

DOI: 10.13475/j.fzxb.20171001408

生物可降解聚(3-羟基丁酸-co-3-羟基戊酸共聚酯) / 聚乳酸共混物的相容性和结晶性

赵作显¹, 洪剑寒^{2,3}, 严喆¹, 潘志娟^{1,4}

(1. 苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215021; 2. 绍兴文理学院 纺织与服装学院, 浙江 绍兴 312000; 3. 苏州经贸职业技术学院, 江苏 苏州 215009; 4. 苏州大学 现代丝绸国家工程实验室, 江苏 苏州 215123)

摘要 针对聚(3-羟基丁酸-co-3-羟基戊酸共聚酯) (PHBV) 热稳定性差、易分解的问题, 通过与聚乳酸(PLA) 采用熔融共混的方法制备不同质量比的 PHBV/PLA 共混物, 借助差示扫描量热仪、热重分析仪、动态热机械分析仪和 X 射线衍射仪研究了 PHBV/PLA 共混物的相容性、热学性能和结晶性等, 并用热台偏光显微镜观察了 PHBV/PLA 共混物的动态热结晶过程。结果表明: PHBV/PLA 共混物呈现分离的熔融温度和玻璃化转变温度, X 射线衍射曲线上没有出现新的衍射峰, 说明 PHBV 和 PLA 的相容性较差; PLA 的加入提高了 PHBV 的热稳定性, 拓宽了 PHBV 的熔融加工窗口; 随着共混物中 PLA 比例的增加, 共混物的结晶相由“海-岛”相逐渐变成两聚合物分别连续成相。

关键词 聚(3-羟基丁酸-co-3-羟基戊酸共聚酯); 聚乳酸; 共混; 相容性; 结晶性

中图分类号: TQ 323.4 文献标志码: A

Miscibility and crystallization properties of biodegradable poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) / poly (lactic acid) blends

ZHAO Zuoxian¹, HONG Jianhan^{2,3}, YAN Zhe¹, PAN Zhijuan^{1,4}

(1. College of Textile & Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215021, China; 2. College of Textile and Garment, Shaoxing University, Shaoxing, Zhejiang 312000, China; 3. Suzhou Institute of Trade & Commerce, Suzhou, Jiangsu 215009, China; 4. National Engineering Laboratory for Modern Silk, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123, China)

Abstract In order to provide theoretical basis for the preparation of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) / poly (lactic acid) (PHBV/PLA) blend fibers, PHBV/PLA blends with different mass ratios were prepared by melt mixing. The differential scanning calorimetry, thermo-gravimetric analysis, dynamic mechanical analyzer, X-ray diffraction were used to analyze the compatibility, thermal stability and crystallization properties. The dynamic thermal crystallization process of PHBV/PLA blends was observed using a hot-stage polarized microscope. The results indicate that the compatibility between PHBV and PLA is poor on account of two distinct melting temperatures and glass transition temperature. No any new diffraction peaks appear at X-ray diffraction curves of the blends. The added PLA improves the thermal stability of PHBV and broadens the melt processing window of PHBV. The crystalline phase transition of PHBV/PLA blends changes gradually from the sea-island phase to PHBV-continuous phase and PLA-continuous phase with the increase of PLA content.

Keywords poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate); poly (lactic acid); melt mixing; miscibility; crystallization

收稿日期: 2017-10-09 修回日期: 2018-05-05

基金项目: 江苏省重点研发计划-产业前瞻与共性关键技术资助项目 (BE2016073); 江苏省自然科学基金资助项目 (BK20150360)

第一作者简介: 赵作显 (1992—) 男, 硕士生。主要研究方向为纺织材料与纺织品设计。

通信作者: 潘志娟 E-mail: zhjpan@suda.edu.cn。

聚(3-羟基丁酸-co-3-羟基戊酸共聚酯)(PHBV)是一种生物高分子聚酯,具有优良的生物相容性、光学活性、压电性和气体阻隔性等特点,在自然环境中可生物降解,形成对土壤和空气无害的二氧化碳和水^[1-2],但 PHBV 也存在缺陷:其熔点与热分解温度相近,使加工窗口较窄;热稳定性差,加工过程中易分解;晶核尺寸较大,结晶速率慢;玻璃化转变温度在 0 °C 左右,室温下易二次结晶,结晶度较大,韧性差。为拓宽 PHBV 的应用领域,目前常采用与其他生物基可降解材料共混改性的方法,优化 PHBV 的加工性能。聚乳酸(PLA)由玉米或红薯淀粉为原料经发酵获得,在生产过程中不使用和产生有害物质,是一种无毒无害的可生物降解的绿色环保材料。PLA 的初始模量高,热稳定性好,将 PLA 与 PHBV 共混,不仅可改善 PHBV 的性能,还保证了共混物的可降解性^[3-5]。

Zembouai 等^[2,6]研究了 PHBV/PLA 共混物的表现结构和性能发现,PHBV 和 PLA 不相容,共混物中 PHBV 起到成核剂的作用,可改善 PLA 的结晶性能,PLA 的加入提高了 PHBV 的断裂强度和断裂伸长,但弹性模量却逐渐降低;Modi 等^[7]采用旋转流变仪研究了 PHBV/PLA 共混物的流变性发现,共混物的复合黏度随旋转频率增加而降低,PLA 的加入改善了 PHBV 的复合黏度;朱斐超等^[3]研究了 PHBV/PLA 共混物的结构和相容性,结果表明 PHBV 和 PLA 并非完全不相容,而是随着二者共混比例的变化,共混物呈现不同的相分布形态。

在对 PHBV/PLA 共混物的研究中发现,PHBV 与 PLA 的相容性较差,PLA 的加入抑制了 PHBV 球晶的生长,改善了 PHBV 的力学性能和热稳定性,但有关 PHBV/PLA 共混物的热结晶过程少有提及。本文通过熔融共混方法制备不同质量比的 PHBV/PLA 共混物,借助差示扫描量热仪、热重分析仪、动态热机械分析仪、X 射线衍射仪和热台偏光显微镜等对 PHBV/PLA 共混物的热稳定性、相容性、结晶度和热结晶过程进行研究,以期对 PHBV/PLA 的熔体纺丝提供一定理论参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

PHBV,ENMAT Y1000 型,白色粉末(已添加部分成核剂、抗氧化剂),PHBV 中 3-羟基戊酸酯(HV)所占量比约为 2%,宁波天安生物材料有限公司;PLA 母粒,4032D 型,美国 Nature Works 公司。

1.2 PHBV/PLA 共混物的制备

采用 XM-800Y 型高速粉碎机(永康市铂欧五金制品有限公司)将 PLA 母粒粉碎成粉末,然后将 PHBV 和 PLA 原料分别置于 DZF-6050 型真空干燥箱(上海新苗医疗器械制造有限公司)中,在 80 °C 干燥 4 h,避免试样在熔融过程中发生水解,影响共混物的测试结果。借助 HAAKE Mini Lab II 型微量混合流变仪(德国赛默飞世尔科技公司)的双螺杆挤出装置将 PHBV 和 PLA 按照一定质量比进行熔融共混,混合时间为 8 min,螺杆转速为 50 r/min。然后熔融挤出得到不同质量比的 PHBV/PLA 棒状共混物,各试样的配比及熔融挤出时的温度、螺旋杆转速如表 1 所示。最后,使用高速粉碎机粉碎棒状共混物,得到粉末状待测 PHBV/PLA 共混试样。

表 1 PHBV/PLA 共混物制备参数

Tab. 1 Preparation parameters of PHBV/PLA blends

试样编号	PHBV 与 PLA 质量比	挤出温度/°C	转速/(r·min ⁻¹)
1#	100:0	—	—
2#	90:10	180	80
3#	80:20	180	75
4#	70:30	180	75
5#	60:40	170	70
6#	50:50	170	70
7#	0:100	—	—

1.3 表征与测试

1.3.1 热力学性能测试

采用 Q2000 型差示扫描量热仪(DSC,美国 TA 公司)测试共混物的热性能。称取 2~5 mg 共混物粉末试样,以高纯 N₂ 作为保护气体,出口压强为 0.1~0.2 MPa。以 5 °C/min 的速度由室温升温至 300 °C,记录升温曲线。PHBV 结晶度计算公式^[2]为

$$X_{\text{PHBV}} = \frac{\Delta H_m}{W_{\text{PHBV}} \Delta H_{m0}} \times 100\%$$

式中: ΔH_m 为共混物熔融总热焓值, J/g; W_{PHBV} 为 PHBV 在共混物中的质量分数, %; ΔH_{m0} 为 100% 结晶 PHBV 试样的熔融热焓值, J/g; X_{PHBV} 为 PHBV 的结晶度, %。根据文献 [8-10] 可知, HV 量比为 0~10% 的 100% 结晶 PHBV 的热焓值为 109~130 J/g, 本文使用的 PHBV 中 HV 量比约为 2%, 因此, 100% 结晶 PHBV 的热焓值取 130 J/g。

1.3.2 热稳定性测试

采用 Q600 型同步热分析仪(美国 TA 公司)测试共混物的质量损失速率(DTG)曲线。称取约 5 mg 的共混物粉末制样,以高纯 N₂ 作为保护气体,出口压强约为 0.1 MPa。以 10 °C/min 的速率从 25 °C 升温至 600 °C,记录升温曲线。

1.3.3 动态热力学性能测试

采用 Q800 型动态热机械分析仪(DMA ,美国 TA 公司) 测试共混物的动态热力学性能。将共混物熔融压成薄片裁成所需规格 ,测量模式为双悬臂 ,试样尺寸为 60 mm × 10 mm × 1.5 mm ,升温范围为 -10 ~ 100 °C ,升温速率为 3 °C /min ,以高纯 N₂ 作为保护气体 ,振动频率为 1 Hz。

1.3.4 结晶性测试

采用 X'Pert-Pro MRD 型 X 射线衍射仪(XRD ,荷兰 PANalytical 公司) 测试共混物的结晶性能。取适量的试样填充至样品槽中压平 ,将样品槽放入 X 射线衍射仪上测试。测试条件为: CuKα 靶 ,λ = 0.154 nm ,电压为 40 kV ,电流为 30 mA ,扫描范围为 10° ~ 50° ,扫描速度为 3 (°) /min。

1.3.5 热结晶形貌观察

采用配有 LTS 350 型热台和 DFC 320 型照相机的 DMRX 型偏光显微镜(POM 德国 Leica 公司) 测试共混物的热结晶过程。首先取适量试样置于热台中的载玻片上 ,盖上盖玻片 ,连接液氮供应罐 ,选用 10 倍的目镜和 20 倍的物镜观察 ,先以 8 °C /min 速度将样品升至 190 °C ,并保持 2 min 以消除结晶历史 ,再以 8 °C /min 速度将试样降至室温。相机曝光时间设置为 1.0 s ,观察不同温度下试样的结晶形貌。

2 结果与讨论

2.1 PHBV/PLA 共混物的热力学特征

PHBV/PLA 共混物的 DSC 升温曲线如图 1 所示 ,相关参数列于表 2 中。可知 纯 PHBV 具有较高的结晶度 ,这是因为 PHBV 中添加了成核剂 ,其结晶能力较均相成核时大大提升^[11]。PHBV 的高结晶度导致无定形区的大分子链活动困难 ,因此 ,升温曲线中玻璃化转变温度(*t_g*) 变化不明显^[11]。

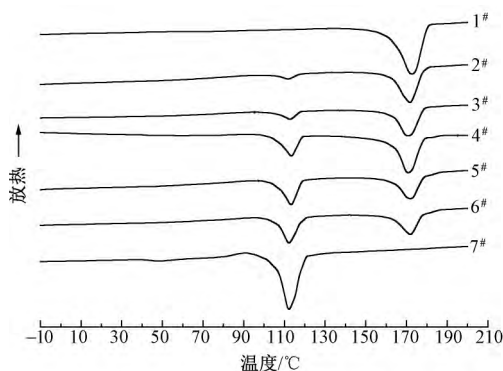


图 1 PHBV/PLA 共混物的 DSC 升温曲线

Fig.1 DSC heating curves of PHBV/PLA blends

由图 1 可知 ,共混物的 DSC 曲线都有 2 个明显

表 2 PHBV/PLA 共混物的 DSC 参数

Tab.2 DSC thermal parameters of PHBV/PLA blends

试样 编号	<i>t_m</i> / °C		ΔH_m / (J·g ⁻¹)		<i>X</i> _{PHBV} / %
	PHBV	PLA	PHBV	PLA	
1 [#]	173.00	—	91.17	—	70.13
2 [#]	171.88	112.10	84.85	7.64	65.92
3 [#]	171.50	112.80	78.04	13.27	62.58
4 [#]	170.87	113.30	55.87	21.55	50.08
5 [#]	172.48	113.30	55.07	31.26	58.39
6 [#]	172.11	112.22	54.74	36.25	69.99
7 [#]	—	112.19	—	85.29	—

分离的吸热熔融峰。这说明 PHBV 与 PLA 的相容性较差 ,且 PHBV 和 PLA 的熔融温度(*t_m*) 均无明显变化。从图中还可看出 ,DSC 曲线中没有出现明显的冷结晶峰 ,这是因为 PHBV 和 PLA 的结晶度较高 ,分子链排列较为规整 ,升温过程中分子链不易重排。由表 2 可知 ,随着 PLA 比例的提高 ,PLA 的热焓值增大 ,PHBV 的热焓值减小 ,通过 DSC 法计算得到的共混物中的 PHBV 结晶度随 PLA 含量的增加先减小后增大。这可能是因为 PLA 的加入稀释了 PHBV 中的成核剂 ,使晶核密度降低 ,结晶度下降 ,随着 PLA 比例增加到一定程度后 ,PLA 充当了 PHBV 的成核剂 ,促进了 PHBV 的结晶 ,结晶度又逐渐增大。

2.2 PHBV/PLA 共混物的热稳定性分析

图 2 示出 PHBV/PLA 共混物的质量损失速率曲线。

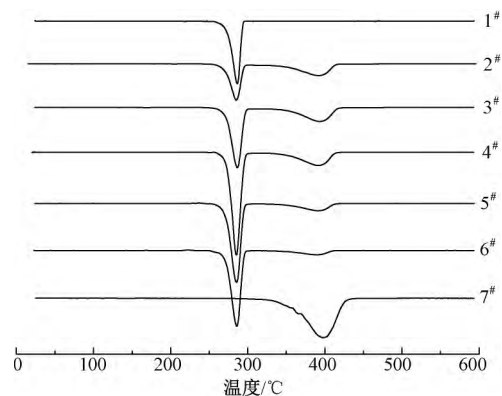


图 2 PHBV/PLA 共混物的质量损失速率曲线

Fig.2 DTG curves of PHBV/PLA blends

由图 2 可以看出 ,在热分解过程中 PHBV/PLA 共混物(2[#] ~ 6[#]) 的分解分为 2 个阶段 ,第 1 阶段主要是 PHBV 的热降解 ,第 2 阶段主要是 PLA 的热降解 ,这进一步表明 PHBV 与 PLA 的相容性较差。PHBV 的起始分解温度为 224 °C ,完全分解温度为 295 °C ,而 PLA 的初始分解温度为 281 °C ,完全分解温度为 440 °C ,PHBV 的起始分解温度小于 PLA ,且热分解温度范围远远小于 PLA ,说明 PLA 的热稳定

性优于 PHBV。从图中还可看出,不同质量比的 PHBV/PLA 共混物(2[#]~6[#])的起始分解温度接近,在 246~253 ℃ 之间,比纯 PHBV 的起始分解温度高 22~29 ℃。这是由于 PLA 热分解过程中发生了可逆的酯交换反应,抑制了 PHBV 分子链中活化中心的生成,从而使得 PHBV 起始分解温度小幅上升,提高了 PHBV 的热稳定性,同时有利于拓宽 PHBV 的加工窗口^[12]。PHBV/PLA 共混物(2[#]~6[#])第 2 阶段的终止分解温度低于纯 PLA 的,这可能是由于 PHBV 的热分解促进了 PLA 的热分解。

2.3 PHBV/PLA 共混物的动态力学性能

图 3 示出 PHBV/PLA 共混物的损耗因子随温度变化的曲线。可见,纯 PHBV 和 PLA 的玻璃化转变温度分别为 27 ℃ 和 70 ℃,但 PHBV 的玻璃化转变峰呈扁平状,峰面较宽,这是因为 PHBV 大分子链中同时含有 3-羟基丁酸酯(HB)和 3-羟基戊酸酯,导致 PHBV 大分子链运动分散性较大^[11]。PHBV/PLA 共混物的曲线中呈现 2 个分离的玻璃化转变温度,表明 PHBV 和 PLA 不相容,但玻璃化转变温度也随 PHBV 和 PLA 共混比例变化而变化,尤其是 PHBV 和 PLA 比例为 90:10 时,PHBV 与 PLA 的玻璃化转变峰相互靠近,这可能是由于 PHBV 和 PLA 的大分子链相互缠结作用改变了共混物的玻璃化转变温度,说明此比例下 PHBV 和 PLA 有一定的相容性。

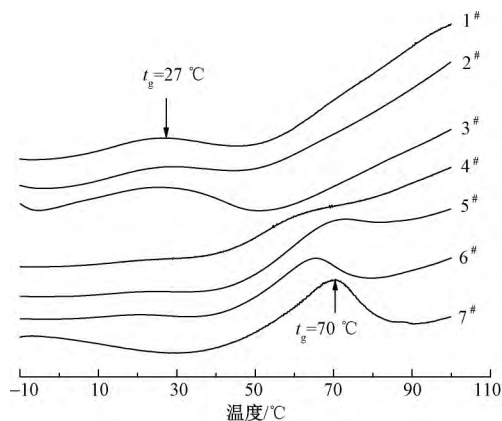


图 3 PHBV/PLA 共混物损耗因子随温度变化曲线
Fig. 3 Curves of loss factor (tanδ) versus temperature for PHBV/PLA blends

2.4 PHBV/PLA 共混物的结晶性能

图 4 示出 PHBV/PLA 共混物的 XRD 曲线。可知 2θ 在 10°~50° 的范围内有多个明显的衍射峰,其中纯 PHBV 在 13.5°、16.9°、20.0°、21.5°、22.6°、25.5°、27.1° 和 30.5° 处分别对应(020)、(110)、(021)、(101)、(111)、(121)、(040)和(002)晶面,与文献[12-14]报道一致。与纯 PHBV 相比,

PHBV/PLA 共混物(020)和(110)晶面的衍射峰强度明显下降,这是因为共混物中 PHBV 的比例减少,同时 PLA 大分子链进入 PHBV 大分子链之间,产生相互作用,抑制了 PHBV 部分晶体的生长^[15],并且随着 PLA 比例的增加,这种作用越强,对应的衍射峰强度下降越大。表 3 示出通过 XRD 衍射曲线拟合分峰得到的 PHBV/PLA 共混物的结晶度。可知,PHBV/PLA 共混物的总结晶度没有明显变化,表明 PHBV 和 PLA 的共混比例对共混物中某些晶体的生长有影响,但不影响共混物的总结晶度。与纯 PHBV 和 PLA 相比,PHBV/PLA 共混物的 XRD 曲线中没有出现新的衍射峰,说明 PHBV 的晶型没有改变。

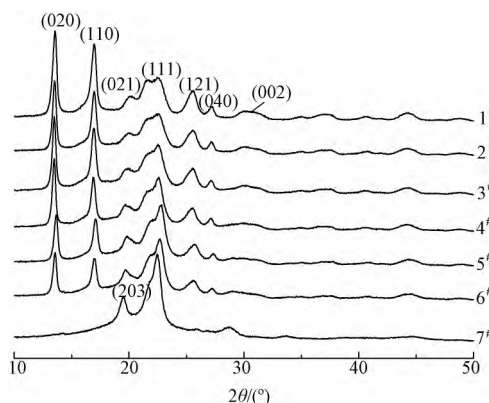


图 4 PHBV/PLA 共混物 XRD 曲线
Fig. 4 XRD curves of PHBV/PLA blends

表 3 PHBV/PLA 共混物的结晶度
Tab. 3 Crystallinity degree of PHBV/PLA blends

试样编号	结晶度 / %
1 [#]	88.56
2 [#]	88.93
3 [#]	87.81
4 [#]	88.38
5 [#]	88.77
6 [#]	88.48
7 [#]	44.08

2.5 PHBV/PLA 共混物的热结晶过程

图 5 为 PHBV/PLA 共混物升温过程偏光图。由图 5(a) 观察到,在温度上升过程中,PHBV 在 177 ℃ 左右时亮斑迅速变暗,180 ℃ 左右时亮斑很弱,190 ℃ 时亮斑全部消失,说明其结晶区完全熔融。由此可知,纯 PHBV 的熔融温度在 177 ℃ 左右。同理由图 5(g) 可得到纯 PLA 的熔融温度约为 115 ℃,相比 DSC 所测数据略高,这是因为实际的高分子熔融行为是非平衡态,而 DSC 测试时是真正热力学平衡熔融行为,故 DSC 所测的熔融温度低于实际熔融时观察到的熔融温度^[16]。由

PHBV/PLA共混物(2[#]~6[#])升温过程中的偏光图可观察到,PHBV/PLA共混物在110℃左右开始变暗,120℃时达到稳定,在之后的约50℃内基本没有变化,而在170℃左右时PHBV/PLA共混物(2[#]~6[#])的亮斑再次变暗,这是因为PLA熔融温度较低,升温到110℃时PLA结晶区开始熔融,亮斑逐渐变暗,当继续升温到170℃时PHBV结晶区开始熔融,共混物亮斑逐渐全部消失。其中,在温度低于

170℃时2[#]和3[#]试样变化不明显,4[#]~6[#]试样变化比较明显,这与共混物中PHBV的比例有关,PHBV比例越高,亮斑变化越不明显。

图6为PHBV、PHBV/PLA共混物和PLA的降温结晶偏光图。

由图6(a)可知,PHBV在133℃左右出现大量亮斑,在125℃时观察到尺寸较小的球晶,继续降温到120℃后基本稳定,未看到亮斑有明显变化。由

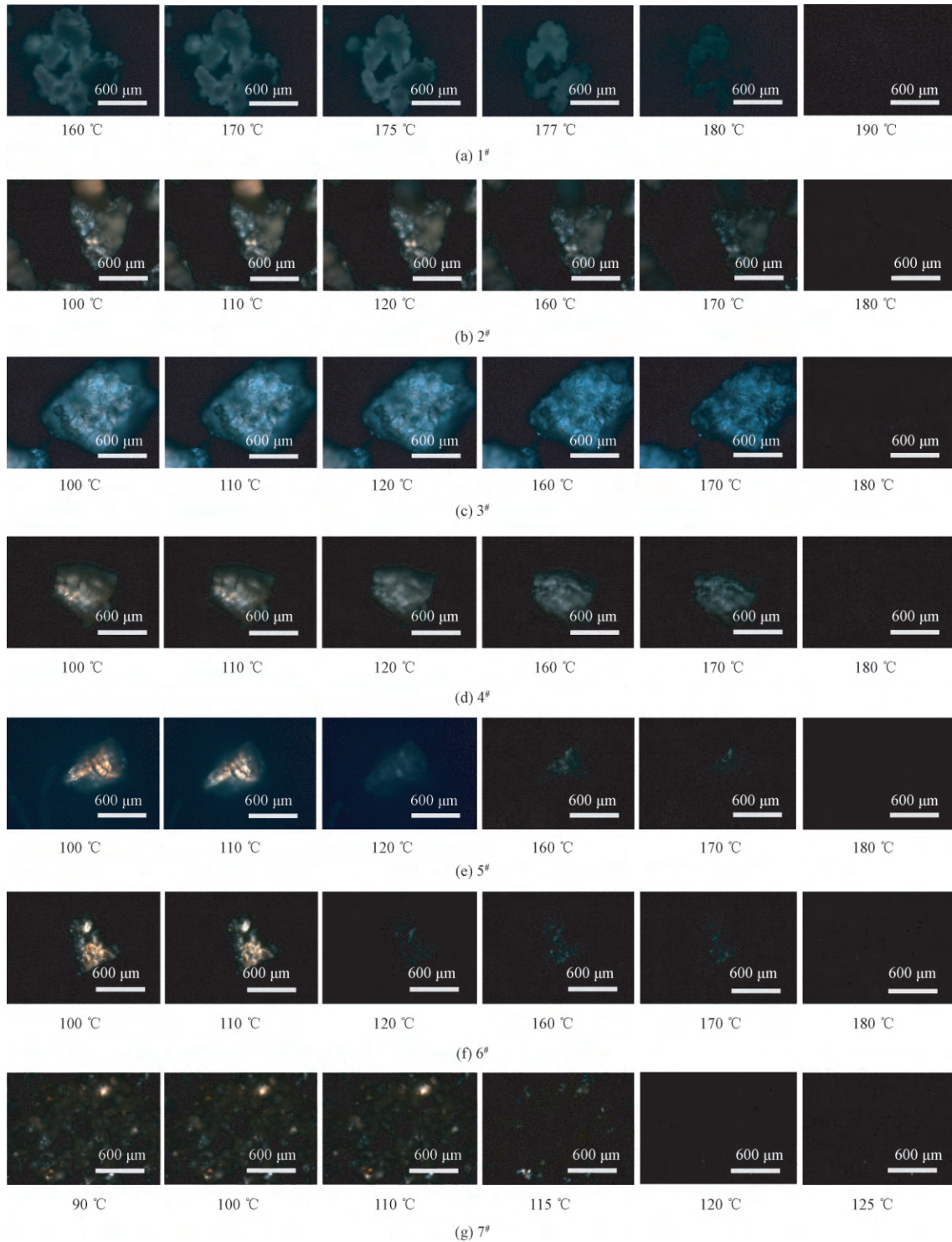


图 5 PHBV/PLA 共混物升温过程偏光图

Fig. 5 POM pictures of PHBV/PLA blends during heating process

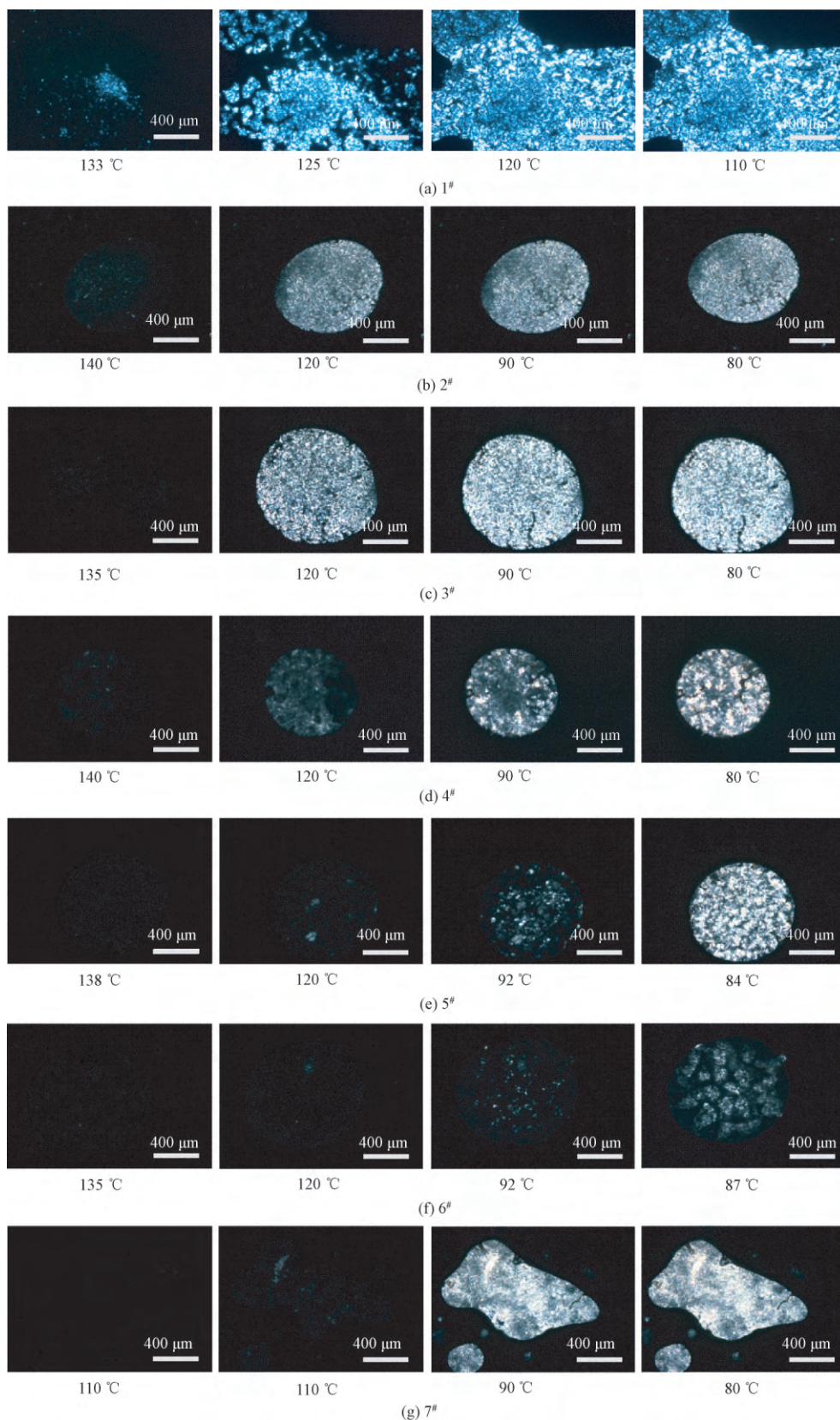


图 6 PHBV/PLA 共混物降温过程偏光图

Fig. 6 POM pictures of PHBV/PLA blends during cooling process

图 6(g) 可知, PLA 在 100 °C 左右开始出现亮斑, 说明结晶已经开始, 并且降温到 90 °C 以后亮斑基本不再变化, 说明 PLA 的结晶基本完成。由图 6(b) ~ (f) 可知, PHBV/PLA 共混物在 135 ~ 140 °C 开始出现亮

斑, 且在 120 °C 和 90 °C 附近出现 2 次明显的亮斑变化。与纯 PHBV(1#) 和纯 PLA(7#) 试样对比发现, 共混物在 120 °C 左右时的结晶主要为 PHBV, 而在 90 °C 左右时的结晶主要为 PLA。PHBV/PLA 共混物

分阶段结晶同样说明了 PHBV/PLA 相容性较差的特点。2[#]和 3[#]共混物在 120 °C 左右时结晶形态基本定型,并在之后约 30 °C 内无明显变化,当温度下降至 90 °C 左右时 3[#]出现新的亮斑,且变化速度极快,而 2[#]没有明显的变化,这是因为 2[#]共混物中 PLA 含量较少。4[#]~6[#]试样分别在 120 °C 和 90 °C 左右时呈现明显的亮斑变化,并且在同一温度时,PHBV 比例越大,共混物亮斑越亮,混合物结晶性越好。

进一步分析可发现,图 6(b)和(c)中共混物结晶分散不均匀,这是因为 PHBV/PLA 共混体系呈“海-岛”相,PHBV 为海相,PLA 为岛相;图 6(d)~(f)所示的 PHBV/PLA 共混体系中 PHBV 和 PLA 分别连续成相,随着 PLA 比例越高,共混体系结晶分别成相的程度越高,当 PLA 比例达到 50% 时,共混体系的 PHBV 与 PLA 相分布很不均匀,这说明 PHBV 和 PLA 的相容性较差,二者未分散均匀;图 6(b)~(f)表明,在 120 °C 时,随着 PHBV 比例的减小共混物的结晶度减小,这可能是因为 PLA 占据的空间增大,且 PLA 熔融温度低于 120 °C,在 120 °C 时 PLA 还未结晶,起到了稀释 PHBV 的作用,从而抑制了 PHBV 结晶;由图 6(b)~(f)还可知,当温度达到 80 °C 左右时,该温度低于 PLA 熔融温度,原本占据 PHBV 分散晶体位置的 PLA 开始结晶,增大了 PHBV/PLA 共混物的结晶度^[2]。

3 结 论

1) PHBV/PLA 共混物呈现分离的熔融温度和玻璃化转变温度,共混物热分解过程中 PHBV 先分解,PLA 后分解。共混物的 XRD 曲线中没有出现新的衍射峰,PHBV 的熔融温度、玻璃化转变温度、结晶度、X 射线衍射峰强度和热分解温度均随共混物质量比的变化而变化,说明 2 种聚合物并非完全不相容,只是相容性较差。

2) PLA 热分解过程中的酯交换反应抑制了 PHBV 分子链中活化中心的生成,提高了 PHBV 的热稳定性能,拓宽了 PHBV 的熔融加工窗口。

3) 从 PHBV/PLA 共混物的升温偏光图观察到共混物结晶区亮斑变化过程分 2 个阶段,分别对应 PLA 结晶区的熔融和 PHBV 结晶区的熔融,与 DSC、TG 和 DTA 测试得到的结果一致;观察 PHBV/PLA 共混物的降温偏光图可知,共混物的降温结晶分为 2 个阶段:第 1 阶段主要为 PHBV 的结晶;第 2 阶段主要为 PLA 的结晶。当 PHBV 质量分数低于 80% 时,PHBV/PLA 共混体系逐渐从“海-岛”相变成 2 种聚合物分别连续成相。

FZXB

参考文献:

- [1] 杭晓明. 聚羟基脂肪酸酯(PHA)合酶基因的克隆、表达及功能性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2002: 1-2.
HANG Xiaoming. Cloning, expression and functional study of polyhydroxyalkanoate synthase genes [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2002: 1-2.
- [2] ZEMBOUAI I, KACI M, BRUZAUD S, et al. A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/poly lactide blends prepared by melt mixing [J]. *Polymer Testing*, 2013, 32(5): 842-851.
- [3] 朱斐超, 于斌, 韩建, 等. 熔喷非织造用 PHBV/PLA 共混体系的结构与相容性 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(8): 81-84, 90.
ZHU Feichao, YU Bin, HAN Jian, et al. Structure and miscibility of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(lactic acid) blends for melt-blown nonwovens [J]. *Polymer Science and Engineering*, 2014, 30(8): 81-84, 90.
- [4] NANDA M R, MISRA M, MOHANTY A K. The effects of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2011, 296(8): 719-728.
- [5] 欧阳春发, 贾润萍, 王霞, 等. PHBV/PBAT 共混物形态与性能研究 [J]. *中国塑料*, 2008, 22(6): 44-48.
OUYANG Chunfa, JIA Runding, WANG Xia, et al. Morphology and properties of PHBV/PBAT blends [J]. *China Plastics*, 2008, 22(6): 44-48.
- [6] ZEMBOUAI I, BRUZAUD S, KACI M, et al. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide blends: thermal stability, flammability and thermo-mechanical behavior [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2014, 22(1): 131-139.
- [7] MODI S, KOELLING K, VODOVOTZ Y. Assessing the mechanical, phase inversion and rheological properties of poly-[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] (PHBV) blended with poly-(L-lactic acid) (PLA) [J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(11): 3681-3690.
- [8] LI L Z, HUANG W, WANG B J, et al. Properties and structure of poly(lactide)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PLA/PHBV) blend fibers [J]. *Polymer*, 2015, 68: 183-194.
- [9] KAMIYA N, SAKURAI M, INOUE Y, et al. Studies of cocrystallization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by solid-state high-resolution ¹³C NMR spectroscopy and differential scanning calorimetry [J]. *Macromolecules*, 1991, 24: 2178-2182.
- [10] SCANDOLA M, CECCORULLI G, PIZZOLI M, et al. Study of the crystal phase and crystallization rate of

- bacterial poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) [J]. *Macromolecules* ,1992 ,25: 1405 - 1410.
- [11] 朱斐超. 熔喷非织造用 PHBV/PLA 共混材料相容性与可纺性研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2014: 20.
- ZHU Feichao. Study on the miscibility and spinnability of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly-(lactic acid) (PHBV/PLA) blends for melt-blown [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University , 2014: 20.
- [12] 王晨露, 孙西超, 李旭明. 聚(3-羟基丁酸-co-3-羟基戊酸共聚酯) /聚丙烯接枝马来酸酐的制备及其性能 [J]. *绍兴文理学院学报(自然科学)* ,2016(3) : 47 - 53.
- WANG Chenlu , SUN Xichao , LI Xuming. On preparation of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and polypropylene grafting maleicanhydride and its properties [J]. *Journal of Shaoxing University(Nature Science Edition)* ,2016(3) : 47 - 53.
- [13] WANG X J , CHEN Z F , CHEN X Y , et al. Miscibility , crystallization kinetics , and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) /poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) (P3/4HB) blends [J]. *Journal of Applied Polymer Science* ,2010 ,117(2) : 838 - 848.
- [14] XIANG H X , WANG S C , WANG R L , et al. Synthesis and characterization of an environmentally friendly PHBV/PEG copolymer network as a phase change material [J]. *Science China Chemistry* ,2013 ,56(6) : 716 - 723.
- [15] 余洁. 可生物降解 PLA/PBAT/PHBV 共混材料的制备与可纺性研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016: 36.
- YU Jie. Study on the spinnability and preparation of biodegradable PLA/PBAT/PHBV blends [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University ,2016: 36.
- [16] 潘志娟. 纤维材料近代测试技术 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2005: 157.
- PAN Zhijuan. Modern Testing Technology of Fiber Materials [M]. Beijing: China Textile & Apparel Press ,2005: 157.