

聚丁二酸丁二醇酯成核剂研究进展

罗轶, 杨彪*

(北京工商大学材料与机械工程学院, 中国食品安全研究中心, 北京 100048)

摘要:聚丁二酸丁二醇酯(PBS)作为脂肪族可生物降解高分子材料, 结晶速度缓慢、球晶尺寸大导致其力学性能较差。通过添加成核剂改善PBS的结晶行为, 能有效提高PBS的力学性能和加工性能。主要介绍了用于PBS的成核剂的研究进展, 包括无机成核剂和有机小分子成核剂, 以及最近发现的有机大分子成核剂。与常规类型的成核剂相比, 具有特定结构的有机大分子成核剂更能有效地改善PBS的结晶性能, 从而提高其力学性能, 扩展应用领域。

关键词:聚丁二酸丁二醇酯; 成核剂; 结晶

中图分类号: TQ326.9; TQ314.24

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)06-0037-04

Advances in nucleating agents for poly(butylene succinate)

LUO Yi, YANG Biao*

(School of Materials Science and Mechanical Engineering, China Center for Food Safety Research, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: The major challenges related to poly(butylene succinate) (PBS) are large spherulite size, relatively low crystallization rate and the resulting poor mechanical performances. Incorporation of nucleating agents is an effective approach to increase crystallization rate, shorten molding cycle and improve the mechanical properties. Therefore, the research progress of nucleating agents for PBS, such as inorganic fillers, organic small molecules fillers and polymeric nucleating agents are summarized. Compared with the conventional nucleating agents, the polymeric nucleating agents with appropriate structures can effectively improve both crystallization behavior and mechanical properties of PBS, extending the application of PBS.

Key words: poly(butylene succinate); nucleating agent; crystallization

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是目前生产规模最大的一种新型可生物降解高分子材料。与聚乳酸(PLA)、聚乙醇酸(PGA)、聚己内酯(PCL)等其他可生物降解高分子材料相比, PBS不仅合成方法简单, 而且具有较高的熔点, 更好的力学性能, 在制药、药物输送、人造器官、组织工程等方面有很好的应用价值和广阔的发展前途。20世纪90年代以来, PBS迅速成为生物降解高分子材料的研究热点, 我国近年来也在PBS合成和产业化方面发展迅速。

PBS的结晶行为对性能有很大影响, 加工过程中PBS成核密度低, 结晶速度缓慢, 且通常形成100 μm左右的大球晶^[1], 导致其性能降低, 从而限制了PBS的应用。通过共聚^[2-3]、熔融共混^[4-5]和添加成核剂^[6-30]的方法可以改善PBS的结晶行为。

共聚或熔融共混主要目的是改善PBS的力学性能, 同时可以改变PBS的结晶行为, 比如会使结晶温度提高。但在实际应用中, 共聚组分或共混填充的组分含量都较高, 通常在10%以上, 甚至达到80%^[2-5]。这种情况下, 材料结晶度下降, 表现出来

的性能已经不是单纯的PBS的性能, 而是PBS和引入的组分的综合性能, 甚至会使材料力学性能下降, 并且对材料的降解性能产生不利影响。

相比于共聚和熔融共混方法, 添加成核剂更直接高效。其优势不仅在于能显著改善PBS的结晶性, 而且由于成核剂用量少, 对材料的化学结构、生物降解性能影响很小。因此, 本文中针对PBS所用的成核剂, 对其相关研究进展进行总结和分析。

用于PBS的成核剂主要包括无机成核剂、有机小分子成核剂以及大分子成核剂。

1 无机成核剂

无机材料是最常用的树脂成核剂, 成本低廉, 容易获得。无机成核剂作用机理主要是在熔融状态下, 成核剂为聚合物提供所需晶核, 聚合物由原来的均相成核变成异相成核, 从而加速了结晶速度, 使晶粒结构细化, 最终提高产品的使用性能。用于PBS的无机成核剂主要包括无机纳米黏土^[6-12]、无机盐^[13]、无机氧化物^[14-16]以及纳米碳材料^[17-21]等。

收稿日期: 2014-03-20

基金项目: 北京市自然科学基金项目(2132018)

作者简介: 罗轶(1987-), 女, 硕士生; 杨彪(1970-), 男, 博士, 副教授, 主要从事生物降解材料和聚合物薄膜的研究, 通讯联系人, 010-68984011, ybiao@th.btbu.edu.cn。

无机纳米黏土用于聚合物的成核剂多为硅酸盐层状纳米材料,纳米黏土需要经过插层、剥离,实现纳米片层的均匀分散,才能有效地改善 PBS 的结晶性。PBS 中常用的有高岭土^[6]、水滑石^[7]、凹凸棒石^[8]、云母^[9]、滑石粉^[10]、蒙脱土^[11-12]等。

唐义祥等^[6]采用熔融共混法制备了 PBS/高岭土复合材料,结晶度随着纳米高岭土的增加呈先增大后下降的趋势,高岭土添加量为质量分数 6.5% 时有最大值,并且复合材料拉伸强度和断裂伸长率达到最大。

战美秋等^[7]制备了 PBS/水滑石(IIT)复合材料,镁铝水滑石(IIT)质量分数为 1% 时,结晶温度提高 10℃,拉伸强度提高 3.3 MPa,弹性模量增大 16%,且样品储能模量显著提高。

Qi 等^[8]采用原位聚合法制备了 PBS/凹凸棒石(ATP)复合材料,ATP 起到异相成核剂的作用,PBS 的结晶温度最多提高 7.7℃,当 ATP 质量分数为 3% 时,其断裂伸长率提高到 548.55%。

Zhang 等^[9]采用熔融共混法制备了 PBS/云母复合材料,云母的加入增加了 PBS 的晶核数量,而云母作为物理障碍阻碍晶体的生长,使球晶尺寸减小。

张新伟等^[10]研究了滑石粉、2,6-苯二甲酸环己酰胺(TMB-5)、碳酸钙、硫酸钙晶须、高岭土等 5 种成核剂对 PBS 结晶行为及力学性能的影响。发现这 5 种成核剂均能使球晶细化且规整均匀,结晶温度提高,结晶速率增大,拉伸强度和冲击强度都有明显提升。其中以滑石粉的成核效果最为突出,使 PBS 的结晶温度提高 11℃,拉伸强度提高 4.4 MPa。

Shih 等^[11]研究发现,过氧化二异丙苯(DCP)交联的 PBS/有机改性层状硅酸盐(OMLS)复合材料的结晶度下降,并且随蒙脱土含量的增加,结晶温度向低温移动,半结晶时间增加。通过对有机黏土进行二次功能化,使其带上环氧基团,可以使黏土的分散

效果更好,PBS 能够更快地结晶^[12]。

无机盐也常用于改善聚合物的物理机械性能,但是用于 PBS 成核改性的成核剂较少。杨海等^[13]研究了硫酸钙晶须/PBS 共混物的等温结晶过程,硫酸钙晶须的加入减缓了结晶速率,使平衡熔点降低,有利于 PBS 结晶,但对 PBS 的成核机理和生长方式没有明显影响。

无机氧化物是一类应用较多的无机成核剂,用于 PBS 的无机氧化物类成核剂主要有二氧化硅^[14-15]、二氧化钛^[16]。

罗发亮等^[14]用溶液共混法制备了 PBS/nano-SiO₂ 复合材料。当 nano-SiO₂ 质量分数为 5% 时,PBS 的结晶温度提高了 5.6℃;nano-SiO₂ 质量分数为 2% 时,PBS 的结晶度达到 42.4%。Bian 等^[15]对 nano-SiO₂/PBS 复合材料研究发现,PBS 的半结晶时间随 SiO₂ 质量分数的增加而减小,这表明 nano-SiO₂ 具有成核作用,加速 PBS 的结晶,nano-SiO₂ 质量分数为 6% 时,结晶温度提高 18.7℃,同时模量和屈服强度也略有增强。

陈阳娟^[16]用溶液分散法制备了 PBS/二氧化钛纳米管(TNTs)和 PBS/羟基磷灰石纳米棒(HAP)2 种复合材料,TNTs 和 HAP 的添加量为质量分数 5%。研究表明,TNTs 可作为一种异相成核剂提高 PBS 的结晶温度与结晶速率,结晶温度提高 5℃ 左右;HAP 限制了 PBS 的结晶成核,使其结晶温度降低,结晶速率减小。另外,TNTs 和 HAP 的加入都不同程度地降低了 PBS 的结晶度。

纳米碳材料是指分散相尺度至少有一维 < 100 nm 的碳材料,因其具有特殊的光、电、热以及机械性能,良好的生物相容性,常用于聚合物材料改性研究。用于 PBS 的成核改性的纳米碳材料包括碳纳米管^[17-19]、石墨烯^[20]、碳纤维^[21]等。

Wang 等^[17]采用熔融共混法制备了 PBS/多壁碳纳米管(MWCNTs)共混物。MWCNTs 对 PBS 有

中镍离子的研究[J].生物工程学报,2003,19(3):343-348.

[26] Erdem B, Özcan A, Gök Ö, et al. Immobilization of 2,2'-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(1): 418-426.

[27] Wagner-Döbler I. Bioremediation of mercury: Current research and industrial applications[M]. UK: Caister Academic Press, 2013: 1-16.

[28] Krepiy D, Antholine W E, Petering D H. Properties of the reaction of chromate with metallothionein[J]. Chemical Research in Toxicology, 2003, 16(6): 750-756.

[29] 路浩, 刘宗平, 赵宝玉. 金属硫蛋白生物学功能研究进展[J]. 动物医学进展, 2009, 30(1): 62-65. ■

(上接第 36 页)

[23] Li M, Zhang Z, Shang J, et al. Enhanced Pb²⁺ biosorption by recombinant *Saccharomyces cerevisiae* expressing human metallothionein[J]. Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly, 2014, 145(1): 235-240.

[24] Krishnaswamy R, Wilson D B. Construction and characterization of an *Escherichia coli* strain genetically engineered for Ni(II) bioaccumulation[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2000, 66(12): 5383-5386.

[25] 邓旭, 李清彪, 卢英华, 等. 基因工程菌大肠杆菌 JM109 富集废水

着明显的异相成核作用, MWCNTs 质量分数为 0.5% 时, 其结晶温度提高约 6°C。Song 等^[18] 通过溶液共混法制备了 MWCNTs 质量分数为 1% 的 PBS/MWCNTs 材料, MWCNTs 细化了晶体粒度, 但未改变 PBS 结晶机理和晶体结构。Tan 等^[19] 发现单壁碳纳米管具有异相成核作用, 且经水解处理改性的碳纳米管与未改性的相比, 结晶速率明显增加, 储能模量提高。

Wan 等^[20] 用化学剥离法制备了氧化石墨烯 (GO) 纳米片, 并分散在 PBS 基体中, PBS 结晶温度提高 4.1°C, 结晶度也有所提高, 说明 GO 可作为一种促进 PBS 结晶的成核剂。GO 质量分数为 2% 时, PBS 的拉伸强度、杨氏模量和断裂能分别提高了 53%、70%、100%。

碳纤维 (CF) 常用来改善聚合物的力学性能, 研究发现, 经过硅烷偶联剂处理的 CF 能够很好地分散在 PBS 中, 且起到一定的成核作用, 使 PBS 结晶度提高^[21]。

除以上常见的无机成核剂, 一些特殊陶瓷材料也用于 PBS 的成核改性研究。Tang 等^[22] 采用超声分散法制备了羟基化六方氮化硼纳米片 (OH-BNNS), 然后通过原位聚合法, 制备了 PBS/OH-BNNS 纳米复合材料。非等温结晶过程中, OH-BNNS 显著提高了 PBS 的熔融结晶温度和结晶度, 且未改变 PBS 的晶体结构; OH-BNNS 质量分数为 0.05% 时, Avrami 指数 n 从 2 增加到 3, 说明 OH-BNNS 大大提高了 PBS 球晶的晶核密度。另外, 多孔型的沸石材料也可用于 PBS 成核改性研究, 然而由于沸石多孔结构的位阻效应, 使其对 PBS 成核效果较差^[23]。

综上所述, 用于 PBS 的无机成核剂常选择纳米尺寸的材料, 且主要通过熔融共混和溶液共混 2 种方式添加到 PBS 中。溶液共混主要用于实验室中, 熔融共混更加接近工业生产, 这 2 种方式都面临分散均匀性问题, 一方面是因为无机材料与聚合物的相容性差, 另一方面则是这些纳米级的材料本身表面能就很大, 较难分散。因此, 分散度以及与 PBS 相容性好坏直接决定了无机成核剂对 PBS 的成核效果, 如何使纳米粒子均匀分散是至关重要的问题, 目前常用的办法是对纳米材料进行表面功能化处理以提高其分散性。

2 有机小分子成核剂

一些有机小分子也常用于聚合物的成核改性,

用于 PBS 的有机小分子成核剂常见的有芳环或脂环羧酸、有机磷酸盐类、 α 、 β -环糊精以及分子质量较低的聚酯类等, 这些材料价格较高。

高利斌等^[24] 研究了苯甲酸镧、环磷酸镧、苯甲酸铝和 6,9-二[(2-氨基乙基)氨基]苯并[g]喹啉-5,10-二酮 (BBR2828) 这 4 种成核剂对 PBS 结晶行为及力学性能的影响。结果发现, 成核剂使球晶细化且规整均匀, 结晶温度提高, 其中苯甲酸镧使 PBS 结晶温度提高了 9.16°C, 且改性后的 PBS 力学性能也有所改善。

张敏等^[25] 采用溶液共混法制备了含有质量分数 2% 的 β -环糊精的 PBS 包合物, 然后与 PBS 进行混合。PBS 球晶直径从 250 μm 降低到 15~75 μm ; 球晶结构细化, 排列紧密。改性后的复合物结晶度升高, 结晶速度加快; 接触角增大, 亲水性降低; 拉伸强度增大, 断裂伸长率降低; 材料的刚性增加, 韧性降低。Yu 等^[26] 使用 α -环糊精作为成核剂, 含质量分数 2% α -环糊精的 PBS 结晶温度提高了 4.2°C。

Run 等^[27] 采用熔融共混法制备了超支化聚酰胺酯 (HBP) 与 PBS 的复合物, 研究表明, HBP 与 PBS 具有很好的相容性, 且两者之间存在一定数量的氢键, 其中 HBP 不仅起到成核剂的作用, 还表现出一定的增塑效果。当 HBP 的质量分数在 4%~6% 时, 样品玻璃态性能显著提高, 当 HBP 质量分数达到 10% 左右时, 由于增塑作用和氢键的存在使得样品黏弹性能增强。

3 有机大分子成核剂

上述这些成核剂均为无机物微纳米粒子或者小分子物质, 与 PBS 相容性差, 较难在 PBS 基体中均匀地分散。目前, 有关 PBS 的大分子成核剂的报道很少, 清华大学 Ye 等^[28-29] 以及北京工商大学 Yang 等^[30] 研究组对 PBS 有机大分子成核剂进行了研究。

Ye 等^[28] 以聚富马酸丁二醇酯 (PBF) 作为 PBS 的高效成核剂。PBF 质量分数为 4% 时, 可以显著提高 PBS 非等温结晶过程的熔融结晶温度和结晶度。添加少量 PBF, PBS 的结晶时间和球晶尺寸大幅降低, 这表明 PBF 通过外延机制不仅增强了 PBS 的初级成核, 也大大加快了球晶生长期间的二次成核。又以丁二酸/富马酸丁二酯 (PBSF) 作为 PBS 的成核剂, 其中 PBSF 和 PBS 之间存在类质同晶现象, 含有质量分数 0.5% PBF 的 PBS 结晶温度提高了 14.5°C, 结晶度和球晶径向生长速率都得到有效提高^[29]。

Yang 等^[30]以聚乙烯醇缩丁醛(PVB)为 PBS 的成核剂,添加微量(质量分数 0.3%)的 PVB,就可以显著增加成核密度,且结晶温度提高了 11℃,球晶的尺寸从 80 μm 降到 3 μm,结晶活化能从 133 kJ/mol 降到 53 kJ/mol。另外,Tobin 模型能够很好地描述其结晶动力学。PVB 的成核效果取决于 PVB 的聚合度和用量。成核改性后的 PBS 力学性能有显著增强:杨氏模量提高 69%,拉伸强度提高了 26%,冲击强度提高了 14%。PVB 分子上含有大量的羟基和缩丁醛基,这种独特的分子结构有利于成核。

虽然两个研究组以不同大分子作为 PBS 的成核剂,但是添加少量成核剂就能取得显著的成核效果,结晶温度有较大的提高,球晶尺寸大幅降低。文献中用到的 PBF 和 PVB 不仅具有与 PBS 类似的大分子链化学结构,与 PBS 相容性好,且具有独特的分子结构,如 PBF 分子链上存在双键,PVB 存在缩丁醛基,这可能更有利于 PBS 的成核。有机大分子成核剂对 PBS 的成核机理尚待进一步研究。

4 结语

通过介绍用于 PBS 成核剂的研究进展发现,添加成核剂能有效改善 PBS 的结晶性能,如细化 PBS 的球晶,使晶粒排列紧密规整,提高结晶温度和结晶速度,进而改善 PBS 的力学性能。另外,通常所使用的无机成核剂具有简单易得、价格便宜等优点,但分散性能较差,常需要通过表面改性,如表面羟基化处理,来提高与 PBS 的相容性;有机小分子成核剂同样能改善 PBS 的结晶能力,但成核剂成本较高,而且对于基体结晶性能、力学性能等改善程度相对有限;一些有机大分子作为成核剂改善 PBS 的结晶行为,虽然研究较少,但能显著提高 PBS 的结晶性能,这些大分子成核剂不仅具有与 PBS 近似的大分子链结构,与 PBS 相容性好,且具有独特的分子结构,可能正是这些独特的分子结构促进 PBS 成核,其成核机理需要进一步研究。

因此,有机大分子作为 PBS 成核剂的研究将为有效改善 PBS 的结晶行为,提高 PBS 的力学性能,进而拓展其应用范围提供一种新途径,具有重要的研究意义。同时,以有机大分子作为成核剂,也为其他可生物降解高分子材料成核改性研究提供新的研究方向。

参考文献

[1] Xu J, Guo B H. Poly (butylene succinate) and its copolymers: Re-

search, development and industrialization [J]. *Biotechnology Journal*, 2010, 5(11): 1149 - 1163.

[2] Ki H C, Park O O. Synthesis, characterization and biodegradability of the biodegradable aliphatic-aromatic random copolyesters [J]. *Polymer*, 2001, 42(5): 1849 - 1861.

[3] Deng Limin, Wang Yuzhong, Yang Keke, *et al.* A new biodegradable copolyester poly (butylenes succinate-co-ethylene succinate-co-ethylene terephthalate) [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52 (20): 5871 - 5878.

[4] Bin T, Qu J, Liu L, *et al.* Non-isothermal crystallization kinetics and dynamic mechanical thermal properties of poly (butylene succinate) composites reinforced with cotton stalk bast fibers [J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 525(1): 141 - 149.

[5] Wang R, Wang S, Zhang Y, *et al.* Toughening modification of PLA/PBS blends via in situ compatibilization [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2009, 49(1): 26 - 33.

[6] 唐义祥, 楼白杨, 梁多平. 聚丁二酸丁二酯/纳米高岭土共混体系结晶及力学性能研究 [J]. *高分子学报*, 2011, (5): 516 - 521.

[7] 战美秋, 史玉梅, 魏志勇, 等. 聚丁二酸丁二酯/水滑石纳米复合材料的制备及性能研究 [J]. *功能材料*, 2012, 43(21): 2998 - 3001.

[8] Qi Z, Ye H, Xu J, *et al.* Synthesis and characterizations of attapulgite reinforced branched poly (butylene succinate) nanocomposites [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 436: 26 - 33.

[9] Zhang N, Qu J, Tan B, *et al.* Non-isothermal crystallization kinetics and morphology of mica particles filled biodegradable poly (butylene succinate) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(4): 2544 - 2556.

[10] 张新伟, 曹祝生, 周正发, 等. 多种成核剂对 PBS 结晶及力学性能的影响 [J]. *塑料制造*, 2011, (3): 79 - 81.

[11] Shih Y F, Wang T Y, Jeng R J, *et al.* Cross-linked and uncross-linked biodegradable nanocomposites. I. Nonisothermal crystallization kinetics and gas permeability [J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, 110(2): 1068 - 1079.

[12] Chen Guangxin, Yoon Jinsan. Nonisothermal crystallization kinetics of poly (butylene succinate) composites with a twice functionalized organoclay [J]. *J Appl Polym Part B: Polym Physics*, 2005, 43(7): 817 - 826.

[13] 杨海, 张宁, 卢翔, 等. 硫酸钙晶须/PBS 共混物等温结晶动力学研究 [J]. *塑料科技*, 2013, 41(5): 48 - 52.

[14] 罗发亮, 张秀芹, 李荣波, 等. 聚丁二酸丁二酯/纳米二氧化硅共混体系的结晶和动态力学性能研究 [J]. *高分子学报*, 2009, 1(10): 1043 - 1049.

[15] Bian Junjia, Han Lijing, Wang Xuemei, *et al.* Nonisothermal crystallization behavior and mechanical properties of poly (butylene succinate)/silica nanocomposites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(2): 902 - 912.

[16] 陈阳娟. 聚丁二酸丁二酯的结晶性质及其阻燃改性的研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2011.

[17] Wang Guoli, Guo Baohua, Jun Xu, *et al.* Rheology, crystallization behaviors, and thermal stabilities of poly (butylene succinate)/pristine multiwalled carbon nanotube composites obtained by Melt Compounding [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 121(1): 59 - 67.

欧洲微藻生物柴油的发展仅次于美国,英国碳基金公司(Carbon Trust)在 2008 年 10 月资助启动了目前世界上最大的藻类生物燃料项目,投入了很大资金用于发展相关技术和基础设施;荷兰 Algae Link NV 公司于 2007 年 10 月开发出的微藻光生物反应器系统具有其他装置所没有的优点,是最先商业化的小型试验装置,且有利于降低成本^[12]。

在中国,对微藻生物柴油研究最早的是 Wu 的团队^[13],异养培养小球藻导致 CO₂ 的排放且成本高限制了此项目的研究。近年来,微藻生物柴油技术引起了我国政府和企业的重视,各高校和科研院所也都开展了这方面的研究,集中于微藻的筛选与培养、生物反应器设计及下游加工技术。海南绿地微藻生物科技有限公司利用 CO₂ 养殖微藻并转换成生物柴油获得成功^[14];中国石化股份有限公司与中科院联合启动了“微藻生物柴油成套技术”项目,目标计划到 2015 年完成万吨级工业生产装置。然而,尽管对试验规模下微藻培养技术的研究取得的进步很大,但对微藻生物柴油大规模生产的研究还处于发展阶段。

2 微藻生物柴油的技术流程及优化策略

微藻生物柴油成套技术涵盖多个技术环节,是

一个复杂的系统工程,包括微藻的筛选和培育,获得性状优良的高含油量藻种,在光生物反应器中吸收阳光、CO₂ 等,生成微藻生物质,最后经过采收、加工,转化为微藻生物柴油。在提取油脂制生物柴油后,微藻体还含有大量蛋白、多糖、色素及其他营养成分,可用来加工成高附加值产品,像饲料、药物等。大致流程图如图 1。

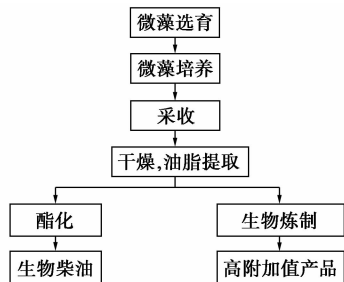


图 1 微藻生物柴油的生产技术流程

2.1 微藻藻种的选育及基因改造

微藻是以光合自养模式生存的微生物,在全球各种生态环境中普遍存在着,其物种的多样性是高等油料植物望尘莫及的。因此,在实际生产中,人们可以更从容地选择具有生产所需特殊性状的优良藻种。优良富油藻种的选育是整个生产过程效率提高与成本降低的关键,应综合考虑几个因素的平衡^[15-17]:

(上接第 40 页)

[18] Song Liang, Qiu Zhaobin. Biodegradable poly(butylene succinate)/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite at low carbon nanotubes loading: Morphology, crystallization and mechanical property [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10(2): 965-972.

[19] Tan Licheng, Chen Yiwang, Zhou Weihua, *et al.* Novel approach toward poly(butylene succinate)/single-walled carbon nanotubes nanocomposites with interfacial-induced crystallization behaviors and mechanical strength [J]. *Polymer*, 2011, 52(16): 3587-3596.

[20] Wan C, Chen B. Reinforcement of biodegradable poly(butylene succinate) with low loadings of graphene oxide [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(6): 5094-5099.

[21] Lee S H, Wang S. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37(1): 80-91.

[22] Tang Y R, Lin D, Gao Y, *et al.* The prominent nucleating effect of finely dispersed hydroxyl functional hexagonal boron nitride on biodegradable poly(butylene succinate) [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014.

[23] Hwang S Y, Yoon W J, Yoo E S, *et al.* Effect of the mesoporous structure of titanium silicate (TS-1) zeolite on the melting behavior and isothermal crystallization behavior of poly(butylene succinate)/TS-1 zeolite hybrid composites [J]. *Macromolecular Re-*

search, 2012, 20(10): 1088-1095.

[24] 高利斌,陈宇,许国志. 成核剂对 PBS 结晶性能及力学性能的影响 [J]. *北京工商大学学报:自然科学版*, 2006, 24(2): 5-8.

[25] 张敏,宋洁,葛正浩,等. β -环糊精与聚丁二酸丁二醇酯(PBS)包合物对 PBS 结晶性的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(5): 96-99.

[26] Yu J, Zhang M, Chen X, *et al.* Crystallization behaviors and morphology of polypropylene containing nucleating and degradation agents [J]. *Journal of Macromolecular Science*[®], 2009, 48(1): 1-12.

[27] Run M, Wang J, Yao M, *et al.* Influences of hyperbranched poly(amide-ester) on the properties of poly(butylene succinate) [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 139(2): 988-997.

[28] Ye H M, Tang Y R, Xu J, *et al.* Role of poly(butylene fumarate) on crystallization behavior of poly(butylene succinate) [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(31): 10682-10689.

[29] Ye H M, Wang R D, Liu J, *et al.* Isomorphism in poly(butylene succinate-co-butylene fumarate) and its application as polymeric nucleating agent for poly(butylene succinate) [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(14): 5667-5675.

[30] Yang B, Ni H, Huang J, *et al.* Effects of poly(vinyl butyral) as a macromolecular nucleating agent on the nonisothermal crystallization and mechanical properties of biodegradable poly(butylene succinate) [J]. *Macromolecules*, 2013. ■