http://pmse.scu.edu.cn

异氰酸酯扩链改性对聚(4-羟基丁酸酯)结构与性能的影响

王子豪[1]，陶安民[1]，李 志[1]，宋红玮[1,2]，付小会[1]，阚 泽[1]
（1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院，山东 青岛 266042；2. 美瑞新材料股份有限公司，山东 烟台 265500）

摘要：聚(4-羟基丁酸酯) (P4HB) 是一种生物可降解的脂肪族聚酯，具有韧性高、降解速率优异和降解产物生物相容性好等优点，但较低的熔体强度和结晶速率等限制了其加工应用。为了改善P4HB的熔体强度和结晶速率，选用芳香族的4, 4’-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和脂肪族六亚甲基二异氰酸酯(HDI)做扩链剂，在二月桂酸二丁基锡(DBTDL)的催化下通过熔融加工对P4HB进行扩链改性。通过优化催化剂和扩链剂的用量，系统研究了异氰酸酯扩链剂对P4HB熔体强度、结晶行为和力学性能的影响。研究发现，MDI可以更好地提升P4HB的熔体强度和力学性能，而HDI可以更好地提高P4HB的结晶温度和结晶速率。当P4HB与MDI的投料摩尔比为1:3时，P4HB的冲击强度由8.4 kJ/m^{2}提高到25.1 kJ/m^2，熔体流动速率由158 g/10 min降低到20 g/10 min。当P4HB与HDI的投料摩尔比为1:2.5时，P4HB的结晶温度由20.8 ℃升高到32.6 ℃。

关键词：聚(4-羟基丁酸酯)；异氰酸酯；扩链；熔体强度；结晶；力学性能
中图分类号：TQ323.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）03-0043-10

随着经济的不断发展，人们对塑料制品的需求不断增加，然而传统石油基塑料的使用对环境和人类健康构成了挑战，加剧了能源危机。生物基可降解塑料 (例如聚乳酸(PLA)和聚羟基烷酸酯(PHA)) 具有环境友好、原料可再生和可生物降解等优点，应用前景广阔[1]。其中，PHA可利用微生物直接获得[2]，具有热塑加工性、生物相容性和可降解性，同时具备与聚乙烯、聚丙烯等石油基塑料类似的热性能和力学性能，被认为是可替代传统石油基塑料的新材料之一[3]。据报道已发现超过100种不同单体结构的PHA，多样的单体结构赋予了PHA广泛的材料性质和应用。

聚(4-羟基丁酸酯) (P4HB)作为PHA家族中研究较广泛的一种材料，具有韧性高、降解速率优异和降解产物生物相容性好等优点[4]。然而，较低的熔体强度和结晶速率等方面的不足限制了其加工应用。扩链是改善聚合物熔体性能的有效方法[5]，广泛应用于PLA[6]，PBS[7]，PET等材料的改性。使用扩链剂对聚酯进行扩链，在熔融状态下，扩链剂与聚酯的端羟基和端羧基反应，可以提高聚酯的相对分子质量，改善聚酯的熔体强度和力学性能。2019年，Hao等[8]使用PAPI对PLA进行扩链，制备了一种具有较好流变性能、热性能和力学性能的高分子材料。PAPI含量的增加提高了PLA的相对分子质量、储能模量、复数黏度、玻璃化转变温度、热性能、拉伸强度和弹性模量。2021年，Sun等[9]通过熔融共混的方法制备了可生物降解的PBAT/PLA复合材料，并通过扩链改性改善了共混物的相容性，提高了共混物的力学性能。近些年国内P4HB制备技术有较大提升，但其应用范围仍受性能的限制，通过简单的扩链反应改善P4HB的性能，对促进P4HB材料的发展具有重要意义。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0037
收稿日期：2024-03-02
基金项目：山东省高等学校青创科技支持计划（2023KJ312）；烟台开发区科技领军人才经费资助项目
通讯联系人：付小会，主要从事可降解高分子材料合成研究，E-mail: fuxiaohui@qust.edu.cn；
阚泽，主要从事聚合物加工与改性研究，E-mail: zkan@qust.edu.cn

本文选用4, 4’-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）和六亚甲基二异氰酸酯（HDI）为扩链剂，在二月桂酸二丁基锡（DBTDL）的催化下通过转矩流变仪对P4HB进行熔融共混改性。通过异氰酸酯基和P4HB的末端羟基的反应来实现P4HB的扩链，系统研究了2种扩链剂对聚(4-羟基丁酸酯)熔体强度、结晶行为和力学性能的影响。通过扩链剂选择和用量调控实现对P4HB性能的改善，将进一步推动其在高附加值产品中的应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚(4-羟基丁酸酯)：重均分子量（$\overline{M}_w$）为67.2×10^3，数均分子量（$\overline{M}_n$）为22.7×10^3，聚合物分散性指数（PDI）为2.95，本课题组自主合成[4]；二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯（MDI，纯度98%）、六亚甲基二异氰酸酯（HDI，纯度99%）、二月桂酸二丁基锡（DBTDL，纯度95%）：上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

转矩流变仪：型号RM-2000，哈尔滨哈普电气技术有限责任公司；压片机：型号BP-8170-A，宝品精密仪器有限公司；缺口制样机：型号QYJ-1251，深圳市新三思材料检测有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 P4HB扩链：将P4HB原料置于45 ℃的烘箱中干燥4 h。将干燥后的P4HB放入转矩流变仪中，以90 ℃，60 r/min的设定条件进行混炼，混炼3 min后依次加入HDI或MDI，及DBTDL，继续混炼10 min，得到扩链的P4HB。其中P4HB与MDI的摩尔比P4HB/MDI为1:0.5，1:1，1:1.5，1:2，1:2.5和1:3，DBTDL的质量分数为0.1%和1%；P4HB与HDI的摩尔比P4HB/HDI为1:0.5，1:1，1:1.5，1:2，1:2.5，1:3，1:3.5和1:4，DBTDL的质量分数为0.1%，1%和2%。

1.2.2 测试样条的制备：将压片机的温度设定为100 ℃，压力设定为10 MPa。将材料填入模具模腔内预热5 min，之后排气5次，模压5 min。当模压时间到后迅速移入冷压层冷压，直至温度到达室温。使用的是自制不锈钢模具，拉伸样条模具中模腔的尺寸为长75 mm，工作区宽度4 mm，厚2 mm。冲击样条模具中模腔的尺寸（长×宽×厚）为80 mm×10 mm×4 mm。流变样条模具中模腔的尺寸为直径25 mm、厚1 mm。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱分析：所有样品都是以大约5 mg/mL的浓度制备的。在JASCO FT/IR4700红外光谱仪（日本分光株式会社）上记录400~4000 cm^{-1}的FT-IR光谱。在测量之前，将溶液样品浇铸在KBr盐片上。固体样品用溴化钾以1:99的质量比研磨，并压制成圆盘状。

1.3.2 熔体流动速率测定：根据国标GB/T 3682-2000，使用GT-7100-MI MFR测定仪（高铁科技股份有限公司）对试样进行熔融指数（MFR）测试。测试条件为温度125 ℃，载荷5 kg。

1.3.3 结晶性能分析：采用美国TA仪器公司DSC-2500型差示扫描量热仪表征各试样的结晶性能。测试前试样在45 ℃烘箱中干燥12 h，称取5~8 mg，在氮气保护下以10 ℃/min的升温速度升至100 ℃，记录升温曲线；之后在氮气保护下以10 ℃/min的降温速度降至－60 ℃，记录降温曲线；在氮气保护下以10 ℃/min的升温速度升至100 ℃，记录二次升温曲线。

1.3.4 拉伸性能测试：参照国标GB/T 1040.1-2018，用GF-HV2000A-C6W电脑伺服万能试验机（高铁科技股份有限公司）测试样条的拉伸强度和断裂伸长率。测试试样为标准II型试样，试样长75 mm，宽4 mm，夹距25 mm，测试速度为50 mm/min，测试温度为室温，每组5个试样，试验结果取3个有效试样数据的平均值。

1.3.5 悬臂梁冲击试验：参照国标GB/T 1843-2008，用GT-2045-MDN数位冲击试验机（高铁科技股份有限公司）测试样条的冲击强度。测试试样为非标准试样，样条通过由模压样条打缺口制得，缺口类型为A型，缺口深度为2 mm。试样长度80 mm，试样厚度为4 mm，试样宽度为10 mm。测试条件：摆锤能量为2.75 J，冲击速度为3.5 m/s，测试温度为室温，每组5个试样，试验结果取3个有效试样数据的平均值。

1.3.6 动态流变性能测试：使用MCR302旋转流变仪（奥地利Anton Paar公司）进行流变性能测试，在线性黏弹性区域中以1%的应变，1 Hz的频率进行应变扫描测试。角频率范围为0.1~100 rad/s，温度为85 ℃。

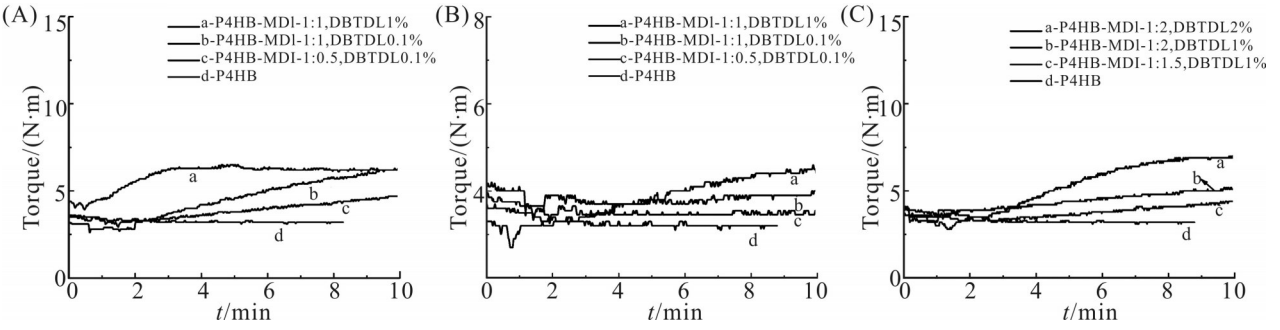


Fig. 1 Torque curves of P4HB before and after chain expansion with (A) MDI, (B) low content HDI and (C) high content HDI at different amounts of catalyst

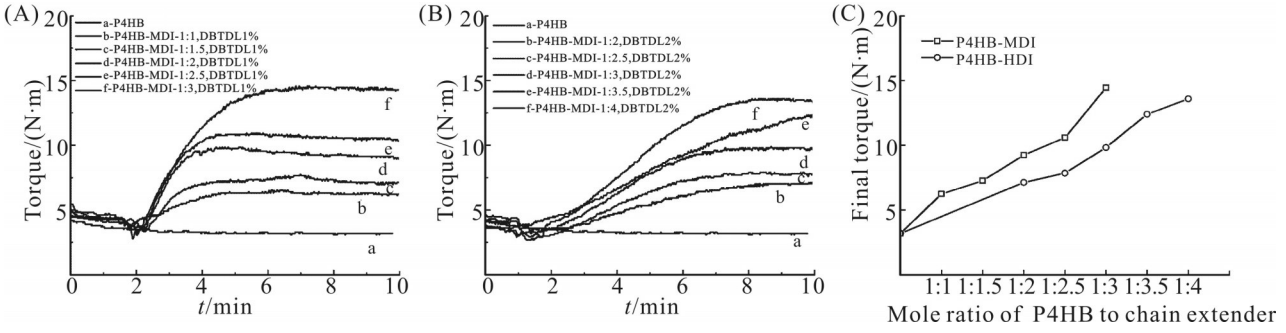


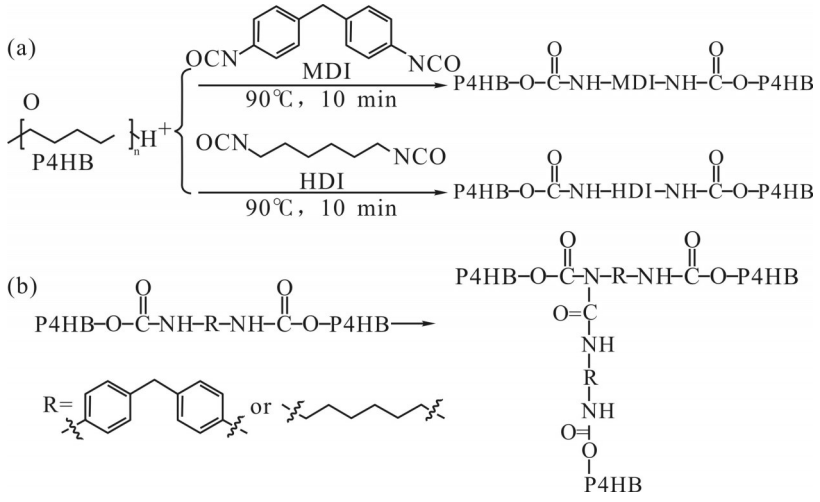
Fig. 2 Torque curves of P4HB before and after chain expansion with (A) MDI and (B) HDI at different contents of chain extender; (C) influence of mole ratio of P4HB to chain extender on final torque

2　结果与讨论

2.1　P4HB与异氰酸酯的扩链反应

2.1.1　*催化剂用量对扩链反应的影响*:首先,研究了P4HB与异氰酸酯扩链剂(MDI和HDI)在不同摩尔投料比以及不同催化剂用量时,共混过程中扭矩随时间的变化。如Fig.1所示,未加扩链剂时P4HB的扭矩在测试时间内稳定在约3.2 N·m。在MDI扩链体系中,当催化剂DBTDL质量分数为0.1%,P4HB与MDI的摩尔投料比为1:0.5和1:1时,扭矩曲线随着MDI扩链剂的加入开始缓慢上升。当催化剂质量分数提高到1%,P4HB与MDI的摩尔投料比为1:1时,扭矩曲线随着MDI的加入开始迅速上升。在HDI扩链体系中,当催化剂质量分数为0.1%,P4HB与HDI的摩尔投料比为1:0.5和1:1时,扭矩曲线在测试时间内(10 min)没有明显变化。当催化剂质量分数增大到1%,P4HB与HDI的摩尔投料比为1:1,1:1.5和1:2时,扭矩曲线随着HDI扩链剂的加入开始缓慢上升。当催化剂质量分数进一步提高至2%时,P4HB与HDI的摩尔投料比为1:2时,扭矩曲线开始迅速上升并在8 min内达到最高值。上述结果表明,MDI和HDI体系的扩链反应速率均随着催化剂用量的增加而增大;同时,最终扭矩值随着扩链剂用量的增加而增大;此外,相同条件下,MDI扩链体系的反应速率高于HDI扩链体系。为保证扩链反应充分进行,在接下来的研究中MDI扩链体系的催化剂质量分数选用1%,HDI扩链体系的催化剂质量分数选用2%。

2.1.2　*扩链剂用量对扩链反应的影响*:由于P4HB与MDI的摩尔投料比为1:0.5和1:1时,扭矩值提升不明显,进一步提高了扩链剂的用量。如Fig.2所示,当P4HB与MDI的摩尔投料比为1:1.5,1:2,1:2.5和1:3时,加入MDI扩链剂后,P4HB熔体的扭矩均在1 min内开始迅速上升,在3 min左右达到最高值并保持稳定;而加入HDI扩链剂后,P4HB熔体的扭矩在2 min后开始上升,扭矩达到最高值需要约6 min,所需时间均比MDI长,说明扩链剂MDI的反应活性高于HDI。比较不同投料比时的扭矩变化可知,MDI和HDI扩链后,P4HB的最终扭矩值均随着扩链剂用量的增加而上升。在恒定的温度和剪切力作用下,扭矩值取决于聚合物的相对分子质量和链结构[10],



Scheme 1 (a) Chain extension and (b) secondary branching reactions of P4HB with MDI or HDI

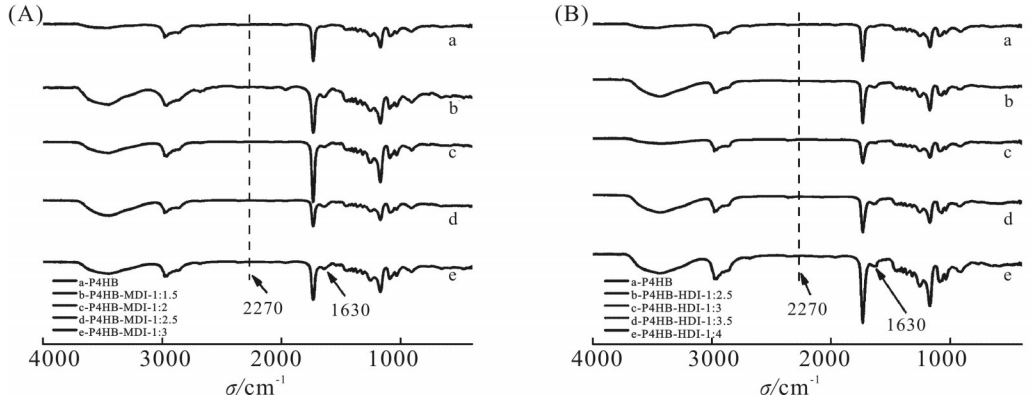


Fig. 3 FT-IR spectra of P4HB before and after chain extension with (A) MDI and (B) HDI

最终扭矩值随扩链剂增加而增大的原因有2个，一是P4HB末端羟基与扩链剂的异氰酸酯反应生成稳定的氨基甲酸酯键，通过扩链得到高分子量的线型P4HB (Scheme1(a))，当扩链剂用量增加时，P4HB与异氰酸酯反应更充分；二是过量的异氰酸酯基会与氨基甲酸酯键中的仲胺继续反应，生成脲基甲酸酯键，在P4HB的分子链上引入了支链或者交联结构(Scheme1(b))[11, 12]。

2.2 红外光谱分析

对扩链前后的P4HB进行了红外表征以表征其结构。如Fig. 3所示，扩链反应前，2800~2900 cm^{-1}处的峰归属于饱和C—H键的伸缩振动峰，1750 cm^{-1}处为P4HB中C=O键的伸缩振动峰；与HDI或MDI反应扩链后，2270 cm^{-1}处未发现归属于—NCO的伸缩振动峰；1630 cm^{-1}处出现新的归属于氨基甲酸酯键中C=O键的伸缩振动峰，1540 cm^{-1}处为N—H键弯曲振动峰，1170 cm^{-1}为C—O键的伸缩振动峰[13]。红外谱图分析表明，P4HB的端羟基与扩链剂中的异氰酸酯基团反应生成了新的氨基甲酸酯键，从而得到扩链的P4HB[14]。不同摩尔投料比制备的P4HB具有相似的红外特征峰，表明不同摩尔投料比时P4HB系列材料均已成功扩链。

2.3 熔体黏度分析

对扩链前后的P4HB进行了熔体流动速率的测定。如Fig.4所示，P4HB本身的熔体流动速率为158 g/10 min，随着扩链剂MDI和HDI投料占比的增加，熔融指数逐渐下降。上述结果表明，P4HB的熔体流动速率强烈依赖于扩链剂的含量，证明其熔体黏度随着扩链剂投料占比的增加逐渐上升，可通过扩链反应改善P4HB的加工性能。熔体黏度的上升

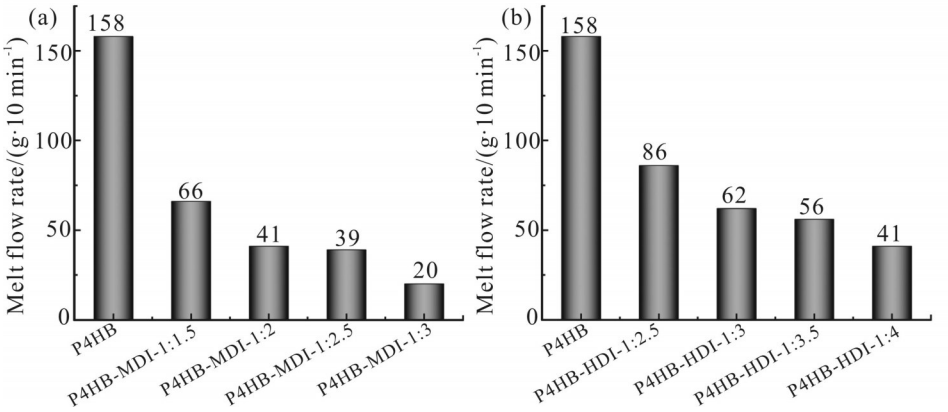


Fig. 4 Melt flow rate of P4HB before and after chain extension with (a) MDI and (b) HDI

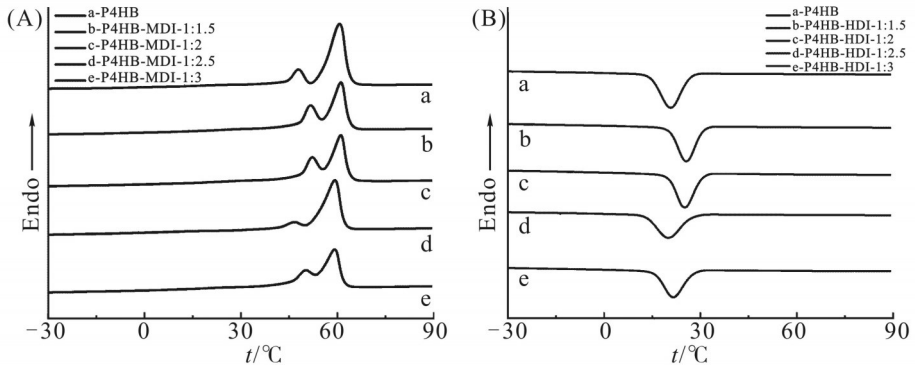


Fig. 5 DSC curves of P4HB before and after MDI chain expansion: (A) secondary heating; (B) cooling curves

Tab. 1 Characteristic values of secondary heating and cooling curves of P4HB and MDI after chain extension

Sample	T_m/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	T_c/℃	ΔH_c/(J·g^{-1})
P4HB	60.7	49.5	20.8	50.7
P4HB-MDI-1:1.5	61.2	42.5	25.6	45.3
P4HB-MDI-1:2	61.1	41.8	25.1	43.7
P4HB-MDI-1:2.5	59.3	37.4	20.1	39.1
P4HB-MDI-1:3	59.2	36.9	21.6	38.7

反映了扩链程度的提高，进一步表明P4HB与扩链剂发生了反应，从而提高了P4HB的相对分子质量，分子链间的作用力增强，相对滑移变得困难，流动阻力变大。随着扩链剂用量继续增加，P4HB与异氰酸酯扩链反应更充分，同时多余的异氰酸酯基团会进一步反应产生支链结构和微交联结构，导致P4HB熔体黏度进一步上升。

对比MDI和HDI扩链体系，发现MDI扩链体系在更低扩链剂投料占比下，拥有更高的熔体黏度，一是反映了MDI拥有更高的反应活性，可以更迅速地和P4HB中的羟基反应；二是MDI具有刚性的苯环结构，在引入到P4HB分子链中后，分子链柔顺性降低，分子链不易运动。而HDI扩链P4HB后熔体黏度上升，主要是通过扩链引起的分子链的延长，提高了P4HB的相对分子质量，增加了分子链的物理缠结，链段运动受阻，黏度上升。

2.4　结晶性能分析

对MDI扩链前后的P4HB进行了DSC分析。如Fig.5和Tab.1所示，扩链前后P4HB的熔点均保持在60 ℃左右，扩链对其没有明显影响。扩链前P4HB的结晶温度约为20.8 ℃，MDI扩链后，随着MDI投料占比的增大，P4HB的结晶温度呈现先上升后下降

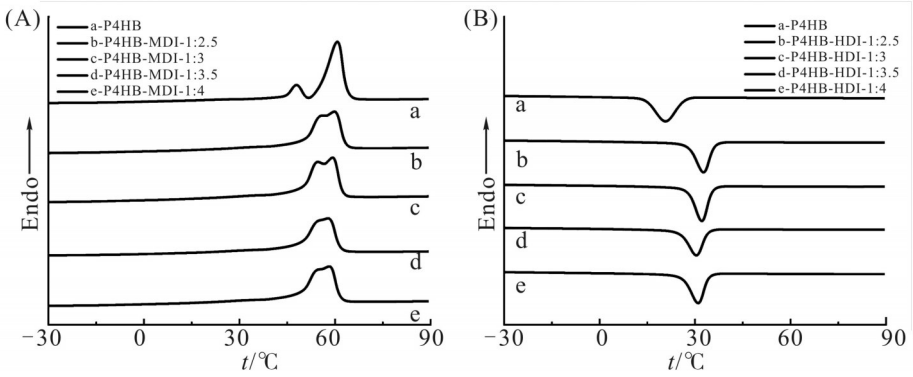


Fig. 6 DSC curves of P4HB before and after HDI chain expansion: (A) secondary heating; (B) cooling curves

Tab. 2 Characteristic values of secondary heating and cooling curves of P4HB and HDI after chain extension

Sample	T_m/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	T_c/℃	ΔH_c/(J·g^{-1})
P4HB	60.7	49.5	20.8	50.7
P4HB-HDI-1:2.5	59.8	47.1	32.6	46.5
P4HB-HDI-1:3	59.3	45.9	32.1	49.2
P4HB-HDI-1:3.5	58.0	42.8	30.3	45.9
P4HB-HDI-1:4	58.2	41.3	31.0	43.9

的趋势。造成该现象的原因可能是，MDI投料占比较低时，P4HB的端羟基和MDI的异氰酸酯基团反应生成了氨基甲酸酯键，由于氨基甲酸酯键的强氢键作用，会造成硬段聚集，成核位点增加，结晶速率上升；随着MDI投料占比的进一步增加，分子链中的苯环结构增多，链的柔顺性下降，结晶速率下降[15]。同时，熔融焓和结晶焓随着MDI投料占比的增大而逐渐降低，可能是由于扩链过程中生成的支链或者交联结构，破坏了P4HB分子链的规整性和对称性，使结晶度下降[12, 16]。

进一步研究了HDI扩链前后P4HB的DSC曲线。如Fig.6和Tab.2所示，扩链前后，P4HB的熔点在60 ℃没有明显变化，但扩链后50 ℃左右的小熔融峰逐渐消失，表明扩链后P4HB的结晶更加完善。HDI扩链后，P4HB的结晶温度从20.8 ℃提高到30 ℃以上，结晶峰变窄，结晶速率明显增加，与MDI体系不同，随着HDI的比例增加，结晶温度维持在30 ℃以上，下降不明显。可能的原因是，使用HDI扩链P4HB产生了微交联或支化结构，其作为成核位点，促进了P4HB的结晶[10]；另外HDI的异氰酸酯基与P4HB的端羟基发生反应，生成了新的氨基甲酸酯基，氨基甲酸酯基作为硬段结构，导致硬段聚集增加，从而成核位点增多，结晶速率上升[15]。结晶温度上升，可以改善P4HB的加工性能，对P4HB的应用具有重大意义。与MDI扩链体系相似，HDI扩链后P4HB的熔融焓和结晶焓呈现下降的趋势，原因与上述MDI扩链体系相同。

2.5 力学性能分析

对扩链前后的P4HB进行了力学性能测试。Tab.3给出了MDI扩链前后P4HB的拉伸性能数据。结果表明，MDI扩链剂的加入能够提升P4HB的拉伸强度，当P4HB/MDI达到1/2.5时，P4HB的拉伸强度从41.8 MPa提升至51.9 MPa，断裂伸长率由571%提高到720%。拉伸强度和断裂伸长率上升是由于MDI扩链剂与P4HB反应增大了P4HB的相对分子质量，分子链缠结增加。当P4HB/MDI达到1/3时，断裂伸长率降低到592%，是由于MDI比例过量产生了微交联结构，降低了断裂伸长率。MDI扩链剂的加入对屈服强度没有明显影响。

如Fig.7所示，P4HB的抗冲击强度为8.4 kJ/m^2，随着MDI投料占比的增加，P4HB的抗冲击强度逐渐增加，当P4HB/MDI比例达到1/3时，抗冲击强度最

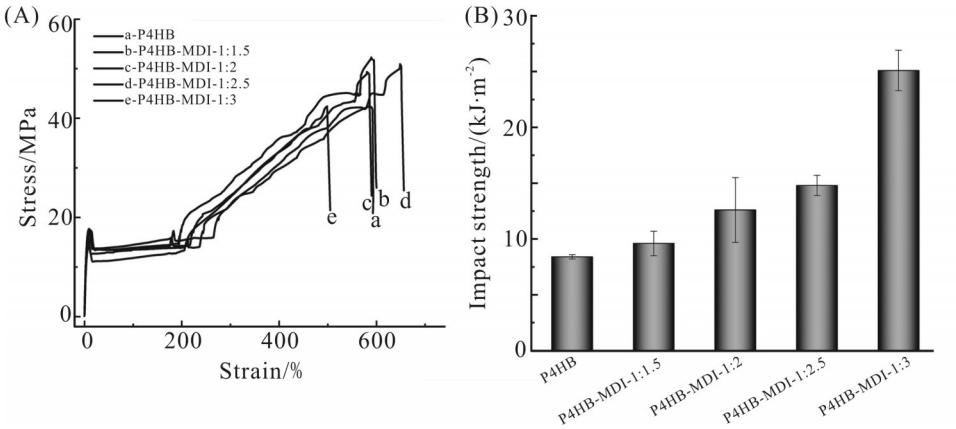


Fig. 7 (A) Tensile curve and (B) impact strength of P4HB before and after MDI chain extension

Tab. 3 Tensile properties of P4HB before and after MDI chain extension

Sample	Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Elongation at break/%
P4HB	41.8±4.6	17.3±2.6	571.2±25.1
P4HB-MDI-1:1.5	48.4±3.5	17.6±2.2	557.7±55.2
P4HB-MDI-1:2	49.8±1.6	15.7±0.8	571.9±57.5
P4HB-MDI-1:2.5	51.9±1.6	17.8±1.5	720.1±58.9
P4HB-MDI-1:3	48.4±3.1	14.1±2.1	592.3±62.9

Tab. 4 Tensile properties of P4HB before and after HDI chain extension

Sample	Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Elongation at break/%
P4HB	41.8±4.6	17.3±2.6	571.2±25.1
P4HB-HDI-1:2.5	45.7±5.1	16.1±1.2	576.1±93.9
P4HB-HDI-1:3	50.7±2.7	17.7±2.6	610.6±60.0
P4HB-HDI-1:3.5	52.0±0.8	17.2±1.2	607.2±23.3
P4HB-HDI-1:4	51.1±1.0	18.7±4.9	589.7±58.3

高，可达到25.1 kJ/m^2。抗冲击强度提升的原因是MDI扩链反应提高了P4HB的相对分子质量，尤其是低分子量部分减少，从而提高了P4HB的抗冲击强度。同时，结晶度降低，为无定形区域内的分子链之间的滑动提供了更多的空间，导致可以吸收更多的能量，进一步提高了P4HB的抗冲击强度[17]。

Tab.4给出了HDI扩链前后P4HB的拉伸性能数据。与MDI扩链体系相似，扩链前P4HB拉伸强度为41.8 MPa，HDI对P4HB扩链后，拉伸强度提升，屈服强度和断裂伸长率没有明显改变。主要原因和MDI扩链体系相同。

如Fig.8所示，随着HDI投料占比的增加，P4HB的抗冲击强度呈上升趋势，P4HB的抗冲击强度由8.4 kJ/m^{2}提高至15.4 kJ/m^2。这是由于HDI扩链P4HB后，相对分子质量增加，尤其是低分子量部分减少，从而提高了P4HB的抗冲击强度。此外，与MDI扩链体系类似，结晶度的降低也会提高P4HB的抗冲击强度[17]。

2.6　流变性能分析

对扩链前后的P4HB进行了流变性能测试。Fig.9显示，P4HB熔体呈现出假塑性流体剪切变稀的特征。在整个扫描频率（100~0.1 Hz）范围内，经MDI扩链的P4HB的复数黏度均高于未扩链P4HB的黏度。*G'*和*G"*随着频率的增大而增大，在同一频

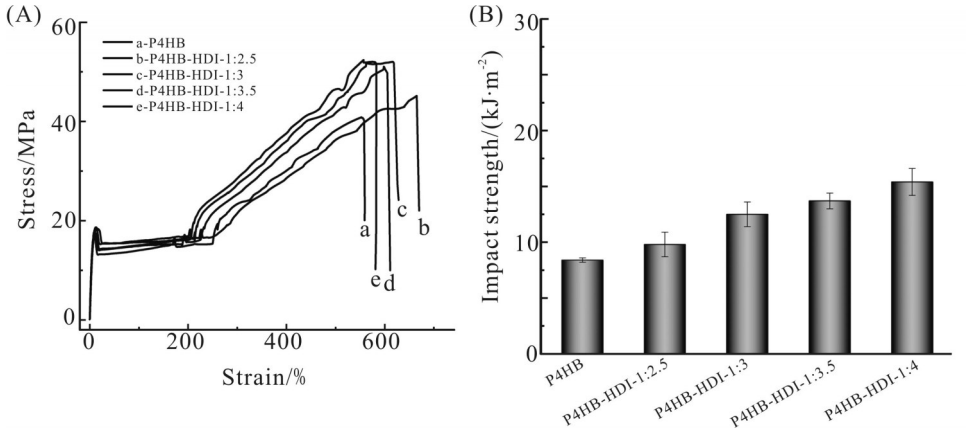


Fig. 8 (A) Tensile strength and (B) impact strength of P4HB before and after HDI chain expansion

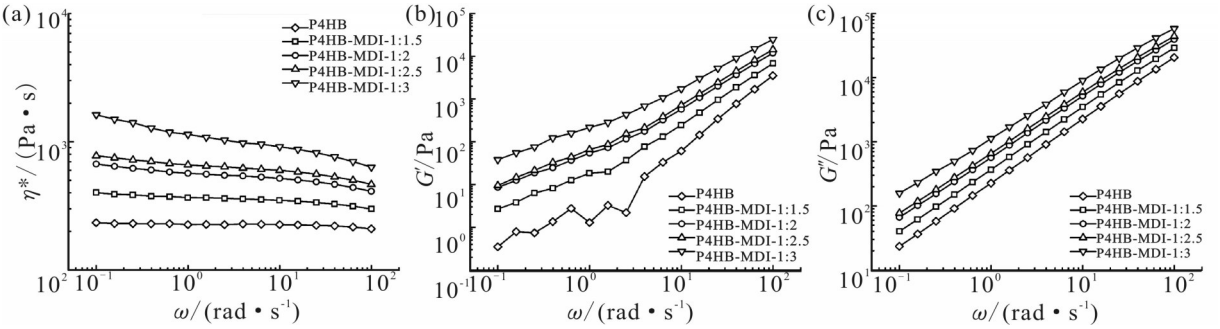


Fig. 9 (a) Complex viscosity, (b) storage modulus and (c) loss modulus of P4HB before and after MDI chain extension

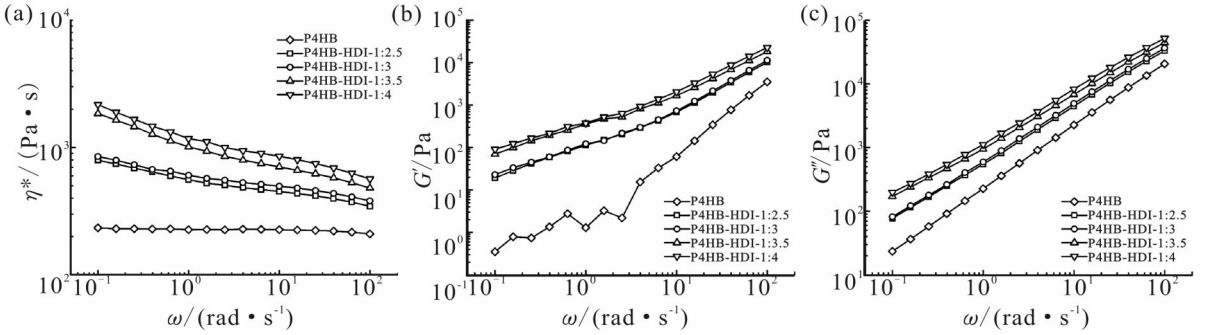


Fig. 10 (a) Complex viscosity, (b) storage modulus and (c) loss modulus of P4HB before and after HDI chain extension

率条件下，MDI扩链P4HB的*G'*和*G"*均高于未扩链样品的*G'*和*G"*，实验结果与扩链剂用量对熔体扭矩的影响规律相一致。这是由于P4HB与MDI发生了扩链反应，相对分子质量增加，以及形成的支化结构或微交联结构，导致P4HB复数黏度和储能模量上升。随着P4HB/MDI比例的增加，样品的复数黏度对剪切速率更为敏感，这是由于P4HB/MDI比例增加，形成的扩链或者支化大分子增多，而大分子解缠结行为对剪切速率的变化更敏感[18]。

如Fig.10所示，在整个扫描频率（100~0.1 Hz）范围内，经HDI扩链的P4HB复数黏度均高于未扩链P4HB的复数黏度。*G'*和*G"*随着频率的增大而增大，在同一频率条件下，HDI扩链P4HB的*G'*和*G"*均高于未扩链P4HB的*G'*和*G"*。表明扩链后的P4HB有更高的熔体强度。实验结果与扩链剂用量对熔体扭矩影响规律保持一致。原因与MDI扩链体系一致。结果表明，扩链后P4HB的熔体强度和熔体黏度增大，这有利于改善P4HB的加工性能。

3　结论

本文选用MDI和HDI 2种扩链剂对P4HB进行扩链反应，研究发现，MDI和HDI均能提高P4HB的熔体强度和拉伸强度。与HDI相比，MDI扩链的P4HB在熔体强度和冲击性能方面表现出更好的改善效果，这可能是由于MDI具有较高的反应活性和苯环结构。HDI扩链的P4HB具有更高的结晶温度和结晶速度。通过简单的扩链反应实现对P4HB性能的改善，有助于解决P4HB材料性能不足而导致的应用受限问题。扩链后的P4HB综合性能优良，将进一步推动其在高附加值产品中的应用。

参考文献：

[1] Peng C, Wang J, Liu X, *et al*. Differences in the plastispheres of biodegradable and non-biodegradable plastics: a mini review[J]. Frontiers in Microbiology, 2022, 13.

[2] Tarrahi R, Fathi Z, Seydibeyoğlu M Ö, *et al*. Polyhydroxyalkanoates (PHA): from production to nanoarchitecture[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 146: 596-619.

[3] Sharma V, Sehgal R, Gupta R. Polyhydroxyalkanoate (PHA): properties and modifications[J]. Polymer, 2021, 212: 123161.

[4] Shen Y, Zhao Z, Li Y, *et al*. A facile method to prepare high molecular weight bio-renewable poly(γ-butyrolactone) using a strong base/urea binary synergistic catalytic system[J]. Polymer Chemistry, 2019, 10: 1231-1237.

[5] 郝艳平, 梁宏玉, 边俊甲, 等. 扩链改性对聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(3): 39-42.
Hao Y P, Liang H Y, Bian J J, *et al*. Effects of chain-extended modification on properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(3): 39-42.

[6] 吴笛青, 温变英. 回收聚乳酸树脂的扩链改性[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(9): 48-52.
Wu D Q, Wen B Y. The chain extension modification of recycled PLA resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(9): 48-52.

[7] Yin D, Mi J, Zhou H, *et al*. Simple and feasible strategy to fabricate microcellular poly(butylene succinate) foams by chain extension and isothermal crystallization induction[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 48850.

[8] Hao Y, Li Y, Liu Z, *et al*. Thermal, mechanical and rheological properties of poly(lactic acid) chain extended with polyaryl polymethylene isocyanate[J]. Fibers and Polymers, 2019, 20: 1766-1773.

[9] Sun J, Huang A, Luo S, *et al*. Effect of chain extender on morphologies and properties of PBAT/PLA composites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2021, 36: 1175-1186.

[10] Ji D, Liu Z, Lan X, *et al*. Morphology, rheology, crystallization behavior, and mechanical properties of poly(lactic acid)/poly(butylene succinate)/dicumyl peroxide reactive blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131: e39580.

[11] Woo S I, Kim B O, Jun H S, *et al*. Polymerization of aqueous lactic acid to prepare high molecular weight poly(lactic acid) by chain-extending with hexamethylene diisocyanate[J]. Polymer Bulletin, 1995, 35: 415-421.

[12] 曹小玉, 李圆圆, 李跃, 等. 二异氰酸酯扩链聚2,5-呋喃二甲酸乙二酯[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(1): 1-6.
Cao X Y, Li Y Y, Li Y, *et al*. Chain Extension of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) by diisocyanate[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(1): 1-6.

[13] Pan H, Li Z, Yang J, *et al*. The effect of MDI on the structure and mechanical properties of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) blends[J]. RSC Advances, 2018, 8: 4610-4623.

[14] Jiang L, Kang H, Wang Z, *et al*. Studies on chain extension of a novel bio-based engineering elastomer using 4,4-diphenyl methane diisocyanate as a chain extender[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131: e40756.

[15] Zeng J B, Wu F, Huang C L, *et al*. Urethane ionic groups induced rapid crystallization of biodegradable poly(ethylene succinate)[J]. ACS Macro Letters, 2012, 1: 965-968.

[16] Wang J, Zheng L, Li C, *et al*. Synthesis and properties of biodegradable poly(ester-co-carbonate) multiblock copolymers comprising of poly(butylene succinate) and poly(butylene carbonate) by chain extension[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51: 10785-10792.

[17] Zhao Z, Wu Y, Wang K, *et al*. Effect of the trifunctional chain extender on intrinsic viscosity, crystallization behavior, and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)[J]. ACS Omega, 2020, 5: 19247-19254.

[18] 李璐瑶, 高建峰, 徐鼐, 等. 多元环氧扩链剂改性PLA/PBAT薄膜的制备与性能表征[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8): 8-14.
Li L Y, Gao J F, Xu N, *et al*. Preparation and properties of PLA/PBAT films modified with multiple epoxy extenders[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 8-14.

Effect of Isocyanate Chain Extension and Modification on Structure and Properties of Poly (4-hydroxybutyrate)

Zihao Wang[1], Anmin Tao[1], Zhi Li[1], Hongwei Song[1,2], Xiaohui Fu[1], Ze Kan[1]

(*1. College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Miracll Chemicals., Co. Ltd., Yantai 265500, China*)

ABSTRACT: Poly (4- hydroxybutyrate) (P4HB) is a biodegradable aliphatic polyester with advantages such as high toughness, excellent degradation rate, and good biocompatibility of degradation products. However, its processing and application are limited by its low melt strength and crystallization rate. In order to improve the melt strength and crystallization rate of P4HB, aromatic 4, 4'- diphenylmethane diisocyanate (MDI) and aliphatic hexamethylene diisocyanate (HDI) were selected as chain extenders. P4HB was chain extended via melt reaction by the catalysis of dibutyltin dilaurate (DBTDL). The amount of catalyst and chain extenders was optimized. The effects of isocyanates chain extender on the melt strength, crystallization behavior, and mechanical properties of poly (4- hydroxybutyrate) was systematically studied. Research has found that MDI can better enhance the melt strength and mechanical properties of P4HB, while HDI can better increase the crystallization temperature and rate of P4HB. When the mole ratio of P4HB to MDI is 1:3, the impact strength of P4HB increases from 8.4 kJ/m^2 to 25.1 kJ/m^2, and the melt flow rate decreases from 158 g/10 min to 20 g/10 min. When the mole ratio of P4HB to HDI is 1:2.5, the crystallization temperature of P4HB increases from 20.8 ℃ to 32.6 ℃.

Keywords: poly(4- hydroxybutyrate); isocyanates; chain expansion; melt strength; crystallization; mechanical performance