

聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)改性研究进展

张波波, 黄崇杏, 郭威, 王健, 黄浩河

(广西大学, 南宁 530004)

摘要: **目的** 综述近年来国内外聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)(PHBV)的改性研究进展, 为进一步开发 PHBV 在包装领域的应用提供科学的理论基础。 **方法** 以 PHBV 薄膜材料为主, 根据 PHBV 的优缺点, 从物理改性和化学改性 2 个方面进行阐述。 **结果** PHBV 是一种拥有生物可降解性的热塑性树脂, 具有广阔的应用前景, 但 PHBV 的脆性大、韧性差, 必须对其进行改性, 且物理和化学改性均有优缺点。 **结论** 大量研究表明, PHBV 经过改性后性能有所改善, 但由于其相容性差导致复合材料性能的提升幅度有限, 因此, 有待开发和完善 PHBV 的生物降解性, 且工艺简单、成本又低的改性技术。

关键词: PHBV; 物理改性; 化学改性

中图分类号: TQ323.4⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2019)07-0066-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.07.010

Research Progress on Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Modifications

ZHANG Bo-bo, HUANG Chong-xing, GUO Wei, WANG Jian, HUANG Hao-he

(Guangxi University, Nanning 530004, China)

ABSTRACT: The work aims to review the research progress of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) modification at home and abroad in recent years to provide a scientific theoretical basis for the further development of PHBV application in the packaging field. Based on the advantages and disadvantages of PHBV film materials, the physical and chemical modification of PHBV were discussed. PHBV was a kind of thermoplastic resin with biodegradability and had broad application prospects. However, PHBV had high brittleness and poor toughness, and must be modified and both physical and chemical modification had advantages and disadvantages. Numerous studies have shown that the properties of PHBV have improved after modification, but the performance of composites is limited due to poor compatibility. Therefore, it is necessary to develop and improve modification technology that does not sacrifice biodegradability of materials but has simple process, and low cost.

KEY WORDS: PHBV; physical modification; chemical modification

在过去的几十年里, 由石油基聚合物造成的负面影响、原油价格的不确定性以及石油资源的逐渐枯竭一直是人们关注的主要问题。目前, 生物质可降解材料可以分为以下 3 种: 由生物质如纤维素、淀粉、明胶和木材生产的聚合物; 由微生物发酵制备得到的

高分子如聚(羟基链烷酸酯)(PHA)和细菌纤维素; 由天然资源化学合成的聚合物, 如聚己内酯(PCL)、聚乳酸(PLA)^[1-2]。聚羟基脂肪酸酯(PHA)是由很多细菌合成的一种胞内聚酯, 在生物体内主要是作为碳源和能源的贮藏性物质而存在。1925 年, 法国

收稿日期: 2018-06-19

基金项目: 广西自然科学基金(2015GXNSFAA139261)

作者简介: 张波波(1994—), 男, 广西大学硕士生, 主攻可降解包装材料。

通信作者: 黄崇杏(1977—), 女, 博士, 广西大学教授, 主要研究方向为包装材料及食品包装安全。

科学家 Maurice 在巨大芽孢杆菌中发现了 3-羟基丁酸酯（PHB），他发现这种细菌可以生成一种均聚物并通过 3-羟基之间的酯键连接在一起^[3]。PHB 为第一代 PHA 降解塑料，为改善 PHB 的性能，英国帝国化学公司开发出第二代 PHA 生物降解材料——PHBV。PHBV 是 PHA 中的一种聚合物，在微生物体内发酵合成，其原材料来源于非石油产品，其分子式见图 1。PHBV 是由 PHV 和 PHB 共聚而成，PHBV 的性质会随着三羟基戊酸（HV）含量的改变而改变，当在 HV 的摩尔分数为 3% 时，其力学性能与传统的热塑性树脂如聚丙烯（PP）相当，见表 1^[4-6]。1982 年英国帝国化学公司（ICI）首次通过真氧产碱杆菌（*Aeutrophus*）将 PHBV 商业化，其商品名为 BIOPOL^[7]。目前，德国巴斯夫（BSF）、荷兰帝斯曼（DSM）、美国陶氏杜邦、美国 Rennovia、嘉吉以及国内宁波天安生物材料有限公司先后在 PHBV 的生产工艺上有了突破，实现了 PHBV 年产千吨的工业化生产，其中宁波天安生物材料有限公司已经建成了万吨的工业化生产基地。目前，已经报道了 14 种通过细菌合成 PHA 的途径，极端嗜盐古菌（*H.mediterranei*）的 PHBV 合成途径见图 2。目前，PHBV 的价格为 42 元/kg、PCL 为 32 元/kg、PLA 为 20~33 元/kg、PP 为 8.8 元/kg。PHBV 作为一种高聚物存在着广泛的应用，在包装领域，主要被用来制备薄膜、容器、涂布纸等^[7-8]；在农业上，主要是通过将杀虫剂混合到 PHBV 中并和作物一起播种来控制杀虫剂的释放^[9]。PHBV 作为一种热塑性塑料，具有良好的生物可降解性、生物相容性，在包装领域有着

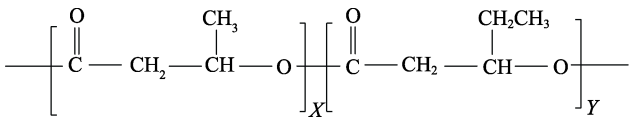


图 1 PHBV 化学结构式
Fig.1 Chemical structure of PHBV

表 1 PHBV 与 PP 的力学性能和热性能比较
Tab.1 Comparison of mechanical and thermal properties of PHBV and PP

材料	玻璃化转变温度/℃	熔融温度/℃	抗张强度/MPa	断裂伸长率/%
PHBV（含有摩尔分数为 3% 的 HV）	7	167.8	38.7	16.2
PHBV（含有摩尔分数为 10% 的 HV）		150	25	20
PHBV（含有摩尔分数为 20% 的 HV）		135	20	100
PP	-10~20	160~176	26~41.4	15~700

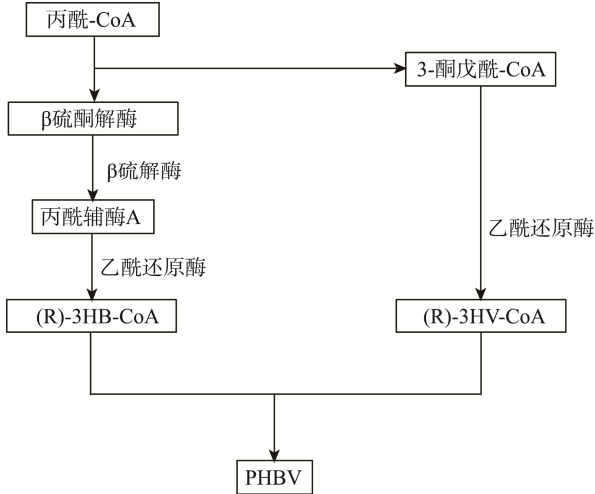


图 2 PHBV 的合成路线
Fig.2 Synthesis route of PHBV

广泛的应用^[10-11]。由于 PHBV 具有结晶度大、生产成本低、热稳定性差等缺点，因此限制了其在包装材料、地膜等领域的应用^[12]。综上，为了拓展 PHBV 在包装领域的应用，必须根据要求对其进行改性。

目前 PHBV 改性所用的主要途径是物理改性和化学改性，因此，文中重点介绍了 PHBV 物理改性和化学改性的国内外最新研究成果。

1 物理改性

物理改性是指在基体中加入其他组分，通过混合、混炼的方法获得所需性能的新型材料^[13]。PHBV 的物理改性包括 PHBV 与可降解材料、不可降解材料共混，如纳米无机材料等。

1.1 PHBV 与可降解聚合物共混

PHBV 共混改性的目的是通过引入第二相来改善其热稳定性差、结晶度大等缺点，从而改善脆性，提高其力学性能^[14]。与 PHBV 共混的可降解高分子材料主要为聚乳酸（PLA）、聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯（PBAT）、聚己内酯（PCL）、纤维素、纳米纤维素、淀粉等。

1.1.1 PHBV 与 PLA 共混

PLA 拥有优良的生物相容性、可降解性以及加工性能，在包装和生物医药领域应用广泛。PLA 的加入会抑制 PHBV 球晶的生长，从而改善 PHBV 的力学性能和热稳定性。目前，关于 PHBV 与 PLA 共混物的研究已经十分广泛。

Tao 等^[15]将纤维素纤维球磨后，再与 PHBV/PLA 共混挤出随后注塑，制造了生物基和可降解三元纤维素/PHBV/PLA 复合材料。结果表明，用球磨后的纤维素填充 PHBV/PLA 混合物可以显著提高复合材料的抗张模量和断裂伸长率，分别达到了 3.2 GPa 和

2.5%, 但抗张强度有所下降; 当球磨纤维素颗粒为高填充含量时, 三元复合材料的力学性能整体下降。Zembouai 等^[16]将 PHBV/PLA 按 5 个不同的质量比进行熔融共混, 并对共混物的热稳定性、流变性能及力学性能进行了分析。研究表明共混物的可燃性可通过改变共混物组分来调节, 与 PLA 共混后, PHBV 的热稳定性有所改善, 玻璃化温度(t_g)达到了 18.3 °C, 熔融温度(t_m)达到了 291 °C。加入 PLA 后共混物的储能模量和损耗模量随着频率的增大而增大, 从 100 Pa 提高到了 0.1 MPa 以上。在力学性能方面, 共混物的抗张强度从 37 MPa 升到 44.6 MPa, 断裂伸长率从 1.5% 升到 7%, 但弹性模量从 2593 MPa 下降到 2212 MPa。

Zembouai 等^[17]将 PHBV/PLA 进行熔融共混, 结果表明 PHBV/PLA 共混物形成了双相体系; 差示扫描法(DSC)的结果表明, PHBV 晶体对 PLA 成核有积极作用, PLA 的结晶得到改善, 同时 PHBV 的 t_g 下降到 4.5 °C, 而 t_m 升高到 170.1 °C。此外, PHBV 的加入使得 PHBV/PLA 共混物具有更好的水和氧气阻隔性能, 即使在相当低的比例下也可作为 PLA 的有效阻隔促进剂。赵作显等^[18]采用熔融共混的方法制备了不同质量比的 PHBV/PLA 共混物。结果表明, PHBV/PLA 共混物的熔融温度和玻璃化转变温度均随共混物质量比的变化而变化; X 射线衍射曲线上没有出现新的衍射峰, 说明 PHBV 和 PLA 的相容性较差; PLA 的加入提高了 PHBV 的热稳定性, 拓宽了 PHBV 的熔融加工窗口; 随着共混物中 PLA 占比的增加, 共混物的结晶相由“海-岛”相逐渐变成 2 个聚合物的连续相。

用 PLA 改性 PHBV, 旨在改善 PHBV 的性能, 同时保证共混物的可降解性。由于 PHBV 与 PLA 的界面相容性差, 导致共混物的力学性能得不到大幅度提升, 因此, 如何提高 PHBV 与 PLA 的相容性, 使得共混物综合性能优异, 这将是 PHBV/PLA 复合材料的重要研究方向。

1.1.2 PHBV 与 PBAT 共混

PBAT 是一种生物降解的高分子材料, 具有优良的力学性能且成膜性好, 因此将 PHBV 与 PBAT 共混改性, 不仅可以提高 PHBV 的力学性能, 还可保证共混材料的降解性。PBAT 的加入抑制了 PHBV 的结晶过程, 降低了 PHBV 的结晶度, 从而达到改善 PHBV 韧性的目的。

Cunha 等^[19]利用挤出吹膜法按照 70 : 30 的质量比分别制备了 PHBV/PBST 及 PHBV/PBAT 等 2 种复合薄膜。结果表明 PHBV/PBST 复合薄膜的弹性模量和断裂伸长率分别为 2.1 GPa 和 2.8%, 而 PHBV/PBAT 复合薄膜的弹性模量和断裂伸长率分别为 2.7 GPa 和 7.2%。通过挤出制备的 PHBV 和 PBAT 复合膜在食品包装薄膜的性能方面, 即抗撕裂性、水蒸气透过

率(WVP)和密封性, 取得了良好的效果。Birgit 等^[20]利用熔融共混法制备了 PHBV/PBAT 共混物, 并研究了共混物的微观形貌及热力学行为。研究表明, PHBV 与 PBAT 两者相容性差; 当 PBAT 质量分数不低于 50% 时, 共混物的热稳定性有所下降, t_m 达到 153.7 °C。PBAT 的加入抑制了 PHBV 的结晶过程, 降低了 PHBV 的结晶度, 从而达到改善 PHBV 韧性的目的。

1.1.3 PHBV 与 PCL 共混

PCL 是一种半结晶性聚合物, 其生物降解性和相容性较好。PCL 的加入对 PHBV 的晶体结构有一定影响, 从而可以有效改善 PHBV 的柔韧性。目前很多学者也进行了 PHBV 与 PCL 的改性研究。

Kosorn 等^[21]通过计算机控制成功地制备出了三维多孔 PCL/PHBV 混合支架, 随后对复合材料进行了等离子体处理。研究表明, 等离子体处理过的混合物表面支架变得更粗糙、更亲水, 同时发现整个材料的抗压强度随着 PHBV 含量的增加而增加, 且在表面处理之后三维多孔混合支架几乎不退化。Ju 等^[22]使用可生物降解的 PHBV 纤维作为增强剂与 PCL 熔融共混制备复合材料。结果显示当加入质量分数为 40% 的 PHBV 纤维时, DMA 结果的储能模量显著增加, 在 20 °C 时达到 142%, 共混物的抗张模量达到了 469 MPa, 断裂伸长率为 23%。酶降解实验表明当 PHBV 质量分数为 20% 时, 共混物的降解速率最快, 相比纯 PCL 膜提高了 26.3%。栾怡娴^[23]采用熔融纺丝法制备了 PHBV/PCL 生物降解共混纤维, 研究表明 PCL 的加入大大改善了 PHBV 的可纺性, 共混纤维的断裂伸长率为 88.23%, 抗张强度为 6.51 MPa。此外, 共混纤维的结晶度随着 PCL 添加量的增加而增大, 最高达到 78.9%, 此外, 晶粒尺寸整体上随着 PCL 的增加呈减小趋势。

PCL 与 PHBV 互不相容, 虽然共混材料的脆性得到改善, 但强度相比纯 PHBV 有所降低。如何对复合材料进一步改性来提高复合材料的综合性能, 拓宽 PCL/PHBV 复合材料的应用, 这将是 PCL/PHBV 复合材料未来研究的方向。

1.1.4 PHBV 与纤维素共混

纤维素作为一种天然高分子聚合物, 具有优良的生物降解和生物相容性, 且弹性模量大、无毒、可再生, 这使得其在增强材料强度方面具有广阔的应用前景。纤维素的引入可以在基体中起到成核剂的作用, 进而提高 PHBV 的结晶性能, 从而改善 PHBV 的力学性能和热稳定性。

Berthe 等^[24]利用研磨法获得了 3 种类型的麦秸纤维(WSF)和 PHBV, 制备复合包装材料。结果表明, 增加纤维尺寸或含量均导致了复合材料拉伸性能的降低, 而弹性模量没有显著影响。同时水蒸气透过率

从 $11 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 增加到 $110 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$, 这可以拓展 PHBV/WSF 复合材料在食品包装材料领域的适用性。Estefania 等^[25]通过熔融共混和表征制备了基于 PHBV 和不同质量的纯化 α -纤维素纤维(质量分数为 3%, 10%, 25% 和 45%)的新型生物可降解复合材料。形态结果表明纤维在混合过程中达到高度分散; 通过 SEM 也检测到纤维-基质界面上的良好附着力。低纯度和中等纤维素(质量分数为 10% 和 25%)含量的添加不会导致相对于纯 PHBV 的较低的热阻。堆肥结果表明, 添加纤维不影响 PHBV 的崩解性, 因此可获得可堆肥的“绿色”低成本 PHBV/纤维素复合材料。Javadi 等^[26]利用常规和微孔注塑工艺制备了 PHBV/椰壳纤维复合材料, 通过碱处理和硅烷处理改性椰壳纤维的表面以提高其与 PHBV 的粘合力。研究表明随着椰壳纤维添加量的增加, 复合材料的韧性增加了 9%, 抗张强度有所下降。此外, 硅烷处理的椰壳纤维在处理纤维复合材料的特定韧性和断裂应变方面表现出最大的改善。张效林等^[27]以 PHBV 为基体, 微晶纤维素(MCC)为增强体, 采用注塑成型的方法制备可生物降解的复合材料。结果表明添加 MCC 后, 复合材料的力学性能整体都得到了提高, 且在 MCC 质量分数为 3% 时, 复合材料的综合力学性能最好, 弯曲强度最高增加了 15.6%, 抗拉强度增加了 18.8%。

纤维素作为一种功能材料, 其在复合材料中表现出优异的性能, 但当含量较高时, 纤维素倾向于团聚, 因此解决其在基体材料中的团聚仍是研究的重点。

1.1.5 PHBV 与纳米纤维素共混

纳米纤维素作为一种可再生的纳米级材料, 不仅具有优良的力学性能, 而且拥有生物材料可降解、生物相容及可再生等优点, 使其在众多领域中具有广阔的应用前景^[28—29]。纳米纤维素在 PHBV 基体相中会起到成核剂的作用, 会降低结晶度, 使得球晶尺寸均一化, 因此, 冲击强度和断裂伸长率可能会得到提高。

最近的研究表明, 与纯 PHBV 相比, CNCs 和 PHBV 的复合材料的结晶度较低, 且接触角的测量表明纳米复合材料的亲水性增加^[5,30—31]。Hou-Yong 等^[30,32—33]研究发现在 PHBV 基质中加入纤维素纳米晶体使得纳米复合材料表现出更优良的热稳定性、力学性能、亲水性、结晶性和生物降解性。Srithep 等^[34]将可生物降解的纳米纤维素材料(NFC)与 PHBV 共混制备了纳米复合材料。通过动态力学分析(DMA)和拉伸测试, 发现 NFC 增加了 PHBV 的模量。然而, 韧性随着 NFC 含量的增加而下降。此外, 高 NFC 含量也会导致 PHBV 的热降解。Malmir 等^[35]采用溶剂浇铸法制备了 PHBV 与纤维素纳米晶体(CNC)薄膜, 研究了纳米复合材料的热学性能和结晶行为。透射电镜(TEM)图像表明, 当 CNC 的质量分数低于 4% 时, CNC 纳米粒子在膜中分散良好。DSC 结果表明

CNC 在 PHBV 基体中起成核的作用。此外, 含有 4% (质量分数) CNC 的纳米复合材料对水蒸气和氧气阻隔性为纯 PHBV 的 4 倍。杜俊^[36]以 PHBV 为基材, 并与通过 2 种方法制备的纳米纤维素(CNC 和 CNF)进行熔融共混, 进而制备复合薄膜。当纳米纤维素的质量分数为 1% 时, 复合材料的弹性模量和断裂伸长率较纯 PHBV 分别增加了 8.9% 和 1.4%, 而拉伸强度下降了 3.5%。

纳米纤维素在一定程度上改善了复合材料的性能, 但是 PHBV 与纳米纤维素的极性相反, 导致二者的界面相容性较差。综上所述, 如何提高二者的相容性, 对材料力学性能至关重要, 也是研究的重难点。

1.1.6 PHBV 与淀粉共混

PHBV 由于成本较高, 因此为了降低成本, 人们通常会往 PHBV 中添加其他物质。将淀粉填充到连续相 PHBV 中, 不仅能大大降低聚乳酸的生产成本, 而且能起到结晶成核的作用, 这是由于淀粉颗粒相当于成核剂, 使分子在规整排列时所需克服的位垒降低, 诱导 PHBV 结晶, 加快反应速率, 从而达到改善 PHBV 性能的目的。

Wu 等^[37]采用共混挤出制备了木薯淀粉/PHBV 复合材料, 并采用响应曲面法(RSM)研究了木薯淀粉/PHBV 复合材料的最佳工艺条件。根据响应曲面和叠加图, 得到的优化条件为: 木薯淀粉质量分数为 39.04%, 木糖醇质量为 56.99 g, 桶温为 156.58 $^{\circ}\text{C}$ 。同时对最佳工艺条件进行 t 检测, 结果显示预测值和实际值之间没有显著差异($P < 0.05$)。Magalhães 等^[38]使用同向旋转的双螺杆挤出制备 PHBV 和甘油增塑淀粉(TPS)复合薄膜, 并用蒙脱石改善复合材料的界面相容性。结果表明, PHBV/TPS 复合材料的机械性显著提高。此外, 与单独 TPS 相比, 混合物材料的生物降解速率更快。

虽然淀粉与 PHBV 共混可以降低成本, 但淀粉/PHBV 复合材料的力学性能、阻隔性能等还不能满足需要, 和传统塑料仍有差距。

1.2 PHBV 与不可降解聚合物共混改性

PHBV 的性质(熔融温度、玻璃化转变温度和结晶度)与一些广泛使用的聚烯烃(POs)非常相似, 并且其可通过传统的挤出和成型工艺进行加工。将 PHBV 与 POs 混合可以为减少塑料废物的产生提供一种方案。

从具有质量分数高达 30% PHBV 的聚乙烯(PE)共混物获得的材料表现出的力学性能, 如拉伸强度、弹性模量和断裂伸长率, 与商业塑料相当。此外, 与纯 PE 相比, PHBV 的加入降低了氧气传输速率, 并提高了水蒸气传输速度, 这在食品包装行业中非常有价值^[39]。Sadik 等^[40]将聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)分别与 PHBV 通过双螺杆共混挤出, 使用共聚物

EVOH-g-PHBV 和 POs 作为增溶剂,制备出 2 种复合薄膜。结果表明,POs 或共聚物 EVOH-g-PHBV 作为增溶剂时,PP/PHBV (质量比为 75:25) 的抗张模量提高了 24.7%,断裂伸长率减少了 20.2%。当 PP/PHBV 或 PE/PHBV 按照相同的质量比混合时,加入增溶剂,复合材料的力学性能没有改变。

1.3 PHBV 与其他材料共混

无机粒子作为一种填料,应用于聚合物中可以起到了一定的作用,包括改善力学性能、亲水性和结晶性等。通过引入无机粒子,促进异相成核,增加成核密度,提高结晶速率,减小球晶尺寸,从而改善其加工性能,提高 PHBV 复合材料的韧性。

Jennifer 等^[41]通过熔融共混法制备了层状的有机蒙脱土 (OMMT) 和管状的埃洛石 (HNT) 与 PHBV 复合材料。研究表明,在添加 2 种粘土或 3 (壬基苯基) 亚磷酸酯 (TNPP) 时,纳米复合材料的结晶度不变。2 种复合材料的力学性能相比于纯 PHBV 均有提高,这是由复合材料分子量的增加和形成长链分支结构导致的。Silverman 等^[42]通过在溶液中共混制备了 PHBV 和二硫化钨无机纳米管 (INT-WS2) 的纳米复合材料。结果显示,一定量的 INT-WS2 提高了纳米复合材料的结晶速率,使折叠表面自由能降低了 24%。Wang 等^[43]通过溶液浇铸法制备了 PHBV 与纳米 CaCO_3 复合薄膜,通过 DSC、热重分析 (TG) 和偏振光学显微镜 (POM) 分析研究了 CaCO_3 对复合材料的热稳定和结晶形态性质的影响。结果表明,与纯 PHBV 相比, CaCO_3 质量分数为 3% 的共混物具有更好的可加工性。纯 PHBV 和 PHBV/ CaCO_3 混合物显示出整合的马耳他交叉球晶形态。当 CaCO_3 加入到 PHBV 中时,形成了小尺寸的 PHBV 球晶。徐孝旭等^[44]以 PHBV 为基材,利用熔融共混的方法制备出了 PHBV/纳米 CaCO_3 共混物。发现纳米 CaCO_3 的加入对 PHBV 的玻璃化转变温度和热分解温度基本没有影响。此外,当加入的纳米 CaCO_3 质量分数为 5% 时,共混物拉伸强度为 28.8 MPa,断裂伸长率为 4.6%,共混物的增韧效果最好。

当在 PHBV 中加入增塑剂时,其脆性也有所改善。Jost 等^[45]研究了添加质量分数为 0.1% 的增塑剂丙二醇 (PG)、甘油 (G)、柠檬酸三乙酯 (TEG)、蓖麻油 (CO)、环氧化大豆油 (ESO) 和聚乙二醇 (PEG) 对 PHBV 的改性作用,研究表明聚乙二醇及柠檬酸三乙酯对 PHBV 的改性效果最好,见表 2。

2 化学改性

化学改性是指通过化学反应改变聚合物的物理、化学性质的方法,旨在提高聚合物的相容性和力学性能^[46]。对 PHBV 的化学改性主要包括交联、嵌段共聚、接枝等方法。

表 2 不同增塑剂对 PHBV 薄膜力学性能的改性效果
Tab.2 Modification effect of different plasticizers on the mechanical properties of PHBV films

基材	增塑剂	增塑剂质量 分数/%	抗拉强度 (δ)/(N·mm ⁻²)	断裂伸长率 (ϵ)/%
PHBV			31.3±2.0	0.8±0.1
PHBV	PG	0.1	23.0±5.3	0.7±0.2
PHBV	G	0.1	24.4±3.7	1.1±0.3
PHBV	TEC	0.1	20.0±1.3	1.5±0.2
PHBV	CO	0.1	28.0±1.7	1.0±0.2
PHBV	ESO	0.1	25.5±1.1	1.0±0.1
PHBV	PEG	0.1	24.9±0.9	1.6±0.1

2.1 交联改性

适量的交联结构使分子链形成三维网络,可提高聚合物的力学性能和热稳定性。Pilon 等^[47]利用自由基引发剂和单萜衍生物芳樟醇不饱和改性剂与 PHBV 进行一步反应共混,在具有自由基引发的熔融条件下,芳樟醇与 PHBV 的一系列潜在反应模式见图 3。为清楚起见,仅显示了 PHBV 的 3-羟基丁酸酯(不是 3-羟基戊酸酯)重复单元,突出显示了 PHBV 与芳樟醇各种交联反应产生的潜在产物。反应过程如下所述。

- 1) 芳樟醇的仅一个双键作为侧基与 PHBV,结合生成一种物质。
- 2) 2 个双键在环化反应中的协同反应(作为环状侧基的并入)。
- 3) 两个双键的单独反应(交联、支化或大环形成)。
- 4) 从芳樟醇羟基中提取质子并随后重排。
- 5) 芳樟醇的直接聚合。

Pilon 的研究表明复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均有改善,并且抑制了 PHBV 在室温下的二次结晶。这种力学性质的变化被认为是由不饱和改性剂介导的自由基交联导致。上海交通大学的马丕明^[48]使用二枯基过氧化物 (DCP) 作为自由基接枝引发剂,通过原位增容制备了 PHB/PBS 和 PHBV/PBS 共混物,结果发现在增容后,PBS 粒径显著降低,PHB(V) 与 PBS 相间的界面粘附力显著增加,PHBV/PBS 共混物的断裂伸长率显著增加。局部变形机制表明,与 PBS 颗粒的膨胀、变形和原纤化一起产生的基质是 PHBV/PBS 共混物拉伸韧性改善的原因。注射成型的 PHB(均聚物)/PBS 共混物的拉伸强度、冲击韧性和断裂伸长率在原位增容后也增加。

2.2 嵌段共聚改性

嵌段共聚改性方法是在 PHBV 主链嵌入其他链段,从而得到不同分子链结构的聚合物^[49]。Liu 等^[50-51]合成了含有 PHBV 和聚(乙二醇)

马来酸酐(MAH)接枝到 PHBV 上制备了 P(3HB-co-4HB)-g-MAH, 见图 5。有机过氧化物热分解产生的自由基夺取了 P(3HB-co-4HB)大分子链上羰基附近叔碳原子上的氢, 形成大分子自由基, 与 MAH 发生加成反应, MAH 叔碳原子连接到 P(3HB-co-4HB)

主链的季碳原子上,形成新的自由基,继续与 MAH 进行链增长反应从而得到接枝共聚物。研究发现随着接枝率的增大,复合材料的拉伸强度从 21.81 MPa 降到 19.25 MPa,缺口冲击强度从 7.2 kJ/m² 升到 13.2 kJ/m²,接触角从 45.1° 降到 42.2°。YU 等^[54]通过将 PHBV 接枝到纤维素纳米晶体(CNCs)上来合成功能化纤维素纳米晶体。结果表明复合材料的弹性模量、断裂伸长率均有所提升。Wei 等^[55]将 PHBV 接

枝到纤维素上,采用高温下的过氧化二异丙苯自由基引发反应挤出制备了绿色生物复合材料。结果表明,由于较强的纤维-聚合物基体相互作用和较低的结晶度,接枝增加了生物复合材料的韧性和柔韧性。这种原位反应挤出工艺可以应用于通过混合微生物聚生体中废物基质合成的 PHB/PHBV,以降低这些材料的成本,这将有助于他们作为散装材料的应用。

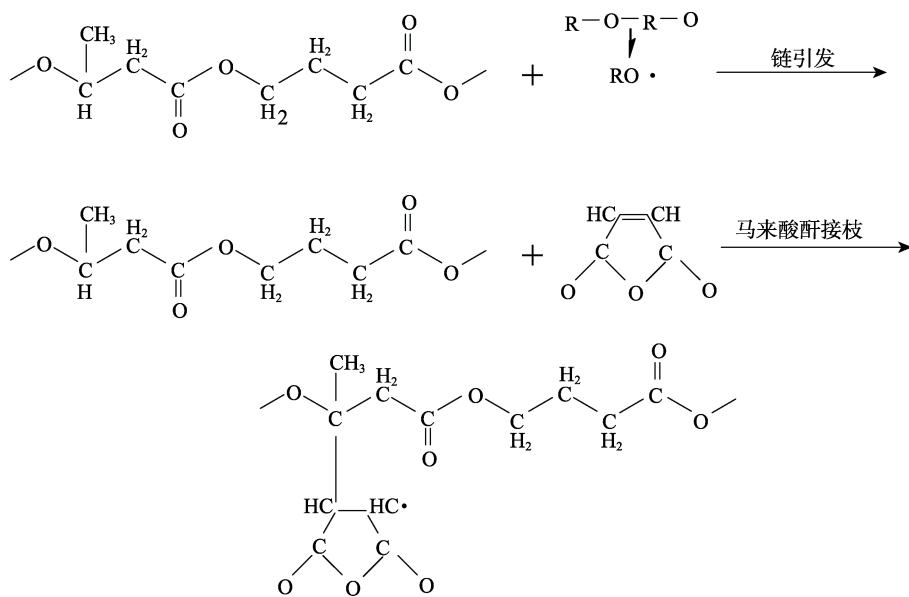


图 5 PHBV 与 MAH 的接枝反应示意

Fig.5 Schematic diagram of grafting reaction between PHBV and MAH

3 结语

PHBV 作为可降解聚合物,有着广泛的应用前景。由于 PHBV 存在加工窗口窄、热稳定性差、韧性差、成本高等缺点,因此制约了其发展。通过物理改性和化学改性的方法,使得 PHBV 的物理性能、热稳定性、加工性等均有所改善。

目前 PHBV 改性仍存在一些待解决的问题,比如如何从生物改性方面有所进展以及找到相容性较好、成本低的填料,以降低生产成本。随着研究开发的不断拓展深入,除了在组织工程和高端包装材料领域的应用之外,PHBV 将成为替代石油基聚合物很具竞争力的候选产品,将广泛应用于汽车、建筑、消费品甚至可生物降解玩具等领域。

参考文献:

- [1] SATYANARAYANA K G, ARIZAGA G G C, WYPYCH F. Biodegradable Composites Based on Lignocellulosic Fibers-an Overview[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(9): 982—1021.
- [2] JAVADI A. Processing and Characterization of Solid and Microcellular Biobased and Biodegradable PHBV-based Polymer Blends and Composites[J]. Dissertations & Theses-Gradworks, 2010, 30: 35—45.
- [3] ANDERSON A J, DAWES E A. Occurrence, Metabolism, Metabolic Role, and Industrial Uses of Bacterial Polyhydroxyalkanoates[J]. Microbiological Reviews, 1990, 54(4): 450—472.
- [4] HOLBERY J, HOUSTON D. Natural-fiber-reinforced Polymer Composites Applications in Automotive[J]. Jom, 2006, 58(11): 80—86.
- [5] YAN L, KASAL B, HUANG L. A Review of Recent Research on the Use of Cellulosic Fibres, Their Fibre Fabric Reinforced Cementitious, Geo-polymer and Polymer Composites in Civil Engineering[J]. Composites Part B-engineering, 2016, 92: 94—132.
- [6] 尹海英, 舒明勇. HDPE/PP 的结晶温度和结晶潜热[J]. 包装工程, 2010, 31(9): 64—67.
YIN Hai-ying, SHU Ming-yong. Crystallization Temperature and Latent Heat of HDPE/PP[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(9): 64—67.
- [7] LENZ R W, MARCHESSAULT R H. Bacterial Polyesters: Biosynthesis, Biodegradable Plastics and Biotechnology[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(1): 1—8.

- [8] PHILIP S, KESHAVERZ T, ROY I. Polyhydroxyalkanoates: Biodegradable Polymers with a Range of Applications[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2010, 82(3): 233—247.
- [9] HOLMES P A. Applications of PHB-a Microbially Produced Biodegradable Thermoplastic[J]. *Physics in Technology*, 1985, 16(1): 32—36.
- [10] LAYCOCK B, HALLEY P, PRATT S, et al. The Chemomechanical Properties of Microbial Polyhydroxyalkanoates[J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(3/4): 536—583.
- [11] WANG S, CHEN W, XIANG H, et al. Modification and Potential Application of Short-chain-length Polyhydroxyalkanoate (SCL-PHA)[J]. *Polymers*, 2016, 8(8): 273.
- [12] ZHANG K, MOHANTY A K, MISRA M. Fully Biodegradable and Biorenewable Ternary Blends from Polylactide, Poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and Poly (Butylene Succinate) with Balanced Properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(6): 3091—3101.
- [13] 蒋亚君. 生物可降解材料 PHBV 的改性以及苧麻/PHBV 复合材料性能的研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
JIANG Ya-jun. Modification of Biodegradable Material PHBV and Properties of Ramie/PHBV Composites [D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [14] 于双. 生物降解 PHBV 共混体系的制备与性能研究 [D]. 济南: 山东大学, 2017.
YU Shuang. Preparation and Properties of Biodegradable PHBV Blends[D]. Jinan: Shandong University, 2017.
- [15] QIANG T, WANG J, WOLCOTT M P. Facile Fabrication of 100% Bio-based and Degradable Ternary Cellulose/PHBV/PLA Composites[J]. *Materials*, 2018, 11(2): 330.
- [16] ZEMBOUAI I, BRUZAUD S, KACI M, et al. Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Blends: Thermal Stability, Flammability and Thermo-mechanical Behavior[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2014, 22(1): 131—139.
- [17] ZEMBOUAI I, KACI M, BRUZAUD S, et al. A Study of Morphological, Thermal, Rheological and Barrier Properties of Poly (3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Blends Prepared by Melt Mixing[J]. *Polymer Testing*, 2013, 32(5): 842—851.
- [18] 赵作显, 洪剑寒, 严喆, 等. 生物可降解聚(3-羟基丁酸-co-3-羟基戊酸共聚酯)/聚乳酸共混物的相容性和结晶性[J]. *纺织学报*, 2018, 39(8): 1—8.
ZHAO Zuo-xian, HONG Jian-han, YAN Zhe, et al. Compatibility and Crystallinity of Biodegradable Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvaleric Acid Copolyester)/Polylactic Acid Blends[J]. *Textile Journal*, 2018, 39(8): 1—8.
- [19] CUNHA M, FERNANDES B, COVAS J A, et al. Film Blowing of PHBV Blends and PHBV-based Multilayers for the Production of Biodegradable Packages[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(2): 42165.
- [20] BITTMANN B, BOUZA R, BARRAL L, et al. Morphology and Thermal Behavior of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Poly (Butylene Adipate-co-terephthalate)/Clay Nanocomposites[J]. *Polymer Composites*, 2015, 36(11): 2051—2058.
- [21] KOSORN W, SAKULSUMBAT M, UPPANAN P, et al. PCL/PHBV Blended Three Dimensional Scaffolds Fabricated by Fused Deposition Modeling and Responses of Chondrocytes to the Scaffolds[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*, 2017, 105(5): 1141—1150.
- [22] JU D, HAN L, LI F, et al. Poly (Varepsilon-caprolactone) Composites Reinforced by Biodegradable Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Fiber[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, 67: 343—350.
- [23] 栾怡娴. 羟基丁酸-羟基戊酸共聚酯 (PHBV) 纤维成形及 PHBV/PCL 共混纤维性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2010.
LUAN Yi-xian. Hydroxybutyric Acid-hydroxyvaleric Acid Copolyester (PHBV) Fiber Forming and PHBV/PCL Blend Fiber Properties[D]. Shanghai: Donghua University, 2010.
- [24] BERTHET M A, ANGELLIER-COUSSY H, CHEA V, et al. Sustainable Food Packaging: Valorising Wheat Straw Fibres for Tuning PHBV-based Composites Properties[J]. *Composites Part A*, 2015, 72: 139—147.
- [25] LIDON SANCHEZ-SAFONT E, GONZALEZ-AUSEJO J, GAMEZ-PEREZ J, et al. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Purified Cellulose Fiber Composites by Melt Blending: Characterization and Degradation in Composting Conditions[J]. *Journal of Renewable Materials*, 2016, 4(2): 123—132.
- [26] JAVADI A, SRITHEP Y, PILLA S, et al. Processing and Characterization of Solid and Microcellular PHBV/Coir Fiber Composites[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2010, 30(5): 749—757.
- [27] 张效林, 李佳, 邓祥胜, 等. 废纸纤维/微晶纤维素增强 PHBV 复合材料性能研究[J]. *功能材料*, 2018, 49(8): 8097—8101.
ZHANG Xiao-lin, LI Jia, DENG Xiang-sheng, et al. Study on Properties of Waste Paper Fiber/ Microcrystalline Cellulose Reinforced PHBV Composites[J]. *Functional Materials*, 2018, 49(8): 8097—8101.
- [28] KIM J H, SHIM B S, KIM H S, et al. Review of Nanocellulose for Sustainable Future Materials[J]. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-green Technology*, 2015, 2(2): 197—213.
- [29] 李明珠. 纳米纤维素/聚乳酸复合材料的制备与研究 [D]. 南京: 南京林业大学, 2012.
LI Ming-zhu. Preparation and Research of Nanocellulose/Polylactic Acid Composites[D]. Nanjing: Nanjing

- Forestry University, 2012.
- [30] HOU-YONG Y U, QIN Z Y, ZHOU Z. Cellulose Nanocrystals as Green Fillers to Improve Crystallization and Hydrophilic Property of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2011, 21(6): 478—484.
- [31] TEN E, BAH R D F, LI B, et al. Effects of Cellulose Nanowhiskers on Mechanical, Dielectric, and Rheological Properties of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Cellulose Nanowhisker Composites [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(7): 2941—2951.
- [32] YU H Y, QIN Z Y, LIU L, et al. Comparison of the Reinforcing Effects for Cellulose Nanocrystals Obtained by Sulfuric and Hydrochloric Acid Hydrolysis on the Mechanical and Thermal Properties of Bacterial Polyester[J]. *Composites Science & Technology*, 2013, 87(9): 22—28.
- [33] YU H Y, QIN Z Y, LIU Y N, et al. Simultaneous Improvement of Mechanical Properties and Thermal Stability of Bacterial Polyester by Cellulose Nanocrystals Carb Polym[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(3): 971—978.
- [34] SRITHEP Y, ELLINGHAM T, PENG J, et al. Melt Compounding of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Nanofibrillated Cellulose Nanocomposites[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2013, 98(8): 1439—1449.
- [35] MALMIR S, MONTERO B, RICO M, et al. Morphology, Thermal and Barrier Properties of Biodegradable Films of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Containing Cellulose Nanocrystals[J]. *Composites Part A Applied Science & Manufacturing*, 2016, 93: 41—48.
- [36] 杜俊. 纳米纤维素增韧 PHBV 的工艺及机理研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2016.
- DU Jun. Study on the Process and Mechanism of Nanocellulose Toughening PHBV[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2016.
- [37] WU C Y, LUI W B, PENG J. Response Surface Methodology Approach for Optimization of Extrusion Process of Production of Poly (Hydroxyl Butyrate-co-hydroxyvalerate)/Tapioca Starch Blends[J]. *International Journal of Food Engineering*, 2016, 13(1): 10—18.
- [38] MAGALH E S N F, ANDRADE C T. Properties of Melt-processed Poly (Hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/Starch 1 : 1 Blend Nanocomposites [J]. *Polimeros-ciencia E Tecnologia*, 2013, 23: 366—372.
- [39] NORRRAHIM M N F, ARIFFIN H, HASSAN M A, et al. Performance Evaluation and Chemical Recyclability of a Polyethylene/Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Blend for Sustainable Packaging[J]. *Rsc Advances*, 2013, 3(46): 24378—24388.
- [40] SADIK T, MASSARDIER V, BECQUART F, et al. Polyolefins/Poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) Blends Compatibilization: Morphology, Rheological, and Mechanical Properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(2): 1148—1156.
- [41] GONZALEZ-AUSEJO J, SANCHEZ-SAFONT E, GAMEZ-PEREZ J, et al. On the Use of Tris (Nonylphenyl) Phosphite as a Chain Extender in Melt-blended Poly (Hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/Clay Nanocomposites: Morphology, Thermal Stability, and Mechanical Properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(2): 42390.
- [42] SILVERMAN T, NAFFAKH M, MARCO C, et al. Effect of WS2 Inorganic Nanotubes on Isothermal Crystallization Behavior and Kinetics of Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)[J]. *Polymers*, 2018, 10(2): 166—173.
- [43] WANG K Y, CAO F. Effect of CaCO₃ on Thermal and Crystalline Morphology Properties of Biodegradable PHBV[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 781/782/783/784: 542—545.
- [44] 徐孝旭, 张宝砚, 富露祥. PHBV/纳米 CaCO₃ 共混物的热性能和力学性能[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2008(7): 1061—1064.
- XU Xiao-xu, ZHANG Bao-yan, FU Lu-xiang. Thermal and Mechanical Properties of PHBV/Nano-CaCO₃ Blends[J]. *Journal of Northeastern University*, 2008(7): 1061—1064.
- [45] JOST V, LANGOWSKI H C. Effect of Different Plasticisers on the Mechanical and Barrier Properties of Extruded Cast PHBV Films[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 68: 302—312.
- [46] 张敏, 黄继涛, 崔春娜. 聚羟基丁酸酯的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2009, 37(11): 5—7.
- ZHANG Min, HUANG Ji-tao, CUI Chun-na. Research Progress of Polyhydroxybutyrate[J]. *New Chemical Materials*, 2009, 37(11): 5—7.
- [47] PILON L, KELLY C. Modification of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Properties by Reactive Blending with a Monoterpene Derivative[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(2): 42588.
- [48] MA P, HRISTOVA-BOGAERDS D G, LEMSTRA P J, et al. Toughening of PHBV/PBS and PHB/PBS Blends via in Situ Compatibilization Using Dicumyl Peroxide as a Free-radical Grafting Initiator[J]. *Macromolecular Materials & Engineering*, 2012, 297(5): 402—410.
- [49] 夏赛男. PHBV 的嵌段共聚改性及其静电纺纤维膜拉伸性能的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017.
- XIA Sai-nan. Block Copolymerization Modification of PHBV and Its Tensile Properties of Electrospun Fiber Membrane[D]. Jiangnan University, 2017.
- [50] LIU Q, ZHU M, DENG B, et al. Evolution of Concentric Spherulites in Crystalline-crystalline Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)-b-poly(Ethyl

- lene Glycol) Copolymers[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(12): 3937—3946.
- [51] LIU Q, ZHU M, CHEN Y. Synthesis and Characterization of Multi-block Copolymers Containing Poly [(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)] and Poly (Ethylene Glycol)[J]. *Polymer International*, 2010, 59(6): 842—850.
- [52] NAGUIB H F, AZIZ M S A, SHERIF S M, et al. Synthesis and Thermal Characterization of Poly (Ester-ether Urethane)s Based on PHB and PCL-PEG-PCL Blocks[J]. *Journal of Polymer Research*, 2011, 18(5): 1217—1227.
- [53] 彭全, 卢秀萍, 温幸, 等. 聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)熔融接枝马来酸酐的研究[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(3): 92—94.
- PENG Quan, LU Xiu-ping, WEN Xing, et al. Study on Melt Grafting of Maleic Anhydride with Poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)[J]. *New Chemical Materials*, 2011, 39(3): 92—94.
- [54] YU H Y, QIN Z Y, YAN C F, et al. Green Nanocomposites Based on Functionalized Cellulose Nanocrystals: a Study on the Relationship between Interfacial Interaction and Property Enhancement[J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(4): 875—886.
- [55] WEI L, STARK N M, MCDONALD A G. Interfacial Improvements in Biocomposites Based on Poly (3-hydroxybutyrate) and Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Bioplastics Reinforced and Grafted with α -cellulose Fibers[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(10): 4800—4814.