

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.04.028

聚羟基烷酸酯共混改性研究进展^{*}

权文琪^{1,2}, 张永钦², 张艳辉², 姜岷³, 尚龙安²

(1. 浙江大学化工系, 杭州 310058; 2. 浙江大学宁波理工学院, 浙江宁波 315100; 3. 南京工业大学制药与生命科学院, 南京 210009)

摘要: 介绍了聚羟基烷酸酯 (PHA) 的性能特点以及不足, 分别探讨了 PHA 与天然高分子材料、人工合成高分子材料以及纳米粒子的共混改性研究进展, 例如淀粉、丁酸纤维素、聚己内酯、聚碳酸丙烯酯、有机蒙脱土、碳纳米管等。并就共混体系的相容性、结晶性、机械性以及热稳定性进行了总结和评述, 展望了 PHA 的改性方向。

关键词: 聚羟基烷酸酯; 共混改性; 力学性能; 热稳定性

中图分类号: TQ317.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)04-0143-05

Advance on Modification of Polyhydroxyalkanoates by Blending Methods

Quan Wenqi^{1,2}, Zhang Yongqin², Zhang Yanhui², Jiang Min³, Shang Longan²

(1. Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100, China; 3. College of Life Science and Pharmacy, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The characteristic and deficiency of polyhydroxyalkanoates (PHA) were introduced. The progress on PHA modification by blending with natural polymers, artificially synthesized polymers and nanoparticles were summarized respectively, for example starch, cellulose acetate butyrate (CAB), poly(caprolactone) (PCL), poly(propylenecarbonate) (PPC), organophilic montmorillonite (OMMT), carbon nanotubes (CNT) and so on. The compatibility, crystallization, mechanical properties and thermostability of different PHA blends were reviewed. The development trend of modified PHA was prospected.

Keywords: polyhydroxyalkanoate; blend modification; crystallization; mechanical property; thermostability

聚羟基烷酸酯 (PHA) 是一类由微生物合成的聚合物, 它由含有羟基的脂肪酸单体组成, 根据组成分为两类: 一类是短链 PHA (scl-PHA), 单体组成中含有 3~5 个碳原子; 另一类是中长链 PHA (mcl-PHA), 其单体组成中含有 6~16 个碳原子。根据单体结构的规律性, PHA 还可以分为 PHA 均聚物、PHA 随机共聚物以及 PHA 嵌段共聚物。PHA 作为生物合成的高分子, 具有良好的物理和化学性能。聚 (3-羟基丁酸酯) (PHB) 是 PHA 中比较具有代表性的短链均聚物^[1], 除了 PHB 外, 还有聚 (3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯) (PHB-co-HV)、聚 (3-羟基丁酸酯-3-羟基己酸酯) (PHB-co-HHx) 等生物合成脂肪族聚酯^[2]。与通用塑料相比, PHA 具有良好的生物降解性及相容性, 另外它还表现出具有实用价值的光学活性、压电性、气密性等。因此在生物医用、食品包装、感光材料等领域具有广阔的应用前景。但是 PHA 的高度结晶性和生产过程的高成本是制约 PHA 商业化生产应用的主要障碍。因此对 PHA 的改性研究日渐成为热点。PHA 改性的主要目的是: (1) 降低脆性和增韧。PHA 具有良好的生物降解性, 但作为目前通用塑料可能的替代物, PHA 的脆性限制了其应用, 如常见的聚丙烯 (PP) 和高密度聚乙烯 (PE-HD) 的断裂伸长率都高于 400%, 而 PHB 仅有

5%, 其柔韧性较好的 PHB-co-HV (含 10% 的 HV) 也只有 100%, 因此, 降低脆性、增加柔韧性是扩大 PHA 应用必须解决的首要问题之一。(2) 拓宽加工窗口。PHA 的熔点一般在 160~180℃之间, 然而在熔点以上 30~40℃的温度范围 PHA 就会发生热降解, 因此 PHA 的加工窗口较窄, 在熔融成型过程中需要严格控制温度, 不利于材料的加工应用。在进行 PHA 改性时, 可以通过添加组分降低材料的熔点或者提高材料的热稳定性, 从而达到拓宽 PHA 加工窗口的目的。(3) 降低材料成本。除上述 PHA 改性研究外, 选择一些价格低廉的共混组分可以有效降低 PHA 的成本, 如淀粉、有机蒙脱土 (OMMT) 等, 这使得 PHA 更具有实现工业化生产的前景。

PHA 的改性方法主要可以归纳为 3 类^[3]: (1) 生物改性; (2) 化学改性; (3) 物理改性。其中生物改性是指在发酵过程中引入其它的羟基烷酸单元生成不同链段组成的聚合物, 从而对材料进行改性, 如 PHB-co-HV 就是在 PHB 链段上引入羟基戊酸单元 (HV) 再经由发酵而得, 当 HV 链段质量分

^{*} 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室资助项目 (KL11-05)

联系人: 尚龙安, 博士, 教授, 主要研究方向为生物高分子材料

收稿日期: 2015-02-09

数为10%时, PHB-co-HV的断裂伸长率由PHB的5%增加到20%,链段柔性提高。但生物改性在菌种选择、碳源控制以及合成机制上具有一定的局限性,成本较高。化学改性是指通过化学反应生成接枝或嵌段聚合物,通过改变组分间的界面张力形成相容体系,从而改善材料的物化性质,应用相对较少。物理共混通过选择不同的共混组分,调整组分间配比,利用溶液或熔融法制成有效共混物,进而对共混物的热力学性质进行改善。机械共混是一种简单易行、经济实用的改性方法,因此得到了广泛的研究和关注。按照组分能否降解PHA共混体系可分为可完全降解体系、不可完全降解体系;按照体系的共混程度分为可完全相容体系、不相容体系。近年来的研究成果中可与PHA形成相容体系的材料有丁酸纤维素(CAB)、聚乳酸(PLA)、聚对乙烯基苯酚(PVPh)、聚乙酸乙烯酯(PVAC)等;形成不相容体系的材料有淀粉、聚己内酯(PCL)等。按照共混物来源可以分为天然高分子材料、人工合成高分子材料、纳米粒子3大类。笔者通过介绍上述3大类中的代表材料阐述PHA共混改性的研究进展。

1 与天然高分子聚合物共混改性

1.1 淀粉

PHA/淀粉共混用于改性PHA已经得到了一定研究,两者可通过熔融法或溶液法共混。Zhang Min等^[4]通过溶液法制备了PHB/淀粉共混物,差示扫描量热(DSC)测试发现,PHB/淀粉共混物存在两个玻璃化转变温度(T_g),表明两组分不相容,傅立叶变换红外光谱(FTIR)测试表明,两组分间相互作用较弱。当淀粉质量分数由0%增加到30%时,共混体系的冲击强度由0.9 kJ/m²下降到0.7 kJ/m²,拉伸强度由12.5 MPa下降到7.3 MPa,与熔融法制备的共混物在材料力学性能上的变化趋势一致。随着淀粉的加入,PHB/淀粉共混物的结晶温度及结晶度降低。淀粉的加入降低了PHB链段的规整性,导致其结晶度下降。扫描电子显微镜(SEM)观察发现,淀粉在PHB中分布不均匀,淀粉含量过多时会发生团聚,在受到外力作用时易引发应力集中,进而导致材料力学强度下降。

N. F. Magalhães等^[5]通过将淀粉与丙三醇按照一定质量比混合制备了热塑性淀粉(TS),将TS与OMMT以不同比例混合,再与PHB-co-HV溶液共混,制备了PHB-co-HV/TS/OMMT共混材料。当固定共混体系中PHB-co-HV与淀粉的质量比为1:1时,随着OMMT含量的变化,材料的力学性能发生变化,当OMMT质量分数由0%增加到10%时,材料的拉伸强度由7 MPa增加到12 MPa,断裂伸长率由3.32%下降到2.4%,OMMT的加入提高了PHB-co-HV/TS共混材料的力学性能。

Don Trongming等^[6]将淀粉与PVAC按照一定质量

比混合,制备了经PVAC修饰的淀粉PVAC-STARCH,再与PHB溶液共混得到复合材料。研究表明,PVAC的加入有效提高了PHB与淀粉的相容性,所得复合材料的力学性能提高。当PVAC-STARCH质量分数由0%增加到40%时,共混体系的拉伸强度可由10.0 MPa上升到15.4 MPa,断裂伸长率由1.1%增加到21.3%。同时,复合材料的最大热降解速率温度由288℃上升至351℃,材料的热稳定性增强。

1.2 丁酸纤维素(CAB)

PHB与CAB可以通过溶液法或熔融法实现共混,制备PHB/CAB共混物^[7-10]。E. El-Shafec等^[7]对PHB/CAB共混物熔融淬火后进行DSC测试表征发现,共混体系表现出单一 T_g ,表明CAB与PHB相容。N. Suttiwijitpukdee等^[8]进行FTIR测试发现,PHB/CAB共混物在3485~3460 cm⁻¹范围内出现了明显的峰形移动,表明CAB分子中的羟基和无定型态PHB中的羰基存在分子间氢键。

Wang Tiezhu等^[9]对PHB/CAB共混物的力学性能测试发现,随着CAB含量的增加,共混物的拉伸强度下降,冲击强度增加。CAB的加入使PHB的结晶度下降并且球晶直径减小,CAB的微纤维分散于PHB的结晶相中,在受到外力冲击作用时会产生银纹吸收大量的能量从而使共混物的韧性大大提高。当加入的CAB质量分数由0%增至50%时,拉伸强度由25.703 MPa下降到13.334 MPa,而冲击强度由2.02 kJ/m²增加到5.9 kJ/m²。同时,CAB的加入降低了共混物的熔点,当CAB质量分数由0%增加到40%时,共混物的熔点从189.5℃降低到178.5℃。

2 与人工合成高分子聚合物共混改性

2.1 PCL

PHB与PCL的共混一般通过溶液法来实现。D. Lovera等^[10]研究发现,当选用PCL分子量较高时,两组分不相容,当PCL分子量较低时,两组分相容。PCL作为增塑剂会降低共混物的熔点和 T_g ,提高共混材料的拉伸弹性模量,使薄膜的塑性得到提高。S. P. C. Gonçalves等^[11]对PHB/PCL的溶液共混物进行研究发现,PCL的加入使体系的结晶温度降低,Avrami方程分析可知,PCL的加入降低了PHB的成核速率,阻碍了体系的结晶,降低了共混物的结晶度。

除溶液法之外,C. Del Gaudio等^[12]通过熔融纺丝法制备PHB/PCL共混物,与溶液法制备的共混物相似,当PCL质量分数由0%增加到70%时,共混物的熔融焓由38 J/g下降到15 J/g,结晶温度由95.7℃降低到84.5℃。对共混物进行力学测试表明,当体系中PCL质量分数由30%增至70%时,体系的拉伸弹性模量由53 MPa下降到20 MPa,断裂伸长率由70%增加到350%,材料的韧性增强。

另外,通过向共混体系添加第3组分也可以达到改善

材料力学性能的目的。C. P. Liao 等^[13]向 PHB/PCL 共混组分中添加经过镁离子改性的双层氢氧化物(Mg-Al-LDH)纳米粒子,并通过溶液法制备了 3 组分共混物。当固定 PHB 与 PCL 质量比为 80:20, Mg-Al-LDH 质量分数由 0% 增加到 1% 时,共混材料的拉伸强度和拉伸应力得到大幅度提升,拉伸强度由 17.02 MPa 增加到 28.23 MPa,断裂伸长率由 137.9% 提升到 542.6%,分别提高了 66% 和 293%,材料力学性能得到显著改善。成为改善 PHB 综合性能的又一有效的方法。

2.2 PLA

PHB 与 PLA 可以通过熔融法或溶液法制备成共混薄膜。I. Zembouai 等^[14]研究发现,随着 PLA 的加入,体系的 T_g 降低,且 T_g 的变化符合 Fox 方程,表明两组分相容。对 PHB/PLA 共混物的结晶性进行研究发现,体系的结晶度受制膜方法及共混组分质量比的影响。熔融法的热加工过程会造成材料的热降解,从而改变共混物的结晶动力学。PLA 的加入会降低体系的熔点和结晶速率,当 PLA 质量分数由 0% 增加到 75% 时,共混物的结晶度由 51.6% 下降到 4.1%。

另外, M. P. Arrieta 等^[15]通过向 PHB/PLA 共混体系中加入纳米纤维素晶体的母粒(CNCs)并通过熔融法制备了 PHB/PLA/CNCs 共混物。对材料进行表征发现, CNCs 的引入改善了 PHB/PLA 的界面粘附作用,提高了体系的相容性。通过热分解测试发现 CNCs 能够提高 PHB/PLA 共混体系的热稳定性,使得 PHB/PLA 的加工窗口拓宽。另外, CNCs 作为成核剂可以加速体系的结晶速率,提高共混体系的结晶度。从而为拓宽 PHB 共混材料在食品包装方面的应用提供了更为有效的途径。

2.3 PVPh

PHB-co-HV, PHB-co-HHx 均可与 PVPh 通过溶液法共混。Wang Shichao 等^[16]研究发现, PHB-co-HV/PVPh 共混体系表现出单一 T_g ,其变化具有组分依赖性,符合 Fox 方程,两组分在无定型区域相容。力学性能测试发现, PHB-co-HV/PVPh 共混材料的拉伸强度随着 PVPh 含量的增加而降低, PVPh 的增加使材料脆性提高,共混材料易发生脆性断裂,不利于材料的实际应用。

Cai Haoyuan 等^[17]对 PHB-co-HHx/PVPh 薄膜的结晶行为进行了探究, DSC 测试表明,在整个升温过程中不同质量比例的样品均出现单一 T_g ,当 PVPh 质量分数由 0% 增加到 15% 时, PHB-co-HHx/PVPh 的起始结晶温度由 61.9℃ 提高到 96.4℃,由此可见无定型态的 PVPh 对 PHB-co-HHx 的结晶过程有较大影响。纯 PHB-co-HHx 的球晶大小不等,球晶的形成伴随整个结晶过程;而 PHB-co-HHx/PVPh 中

球晶的大小均一,同时生长, Avrami 方程能较好地拟合该结晶过程。对共混材料进行广角 X 射线衍射(WAXD)表征发现, PVPh 主要存在于 PHB-co-HHx 晶层之间,对 PHB-co-HHx 的晶层以及无定型层的厚度产生了影响。FTIR 测试发现,在 1710 cm^{-1} 处出现了吸收峰,并随着 PVPh 含量的增加而增大,表明 PHB-co-HHx 与 PVPh 之间存在氢键作用。

2.4 聚碳酸丙烯酯(PPC)

Yang Dongzhi 等^[18]通过溶液法制备了 PHB/PPC 共混体系,对 PHB/PPC 共混体系进行 DSC 测试发现,当 PHB 在体系中质量分数低于 30% 时, PHB/PPC 体系表现出单一 T_g ,表明两者在无定型区域相容;当 PHB 质量分数超过 30% 时,共混体系出现两个独立的 T_g ,此时体系不相容。PPC 作为稀释剂阻碍了 PHB 的结晶,降低了体系的结晶度,当 PPC 质量分数达到 90% 时,体系呈无定形态。力学性能测试表明,当 PPC 由 10% 增至 60% 时, PHB/PPC 体系的断裂伸长率可由 2.7% 增长到 1000%,但拉伸强度明显降低,由 5.5 MPa 降低到 2.6 MPa。

李静^[19]以甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)单体对 PHB-co-HV 进行接枝改性,得到的产物 PHB-co-HV-GMA 与封端后的 PPC 反应性共混,结果发现, GMA 接枝后,对 PHBV 结晶有成核效应。PPC 接枝 PHB-co-HV 后,接枝物 PHB-co-HV-g-PPC 结晶度降低,球晶尺寸减小, PHB-co-HV 和 PPC 两种大分子间的相分离程度降低,相容性明显提高。

陶剑等^[20]采用溶液浇注法制备了不同比例的 3 组分共混膜 PHB/PPC/PLA,研究结果表明,三元共混体系是部分相容体系, PLA 的引入增强了材料的强度, PPC 的加入提高了材料的断裂伸长率,两者在材料力学性能上形成互补,当 PHB, PPC, PLA 的质量比为 20:40:40 时,材料的拉伸强度为 15 MPa,断裂伸长率为 67%,在保证拉伸强度的同时提高了材料的断裂伸长率,材料的力学性能提高。

2.5 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)

Guo Jing 等^[21]通过熔融纺丝法制备 PHB/EVAC 共混材料,研究发现,随着 EVAC 含量的增加,体系的结晶度、结晶温度以及热稳定性提高,当 EVAC 质量分数由 0% 增加到 6% 时,热分解温度由 240.5℃ 上升至 270℃,最终分解温度由 280.3℃ 上升至 467.7℃。流变性能测试表明,共混物在熔融状态下为典型的假塑性流体,随着剪切速率的增加,熔体的黏度下降。EVAC 质量分数由 0% 增加到 4.5% 时,共混材料的断裂强度由 1.68 cN/dtex 下降到 1.18 cN/dtex,断裂伸长率由 152.96% 增加到 304.28%,材料的柔性提高。

Ma P. 等^[22]将 EVAC 经马来酸酐(MAH)接枝后与淀粉混合,再与 PHB 熔融共混得到 PHB/EVAC/淀粉共混物。对材料进行表征发现, EVAC 和淀粉形成了部分共连续

相, EVAC 的加入使淀粉的粒径由最初的几百微米下降到亚微米级。当共混体系中 MAH 质量分数由 0% 增至 0.09% 时,体系的拉伸强度由 12.5 MPa 增加到 17 MPa,当 MAH 质量分数超过 0.09% 时, EVAC 与淀粉形成共连续相,致使体系的拉伸强度下降,但断裂伸长率得到提高。当共混物中 MAH 质量分数由 0% 增加到 0.3% 时,体系的断裂伸长率由 3% 增加到 25%,材料的韧性增强。其增韧机理为橡胶粒子的空洞化和剪切屈服。

3 与纳米粒子共混改性

3.1 OMMT

蒙脱土 (MMT) 经有机化改性后可以扩大硅酸盐的片层间距,有利于聚合物进入片层间形成插层或剥离结构。将 OMMT 与 PHB-co-HV 进行插层复合后的材料在力学性能上得到一定的改善,主要表现为在熔融状态和固态下体系的拉伸弹性模量、拉伸强度、冲击强度的提升^[23]。E. Panayotidou 等^[24]利用十八烷基季铵盐对 MMT 进行改性制备了 OMMT,再与 PHB-co-HV 溶液共混制成复合材料。对 OMMT 与 PHB-co-HV 熔融共混体系的动态力学性能进行了研究,结果发现,在 20℃ 条件下,体系中 OMMT 质量分数由 0% 增加到 3% 时,共混体系的储能模量有显著的提升,由 297 MPa 升至 552 MPa,少量的 OMMT 起到了物理交联点的作用,增强了共混材料的强度。研究还发现, OMMT 质量分数 10% 的 PHB-co-HV / OMMT 复合材料的初始热降解速率温度比 PHB-co-HV 提高了 26℃,由 218℃ 上升至 244℃。PHB-co-HV 链段进入 OMMT 的硅酸盐片层间形成纳米插层结构,有效阻隔了氧气及其它可燃性气体,提高了共混物的热稳定性。

Wang Kaojin 等^[25]利用熔融插层的方法制备了 PHB-co-HV / OMMT 复合材料,当体系中 OMMT 质量分数为 3% 时,复合材料的拉伸强度达到 25 MPa,拉伸弹性模量由纯 PHB-co-HV 的 220 MPa 上升至 280 MPa,但当体系中 OMMT 质量分数超过 3% 后,其拉伸强度和断裂强度均下降。力学性能下降是 OMMT 的团聚引发的应力集中导致的。

J. K. Pandey 等^[26]研究了不同 OMMT 质量分数的 PHB-co-HV / OMMT 复合材料在土壤悬浮液中的降解能力。研究结果发现,在降解 164 h 后,纯 PHB-co-HV 的失重率达到 8.19%,而 OMMT 质量分数为 10% 的 PHB-co-HV / OMMT 的复合材料失重率只有 3.93%。OMMT 一方面作为成核剂,提高了 PHB-co-HV 的结晶度,另一方面 PHB-co-HV 与 OMMT 形成了纳米级的插层结构,限制了 PHB-co-HV 链段与介质的接触面积,从而降低了 PHBV 的降解速率。

3.2 碳纳米管 (CNT)

Shan Guifang 等^[27]将 PHB-co-HV 与多壁碳纳米管

(MWCNT) 熔融共混制成复合材料,并对其结晶行为进行了研究,结果表明, MWCNT 作为异相成核剂显著加快了 PHBV 的结晶速率,当 MWCNT 质量分数由 0% 增加到 7% 时,共混体系的结晶度由 59.3% 增加到 82.9%,结晶温度由 83℃ 上升至 115℃,通过 Hoffman 方程对球晶的成核速率以及生长速率进行拟合计算,结果发现,最大球晶的生长速率随着 MWCNT 的增加而增大。

Ma Yanxuan 等^[28]利用混酸酸化的多壁碳纳米管 (A-MWCNT) 与 PHB-co-HV 溶液共混制得共混物,研究发现, A-MWCNT 的加入提高了体系的拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率,当体系中 A-MWCNT 质量分数为 1.0% 时,拉伸强度增至 6.98 MPa,较纯 PHB-co-HV 增加近 1 倍,而拉伸弹性模量增至 297 MPa; 当 A-MWCNT 质量分数为 0.5% 时,材料的断裂伸长率达到 232%。当 A-MWCNT 质量分数超过 5% 时,由于 A-MWCNT 的团聚,引发应力集中,导致材料的力学强度下降。

4 结语

通过向 PHA 中添加不同组分,采用熔融共混或溶液共混方法对其进行改性,可以有效改善 PHA 的脆性,提高其可加工性,扩展其应用范围。PHA 与天然高分子共混能够降低 PHA 的成本,同时保持了 PHA 的生物可降解性,但对力学性能及热稳定性的改善效果并不显著;与天然高分子相比,人工合成高分子与 PHA 形成的共混体系在力学性能和热稳定性上有较大提高, PHA 与 PLA 及 PCL 等共混可以拓宽 PHA 在组织工程方面的应用。纳米粒子的引入改变了 PHA 共混体系的微观结构,提高了 PHA 的热稳定性,拓宽 PHA 的加工窗口,具有用量少、改性效果显著的优点,可以与 PHA 形成二组分及多组分共混体系。

为提高 PHA 共混体系的相容性,反应性共混、原位增容逐渐成为 PHA 共混改性的研究方向,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处于两相的界面处,可大幅度提高 PHA 的综合性能。

参考文献

- [1] 黄锦标,等. 化工进展,2011,30(9):2041-2048.
Huang Jinbiao, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(9):2041-2048.
- [2] 田频源,等. 化工进展,2009,28(3):468-476.
Tian Pinyuan, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, 28(3):468-476.
- [3] 薛丹,等. 化工进展,2006,25(6):619-622.
Xue Dan, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006, 25(6):619-622.
- [4] Zhang Min, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(2):688-694.
- [5] Magalhães N F, et al. Polímeros, 2013, 23(3):366-372.

- [6] Don Trongming, et al. Polymer Engineering & Science, 2010, 50(4):709–718.
- [7] El-Shafee E, et al. European Polymer Journal, 2001, 37(10):2 091–2 104.
- [8] Suttiwijitpukdee N, et al. Polymer, 2011, 52(2):461–471.
- [9] Wang Tiezhu, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(8):2 116–2 122.
- [10] Lovera D, et al. Macromolecular Chemistry and Physics, 2007, 208(9):924–937.
- [11] Gonçalves S P C, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2010, 18(4):714–719.
- [12] Del Gaudio C, et al. Materials Science and Engineering:A, 2011, 528(3):1 764–1 772.
- [13] Liao C P, et al. Preparation and characterization of polyhydroxybutyrate / polycaprolactone nanocomposites[J / OL]. The Scientific World Journal, 2014. <http://www.hindawi.com/journals/tswj/2014/572726/>.
- [14] Zembouai I, et al. Polymer Testing, 2013, 32(5):842–851.
- [15] Arrieta M P, et al. Carbohydrate Polymers, 2014, 107:16–24.
- [16] Wang Shichao, et al. Polymer Engineering & Science, 2014, 54(5):1 113–1 119.
- [17] Cai Haoyuan, et al. Polymer Engineering & Science, 2012, 52(2):233–241.
- [18] Yang Dongzhi, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(3):1 635–1 642.
- [19] 李静. 高分子通报, 2010 (6):61–66.
- Li Jing. Chinese Polymer Bulletin, 2010 (6):61–66.
- [20] 陶剑,等. 离子交换与吸附, 2010(1):59–67.
- Tao Jian, et al. Ion Exchange and Adsorption, 2010(1):59–67.
- [21] Guo Jing, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(23). <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.41206/full>.
- [22] Ma P, et al. Carbohydrate Polymers, 2014, 108:299–306.
- [23] John M J. Biopolymer blends based on polylactic acid and polyhydroxy butyrate-co-valerate:Effect of clay on mechanical and thermal properties[J / OL]. Polymer Composites, 2014. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.23114/full>.
- [24] Panayotidou E, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(11):41 628–41 639.
- [25] Wang Kaojin, et al. Polymer Composites, 2012, 33(5):838–842.
- [26] Pandey J K, et al. Handbook of Polymer nanocomposites. Processing, performance and application. Volume A:Layered silicates [M]. Berlin Heidelberg:Springer Material, 2013.
- [27] Shan Guifang, et al. Colloid and Polymer Science, 2011, 289(9):1 005–1 014.
- [28] Ma Yanxuan, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(S1):620–629.

新型生物基聚碳酸酯二醇问世

近日,三菱化学公司表示已研发出首个新型生物基聚碳酸酯二醇(一种高效能多元醇),并将开始在全球市场销售。

据三菱透露,采用其独家制造工艺生产的这种新型产品,成分与市场现有的聚碳酸酯二醇完全不一样。其产品硬度高,具备优异的力学性能、耐低温性、耐化学药品性以及耐磨性,这些性能都是市场现有聚碳酸酯二醇产品难以达到的。

聚碳酸酯二醇是生产聚氨酯、丙烯酸树脂以及聚酯的原料。这些产品拥有优异的耐久性,可用于汽车内饰材料(例如座套和仪表板合成革)、汽车表面涂层以及电子产品的树脂涂布(例如智能手机和个人电脑)。三菱化学预计,环保型水性聚氨酯对该新型聚碳酸酯二醇的需求将表现强劲。

(工程塑料网)

陶氏化学水性复合树脂铺装自行车绿道

近日,上海市相关领导对采用陶氏化学提供的易广道TM水性复合AEH树脂建设的上海首条自行车绿道示范工程予以肯定。该绿道示范工程全长30 km,宽2.9 m,是亚洲最大的自行车主题公园的重要组成部分,也是崇明岛整体绿道布局中的起步一环。该自行车道铺装高分子砂浆彩色路面,由承建方与陶氏化学紧密合作,陶氏化学提供创新型易广道TM水性复合AEH树脂。该产品含有独特的技术及工艺,具有优异的防滑、抗紫外线照射、耐热胎印痕等性能,

以及出色的耐用性及较长的使用寿命,可将挥发性有机化学物影响降至最低。

(中国色母粒网)

抗菌生物塑料新配方:塑料加蛋清

根据乔治亚大学家庭和消费者科学的一项最新研究显示,利用蛋白质(如蛋白和乳清)制备的生物塑料具有显著的抗菌性能,这种生物塑料可用于医疗方面,例如愈合敷料、缝线、导管和药物输送等,也可用于食品包装。

研究人员测试了3种非传统的生物塑料材料——蛋白、乳清及大豆蛋白,用于替代常规塑料,可降低污染造成的风险。例如,当蛋白(蛋清中的蛋白质)与传统增塑剂混合时,可显示出很好的抗菌性。纺织品、销售和内饰学部博士生说,实验发现,此塑料上不会有细菌生长,细菌无法在这种塑料上存活。该研究发表于《应用聚合物科学》杂志上。

研究人员的目标之一是竭尽全力降低传统塑料产品的石油用量;另一个目标是要找到一种可完全降解的生物塑料。而清蛋白甘油混合生物塑料满足这两个标准。

如果把它放在一个垃圾填埋场,这种纯蛋白质会发生分解;如果把它埋在土里,这些塑料将会在一到两个月消失。该研究接下来将深入分析这种以蛋白为基础的生物塑料在生物医学和食品包装领域的应用潜力。

由于以蛋白为基础的生物塑料具有抗菌性,研究人员有望将这种材料用于药物或食品防腐剂中,以期能杀死细菌或阻止其蔓延。

(新材料在线)