

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.12.029

# 生物降解聚(3-羟基丁酸-co-4-羟基丁酸酯)改性研究进展\*

高兆营<sup>1</sup>,马莹<sup>2</sup>,刘慧芳<sup>1</sup>,闫松<sup>1</sup>,王战勇<sup>1</sup>

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001; 2. 大连海洋大学应用技术学院, 辽宁大连 116300)

**摘要:** 聚(3-羟基丁酸-co-4-羟基丁酸酯)[P(3HB-co-4HB)]是一种新型可生物降解高分子材料。综述了近年来P(3HB-co-4HB)在改性方面的研究进展情况,涵盖了扩链、交联、接枝等化学改性以及成核、增塑、共混等物理改性。同时对P(3HB-co-4HB)相关研究中存在的问题进行了分析并对其在未来的发展应用作出了展望。

**关键词:** 聚(3-羟基丁酸-co-4-羟基丁酸酯); 改性; 进展

**中图分类号:** TQ316.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)12-0127-05

## Modification Progress of Biodegradable Plastic Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)

Gao Zhaoying<sup>1</sup>, Ma Ying<sup>2</sup>, Liu Huifang<sup>1</sup>, Yan Song<sup>1</sup>, Wang Zhanyong<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. Applied Technology College of Dalian Ocean University, Dalian 116300, China)

**Abstract:** Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)[P(3HB-co-4HB)] is a kind of new biodegradable plastic. The modification progress of P(3HB-co-4HB) was introduced, which mainly covers chemical modification such as chain modification, graft modification, and radiation crosslinking modification and physical modification of nucleation, plasticizing, blending modification and so on. The problems of P(3HB-co-4HB) research were also analyzed and the future development of P(3HB-co-4HB) was discussed.

**Keywords:** poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate); modification; progress

以石油为原料合成的塑料制品的消费量不断增加,相关产品在废弃后又很难在环境中被降解,进而导致了“白色污染”等环境问题<sup>[1-2]</sup>。因此研发可再生、易降解且降解产物对环境无污染,又具有和来自石油基材料相似的优秀品质的可生物降解高分子材料获得了高度的关注<sup>[3-5]</sup>。聚羟基脂肪酸酯(PHAs)是由微生物发酵产生的高分子材料,既具有传统石油基材料的理化性质,又拥有良好的生物降解、生物相容性,并且它们是可以来源于非石油产品的可再生资源<sup>[6-7]</sup>。聚(3-羟基丁酸-co-4-羟基丁酸酯)[P(3HB-co-4HB)]是聚羟基脂肪酸酯(PHAs)家族中综合性能最优异的成员之一<sup>[8]</sup>,可应用于药物释放、器官移植、农用薄膜和食品包装等各个生产及生活领域,但P(3HB-co-4HB)要在较高的剪切速率和温度下才可降解,而且其结晶速度慢、可加工温度窗口窄、脆性较大、热稳定性能差,同时生产成本也高。改变这些限制其应用的缺陷,就需对其进行加工改性<sup>[9-10]</sup>。笔者就近年来P(3HB-co-4HB)改性研究方面的进展进行了综述并对其发展前景作出了展望。

### 1 P(3HB-co-4HB)的化学改性

化学改性指以P(3HB-co-4HB)分子结构为基础,使其与其它组分在混合过程中相互反应从而引入相关基团最终

合成新材料,改善不同共混组分间的相容性和共混效果,从而可提高P(3HB-co-4HB)的熔体强度,使材料韧性增强,改善加工性能和力学性能,同时也可降低其生产成本。对P(3HB-co-4HB)的化学改性主要包括扩链、交联、接枝等方法。

#### 1.1 扩链改性

郝艳平等<sup>[11]</sup>将多苯基多亚甲基多异氰酸酯和P(3HB-co-4HB)放入密炼机中进行扩链反应,发现产物的分解温度、拉伸强度、热稳定性、断裂伸长率及相对分子质量均提高,熔体流动速率降低,且共混物性能在扩链剂用量为2.0份时最优。郑宁等<sup>[12]</sup>将异佛尔酮二异氰酸酯和P(3HB-co-4HB)加入高速搅拌机中进行扩链反应,新材料的断面会呈现典型的韧性断裂特征,由光滑变得粗糙,材料的断裂伸长率、缺口冲击强度及拉伸强度均提高,且扩链剂质量分数为1%时效果最佳。郭静等<sup>[13]</sup>在单螺杆挤出机中把巴斯夫环氧基扩链剂与P(3HB-co-4HB)共混,发现复合材料的熔体强度、剪

\* 国家自然科学基金项目(31100099),辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划(LJQ2014040)

联系人: 闫松, 硕士, 实验师, 主要从事高分子材料相关研究

收稿日期: 2015-09-28

切黏度、拉伸强度、结晶温度和热稳定性均提高,但结晶速度却降低,结晶结构变化不大,且最佳条件是温度为155℃,扩链剂质量分数为0.5%。李梅<sup>[14]</sup>以环氧丙烯酸型扩链剂对P(3HB-co-4HB)进行改性研究,实验表明,当扩链剂质量分数为6%时,改性后的高分子材料的黏度、存储模量、断裂伸长率、弹性和发泡效果最高。张兆哲等<sup>[15]</sup>分别将异佛尔酮二异氰酸酯和亚磷酸三苯酯与P(3HB-co-4HB)/聚乳酸(PLA)共混物放入高速万能粉碎机中混合后进行扩链反应制备复合材料,发现复合材料的相容性、拉伸强度、冲击强度,及熔体剪切黏度均提高,且异佛尔酮二异氰酸酯综合改性效果更优。

### 1.2 接枝改性

彭全等<sup>[16]</sup>将马来酸酐、过氧化苯甲酰和P(3HB-co-4HB)在双螺杆挤出机内进行熔融接枝反应制备接枝共聚物,随着马来酸酐含量的增加,共聚物的结晶能力、球晶尺寸和接触角减小,接枝率、亲水性、冲击强度及力学性能增大。葛欢欢等<sup>[17]</sup>也将P(3HB-co-4HB)和马来酸酐进行熔融共混获得复合材料,发现接枝共聚物的冲击强度、热稳定性、力学性能、韧性得到提高,3HB微区和4HB微区的相容性得到改善,加工窗口变宽,但断裂伸长率、拉伸强度先增后降。李梅等<sup>[18]</sup>在酸性条件下用氮二异丁腈和过氧化二苯甲酰对多壁碳纳米管进行接枝修饰,使其与P(3HB-co-4HB)共混后发生接枝反应,制备了微孔发泡薄膜,发现共混物具有较好的导电性和相容性。Yu Zhifang等<sup>[19]</sup>分别将交联剂均苯四甲酸二酐和2,2-(1,3-亚苯基)-二恶唑啉在双螺杆挤出机中和短玻璃纤维及P(3HB-co-4HB)共混后发生接枝反应,发现2,2-(1,3-亚苯基)-二恶唑啉的含量为1.0份时,高分子材料性能达最佳。Zhou Li等<sup>[20]</sup>将超支化聚乙烯亚胺与P(3HB-co-4HB)发生接枝反应获得高聚物,发现材料具有低毒性和高传染率,对保护RNA不被降解和进一步传递有较好效果。

### 1.3 交联改性

孙西明等<sup>[21]</sup>采用电子束辐照PLA与P(3HB-co-4HB)的共混物使其发生交联反应形成新材料,复合材料的结晶度、断裂伸长率减小,且对形状有记忆,但热稳定性、玻璃化转变温度和屈服强度却均增大。陈晨等<sup>[22]</sup>采用微波辐照P(3HB-co-4HB)、过氧化苯甲酰和顺丁烯二酸酐制备交联高分子聚合物,发现材料的疏水性、熔融温度、粒径减小,当辐照时间为12 min且顺丁烯二酸酐和过氧化苯甲酰质量分数分别为4%和0.2%时,接枝率可达最高为0.78%。杨华等<sup>[23]</sup>将钛酸酯、纳米氧化锌和P(3HB-co-4HB)放到转矩流变仪中进行交联反应,发现材料的断裂伸长率、疏水性、拉伸强度、缺口冲击强度提高,球晶粒径变小。Niu Yuqing等<sup>[24]</sup>将催化剂辛酸亚锡、偶联剂4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯

与PLA/P(3HB-co-4HB)共混,得到的复合材料对动物无毒,有良好的血液相容性,且具有接近动物体温的玻璃化转变温度,可应用在医疗方面。Ou Wenfeng等<sup>[25]</sup>将1,6-六亚甲基二异氰酸酯和P(3HB-co-4HB)熔融反应生成嵌段聚氨酯,发现材料的相容性、耐热性较好,亲水性较差,表面自由能较低,且共聚物能有效地激活血小板活性,在止血材料上具有应用的可能性。李广耀等<sup>[26]</sup>将偶联剂1,6-六亚甲基二异氰酸酯、聚异丙二醇-聚乙二醇-聚异丙二醇(PPG-PEG-PPG-DISO)及P(3HB-co-4HB)共聚,获得高聚物的血液相容性、润湿效果、亲水性、力学强度、结构规整性较好,表面自由能、结晶度、热稳定性较高。

## 2 P(3HB-co-4HB)的物理改性

物理改性主要是指将P(3HB-co-4HB)与其它物质进行物理掺混来改善其性能及组分间的相容性以获得满足各类要求的新型材料的一种方法。物理改性不仅成本低廉,操作简单易实现,而且共混组分种类和数量可根据实际情况而定。物理改性常见的方法有成核、增塑、共混等。

### 2.1 成核改性

成核改性一般将成核剂填充到P(3HB-co-4HB)中,从而促进结晶,提高各项性能。Ding Yongchao等<sup>[27]</sup>分别将纳米级、轻质级和重质级碳酸钙添加到P(3HB-co-4HB)中制备复合材料,随成核剂的添加,共聚物的应用成本、冲击强度、断裂伸长率、热分解温度及拉伸强度均减小,拉伸弹性模量和弯曲弹性模量均增大,且重质碳酸钙的改性效果最佳。刘晓晖等<sup>[28]</sup>将酰胺作为成核剂填充到P(3HB-co-4HB)中,复合材料的拉伸弹性模量、结晶温度和结晶速率明显增大,粒径变小,且成核剂最优加入量为0.5%。朱富艳等<sup>[29]</sup>分别将碳酸钙、氮化硼和三苯基叉山梨醇作为成核剂添加到P(3HB-co-4HB)中,发现复合材料的热稳定性、成灰石、氮化硼及滑石粉和P(3HB-co-4HB)核密度均增大,球晶尺寸减小,且氮化硼成核效果最好。Wang Liang等<sup>[30]</sup>分别将硬脂酸锌、羟基磷在溶液成膜方法下共混,发现氮化硼可与P(3HB-co-4HB)发生成核效应,使复合材料的成核速率、结晶速率加快,但对结晶度没影响,滑石粉作为成核剂效果低于氮化硼,同时硬脂酸锌和羟基磷灰石是P(3HB-co-4HB)的结晶抑制剂。Han Hongyan等<sup>[31]</sup>将成核剂碳纤维和P(3HB-co-4HB)通过熔融挤出注塑获得高分子材料,随成核剂的添加,复合材料的弯曲强度、相容性、冲击强度、储能模量、拉伸强度和结晶温度均提高,但成核速率减小,结晶的机理和晶体结构不变,且体系逐渐表现出促碳化和阻燃效应。张茹等<sup>[32]</sup>将环糊精和P(3HB-co-4HB)发生成核作用制备聚合物,该材料的粒径减小、成核率增大。李伟明等<sup>[33]</sup>将玻璃纤维填充到PLA/P(3HB-co-4HB)的共混物中,发现玻璃纤维均

匀分散在材料内,复合材料的维卡软化点温度、初始热分解温度、热稳定性、弯曲强度、硬度、缺口冲击强度和拉伸强度均提高。张蕤等<sup>[34]</sup>用溶液插层法将成核剂有机改性层状化合物 $\alpha$ -磷酸锆均匀分散到P(3HB-co-4HB)中制备纳米复合材料,实验显示:材料的耐热性下降,但降解率和结晶性能提高。唐义祥等<sup>[35]</sup>将纳米高岭土与聚丁二酸丁二酯(PBS)/P(3HB-co-4HB)的共混物通过熔融挤出发生成核效应获得复合材料,发现该复合材料的缺口冲击强度、熔融剪切储能模量、降解性能、断裂伸长率及剪切损耗模量在高岭土质量分数为8%时最优。杨亚亚等<sup>[36]</sup>将滑石粉与PLA/P(3HB-co-4HB)熔融共混,发现滑石粉的添加可使共混物的拉伸强度、熔体流动速率及冲击强度得到提高。

## 2.2 增塑改性

增塑改性是在将增塑剂和P(3HB-co-4HB)于高温下混合后,减弱P(3HB-co-4HB)分子链间的作用力而发挥增塑效果的方法。一般情况下,加入增塑剂后,P(3HB-co-4HB)的韧性、断裂伸长率和流动性均得到改善,熔融塑化温度和加工特性黏度则会降低。

Guo Jing等<sup>[37]</sup>将质量分数为7%的增塑剂聚乙二醇(PEG)10000与P(3HB-co-4HB)熔融制备共混材料,发现聚合物耐热性、相容性、塑性和非牛顿指数均增强,但黏流活化能降低。蓝小平等<sup>[38]</sup>分别以乙酰甘油酯、环氧大豆油和乙酰柠檬酸三正丁酯为增塑剂与P(3HB-co-4HB)共混获得高分子材料,实验表明,随增塑剂的添加,共聚物的增塑效果明显,材料的拉伸强度、断裂伸长率及耐寒性均显著提高,脆性、结晶度、拉伸屈服强度、熔点和玻璃化转变温度明显降低,且8%乙酰柠檬酸三正丁酯增塑效果最好。陈晨等<sup>[39]</sup>分别以柠檬酸三乙酯、环氧大豆油为增塑剂,以PLA、淀粉和P(3HB-co-4HB)为基体获得P(3HB-co-4HB)/PLA/淀粉高分子聚合物,实验显示,复合材料流动性、断裂伸长率得到提高,且环氧大豆油增塑效果最好。

## 2.3 共混改性

### (1) 纤维素与P(3HB-co-4HB)共混改性。

欧阳文竹等<sup>[40]</sup>将纤维素酶解木质素与P(3HB-co-4HB)通过双螺杆熔融共混获得复合材料,发现共混物的弯曲弹性模量、热稳定性及相容性均增大,同时断裂伸长率、拉伸强度、弯曲强度和冲击强度则减小。蔡志江<sup>[41]</sup>将醋酸纤维素填充到P(3HB-co-4HB)中通过静电纺丝获得纳米纤维,实验表明,随着醋酸纤维素含量的增加,复合材料的亲水性、拉伸强度、玻璃化转变温度减小,结晶度、降解速率、断裂伸长率、接触角变大。刘美均等<sup>[42]</sup>将改性的天然竹纤维填充到P(3HB-co-4HB)中,发现当竹纤维添加量为10质量份时,复合材料综合性能最优,混合最均匀。Zhang Rui等<sup>[43]</sup>通过溶

液浇铸将月桂酸改性的纳米纤维素添加到P(3HB-co-4HB)中制备纳米纤维,发现材料各组分相容性较好,结晶度和力学性能均得到改善,球晶颗粒变大。丁艳华等<sup>[44]</sup>将微晶纤维素与P(3HB-co-4HB)熔融共混获得复合材料,发现共混物的储能模量增大但成核机理没有变化。

### (2) 淀粉与P(3HB-co-4HB)共混改性。

张竞等<sup>[45]</sup>通过挤出熔融共混和注塑成型制备了P(3HB-co-4HB)/玉米淀粉复合材料,发现复合材料为假塑性流体,随玉米淀粉添加量的增多,复合材料的拉伸强度、黏度、弯曲强度和熔融温度减小,但断裂伸长率、吸水率、热分解温度、剪切速率、韧性、缺口冲击强度提高。

### (3) 其它高分子材料与P(3HB-co-4HB)共混改性。

肖茗匀等<sup>[46]</sup>将PLA和P(3HB-co-4HB)运用溶剂挥发法获得的复合材料的拉伸弹性模量、降解率及拉伸强度均增大。王旭<sup>[47]</sup>将PLA和P(3HB-co-4HB)溶液浇注共混,发现复合材料相容性较差,体系的粒径变大但球晶密度及断裂伸长率减小。Wang Xiaojuan等<sup>[48]</sup>将聚(羟基丁酸-羟基戊酸)(PHBV)和P(3HB-co-4HB)通过溶液浇铸共混得到的材料混合均匀,共混物结晶率和断裂伸长率变大,拉伸弹性模量和脆性降低。蓝小平等<sup>[49]</sup>将P(3HB-co-4HB)和PLA在双螺杆挤出机中进行共混,实验显示,复合材料相容性较差,冲击强度、热焓值和断裂伸长率均减小,结晶温度、拉伸强度及熔点均增大,且PLA质量分数低于10%时,可加快P(3HB-co-4HB)塑化。Lan Zhiyuan等<sup>[50]</sup>将P(3HB-co-4HB)(4HB11%)和P(3HB-co-4HB)(4HB33%)利用溶液浇铸法制备共混物,发现各组分相容性较差,结晶行为及结晶模式变化不大。Li Nan等<sup>[51]</sup>将P(3HB-co-4HB)、PLA和聚碳酸亚丙酯(PPC)静电纺丝成纳米纤维,发现复合材料接触角明显减小,表面亲水性增强,且生物相容性不错,在组织工程支架方面具有应用前景。

### (4) 其它材料与P(3HB-co-4HB)共混改性。

M. Rennukka等<sup>[52]</sup>通过溶液浇铸法将壳聚糖与P(3HB-co-4HB)共混制备复合材料,随着壳聚糖含量的增加,复合材料的亲水性、抗菌性、溶解性、生物相容性、热稳定性大大增加,且混合膜的表面均匀多孔,可应用在敷料、组织工程等医用方面。吴岳恒等<sup>[53]</sup>将偏磷酸钙和P(3HB-co-4HB)共混,发现复合材料混合均匀,降解率、吸水率均增大。张蕤等<sup>[54]</sup>将甲基磷酸二甲酯与P(3HB-co-4HB)熔融获得共混物,发现复合材料有阻燃性能,且其总释放热和热释放速率均减小,填充剂最佳质量分数为10%。郭静等<sup>[55]</sup>将二氧化钛和P(3HB-co-4HB)同时纺丝制备纤维,发现复合材料断裂强度减小,加工流动性、热稳定性均增大,且纤维的弹性恢复率可达100%,退绕性也有提高。Zhang Rui等<sup>[56]</sup>将硼酸锌加入

到含有膨胀型阻燃剂 P(3HB-co-4HB) 中制备复合材料,发现材料的热降解速率降低。

### 3 总结和展望

P(3HB-co-4HB) 作为一种性能优异的生物降解材料,具有无毒性、生物可降解性、生物相容性、可再生性及良好的热加工性能等优点,目前 P(3HB-co-4HB) 的改性方法常为化学和物理改性,化学改性能很好地改善其性能,物理改性成本低廉,操作方便<sup>[57]</sup>。但现在 P(3HB-co-4HB) 改性存在许多待解决的问题,比如如何弥补单一品种后期改性及应用的不足,如何找到转化率较好、成本低的填料,如何降低生产成本,如何研发更加适合加工要求的仪器设备和更简洁的提取技术及加工工艺,如何处理生产过程中可成型性、定型周期等<sup>[58]</sup>。但是随着研究开发的不断拓展深入,未来的 P(3HB-co-4HB) 最终可广泛应用在制备生物可降解塑料并应用于生物医疗、工业产品包装、工程制作及农业等方面,同时符合可持续发展理念。

### 参考文献

- [1] Gisha E, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2011, 19:637-676.
- [2] Nowak B, et al. International Biodeterioration & Biodegradation, 2011, 65:757-767.
- [3] Kunasundari B, et al. Express Polymer Letters, 2011, 5:620-634.
- [4] Luckachan G, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2011, 19(3):637-676.
- [5] Cavalheiro J, et al. Bioresource Technology, 2012, 111:391-397.
- [6] Song Xueli, et al. Catalysis Letters, 2012, 142:869-874.
- [7] Alejandra R, et al. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97:597-604.
- [8] Huang K, et al. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2014, 89(7):1 023-1 029.
- [9] Wen Xing, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 109(2):959-966.
- [10] Faezah A, et al. Journal of Microbiology Biotechnology, 2011, 27:2 455-2 459.
- [11] 郝艳平,等. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(3):39-43.  
Hao Yanping, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(3):39-43.
- [12] 郑宁,等. 天津科技大学学报, 2011, 26(2):33-36.  
Zheng Ning, et al. Journal of Tianjin University of Science and Technology, 2011, 26(2):33-36.
- [13] 郭静,等. 纺织学报, 2014, 35(8):139-143.  
Guo Jing, et al. Journal of Textile Research, 2014, 35(8):139-143.
- [14] 李梅. 合成树脂与塑料, 2011, 28(1):66-60.  
Li Mei. Synthetic Resin and Plastics, 2011, 28(1):66-60.
- [15] 张兆哲,等. 天津科技大学学报, 2012, 27(2):34-37.  
Zhang Zhaozhe, et al. Journal of Tianjin University of Science and Technology, 2012, 27(2):34-37.
- [16] 彭全,等. 化工新型材料, 2011, 39(3):92-95.  
Peng Quan, et al. New Chemical Material, 2011, 39(3):92-95.
- [17] 葛欢欢,等. 中国塑料, 2012, 26(4):27-30.  
Ge Huanhuan, et al. China Plastics, 2012, 26(4):27-30.
- [18] 李梅,等. 功能材料, 2014, 18(45):18 087-18 091.  
Li Mei, et al. Functional Material, 2014, 18(45):18 087-18 091.
- [19] Yu Zhifang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126(3):822-829.
- [20] Zhou Li, et al. Biomaterials, 2012, 33(7):2 334-2 344.
- [21] 孙西明,等. 塑料工业, 2014, 42(5):39-41.  
Sun Ximing, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(5):39-41.
- [22] 陈晨,等. 天津科技大学学报, 2012, 27(3):42-45.  
Chen Chen, et al. Journal of Tianjin University of Science & Technology, 2012, 27(3):42-45.
- [23] 杨华,等. 功能材料, 2015, 46(2):2 095-2 099.  
Yang Hua, et al. Functional Material, 2015, 46(2):2 095-2 099.
- [24] Niu Yuqing, et al. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2015, 25(1):81-90.
- [25] Ou Wenfeng, et al. Biomaterials, 2011, 32(12):3 178-3 188.
- [26] 李广耀,等. 新型交替嵌段聚氨酯与无规嵌段聚氨酯的合成、表征及生物相容性研究 [D]. 汕头: 汕头大学, 2011.  
Li Guangyao, et al. Synthesis, characterization and biocompatibility of alternating block polyurethanes and random block polyurethanes [D]. Shantou: Shantou University, 2011.
- [27] Ding Yongchao, et al. Polymer Composites, 2011, 32(7):1 134-1 142.
- [28] 刘晓晔,等. 塑料, 2011, 40(6):5-7.  
Liu Xiaoye, et al. Plastic, 2011, 40(6):5-7.
- [29] 朱富艳,等. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(9):72-75.  
Zhu Fuyan, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(9):72-75.
- [30] Wang liang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116:1 116-1 123.
- [31] Han Hongyan, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51:14 047-14 060.
- [32] 张茹,等. 环糊精 / 生物降解高分子包合物制备及其作为结晶成核剂的应用 [D]. 郑州: 郑州大学, 2012.  
Zhang Ru, et al. Preparation of cyclodextrin / biodegradable polymer inclusion and its application as a nucleating agent [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2012.
- [33] 李伟明,等. 复合材料学报, 2014, 31(1):112-118.  
Li Weiming, et al. Journal of Composite Materials, 2014, 31(1):112-118.
- [34] 张蕊,等. 化工进展, 2014, 33(10):2 716-2 721.  
Zhang Rui, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(10):2 716-2 721.
- [35] 唐义祥,等. 功能材料, 2013, 44(1):124-128.

- Tang Yixiang, et al. Functional material, 2013, 44(1):124-128.
- [36] 杨亚亚,等. 高分子通报, 2014(2):137-144.
- Yang Yaya, et al. Polymer Bulletin, 2014(2):137-144.
- [37] Guo Jing, et al. New Materials and Advanced Materials, 2011, 152:1 611-1 615.
- [38] 蓝小平. 塑料工业, 2010, 38(S1):124-127.
- Lan Xiaoping. China Plastics Industry, 2010, 38(S1):124-127.
- [39] 陈晨. P(3HB-co-4HB)/PLA/淀粉共混改性研究[D]. 天津:天津科技大学, 2012.
- Chen Chen. Modification of P(3HB-co-4HB)/PLA/starch[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2012.
- [40] 欧阳文竹,等. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(8):156-159.
- Ouyang Wenzhu, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(8):156-159.
- [41] 蔡志江. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(10):164-169.
- Cai Zhijiang. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(10):164-169.
- [42] 刘美均. 竹纤维增强 P34HB 复合材料及 P34HB 热稳定性的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2014.
- Liu Meijun. Study on the thermal stability of bamboo fiber reinforced P34HB composites and P34HB [D]. Guang Zhou: South China University of Technology, 2014.
- [43] Zhang Rui, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(3):2 015-2 022.
- [44] 丁艳华,等. 聚(3-羟基丁酸-co-4-羟基丁酸酯)及其复合材料的结晶行为[D]. 郑州:郑州大学, 2011.
- Ding Yanhua, et al. Crystallization behavior of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) and its composites[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2011.
- [45] 张竞,等. 天津科技大学学报, 2010, 25(2):34-37.
- Zhang Jing, et al. Journal of Tianjin University of Science & Technology, 2010, 25(2):34-37.
- [46] 肖茗匀,等. 塑料, 2014, 12(6):59-61.
- Xiao Mingyun, et al. Plastics, 2014, 12(6):59-61.
- [47] 王旭. 生物可降解 PLA/P(3HB-co-4HB) 共混物的相容性及结晶行为[D]. 郑州:郑州大学, 2013.
- Wang Xu. Biodegradable PLA/P(3HB-co-4HB) compatibility and crystallization behavior of the blends[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013.
- [48] Wang Xiaojuan, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(2):838-848.
- [49] 蓝小平,等. 生物降解塑料, 2010(6):74-77.
- Lan Xiaoping, et al. Biodegradable Material, 2010(6):74-77.
- [50] Lan Zhiyuan, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119:3 467-3 475.
- [51] Li Nan, et al. Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research, 2010, 14(12):2 273-2 276.
- [52] Rennukka M, et al. Polymer bulletin, 2013, 70(6):1 937-1 957.
- [53] 吴岳恒,等. 中国组织工程研究与临床康复, 2011, 15(51):9 531-9 534.
- Wu Yueheng, et al. Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research, 2011, 15(51):9 531-9 534.
- [54] 张蕊,等. 塑料, 2014, 43(5):58-61.
- Zhang Rui, et al. Plastics, 2014, 43(5):58-61.
- [55] 郭静,等. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(4):95-98.
- Guo Jing, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(4):95-98.
- [56] Zhang Rui, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(5):3 946-3 955.
- [57] Chanprateep S. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2010, 110(6):621-632.
- [58] Chanprateep S, et al. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(10):2 003-2 012.

### 天津石化聚丙烯装置两种新品成功下线

天津石化 6 万 t/a 聚丙烯 (PP) 装置两种新产品各 50 t 成功包装下线, 分别是超透热成型无规共聚 PP(PP-R)-ET02 和中空挤出吹塑 PP-R-BT02 两种专用料。之前的小试样品已得到厂家的认可, 称其不仅热加工性能好、透明度高, 而且成品的外观质量及手感堪与国外同类产品相媲美。两种新品均属于聚丙烯高端产品, 是制造类似于奶瓶、运动水杯、星巴克饮料杯的优质原料。因这些领域对成品的透明度和热加工性能、卫生标准要求极为苛刻, 生产难度较大, 原料多为进口。天津石化烯烃部进行市场调研后, 针对这些高端客户的特殊需求进行新品研发, 实现了 PP 新产品生产的重大突破, 形成了 PP 产品的差异化、系列化, 将装置的技术含量提高到了新水平。此次成功开发的两种新产品附加值高, 国内市场售价均高于通用料。目前, 开发人员正在与下游厂家联系应用, 力争早日将其推向市场。(工程塑料网)

### 中石油 PE 压力管材专用料应用联合试验基地挂牌

中国石油聚乙烯 (PE) 压力管材料应用联合试验基地挂牌仪式在河北沧州举行, 中国石油将在国内 PE 压力管材开发上形成上下游科研联手, 力争打造出具备国际竞争力的管材产品。

中国石油 PE 压力管材料应用联合试验基地旨在推动中国石油重大科技专项“聚烯烃新产品研究开发与工业应用”项目进展, 促进中国石油聚乙烯压力管材专用料技术进步, 发挥中国石油与沧州明珠的上下游联动优势, 搭建中国石油 PE 压力管材专用料生产企业与管材生产企业联手开发平台。基地将以中国石油研发的 PE 管材料为原料, 开展涵盖 PE100RC、抗熔垂管材料、非黑色管材料及耐热 PE100、多峰管材料等前瞻性管材的开发工作, 共享科研成果。

基地挂牌仪式上, 中国石油独山子石化公司、华北化工销售公司、石油化工研究院与沧州明珠塑料股份有限公司签署了联合试验基地协议。(中聚网)