

聚羟基丁酸戊酸共聚酯 (PHBV) / 纳米 SiO₂ 共混体系研究

王鹏 俞昊 吴文华 陈彦模

(纤维材料改性国家重点实验室 东华大学材料学院 上海 200051)

关键词: PHBV SiO₂ 结晶性能 力学性能

聚羟基丁酸戊酸共聚酯 (PHBV) 是一种生物高分子聚酯, 它具有良好的生物相容性、生物降解和生物可吸收性^[1], 然而由于材料本身的缺点, 如结晶速率慢、结晶度高、热稳定性差、断裂伸长率低以及成型加工困难等, 极大地限制了 PHBV 的应用^[2], 因此研究 PHBV 材料与其他材料的共混成为热点, 有很多文献报导了 PHBV 材料与有机物的共混情况^[3-5], 而与无机材料的共混却很少。本文使用二氧化硅无机纳米粒子来对 PHBV 材料进行共混改性, 以改善 PHBV 的结晶性能和力学性能, 从而改善其脆性, 提高其机械性能。

聚羟基丁酸戊酸共聚酯 (PHBV) 粉料由宁波某公司提供, 用上海某厂家生产的粒径为 30nm 的 SiO₂ 粒子作为无机添加剂, 按照一定的质量比在 DACA 双螺杆微型共混仪中充分熔融混合, 螺杆转速为 75 转/min, 共混温度为 166 , 混合时间大约为 7min, 挤出样品, 样品为棒状固体; 或者挤出注塑成哑铃状或圆形注塑样品。为了编号简明, 我们使用 'An' 来代表 SiO₂ 含量为 n% 的共混体系样品。首先, 我们对共混材料进行了 DSC 测试, 样品的熔融过程参数及结晶过程参数列于表 1 中。

Table 1. Thermal analysis parameters of PHBV and PHBV/SiO₂ blends

Sample	Content of additive	Melting			Crystallization			
		T _{m1} ()	T _{m2} ()	H _m (J/g)	Crystallinity* (%)	T _{cc} ()	T _{onset} ()	T ()
PHBV	-	155.74	167.19	94.25	70.76	94.25	108.47	22.64
A1	1%	164.38	173.87	96.95	73.52	99.26	109.67	18.01
A5	5%	171.32	171.32	90.16	71.25	109.51	117.51	15.09
A10	10%	167.27	175.42	75.44	62.93	96.31	108.54	21.02

* The heat of fusion for 100% crystalline PHBV is 133.2 J/g

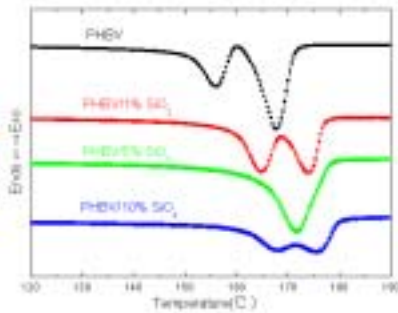


Figure 1. DSC heating curves for PHBV and PHBV/SiO₂ blends at rate of 10 K min⁻¹

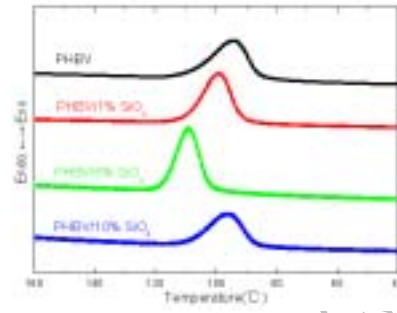


Figure 2. DSC cooling curves for PHBV and PHBV/SiO₂ blends at rate of 10 K min⁻¹

图 1 和图 2 分别为 PHBV/SiO₂ 共混体系的熔融及结晶过程曲线。在熔融过程中，共混体系的两个熔融峰均向高温方向移动，这是由于 SiO₂ 成核剂对 PHBV 晶体的完善程度和晶片厚度影响较大。当含量到达 5% 时，熔融峰未发生分裂。当含量继续增加时，由于 SiO₂ 粒子极易发生团聚，成核作用显著下降，使得熔融峰变小，结晶度下降。在结晶过程中，当 SiO₂ 的含量小于 5% 时，随着添加剂含量的增加，初始结晶温度提高了，PHBV 的结晶更加容易；由于结晶过程变窄，因此其结晶速率相比纯 PHBV 变快了；而体系中 SiO₂ 粒子继续增加时，结晶温度又向低温区域移动，峰形变宽，由表 1 可以看出，其和纯 PHBV 的结晶情况类似，进一步验证了过多 SiO₂ 粒子的加入，在体系内发生了团聚，使其作为成核剂能力下降。

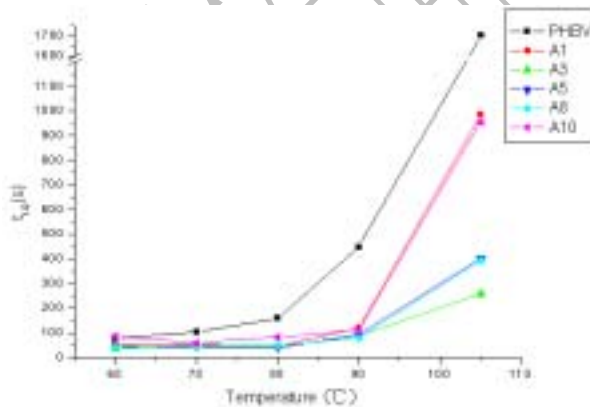


Figure 3. Half crystallization time of PHBV and PHBV/SiO₂ blends with depolarized light intensity (DLI)

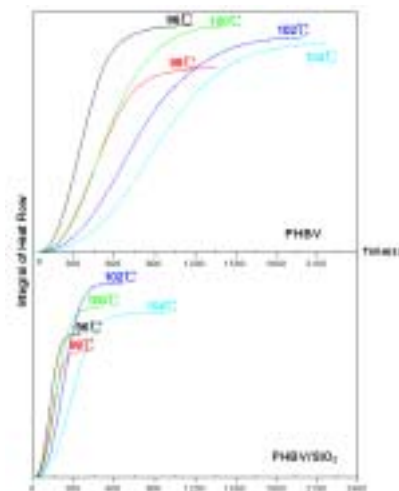


Figure 4. DSC Integral curves of PHBV and PHBV/SiO₂ blends under isothermal conditions

高聚物的结晶速率取决于成核速率、晶粒的生长速率和由它们两者所决定的结晶总速率。本文采用光学解偏振方法和 DSC 两种方法表征球晶生长的总速率。我们可以通过半结晶时间 $t_{1/2}$ 的大小来反应结晶速率的快慢。从图 3 可以看到，加入 SiO_2 以后，由于其成核作用，PHBV 的总结晶速率加快。另外可以看到，高含量 SiO_2 共混体系的最大结晶速率向低温方向移动，这是因为此时粒子团聚程度很严重，成核能力急剧下降的缘故。在图 4 中，我们用 DSC 方法研究了纯 PHBV 及添加无机粒子后共混材料的等温结晶情况，结果也发现添加 SiO_2 后体系的半结晶时间明显减小，即总结晶速率加快了。这与光学解偏振方法得到的结论是一致的。

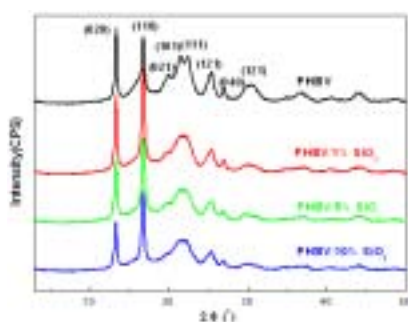


Figure 5. WAXD patterns of PHBV and PHBV/ SiO_2 blends

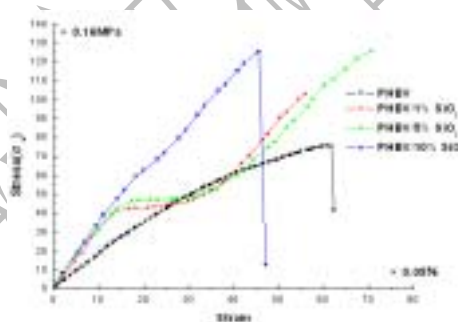


Figure 6. Stress-Strain curves of PHBV/ SiO_2 blends

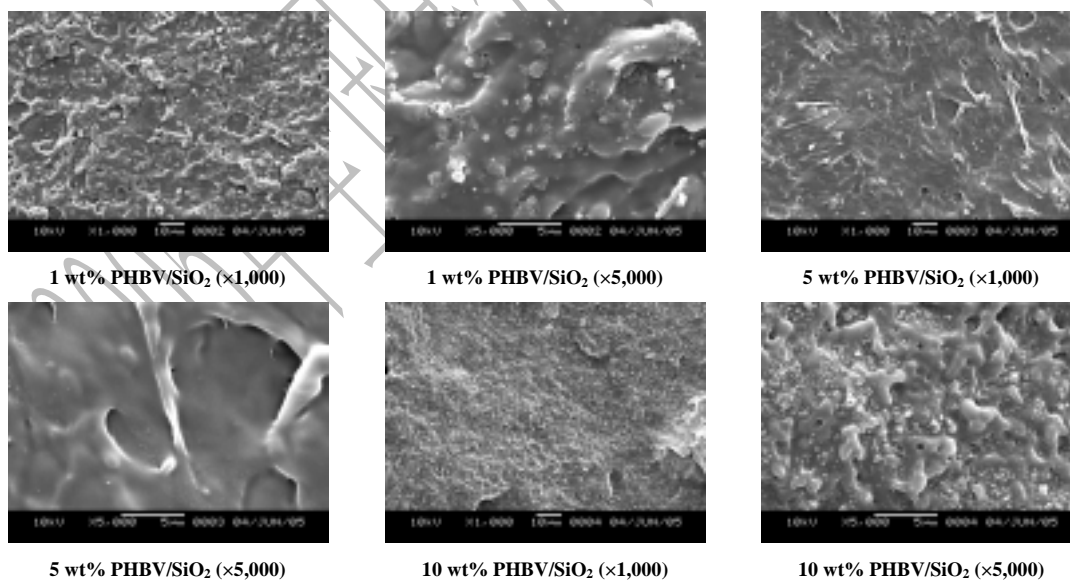


Figure 7. SEM images of the tensile fracture surface for various content PHBV/ SiO_2 mouldings

广角 X 射线衍射实验发现，加入了纳米 SiO_2 粒子的共混体系特征峰总体上变

窄变尖锐，说明对应晶面上的片晶厚度增加，导致了共混材料熔点的提高，然而在 SiO₂ 含量达到 10% 时，它的峰形稍有宽化，这与 DSC 所测得的熔点趋势是一致的。

我们将此样品的标准样条进行了力学拉伸实验，结果如图 6 所示。A1、A5 样品的样条出现了明显的“屈服平台”，并且从图 7 的断面照片也可以看到，SiO₂ 改性样品的断面出现了凹凸错落及微纤状结构，断裂所需克服的表面能增大，也表明 SiO₂ 的加入使 PHBV 样条由原先的脆性向韧性转化。SiO₂ 的含量到达 10% 时，材料又很快发生了断裂，这是因为适当的微粒分散在 PHBV 基体中时，它可以阻碍基体中分子链运动与滑移，起到增强效果，而当含量增加到一定程度上时，大部分微粒会形成团聚结构，使增强效果减弱以至消失。

参考文献：

- [1] 赫建原, 高分子通报, 2000(2):1
- [2] W. J. Liu, H. L. Yang, Z. Wang et al, J. Appl. Polym. Sci, 2002, 86:2145-2152
- [3] J.Li, M.F.Lai, J.J.liu, J. Appl. Polym. Sci., 2004, 92:2514-2521
- [4] Mauricio Avella, Ezio Martuscelli, Pietro Greco, Polymer, 1991, 32:1647-1653
- [5] Zhaobin Qiu, Takayuki Ikehara, Toshio Nishi, Polymer, 2003, 44:7519-7527

Study on blends of
Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/nano-SiO₂
Wang Peng Yu Hao Wu Wenhua Chen Yanmo
(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers & Polymer Materials,
College of Material Science & Engineering, Donghua University, Shanghai, 200051)

In this paper, silicon dioxide (SiO₂) had been selected to blend with PHBV. The crystallization behaviors and mechanical properties of blending systems were investigated. It was found that when PHBV was modified with nano inorganic particles, the melting points of the blends were improved; the crystallization rates were increased, as well as the mechanical properties.

Keywords: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) silicon dioxide
crystallization behavior mechanical property