021

## Preparation and performance of peanut shell extract/PBS composite packaging materials

SONG Jie\*, LI Sheng-gang, HAN Jia-xuan, DOU Yu-fang

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Light Chemical Industry of Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Flavonoids with oxidation resistance are extracted from spent peanut shells, and compounded with polybutylene succinate (PBS) to prepare T/PBS composites with oxidation resistance and degradability. The thermodynamic properties, surface morphology, water vapor permeability and oxidation resistance of the composites are tested. It is shown that peanut shell extract in T/PBS composites can retain its antioxidant activity and produce heterogeneous nucleation on the crystallization of the composites. The thermal stability of T/PBS composites is improved when the content of peanut shell extract is small. The hydrophilic property, water vapor permeability and DPPH radical scavenging rate of the composites are enhanced with the increasing peanut shell extract content. The water vapor permeability of the composites reaches  $696.983 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  and the antioxidant capacity of the composites in water is 30.13% when the dosage of peanut shell extract is 9%. The composites are recommended as a degradable active packaging material.

**Key words:** polybutylene succinate; peanut shell extract; oxidation resistance; water vapor permeability; free radical scavenging rate; degradable materials

高分子材料由于其多种功能性得到广泛地应用, 其中可降解高分子不仅可以有效地预防白色污染, 还可以解决原油耗尽等使人类生存环境遭遇危机的问题<sup>[1-3]</sup>。与其他生物降解塑料相比, 聚丁二酸丁二醇酯(PBS)以其优异的综合性能和相应单体易通过生物资源发酵制备的特点, 成为环境友好材料领域的研究热点。由于聚丁二酸丁二醇酯具有优异的成膜效果, 可以与其他高分子共混改性, 其中植物源提取物是最环保且具有多种功能性的天然材

料, 两者复合可以制得多功能可降解材料<sup>[4-9]</sup>。

植物源抗氧化剂具有来源广、抗氧化活性大、与机体亲和力强等优点。从天然植物中筛选高效低毒且抗氧化性强的天然抗氧化剂成为人们关注的焦点。近年来, 对天然抗氧化剂的研发成为食品添加剂领域的研究热点, 各种各样的天然抗氧化剂相继被开发<sup>[10-13]</sup>。花生又名长生果, 豆科, 一年生草本, 是主要的植物油和植物蛋白资源。我国花生产量居世界第 2 位, 每年都有大量的花生壳产生, 但一直未

收稿日期: 2020-12-16; 修回日期: 2021-08-30

基金项目: 国家自然科学基金(51803114); 陕西省重点研发计划项目(2018ZDXM-NY-059); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(17JS014); 西安市未央区科技计划(201908)

作者简介: 宋洁(1982), 女, 博士, 副教授, 主要从事环境友好高分子材料的研究, 通讯联系人, songj3587@163.com。

能加以综合利用。花生壳中除了含有较多的碳水化合物、粗纤维、叶绿素之外,还含有丰富的黄酮类化合物。研究表明,花生壳提取物的有效成分是木犀草素等黄酮类化合物。通过动物和临床试验证明,此类化合物在体内具有抗氧化性、增强免疫功能、降血脂与胆固醇和抗炎症等药理作用<sup>[14-17]</sup>。

笔者将花生壳提取物与 PBS 可生物降解材料进行复合,制备出具有抗氧化性能的复合材料,达到各种应用环境的性能指标,扩大 PBS 塑料的应用领域<sup>[18]</sup>。

## 1 材料和仪器

### 1.1 实验材料

花生壳,收集;无水乙醇,天津市科密欧化学试剂开发中心生产;纯水,自制;PBS 树脂颗粒( $M_n$  约为  $1 \times 10^5$ ),日本昭和生;1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)(纯度  $\geq 97\%$ ),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

### 1.2 实验仪器

数控超声清洗机,KQ5200DE 型,昆山市超声仪器有限公司生产;旋转蒸发器,RE52CS-1 型,上海亚荣生化仪器厂生产;冷冻干燥机,FD-1C-80 型,西安太康生物科技有限公司生产;开放式炼塑机,SK-160 型,上海奇才液压机械有限公司生产;傅里叶红外光谱仪,VECTOR-22 型,德国布鲁克 Bruker 公司生产;X-射线衍射仪,AD/Max-3c 型,日本理学株式会社生产;扫描电子显微镜,S-4800 型,日本理学株式会社生产;差示扫描量热仪,Q2000 型,美国 TA 公司生产;接触角测量仪,FM40MR2 Easydrop 型,德国 KRUSS 公司生产;透湿仪,Permatran-w3/61 型,美国 Mocon 公司生产;紫外-可见分光光度计,UV-2006A 型,北京普析通用仪器有限责任公司生产。

### 1.3 材料的制备方法

将花生壳干燥后粉碎,过 200 目筛备用。以 75%乙醇为溶剂,采用超声波辅助法在 50℃ 下对花生壳提取 1.5 h,滤液过滤,50℃ 旋转蒸发溶剂,得到的浓缩物再经过冷冻干燥去除水分,得到黄色粉末状花生壳提取物。

利用 SK-160 型开放式炼塑机对材料进行共混,首先将前辊、后辊间距调至 1.4 mm,匀速升温至 120℃,开启辊筒,将一定量 PBS 颗粒逐渐放入两辊之间,待完全熔融后,将按 PBS 质量的 1%、5%、9%

的花生壳提取物分别与 PBS 颗粒进行共混。采用“走刀法”对复合物进行混合,混合均匀后,将前后辊筒间距调至 0.8 mm,自然冷却后取下,制得花生壳提取物/PBS(T/PBS)复合材料。

## 2 复合材料的结构表征及性能测试

### 2.1 复合材料的结构表征

利用 VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪对复合物进行 FT-IR 测试。以空气为背景通道,将样品薄膜干燥,放置机器中;电源电压为 220 V,频率为 50 Hz,扫描次数为 32 次,测定波数为 800 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 2.2 复合材料结晶性能测试

利用 X 射线衍射仪检测复合材料的结晶性能,从复合材料样品上分别切取 10 mm×10 mm 的试样,薄厚均匀,电压为 40 kV,电流为 40 mA,Cu 靶,扫描速度为 6°/min。

利用日本株式会社生产的 S-4800 型扫描电镜观察复合材料的平面和断面微观形貌,镀金厚度约为 25 nm,在电压 4.9 kV 的条件下进行测试。

利用差示扫描量热仪得到 DSC 降温 and 升温曲线,在氮气的保护下将复合材料快速升温至 140℃,恒温 5 min 以消除热历史,然后以 5℃/min 的速度降温至 60℃,最后以 10℃/min 再次升温至 140℃。

### 2.3 复合材料亲疏水性测试

利用德国 KRUSS 公司生产的 FM40MR2 Easydrop 接触角测量仪进行复合材料亲疏水性测试,以蒸馏水在复合材料表面的接触角( $\theta$ )表示复合材料的亲疏水性能。

### 2.4 复合材料薄膜水蒸气透过率测试

利用美国 Mocon 公司生产的 Permatran-w3/61 型透湿仪测试薄膜的水蒸气透过性(WVTR)。在 38℃、85%的条件下进行测试,每组样品进行 3 个平行样测试。

### 2.5 复合材料抗氧化性能测试

利用 DPPH 自由基清除法测定薄膜的抗氧化能力。分别取薄膜样品 0.25 g 置于 50 mL 无水乙醇和 50 mL 去离子水中,静置 48 h 备用。称取 0.019 7 g 的 1,1-二苯基-2-苦肼基溶于 50 mL 无水乙醇,制备出 0.1 mmol/L DPPH 溶液,将 DPPH 液体密封避光保存。量取 2 mL 膜液和 2 mL DPPH 无水乙醇溶液,待混合均匀,避光反应 40 min 后,于 517 nm 处测量混合液的吸光度  $A_i$ 。对照组样品液

为 2 mL 无水乙醇(2 mL 去离子水)和 2 mL DPPH 溶液混合,避光反应 40 min,测吸光度  $A_j$ 。平行测定 3 次,取 3 次测量的平均值。计算复合膜对 DPPH 的清除率  $\alpha$ :

$$\alpha = [(A_j - A_i) / A_j] \times 100\%$$

### 3 结果与讨论

#### 3.1 花生壳提取物/PBS 复合材料的结构表征

5% T/PBS 复合材料的红外光谱图如图 1 所示。

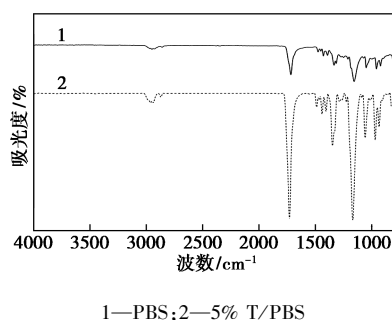
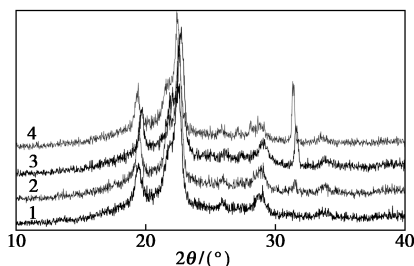


图 1 PBS 和 5% T/PBS 复合材料的 FT-IR 谱图

由图 1 可以看出,PBS 的—OH 伸缩振动位于  $3443\text{ cm}^{-1}$  附近,—CH<sub>2</sub>—的伸缩振动吸收峰位于  $2958\text{ cm}^{-1}$  附近,酯键的 C=O 伸缩振动峰在  $1718\sim 1731\text{ cm}^{-1}$  之间,酯键的 C—O 键的伸缩振动峰位于  $1363\sim 1386\text{ cm}^{-1}$  之间。复合材料的特征峰基本与 PBS 相似,由于花生壳提取物的添加使得复合材料中存在大量的 C=O 键及 C—O 键,使得复合材料在  $1718\sim 1731\text{ cm}^{-1}$  的峰强度以及  $1363\sim 1386\text{ cm}^{-1}$  的峰强度均大于 PBS 对应的峰强度,说明复合材料中存在抗氧化类物质,且抗氧化物质的添加只与 PBS 进行了共混,没有发生化学反应,即其抗氧化性没有发生改变。

#### 3.2 花生壳提取物/PBS 复合材料的结晶性能分析

T/PBS 复合材料的 XRD 谱图如图 2 所示。



1—PBS;2—1% T/PBS;3—5% T/PBS;4—9% T/PBS

图 2 T/PBS 复合材料的 XRD 谱图

从图 2 中可以看出,T/PBS 复合材料与 PBS 材料相比,均在(020)、(111)和(110)晶面显示出强的衍射峰,这 3 个峰与 PBS 相比其衍射峰的位置基本相似。但随着花生壳提取物的添加,复合材料在  $2\theta$  为  $32^\circ$  左右出现新的特征衍射峰,且出峰强度随花生壳提取物添加质量分数的增加依次增大,这是由于花生壳提取物中含有的抗氧化物质引起新的特征峰,并对复合材料的晶型产生的影响。

T/PBS 复合材料的扫描电镜平面和断面微观形貌图如图 3 所示。

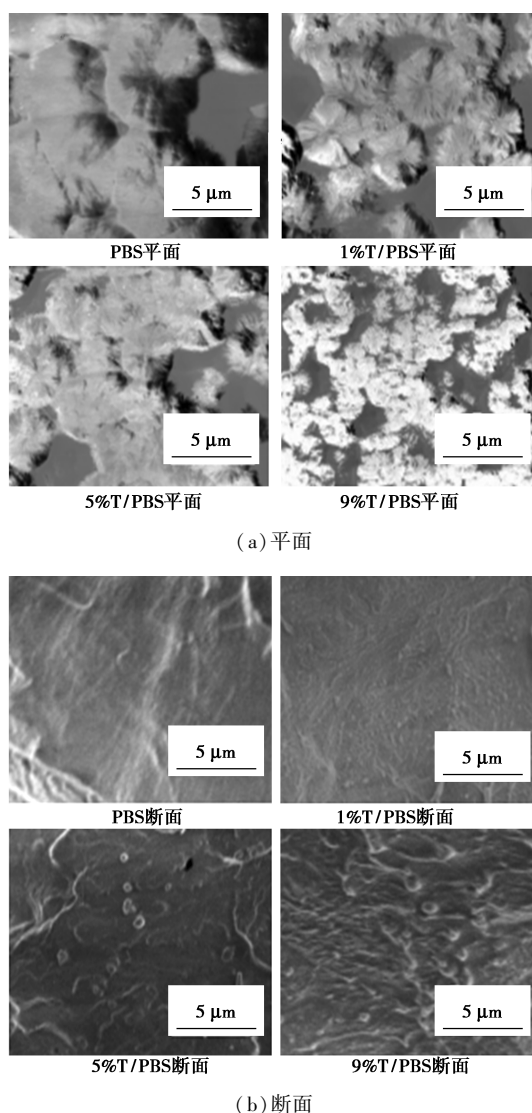


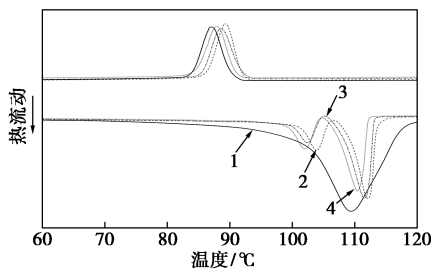
图 3 T/PBS 复合材料的平面和断面微观形貌

从图 3(a)中可以看出,T/PBS 复合材料在添加质量分数较小时与 PBS 同样呈现球晶,具有明显的黑十字消旋现象。随着花生壳提取物添加质量分数的增加,复合材料结晶形貌逐渐模糊,单位面积的球晶数量增加,晶粒尺寸逐渐减小,说明花生壳提取物

的添加对复合材料晶体形貌产生了一定影响,且花生壳提取物在复合材料中作为异质成分对 PBS 具有诱导作用,在其接触面处形成异相成核点,使 PBS 聚合物由于空间阻碍作用产生结晶。

由图 3(b)中可以看出,花生壳提取物添加质量分数较小时,在复合材料中的分布较均匀,随着花生壳提取物添加质量分数的增加,其在复合材料中分布开始出现一定的团聚现象,并对周围的 PBS 产生影响,从而对复合材料的结晶行为也产生了不同程度的诱导作用。

T/PBS 复合材料的 DSC 曲线及数据分析分别如图 4 和表 1 所示。



1—PBS; 2—1% T/PBS; 3—5% T/PBS; 4—9% T/PBS

图 4 T/PBS 复合材料的 DSC 曲线

表 1 T/PBS 复合材料的热性能

复合材料	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T$
PBS	109.61	—	87.12	22.50
1% T/PBS	112.32	103.90	87.85	22.51
5% T/PBS	111.62	102.51	88.71	21.92
9% T/PBS	110.44	102.01	89.52	20.97

由图 4 和表 1 可知,不同质量分数 T/PBS 复合材料呈现 2 个熔融峰,其中  $T_{m1}$  较 PBS 向高温方向明显发生偏移,说明复合材料的稳定性更好。 $T_{m2}$  为提取物的熔融峰, $T_{m2}$  随提取物添加质量分数的增大而减小,同样说明提取物添加质量分数过高使得形成的分子间作用不足以弥补植物提取物本身热稳定性差的缺点,使得  $T_{m2}$  下降。同时复合材料的结晶峰也向高温方向发生偏移,说明花生壳提取物使得复合材料的结晶温度升高,且花生壳提取物添加质量分数较大时,复合材料的过冷度明显降低,说明大量花生壳提取物的添加促进了复合材料的结晶,起到了成核剂的作用,增加提取物利于结晶,使得复合材料的综合性能提高,这一结果与扫描电镜的观察结果一致。

### 3.3 花生壳提取物/PBS 复合材料的亲疏水性性能分析

T/PBS 复合材料的亲疏水性测试结果如图 5 所示。

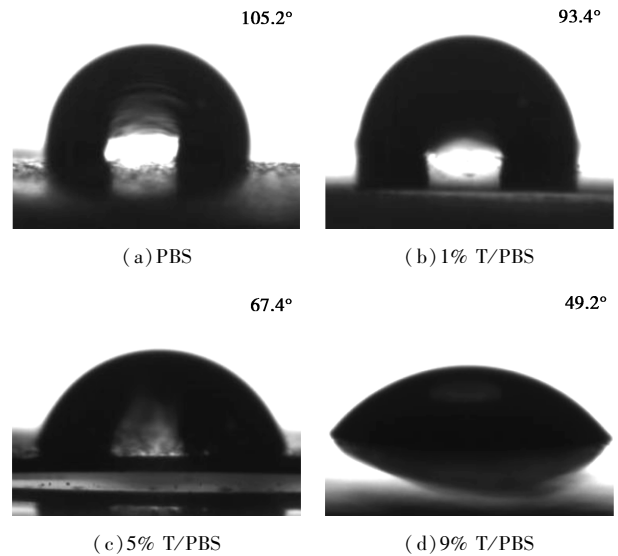


图 5 T/PBS 复合材料的亲疏水性测试

从图 5 可以看出,T/PBS 复合材料的接触角随着花生壳提取物添加质量分数的增加而减小,即复合材料的亲水性随着花生壳提取物添加质量分数的不断增大而增大,花生壳提取物在添加质量分数为 9% 时,亲水性达到最高值,说明花生壳提取物成分中以亲水性成分为主,与 PBS 复合时改变了固体材料表面的润湿性能,为 PBS 材料应用于果蔬包装领域、提高食品安全和延长食品货架期提供理论依据。

### 3.4 花生壳提取物/PBS 复合材料的水蒸气透过率分析

38°C、85%RH 条件下 T/PBS 复合材料的水蒸气透过率如表 2 所示。

表 2 T/PBS 复合材料的水蒸气透过率

复合材料	水蒸气透过率/ $[\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}]$
PBS	141.759
1% T/PBS	308.110
5% T/PBS	515.014
9% T/PBS	696.983

从表 2 中可以看出,T/PBS 复合材料的水蒸气透过率较纯 PBS 材料有大幅上升。PBS 薄膜的水蒸气透过率为  $141.759 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ;1% T/PBS 的水蒸气透过率为 PBS 薄膜的 2 倍左右,而 9% T/PBS

的水蒸气透过率为 PBS 薄膜的 5 倍左右。这是由于花生壳提取物分散在 PBS 中,随着花生壳提取物的增多,共混物中自由体积增加,增大了水分子在膜中的渗透速度,使得水蒸气透过率增大,同样对于果蔬保鲜和海鲜包装具有应用价值。

### 3.5 花生壳提取物/PBS 复合材料的抗氧化性能分析

T/PBS 复合材料在不同介质中释放时抗氧化性对比如表 3 所示。

表 3 T/PBS 复合材料(T/PBS)的抗氧化性表

复合材料	抗氧化性(无水乙醇)/%	抗氧化性(去离子水)/%
PBS	1.99	1.86
1% T/PBS	6.50	8.72
5% T/PBS	14.86	20.07
9% T/PBS	22.32	30.13

DPPH 自由基清除能力评价被认为是测定物质抗氧化能力的标准方法之一。将花生壳提取物加入到 PBS 膜中,既能改善薄膜的综合性能,又能为其增添抗氧化性。从表 3 中可以看出,未添加花生壳提取物的薄膜的抗氧化能力非常弱,无论在水中还是无水乙醇中释放几乎检测不到;而添加花生壳提取物后,复合材料的抗氧化能力随着花生壳提取物添加质量分数的增加逐渐提高,9% T/PBS 在水中释放情况下抗氧化性达到 22.32%,而 1% T/PBS 和 5% T/PBS 在水中释放的抗氧化性也有 8.72% 和 20.07%。从膜在不同溶液中溶解释放的过程来看,在水中释放时复合材料抗氧化能力要略高于在无水乙醇中释放,这是因为无水乙醇通常被视为极性极低的脂肪模拟物,在无水乙醇溶剂中,乙醇浓度过高限制了复合膜水合作用和复合膜的网络弱化作用,使花生壳中抗氧化性物质不容易通过薄膜基质,而降低了其释放性能,但均能满足实际应用场合。

## 4 结论

将废弃花生壳中抗氧化性的黄酮类化合物与脂肪族聚酯聚丁二酸丁二醇酯(PBS)复合,T/PBS 复合材料的红外光谱分析表明,复合材料中存在抗氧化类物质,且抗氧化物质的添加只与 PBS 进行共混,其抗氧化性没有发生改变。抗氧化类物质的添加对复合材料晶体形貌产生一定影响,且起到异相成核的作用。花生壳提取物添加质量分数为 9%

时,对复合材料的结晶促进程度最大。

花生壳提取物添加质量分数为 1% 时,复合材料的结晶峰和熔融峰提高到 87.85℃ 和 112.32℃,复合材料的热稳定性最高,而在失重率大于 50% 时有所下降。花生壳提取物的添加改变了固体材料表面的润湿性能,且增强了复合材料的水蒸气透过率和 DPPH 自由基清除率,该材料可应用于果蔬长时间储存保鲜材料、食品包装材料、海鲜包装塑料等领域,是一种具有应用潜力的可降解型活性包装材料。

## 参考文献

- [1] 王昱文,曾甯,柴森,等.废旧塑料处置地沉积物中邻苯二甲酸酯污染特征及其生态风险[J].环境科学研究,2016,29(4):558-565.
- [2] Li T T, Hu W Z, Li J R, et al. Coating effects of tea polyphenol and rosemary extract combined with chitosan on the storage quality of large yellow croaker (*Pseudosciaena Crocea*) [J]. Food Control, 2012, 25(1): 101-106.
- [3] 赖仰洲,高艳阳,李昭昭,等.壳聚糖/竹叶提取物抗氧化复合膜的制备与性能研究[J].化工新型材料,2016,44(6):101-103.
- [4] 张雅楠,梁鹏,谢静仪,等.天然食品抗氧化剂的研究进展[J].中国食物与营养,2019,25(1):67-71.
- [5] Zelalem Chernet Lule, Eyob Wondu Shiferaw, Jooheon Kim. Thermomechanical properties of SiC-filled polybutylene succinate composite fabricated via melt extrusion [J]. Polymers, 2020, 12(2): 418-427.
- [6] 王杰,夏彩芬,周丽,等.苦楝粉/羧甲基壳聚糖膜的制备及抗氧化能力评价[J].湖北农业科学,2020,59(8):116-120.
- [7] 李倩文,王智慧,周硕威,等.不同抗氧化剂对聚乙烯醇复合膜性能的影响[J].包装工程,2020,41(11):104-111.
- [8] Marijana Ponjavic, Marijana S Nikolic, Jasmina Nikodinovic-Runic, et al. Degradation behaviour of PCL/PEO/PCL and PCL/PEO block copolymers under controlled hydrolytic, enzymatic and composting conditions [J]. Polymer Testing, 2017, 57: 67-77.
- [9] Sayan Kumar Bhattacharjee, Gourhari Chakraborty, Sourav Pratim Kashyap, et al. Study of the thermal, mechanical and melt rheological properties of rice straw filled poly (butylene succinate) bio-composites through reactive extrusion process [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2020, 4: 1-12.
- [10] 甘文乐,杨海英,张玲,等.纳米蒙脱土负载茶多酚改性聚乙烯醇膜的制备及性能表征[J].包装工程,2019,40(19):198-204.
- [11] 王孟,吕倩,董林娟.花椒醇提取物抗氧化性分析及应用[J].盐科学与化工,2020,49(3):13-16.
- [12] Grazielle Ribeiro Borges, Mostafa Galal Aboelkheir, Fernando Gomes de Souza Junior, et al. Poly (butylene succinate) and derivative copolymer filled with *Dendranthema grandiflora* biolarvicide extract [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(19): 23575-23585.

(下转第 105 页)

2.5 μmol/L, 证明二维材料固定在三维空心支架上有利于提高电催化活性。

### 参考文献

- [1] Elkesh A, Qari S H, Mazrou Y, *et al.* Exogenous ascorbic acid induced chilling tolerance in tomato plants through modulating metabolism, osmolytes, antioxidants, and transcriptional regulation of catalase and heat shock proteins [J]. *Plants-Basel*, 2020, 9(4): 431-433.
- [2] Iranmanesh T, Foroughi M M, Jahani S, *et al.* Green and facile microwave solvent-free synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticle-decorated CNTs as a quadruplet electrochemical platform for ultrasensitive and simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, uric acid and acetaminophen [J]. *Talanta*, 2020, 207: 120318-120320.
- [3] 杜科志, 杜海军, 张艳, 等. 石墨烯电化学传感器检测 4-氯苯氧乙酸的研究 [J]. *现代化工*, 2020, 40(9): 237-240.
- [4] 张东霞, 黑莎莎, 张永明. 基于聚 L-精氨酸修饰玻碳电极的抗坏血酸电化学传感器的研究 [J]. *现代化工*, 2015, 35(8): 187-189.
- [5] Burke M S, Enman L J, Batchellor A S, *et al.* Oxygen evolution reaction electrocatalysis on transition metal oxides and (oxy) hydroxides: Activity trends and design principles [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(22): 7549-7558.
- [6] Luo Y, Li X, Cai X, *et al.* Two-dimensional MoS<sub>2</sub> confined Co(OH)<sub>2</sub> electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline electrolytes [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(5): 4565-4573.
- [7] Han K N, Li C A, Bui M P, *et al.* Control of ZnO morphologies on carbon nanotube electrodes and electrocatalytic characteristics toward hydrazine [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(3): 938-940.
- [8] Jena B K, Raj C R. Morphology dependent electrocatalytic activity of Au nanoparticles [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(6): 951-954.
- [9] Ma R, Takada K, Fukuda K, *et al.* Phase transitions-topochemical synthesis of monometallic (Co<sup>2+</sup>-CO<sup>3+</sup>) layered double hydroxide and its exfoliation into positively charged Co(OH)<sub>2</sub> nanosheets [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, 47(1): 86-89.
- [10] He G, Tian L, Cai Y, *et al.* Sensitive nonenzymatic electrochemical glucose detection based on hollow porous NiO [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2018, 13(1): 1-10.
- [11] Yang T, Tian L, Zhou E, *et al.* Design of Ni(OH)<sub>2</sub> nanocages@MnO<sub>2</sub> nanosheets core-shell architecture to jointly facilitate electrocatalytic dynamic for highly sensitive detection of dopamine [J]. *Biosens Bioelectron*, 2019, 143: 111634-111636.
- [12] Chen D, Tian L, Yin C, *et al.* Decoration of CuS nanocages with internal and external Co(OH)<sub>2</sub> nanosheets to jointly promote electrocatalytic activity for the highly sensitive detection of glucose [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2020, 323: 128692-128695.
- [13] Huang M Q, Liu W W, Wang L, *et al.* Self-transforming ultrathin alpha-Co(OH)<sub>2</sub> nanosheet arrays from metal-organic framework modified graphene oxide with sandwichlike structure for efficient electrocatalytic oxygen evolution [J]. *Nano Research*, 2020, 13(3): 810-817.
- [14] Lu J, Ji S, Kannan P, *et al.* Hydrophilic Ni(OH)<sub>2</sub>@CoB nanochains with shell-core structure as an efficient catalyst for oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 844: 156129-156131.
- [15] Sha L N, Ye K, Yin J L, *et al.* In situ grown 3D hierarchical MnCo<sub>2</sub>O<sub>4.5</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheet arrays on Ni foam for efficient electrocatalytic urea oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122603-122605.
- [16] Guascito M R, Filippo E, Malitesta C, *et al.* A new amperometric nanostructured sensor for the analytical determination of hydrogen peroxide [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2008, 24(4): 1057-1063.
- [17] Chen J, Wu X, Selloni A. Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(24): 29-34. ■
- [13] Xun D, Zhao B Q. Crystallization kinetics, morphology, and hydrolytic degradation of novel biobased poly (butylenesuccinate-co-decamethylene succinate) copolyesters [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 137: 197-204.
- [14] Nissapa Wattanawong, Kanchana Chatchaipaboon, Natchanan Sreekirin, *et al.* Fabrication of poly (butylene succinate) composite films with silver doped ZSM-5; Effect of silver ZSM-5 on antibacterial activity and biodegradable behavior [J]. *Materials Science Forum*, 2020, 5951: 256-261.
- [15] 黄媚章, 唐义祥. PBS 改性研究及其发展前景 [J]. *包装世界*, 2014, (3): 40-41.
- [16] 李纪伟. 不同链/支比热塑性淀粉/聚丁二酸丁二醇酯共混材料的制备与性能研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2013.
- [17] Huang Lijie, Zhao Hanyu, Xu Hao, *et al.* Study of 4,4'-methylene diisocyanate phenyl ester-modified cassava residues/polybutylene succinate biodegradable composites: Preparation and performance research [J]. *Processes*, 2019, 7(9): 588-602.
- [18] 李立新, 金淑兰, 柴丽琴, 等. 可生物降解聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 纤维的染色性能研究 [J]. *丝绸*, 2020, 57(8): 12-18.
- [19] Narumon Seeponkai, Krisana Poolsawat. Physical and mechanical properties of poly (butylene succinate) and poly (lactic acid) under landfill conditions [J]. *Key Engineering Materials*, 2020, 6036: 245-252.
- [20] 姜向升, 陈英红, 王萌, 等. 微型注塑对聚乳酸/聚丁二酸丁二醇酯共混物的形貌结晶和力学性能的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(6): 70-78. ■

(上接第 100 页)