

特约专栏

# 聚羟基脂肪酸酯(PHAs)的结晶行为 与力学性能调控

相恒学, 曾 佳, 陈姿晔, 周 哲, 朱美芳

(东华大学材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

**摘 要:** 聚羟基脂肪酸酯(PHAs)是目前唯一一种由微生物直接合成的生物基聚酯,能够实现材料合成、制品加工和回收降解的全周期绿色生态循环,因而在纺织纤维、包装材料、生物医用材料等领域有着潜在的应用市场。然而,PHAs自身也存在着结晶速率慢、球晶尺寸大和二次结晶等不利结构因素,限制了产品的应用性能。因此,重点从物理异相成核诱导、化学长链支化结构设计和外场多级牵伸诱导3个方面阐述PHAs结晶结构和力学性能的改性研究进展。首先,具有高耐热的无机纳米材料(如硫化钙)可显著提高PHAs异相成核能力;其次,长链支化结构可以提高PHAs熔体强度;再次,在多级牵伸诱导作用下,可协同诱导PHAs聚集态的晶型结构演变,从而获得强度高、韧性好的PHAs纤维。最后,对PHAs的研究和应用做出了进一步的展望。

**关键词:** 聚羟基脂肪酸酯;生物基材料;杂化材料;长链支化;结晶;力学性能

**中图分类号:** TQ34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)05-0450-07

## Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Bio-Based Polyhydroxyalkanoates

XIANG Hengxue, ZENG Jia, CHEN Ziyue, ZHOU Zhe, ZHU Meifang

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fiber and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Polyhydroxyalkanoates (PHAs) is the only bio-based polyester directly synthesized by microorganisms, which can achieve a full green ecological cycle from raw material preparation, product processing to material degradation. With the advantages of being green and environment-friendly, PHAs have potential applications in textile fibers, packaging materials, and biomedical materials. However, PHAs also have unfavorable structural factors such as slow crystallization rate, large spherulite size and secondary crystallization, which limit their application. Therefore, this paper mainly focuses on the research progress of modification of the crystal structure and mechanical properties of PHAs from three aspects: the heterogeneous nucleation effect, the long-chain branching structure design and the external field induction. First, inorganic nanomaterials with high heat resistance (tungsten sulfide) can be used to significantly improve the heterogeneous nucleation ability of PHAs. Secondly, the long-chain branched structure can be used to compensate for the lack of PHA melt strength. Furthermore, the crystal form of PHAs can be changed by the synergistic effect between heterogeneous nucleation, long-chain branching and drawing process. Finally, further research directions and applications of PHAs have also been presented.

**Key words:** polyhydroxyalkanoate; bio-based material; hybrid material; long-chain branching; crystallization; mechanical properties

收稿日期: 2018-09-26 修回日期: 2019-01-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(51603033, 51733002);教育部“创新团队发展计划”滚动支持项目(IRT16R13);  
东华大学青年教师科研启动基金项目

第一作者: 相恒学,男,1984年生,讲师

通讯作者: 朱美芳,女,1965年生,教授,博士生导师,

Email: zhmf@dhu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.05.05

## 1 前 言

随着塑料、纤维等高分子产业的快速发展,白色污染成为人们关注的焦点。如何选择和使用可替代材料成为高分子领域的研究热点<sup>[1]</sup>。目前,生物基高分子按种类主要包含:木质素等天然高分子材料,聚乳酸、聚羟基脂肪酸酯等生物合成材料,含生物基单体的聚氨酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等化学合成材料,以及热固性酚

醛树脂等等<sup>[2]</sup>。相比而言, 聚羟基脂肪酸酯(PHAs)是目前唯一一种由微生物直接合成的生物基高分子, 它能够在自然环境下快速降解<sup>[3]</sup>。

根据羟基脂肪酸单体种类和排列次序的不同, 有报道的 PHAs 已达 150 余种<sup>[4]</sup>。其中, 实现商业化生产的主要有聚 3-羟基丁酸酯(PHB), 聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)(PHBV), 聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)(P3HB4HB)和聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基己酸酯)(PHBHHx)。这 4 种 PHAs 均具有中短链分子链结构特征, 存在结晶速率慢、球晶尺寸大、二次结晶等现象<sup>[2, 5]</sup>。如图 1 所示, 在材料成形过程中, PHAs 不仅发生一般聚合物存在的二次结晶现象, 而且在无定型区的分子链首先可能存在一个硬性转变, 限制了材料无定型区分子链的拉伸取向<sup>[2]</sup>。因此, 对 PHAs 进行改性获得结晶结构和力学性能可控的新型生物聚酯是本领域的研究热点。

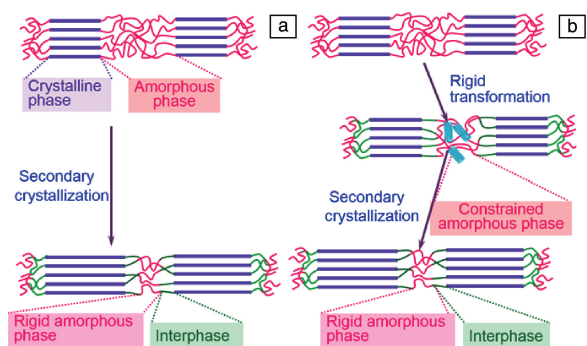


图 1 PHBV 脆性演变机理示意图<sup>[2]</sup>: (a) 二次结晶, (b) 非晶区刚性转变

Fig. 1 Brittle evolution mechanism for PHBV<sup>[2]</sup>: (a) secondary crystallization, (b) rigid transformation for amorphous phase

## 2 PHAs/纳米杂化复合材料研究进展

微生物合成的 PHAs 不含任何催化剂, 结晶时均相成核密度低、结晶速率慢, 使其容易形成较大半径的球晶, 导致制品力学脆性大。为了克服上述不足, 提高异相成核能力, 在 PHAs 中共混添加第二组分是一种较为经济的改性方法<sup>[6]</sup>。

选用具有加速 PHAs 结晶作用的纳米粒子, 既不会破坏其生物可降解性, 又可通过其异相成核诱导作用、分子间相互作用力等途径形成大量晶核, 提高结晶速率、降低结晶尺寸、控制 PHAs 结晶行为和提高力学韧性<sup>[7]</sup>。一般来讲, 纳米粒子尺寸越小, 表面能和表面张力越高, 在聚合物分子链能够浸润纳米粒子的情况下, 纳米粒子能够降低聚合物的成核活化能, 提高其结晶成核能力。纳米粒子根据材质成分不同, 主要包括有机纳米晶和无机纳米晶。有机纳米晶不仅生物可降解, 而且具有比表

面积高、长径比( $L/D$ )大、亲水性好、高强高模等优良特性, 使其在 PHAs 改性中发挥着重要的作用<sup>[8]</sup>。依据来源不同, 有机纳米晶主要有纤维素纳米晶(CNC)<sup>[9]</sup>、壳聚糖纳米晶<sup>[10]</sup>, 以及细菌纤维素纳米晶须等<sup>[11]</sup>。CNC 不仅拥有纤维素的基本性能, 还具有比表面积高、长径比大、亲水性好、高强高模等优良特性<sup>[12]</sup>。基于上述特性, CNC 组分能够有效提高 PHBV 的成核速率和结晶速率, 获得窄分布的结晶尺寸较小的球形晶貌, 球晶尺寸由 58.3 减小到 2.2  $\mu\text{m}$ <sup>[13]</sup>。除了与 CNC 类似的性能之外, 壳聚糖纳米晶还具有独特的阳离子结构, 能够通过乙酰化改性促进其对 PHBV 结晶行为的加强作用<sup>[14]</sup>。另外, 通过改性纳米晶对 PHBV 分子链的运动受限作用, 还可以提高 PHBV 的玻璃化转变温度<sup>[11]</sup>。然而不足的是有机纳米晶耐热性低、热加工分散性差, 不适于 PHAs 的熔融加工改性<sup>[15, 16]</sup>。

因此, 具有高耐热特性的无机纳米粒子(如纳米氧化物、氮化物、矿物质以及碳基材料等)被选择用来改善热加工下 PHAs 的结晶行为。Naffakh 等评价了二硫化钨纳米管(INT-WS<sub>2</sub>)对 PHB 结晶和熔融行为的影响, 发现分散良好的 INT-WS<sub>2</sub>在提高结晶速率和降低成核活化能方面起着主导作用, 添加少量的(质量百分数 0.1%)INT-WS<sub>2</sub>即可明显提高 PHB 的结晶温度<sup>[17]</sup>。类似于 INT-WS<sub>2</sub>, 氮化硼(BN)、滑石粉、羟磷灰石(HA)及硬脂酸锌(ZnSt)也被应用于改善 P3HB4HB 的结晶性能, 结果显示 BN 是促进 P3HB4HB 结晶速率最为有效的成核剂; 当 BN 使用量低于 1%(质量百分数, 下同)时, 随着 BN 用量的增加, 成核效果增强; 当 BN 使用量大于 1%时, 成核效果下降。区别于 BN, HA 与 ZnSt 对 P3HB4HB 结晶没有促进作用, 反而降低结晶度<sup>[18]</sup>。如图 2 所示, 作者课题组则使用片状的 WS<sub>2</sub>将 PHBV 的热结晶温度提高约 25  $^{\circ}\text{C}$ , 同时在拉伸诱导作用下发生晶型转变, 从而力学性能由 37 提高至 155 MPa, 断裂伸长率由 2.4%增加至 45%<sup>[19, 20]</sup>。综合对比而言, WS<sub>2</sub>的成核诱导能力要优于其他纳米粒子, 能够在较少的用量下显著改善 PHAs 的结晶行为。

通过调控结晶性能, 可以直接提高 PHAs 制品的力学性能。一般情况下, 纳米粒子对聚合物的异相成核效果即可明显提高制品的力学性能。Park 等<sup>[21]</sup>报道了利用 PHBV 分子链在石墨烯表面的固定和成核作用, 仅使用 6%石墨烯即可使 PHBV 复合材料拥有较高的储能模量。然而, 纳米粒子与基体聚合物之间的界面相容性和分散性, 通常要借助分散液或者纳米粒子表面改性来实现。Patricio 等<sup>[22]</sup>借助聚乙二醇对 PHB 中的纤维素纳米晶须(CNWs)进行分散, 当填充 0.45% CNWs 时, 在拉伸强度下降较小的情况下, 复合材料获得了较为明显的应变量,

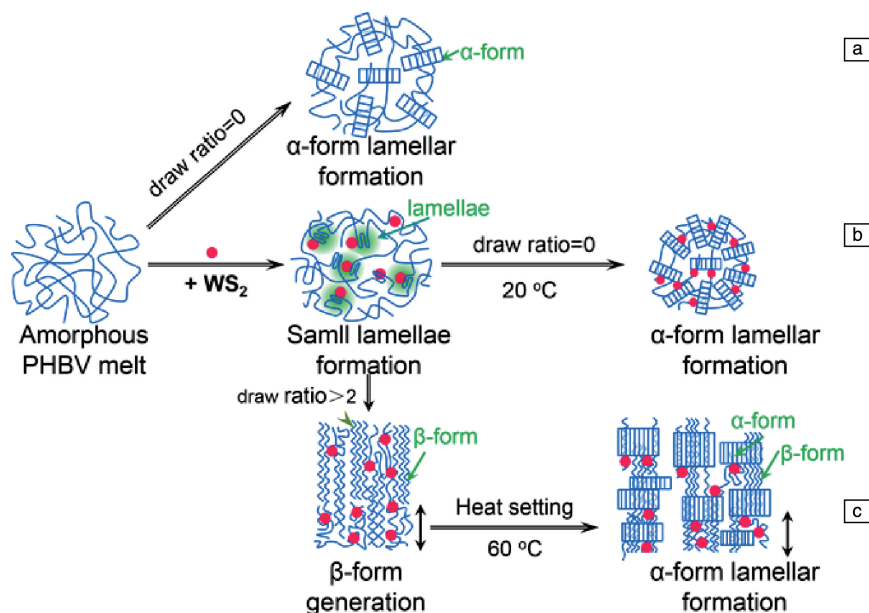


图 2 拉伸诱导 PHBV/WS<sub>2</sub> 纤维晶型转变机理示意图<sup>[19]</sup>: (a) 均相成核, (b) 异相成核, (c) 拉伸诱导和异相成核

Fig. 2 Schematic of the mechanism for generating the planar zigzag conformation ( $\beta$ -form) in high-strength PHBV/WS<sub>2</sub> fibers<sup>[19]</sup>:

(a) homogeneous nucleation, (b) heterogeneous nucleation, (c) draw-induced and heterogeneous nucleation

应变达到纯 PHB 的 50 倍。Jiang 等<sup>[23]</sup>使用聚乙二醇 (PEG) 改性的 CNWs 增强 PHBV 复合薄膜材料, 改性的 CNWs 对 PHBV 起到了明显的成核作用。添加 5% CNWs 时, 薄膜的拉伸模量提高 77%, 压缩模量提高 91%, 同时拉伸断裂强度提高 35.5%, 储能模量提高 35.5%。受 CNC 对 PHBV 分子链的束缚作用, 损耗角  $\delta$  向高温方面偏移。Zhang 等<sup>[24]</sup>利用月桂酸/对甲苯磺酰氯复合物改性纤维素纳米晶 (mCNC), 然后用其增强 P3HB4HB; mCNC 在基体中分散均匀, 复合材料的结晶度和力学性能得到了明显的提高; 当 mCNC 组分含量为 3% 时, 复合材料的机械力学性能提高 47%。

### 3 PHAs 长链支化/微交联结构研究进展

无机纳米材料, 尤其是纳米硫化钨, 虽然能够显著提高 PHAs 的异相成核能力, 但在其纤维成形过程中发现, 改性 PHAs 依旧存在熔体强度低和应变行为差等现象。如何改变 PHAs 熔体强度低、成核时间长、球晶生长速率慢的不足, 拓展其在薄膜、纤维等领域的应用, 成为 PHAs 应用的技术难题<sup>[25, 26]</sup>。

常规线性聚合物在熔体阶段多呈现出较低的熔体强度和较弱的应变硬化行为, 影响了其熔融加工成型过程和制品使用稳定性。一般而言, 设计构筑具有较宽或双峰分子量分布特征的聚合物可以增强熔体的应变硬化, 而在聚合物分子主链上引入长链支化结构已被证实为另外一种提高聚合物熔体强度的有效方法<sup>[27, 28]</sup>。这种方法

在制备高熔体强度聚丙烯方面已取得显著的效果<sup>[29]</sup>。Zheng 等利用含胺基齐聚物的扩链剂与甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝制备了长链支化聚丙烯共聚物 (LCB-PP), 长链支化反应程度随扩链剂用量的增加而增大, LCB-PP 的熔体强度则由  $(1.19 \times 10^4)$  提高至  $(2.29 \times 10^4)$  Pa · s; 同时引入支化结构还会引起熔融结晶温度和结晶速率的增加<sup>[30]</sup>。Gotsis 等利用过氧二碳酸盐制备支化聚丙烯, 发现熔体强度和弹性会随着支化度的增加而增大, 同时其热加工成型性能随着支化度增加存在一个最佳值, 且在拉伸黏度曲线中出现一个明显的应变硬化<sup>[31]</sup>。

长链支化结构通常可经化学诱导、辐射交联、光交联或热交联的方式实现。一方面, 长链支化结构可对聚合物实现力学性能增强和增韧作用。Zhang 等采用化学诱导局部交联的方法, 提高了 PHB/PDLLA 复合材料的拉伸强度和韧性<sup>[32]</sup>。中国科学院长春应用化学研究所的 Dong 课题组以过氧化二异苯丙 (DCP) 为引发剂对 PHBV 进行改性, 改性后 PHBV 的力学性能提高, 当使用 1% DCP 时, PHBV 的断裂伸长率由 4% 提高到 11%<sup>[33]</sup>; 另一方面, 长链支化结构可以提高聚合物的结晶能力。Dong 等以 DCP、三烯丙基异三聚氰酸酯分别为交联剂和共交联剂, 制备了 P3HB4HB 交联共聚物<sup>[34]</sup>和高相容性的 PLA/P3HB4HB 复合材料<sup>[35]</sup>; 发现分子链支化作用可以增强共聚物的冷结晶能力, 交联导致的结晶缺陷可降低共聚物的熔融温度。经过少量 DCP 的交联作用, 生成的交联分子链可起到成核剂的作用, 很大程度地增强了



P3HB4HB 的结晶行为。

作者课题组为了避免使用交联剂引起的聚合物凝胶化现象, 仅采用 DCP 为引发剂, 制备了系列长链支化 PHBV(LCB-PHBV), 反应过程如图 3 所示<sup>[36]</sup>。DCP 化学诱导形成 LCB-PHBV 机理主要为过氧化自由基诱导 PHBV 分子主链中的叔碳氢原子形成含活性自由基的中短链 PHBV, 然后与含自由基的 PHBV 发生耦合反应从而形成 LCB-PHBV。通过研究添加剂用量、反应条件控制 LCB-PHBV 的支化链长度、熔体强度、结晶行为, 发

现长链支化结构一方面增加了 LCB-PHBV 晶核成核的能力, 另一方面通过限制分子链段的扩散抑制了晶体的生长速率, 但这种成核促进作用大于链段分散抑制效应, 所以长链支化结构诱导加速了 LCB-PHBV 的结晶速率。另外, 长链支化结构增强了 LCB-PHBV 熔体弹性, 提高了 LCB-PHBV 样条的拉伸断裂强度和韧性。进一步经过拉伸诱导作用, LCB-PHBV 纤维形成了  $\beta$  晶结构, 其断裂强度和断裂伸长率分别达到 1.27 cN/dtex 和 32.90%, 相对于未牵伸处理的纤维分别提高 3.63 和 17.12 倍<sup>[36]</sup>。

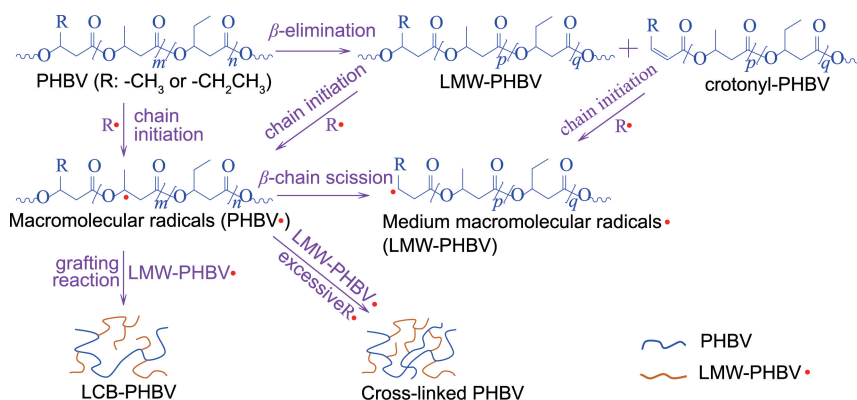


图 3 DCP 引发制备 LCB-PHBV 机理示意图<sup>[36]</sup>

Fig. 3 Reaction schematic diagram of LCB-PHBV<sup>[36]</sup>

#### 4 外场诱导 PHAs 结构与力学性能控制

PHAs 作为一类线性的生物聚酯, 具有较高的立构规整度, 因结晶速率慢等因素易形成尺寸较大、肉眼可见的环带球晶。PHAs 的晶体结构及结晶行为不仅与纳米粒子异相成核作用、长链支化结构有关, 还取决于加工成型过程中温度场、应力场(剪切场、拉伸场)、磁场及电场等外场条件。

日本理化研究所的 Iwata 等建立了 2 种新型的纤维拉伸方法, 获得了强度较高的 PHB 纤维。如图 4a 所示, PHB 经熔纺获得无定形纤维后, 首先将无定形纤维置于冰水中拉伸, 并在室温下静置形成晶核, 然后在室温下进行二次拉伸, 获得高回弹性的纤维, 再进行热处理。经过上述拉伸工艺后, Iwata 等获得了拉伸强度 1.32 GPa, 断裂伸长率 35%, 杨氏模量 18.1 GPa 的 PHB 纤维<sup>[37]</sup>。如图 4b 所示, 他们还将 PHBV (8mol% HV) 无定形纤维置于冰水浴中进行等温结晶, 缓慢结晶过程中形成了较小尺寸的结晶, 然后在室温下采用一步拉伸获得 PHBV 纤维, 纤维的断裂强度达到 1065 MPa<sup>[38]</sup>。Iwata 等还采用冷拉和热定型的方法制备了高强度的 PHBHHx 薄膜。两步拉伸处理会获得更好的力学性能效果; 受高度结晶取向的影响, PHBHHx 薄膜放置几个月后, 其力学性能

仍保持良好<sup>[39]</sup>。另外, Gordeyev 等采用熔融挤出、热拉伸、高温退火处理三步法获得了高强度 PHB 凝胶纤维, 纤维的抗张强度及杨氏模量分别达到 360 MPa 和 5.6 GPa。PHB 凝胶纺过程中较低的降解率, 直接增加了 PHB 纤维抗张强度<sup>[40]</sup>。在外加电场方面, Jiang 和 Wolcott 等利用外加电场作用, 获得了定向排列结构 CNWs 改性的 PHBV/CNWs 薄膜。CNWs 在电场中的定向排列很大程度上依赖于 CNWs 的浓度, 当 CNWs 的浓度高于 4% 时, 会因悬浮液浓度粘度过高而限制 CNWs 的运动<sup>[41]</sup>, 该文献为利用外界电场、磁场等外界驱动力制备定向填充材料的纳米复合材料提供了样板。

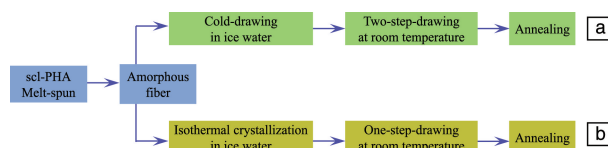


图 4 PHAs 纤维制备工艺示意图<sup>[38, 42]</sup>

Fig. 4 Schematic of preparation methods for PHAs fibers<sup>[38, 42]</sup>

如前文所述,  $WS_2$  的异相成核作用可明显提高高温下 PHBV 熔体的成核密度和成核速率, 且不影响 PHBV 结晶过程中的球晶径向生长速率<sup>[20]</sup>; 而通过设计长链支化结构有效提高了 LCB-PHBV 的熔体强度, 同时使其具

有了高耐热稳定性、快成核速率的优势<sup>[36]</sup>。因此,作者课题组在  $\text{WS}_2$  异相成核作用和长链支化协效促进基础上,进一步采用多级牵伸诱导的方法,制备系列改性 PHBV 纤维,制备示意图如图 5 所示<sup>[43]</sup>,在 180 °C 纺丝温度下纤维成形后,再经 1~3 级牵伸热定型获得目标纤维。

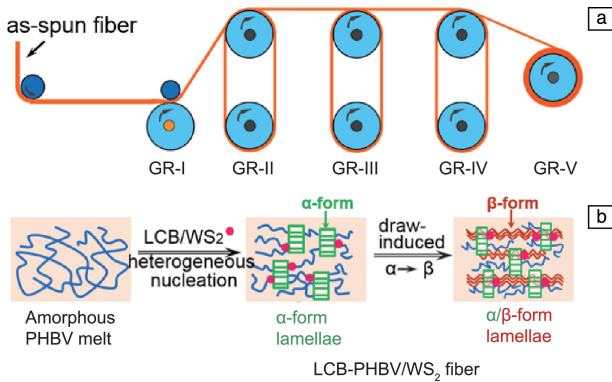


图 5 LCB-PHBV/ $\text{WS}_2$  纤维多级牵伸诱导示意图<sup>[43]</sup>: (a) 纤维牵伸, (b) 纤维中  $\alpha$  晶和  $\beta$  晶形成和转变

Fig. 5 Schematic diagram of drawing process (a) and the proposed mechanism (b) for the formation of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -form crystal structure in LCB-PHBV/ $\text{WS}_2$  fibers<sup>[43]</sup>

通过研究发现,相比较 PHBV/ $\text{WS}_2$  体系和 LCB-PHBV 体系,在纳米  $\text{WS}_2$  组分异相成核作用和长链支化点结晶诱导效应共同作用下,LCB-PHBV/ $\text{WS}_2$  的结晶能力获得进一步提高。以降温速率 20 °C/min 为例,当 DCP 用量为 0.10% 时,LCB-PHBV/ $\text{WS}_2$  的结晶峰值温度由 PHBV/1.0% $\text{WS}_2$  的 100.47 提高至 107.40 °C,结晶焓值同时由 87.95 提高至 93.03 J/g。受结晶性能和拉伸诱导的影响,LBC-PHBV/ $\text{WS}_2$  复合纤维的拉伸强度明显增加,牵伸 3 倍时拉伸强度和断裂伸长率分别达到 189.82 MPa 和 46.47%。通过纤维结晶度和 2D-WAXD 谱图的结晶结构信息可以很好地解释纤维力学性能提高的原因,通过纳米  $\text{WS}_2$  和牵伸作用可以诱导 LCB-PHBV 中  $\alpha$  晶向  $\beta$  晶的转变。另外,长链支化结构和结晶度的提高可以直接使 LCB-PHBV/ $\text{WS}_2$  的耐热稳定性提高,有利于纤维的加工成形<sup>[43]</sup>。表 1 给出了基于宁波天安生物材料有限公司生产的 PHBV 的改性力学性能比较。由其看出,文献报道的改性 PHBV 力学强度多为 10~50 MPa,断裂伸长率为 1%~10%。而经过本课题异相成核诱导、长链支化结构和多级牵伸诱导协同改性的力学性能达到 189.82 MPa 和 46.47%,改性效果显著。这也说明通过化学结构、结晶

表 1 试验材料的化学成分及相变温度<sup>[43]</sup>

Table 1 Comparison of the tensile strength and elongation at break of LCB-PHBV/ $\text{WS}_2$  with that of recently reported PHBV composites based on Tianan Biologic Material Co., Ltd.'s raw materials<sup>[43]</sup>

Raw materials	Modification methods	Tensile strength /MPa	Elongationat break /%	Ref.
PHBV (1mol%HV)	Physical blending; PLLA70wt%	49.7	2.07	[44]
PHBV (5mol%HV)	HV content; 5mol%,12mol%,20mol%	22.1	1.39	[45]
PHBV (5mol%HV)	Physical blending; PLLA50wt%	40.87	73.0	[46]
PHBV (3mol%HV)	Physical blending; 2.5wt% nanofibrillated cellulose	32.1	6.7	[47]
PHBV (3mol%HV)	Physical blending; 30wt% man-made cellulose	41.7	2.3	[48]
PHBV (1mol%HV)	Physical blending; 20wt% tea polyphenol	6.6	36.5	[16]
PHBV (1mol%HV)	Physical blending; 1wt% cloisite © 30B (clay)	40.6	2.4	[49]
PHB (0mol%HV)	Physical blending; 1wt% ethyl cellulose	33.3	1.6	[50]
PHBV (3mol%HV)	Physical blending; 20wt% wheat straw	23	1.1	[51]
PHBV (5mol%HV)	Physical blending; 70wt% PBS	24	2.5	[52]
PHBV (1mol%HV)	Physical blending; 10wt% tannic acid	25	14	[53]
PHBV (1mol%HV)	Physical blending; 50wt% PLA	44.6	4.7	[54]
PHBV (1mol%HV)	Physical blending; 30%PPC	24	23	[55]
PHBV (1mol%HV)	Physical blending; 2.5wt%PP, 1wt% MPP	36.03	6.11	[56]
PHBV (1mol%HV)	Physical blending; 1wt% $\text{WS}_2$	155	45	[19]
PHBV (1mol%HV)	Physicochemical method;1wt% $\text{WS}_2$ , 0.05wt% DCP	189.8	46.5	[43]

行为和外场诱导的控制,可以有效促进 PHBV 材料的晶型转变,从而获得强而韧的生物基纤维,预期在纤维、包装等领域均有广阔的应用前景。

## 5 结 语

本文综述了通过不同途径改性 PHAs 的方法,这些研究取得了一定的效果,但距离实际应用还有一定的距离。PHAs 的物理性质取决于分子结构和聚集态结构。通过选用 PHAs 原料,并对其进一步的物理或化学方法改性,可获得性能各异的生物基的复合材料。作为一种软物质,PHAs 的凝聚态结构受到材料制备过程中外场控制的影响,如熔体纺丝中的多倍拉伸的晶体取向。随着新型合成方法、规模化生产的实现、及改性研究的深入,PHAs 类生物材料的价格必将大大降低,它的应用领域也将大为拓宽。

本文还介绍了作者课题组在 PHBV 改性领域的部分工作。通过纳米材料异相成核作用、长链支化结构诱导作用和拉伸应力诱导作用,开展了系列研究,探讨了复合材料制备工艺、结晶结构、宏观性能之间的内在关系。首先发现纳米  $WS_2$  能够显著提高 PHBV/ $WS_2$  复合材料的结晶温度、增加复合材料在高温下的成核密度。其次利用长链支化结构有效增加 LCB-PHBV 的熔体强度,抑制熔体拉伸过程中的分子链滑移,提高分子链的结晶取向。最后基于长链支化对熔体强度的贡献和  $WS_2$  组分异相成核作用来进一步提高 PHBV 杂化材料和纤维结晶性能和力学性能,拉伸强度和断裂伸长率分别达到 189.82 MPa 和 46.47%。

## 参考文献 References

- [1] Wang Songlin (王松林), Xiang Hengxue (相恒学), Xu Jinlong (徐锦龙), et al. *Journal of Textile Research* (纺织学报)[J], 2018, 39(3): 167-174.
- [2] Wang S, Chen W, Xiang H, et al. *Polymers*[J], 2016, 8(8): 273.
- [3] Xiang Hengxue (相恒学), Wang Shichao (王世超), Wen Xiaoshuang (闻晓霜), et al. *Journal of Textile Research* (纺织学报)[J], 2014, 35(8): 162-166.
- [4] Xiang Hengxue (相恒学), Wang Shichao (王世超), Wen Xiaoshuang (闻晓霜), et al. *Chinese Polymer Bulletin* (高分子通报)[J], 2013, (10): 136-144.
- [5] Xiang H X, Wang S C, Wang R L, et al. *Science China Chemistry* [J], 2013, 56(6): 716-723.
- [6] Xiang Hengxue (相恒学), Wang Shichao (王世超), Cheng Yanhua (成艳华), et al. *Science China Technological Sciences* (中国科学技术)[J], 2014, 44(11): 1137-1144.
- [7] Wei L Q, Stark N M, McDonald A G. *Green Chemistry*[J], 2015, 17(10): 4800-4814.
- [8] Chen J X, Xu C J, Wu D F, et al. *Carbohydrate Polymers*[J], 2015, 134: 508-515.
- [9] Salam A, Lucia L A, Jameel H. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2013, 1(12): 1584-1592.
- [10] Mesquita J P D, Donnici C L, Teixeira I F, et al. *Carbohydrate Polymers*[J], 2012, 90(1): 210-217.
- [11] Martinez-Sanz M, Villano M, Oliveira C, et al. *New Biotechnology* [J], 2014, 31(4): 364-376.
- [12] Yang J, Wang C, Wang K, et al. *Macromolecules*[J], 2009, 42(18): 7016-7023.
- [13] Yu H Y, Qin Z Y, Zhou Z. *Progress in Natural Science-Materials International*[J], 2011, 21(6): 478-484.
- [14] Wang B, Li J, Zhang J, et al. *Carbohydrate Polymers*[J], 2013, 95(1): 100-106.
- [15] Xiang H X, Wen X S, Miu X H, et al. *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2016, 26(1): 58-64.
- [16] Xiang H X, Chen S H, Cheng Y H, et al. *Express Polymer Letters* [J], 2013, 7(9): 778-786.
- [17] Naffakh M, Marco C, Ellis G. *Crystengcomm*[J], 2014, 16(6): 1126-1135.
- [18] Wang L, Wang X J, Zhu W F, et al. *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2010, 116(2): 1116-1123.
- [19] Chen Z, Xiang H, Hu Z, et al. *Acta Polymerica Sinica*[J], 2017, (7): 1121-1129.
- [20] Chen Z Y, Hu Z X, Xiang H X, et al. *Materials Science Forum*[J], 2017, 898: 2239-2245.
- [21] Sridhar V, Lee I, Chun H H, et al. *Express Polymer Letters* [J], 2013, 7(4): 320-328.
- [22] Patricio P, Pereira F V, dos Santos M C, et al. *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2013, 127(5): 3613-3621.
- [23] Ten E, Turtle J, Bahr D, et al. *Polymer*[J], 2010, 51(12): 2652-2660.
- [24] Zhang R, Zhu C J, Shan X Y, et al. *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2013, 130(3): 2015-2022.
- [25] Xiang H X, Zabih F, Zhang X Z, et al. *Chinese Journal of Polymer Science*[J], 2018, 36(12): 1353-1360.
- [26] Xiang H X, Chen Z Y, Chen W, et al. *Materials Science Forum*[J], 2017, 898: 2279-2285.
- [27] Harth M, Kaschta J, Schubert D W. *Macromolecules*[J], 2014, 47(13): 4471-4478.
- [28] Fang H G, Zhang Y Q, Bai J, et al. *Macromolecules*[J], 2013, 46(16): 6555-6565.
- [29] Tian J H, Yu W, Zhou C X. *Polymer*[J], 2006, 47(23): 7962-7969.
- [30] Li S Z, Xiao M M, Guan Y, et al. *European Polymer Journal*[J], 2012, 48(2): 362-371.
- [31] Gotsis A D, Zeevenhoven B L F, Hogt A H. *Polymer Engineering and Science*[J], 2004, 44(5): 973-982.
- [32] Dong W F, Ma P M, Wang S F, et al. *Polymer Degradation and Stability*[J], 2013, 98(9): 1549-1555.

- [33] Fei B, Chen C, Chen S, *et al.* *Polymer International*[J], 2004, 53(7): 937–943.
- [34] Bian Y J, Han L J, Han C Y, *et al.* *CrystEngComm*[J], 2014, 16(13): 2702–2714.
- [35] Bian Y J, Han C Y, Han L J, *et al.* *RSC Advances*[J], 2014, 4(79): 41722–41733.
- [36] Xiang H X, Chen W, Chen Z Y, *et al.* *Composites Science and Technology*[J], 2017, 142: 207–213.
- [37] Iwata T, Aoyagi Y, Fujita M, *et al.* *Macromolecular Rapid Communications*[J], 2004, 25(11): 1100–1104.
- [38] Tanaka T, Fujita M, Takeuchi A, *et al.* *Macromolecules*[J], 2006, 39(8): 2940–2946.
- [39] Josefine Fischer J, Aoyagi Y, *et al.* *Polymer Degradation and Stability* [J], 2004, 83(3): 453–460.
- [40] Gordeyev S A, Nekrasov Y P, Shilton S J. *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2001, 81(9): 2260–2264.
- [41] Ten E, Jiang L, Wolcott M P. *Carbohydrate Polymers*[J], 2013, 92(1): 206–213.
- [42] Iwata T. *Macromolecular Bioscience*[J], 2005, 5(8): 689–701.
- [43] Xiang H, Chen Z, Zheng N, *et al.* *International Journal of Biological Macromolecules*[J], 2018, 122: 1136–1143.
- [44] Wang S, Ma P, Wang R, *et al.* *Polymer Degradation and Stability* [J], 2008, 93(7): 1364–1369.
- [45] Modi S, Koelling K, Vodovotz Y. *European Polymer Journal* [J], 2011, 47(2): 179–186.
- [46] Modi S, Koelling K, Vodovotz Y. *European Polymer Journal* [J], 2013, 49(11): 3681–3690.
- [47] Srithip Y, Ellingham T, Peng J, *et al.* *Polymer Degradation and Stability*[J], 2013, 98(8): 1439–1449.
- [48] Bledzki A K, Jazzkiewicz A. *Composites Science and Technology*[J], 2010, 70(12): 1687–1696.
- [49] Carli L N, Crespo J S, Mauler R S. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2011, 42(11): 1601–1608.
- [50] Chen J, Wu D, Pan K. *International Journal of Biological Macromolecules*[J], 2016, 88: 120–129.
- [51] Berthet M A, Gontard N, Angellier-Coussy H. *Composites Science and Technology*[J], 2015, 117: 386–391.
- [52] Phua Y J, Pegoretti A, Medeiros Araujo T, *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2015, 132(47): 42815.
- [53] Xiang H X, Li L L, Wang S C, *et al.* *Polymer Composites*[J], 2015, 36(12): 2303–2308.
- [54] Zembouai I, Bruzaud S, Kaci M, *et al.* *Journal of Polymers and the Environment*[J], 2014, 22(1): 131–139.
- [55] Eugene E, Amar K M, Manjusri M. *Journal of Applied Polymer Science* [J], 2017, 134(5): 44420.
- [56] Chen L, Xu J, Qin Z Y. *Materials Research Innovations*[J], 2015, 18(S4): 848–853.

(编辑 张雨明)