BEPE对PHBV降解性能的影响

帖 锐[1],李昭灿[1],周舒毅[1],孙昊礽[1],姜子麒[1],靳玉娟[1,2]*

(1.北京工商大学轻工科学与工程学院,北京 100048;2.北京工商大学
塑料卫生与安全质量评价技术北京市重点实验室,北京 100048)

摘 要:生物基工程聚酯弹性体(BEPE)已被证实可有效改善聚3-羟基丁酸酯-*co*-3-羟基戊酸酯(PHBV)的韧性。研究系统考察PHBV/BEPE共混物的降解性能,以期为该材料在实际环境中的应用提供参考。在180 d时,PHBV/BEPE在土壤中的失重率比PHBV高34.6%。主要是因为BEPE具有较低的结晶度和较快的降解速率,在土壤中能够快速分解,使PHBV/BEPE表面粗糙化明显,孔洞增多,从而提高降解速率。通过扫描电子显微镜和热重分析等方法发现,BEPE的加入能够改善PHBV的结晶结构,使材料在微生物降解作用下表现出更高的土壤失重率和更显著的表面变化。

关键词:聚3-羟基丁酸酯-*co*-3-羟基戊酸酯;生物基工程聚酯弹性体;生物降解

中图分类号:TQ323.4 **文献标志码**:A **文章编号**:1005-3360(2026)09-0119-07

DOI:10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.09.022

Effect of BEPE on Degradation Performance of PHBV

TIE Rui[1], LI Zhaocan[1], ZHOU Shuyi[1], SUN Haoreng[1], JIANG Ziqi[1], JIN Yujuan[1,2]*

(1. School of Light Industry Science and Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;
2. Beijing Key Laboratory of Quality Evaluation Technology for Hygiene and Safety of Plastics,
Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: The biobased engineering polyester elastomer (BEPE) has been proven to effectively improve the toughness of poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate) (PHBV). In the study, the degradation performance of PHBV/BEPE blends was systematically investigated to provide a reference for the practical application of this material in real environments. At 180 d, the weight loss rate in soil of PHBV/BEPE was 34.6% higher than that of PHBV. This was mainly attributed to the lower crystallinity and faster degradation rate of BEPE, which enabled it to decompose rapidly in soil, resulting in significant surface roughening and an increase in pores on the PHBV/BEPE, thereby accelerating their degradation rate. Through scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis, it was found that the addition of BEPE improved the crystalline structure of PHBV, leading to faster soil weight loss and more pronounced surface changes under microbial degradation.

Keywords: PHBV; BEPE; Biodegradability

传统塑料难以降解,在环境中大量累积,可引发日益严峻的“白色污染”问题,对生态平衡造成极大破坏[1-4]。面对这一严峻形势,世界各国积极颁布法律法规,限制一次性塑料制品的使用。随着“禁塑令”的颁布,可降解材料逐渐成为研究热点[5]。由微生物发酵产生[6]的聚3-羟基丁酸酯-*co*-3-羟基戊酸酯(PHBV)具有良好的生物相容性[7-8]和完全可生物降解性[9-10],被广泛应用于交通、一次性用品、生物医学[11-12]及食品包装等领域[13-14]。然而,PHBV的结晶度(X_c)高、力学性能差且生产成本相对较高[7],导致其制品脆性大,难以加工[15],在特定领域中往往难以直接满足应用需求,限制其在高性能工程领域的应用[16]。针对PHBV的上述缺点,通常从化学改性、生物改性以及共混改

收稿日期Submitted date 2025-08-10;修回日期Revised date 2025-09-15;录用日期Accepted date 2025-10-20

基金项目:北京低碳清洁能源研究院科技创新项目(S930024007)

*联系人,Jinyujuan@th.btbu.edu.cn

引用本文:帖锐,李昭灿,周舒毅,等.BEPE对PHBV降解性能的影响[J].塑料科技,2026,54(9):119-125.

Citation:TIE R, LI Z C, ZHOU S Y, et al. Effect of bepe on degradation performance of PHBV[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54 (9): 119-125.

性[17-18]3个方面开展改性研究。

常用的化学改性方法是利用过氧化二异丙苯(DCP)[19]对PHBV进行改性。DCP不仅可诱导PHBV接枝[20],还可促进PHBV分子链之间的交联作用[21-22],从而改善其断裂伸长率[23]。对比化学改性,物理改性是一种经济且高效的方式[24]。国内外研究人员均进行大量的PHBV物理共混改性研究[17,25-28]。例如,ZHAO等[29]将PHBV与聚己二酸丁二酸丁二醇酯-对苯二甲酸共聚酯(PBAT)共混,发现PHBV与PBAT之间存在范德华相互作用,PBAT的加入显著改善PHBV的韧性(断裂伸长率超1 000%)。黄嘉伟等[9]研究表明,将PHBV与生物基工程聚酯弹性体(BEPE)进行熔融共混可显著改善PHBV韧性。BEPE由不同种二元酸和二元醇聚合而成,是一种无定形的共聚酯,拥有较好的韧性、弹性、力学强度、气密性和环境稳定性,目前已成为PHBV理想的改性剂[9,30-31]。将BEPE与PHBV共混,BEPE不仅可以降低PHBV的X_c,还能够与PHBV形成氢键作用,使应力能够有效耗散和吸收,从而显著改善其韧性。当BEPE质量分数为30%时,共混物的断裂伸长率较纯PHBV提升589.2%,冲击强度提高149.4%。

尽管PHBV/BEPE共混物的韧性得到显著改善,但其降解行为尚未有系统性研究报道。本研究对PHBV及PHBV/BEPE共混物进行土壤降解分析,系统考察其在不同降解时间下的失重率、热性能、热稳定性及微观形貌的变化,深入探究材料在土壤中的降解过程与机理,旨在为进一步拓展PHBV及其共混物在降解领域的实际应用范围提供研究基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

PHBV,Y1000P,宁波天安生物有限公司;BEPE,北京化工大学。

1.2 仪器与设备

转矩流变仪,SHR-10A,张家港市宏基机械有限公司;热压机,R32122016,武汉启恩科技发展有限责任公司;真空干燥箱,DZG-6050,上海森信实验仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM),Quanta FEG,美国FEI公司;热重分析仪(TG),Q50,美国TA仪器公司;差示扫描量热仪(DSC),Q20,美国TA仪器公司。

1.3 样品制备

分别称取150 g的PHBV/BEPE (PHBV、BEPE质量比为8∶2[9],BEPE的制备方法详见文献[31])样品和150 g的PHBV样品,置于80 ℃真空烘箱中干燥6 h。将干燥后的原料放入转矩流变仪中进行熔融共混,设定温度为180 ℃,转速为60 r/min,混合时间为8 min。共混完成后,采用热压机将材料压制成尺寸为50.0 mm×50.0 mm×0.1 mm的薄膜。热压机上下板的温度均设为180 ℃,施加压力为8 MPa,热压时间为6 min。热压结束后在180 ℃时取出样品,室温下用重物冷压3 min,以防止样品变形。待冷却后,将样品放入80 ℃的真空烘箱中干燥6 h。随后,装入不可降解的网袋中,埋置于土壤表面以下10 cm处,网袋间距保持1.5 cm。

1.4 性能测试与表征

DSC测试:取5~10 mg的样品,在氮气氛围下,以10 ℃/min的速率从0 ℃加热至200 ℃,保持3 min,以消除热历史。随后以10 ℃/min的速率降温至-70 ℃。X_c的计算公式[32]为:

$$X_c=\frac{\Delta H_m}{\Delta H_0}\times\frac{1}{w}\times 100\% \tag{1}$$

式(1)中:ΔH_m为熔化晶体时所需的熔融焓,J/g;ΔH_0为PHBV完全结晶或熔融时的熔融焓,取146.0 J/g;w为共混物中PHBV的质量分数,取80%。

TG测试:称取PHBV和PHBV/BEPE共混物5~10 mg,置于坩埚中,在氮气气氛下,以20 ℃/min流量从室温升至650 ℃,氮气速率为70 mL/min,记录样品的TG曲线。

SEM测试:将样品置于10 kV的工作电压下,进行喷金处理,观察降解样品表面形貌,加速电压为1 kV,放大倍数为3 000倍。

在土壤中的失重率测试:在180 d内,每隔60 d从土壤中取出样品。取出样品后,用温水清洗干净,并用干纸巾擦拭表面水分。将样品置于35 ℃的真空干燥箱中干燥72 h。干燥完成后,重新对样品进行称重。每个样品的失重率(w_{loss})计算公式为:

$$w_{loss}=\frac{(m_0-m_x)}{m_0}\times 100\% \tag{2}$$

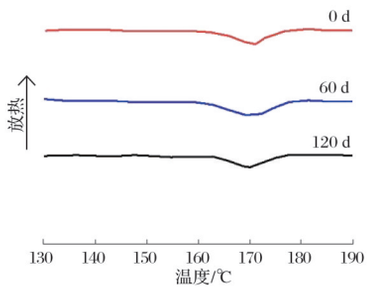
式(2)中:m_0为样品的初始质量,g;m_x为降解一定时间后样品的质量,g。

2 结果与讨论

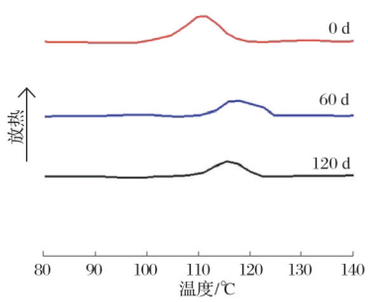
2.1 PHBV/BEPE共混物的热性能

图1和图2分别为PHBV和PHBV/BEPE共混物降解前后的DSC曲线。表1为PHBV和PHBV/BEPE共混物的热性能数据。从图1、图2和表1可以看出,降解60 d后,PHBV和PHBV/BEPE共混物的结晶温度(t_c)均有所下降,而PHBV的X_c较土壤降解前增大,PHBV/BEPE共混物的X_c较降解前减少。产生这种现象的原因可能是降解对结晶产生了不同的影响。一方面,降解增加了可以建立强相互作用的—OH和—COOH端基的浓度,从而降低链的迁移率,进而阻碍聚合物的结晶。另一方面,降解会降低平均分子量,从而增加链的迁移率,进而有利于结晶[33-34]。PHBV的X_c增加说明降解过程中PHBV分子量逐渐降低,分子链迁移率增高,结晶变得更加容易。而PHBV/BEPE共混物的X_c较降解前减少,是因为BEPE降解产生大量可以发生相互作用的—OH和—COOH基团,使第一个效应占主要优势,从而导致其X_c降低。到120 d时,PHBV的t_c和X_c均出现下降。这表明随着时间的延长,PHBV及PHBV/BEPE共混物中均产生大量可以发生相互作用的

—OH和—COOH基团，从而导致X_c下降，材料经历进一步的降解。这一结果还说明PHBV/BEPE共混物在60 d时的降解程度远高于PHBV，因此PHBV/BEPE共混物X_c的增长应出现在60 d之前。PHBV/BEPE共混物的熔点(t_m)变化趋势与土壤降解效应一致。随着降解时间的延长，由于分子量减小，共混物的t_m略有下降，验证了材料组分在土壤中的降解损失[35]。



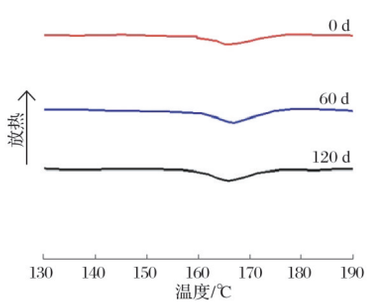
(a) 熔融曲线



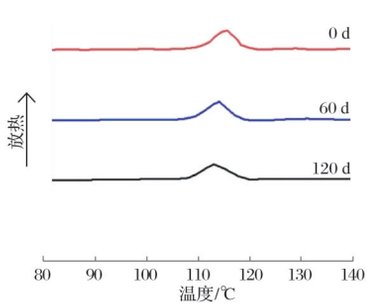
(b) 结晶曲线

图1 PHBV降解前后的DSC曲线

Fig.1 DSC curves of PHBV before and after degradation



(a) 熔融曲线



(b) 结晶曲线

图2 PHBV/BEPE共混物降解前后的DSC曲线

Fig.2 DSC curves of PHBV/BEPE blends before and after degradation

表1 PHBV和PHBV/BEPE共混物的热性能数据

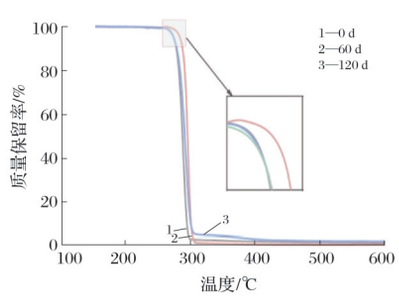
Tab.1 Thermal performance data of PHBV and PHBV/BEPE blends

试样	降解时间/d	t_c/℃	ΔH_c/(J·g^{-1})	t_m/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	X_c/%
PHBV	0	122.2	91.0	171.6	102.3	70.1
	60	119.1	95.3	169.3	105.9	72.5
	120	116.2	73.3	170.3	80.1	54.9
PHBV/BEPE	0	116.8	71.3	169.3	83.7	71.7
	60	113.4	68.2	166.7	72.8	62.4
	120	113.0	65.2	166.3	68.5	58.6

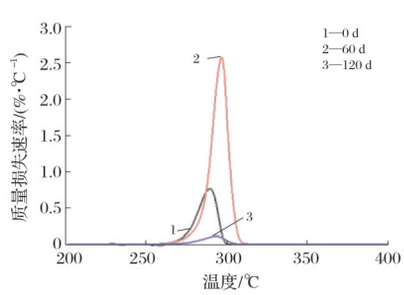
注：ΔH_c表示结晶焓。

2.2 PHBV/BEPE共混物的热稳定性

图3和图4分别为PHBV和PHBV/BEPE共混物的TG和DTG曲线。从图3和图4可以看出，PHBV只有一个降解峰，而PHBV/BEPE共混物有两个降解峰，这主要是PHBV和BEPE的降解温度不同所导致。两个降解峰分别对应于PHBV相和BEPE相。PHBV和PHBV/BEPE共混物在降解第60 d时出现了最高分解速率温度(T_{max})，PHBV和PHBV/BEPE共混物的降解主要分为两个阶段：(1)第一阶段。分子链被破坏，逐渐分解为低分子量分子链单体和碎片；(2)第二阶段。在O_2作用下，小分子物质进一步被分解为CO_2和H_2O。有研究表明，聚合物材料的降解会降低其稳定性，这是因为降解过程中分子链断裂形成了许多低分子量分子链单体和碎片[36-37]。然而在降解过程中，PHBV及PHBV/BEPE共混物中均产生大量可以发生相互作用的—OH和—COOH极性基团，极性基团能够使小分子之间建立更强的相互作用并提高热稳定性[33]。



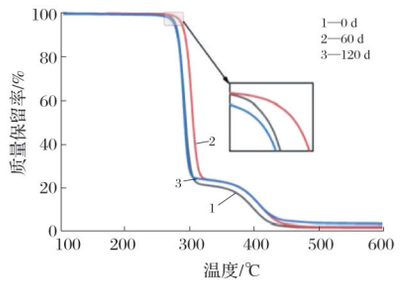
(a) TG曲线



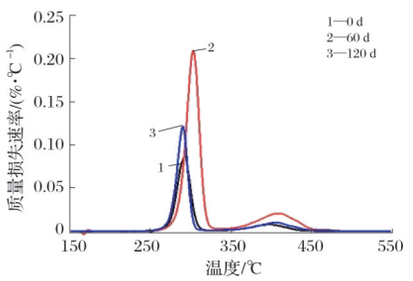
(b) DTG曲线

图3 PHBV的TG和DTG曲线

Fig.3 TG and DTG curves of PHBV



(a) TG曲线



(b) DTG曲线

图4 PHBV/BEPE共混物的TG和DTG曲线

Fig.4 TG and DTG curves of PHBV/BEPE blends

在60 d时，PHBV和PHBV/BEPE共混物开始降解，导致分子链断裂，产生大量的低分子量分子链单体和碎片，从而使极性基团的比例增加。PHBV/BEPE共混物的热分解温度相较于PHBV的热分解温度升高较多，说明PHBV/BEPE共混物中产生更多可以发生相互作用的—OH和—COOH极性基团，从而使材料的热稳定性提高。然而，随着降解时间的进一步延长，PHBV和PHBV/BEPE共混物进一步分解，大量小分子物质被降解为CO_2和H_2O，极性基团消失，同时材料的分子量会随着降解时间的延长而逐渐减小，导致其热稳定性逐渐减弱[30]。因此在60 d之后，材料的热稳定性逐渐下降。

此外，为了进一步探究土壤降解对PHBV/BEPE的热降解过程的影响，本研究采用Freeman-Carroll微分法和Horowitz-Metzger积分法探究热降解反应动力学，其中最重要的是研究反应活化能(E)的变化情况。

Freeman-Carroll公式为[38]：

$$\ln\left[\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T_\alpha(1-\alpha)}\right]=\ln\frac{A}{\beta}-\frac{E}{RT_\alpha} \tag{3}$$

式(3)中：α为样品热分解转换率，%；T_α为样品热分解率为α时的温度，K；R为气体常数，取8.314 kJ/(mol·K)；β为升温速率，K/min；A为指前因子；E为反应活化能，kJ/mol。

Horowitz-Metzger公式为[39]：

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)\right]=\frac{E\Theta}{RT_{\max}^2} \tag{4}$$

式(4)中：Θ为反应进度，即$\Theta=T_\alpha-T_{\max}$。

通过Freeman-Carroll公式，可以得出反应活化能。具体方法是将$\ln[\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T(1-\alpha)]$作为纵坐标，$1/T$作为横坐标，利用拟合的斜率计算反应活化能。同时，采用Horowitz-Metzger公式，将$\ln[-\ln(1-\alpha)]$作为纵坐标，反应进度Θ作为横坐标，同样通过拟合线的斜率得到反应活化能。表2为PHBV和PHBV/BEPE共混物的TG数据，图5和图6分别为PHBV及PHBV/BEPE共混物的Freeman-Carroll和Horowitz-Metzger拟合曲线。其中，E_1为使用Freeman-Carroll方法得到的反应活化能；E_2为使用Horowitz-Metzger方法得到的反应活化能。从表2可以看出，PHBV初始阶段的E_1为485.0 kJ/mol，E_2为451.5 kJ/mol；而PHBV/BEPE共混物在初始时的E_1为417.6 kJ/mol，E_2为388.8 kJ/mol。

随着时间的推移，PHBV的E逐渐降低，降幅较为平缓，表明其降解过程较为缓慢。相较之下，加入BEPE后，PHBV/BEPE共混物的E表现出先降低后升高的趋势。产生这种现象的主要原因是BEPE在初始60 d内降解较为迅速；在120 d时，BEPE已完全降解，而PHBV仍有大量残留，从而导致E升高。尽管如此，PHBV/BEPE共混物的E仍整体低于PHBV，表明BEPE有利于加速PHBV的降解过程。

表2 PHBV和PHBV/BEPE共混物的热重数据

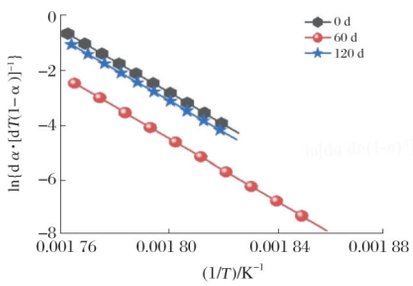
Tab.2 Thermogravimetric data of PHBV and PHBV/BEPE blend

试样	降解时间/d	$t_{10\%}$/℃	$t_{50\%}$/℃	T_{max}/K	E_1/(kJ·mol^{-1})	E_2/(kJ·mol^{-1})
PHBV	0	277.0	286.6	562.4	485.0	451.5
	60	286.7	294.5	569.7	484.3	441.4
	120	277.8	290.2	565.9	479.8	373.3
PHBV/BEPE	0	280.7	292.9	566.1	417.6	388.8
	60	291.5	302.8	576.4	307.5	318.9
	120	279.7	291.0	566.8	404.6	348.6

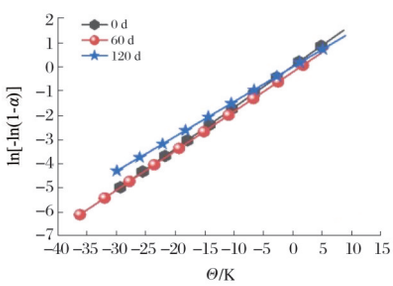
2.3 PHBV/BEPE共混物的表观形态

图7和图8分别为PHBV和PHBV/BEPE共混物在降解过程中的外观变化。从图7和图8可以看出，降解60 d后，PHBV的表面变得粗糙并出现褶皱，样品开始降解。而PHBV/BEPE共混物已不再保持完整的主体，变成了一堆中等大小的碎片，降解效果显著。降解120 d后，两者表

面均出现孔洞，表面变得更加粗糙。降解180 d后，PHBV已无法保持完整的主体，变成了更多孔洞的小块碎片；而PHBV/BEPE共混物已经降解成更微小的碎片。PHBV/BEPE共混物的降解速率较快，可能与PHBV/BEPE材料的X_c有关[40]。其中，BEPE的加入降低PHBV的X_c，增加了无定形区域，从而加速了降解过程。此外，BEPE本身的降解速率较快，也有助于促进PHBV的降解。



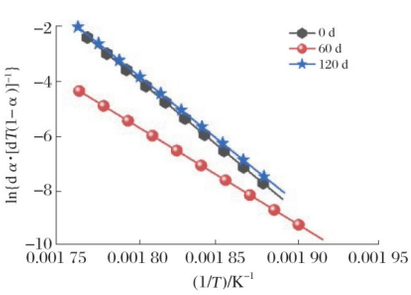
(a) Freeman–Carroll拟合曲线



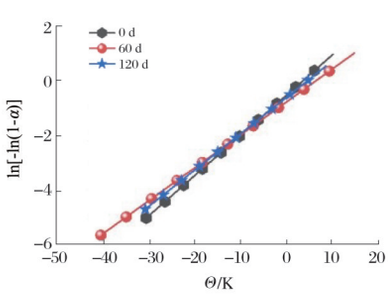
(b) Horowitz–Metzger拟合曲线

图5 PHBV的Freeman-Carroll和Horowitz-Metzger拟合曲线

Fig.5 Freeman-Carroll and Horowitz-Metzger fitting curves of PHBV



(a) Freeman–Carroll拟合曲线



(b) Horowitz–Metzger拟合曲线

图6 PHBV/BEPE共混物的Freeman-Carroll和Horowitz-Metzger拟合曲线

Fig.6 Freeman-Carroll and Horowitz-Metzger fitting curves of PHBV/BEPE blends

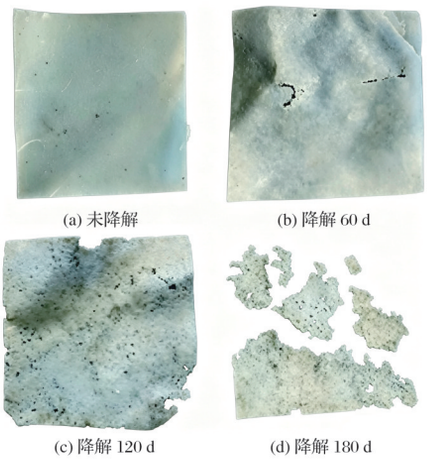


图7 PHBV在降解过程中的外观变化

Fig.7 Appearance change of PHBV during degradation process

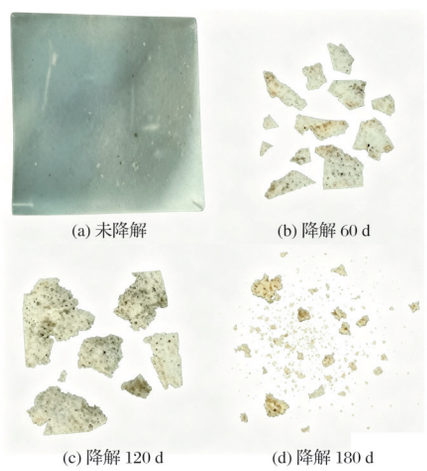
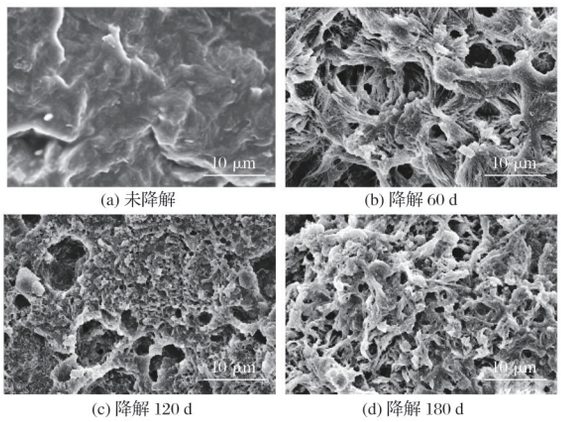


图8 PHBV/BEPE共混物在降解过程中的外观变化

Fig.8 Appearance change of PHBV/BEPE blends during degradation process

2.4 PHBV/BEPE共混物的微观形貌

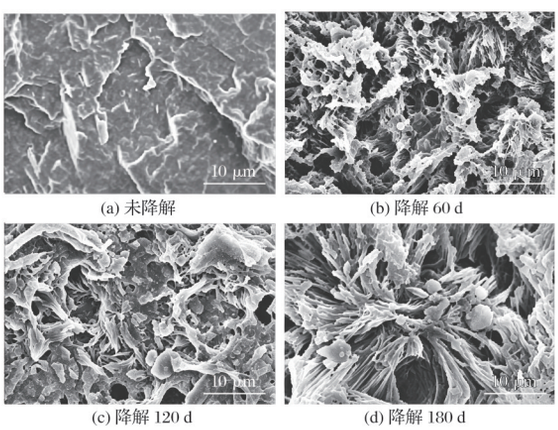
图9和图10分别为PHBV和PHBV/BEPE共混物降解过程的SEM照片。从图9和图10可以看出，初始时，PHBV和PHBV/BEPE共混物的表面均无明显损伤。然而，经过60 d的降解后，PHBV和PHBV/BEPE共混物的表面变得粗糙并出现小孔，同时可见微生物侵蚀的痕迹。该现象可归因于高分子材料的生物降解通常从无定形区域开始，随着无定形区域的降解，结晶区域逐步被降解。无定形区域的分解与剥落导致材料表面粗糙并形成孔洞。与之相比，PHBV表面形成的孔洞较小，主要是由于其较高的X_c和稳定的分子结构，使其不易受到微生物的“侵蚀”。而在PHBV/BEPE共混物中，BEPE的无定形部分破坏了PHBV的结晶区域，导致结晶区域的比例减少，从而加速高分子链段的运动，增加无定形区域的数量，并促进较大孔洞的形成。随着降解时间的延长，材料的表面变得愈加粗糙。此外，在相同降解时间下，PHBV的表面比PHBV/BEPE共混物的表面更加粗糙，这一变化趋势与失重率的变化相一致[35]。



(a) 未降解 (b) 降解 60 d
(c) 降解 120 d (d) 降解 180 d

图 9 PHBV 降解过程的 SEM 照片

Fig.9 SEM images of degradation process of PHBV



(a) 未降解 (b) 降解 60 d
(c) 降解 120 d (d) 降解 180 d

图 10 PHBV/BEPE 共混物降解过程的 SEM 照片

Fig.10 SEM images of degradation process of PHBV/BEPE blends

2.5 PHBV/BEPE 共混物在土壤失中的失重率

图 11 为 PHBV 和 PHBV/BEPE 共混物在土壤中的失重率。

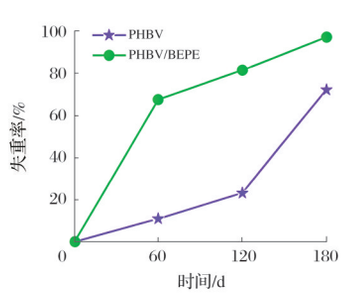


图 11 PHBV 和 PHBV/BEPE 共混物在土壤中的失重率

Fig.11 Weight loss rate in soil of PHBV and PHBV/BEPE blends

从图 11 可以看出，PHBV 在经历 120 d 的降解后进入快速降解阶段，此时土壤中的微生物经过初期适应期，进入快速降解期，最终失重率可达 80%。初期适应期是微生物为适应新环境而做出的调整，在这一阶段，微生物数量逐渐增加，开始分泌更多的降解酶。随着适应的完成，微生物迅速繁殖，菌体数量呈指数级增长，同时菌体利用 PHBV 作为碳源，分泌降解酶，导致样品快速失重[41]。随着菌体的持续生长和繁殖，像羟基丁酸这样的降解产物大量积累，改变环境的 pH 值，从而影响菌体的生长并进入缓慢降解阶段。理论上，PHBV/BEPE 的降解趋势应与 PHBV 相似，但实验结果表明情况并非如此。在 180 d 时，PHBV/BEPE 在土壤中的失重率比 PHBV 高 34.6%。这一现象主要源于 PHBV 与 BEPE 之间较差的相容性，导致样品在降解过程中出现较为明显的碎片剥落。此外，由于无定形 BEPE 的降解速率较 PHBV 快，因此综合考虑各项因素，PHBV/BEPE 的降解速率领先于 PHBV。

3 结论

PHBV/BEPE 共混物在土壤中的生物降解性能优于 PHBV。这一现象归因于 BEPE 的降解速率高于 PHBV，能够为微生物提供更多的附着点，从而使材料在土壤中表现出更高的失重率和更显著的表面变化。PHBV 和 PHBV/BEPE 共混物的热稳定性随着降解时间的延长呈先升高后逐渐降低的趋势。产生这种现象的原因是在降解过程中分子链断裂形成了许多低分子量分子链单体和碎片，这些低分子链单体和碎片末端含有可以形成强相互作用的—OH 和—COOH 端基，从而提高了热稳定性。随着时间的延长，小分子单体进一步被降解，极性基团逐渐消失，从而热稳定性下降。PHBV/BEPE 共混物在土壤环境中的降解性能较好，具有较大的应用潜力。

参考文献

[1] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. Science Advances, 2017, 3(7): e1700782.

[2] DAUVERGNE P. Why is the global governance of plastic failing the oceans[J]. Global Environmental Change, 2018, 51: 22-31.

[3] JAMBECK J R, GEYER R, WILCOX C, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean[J]. Science, 2015, 347(6223): 768-771.

[4] 潘晶, 谭珍, 李梓琪, 等. 微塑料污染对土壤性质的影响[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2024, 42(1): 35-42.

[5] 吴杰, 王仕杰, 刘之烨. 可降解材料聚羟基脂肪酸酯的研究进展[J]. 塑料科技, 2025, 53(8): 207-211.

[6] WU C S. Comparative assessment of the interface between poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate) and fish scales in composites: Preparation, characterization, and applications[J]. Materials Science and Engineering: C, 2019, 104: 109878.

[7] 魏风军, 杨雪. 植物纤维增强 PHBV 和 PBAT 可降解复合材料研究进展[J]. 包装工程, 2025, 46(1): 28-39.

[8] 王玉明, 杨旸, 尹淑燕, 等. 基于 PHBV 固态碳源的反硝化性能和生物群落结构[J]. 南京理工大学学报(自然科学版), 2025, 49(1): 86-91.

[9] 黄嘉伟, 韩小龙, 吴悠, 等. EVA 弹性体对 PHBV 的增韧改性研究[J]. 中国塑料, 2022, 36(9): 16-23.

[10] 曹海涛. 高倍率 PBAT 基发泡材料制备及其性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2024.

[11] 周同. 聚羟基脂肪酸酯在生物医学领域的应用进展[J]. 纺织科学研究, 2025(3): 27-33.

[12] 魏风军, 杨雪, 贾秋丽. 聚羟基脂肪酸酯功能化改性研究进展[J]. 包装学报, 2025, 17(2): 1-9.

[13] JOSHI S, PATEL S. Review on mechanical and thermal properties of pineapple leaf fiber (PALF) reinforced composite[J]. Journal of Natural

Fibers, 2022, 19(15): 10157-10178.
[14] 侯冠一, 翁云宣, 刁晓倩, 等. 生物降解塑料产业现状与未来发展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(1): 52-67.
[15] 金玉杰, 王康, 李祎. 农作物秸秆改性可降解聚合物复合材料研究进展[J]. 塑料包装, 2025, 35(4): 29-33.
[16] ZHAO X Y, CORNISH K, VODOVOTZ Y. Synergistic mechanisms underlie the peroxide and coagent improvement of natural-rubber-toughened poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate) mechanical performance[J]. Polymers, 2019, 11(3): 565.
[17] 吕东轩. 固态拉伸PHBV/PPC共混物的制备及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2024.
[18] 欧阳春发, 贾润萍, 王霞, 等. PHBV/PBAT混物形态与性能研究[J]. 中国塑料, 2008, 22(6): 44-48.
[19] ZHENG T, CLEMONS C M, PILLA S. Comparative study of direct compounding, coupling agent-aided and initiator-aided reactive extrusion to prepare cellulose nanocrystal/PHBV (CNC/PHBV) nanocomposite[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8 (2): 814-822.
[20] RUSLI R, SHANMUGANATHAN K, ROWAN S J, et al. Stress-transfer in anisotropic and environmentally adaptive cellulose whisker nanocomposites[J]. Biomacromolecules, 2010, 11(3): 762-768.
[21] ZHENG T, ZHANG Z, SHUKLA S, et al. PHBV-graft-GMA via reactive extrusion and its use in PHBV/nanocellulose crystal composites [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 205: 27-34.
[22] WEI L Q, MCDONALD A G. Peroxide induced cross-linking by reactive melt processing of two biopolyesters: Poly(3-hydroxybutyrate) and poly(*L*-lactic acid) to improve their melting processability[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(13): 41724.
[23] 李琳. PHBV共混改性材料制备与海洋环境行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2025.
[24] NASEEM R, MONTALBANO G, GERMAN M J, et al. Influence of PCL and PHBV on PLLA thermal and mechanical properties in binary and ternary polymer blends[J]. Molecules, 2022, 27(21): 7633.
[25] 闵家璇. 核壳颗粒改性PPC/PHBV复合材料及其性能研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2025.
[26] HUANG J W, JIN Y J, HAN X L, et al. Reinforcing and toughening modification of bio-based and biodegradable PHBV/BEPE blends with benzoyl peroxide by micro-crosslinking[J]. Polymer Bulletin, 2024, 81 (8): 6905-6920.
[27] FANG Y Q, HUANG Y S, HUANG J W, et al. Reinforcing and toughening modification of poly (3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate)/ethylene-vinyl acetate copolymer (PHBV/EVA) blends compatibilized by benzoyl peroxide[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2024, 32(2): 935-946.
[28] ZHOU S D, FENG S, HUANG J W, et al. Synergistic toughening and strengthening of PHBV/bio-based engineering polyester elastomer blends through copper sulfate metal-ligand cross-linking[J]. Polymer Bulletin, 2025, 82(9): 3909-3926.
[29] ZHAO H B, YU S, ZHANG Y X, et al. Mechanical properties and structure of injection molded poly(hydroxybutyrate-*co*-hydroxyvalerate)/ poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) (PHBV/PBAT) blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(21): e53880.
[30] 韩小龙. 聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯)(PHBV)/可降解弹性体(BEPE)共混物的改性研究[D]. 北京: 北京工商大学, 2023.
[31] HAN X L, HAN Y, JIN Y J, et al. Tailoring compatibility and toughness of microbial poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate)/bio-based polyester elastomer blends by epoxy-terminated hyperbranched polyester[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 220: 1163-1176.
[32] 谢鑫成. ETFE辐照效应及辐照接枝改性研究[D]. 柳州: 广西科技大学, 2023.
[33] BERNABÉ VÍRSEDA I, BELTRÁN F R, DE LA ORDEN M U, et al. Effects of solid-state polymerization on the structure and properties of degraded poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2024, 220: 110630.
[34] DEDIEU I, AOUF C, GAUCEL S, et al. Recycled poly (hydroxybutyrate-*co*-valerate) as food packaging: Effect of multiple melt processing on packaging performance and food contact suitability [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2023, 31(3): 1019-1028.
[35] ZHU J Y, CHEN Y X, YU H Y, et al. Comprehensive insight into degradation mechanism of green biopolyester nanocomposites using functionalized cellulose nanocrystals[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(18): 15537-15547.
[36] 林潇. 混菌合成PHA在污泥好氧堆肥条件下降解行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
[37] MODELLI A, CALCAGNO B, SCANDOLA M. Kinetics of aerobic polymer degradation in soil by means of the ASTM D 5988-96 standard method[J]. Journal of Environmental Polymer Degradation, 1999, 7(2): 109-116.
[38] ZHOU S Y, JIN Y J, GUO M L, et al. Synergistic toughening and strengthening of PBAT/TPS blends by microcrystalline cellulose-hyperbranched polyester grafting derivative[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2025, 33(7): 3064-3075.
[39] ZHOU S D, LIU Z X, JIN Y J, et al. Poly (lactic acid) electrospun nanofiber membranes: Advanced characterization for biomedical applications with drug loading performance studies[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 281: 136188.
[40] OYAMA I M C, DOS ANJOS E G R, DE MELO MORGADO G F, et al. Preparation of antistatic and biodegradable packaging of PLA/PHBV blend-based glassy carbon and graphene nanoplatelets composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(7): e54952.
[41] 干牧凡, 张妍, 时鹏, 等. 塑料的微生物降解机理研究进展[J]. 生态毒理学报, 2023, 18(6): 140-155.