

纳米材料对 PHBV 增韧改性的研究进展

杜 俊,潘明珠*

(南京林业大学材料科学与工程学院,南京 210037)

摘要:聚(β -羟基丁酸酯- β -羟基戊酸酯)(PHBV)是一种拥有生物可降解性、生物相容性、压电性、光学活性等诸多优良特性的热塑性树脂,具有广阔的应用前景。但是 PHBV 脆性大,韧性差,导致其应用受到限制。本文综述了近年来国内外纳米材料增韧改性 PHBV 的进展。当纳米材料添加到 PHBV 时,可以起到异相成核剂的作用,改善结晶性能,从而降低 PHBV 的脆性。在众多的纳米材料中,纳米纤维素质量轻、强度高、模量大并可生物降解,有希望在不影响 PHBV 自身降解性的基础上提高其韧性。文章最后概括了目前纳米纤维素增韧 PHBV 存在的几点问题,同时对用纳米纤维素增韧 PHBV 的发展前景提出展望。

关键词:聚(β -羟基丁酸酯- β -羟基戊酸酯); 纳米材料; 纳米纤维素; 增韧改性

引言

近些年,随着石油资源日益短缺和“白色污染”加重,利用生物聚合物来替代石油合成的塑料已经成为全世界关注的热点。目前已工业化生产的生物聚合物主要有聚羟基烷酸酯(PHA)、聚乳酸(PLA)、生物聚乙烯、生物尼龙等,其中 PHA 和 PLA 发展最为迅速。

聚(β -羟基丁酸酯- β -羟基戊酸酯)(PHBV)是 PHA 大家族中的一员,具有生物可降解性、生物相容性、压电性、光学活性等许多优良特性,在生物医学、农业、日常生活等领域有广泛的应用前景。但是由于 PHBV 结晶度高,结晶速度比较慢且纯度高导致结晶成核密度比较低,故易生成大尺寸的球晶,以球晶中心向外扩展形成许多圆环状的开裂以及沿球晶生长方向形成许多劈裂,从而导致 PHBV 质地很脆^[1],抗冲击强度仅为 16.9J/m 左右^[2],且在室温存放过程中会发生二次结晶,这就限制了它作为可降解包装材料、外科缝合、农用地膜等的应用,需要对其进行增韧改性。

因此,要想提高 PHBV 的韧性必须从降低 PHBV 结晶度、减小球晶尺寸、破坏它的球晶缺陷形成条件出发,才能有效地增韧 PHBV^[3]。近年来,国内外开始了关于用纳米材料对塑料进行增韧的研究,发现将纳米材料填充到聚合物中,可以得到韧性好、强度高、综合性能优良的复合材料^[4~6]。因此,本文介绍了纳米材料对 PHBV 增韧改性的研究进展,包括纳米纤维素(NCC)对 PHBV 的增韧研究,为本课题组探讨纳米纤维素的应用打下基础。

1 纳米无机材料增韧 PHBV

目前,应用在改善 PHBV 韧性上的纳米无机材料有纳米 CaCO₃、纳米 SiO₂、纳米 Ca₃(PO₄)₂、纳米有机蒙脱土(OMMT)、纳米凹凸棒石、纳米石墨烯(GNS)和埃洛石纳米管(HNT)等。制备 PHBV/纳米无机材料复合材料的方法主要有溶液浇铸法、溶液插层法、熔融共混法等。在 PHBV 基体相中添加纳米无机材料后,它起到了成核剂的作用,有利于降低 PHBV 的脆性。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.03.002
收稿:2014-05-23;**修回:**2014-10-18;
基金项目:教育部科学技术研究重点项目(212064)、全国优秀博士学位论文作者专项资金资助项目(201173-资助);
作者简介:杜俊(1989—),江苏南京人,南京林业大学木材科学与技术硕士研究生,研究方向为生物质复合材料的制备及应用;
*** 通讯联系人:**E-mail : mzpan@njfu.edu.cn.

1.1 颗粒状纳米无机材料

1.1.1 纳米 CaCO_3 颗粒 Wang 等^[7]利用溶液浇铸法制备了 PHBV/纳米 CaCO_3 薄膜。DSC 结果表明添加了 3%(wt) 纳米 CaCO_3 后, PHBV 的熔融温度从 160.89℃ 降到 157.13℃, 熔融结晶温度从 79.82℃ 降到 77.39℃, 说明纳米 CaCO_3 起到异相成核作用并限制了 PHBV 分子链的移动, 从而导致了结晶区减少。复合材料的偏光显微镜(POM)照片也验证了 DSC 实验结果, 纳米 CaCO_3 导致 PHBV 球晶尺寸减小, 结晶速率加快。徐孝旭等^[8]通过熔融共混的方法将纳米 CaCO_3 与 PHBV 共混, 在加入 5%(wt) 纳米 CaCO_3 后, PHBV 断裂能比纯的 PHBV 提高 38.9%, 拉升强度略微下降, 这说明纳米 CaCO_3 起到了增韧的作用。这是由于添加了纳米 CaCO_3 , 促使基体在断裂过程中发生剪切屈服, 吸收大量塑性变形功, 而且纳米 CaCO_3 在基体中起到成核剂的作用, 降低了 PHBV 的结晶自由能, 提高 PHBV 结晶速率, 从而改善材料的韧性。

1.1.2 纳米 SiO_2 颗粒 Ma 等^[9]通过熔融共混的方法制备 PHBV/纳米 SiO_2 复合材料, 实验发现添加 0.5%(wt) 纳米 SiO_2 , 熔融温度从 155.2℃ 上升到 159.5℃, 熔融结晶温度从 74.8℃ 提高到 87.8℃, 结晶度提高 6.3%, 由此说明 PHBV 的晶型结构更加完善。纳米 SiO_2 在整个结晶过程中也起到异相成核剂的作用, 从而提高结晶速率。从 POM 拍摄到的图片也可以看出纳米 SiO_2 提高了 PHBV 晶体的成核密度, 但是球晶的生长速率变化并不大, 说明纳米 SiO_2 改变了结晶动力学, 结晶动力学由成核机理占主导。Khankrua 等^[10]同样是利用熔融共混法制备 PHBV/纳米 SiO_2 复合材料, 通过对复合材料的力学性能测试发现, 随着纳米 SiO_2 添加量的增加[0.1%(wt)~0.5%(wt)], PHBV 的拉伸断裂伸长率不断提高, 冲击强度则上升的更加明显, 杨氏模量则基本保持不变。但是继续添加纳米 SiO_2 , 力学性能反而下降, 这是因为纳米粒子发生团聚, 分散不均匀所导致的。

1.1.3 纳米 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 颗粒 纳米 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 颗粒具有很高的生物活性, 可以弥补 PHBV 生物活性低的缺陷, 由于 PHBV/ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 纳米复合材料具有生物活性、骨传导性、在骨头间可以形成化学键, 所以是一种非常有前途的骨质再生材料。Duan 等^[11]利用水包油乳化蒸发法制得 PHBV 球状微粒, 再与纳米 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 溶解在氯仿溶液中, 待溶剂蒸发完毕制得 PHBV/纳米 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 复合材料。DSC 结果表明, 添加了 20%(wt) 纳米 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 颗粒后, 复合材料的熔融温度从 441.2K 上升到 441.8K, 熔融结晶温度从 374.7K 提高到 379.1K, 说明 PHBV 的结晶自由能降低, 结晶更加容易。利用 POM 对 PHBV 结晶过程拍照发现, 纳米 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 颗粒也起到成核剂作用, 明显提高晶粒成核速度, 晶粒尺寸减小。

1.2 层状纳米无机材料

1.2.1 纳米蒙脱土 Wang 等^[12]为了能将蒙脱土(MMT)插层到聚合物中, 对 MMT 进行了有机化改性, 制得有机蒙脱土(OMMT), 然后利用溶液插层法制备了 PHBV/OMMT 纳米复合材料。DSC 结果表明, 当添加 10(wt)% OMMT 后, 复合材料熔融焓(ΔH_m)从 259.5J/g 下降到 218.0J/g; 熔融温度从 155.8℃ 下降到 131.2℃。从 POM 拍摄到的照片也可以清晰地反映出 OMMT 改变了 PHBV 的结晶机理, 晶体成核和生长几乎同步进行, 晶粒尺寸减小。OMMT 以两种截然相反的方式影响 PHBV 的结晶过程: 一方面 OMMT 和其它纳米粒子一样, 在 PHBV 基体相中起到成核剂的作用, 增强了整个纳米复合材料的成核能力, 从而提高了结晶速率; 另一方面 OMMT 插层与 PHBV 分子链的相互作用, 限制 PHBV 分子链的运动, 使得复合材料的结晶度下降。Wang 还研究了 OMMT 对 PHBV 降解性能的影响, 结果发现经过 259h 后, 纯 PHBV 在土悬浮液中降解率高达 46.62%, PHBV/OMMT 纳米复合材料的降解率只有 4.18%, OMMT 严重影响了 PHBV 的生物降解性能。Corrêa 等^[13]同样先对 MMT 进行有机化改性, 然后利用熔融共混法制备 PHBV/OMMT 纳米复合材料。DSC 分析发现, 复合材料熔融温度由 162℃ 下降到 159℃, 冷结晶温度保持不变, 也就说复合材料的结晶速度加快。通过力学测试发现, 添加量 3%(wt) OMMT 后, 复合材料的杨氏模量由 1.08GPa 增加到 1.25GPa, 拉伸强度由 24.9MPa 上升到 25.8MPa, 冲击能也由 25.5J/m 上升到 36.7J/m, 增加了 44%。Corrêa 等^[14]在前面研究的基础上, 讨论了二次结晶对 PHBV 及其复合材料的影响。结果发现, 放置 15 天后, PHBV 及其复合材料屈服应力增

加,杨氏模量增加,断裂伸长率会下降。但是添加 3%(wt)OMMT 后,复合材料的断裂伸长率仍然是提高了,从 11.5%上升到 11.7%。

1.2.2 纳米凹凸棒石 凹凸棒石又称镁铝皮石,拥有层链状结构,其结构属于 2:1 型粘土矿物。凹凸棒石内部多孔道,孔道横截面尺寸约 $3.7 \times 6.4 \text{ \AA}$,内有可交换的阳离子和水分。此外,凹凸棒石的比表面积高达 $150 \text{ m}^2/\text{g}$,具有纳米材料的属性。因此,可以用来作为纳米填料改善聚合物性能,如聚氨酯、聚丙烯以及聚酰胺等。Arruda 等^[15]先对凹凸棒石进行有机化改性,制得有机凹凸棒石(MAT),利用溶液插层法制备了 PHBV/MAT 纳米复合材料。X 射线衍射发现 MAT 的加入并不会改变 PHBV 本来的晶型结构,但是会导致 PHBV 冷结晶温度降低。DSC 分析发现,当添加 5%(wt)MAT 后,PHBV 冷结晶温度从 46.15°C 下降到 41.98°C ,说明 PHBV 结晶能力增强。此外,当添加 1%(wt)MAT 后,复合材料的玻璃化转变温度提高,说明分子链刚性增强,但随着 MAT 继续添加,结果反而相反,可能是由于 MAT 团聚引起的分散不均匀所导致的。

1.2.3 纳米石墨烯 Wang 等^[16]利用简便的溶液浇铸法制备 PHBV/纳米石墨烯(GNS)薄膜。通过 DSC 分析发现添加了 1%(wt)二维 GNS 后,复合材料熔融温度从 137°C 上升到 143°C ,结晶温度保持在 50°C ,说明结晶速度变慢,从而 PHBV 分子链拥有充足的时间形成更加完善的晶体结构;冷结晶温度从 68°C 下降到 50°C ,并随着 GNS 的添加,温度先降后升,说明在 PHBV 基体相中不仅起到异相成核剂的作用,还会阻碍 PHBV 分子链的流动性,但是 WAXD 证明 GNS 的添加不会改变 PHBV 结晶形态。POM 照片进一步验证了 DSC 的结果:GNS 提高了晶体成核密度,但是由于其限制了 PHBV 分子链的流动,导致晶体生长速度从 $20.7 \mu\text{m}/\text{min}$ 下降到 $17.3 \mu\text{m}/\text{min}$ 。Wang 还利用 DMA 分析了 GNS 对 PHBV 力学性能的影响,添加 1%(wt)GNS 后,复合材料储能模量提高了 91%。

1.3 管状纳米无机材料

埃洛石纳米管(HNT)是一种天然纳米管,分子式为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0$ 或 2),常为多壁空心管状结构,由铝氧八面体和硅氧四面体晶格错位卷曲而成,与纳米蒙脱土相比 HNT 优势在于它的刚性和长径比,可以用来增强聚合物。Carli 等^[17]利用熔融共混法制备将 HNT 直接与 PHBV 混合,制得 PHBV/HNT 纳米复合材料。WAXD 测试发现,HNT 并不会影响 PHBV 的晶型结构,但是复合材料的熔融结晶温度随着 HNT 含量的增加 $[1\%(\text{wt}) \sim 5\%(\text{wt})]$,由 122°C 上升到 124°C ,熔融温度由 169°C 上升到 173°C ,这是因为复合材料晶体结构变得更加完善。当 HNT 含量为 5%(wt)时,复合材料杨氏模量从 3.5 GPa 增加到 5.7 GPa ,拉伸强度由 37.5 MPa 上升到 38.7 MPa ,断裂伸长率由 3.0%提高到 4.1%,冲击能基本保持不变。这主要是因为:HNT 本身具有一定刚性,在 PHBV 基体中分散良好,之间有氢键作用力,而且通过透射电镜图发现由于 HNT 的剥离,在复合材料中出现许多微孔,这些微孔可以吸收部分冲击能。

2 纳米有机材料增韧 PHBV

纳米有机材料应用于 PHBV 的增韧改性的主要有:纳米纤维素及甲壳素纳米晶体。纳米有机材料在 PHBV 基体相中也起到成核剂的作用,从而导致了更低的结晶度,更均一的球晶尺寸,因此,冲击强度和断裂伸长率可能会得到提高。

2.1 甲壳素纳米晶体

Wang 等^[18]利用乙酰化处理使得甲壳素纳米晶体由亲水性变成疏水性,然后利用溶液浇铸法制得 PHBV/甲壳素纳米晶体薄膜。DSC 结果发现当添加 1%(wt)未改性甲壳素纳米晶体时,复合材料的结晶温度降低,冷结晶温度上升,说明复合材料的结晶受到抑制,只是因为甲壳素纳米晶体表面的羟基与 PHBV 的羰基形成强有力的氢键作用导致了分子链的移动受到影响。当添加相同量的乙酰化改性后的甲壳素纳米晶体时结果相反,FTIR、XPS 也证实了这个结果。拉伸测试发现,当添加 5%(wt)乙酰化甲壳素纳米晶体后,复合材料的强度和杨氏模量分别上升 44%和 67%。

2.2 纳米纤维素

纤维素($C_6H_{10}O_5$)_n是自然界蕴藏最丰富的天然高分子材料,广泛存在于树木、棉花、麻、甜菜、棕榈、被囊动物和细菌等动植物中。纳米纤维素(Nano Cellulose)是通过一定手段,如化学或物理等方法将纤维素降解到具有一维纳米尺寸的产物的统称,按照纳米纤维素的形态和尺寸可以将其分为两大类:一类是纤维素纳米晶体(Cellulose Nanocrystal, CNC),在一些文献中又被称为纳米微晶纤维素(Nano Crystalline Cellulose, NCC)、纤维素纳米晶须(Cellulose Nanowhiskers, CNW)等;另一类是纤维素纳米纤丝(Cellulose Nanofibril, CNF)。

纳米纤维素拥有高强度、高模量、高比表面积、高反应活性、生物可降解及可再生性等特性。因此,广大科研工作者对纳米纤维素产生了浓厚的兴趣,据报道,从 2004 年起,关于纳米纤维素的科学文章及专利在以相当惊人的速度增加。

Ten 等^[19]采用溶液浇铸法制备了 PHBV/纤维素纳米晶须(CNW)薄膜,实验发现随着 CNW 添加量的增加[1%(wt)~5%(wt)],PHBV 的冷结晶温度不断下降,这是由于 CNW 是一种有效的成核剂可以降低 PHBV 的成核的能垒;第二次升温过程熔融温度比第一次的低,说明浇铸过程有利于 PHBV 晶体的生长,组成球晶的片晶厚度增加。与此同时,通过 POM 照片发现 CNW 可以使 PHBV 球晶的数目显著增加,从而导致尺寸大幅度减小,通过比较 CNW、氮化硼(BN)、聚乙二醇(PEG)的成核能力,发现成核能力从高到低依次是 CNW、BN、PEG。Ten 还进行了纳米薄膜的力学性能测试,结果发现,随着 CNW 添加量的增加,复合材料力学性能不断提高,在 CNW 添加量为 5%(wt)时达到最佳,复合材料的拉伸和抗压模量分别提高 77%和 91%,拉伸强度提高 35.5%,断裂韧性提高 41%,这是由于 CNW 的加入阻碍了 PHBV 分子链的移动以及 PHBV 晶型结构更加精细。

Yu 等^[20]同样利用溶液浇铸法制得 PHBV/纤维素纳米晶体(CNC)薄膜。DSC 测试发现当添加 1%(wt)CNC 后,复合材料的冷结晶温度从 41.2℃下降为 38.8℃,这是由于 CNC 在 PHBV 基体相中起到异相成核的作用从而导致 PHBV 结晶变得更加容易。这在结晶动力学和 X 射线衍射图中也得到了证实,而且纯 PHBV 结晶度为 50.9%,随着 CNC 含量增加[1%(wt)~10%(wt)],复合材料的结晶度一直下降,最终为 44.26%。此外,通过 POM 还发现纳米复合材料的球晶尺寸随着 CNC 含量的增加从 58.3μm 一直减少到 2.2μm,球晶密度大幅度增加。此后,Yu 等^[21]对之前的研究做出了改进,先通过酯化交换过程使得 PHBV 两端各带一个羟基,然后利用甲苯-2,4-二异氰酸酯偶联剂将 PHBV 接枝到纤维素纳米晶体(CNC)的表面,得到改性纤维素纳米晶体(PHCN),最后利用溶液浇铸法制得厚度为 50μm 的 PHBV/CNC 薄膜。实验发现,当添加 5%(wt)~20%(wt)PHCN 时,复合材料的冷结晶温度从 32.8℃上升到 39.1℃,同时玻璃化转变温度从-19.3℃上升到-12.1℃,所以复合材料的结晶能力在增强。此外,由于 PHCN 与 PHBV 氢键作用力限制了 PHBV 分子链的运动,导致复合材料的结晶度从 58.1%不断下降到 51.0%。当添加量超过 20%时,由于 PHCN 彼此间的团聚反而影响复合材料的性能。复合材料的力学性能测试也恰好与之前的推论相一致,当 PHCN 添加量 20%(wt)时,复合材料的拉伸强度、杨氏模量、断裂伸长率都达到最大值,比纯 PHBV 分别提高了 113%、95%和 17%。

PHBV/纳米纤维素复合材料不仅可以利用溶液浇铸法,还可以通过熔融共混法制得。Jiang 等^[22]首次采用熔融共混法制备 PHBV/纤维素纳米晶须(CNW)复合材料。结果发现随着 CNW 添加量的递增[1%(wt)~5%(wt)],复合材料的断裂伸长率不断下降,这是因为 CNW 分散性不好,虽然加入了增容剂 PEG,但也不能阻止 CNW 的团聚,这样就相当于 CNW 变成微观粒子添加到聚合物基体相中,反而增加了材料的缺陷,造成应力集中。

Srithep 等^[23]为了能够改善卡夫桉树纤维素纳米纤丝(CNF)在 PHBV 基体中的分散性,将 CNF 和 PHBV 先在水中混合均匀后再冷冻干燥,再利用熔融共混的方法制备 PHBV/CNF 纳米复合材料。实验发现添加 2.5%(wt)、5%(wt)和 10%(wt)CNF 后,PHBV 的杨氏模量分别提高 22%、54%和 90%;拉伸强度也比纯的 PHBV 有所提高;但是拉伸断裂伸长率仍然有一定程度上的降低,这是由于 CNF 团聚以

及 PHBV 的降解所导致。通过观察 PHBV 以及其纳米复合材料的 POM 照片,发现 CNF 在结晶过程中同样起到成核剂的作用,使得 PHBV 的球晶数增多,球晶尺寸减小。

目前,科研工作者主要是通过溶液浇铸法和熔融共混法将纳米纤维素添加到 PHBV 基体相中。不难看出,溶液浇铸法制备的纳米复合材料中纳米纤维素可以分散的更加均匀,与之相对应的力学性能,包括拉伸强度、杨氏模量、韧性等都得到不同程度的提高。但是溶液浇铸法效率低下;而且当大规模生产时,所用到的溶剂会对环境造成危害,所以它的工业化应用前景不如熔融共混法。但是,通过利用熔融共混法制备 PHBV/纳米纤维素复合材料的尝试来看,增韧效果并不乐观,这主要是因为纳米纤维素表面含有大量羟基,在干燥过程中极易团聚,且这是一种不可逆的物理过程。

3 其它纳米材料增韧 PHBV

碳纳米管作为一维纳米材料,重量轻,六边形结构联接完美,具有许多异常的力学、电学和化学性质,因此利用碳纳米管增强聚合物的研究非常广泛。碳纳米管的制备方法主要有电弧放电法、激光蒸发法和催化热解法等。由于制备碳纳米管的碳源来源广泛,不能简单地划分为有机或无机材料,因此被单独讨论。

魏广叶等^[24]为了改善碳纳米管在聚合物中的分散性,采用混合强酸活化多壁碳纳米管(MWCNT),结合超声分散技术,利用溶液浇铸法制备出 PHBV/MWCNT 复合材料,XRD 结果表明 MWCNT 并没有改变 PHBV 的晶型,仅仅在结晶方向上产生变化。MWCNT 在 PHBV 结晶过程中起到异相成核作用,导致晶粒尺寸减小,PHBV 的双熔峰曲线中的低熔峰温度由 144.26℃ 上升到 150℃、高熔峰温度由 159.9℃ 上升到 161℃,并随着 MWCNT 含量增加继续升高,这是因为 MWCNT 阻碍了 PHBV 分子链的运动和重排。添加 0.5%(wt)、1%(wt)、1.5%(wt)CNT 后,PHBV 的冷结晶温度由 54.69℃ 分别上升到 58.82℃、64.48℃ 和 61.08℃;结晶时间由 2.13min 分别降至 1.94min、1.89min 和 1.42min;结晶速率则由 4.32J/(g·min)分别提高至 5.18J/(g·min)、11.48J/(g·min)和 11.13J/(g·min)。Ma 等^[25]同样是采用混合强酸在多壁碳纳米管(MWCNT)上接枝羟基和羧基,结合超声分散技术,利用溶液浇铸法制备出的 PHBV/MWCNT 复合材料。MWCNT 在复合材料中同样起到异相成核剂的作用,改善了材料的整个结晶过程。力学测试发现,随着 MWCNT 含量的增加[0.5%(wt)~1.5%(wt)],复合材料的拉伸强度和杨氏模量先增大后减小,在 1.0%(wt)时,拉伸强度和杨氏模量达到最大值,都几乎是纯 PHBV 的两倍;而断裂伸长率在 WMCNT 含量为 0.5%(wt)时最大,比纯 PHBV 增加了 232%。

综上所述,当纳米材料包括纳米无机材料、纳米有机材料或者是碳纳米管添加到 PHBV 基体相中时,纳米材料可以起到异相成核剂的作用,它可以改善 PHBV 的结晶性能,提高晶体成核密度和成核速率;降低 PHBV 的结晶自由能,提高材料的熔融结晶温度,导致非等温结晶过程中结晶温度变窄,换言之,过冷度变小,结晶时间缩短,在降低结晶度的同时提高了结晶速率;部分纳米材料还能与 PHBV 分子链形成氢键,限制了分子链的运动和重排,导致结晶度的降低,这有利于从根本上降低 PHBV 的脆性;与此同时,随着材料的纳米细微化,其比表面积增大,与塑料的接触界面也增大,当增韧改性材料受到冲击时,较大的界面能通过屈服形变、摩擦生热、银纹、空穴应力等能量吸收方式疏散能量。因此,在 PHBV 中添加纳米材料是一种改善 PHBV 韧性的有效途径。

4 PHBV/纳米纤维素复合材料的生物可降解性及生物相容性

众所周知,植物纤维来源广泛,是取之不尽用之不竭的天然可再生资源。从植物纤维中提取的纳米纤维素同样保持了原来的特性,在适当的和可表明期限的自然环境条件下,能够被微生物(如细菌、真菌和藻类等)完全分解变成低分子化合物。而 PHBV 它是一种用淀粉为原料,运用发酵工艺生产出来的绿色生物质材料,它由细菌生产,能被细菌消化,在土壤或堆肥条件下可以完全分解为二氧化碳、水和生

物质。

Avella 等^[26]利用蒸汽爆破法制得的麦秸纤维与 PHBV 熔融共混,模压制成 1mm 薄片。分别采用改良斯特姆法、土壤掩埋试验来验证麦秸纤维对 PHBV 生物降解性的影响。结果发现,麦秸纤维在液体环境下和长时间土壤掩埋试验中并不会对 PHBV 的降解速度造成影响。

Teramoto 等^[27]利用乙酰化处理过的和未处理的马尼拉麻纤维分别于 PHBV 熔融共混,最后模压成 0.5mm 厚的试样掩埋在土壤中(黑土和腐叶土壤 1:1 混合),用来检验 PHBV/马尼拉麻纤维的生物降解性。从最后实验拍摄的照片及试样重量损失分析来看,降解性由高到低分别是 PHBV、PHBV/未处理马尼拉麻纤维、PHBV/乙酰化处理的马尼拉麻纤维。掩埋 120 天后,PHBV/未处理马尼拉麻纤维复合材料已经降解成很小的碎片,纤维也基本消失。

Yu 等^[20]为了验证 PHBV/纤维素纳米晶体(CNC)薄膜的生物相容性,在薄膜上培养人成骨样 MG-63 细胞,通过荧光显微镜定性分析可知:随着 PHCN 含量的增加,薄膜上的 MG-63 细胞不断增加,这是因为薄膜的亲水性不断增强,促进了细胞在薄膜上的吸附。光密度检测则可以定量的分析得到:PHCN 可以增加薄膜的细胞结合位置从而有效地增强细胞与基体之间的作用。因此,PHBV/CNC 复合材料具有良好的生物相容性,在生物医学领域有着巨大的潜力。

5 小结与展望

纳米材料增韧聚合物是聚合物共混领域的一个新课题,由于其独特的“小尺寸和表面效应”、“量子效应”、“宏观量子隧道效应”而不同于一般的粒子及块状材料,它能在既增加填充量,降低材料生产成本的同时,显著提高其材料的缺口冲击韧性、力学模量和耐热性等,提高塑料材料的使用性能。因此它不仅具有理论价值,还具有很大的实际意义,有着广阔的应用前景。

纳米纤维素拥有其它纳米材料所不具备的来源丰富、生物相容性、生物可降解性等特质,与 PHBV 复合后,能够在提高其模量、强度的前提下,改善其韧性,从而使得以 PHBV 为代表的生物降解复合材料可以在医学、航空航天工程、公共交通、家用器具、食品和饮料包装等领域中得到广泛应用,因此纳米纤维素增韧 PHBV 具有广阔的应用前景和发展潜力。

但是,目前纳米纤维素增韧 PHBV 还存在以下几个问题:(1)利用熔融共混法制备 PHBV/纳米纤维素复合材料的过程中,为了保证纳米纤维素的均匀分散,团聚问题亟待解决;(2)缺乏纳米纤维素对 PHBV 完整的增韧机理,此外,纳米纤维素对 PHBV 结晶过程的影响与 PHBV 韧性提高之间的联系还不够明确;(3)PHBV/纳米纤维素复合材料的生物相容性、生物可降解性还需要开展大量的基础实验来进一步验证,这些存在的问题也正是我们课题组接下来将要研究的方向。

参考文献:

- [1] Hobbs J K, McMaster T J, Miles M J, Barham P J. *Polymer*, 1996, 37(15): 3241~3246.
- [2] Park E S, Kim H K, Shim J H, Kim M N, Yoon J S. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92: 3508~3513.
- [3] Qiao F, Zhu X G, Guan S M, Qi Z N, Cai Z L. *Polym Mater Sci Eng*, 1996, 12(6): 63~67.
- [4] Ceccorulli G, Scandola M, Adamus G. *J Polym Sci Pol Phys*, 2002, 40(13): 1390~1399.
- [5] Privalko V P, Shum sky V F, Privalko E G, Ponomarenko S M. *J Mater Process Tech*, 2003, 137: 208~213.
- [6] Wang K, Wu J S, Ye L, Zeng H M. *Compos Part A-Appl S*, 2003, 34(11): 1199~1205.
- [7] Wang K Y, Cao F. *Adv Chem Eng*, 2013, 781~784: 542~545.
- [8] 徐孝旭,张宝砚,富露祥. *东北大学学报(自然科学版)*, 2008, 7: 1061~1064.
- [9] Ma P M, Wang R Y, Wang S F, Zhang Y, Zhang Y X, Hristova D. *J Appl Polym Sci*, 2008, 108(3): 1770~1777.
- [10] Khankruea R, Pivsa-Art S, Hiroyuki H, Suttiruengwong S. 10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, 2013, 34: 705~713.
- [11] Duan, B, Wang M, Zhou W, Cheung W L. *Polym Eng Sci*, 2011, 51(8): 1580~1591.

[12] Wang S F, Song C J, Chen G X, Guo T Y, Liu J, Zhang B H, Takeuchi S. Polym Degrad Stabil, 2005, 87(1): 69~76.

[13] Corrêa M C S, Branciforti M C, Pollet E, Agnelli J A M, Nascente P A P, Avérous L. J Polym Environ, 2012, 20(2): 283~290.

[14] Corrêa M C S, Branciforti M C, Pollet E, Agnelli J A M, Nascente P A P, Avérous L. Polym Test, 2013, 32(7): 1253~1260.

[15] Thire R, Arruda L C, Barreto L S. Materials Research-Ibero-Ameri, 2011, 14(3): 340~344.

[16] Wang B J, Zhang Y J, Zhang J Q, Gou Q T, Wang Z B, Chen P, Gu Q. Chinese J Polym Sci, 2013, 31(4): 670~678.

[17] Carli L N, Crespo J S, Mauler R S. Compos Part A-Appl Science, 2011, 42(11): 1601~1608.

[18] Wang B J, Li J, Zhang J Q, Li H Y, Chen P, Gu Q, Wang Z B. Carbohydr Polym, 2013, 95(1): 100~106.

[19] Ten E, Turtle J, Bahr D, Jiang L, Wolcott M. Polymer, 2010, 51(12): 2652~2660.

[20] Yu H Y, Qin Z Y, Zhou Z. Prog Nat Sci, 2011, 21(6): 478~484.

[21] Yu H Y, Qin Z Y, Yan C F, Yao J M. Acs Sustain Chem Eng, 2014, 2(4): 875~886.

[22] Jiang L, Morelius E, Zhang J W, Wolcott M. J Compos Mater, 2008, 42: 2629~2645.

[23] Srithep Y, Turn L S, Effingham T, Peng J, Sabo R, Clemons C. Polym Degrad Stabil, 2013, 98(8): 1439~1449.

[24] 魏广叶,郑裕东,吕鹤翔等. 材料科学与工程学报, 2009, 3: 356~359.

[25] Ma Y X, Zheng Y D, Wei G Y, Song W H, Hu T, Yang H, Xue R D. J Appl Polym Sci, 2012, 125:E620~E629.

[26] Avella M, La Rota G, Martuscelli E, Raimo M. J Mater Sci, 2000, 35: 829~836.

[27] Teramoto N, Urata K, Ozawa K, Shibata M. Polym Degrad Stabil, 2004, 86(3): 401~409.

Progress on Toughening Modification of Nanomaterials on PHBV

DU Jun,PAN Ming-Zhu*

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract:Poly (β -hydroxybutyrate-*co*- β -hydroxyvalerate) (PHBV) has been widely used in potential applications due to its biodegradation, biocompatibility, piezoelectric, and optical activity compared to traditional polymers. However, the poor toughness limits its expansion into industry. This paper reviews the toughness modification of PHBV with nanomaterials during these years. The addition of nanomaterials could be acting as an anisotropic nucleating agent, which improving the crystallization of PHBV, and leading to the improved toughness. Nanocellulose would be used as toughening in PHBV polymer because of its lightweight, biodegradation, and superior mechanical properties compared to other nanomaterials. In the end, some barriers are proposed in this paper and the prospect was also outlooked.

Key words:Poly (β -hydroxybutyrate-*co*- β -hydroxyvalerate) (PHBV); Nanomaterials; Nanocellulose; Toughening modification