

# PHBV/纳米级无机添加剂共混体系力学性能研究

和晶 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 无机粒子 力学性能

羟基丁酸酯和羟基戊酸酯共聚物 (PHBV) 是一种天然高分子聚酯, 具有良好的生物降解、生物吸收以及生物相容性<sup>[1]</sup>, 近年来引起了国内外科学家的广泛关注, 同时由于 PHBV 材料固有的缺点<sup>[2]</sup>, 使得研究 PHBV 与其它材料的共混成为热点。由于 ZnO 具有良好的抗菌作用<sup>[3]</sup>, 而羟基磷灰石 (HA) 有着优异的生物相容性<sup>[4]</sup>, 这就有可能赋予 PHBV 材料一些新的功能。本文研究了 ZnO 和 HA 两种纳米级无机粒子对 PHBV 力学性能的影响, 结果表明, 两种无机纳米粒子的加入, 提高了 PHBV 材料的最大拉伸强度和模量, 一定程度上改善了 PHBV 的力学性能。

PHBV 粉末材料由宁波某公司提供, ZnO 和 HA 无机粒子由国内某厂生产。纳米粒子在干态下极易团聚, 因此我们将 ZnO 分散于乙醇中, HA 分散于水中, 通过透射电子显微镜观测分散在其中的粒子, 由图 1 发现 ZnO 粒子呈球形, 而 HA 粒子则呈现椭圆形针状, 并且都堆积在一起, 发生了“假团聚”现象, 通过分析软件, 得到球形 ZnO 的粒径为 60nm; 针形 HA 的长径为 240nm, 短径为 50nm。



ZnO (×50,000)  
sphericity 60nm



HA (×50,000)  
Needle ribbon width 240nm minimum width 50nm

Fig.1 TEM photographs of ZnO and HA

本文首先在 DACA Instruments 双螺杆微型共混仪上注塑不同含量无机粒子的共混体系样品, 样品呈哑铃状, 在万能强力试验机上做出它们的应力-应变曲线;

然后通过 JSM-5600LV Scanning Electron Micros 型扫描电镜 (SEM) 观察了它们的断面照片, 结果如下。

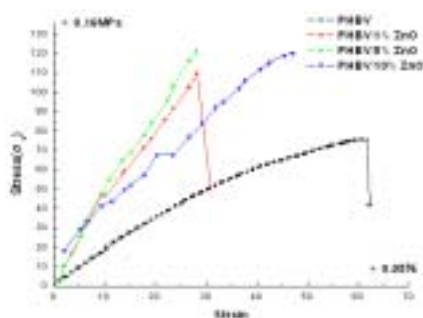


Fig2. Stress-Strain curves of PHBV/ZnO blends

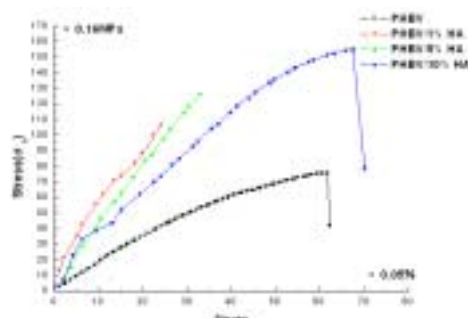
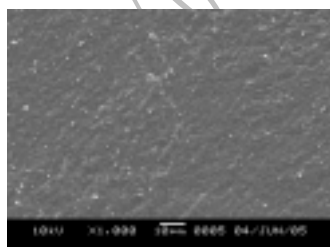


Fig3. Stress-Strain curves of PHBV/HA blends

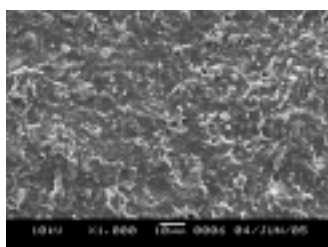
由图 2 可以看出, 纯 PHBV 发生了脆性断裂, 这与 PHBV 的结晶速率慢、球晶直径大的缺点是吻合的。在 PHBV 中加入 ZnO 后, 在拉伸直至断裂的整个过程中未出现细颈现象, 并且最大强度及弹性模量均比纯 PHBV 要高。

由图 3 可以看出, 加入了 HA 以后, 样条的最大强度明显加大, 在低含量时, 样条在整个拉伸过程中被均匀拉伸, 直至发生断裂, 断裂伸长率要小于纯 PHBV 的; 当 HA 含量增大时, 样条在拉伸过程中有出现细颈屈服的趋势, 最后达到极限强度发生断裂, 其断裂强度和断裂功都很大, 说明在 PHBV 基体中 HA 在所研究的添加范围内都是起到增强作用的, 这可能是由于针状的 HA 粒子在基体中发生了取向, 可以提高共混材料的最大拉伸强度。

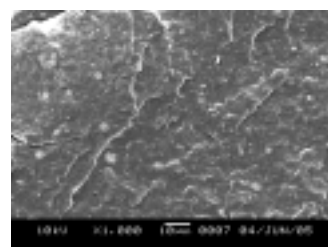
因此, 无机纳米粒子的加入都使 PHBV 材料的拉伸强度和弹性模量提高了一倍以上, 并且加入 10%HA 粒子后对共混材料的最大拉伸强度改善最为明显, 数值提高了近两倍。



1 wt% PHBV/ZnO ( $\times 1,000$ )



5 wt% PHBV/ZnO ( $\times 1,000$ )



10 wt% PHBV/ZnO ( $\times 1,000$ )

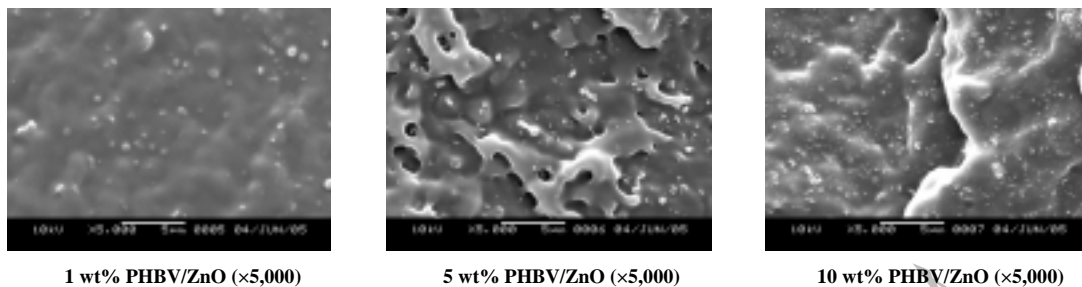


Fig4. SEM images of the tensile fracture surface for various content PHBV/ZnO mouldings

从图 4 可以看出，ZnO 在 PHBV 基体中的分散比较均匀，界面粘合牢固，随基体中添加粒子的增多，也出现了团聚现象，在一定程度上会影响其拉伸性能。加入 ZnO 后，样条断面出现了明显的凸凹错落现象，使得其表面积增大，破坏需要的能量增大，因此抵抗破坏的能力就强，那么 PHBV 的力学性能就得到改善。ZnO 含量为 1% 时，断面突起不明显，和纯 PHBV 材料断面相近；当 ZnO 含量为 5% 时，突起较多，断面有较大的空洞，这可能是在拉伸过程中断面两端被拉起时所引起的。ZnO 含量达到 10% 时，突起更明显，断面有从脆性断裂向韧性断裂转变的特征，这就赋予了该材料较好拉伸强度的形态学基础。

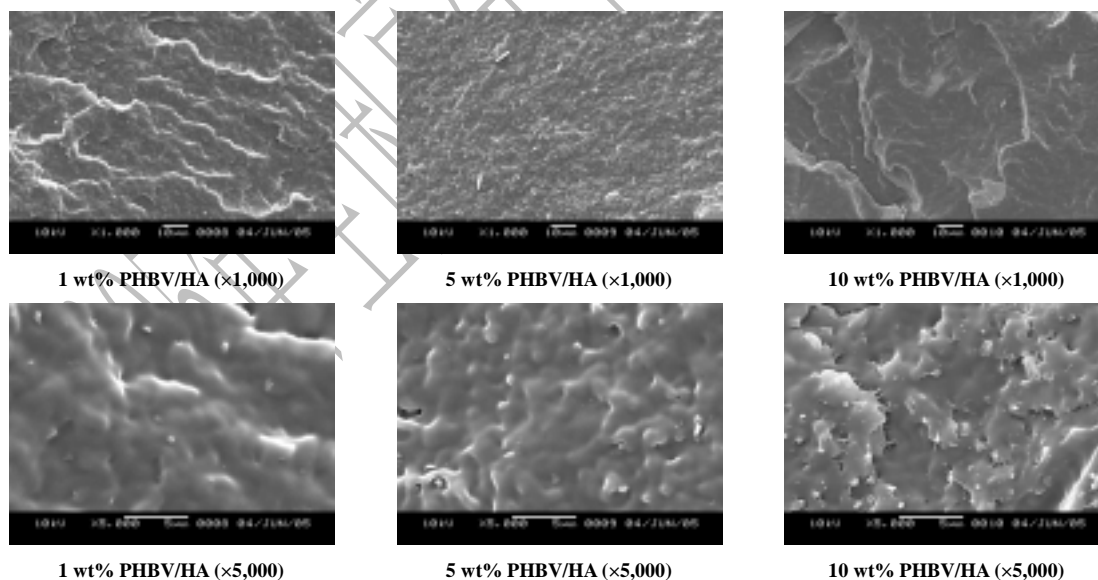


Fig5. SEM images of the tensile fracture surface for various content PHBV/HA mouldings

从图 5 可以看出，HA 在 PHBV 中的分散比较均匀，但也出现了少许分相的情

---

况。当 HA 为 1% 时，样条断面与纯 PHBV 相似，这说明 1% 的添加剂含量对于强度的提高不是很明显；而当含量达到 5% 时，样条的断面出现了很多类似小球状的起伏，这与塑性材料的情况相像，在较大程度上提高了样品的强度。当 HA 含量达 10% 时，断面出现了高低起伏及微纤状形貌，断面形态明显向韧性方面转变，这些都是材料强度高的表现。

#### 参考文献：

- [1] 赫建原, 高分子通报, 2000(2):1
- [2] YONG SUNG CHUN, WOO NYON KIM, J. Appl. Polym. Sci., 2000, 77:673-679
- [3] 程敬泉, 衡水师专学报, 2001, 3(2):43
- [4] Norma Galego, Chavati Rozsa, et al, Polymer Testing, 2000, 19:485-492

## Study on mechanical properties of blends of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) with nano inorganic particles

He Jing 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)

The blends of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers and other materials have become a hot spot in recent years. For the blending of PHBV and inorganic particles, the inorganic particles are very important to the mechanical properties of blending systems. In this paper, the effect of zinc oxide (ZnO) and hydroxyapatite (HA) nano particles on the mechanical properties of PHBV were studied. It was proved that the mechanical properties of the blending systems were enhanced to some extent when these nano inorganic particles added.

Keywords: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)

inorganic particles      mechanical properties