

# 聚( $\beta$ -羟基丁酸酯)和 $\beta$ -羟基丁酸酯- $\beta$ -羟基戊酸酯共聚物与可生物降解高分子共混改性研究进展

李 静, 刘景江\*

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022)

**摘要:**总结了近年来聚( $\beta$ -羟基丁酸酯)、 $\beta$ -羟基丁酸酯- $\beta$ -羟基戊酸酯共聚物与可生物降解高分子混合物的相容性、结晶性、热性能、加工性能、力学性能和生物降解性能。通过共混, 聚( $\beta$ -羟基丁酸酯)与 $\beta$ -羟基丁酸酯- $\beta$ -羟基戊酸酯共聚物的性能得到显著改善。

**关键词:**聚( $\beta$ -羟基丁酸酯);  $\beta$ -羟基丁酸酯- $\beta$ -羟基戊酸酯共聚物; 生物降解高聚物; 共混

## 引言

塑料优良的力学性能、良好的耐水性和透气性以及低廉的成本赋予其广阔的应用领域。然而破损塑料和一次性塑料制品的大量抛弃, 造成了严重的“白色污染”。采用生物降解和/或生物转化方法是废物处理和资源回收利用的最有发展前景的、最理想的方法<sup>[1]</sup>。

目前世界上已商业化的生物降解热塑性聚酯中产量最大的是聚乳酸(PLA)。聚己内酯(PCL)也有一定的产量, 意大利的 Novament 已将其同淀粉共混, 制备出商品名为 Mater Bi 的塑料膜。赵京波等<sup>[2]</sup>系统总结了合成生物降解性聚酯的研究现状。聚羟基烷酸酯类 PHA (polyhydroxyalkanoate) 也是一类具有发展前途的可生物降解脂肪族聚酯, 在我国已形成工业化生产能力, 而且它是完全生物基的高分子材料(Biomaterials)。1985年, 英国帝国化学工业(ICI)的 Holmes 首次以单糖为原料, 利用真养产碱菌发酵方法研制了一种 PHB 热塑性树脂。同年, ICI 公司首次合成了商品化的  $\beta$ -羟基丁酸酯- $\beta$ -羟基戊酸酯共聚物(HV 含量 0~30mol%), 即 P(3HB-co-3HV) 或 (PHBV), 其商品名为 Biopol。

它们作为线性饱和聚酯, 具有优异的生物降解性和生物相容性, 无毒, 且人体内部不含有利用它们的细菌和真菌, 在人体的降解过程主要是水解, 在药物载体、外科缝合、外科移植、骨科手术固定等生物医学领域应用广泛。由于主要以可再生的天然材料为原料, 这在一定程度上对于缓解石油资源的短缺, 实现人类可持续发展有着至关重要的作用。

然而 PHB 是一种全同立构结晶性的聚酯, 结晶度高达 80%, 杨氏模量通常为 3.5Ga, 类似于聚丙烯(PP)或聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 而断裂伸长率为 5%, 仅为 PP 的 1/7~1/8, PET 的 1/20<sup>[3]</sup>; 常温及玻璃化温度(4℃)下表现为极大的脆性, 生物降解速率较低<sup>[4]</sup>, 耐冲击性能较差; 在熔融状态下极不稳定, 温度高于熔点几度时易发生热降解, 加工温度范围较窄, 一般为 170~180℃, 加之较高的价格, 阻碍了其大规模的商品化使用。

**作者简介:**李静(1975—), 女, 河南平顶山人, 1998年毕业于郑州大学材料系高分子材料专业, 2001年获得材料学院材料学专业硕士学位。2002年至今在长春应用化学研究所攻读博士学位, 主要从事可生物降解高聚物高性能化的研究。

\* 通讯联系人。

PHB 和 PHBV 的上述缺点和不足均可通过与其它可生物降解高分子的共混改性得到改善。通过分子设计和大分子组装来实现各种新型材料的研制开发,将有可能得到价格低廉的、加工性能和力学性能得以改善的产品,而且共混体系中组分降解后能够很快进入自然界的物质循环中,因此能够解决“白色污染”问题。

PHB 和 PHBV 的化学改性即大分子单体反应改性和反应性共混改性(Reactive Polymer Blending, 简称为 RPB),是将两组分在共混过程中以协同反应方式发生相互反应,生成接枝和嵌段共聚物,作为原位生成的相容剂,可有效地降低界面张力、使体系微观均匀化,改善两高聚物的相容性和共混效果。目前反应性共混改性 PHBV 的例子较为罕见。除此之外,以淀粉作填充剂来改性 PHB 和 PHBV 的文献报道较多。

鉴于环保的因素和石油资源短缺的现状来看,通过共混改性、反应加工的方法研制和开发 PHB、PHBV 高性能化材料在理论研究和应用开发上都有不可忽视的科学价值和应用价值。特别是我国宁波天安生物材料有限公司 PHBV 生产能力已居世界首位,在我国作为通用高分子材料发挥着较大的市场潜力。中科院微生物研究所、清华大学、汕头华逸生物工程公司、中科院长春应用化学所等均有较好的基础,深入开展 PHA 的研究工作就更具有实际意义。

## 1 PHB 与其它可生物降解高聚物共混

目前这种完全可生物降解共混体系的研究主要体现在以下几类:PHB 立体异构体共混<sup>[5~15]</sup>、PHB/其它聚羟基烷酸酯共混物<sup>[16~22]</sup>、PHB 聚己内酯(PCL)共混物<sup>[23~29]</sup>、PHB/聚乳酸共混物<sup>[30~39]</sup>、PHB/纤维酯共混物<sup>[40~51]</sup>、PHB/聚乙烯醇共混物<sup>[52~53]</sup>、PHB 与淀粉共混物<sup>[54]</sup>、PHB/其它脂肪族聚酯共混物<sup>[55~58]</sup>、PHB/脱乙酰壳多糖和 PHB/壳质共混物<sup>[59, 60]</sup>、PHB/谷氨酸聚合物共混物<sup>[61]</sup>等。

### 1.1 立构规整度不同、互为立体异构体的 PHB 共混

一般地,微生物靠排出核外的 PHB 解聚酶来降解 PHB,并以其分解产物作营养源。虽然 PHA 中 3-羟基烷酸酯存在 C<sub>3</sub>-甲基碳,使其有两种光学异构体(*R*)-和(*S*)-,然而微生物合成的 PHA 是纯(*R*)-型的光学活性聚酯。最近,合成了一些含(*R*)-和(*S*)-3HB 两种单体单元的 PHB,它们也能为微生物 PHB 解聚酶降解。

PHB 的物理性质和酶降解行为因立体规整度而异。Abe 等<sup>[5]</sup>在这方面作了较为详尽的工作。细菌发酵法制得的 PHB 结晶度和立体规整度较高,与合成法制备的 PHB 立体规整度和结晶度差异很大<sup>[6, 7]</sup>,具有适度立体规整性的合成 PHB 能够降解。Pearce 等<sup>[8]</sup>用 DSC 研究了溶液浇铸和快速共沉淀粉末法制备的细菌型全同立构 PHB/合成型无规立构 PHB 共混物的相容性、共结晶和熔融行为。结果发现,合成型含量不超过 60%时,该共混物相容,细菌型全同立构 PHB/合成型无规立构 PHB 共混物相容性增强,而含量超过 60%的共混物不相容。

Marchessault 等<sup>[9]</sup>也研究了全同/无规 PHB 共混物的相容性和等温结晶动力学,并用 Lauritzen-Hoffman 模型研究了全同立构 PHB 晶片的生长速率。结果发现,无规立构高聚物的引入降低了全同立构聚合物的球晶生长速率。他们进一步研究了溶液浇铸样品和熔融结晶样品的多重熔融行为<sup>[10]</sup>。

Kumagai 和 Doi<sup>[11]</sup>报道了加入 25%(wt)P[(*R*, *S*)-3HB]后,共混物断裂伸长率由 5%升至 200%。加入酶后,降解速率增长 4 倍。

Ahe 等<sup>[12]</sup>研究了全同立构 PHB/化学合成无规立构 P[(*R*, *S*)-3HB]共混物的相容性和形态结

构。结果发现,PHB 的球晶径向生长速率随  $P[(R,S)\text{-}3\text{HB}]$  含量的增大而降低,结晶组分的结晶速率并没有较大的改变。这表明在特定的结晶条件下,无规立构  $P[(R,S)\text{-}3\text{HB}]$  被包容在晶片间的无定形区域。他们<sup>[13]</sup>还研究了 PHB/ $P[(R,S)\text{-}3\text{HB}]$  立体异构体共混物的物理性质和酶降解性。发现聚合物链酶解主要发生在 PHB 膜的表面,在无规立构和间同立构  $P[(R,S)\text{-}3\text{HB}]$  表面不发生水解。共混后酶降解速率加快,且  $P[(R,S)\text{-}3\text{HB}]$  含量为 50%(wt) 时降解速率最大。HPLS 分析酶降解水性产物主要由单体、二聚体、三聚体、四聚体混合而成。这说明 PHB 存在下,无规立构和间同立构的  $P[(R,S)\text{-}3\text{HB}]$  组分可以为 PHB 解聚酶水解,而 PHB 膜本身分解为单体和 3-羟基丁酸二聚体。基于上述研究结果,他们建立了该解聚酶存在下 PHB 链的酶水解模型。该模型在后来由 Saito<sup>[14,15]</sup> 推广。

## 1.2 PHB/其它聚羟基烷酸酯共混物

PHB 与其它类 PHA 或共聚酯如聚(3-羟基戊酸酯)(PHV)和聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯)(PHBV)共混的研究较为广泛。Cao 等<sup>[16]</sup>研究了两种不同种类的脂肪族聚酯 PHB 和化学合成聚(3-羟基丙酸)(PHP)的溶液浇铸共混物。初步证实了共混物在整个组成范围内的不相容性。用高分辨固态<sup>13</sup>C NMR 核磁共振谱得到了 PHB、PHP 和共混物的玻璃化温度及质子自旋-晶格弛豫时间( $T_1^H$  和  $T_{1\rho}^H$ )。他们发现,不仅在 DSC 分辨能力(10nm)内共混体系不能相容,而且由计算的  $T_1^H$  (几十纳米)证明也不相容。

PHB 和 PHP 的共混样在细菌中 *A. faccalis* T1 的核外 PHB 解聚酶下酶降解,降解速率与组分含量之间存在近似的线性关系,由生化耗氧量(BOD)分析,纯 PHP 不能在河水中生物降解,而作为共混物的一个组分是可以酶降解的。

细菌型 PHB 能够与 HV 含量 8% 的 PHBV 通过快速沉淀共混法在热图中呈现出单一的熔融吸收尖峰<sup>[17]</sup>。表明 PHB/PHBV 型同晶共混体系的组分间相互作用较强,但结晶度不变。Barham 等<sup>[18]</sup>研究了 PHB/PHBV(HV 含量 18.4%)共混物的结晶形态。结果发现,共混物熔融态呈均一相。PHBV 含量较高的共混物为两相晶态结构。最为简单的解释是在临界温度上限 200℃ 或下限 100℃ 之间存在液-液相分离(LLPS)区为封闭区。两结晶相低于 100℃ 的区域内体系趋于混合,而在富 HB 分子的选择性结晶过程中发生相分离。

他们<sup>[19]</sup>进一步用 DSC、光学显微镜和电子显微镜研究了 PHB 和 PHBV(HV 含量 18.4%)共混物的相分离行为。结果发现,共聚物组成 60%~70% 或更高时,共混物发生相分离,并依赖于结晶温度。另外,LLPS 区域的存在表明两共混组分间部分相容,从而证实了共聚物含量较高时体系存在不同的晶相结构。

Satoh 等<sup>[20]</sup>也报道了该共混体系的水解降解行为和其它一些性能。所选用的共聚物中 HV 含量为 22.3mol%,与 PHB 共混后可调节降解速率。其结晶度随共混物中 PHBV 含量的增加而降低。溶液浇铸共混膜的水解降解速率因共混而加快,并与结晶度成线性关系。他们认为最初结晶度越低,共混膜的水解降解速率越高。Saito 等<sup>[21]</sup>报道了 HV 含量为 9% 的 PHB/PHBV 中两组分的共结晶行为,而含量为 15% 时发生相分离。

嵌段或接枝共聚物常被用作不相容性共混物的增容剂。Abe 等<sup>[22]</sup>报道了以  $P[(R,S)\text{-}3\text{HB}-b\text{-}6\text{HH}]$  用作 PHB 与另一种羟基烷酸酯 PHA 如  $P(6\text{HH})$  共混时的增容剂。他们在  $(R,S)\text{-}\beta\text{-BL}$  开环聚合后使己内酯在  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/2\text{H}_2\text{O}$  催化下聚合制备无规立构  $P[(R,S)\text{-}3\text{HB}]$  与  $P(6\text{HH})$  的 A-B 型二嵌段共聚物,它作为  $P[(R,S)\text{-}3\text{HB}]$  与  $P(6\text{HH})$  的增容剂,能够降低  $P(6\text{HH})$  分散相区尺寸,改善界面粘结力,从而使共混物的断裂伸长率有所提高。该三元共混体系的断裂伸长率能够达到 68%,表明

该共混膜因嵌段共聚物的增容而变得柔顺有韧性。该共混膜的酶解发生在共混物表面。PHB 解聚酶对不相容共聚物的表面腐蚀速率比 PHB 膜高,可能因为 PHB/P(6HH)不相容膜表面发生宏观相分离,出现许多较大的孔洞,增大了不相容共混膜的表面积。

### 1.3 PHB/聚己内酯(PCL)共混物

PCL 是一种典型结晶性材料,PHB 与 PCL 共混无论用什么方法都不相容<sup>[23]</sup>。然而,Gassner 等<sup>[24]</sup>却发现用压缩成型方法制得的不透明共混膜机械相容。其性能与共混组成有很大的依赖性,但在组分之间无协同效应,PCL 的低熔点使 PHB 含量低于 60%的共混物耐高温性能较差。人们试图用增容剂来改善两者间的相容性<sup>[25,26]</sup>。Immitzi 等<sup>[25]</sup>将两种高聚物在氯苯溶液中加或不加过氧化二异丙苯(DCP)制得共混物。他们发现由过氧化物引发的自由基反应,在界面处形成一定量的共聚物,从而起到增容剂及界面改性剂的作用。DCP 也存在一定的副作用,它常常使 PHB 降解,使 PCL 交联,从而给材料性能造成不良的影响。Kim 和 Woo<sup>[26]</sup>试图以 PHB-co-PCL 为增容剂,来增大共混物组分间的相容性。他们以在液相中酯交换反应来合成 PHB/PCL 共聚酯,发现未加增容剂的共混物熔点未变,而加了共聚酯增容剂后,熔点有所降低。而且,随共混物中增容剂数量的增加,PCL 结晶温度升高,PHB 结晶温度降低。当 PHB/PCL 共聚酯中 PHB、PCL 嵌段的序列长度增大时,共混物的相容性增加。用偏光显微镜(POM),他们观察到共混物的相分离结构,在共聚酯存在下,PHB 球晶增长过程中呈现单相熔体结构。Shuai 等<sup>[27]</sup>也制备了 PCL 与 PEG 的嵌段共聚物,以改善该共混物的力学性能。陈成等<sup>[28]</sup>研究了 PHB 与 PCL 在氯苯中的酯交换反应,得到的共聚酯为嵌段共聚物。张连来等<sup>[29]</sup>研究了 PHB/PCL 和 PHB/聚己内酯-聚乙二醇共聚物(PECL)共混体系的相容性、结晶性、形态结构及断裂表面形貌。结果表明 PHB/PCL 不相容,PHB、PCL 结晶度随共混组成而变化。PHB/PECL 共混膜的断裂表面呈韧性断裂特征,相容性有所增加,PHB 的脆性有所改善。

### 1.4 PHB/聚乳酸共混物

与 PHB 共混的组分中研究较广泛的是聚(*L*-乳酸)(PLLA)和聚(*D, L*-乳酸)(PLA)。聚乳酸作为无定型可生物降解聚酯,其降解速率较快,可用作医学设备材料,如可控药物释放基体、可降解缝合线、骨科移植固定<sup>[30,31]</sup>。

Focarete 等<sup>[32]</sup>以压缩成型法制备的无规立构 P[(*R, S*)-3HB]( $\alpha$ -PHB)和 PLLA、PCL 的共混物。该共混物有不同的相行为, $\alpha$ -PHB 和 PCL 不能互容, $\alpha$ -PHB 和 PLLA 在整个共混组成范围内能够互容。对生物降解过程中降解产物和共混物组成变化的分析,发现只有 PHB 酶解。

Blum 和 Owen<sup>[33]</sup>也研究了 PHB/PLLA 共混物的相容性、结晶性和熔融行为。发现相容性和 PLLA 分子量大小密切相关。当分子量较低( $M_n = 1759$ ),共混物在所研究的组成范围内,与 PHB( $M_n = 222,000$ )为相容性熔融共混;当分子量较高( $M_n = 159,400$ ),该共混物发生相分离。后来,Koyama 和 Doi<sup>[34]</sup>研究 PLLA 分子量(9900~530,000)对相容性的依赖性。结果发现,共混物熔融态呈现不同相容性(相容或发生相分离)的临界分子量范围为 18,000~20,000。他们估算 Flory-Huggins 等式中组分间溶解度参数相差  $0.34(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 。Yoon 等<sup>[35]</sup>也报道了相似的结果,发现共混物相容的临界分子量不大于 11,700。当分子量较高(56,000)时,即使 PEG 和 PHB 能够相容,加入聚乙二醇-聚 *L*-乳酸嵌段共聚物(PEG-*b*-PLLA)增容剂后,该共混体系也不相容。

Koyama 和 Doi<sup>[36]</sup>发现 PHB/PLA 共混物在熔融态和无定形态相容,在所有组成范围内只有一个玻璃化温度。Zhang 等<sup>[37]</sup>报道了 PHB/PLA 共混物相容性,室温下溶剂浇铸得到的共混膜在所研究的组成范围内不相容,而在高温熔融共混下制得的样品相容性较佳,可能是 PHB 和 PLA 链间存在酯交换反应。PLA 的加入对力学性能有所改善。水解降解速率因快速降解的 PLA 而加快。

Koyama 和 Doi<sup>[38]</sup> 还研究了己内酯-乳酸共聚物和 PHB 的共混体系,发现当 *Rhizopus delemar* 脂肪酶水解 P(CL-co-LA)膜时,降解速率高于 PCL 均聚物。DSC 分析表明,该共混物的固态结构强烈依赖于共聚物的共聚组成。将该共聚物(LA30-100mol%)和 PHB 共混后,体系能够相容,PHB 球晶为体积填充型,增长速率随共聚物 P(CL-co-LA)含量增加而降低。该共混物能为微生物降解。

Zhang 等<sup>[39]</sup> 研究了 PHB/聚(*D, L*)-乳酸-聚乙二醇共聚物(PELA)共混物的熔融行为、结晶行为和相形态。共混物中 PHB 熔点略有变化,熔融焓随 PELA 含量增加而线性降低。PHB/PELA (60/40, 40/60, 20/80)共混物的玻璃化温度约为 30℃,接近于纯 PELA。从 SEM 分析,共混两组分相分离成无序分布。PELA 组分影响熔融态和玻璃态共混物中 PHB 的结晶行为。其结晶温度随 PELA 含量的增加而降低。相比于纯(3HB),共混物中的 PHB 冷结晶峰移向高温。纯 PHB 和含 PHB60%或 80%的共混物中 PHB 球晶结构完善,其生长速率受 60%PELA 影响较大。

### 1.5 PHB/纤维酯共混物

Scandola 等<sup>[40,41]</sup> 研究了 PHB 与纤维酯类共混物如醋酸纤维素丁酯(CAB)和醋酸纤维素丙酯(CAP)的相容性。共混物在无定形态相容,含 PHB5%~50%的 PHB/CAB 共混物和含 PHB5%~60%的 PHB/CAP 共混物呈现透明,稳定的均相无定形玻璃态,而 PHB 含量较高的共混物在室温储存过程部分结晶。在单一的混合相中存在两种分子运动机理,分别呈现两个松弛过程:在低  $T_g$  的 PHB 组分塑化效果下纤维酯可能出现协同链段运动,在  $T_g$  附近出现的低温松弛峰随纤维酯含量的增加而略有增加,表明 PHB 的运动受高  $T_g$  的 CAB 或 CAP 组分较弱的位阻效应的影响。

Scandola 等<sup>[42]</sup> 进一步研究了分子量较低的塑化剂对 PHB/CAB 共混物相容性的影响。邻苯二甲酸二丁酯(DBP)与 P(3HB)和 CAB 都能相容。对两种聚合物/稀释剂体系 CAB/DBP 和 PHB/DBP 的分析表明, $T_g$  对组成有双重依赖关系。他们<sup>[43]</sup> 也研究了相容性 PHB/CAB 共混物在活性污泥中的生物降解性。共聚物组成和热处理条件不同的共混物可呈现单一无定形相混合物或是由 65%的 PHB 形成层状晶体相,剩余的 PHB 与 CAB 形成无定形区,填充于晶区之间。而且,曝露于活性污泥中 12 个月的共混物在整个组成范围内没有重量损失,纯 PHB 却以一定的速度快速降解。结晶相 PHB 只有当晶片间无定形区腐蚀掉后才能发生降解。片层间 PHB/CAB 混合物的非降解性阻碍了酶对纯 PHB 晶片的侵袭。

Shafee 等<sup>[44]</sup> 用氯仿溶液浇铸法制备不同组成的 PHB/CAB 共混物。同样发现该共混体系在熔融态相容,PHB 平衡熔点下降,球晶生长速率明显减缓,结晶度、结晶焓和熔融行为有组分依赖性。

Zhang 等<sup>[45]</sup> 以溶液浇铸法制备 PHB/乙基纤维酯(EC)共混物,从 FTIR 谱图结果,用分子间相互作用力解释了共混物的相行为。EC 中羟基间氢键比羟基和 PHB 的羰基间相互作用力强。EC 中羟基吸收谱带随 PHB 含量增加而减弱,而在 1723~1724  $\text{cm}^{-1}$ ,PHB 中羰基吸收谱带不随共混物组成发生变化。共混物在 DSC 非等温结晶过程中熔融冷却时未呈现结晶行为。其冷结晶峰出现在加热过程中。EC 的存在阻碍了 PHB 球晶的生长。共混物都没有相分离现象。

Finelli 等<sup>[46]</sup> 报道了活性污泥中和酶溶液中的 PHB/EC 共混物的生物降解行为。他们发现两种组分是不能互容的。组成为 80/20 和 50/50(重量比)的两种共混物在活性污泥中都能降解,但只有 80/20 的共混物才能受到 PHB 解聚酶的侵袭。对污泥中 50/50 共混物的分析发现,PHB 相间相互联结的区域连续受到微生物侵袭,使 PHB 消耗完后形成高度空穴化的 EC 结构。该共混物不能生物降解,可能是由于大量 EC 的存在,改变了表面疏水性使之不利于酶解的缘故。

Zhang 等<sup>[47]</sup> 研究了 PHB 和其它纤维酯衍生物如羟乙基醋酸纤维酯(HECA)的可生物降解共混物。FTIR 分析表明,两组分间不存在特定的相互作用力。PHB 的结晶温度受 HECA 影响,尤其在

PHB/HECA(80/20)共混物中。慢速冷却过程中组成为 80/20, 60/40, 40/60 的共混物出现两相分离, 分别对应 PHB 结晶和 HECA 从各向同性相向各向异性相转变过程。HECA 的相转变几乎与 PHB 组分无关。

Maekawa 等<sup>[48]</sup>研究了 PHB/纤维丙酸酯(CP)共混物的相行为、结晶动力学和拉伸性能。结果表明, 该共混物只有一个  $T_g$ , 其值与共混组分无关, PHB 熔点降低且球晶生长速率变慢, 该共混物能够相容。

Tighe 等<sup>[49]</sup>研究了 PHB 与新型可生物降解酯类聚合物共混如 CAB、PCL 和 PLLA 体系的相容性。高分子量非结晶性酯类聚合物可作为共混物的良好增塑剂, 来改善共混物的物理性质, 而三元共混物如 P(3HB-3HV)、CAB 和聚烷基己二酸酯增塑剂形成的共混体系在各种环境中都能稳定。

Zhang 等<sup>[50]</sup>报道了不相容 PHB/淀粉醋酸酯(SA)的热性能和相形态。

Ghosh 等<sup>[51]</sup>研究了溶液浇铸法和熔融共混法制的 PHB 与木质素和木质素酯类的热塑性共混物物理性质, 发现加入未改性的木质素能够较大程度上延缓结晶, 并可制备熔融温度较低的共混物。

### 1.6 PHB/聚乙烯醇共混物

Azuma 等<sup>[52]</sup>用 NMR, 密度和结晶度的分析研究了热行为和相容性。发现在较高的 PVA 含量时, 共混物是部分相容的。他们也曾用甘油作 PVA 的增塑剂, 但其除了造成共混物中熔点降低, 对共混物的热性能并没有较大的影响, 其降解行为与共混物的组成有关<sup>[53]</sup>。富 PHB 的共混膜降解速率较快, 最终的降解程度比纯 PHB 高, 约 3~4 d 后膜破裂。富 PVA 的共混膜降解程度比纯 PVA 高, 但这些膜经 30 d 后仍不破裂。

### 1.7 PHB/淀粉共混

为了提高 PHB 和 PHBV 的生物降解性, 并同时降低其成本, 将淀粉与之共混改性是最近较常用的一种方法。它具有应用广泛、可再生资源、价廉易得的优点, 然而其较弱的力学性能和强吸潮性影响了共混物的力学性能。Koller 等<sup>[54]</sup>将玉米淀粉分别与 PHB、PHBV(HV27%) 在 190℃ 和 140℃ 熔融共混, 用应力应变曲线、热分析、扫描电镜和光学显微镜研究了压缩成型板材的结构和力学性能。PHB 在室温下较脆, 加入淀粉后变得更脆, 而 PHBV 较适合用淀粉填充, 它的脆性较原均聚物 PHB 低得多, 可能是淀粉增加了其结晶度而对成核行为并无影响。

### 1.8 PHB/其它脂肪族聚酯共混物

脂肪族聚酯引起了广泛的关注, Kasuya 等<sup>[55]</sup>发现生物合成法制备的 P(3HB-co-3HV)(3HV14mol%) 在所采用的天然水中都能快速降解, 28 d 内的重量损失和 BOD 生物降解能力分别为 100% 和 78%; 化学合成的聚丁二酸乙二醇酯(PES)膜在新鲜水中 10 d 可完全被腐蚀, 而在河水中 28 d 后还不发生腐蚀。Doi 等<sup>[56]</sup>在河水中研究了生物合成和化学合成聚酯的生物降解性。

然而研究 PHB 和其它可生物降解聚酯的共混并不多见。化学合成的聚(丁二酸丁酯-己二酸丁酯)(PBSA)和聚(丁二酸丁酯-ε-己内酯)(PBSC)加工性能良好, 力学性能较佳, 能与 PHB 较好地共混。He 等<sup>[57]</sup>用与 PHB 共混来调节 PBSA 或 PBSC 的生物降解性。两种共混物在无定形态相容。

Yoon 等<sup>[58]</sup>由己二酸、乙二醇、乳酸酯交换合成脂肪族共聚酯, 并将其与 PHB 共混研究了相容性和真菌降解性。发现提高共聚酯含量能够降低 PHB 球晶增长速率和共混物的结晶温度及平衡熔点, 表明该共混体系能够相容, 然而结晶度、共混物中 PHB 结晶和熔融焓几乎未变。虽然 PHB 结晶形态略有变化, 但该共混物中没有酯交换发生。真菌降解速率因共聚酯的存在而降低。

### 1.9 PHB/脱乙酰壳多糖和 PHB/壳质共混物

由微生物合成的 PHB 和壳质或脱乙酰壳多糖共混可制备可生物降解聚酯-多糖复合材料<sup>[59]</sup>

DSC 和 FTIR 谱带中 PHB 的羰基吸收强度分析表明,多糖组分的增加抑制了共混物中 PHB 的结晶行为。<sup>13</sup>C NMR 表明,PHB 被束缚到多糖的玻璃态环境中,脱乙酰壳多糖一旦与 PHB 共混后,其核磁共振谱相比于壳质来说明显变宽,可以认为在 PHB 的羰基和壳质、脱乙酰壳多糖的亚胺基 NH-之间存在氢键作用。两种共混体系都能在河水中降解,共混膜降解速率都比纯组分高聚物快得多<sup>[60]</sup>。

### 1.10 PHB/谷氨酸聚合物共混物

PHB 和聚( $\gamma$ -苯基-L-谷氨酸)(PBLG)在熔融态是不能相容的<sup>[61]</sup>。

## 2 P(3HB-co-3HV)类聚酯与其它可生物降解高聚物共混改性

P(3HB-co-3HV)类共聚酯与其它可生物降解高分子的共混相容性、性能和生物降解性的研究文献并不多见,对共聚酯的结构和性能并没有详细的研究。

### 2.1 P(3HB-co-3HV)/纤维素酯类

Lotti 和 Scandola<sup>[62]</sup>将纤维素酯类与 P(3HB-co-3HV) (3HV 20mol%) 熔融共混,发现共混物中 CAB 或 CAP 含量 $\geq 50\%$ 的共混物为稳定的均相无定形玻璃态,只有一个玻璃化转变,当含量 $\leq 50\%$ 时 PHB 在室温储存过程中发生结晶,该共混体系部分结晶。DMA 和 DSC 分析表明在 P(3HB-co-3HV)玻璃化温度附近除了出现有组分依赖性的玻璃化转变,还出现稍有组分依赖性的松弛现象,类似于 PHB/CAB 和 PHB/CAP 共混物<sup>[40]</sup>。但是,该共混物在熔融态能够相容,表明两组分参与了类似 PHB/CAB 和 PHB/CAP 共混物的活化过程。其相容性类似于 PHB/纤维素酯类<sup>[63]</sup>。

### 2.2 P(3HB-co-3HV)/淀粉

Ramsay 等<sup>[64]</sup>研究了 P(3HB-co-3HV) (3HV 19.1mol%)/淀粉共混物的生物降解性和力学性能。发现随淀粉含量由零升至 50%(w/w),P(3HB-co-3HV)拉伸强度从 18 降至 8MPa,杨氏模量由 1525 升至 2498 MPa 时柔顺性消失,但聚合物的整体力学性能维持在使用的范围内。在混合的微生物环境内需要 20d 以上来降解 150 $\mu$ m 厚的纯 P(3HB-co-3HV)样品,而含淀粉 50%(w/w)的样品不超过 8 d 即消失。淀粉颗粒先于 P(3HB-co-3HV)降解。

Ramsay 等<sup>[65]</sup>使用的热塑性淀粉作为柔性材料在升温下能够再加工。尽管存在柔性淀粉相,P(3HB-co-3HV)/淀粉共混物仍很脆,两相间没有相容性。但是,他们认为在加工中优化共混物形态,可以改善共混物的力学性能。

将 P(3HB-co-3HV)和玉米淀粉共混可制备注射成型样品<sup>[66]</sup>。淀粉颗粒 30%或 50%的共混物中,有无 PEO 组分都能增加淀粉颗粒对 P(3HB-co-3HV)的粘结强度。向淀粉/P(3HB-co-3HV)共混物中加入 PEO 对重量损失的影响可忽略不计。共混物中淀粉降解比 P(3HB-co-3HV)快,它加速了后者的降解。堆肥试验 125 d,纯 P(3HB-co-3HV)损失 7%(0.056%(wt)/d),而 50%淀粉共混物的 P(3HB-co-3HV)损失 41%(0.328%(wt)/d)。SEM 表明均匀分布的淀粉颗粒充当填料包埋在 P(3HB-co-3HV)基体内。淀粉颗粒在堆肥中快速消失,增大了基体的表面积。

淀粉基生物降解材料已引起人们的广泛青睐。近年来,为了提高生物降解性和降低成本,将天然淀粉制成热塑性淀粉来改性其它高聚物是较普遍采用的一种方法。Koenig 等<sup>[67]</sup>在用塑化淀粉来改性 PHBV 方面都作了很多研究工作。Avella 等<sup>[68]</sup>用反应性共混制备了 PHBV 和淀粉的熔融共混样,并分析了该共混物的冲击性能、界面粘结力和生物降解性能。他们<sup>[69]</sup>将两种不同的聚酯 PCL 和 PHBV 分别与高直链玉米淀粉以两种不同的反应方法反应性共混,两种体系都提高了相容效果。向 PHBV/淀粉体系加入充当架桥剂的第三组分,在有机过氧化物存在下改善了该体系的反应界

面。增容的共混体系最终性能高于纯组分或未增容的共混体系。

### 2.3 P(3HB-co-3HV)/无规 PHB

Scandola 等<sup>[70]</sup>将合成的无规 PHB 与天然 P(3HB-co-3HV)(3HV 10 mol%)共混。在 PHB 含量变化范围内(10%~50%),生物合成的 P(3HB-co-3HV)和化学合成无规立构的 PHB 在熔融态能够相容,形成球晶结构。PHB 含量的增加降低了膜样品的结晶度,含 50%PHB 的样品断裂伸长率为纯聚合物的 30 倍。共混物的酶解速率高于共聚物,并随共混物中 PHB 含量的增加而增大,而纯 PHB 不能降解。

### 2.4 P(3HB-co-3HV)/PHV

PHV 作为半晶高聚物,玻璃化转变温度为-11℃,溶液浇铸膜熔点约 107℃,X 衍射图类似于立体嵌段合成高聚物。Pearce 等<sup>[71]</sup>研究了其熔融和结晶行为,分析球晶生长速率,得出其平衡熔点为 130℃。Pearce 还研究了 PHV/PHBV(77/23mol%)共混物的不相容性,对共晶现象作了探讨。

Gassner 和 Owen<sup>[72]</sup>研究了 PHBV 共混物的熔融、结晶和动态力学性能。结果表明,熔融模压成型的 PHBV 共混物中出现两个熔融区,这是 PHB、PHV 晶体相分离熔融的结果,然后 PHB、PHV 作为独立的球晶单独结晶,与共混组成无关。

### 2.5 P(3HB-co-3HV)/PLA

Iannace 等<sup>[73]</sup>将 P(3HB-co-3HV)与 PLLA 共混后在熔融态呈现两相结构,PLA 组分部分分散在共聚物相内。Dave 等<sup>[74]</sup>也根据玻璃化温度得出 P(3HB-co-3HV)与 PLA 或聚四甲撑二醇(PTMG)不互容的结论。

### 2.6 P(3HB-co-3HV)/PCL

Avella 等<sup>[75]</sup>采用在 Biopol 存在下进行 PBA 的自由基聚合和在过氧化物存在下将 Biopol 和 PCL 熔融共混两种方法,研究了反应性共混对改善 Biopol 性能方面所起到的积极作用。

### 2.7 P(3HB-co-3HV)/多元醇类

Cyras 和 Fernandez 等<sup>[1]</sup>发现以溶液浇铸法制备的 PHBV 与多元醇类如甘油和聚丙二醇的共混物有两个玻璃化温度,分别对应于纯 PHBV 和聚多元醇,该体系不相容。加入作为成核剂的多元醇虽然会增大 PHBV 的结晶度,改善其加工性及力学性能,但同时也充当空洞,降低了共混物的储能模量和拉伸模量,破坏了材料的完全可生物降解性。

## 3 前景展望

PHAs 可应用于海洋、农业、膜、瓶子和容器、海洋钓鱼网和绳子,也可应用于医学如缓释药物释放、生物相容、外科移植、磁带、外科织物和卫生尿布及压电材料。由于 PHB 和 PHBV 的价格和性能上的缺陷,通过共混改性则具有广阔的前景。通过与可生物降解高分子共混改性,其环境效益更为显著,这是值得提倡的研究、开发方向。其中淀粉在价格和生物降解速度方面尤为优越。

与其它可生物降解高聚物主要是脂肪族聚酯共混,可显著改善 PHAs 的性能,实现高性能化。随着一些新型的可生物降解高分子的研制成功,可用于共混性改性的材料增加,这一技术领域竞争能力将进一步增强。

在 PHB、PHBV 的共混改性、高性能化研究中,反应共混,原位增容是最值得提倡的。因为,这种方法并不增加新的混合及反应步骤,而所生成的反应增容剂会原位地座落于两相的界面处。由于这类高聚物大部分是聚酯并有许多可提供反应部位的官能团,为反应共混提供了极为方便的条件。此外,通过官能化还可增强羟基、酯基等极性基团间的相互作用,从而使界面性能得到显著改

善。

提高力学性能,改善加工性能,生物降解速率的有效调控是 PHB、PHBV 高性能化的三个主要研究方向。

## 参考文献:

- [1] Cyras V P, Fernandez N G, Vazquez A. *Polym Int*, 1999, 48, 705.
- [2] 赵京波, 杨万泰. *高分子通报*, 1999, 2, 11.
- [3] Doi Y. *Microbial Polyesters*. New York: VCH Publishers, 1990.
- [4] Holmes P A. *Phy Technol*, 1985, 16, 32.
- [5] Abe H, Matsubara I, Doi Y, et al. *Macromolecules*, 1994, 27, 6018.
- [6] Bloembergen S, Holden D A, Bluhm T L, et al. *Macromolecules*, 1987, 20, 3086.
- [7] Bloembergen S, Holden D A, Bluhm T L, et al. *Macromolecules*, 1989, 22, 1656.
- [8] Pearce R, Jesudason J, Orts W, et al. *Polymer*, 1992, 33, 4647.
- [9] Pearce R, Brown G R, Marchessault S. *Polymer*, 1994, 35(18), 3984.
- [10] Pearce R, Marchessault R H. *Polymer*, 1994, 35(18), 3990.
- [11] Kumagai Y, Doi Y. *Macromol Rapid Commun*, 1992, 13, 179.
- [12] Abe H, Doi Y, Satkowski M M, et al. *Macromolecules*, 1994, 27, 50.
- [13] Abe H, Matsubara I, Doi Y. *Macromolecules*, 1995, 28, 844.
- [14] Fukui T, Narikawa T, Miwa K, et al. *Biochim Biophys Acta*, 1988, 952, 164.
- [15] Saito T, Suzuki K, Yamamoto J, et al. *J Bacteriol*, 1989, 171, 184.
- [16] Cao A, Asakawa N, Yoshie N, et al. *Polym J*, 1998, 30(9), 743.
- [17] Marchessault R H, Bluhm T L, Deslandes Y, et al. *Makromol Chem, Makromol Symp*, 1988, 19, 235.
- [18] Barham O J, Barker P, Organ S J. *FEMS Microbiol Rev*, 1992, 103, 289.
- [19] Organ S J, Barham P J. *Polymer*, 1993, 34(3), 459.
- [20] Satoh H, Yoshie N, Inoue Y. *Polymer*, 1994, 35(2), 286.
- [21] Saito M, Inoue Y, Yoshie N. *Polymer*, 2001, 42, 5573.
- [22] Abe H, Doi Y, Kumagai Y. *Macromolecules*, 1994, 27, 6012.
- [23] Lisuardi A, Schoenberg M, Gada R, et al. *Polym Mater Sci Eng*, 1992, 67, 298.
- [24] Gassner F, Owen A J. *Polymer*, 1994, 35(10), 2233.
- [25] Immirzi B, Malinconico M, Orsello G, et al. *J Mater Sci*, 1999, 34, 1625.
- [26] Kim B O, Woo S I. *Polym Bull*, 1998, 41, 707.
- [27] Shuai X, He Y, Na Y H, et al. *J Appl Polym Sci*, 2001, 80, 2600.
- [28] 陈成, 费宾, 彭树文, 等. *高分子学报*, 2002, 2, 142.
- [29] 张连来, 邓先模. *高分子材料科学与工程*, 1994, 1, 64.
- [30] Meredith J C, Amis E J. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201, 733.
- [31] Cha Y, Pitt C G. *Biomaterials*, 1990, 11, 108.
- [32] Focarete M L, Ceccorulli G, Scandola M, et al. *Macromolecules*, 1998, 31(24), 8485.
- [33] Blumm E, Owen A J. *Polymer*, 1995, 36(21), 4077.
- [34] Koyama N, Doi Y. *Polymer*, 1997, 38, 1589.
- [35] Yoon J S, Lee W S, Chin I J, et al. *Eur Polym J*, 2000, 36, 435.

- [36] Koyama N, Doi Y. *Can J Microbial*, 1995, 41(Suppl. 1); 316.
- [37] Zhang L L, Xiong C D, Deng X M. *Polymer*, 1996, 37(2); 235.
- [38] Koyama N, Doi Y. *Macromolecules*, 1996, 29; 5843.
- [39] Zhang L L, Deng X M, Zhao S J, et al. *J Appl Polym Sci*, 1997, 65(10); 1849.
- [40] Scandola M, Ceccorulli G, Pizzoli M. *Macromolecules*, 1992, 25; 6441.
- [41] Pizzoli M, Scandola M, Ceccorulli G. *Macromolecules*, 1994, 27; 4755.
- [42] Ceccorulli G, Pizzoli M, Scandola M. *Macromolecules*, 1993, 26; 6722.
- [43] Tomasi G, Scandola M. *J Macromol Sci, Pure Appl Chem*, 1995, A32(4); 671.
- [44] Shafee E E, Saad G R, Fahmy S M. *Eur Polym J*, 2001, 37; 2091.
- [45] Zhang L L, Deng X M, Zhao S J, et al. *Polymer*, 1997, 38(21); 5379.
- [46] Finelli L, Scandola M, Sadocco P. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199; 695.
- [47] Zhang L L, Deng X M, Zhao S J, et al. *Polymer*, 1997, 38(24); 6001.
- [48] Maekawa M, Pearce R, Marcessault R H, et al. *Polymer*, 1999, 40(6); 1501.
- [49] Tighe B J, Amass A J, Yasin M. *Macromol Symp*, 1997, 123; 133.
- [50] Zhang L L, Deng X M, Zhao S J, et al. *Polym Int*, 1997, 44(1); 104.
- [51] Ghost I, Jain R K, Glasser W G. *ACS Symp Ser*, 2000, 742; 331.
- [52] Azuma Y, Yoshie N, Sakurai M, et al. *Polymer*, 1992, 33(22); 4763.
- [53] Ikejima T, Cao A M, Yoshie N, et al. *Polym Degrad Stab*, 1998, 62(3); 263.
- [54] Koller I, Owen A J. *Polym Int*, 1996, 39; 175.
- [55] Kusuya K, Takagi K, Ishiwatari S, et al. *Polymer Degrad Stab*, 1998, 59; 327.
- [56] Doi Y, Kasuya K, Abe H, et al. *Polym Degrad Stab*, 1996, 51; 281.
- [57] He Y, Masuda T, Cao A, et al. *Polym J*, 1999, 31(2); 184.
- [58] Yoon J S, Chang M C, Kim M N, et al. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1996, 34(25); 2543.
- [59] Ikejima T, Yagi K, Inoue Y. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200(2); 413.
- [60] Ikejima T, Inoue Y. *Carbohydr Polym*, 2000, 41; 351.
- [61] Deng X M, Hao J Y, Yuan M L, et al. *Polym Int*, 2001, 50(1); 37.
- [62] Lotti N, Scandola M. *Polym Bull*, 1992, 29; 407.
- [63] Scandola M, Ceccorulli G, Pizzoli G. *Macromolecules*, 1992, 25; 6441.
- [64] Ramsay B, Langlade V, Carreau P J, et al. *Appl Environ Microbiol*, 1993, 4, 1242.
- [65] Verhoogt H, St-Pierre N, Truchon F S, et al. *Can J Microbiol*, 1995, 41(Suppl. 41); 323.
- [66] Imam S H, Chen L, Gordon S H, et al. *J Environ Polym Degrad*, 1998, 6(2); 91.
- [67] Koenig M F, Huang S J. *Polymer*, 1995, 36; 1877.
- [68] Avella M, Errico M E. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77; 232.
- [69] Avella M, Errico M E, Rimedio R, et al. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83; 1432.
- [70] Scandola M, Focarete M L, Adamus G, et al. *Macromolecules*, 1997, 30(9); 2568.
- [71] Pearce R P, Marchessault R H. *Macromolecules*, 1994, 27; 3869.
- [72] Gassner F, Owen A J. *Polym Int*, 1996, 39(3); 215.
- [73] Iannace S, Amreoaio L, Huang J, et al. *J Appl Polym Sci*, 1994, 54; 1525.
- [74] Dava P B, Ashar N J, Gross R A, et al. *Polym Prepr*, 1990, 31(1); 442.
- [75] Avella M, Immirzi B, Malinconico M, et al. *Polym Int*, 1996, 39; 191.

# A Review on the Blending Modification of Biodegradable Poly ( $\beta$ -Hydroxybutyrate ) and Poly ( $\beta$ -hydroxybutyrate-*co*- $\beta$ -hydroxyvalerate ) with Biodegradable Polymers

LI Jing, LIU Jing-jiang<sup>\*</sup>

( State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China )

**Abstract:** The recent development in miscibility, crystallization, thermal properties, processability, mechanical properties and biodegradability of poly (  $\beta$ -hydroxybutyrate ) or poly (  $\beta$ -hydroxybutyrate-*co*- $\beta$ -hydroxyvalerate ) with biodegradable polymers blends are reviewed in present article. Performance of poly (  $\beta$ -hydroxybutyrate ) and poly (  $\beta$ -hydroxybutyrate-*co*- $\beta$ -hydroxyvalerate ) had been improved significantly in these blends.

**Key words:** Poly (  $\beta$ -hydroxybutyrate ) ; Poly (  $\beta$ -hydroxybutyrate-*co*- $\beta$ -hydroxyvalerate ) ; Biodegradable polymers ; Polymer blends

( 上接第 32 页 )

- [42] Tong Y J, Li Y S, Liu J P, et al. J Appl Polym Sci, 2002, 83,1810.
- [43] Yoda N, Polym Advan Tech, 1997, (8),215.
- [44] Jiang L Y, Lei C M, Wei K H, Advanced Materials, 2002,14(6),426.
- [45] Tsai M H, Whang W T. Polymer, 2001,42,4197.
- [46] Gu A J, Chang F C. J Appl Polym Sci, 2001,79(2),289.
- [47] Kim Y, Lee W K, Cho W J, et al. Polym Int, 1997,43(2),129.

## Polyimide-inorganic Nanometer Hybrid Materials

YAN Hong-xia LIANG Guo-zheng MA Xiao-yan HUANG Ying

( Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnic University, Xi'an, 710072, China )

**Abstract:** Polyimide (PI) has been considered to be suitable matrix polymers for advanced technological applications in the microelectronics and aircraft industries, because it possess excellent chemical, physical, thermal and mechanical properties. With the increasing and urgent market demand to produce higher-performance electronic devices with smaller size, lighter weight and better quality, the applications of PI are limited owing its high coefficient of thermal expansion and moisture absorption in higher-performance electronic devices at high temperature. To date, one of the best ways to improve properties of PI is to introduce nanometer materials into the PI matrix and yield polyimide nanocomposites of inorganic nanometer hybrid. In this paper, the preparation methods of polyimide hybrid materials were illustrated firstly. Then the normal types, properties and applications of polyimide hybrid materials were introduced. In addition, the tendency of polyimide hybrid materials was predicted.

**Key words:** Polyimide ; Hybrid materials ; Nanocomposite