

综 述

生物塑料——聚(β -羟基丁酸酯)的物理改性和化学改性郝建原^{*}, 邓先模

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041)

摘要: 综述了生物塑料聚(β -羟基丁酸酯) (PHB) 近年来在物理改性(共混改性)和化学改性(大分子反应改性和反应性共混改性)方面工作的进展状况。在 PHB 共混体系中, 可解体性共混物和全生物降解性共混物是两类不同的共混体系, 后者从长远意义上讲是解决环境污染问题的根本途径, 而其现实意义上的用途是在生物医学领域。文章主要对 PHB 共混体系的相容性、热行为、结晶行为、机械性能和降解性能等方面的规律进行了总结。并指出反应性共混是较佳改善非相容 PHB 共混体系相容性的方法, 而大单体反应改性和反应性共混则是改造 PHB, 提供新型功能化医用材料的有效手段。这些领域方面的研究代表了 PHB 改性工作新的发展方向。

关键词: 聚(β -羟基丁酸酯); 物理改性; 化学改性

聚(β -羟基丁酸酯)是一种由细菌产生, 用于能量及碳源贮存的热塑性聚酯^[1,2]。自 1926 年 Lemoigne 从巨大芽孢杆菌中发现^[3]并随后分离出该聚酯(PHB)后, 人们先后对 PHB 作了表征^[4~6], 探究了其生物积累的意义, 并对它的酶降解机制作了阐述^[7~9]。直到 80 年代, 英国帝国化学公司 (ICI) 建立年产 500 万吨 PHB 的工厂, PHB 作为材料用, 其独特的生物降解性和生物相容性才开始被人们广泛关注。自此有关 PHB 研究异常活跃, 而主要集中在生物化学和高分子化学两个领域。从实用化的角度来考虑, 希望 PHB 能在部分替代通用塑料、缓解环境危机, 以及为提供新型、功能化的医用材料方面发挥重大作用。然而迄今为止, PHB 的实际用途仍很有限, 其大规模应用尚受到以下因素的制约。

(1) 机械性能: 由发酵法产生的 PHB 是一种全同立构高结晶性的聚酯, 其结晶度高达 80%, 而断裂伸长率不足 6%, 在常温下及玻璃化温度下(4 °C)表现出极大脆性, 不耐冲击;

(2) 降解性能: 处于自然状态的 PHB 是完全不含结晶成分的无定形状态的聚酯结构。当其经过分离、纯化后, 即成为一种高结晶度聚酯。其结晶度的增加使 PHB 的降解速率大为降低, 而不利于某些需快速降解场合, 如作缓、控释药物载体;

(3) 加工性能: PHB 在熔融状态下极不稳定^[10], 加工温度范围 $T_d - T_m$ 较窄。用传统加工方法, 如挤出成型、注射成型等加工时, 需精确控制温度;

(4) 价格昂贵: 鉴于菌种对碳源的选择性, 现有 PHB 合成的菌种需采用高成本原料, 因此在价

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59473009);

作者简介: 郝建原(1972—), 男, 山西省忻州市人。1994 年毕业于合肥工业大学化学工程系。翌年考入成都有机化学研究所, 在邓先模研究员的指导下, 从事可生物降解复合材料的研究, 并于 1998 年获得理学硕士学位。现在同一导师的指导下继续攻读博士学位;

^{*} 通讯联系人。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

格上它无法与通用塑料抗衡,限制了它在可降解材料方面的应用。

为克服以上缺点,改善 PHB 的机械性能和加工性能,人们在生物合成改性和物理改性两方面作了大量工作。PHB 的生物改性就是通过生物合成,在 PHB 的链段上引入其它的 HA(羟基烷酸)链节单元,来降低其结晶度和熔点,改善材料的抗冲击性能和加工性能。如在 P(HB-co-HV) 共聚物中(其中 HV 代表 β -羟基戊酸),通过改变戊酸和丁酸的原料配比,可得到 HV 含量不同的无规共聚物。共聚物的熔点随 HV 含量的增加而降低,当 HV 含量为 40% 时,熔点由均聚物的 180 °C 降为最小值 75 °C^[1]。此后,随 HV 在共聚物中的含量增加,熔点又开始升高,至 HV 含量 95% 时,共聚物熔点升为 108 °C。与 HV 相比,含 4HB(4-羟基丁酸)或 5HV(5-羟基戊酸)与 HB 链节的共聚物则是高弹体,其生物降解速度比单一 PHB 或 P(HB-co-HV) 更快。

PHB 的物理改性也称为共混改性,这是一种简便易行、较为经济的改性方式。共混不象生物合成改性受制于生化过程,可操作性较强,通过选择合适的共混组分,调节两组分之间的配比,改善组分间的相容性以及采用不同的材料成型加工等手段,可获得满足各类要求的新型材料。

PHB 的化学改性包括大单体反应改性和反应性共混改性,它们共同的特点是在改性过程中有化学反应发生。目前有关 PHB 化学改性方面的工作只有数篇文献报道,鉴于这方面工作的重要性,将一并进行介绍。

1 PHB 的物理改性

1.1 PHB 共混体系的分类

依据共混组分降解性能的不同,可将 PHB 共混体系分为两类,可解体性共混物和全生物降解性共混物。

1.1.1 可解体性共混物 对于 PHB 可解体性共混物来说,其共混组分是非降解性聚合物。共混材料在 PHB 发生降解后,第二组分仍以极微小的固体颗粒形式存在,未能进入自然界的物质循环中去。因此,这类共混体系只能部分解决环境污染问题。

可解体性共混物降解后的残留物仍将会给环境带来污染。例如在以 PE 和淀粉制成的塑料薄膜中,当废弃薄膜中淀粉组分被降解后,PE 组分却不能降解,仍以碎片形式存于土壤中,它将妨碍土壤的通水通气功能,而引起土质劣化。

PHB 的高昂价格是影响可解体性共混物实际应用的一大障碍。只有开发出合成 PHB 的新方法,大幅度降低其生产成本,PHB 可解体性塑料才可望实际上部分取代现有的通用塑料。

表 1 列出了近年来研究的一些主要的 PHB 可解体共混体系。

1.1.2 全生物降解性共混物 PHB 全生物降解性共混物是另一类更为重要的共混体系。其共混组分有合成聚酯、聚醚,改性天然材料以及生物合成聚酯 P(HB-co-HV) 等,都为可降解材料。这类共混材料在使用后可被完全降解为有机小分子,是从根本上解决固体塑料污染问题的途径之一,代表了可降解材料的发展方向。

由于 PHB 高昂的价格,其余生物降解性共混体系具有现实意义的用途是在生物医学领域。许多共混组分如合成聚酯聚(*d*, 1-乳酸)和聚己内酯,不仅具有生物降解性,同时也兼有与 PHB 一样的生物相容性。因而它们与 PHB 的共混物都是潜在的生物医用材料。目前,有关 PHB 及其共混物作为医用材料,在外科缝线^[27]、药物载体^[28]以及外科移植^[29-31]中的应用报道越来越多,预示着 PHB 及其共混物在生物医学领域的广阔应用前景。

表 1 PHB 可解体性共混体系

共混体系	共混组分	共混体系的相容性	参考文献
PHB/PVAc	聚醋酸乙烯酯	相容	12 ~ 13
	聚环氧氯丙烷	相容	14 ~ 16
PHB/PVDF	聚偏氟乙烯	相容	17 ~ 18
PHB/PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯	相容(PHB 含量:< 20wt %)	19
PHB/P(<i>R, S</i> -HB- <i>b</i> -EG)	聚[(<i>R, S</i>) - β -羟基丁酸酯] - <i>co</i> -聚乙二醇	相容	20
PHB/PVPh	聚乙烯基苯酚	相容	21
PHB/PBA	聚己二酸丁二醇酯	不相容	22
PHB/EPR	乙丙橡胶	不相容	23 ~ 24
PHB/EVA	乙烯-醋酸乙烯酯共聚物	不相容	23
PHB/(EPR- <i>g</i> -SA)	改性的乙丙橡胶(接枝有丁二酸酐)	不相容	23
PHB/(EPR- <i>g</i> -DBM)	改性的乙丙橡胶(接枝有二丁基马来酸酯)	不相容	23
PHB/EVAL	改性的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(含羟基)	不相容	23
PHB/PCHHA	聚甲基丙烯酸环己基酯	不相容	19
PHB/PBHE	聚双酚 A 羟基醚	不相容	25
PHB/PPO	聚环氧丙烷	不相容	26

表 2 PHB 全生物降解性共混体系

共混体系	共混组分	共混体系的相容性	参考文献
PHB/CAB	醋酸丁酸纤维素	相容(PHB 含量: 5~ 50wt %)	36 ~ 38
PHB/CAP	醋酸丙酸纤维素	相容(PHB 含量: 5~ 50wt %)	36
PHB/P(HB-HV)	聚[β -羟基丁酸酯- <i>co</i> -聚(β -羟基戊酸酯)]	相容(HV 含量:< 12wt %)	39 ~ 46
PHB/PEO	聚乙二醇	相容	47 ~ 50
PHB/PVA	聚乙烯醇	相容(无规 PVA, PHB 含量:> 85wt %; 间同 PVA, PHB 含量:> 55wt %)	51 ~ 52
PHB/P(CL- <i>co</i> -LA)	聚(ϵ -己内酯)- <i>co</i> -聚乳酸	相容[LA 含量在 P(CL- <i>co</i> -LA) 中:< 30mol %]	53
PHB/ γ -r-PHB	化学合成的聚(β -羟基丁酸酯)	相容	54 ~ 60
PHB/PLA	聚(<i>d, l</i> -乳酸)	不相容	33
PHB/PELA	聚(<i>d, l</i> -乳酸)- <i>co</i> -聚乙二醇	不相容	34
PHB/PCL	聚(ϵ -己内酯)	不相容	22, 32, 61 ~ 62
PHB/PECL	聚(ϵ -己内酯)- <i>co</i> -聚乙二醇	不相容	32
PHB/PPL	聚(β -羟基丙酸酯)	不相容	40
PHB/P(6HH)	聚(6-羟基己酸酯)	不相容	63
PHB/PHO	聚(3-羟基辛酸酯)	不相容	64
PHB/PBLG	聚(γ -苄基- <i>L</i> -谷氨酸)	不相容	35
PHB/HECA	羟乙基醋酸纤维素	不相容	77
PHB/EC	乙基纤维素	不相容	78
PHB/SA	淀粉醋酸酯	不相容	79

基于全降解共混体系的重要性,本实验室早在 1989 年率先在国内开展这方面的研究工作。在 PHB/PCL^[32]、PHB/PLA^[33]、PHB/PECL^[32]、PHB/PELA^[34]、PHB/HECA^[17]、PHB/EC^[78] 以及 PHB/SA^[79] 等共混体系的研究上取得了一系列创新性研究成果。在此基础上,最近作者又开辟了聚氨基酸对 PHB 的复合改性工作,研究了 PHB/PBLG^[35] 共混体系的热行为和机械性能,为生物医用材料提供了新品种。表 2 列出了近年来研究的一些主要的 PHB 完全可降解性共混体系。

1.1.3 PHB 共混体系的相容性 由表 1 和表 2 可以看出,PHB 共混体系又可分相容和非相容两类。相容共混体系两组分之间往往存在着较强的分子间次级力作用。在相容共混体系 PHB/PVPh 中,红外研究证明,PVPh 的羟基和 PHB 的碳基之间发生了氢键键合作用^[21]。PHB 和 PECH 共混体系的相容性也可能是由于存在这种氢键作用。而 PHB/PVDF 和 PHB/PVAc 共混体系的相容性,则可能是由于第二组分的强极性特征,致使 PHB 同 PVDF 或 PVAc 分子之间发生了较强的偶极-偶极相互作用,类似情况在 PVDF 和 PMMA 共混体系也曾发现^[6]。

PHB 共混体系的相容性不单与第二组分有关,有时会随共混配比、第二组分的共聚组成及等规度的变化而变化。在 PHB/PMMA 共混体系中,只有当 PHB 在共混物中的含量小于 20%(wt)时,共混体系才是相容的^[19]。在 PHB/PVA 共混体系中,其相容性因 PVA 等规度的不同而不同:对于间同 PVA 共混体系,在其含量高于 55%(wt)时是相容的;而无规 PVA 共混体系,直至其含量高达 85%(wt)时才表现出相容性^[31]。另一个显示共混物的相容性与共混配比和共聚物组成都相关的例子是 PHB/P(HB- ω -HV)^[39,41,44] 共混体系。表 3 列出了 190℃下 PHB/P(HB- ω -HV) 共混体系随 P(HB- ω -HV) 共聚组成的不同而发生液液相分离的临界条件。

表 3 PHB/P(HB- ω -HV) 共混体系发生液液相分离(LLPS)的分界条件

共混体系	共混体系相容的组成范围(wt% 共聚物)	分界条件下的 HV 含量(wt%)
PHB/P(HB- ω -8.1%HV)	0~100	no LLPS
PHB/P(HB- ω -18.4%HV)	0~60(±10)	11.0(±1.9)
PHB/P(HB- ω -19.7%HV)	0~70(±10)	14.0(±2.0)
PHB/P(HB- ω -22.3%HV)	0~50(±10)	11.2(±2.2)

从表 3 可以看出,HV 含量较低的共聚物 P(HB- ω -8.1%HV) 与 PHB 形成的共混体系,在整个共混组成范围内都是相容的,在熔融条件下以单相状态存在。而当 P(HB- ω -HV) 共聚物中 HV 含量增至 18.4%、19.7%或 22.3%时,共混体系只在部分组成范围内相容。超出该范围时,在熔融条件下的共混物则发生了相分离现象,且不同共混体系发生相分离的分界组成条件也不同。对 PHB/P(HB- ω -HV) 共混体系相分离的进一步研究表明,共混组成和共聚组成对体系相容性的影响可统一在共混物中 HV 的含量上。当共混物中 HV 的含量低于分界值 11~12%(wt)时,体系是相容的,而高于该值时,则会发生相分离现象。

PHB 共混体系的相容性大都通过差热分析(DSC)来测定,另有一些共混体系是通过固体核磁^[51,52]、密度测量法^[53] 以及动态粘弹谱^[56] 等方法来确定的。这些方法都可独立确定共混体系的相容性。此外,共混体系的各类共混行为及形态结构特征也可用来进一步确证体系的相容性。

PHB 共混体系的相容性既是理解共混体系结构的重要特征,又是阐明结构与性能关系的主要依据。共混体系的相容性不同,其热行为、结晶行为、形态结构以及力学行为和降解行为的表现也会有所不同。下面即对 PHB 共混体系的结构行为和性能的一般性特征作出描述。

1.2 PHB 共混体系的共混行为和形态结构

1.2.1 热行为 差热分析(DSC)是 PHB 共混体系热行为研究的主要方法,它可给出共混物的玻璃化转变、熔融行为以及结晶度等方面的信息。

(1)玻璃化转变 PHB 常温下是一半晶聚合物,其共混样品无法直接观测到玻璃化转变。一般须将样品加热至熔融状态,而后淬冷至低温,除去样品内的结晶后再进行玻璃化转变测试。PHB 相容共混体系,在 DSC 曲线上只显示一个玻璃化温度(T_g),其值大小与组分含量之间的关系可用 Fox 方程来描述:

$$1/T_g(\text{共混物}) = W(1)/T_g(1) + W(2)/T_g(2)$$

式中 $T_g(\text{共混物})$, $T_g(1)$, $T_g(2)$ 分别是共混物与组分(1)和组分(2)的玻璃化温度,而 $W(1)$ 和 $W(2)$ 则分别代表组分(1)和(2)在共混体系中的重量分数。与 PHB 相容共混体系不一样,PHB 非相容共混体系存在两个玻璃化转变温度,分别对应于两纯组分的玻璃化转变,且值的大小不因共混组成的改变而改变。

图1和图2分别是相容共混体系 PHB/PECH^[15] 和 PHB/PVDF^[18] 的 T_g 值随组成变化的关系图。PHB/PECH 共混体系的 T_g 值与共混组成之间成良好的线性关系,符合 Fox 方程。而 PHB/PVDF 共混体系的实测 T_g 值的与理论值发生偏差,且 PVDF 含量越高,偏差越大。这主要是因为 PVDF 的强结晶能力的缘故,在将熔融样品冷却至低温时,仍有部分 PVDF 组分发生了结晶,使处于无定形状态的 PVDF 的含量降低,造成实测的 T_g 值高于理论计算值。

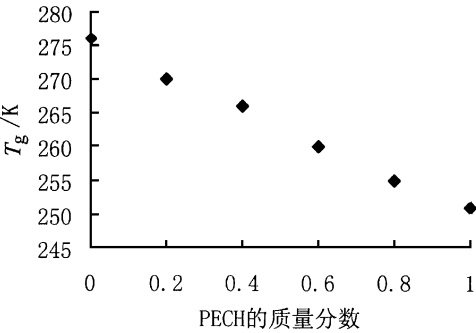


图1 PHB/PECH 共混物的玻璃化转变温(T_g)随共混组成的变化

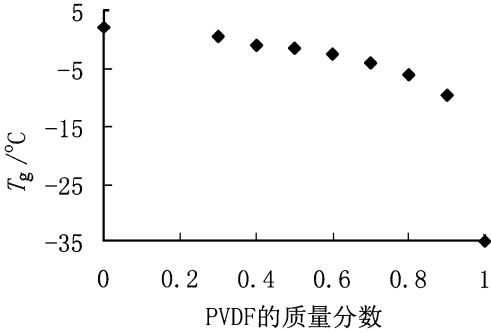


图2 PHB/PVDF 共混物的玻璃化转变温度(T_g)随共混组成的变化

PHB 非相容共混体系的例子如 PHB/PCHMA^[19] 共混体系。经熔融-淬冷后的共混物在 DSC 曲线上显示有两个独立的玻璃化转变温度,分别对应与两纯组分的玻璃化转变,且其值大小基本不随共混组成的变化而变化。

(2)熔融行为 PHB 的相容和非相容共混体系,在熔融行为上的表现也有差异。相容共混体系中 PHB 的平衡熔点或实测熔点随无定形第二组分的增加而降低。其中平衡熔点的降低可用 Nish-Wang 关系式来描述^[69]:

$$1/T_{mb}^0 - 1/T_m^0 = -RV_2 \chi_{12} \Phi_1^2 / (\Delta H^0 V_1)$$

其中 T_{mb}^0 、 T_m^0 是半晶聚合物在共混物中和纯组分状态下的平衡熔点, ΔH^0 是半晶聚合物的熔融热, V_1 、 V_2 分别为无定形聚合物和半晶聚合物重复单元的摩尔体积, Φ_1 是无定形组分在共混物中的体积分数, R 是气体常数。

若得到不同共混组成下 PHB 的平衡熔点, 即可依据上述关系式, 求得共混体系中两组分之间的相互关系参数 χ_{12} 。共混物中 PHB 的平衡熔点可依据 Hoffman-Weeks 方法求得^[6]。

PHB 相容共混体系的实测熔点, 不仅与共混组成有关, 还要受形态因素的影响。图 3 是 PHB/syn-PHB 共混体系中的 PHB 的实测熔点同组成变化的关系图。可以看出, 当共混物中化学合成的无规 PHB 的含量小于 60% 时, 随其含量的增加, PHB 的熔点只是稍有下降, 而超出该值时, PHB 的熔点发生大幅度下降。这是因为除共混组成外(稀释效应)形态因素是影响 PHB 熔点下降的另一因素, 无规 PHB 含量高的比无规 PHB 含量低的对共混物中 PHB 熔点的影响幅度更大。

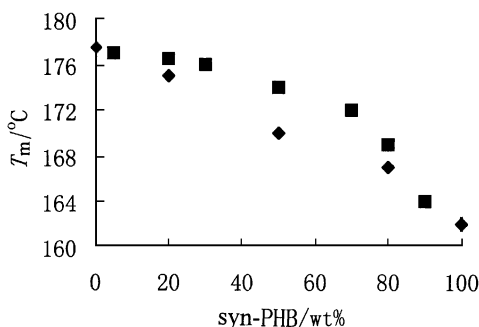


图 3 PHB/syn-PHB 共混物的熔点
(■) PHB/无规 syn-PHB; (◆) PHB/部分全同 syn-PHB

PHB 非相容共混体系中的 PHB 相以纯相形式存在, 其熔点不应随共混组成的变化而变化。但实测的 PHB 的熔点却随其含量的减少而稍有下降, 这是形态因素作用的结果。有时在非相容共混体系中也观察到 PHB 的熔点随组成变化有较大下降的情况, 例如 PHB/PLA 共混体系^[3], 这可能是 PHB 和 PLA 之间存在部分相容性的结果。

1.2.2 结晶行为 PHB 共混体系的结晶行为包括三类: 等温结晶行为、非等温结晶行为和冷结晶行为。研究等温结晶时, 首先要将 PHB 共混体系加热到熔融状态, 然后快速冷却至某一温度, 测定 PHB 在该温度下的结晶速度。非等温结晶或冷结晶是将处于高温熔融状态或低温无定形状态下的 PHB 共混体系, 施以程序降温或升温, 以 DSC 测定过程中 PHB 的结晶温度。无论何种结晶行为, 在相容体系中主要受共混组成(稀释效应)的影响, 而在非相容体系中则是形态因素起决定作用。

(1) 等温结晶 对于非相容共混体系 PHB/PCMA^[9] 和 PHB/(CL- ω -18mol%LA)^[53], PHB 的等温结晶速度只与温度有关, 不因共混组成的变化而变化。形态因素对这两类共混体系的等温结晶影响很小。

在 PHB 的相容共混体系中, 影响 PHB 等温结晶速度的因素有三个: (A) 共混组成(稀释效应); (B) PHB 链段的运动能力(与共混体系的玻璃化温度有关); (C) PHB 结晶的过冷温度(与 PHB 的熔点有关)。其中(B)(C)因素对 PHB 等温结晶速度的影响方向与因素(A)的影响并不总是不一致, 但因为因素(A)起着更为主要的作用, 因而在大多数 PHB 共混体系中, 仍呈现随 PHB 含量的减少, 其等温结晶速度也就随之下降的规律性。图 4 是 PHB 相容共混体系中 PHB 的等温结晶速度随组成和温度变化的一个典型例子, 可以看到在 PHB/syn-P[(R, S)-HB] 共混体系中, PHB 的等温结晶速度不仅是温度的函数, 同时也具有组成依赖性, 且不同组成下最快的等温结晶温度基本保持不变^[39]。

(2) 非等温结晶 PHB 的相容共混体系 PHB/PEO^[47] (图 5) 中, PHB 的非等温结晶速度随 PEO 含量的增加而降低, 且有良好的线性关系, 表明共混组成(稀释效应)是影响 PHB 非等温结晶温度的主要因素。在 PHB/PLA 非相容共混体系中^[3], PHB 的非等温结晶温度因 PLA 组分的掺入而下降, 但不呈线性关系, 这是形态因素作用的结果。

(3) 冷结晶 在非相容共混体系 PHB/PBLG^[35] 中, PHB 的冷结晶温度主要由形态因素决定, 其值大小随 PBLG 含量的提高而稍有增加。在相容共混体系 PHB/(CL- ω -LA)^[53] (LA 含量 > 30mol%) 中, 共混组成(稀释效应)和共混物的玻璃化温度(PHB 链段运动能力)同时影响 PHB 的冷

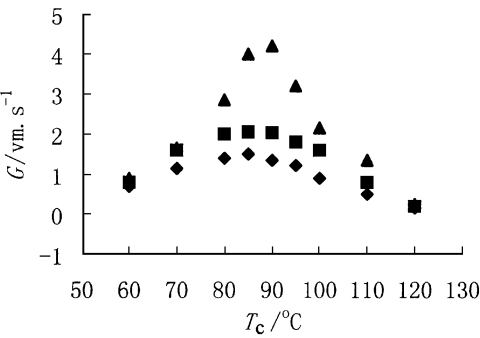


图4 不同共混组成的 PHB/syn-P[(R,S)-HB] (w/w) 共混物中 PHB 球晶的等温结晶速率随温度的变化 (▲) PHB/syn-P[(R,S)-HB] (100/0); (■) PHB/syn-P[(R,S)-HB] (75/25); (◆) PHB/syn-P[(R,S)-HB] (50/50)

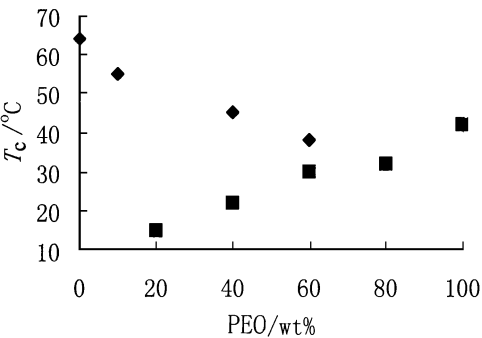


图5 PHB 和 PEO 的非等温结晶温度随共混组成的变化 (◆) PHB; (■) PEO

结晶温度,而且作用方向相反,因而 PHB 的冷结晶温度随组成并不呈现一定的规律性。

(4) 结晶度 在 PHB 的非相容共混体系中,PHB 的结晶度基本不随共混组成的变化而变化,而在 PHB 的相容共混体系中,有部分共混体系例如 PHB/PVA^[52], PHB/ata-PHB^[60], PHB/syn-PHB^[60], PHB/PVPh^[21] 等,因为第二组分的掺入妨碍了 PHB 的结晶,使其结晶度下降。

1.2.3 形态结构 PHB 共混体系的形态结构包括共混体系的两相分离结构和等温结晶条件下 PHB 的球晶形态。此两项内容,分别以扫描电镜(SEM)和偏光显微镜(OPM)来研究。

(1) 两相分离结构 PHB 的非相容共混体系在 SEM 电镜下呈两相分离结构,微区尺寸的大小可作为共混体系相容性的量度。例如 PHB/PECL 共混体系的微区尺寸比 PHB/PCL 的小^[32],这说明 PCL 与 PEG 形成嵌段共聚物(PECL)后,可提高共混体系的相容性。

(2) 球晶形态 在 PHB 共混体系中,PHB 球晶的形貌与共混体系的相容性、共混组成以及等温结晶温度等因素有关。在相容共混体系 PHB/CAB 中,随着结晶温度的提高,PHB 球晶形貌依次由黑十字消光图案、含同心圆环的黑十字消光图案、过渡到最后的纤维状织态结构。而且同心圆环之间的间距随结晶温度的升高而增大,随 PHB 组分含量的减少而减少^[31]。

与相容共混体系 PHB/P(CL-co-4ImolIA) (50/50, $T_c=100^{\circ}\text{C}$) 相比,非相容共混体系 PHB/P(CL-co-18molIA) (50/50, $T_c=80^{\circ}\text{C}$) 的球晶形貌更粗糙一些,环状结构也消失了^[53]。

1.3 PHB 共混体系的力学性能和降解性能

1.3.1 力学性能 PHB 共混体系的力学性能,尤其是材料韧性的改善,因共混体系相容性的不同有很大差别。

在非相容共混体系 PHB/PBA^[22]和 PHB/PCL^[62] (表 4) 中,无论第二组分的性质如何,材料的弹性模量和拉伸强度均随第二组分的增加而下降。而共混体系的断裂伸长率却变化不大,材料韧性没有明显提高。

EPR 改性橡胶(EPR-g-SA)与 PHB 的共混体系^[23] (表 5) 拉伸强度和弹性模量因第二组分的掺入而下降。该共混体系的相容性比 PHB/EPR 共混体系好,其断裂伸长率大于 PHB/EPR 共混体系,表明材料的韧性提高了。

在相容共混体系 PHB/P(R,S-HB-b-EG)^[20]和 PHB/ata-PHB^[54] 中,共混材料的拉伸强度和杨氏模量因第二组分的掺入而下降,但材料的韧性却得以大幅度提高。对于 PHB/ata-PHB 共混体系,当

表 4 PHB/PCL 共混物的力学性能

PHB wt%	拉伸模量/GPa	最大应力/MPa	断裂伸长率/%
0	0.36	18.4	7.4
20	0.53	18.0	5.5
40	0.86	21.4	4.4
60	1.47	23.7	1.8
80	1.92	25.0	1.3
100	2.10	29.4	1.0

表 5 PHB 及其共混物的弹性模量 E , 拉伸应力 σ_R 和断裂伸长率 ϵ_R

样品	$E/\times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\sigma_R/\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\epsilon_R/\%$
PHB	2.1	290	1.5
PHB-EPR	1.5	170	2.0
PHB-EVA	1.6	175	2.0
PHB-EVAL	1.7	185	3.0
PHB-EPR-g-DBM	1.6	175	4.0
PHB-EPR-g-SA	1.6	180	6.5

无规 PHB 的含量由 0 增至 76%(wt) 时, 共混材料的断裂伸长率由 5% 提高到 500%。

1.3.2 降解性能 PHB 共混体系的降解性能一般是在 37℃ 下, 含有 PHB 降解酶的 0.1mol/L 的磷酸(pH7.4)缓冲溶液中进行测定。影响 PHB 共混体系的降解性能的因素有共混组分的降解性、共混体系的相容性、共混组成、PHB 的结晶度^[6] 以及 PHB 晶体的完善程度^[9] 等。一般说来, 在其它条件一致的情况下, 共混体系中 PHB 的结晶度越低, 晶体越不完善, 则降解速度越快; 共混体系的相容性和共混组分的降解性不同, 共混体系将表现出不同的降解行为。

(1) 在可解体性共混体系 PHB/PBA^[2] (图 6) 和 PHB/P(CL-co-LA)^[5] 中, 无论其相容性如何, 共混材料的降解速率随 PHB 含量的提高而单调增加。这种规律性体现了浓度效应对降解速率的决定性作用。

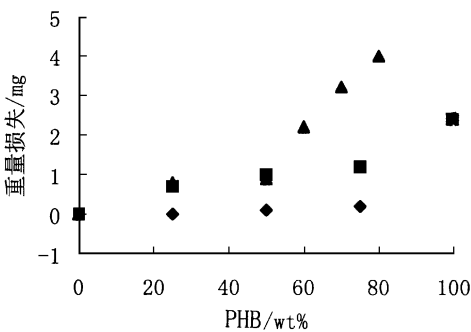


图 6 PHB 共混膜在含 PHB 降解酶的水溶液中 (pH=7.4, T=37℃) 降解 19h 后的重量损失随共混组成的变化 (▲)PHB/PCL; (■)PHB/PBA; (◆)PHB/PVAc

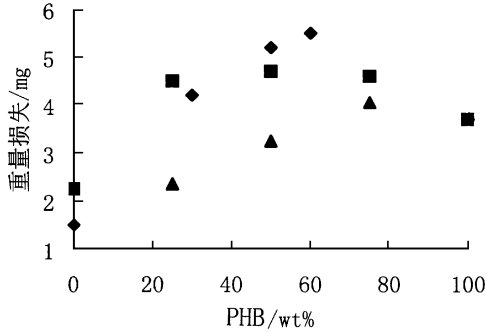


图 7 PHB 共混膜在含 PHB 降解酶的水溶液中 (pH=7.4, T=37℃) 降解 19h 后的重量损失随共混组成的变化 (◆)PHB/PEA; (■)PHB/PPL; (▲)PHB/P(HB-co-76%HV)

(2) 在相容性可解体共混体系 PHB/PVAc^[13] 和 PHB/PECH^[14] 中, 当 PHB 含量小于 50%(wt) 时, 共混体系不表现降解性能。当 PHB 的含量高于 50%(wt) 时, 随其含量的提高, 共混体系的降解速率单调增加。在该类共混体系中, 第二组分的掺入显著影响了 PHB 分子发生酶降解的能力。

(3) 在非相容性的完全可降解共混体系 PHB/PPL^[4], PHB/PEA^[4] 和 PHB/P(HB-co-76%HV)^[4] 中(图 7), 共混体系的降解速率要高于两纯组分的降解速率。这是因为在降解过程中, 材料表面形成了较大孔穴, 增加了酶分子进攻共混膜表面的机会, 从而使材料的降解速率增。

(4) 在相容的完全可降解共混体系 PHB/PEO^[49] 中, 共混物的降解速率要大于纯 PHB 的降解速率。这是因为水溶性的 PEO 分子在降解早期便溶于水中, 在共混膜的表面及内部形成大量孔洞, 增加了 PHB 降解酶的作用面积, 从而使共混材料的降解速率增快。

(5) 在非相容性的完全可降解共混体系 PHB/PCL^[23] (图 6) 中(PCL 组分在该实验条件下的降解速率为零), 共混体系表现出的降解规律在小于或大于 50%(wt) 时, 分别与上述(1)或(3)类的情况一致, 其原因解释也一样。

(6) 在相容性的完全可降解共混体系 PHB/P(R, S-HB)^[60] (图 9) 中, (该条件下化学合成的 PHB 的降解速率为 0), 因为共混组分 P(R, S-HB) 中的 R 单体单元的含量和等规度的不同, 共混体系降解行为的表现细节也不一样。但宏观上仍有一致性的规律, 即对于不同的 PHB/P(R, S-HB) 共混体系, 在大部分组成范围内, 其降解速率要高于纯 PHB。X 射线衍射结果表明, 共混体系中 PHB 结晶度的下降是造成上述结果的原因之一。

2 PHB 的化学改性

2.1 大单体反应改性

与内容丰富的 PHB 物理改性工作相比, 大单体反应改性方面的工作进行得很少。PHB 大单体改性的第一步是要得到末端带有官能团的 PHB 低分子链段, 这种末端带官能团的低分子链段也称为 PHB 大单体。有关 PHB 大单体的生成方法主要有以下几类, 其中以醇解反应最为常用。

(1) 醇解 以对甲苯磺酸为催化剂, 用醇或二醇对 PHB 分子进行醇解, 得到单端或双端带羟基的 PHB 大单体^[70];

(2) 水解 在酸性或碱性条件下^[71] 水解 PHB 分子, 生成含有羧酸或其盐类端基的 PHB 大单体;

(3) 热裂解 PHB 分子在热解条件下发生 β 消除, 产生含烯键末端基的 PHB 大单体^[72]。

在获得 PHB 大单体后, 就可采用大单体反应技术合成含 PHB 链段的新分子结构。目前已合成的含 PHB 链段的分子有嵌段共聚物 P(HB-*b*-CL)^[73] 和 P(HB-*b*-LA)^[73], 以及接枝共聚物 polysaccharide-*g*-PHB^[74] 等。

嵌段共聚物 P(HB-*b*-CL) 和 P(HB-*b*-LA) 的合成是从一端含羟基的 PHB 大单体出发, 先将其制成大单体引发剂, 再引发 ϵ -CL 或 *d*, *l*-LA 单体聚合而成。这两种嵌段聚合物可作为相关共混体系的相容剂来使用。

接枝共聚物 polysaccharide-*g*-PHB 是依赖一端含羧基的 PHB 大单体与 polysaccharide 上的侧基氨基之间的酰氨化作用, 将 PHB 链段附接到 polysaccharide 主链上去的。合成这类聚合物的目的是为提高 PHB 的耐热性能。

2.2 反应性共混

改善非相容共混体系相容性的方法是加入相容剂, 若这种相容剂在共混过程中现时生成, 则该共混方法称为反应性共混^[75] (Reactive Polymer Blending, 简称为 PRB)。反应性共混具有熔融共混的特点, 但在混合过程中又伴有化学反应发生, 故将这一类改性工作也归于化学改性的范畴。目前 PHB 进行反应性共混的例子只有一个, 即 PHB/PBA 反应性共混体系^[76]。该共混体系的韧性比纯 PHB 有明显提高, 其原因是在共混过程中有 PHB-*g*-PBA 接枝共聚物生成, 从而改善了非相容共混体系的相容性。

3 结论与展望

PHB 作为最具代表性的一类生物塑料, 其良好的生物相容性和生物降解性, 使其在替代通用塑料、缓解环境危机, 以及为提供新型的功能化生物医用材料方面有着重要意义。在 PHB 的多种改性手段中, 物理改性手段和化学改性手段的应用, 可大幅度裁剪并改善 PHB 的各类性能, 提供适应于不同场合下的新材料, 这是生物改性技术所不能比拟的。在 PHB 的物理改性和化学改性工作中, 共混方面的改性工作做得最为充分, 尤其是完全可降解共混材料, 几乎一切天然或合成的可降解材料均与 PHB 发生过共混。这些研究结果为筛选具有合适降解性能和机械性能的材料提供了理论依据。然而我们也应看到, 对于 PHB 非相容共混体系, 其机械性能往往表现较差。单纯由化学方法合成非相容共混体系的相容剂存在一定难度, 而反应性共混则可较为容易地改善 PHB 非相容共混体系的相容性, 提高材料的韧性。因而这方面的工作将成为 PHB 改性工作深入进行的一个方向。

PHB 大单体改性工作目前仅限于合成一些含 PHB 链段的嵌段和接枝分子。可以想象, 选择合适的 PHB 大单体或对 PHB 大单体作些官能团转换, 就可以合成支链末端带有官能团的 PHB 梳型、星型等分子结构。这些分子通过 PHB 支链的末端官能团接上药物分子, 就可制成包药稳定、释放速度恒定的缓、控释药物。进一步还可以在梳型或星型分子结构上引入聚乙二醇链段, 通过控制材料的亲疏水性来调节其降解速度。作者在合成主链结构为苯乙烯和顺丁酸酐的共聚物, 侧链为 PHB 链段的梳型聚合物上, 进行了探索性工作^[80]。由 PHB 大单体改性技术来开发 PHB 在缓、控释药物载体中的应用, 是 PHB 改性工作中具有挑战意义的新领域。

互穿网络技术是近 20 年来兴起的一种新型材料改性技术, 由于在改性过程伴有化学反应发生, 故该方法也归于化学改性的范畴。目前有关 PHB 在互穿网络方面的工作尚未见文献报道。作者首次引入互穿网络技术来开发 PHB 在生物医学领域中的应用, 合成了 PHB 和聚乙二醇的半互穿网络^[80]。在该网络体系中, 线性的 PHB 大分子贯穿于聚乙二醇的网络体系 wt 中去, 大大增强了材料的强度, 使其在人体植入材料方面的应用优于纯 PEG 网络。此外, 该半互穿网络体系还是良好的药物释放材料, 通过控制共混组成可方便地调节药物释放速度。用互穿网络改性 PHB, 是使其通向功能化医用材料应用的有效途径, 这方面的工作将成为 PHB 改性工作的新的生长点。

参考文献:

- [1] Doi Y. Microbial Polyesters. VCH Publishers; New York, 1990.
- [2] Anderson A J, Daves E A. Microbiol Rev, 1990, 54: 450.
- [3] Lenoigne M A. Inst Pasteur, Paris, 1925, 39: 144; 1927, 41: 148.
- [4] Kepes A, Penaud-Lenoel C. Bull Soc Chim Biol, 1952, 34: 563.
- [5] Williamson D H, Wilkinson J F. J Gen Microbiol, 1958, 19: 198.
- [6] Law J H, Schlepecky R H. J Bacteriol, 1961, 82: 33.
- [7] Merrick J M, Dondoroff M J. Nature (London), 1961, 189: 890.
- [8] Merrick J M, Dondoroff M J. Bacteriol, 1964, 88: 60.
- [9] Dawes E A, Gibbons D W. Bacteriol Rev, 1964, 28: 126.
- [10] Grassie H, Murray E J, Holmes P A. Polym Degrad Stab, 1984, 6: 47.
- [11] Kunioka M, Tamaki A, Doi Y. Macromolecules, 1989, 22: 694.
- [12] Greco P, Martuscelli E. Polymer, 1989, 30(8): 1475.

- [13] Kunagai Y, Doi Y. *Polym Degrad Stab*, 1992, 36(3): 241.
- [14] Dubini P E, Beltrame P L, Canetti M, et al. *Polymer*, 1993, 33(5): 996.
- [15] Sadocco D, Cauetti M, Seves A, et al. *Polymer*, 1993, 34(16): 3368.
- [16] Sadocco D, Bulli C, Elegir G, et al. *Makromol Chem*, 1993, 194: 2675.
- [17] Marand H, Collins M. *ACS Polym Prep*, 1990, 31(1): 552.
- [18] Edie S L, Marand H. *ACS Polym Prep*, 1991, 32(2): 329.
- [19] Lotti H, Pizzoli M, Cecconulli G, et al. *Polymer*, 1993, 34(23): 4935.
- [20] Kunagai Y, Doi Y. *J Environ Polym Degrad*, 1993, 1(2): 81.
- [21] Iriondo D, Iruin J J, Fernandez-berendi M J. *Polymer*, 1995, 36(16): 3235.
- [22] Kunagai Y, Doi Y. *Polym Degrad Stab*, 1992, 36(3): 247.
- [23] Abbate M, Martuscelli E, Rogosto G, et al. *J Mater Sci*, 1991, 26: 1119.
- [24] Greco D, Martuscelli E. *Polymer*, 1989, 30(8): 1475.
- [25] 喻龙宝, 张宏放, 殷敬华, 等. *高分子学报*, 1995, 5: 528.
- [26] 董丽松, 张颂富, 庄宇钢, 等. *高分子材料科学与工程*, 1994, 4: 52.
- [27] Modizak M, Kan Y, Takahashi S, et al. *JP*, 6264305, 1994.
- [28] Korsatko-Wabnegg B, Korsatko W. *Sci Pharm*, 1989, 57(4): 317(Ger).
- [29] Heimerl A, Pietsch H, Rademacher K H, et al. *DE*, 336148, 1989.
- [30] Bowald S F, Johansson E G. *EP*, 349505, 1990.
- [31] Heimerl A, Pietsch H, Rademacher K H, et al. *GM*, 3811231, 1989.
- [32] Zhang L L, Xiong C D, Deng X M. *J Appl Polym Sci*, 1997, 58: 1849.
- [33] Zhang L L, Xiong C D, Deng X M. *Polymer*, 1996, 37(2): 235.
- [34] Zhang L L, Deng X M, Zhao S J, et al. *J Appl Polym Sci*, 1997, 65: 1849.
- [35] 郝建原. 生物塑料—聚(β -羟基丁酸酯)的物理改性和化学改性. 成都: 中国科学院成都有机化学研究所, 1998.
- [36] Scandola M, Cecconulli G, Pizzoli M. *Macromolecules*, 1992, 25: 6441.
- [37] Cecconulli G, Pizzoli M, Scandola M. *Macromolecules*, 1993, 26: 6722.
- [38] Pizzoli M, Scandola M, Ceccorulli G. *Macromolecules*, 1994, 27: 4755.
- [39] Marchessault R H, Blum T L, Deslandes, Y, et al. *Makromol Chem, Macromol Symp*, 1988, 19: 235.
- [40] Kunagai Y, Doi Y. *Polym Degrad Stab*, 1992, 37(3): 253.
- [41] Organ S J, Barham P J. *Polymer*, 1993, 34(3): 459.
- [42] Barham P J, Barker P, Organ S J. *FEMS Microbiol Rev*, 1992, 103: 289.
- [43] Owen A J, Heizzel J. *Polymer*, 1992, 33(7): 1563.
- [44] Organ S J. *Polymer*, 1994, 35(1): 86.
- [45] Barham P J, Organ S J. *J Mater Sci*, 1994, 29: 1676.
- [46] Satoh H, Yoshie H, Inoue Y. *Polymer*, 1994, 35(2): 286.
- [47] Arella M, Martuscelli E. *Polymer*, 1988, 29(10): 1731.
- [48] Arella M, Martuscelli E, Grece P. *Polymer*, 1991, 32(9): 1647.
- [49] Kumagai Y, Doi Y. *Polym Degrad Stab*, 1992, 35(1): 87.
- [50] Arella M, Martuscelli E, Rajno M. *Polymer*, 1993, 34(15): 3234.
- [51] Azuma Y, Yoshie N, Sakurai M, et al. *Polymer*, 1992, 33(22): 4763.
- [52] Yoshie N, Azuma Y, Sakurai M, et al. *J Appl Poly Sci*, 1995, 56: 17.
- [53] Koyama H, Doi Y. *Macromolecules*, 1996, 29: 5843.
- [54] Kumagai Y, Doi Y. *Makromol Chem, Rapid Communi*, 1992, 13: 179.
- [55] Pearce R, Jesudason J, Orts W, et al. *Polymer*, 1992, 33(21): 4647.
- [56] Abe H, Doi Y, Satkowski M M, et al. *Macromolecules*, 1994, 27(1): 50.
- [57] Pearce R, Brown G R, Marchessault R H. *Polymer* 1994, 35(18): 3984.
- [58] Pearce R, Marchessault R H. *Polymer*, 1994, 35(18): 3990.

- [59] Parandoosh S, McCarthy S, Gross R A. ACS Polym Prepr, 1995, 36(1): 427.
- [60] Abe H, Matsubara I, Doi Y. Macromolecules, 1995, 28: 844.
- [61] Lisuardi A, Schoenberg A, Gada M. et al. Polym Mater Sci Eng, 1992, 67: 298.
- [62] Gasner F, Owent A J. Polymer, 1994, 35(10): 2233.
- [63] Abe H, Doi Y, Kumagai Y. Macromolecules, 1994, 27: 6012.
- [64] Horowitz D M, Sanders J K M. Polymer, 1994, 35(23): 5079.
- [65] Robeson L M. Contemp Top Polym Sci, 1989, 6: 177.
- [66] Nishi T, Wang T T. Macromolecules, 1975, 8: 909.
- [67] Hoffman J D, Weeks J J. J Res Natl Bur Stand (A), 1962, 66: 13.
- [68] Kumagai Y, Kanesawa Y, Doi Y. Makromol Chem, 1992, 193: 53.
- [69] Tomasi G, Scandola M, Briese B H, et al. Macromolecules, 1996, 29: 507.
- [70] Reeve M S, McCarthy S, Gross R A. ACS Polym Prepr, 1995, 36(1): 437.
- [71] Hauteceur B, Marchessault R H, Benoit H, et al. Macromolecules, 1970, 3: 741.
- [72] Morikawa H, Marchessault R H. Can J Chem, 1981, 59: 2306.
- [73] Reeve M S, McCarthy S, Gross R A. Macromolecules, 1993, 26: 888.
- [74] Yalpani M, Marchessault R H, Moria F G, et al. Macromolecules, 1991, 24: 6046.
- [75] Narkis M. European Regional Meeting, PPS, Palermo, Italy, 1991, P3.
- [76] Immirzi B, Malinconico M, Martuscelli E, et al. Macromol Symp, 1994, 78: 243.
- [77] Zhang L L, Deng X M, Zhao S J, et al. Polymer International, 1997, 44: 104.
- [78] Zhang L L, Deng X M, Huang Z T. Polymer 1997, 38(21): 5379.
- [79] Zhang L L, Deng X M, Zhao S J, et al. Polymer, 1997, 38(24): 6001.
- [80] 郝建原. 生物塑料—聚(β -羟基丁酸酯)的物理改性和化学改性. 成都: 中国科学院成都有机化学研究所, 1998.

Modification of Bacterial Poly (β -hydroxybutyrate) by Chemical and Physical Methods

HAO Jian-yuan, DENG Xian-mo

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu 610041, China)

Abstract: The recent development of modification of bacterial poly (β -hydroxybutyrate) (PHB) by chemical and physical methods is reviewed in this article. The physical modification here is referred to simple blending, while the chemical methods include Reactive Polymer Blending (RPB) and modification based on PHB macromers due to both of them involving chemical reactions. Of all simple PHB blend systems, totally degradable blends are quite different from disintegrated blends. Applications of totally degradable blends are ultimate trends to resolve the environmental problems in a long run, while at present their practical applications mainly focus on biomedical fields. The miscibility, thermal behavior, crystallinity, mechanical and degradation properties are systemically summarized in this article. Furthermore, it has been pointed out RPB is a useful method to improve miscibility of PHB blends, and the modification based on PHB macromers and the interpenetrating technique are two effective ways to modify PHB and construct newly functional biomedical materials. These researches represent the new trends of PHB modification work.

Key words: Poly (β -hydroxybutyrate); Chemical modification; Physical modification