

聚 β -羟基丁酸酯/聚氧化乙烯共混体系力学性能研究*

李荣群**² 安玉贤¹ 庄宇钢¹ 董丽松**¹ 滕凤恩² 冯之榴¹

(¹中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室 长春 130022)

(²吉林大学材料科学与工程系 长春 130023)

摘 要 本文详细研究了可完全生物降解的聚 β -羟基丁酸酯(PHB)与水溶性聚氧化乙烯(PEO)二元共混体系的拉伸力学性能. 讨论了 PEO 分子量、共混组成及热处理条件对共混体系力学性能的影响. 其中, PHB 与超高分子量 PEO(重均分子量 5×10^6)共混, 两组分力学上具有相容性, 共混物的拉伸强度、断裂伸长率及模量都有明显的正的协同效应. 共混改性效果显著. PHB 的力学性能得到很大改善, 尤其 PHB 的脆性缺陷. 并且, 共混物在经过适当温度退火处理之后, 共混物性能还可进一步改善.

关键词 可降解材料, 聚 β -羟基丁酸酯, 聚氧化乙烯, 力学性能

聚 β -羟基丁酸酯 [Poly(β -hydroxybutyrate) (PHB)] 是由微生物发酵合成的一种热塑性脂肪族聚酯^[1]. PHB 作为一种新兴的可生物降解高分子材料, 以其完全的可生物降解性、良好的物理加工特性以及生物相容性而被看作为替代化学合成塑料、消除塑料垃圾污染的最具吸引力的选择之一, 成为世界各国竞相研制开发的重要课题^[2]. 目前, 在欧美国家已经有部分商业化产品投入实际应用^[3]. 但是, PHB 相对昂贵的价格和力学脆性严重影响了 PHB 降解材料的广泛使用. 但是, 随着 PHB 合成技术的提高, 尤其是转基因植物生产 PHB 技术的发展与成熟^[4], 人类解决 PHB 价格障碍只是时间的问题. 因此, 解决 PHB 力学脆性的问题就显得更加重要. 为了改善 PHB 的力学脆性, 人们做了大量的共混改性工作^[5,6].

聚氧化乙烯(PEO)是一种水溶性高聚物, 不仅具有生物相容性, 而且随分子量不同, PEO 具有广泛的力学性能分布^[7]. 采用 PEO 与 PHB 共混改性, 两组分都是环境友好生态材料. 这样, 在保持了整个体系的生态友好的基础之上, 希望既能降低材料价格, 又能改善材料性能. 前文已经讨论了 PHB 与超高分子量 PEO 共混体系的热力学相容性和结晶行为^[8], 本文作为系列工作之一, 将重点讨论 PHB/PEO 共混体系的力学性能及共混组成、PEO 分子量、不同热处理条件对该体系的力学性能的影响.

1 实验部分

1.1 样品制备

PHB 粘均分子量为 2.9×10^5 , 是 Aldrich 公司商品; 重均分子量 5×10^6 的 PEO(以下简称为 PEO5), 重均分子量 3×10^5 的 PEO(以下简称为 PEO3), 两者均是 Polysciences 公司产品. 将 PHB 分别与 PEO3、PEO5 按一定的质量比溶液共混, 溶剂为氯仿. 溶好并搅拌均匀, 然后在聚四氟乙烯模板上浇铸成膜. 待溶剂挥发后, 在真空烘箱里 60°C 抽真空除溶剂至恒重.

1.2 拉伸性能测试

制备好的共混样品, 制成长 40mm, 宽 5mm 的标准板条试样, 直接或经不同热处理之后, 室温下在 Instron-1121 型电子拉力机上做拉伸试验. 拉伸速率为 2mm/min. 样品拉伸强度(σ), 断裂伸长率(ϵ)和模量(E)是多个拉伸试样应力-应变曲线的平均值.

2 结果与讨论

共混作为改进材料性能和创造新材料最简便、有效的途径之一, 被广泛的应用于高分子材料的改性工作. PHB 是具有一定强度的脆性材料, 其改性工作主要应从增韧出发, 提高材料的韧性. 这就要求另一共混组分具有较好的韧性, 以便取得理想的改性效果. 就 PEO 而言, 其力学性能与

* 2000-02-02 收稿, 2000-04-20 修稿; 国家自然科学基金(基金号 29774031)和攀登计划预选项目资助;

** 通讯联系人, 当前通讯处: 上海原子核研究所辐射化学开放实验室, 邮政编码 201800

其分子量有很大的依赖性:分子量较低时,常温下为无定形态;中间分子量时,为脆硬的固体;较高分子量的 PEO 是典型的弹性体,有很好的韧性.故采用 PEO 与 PHB 共混改性,PEO 分子量的差异将很大程度影响共混物的性能,影响其与 PHB 的力学改性效果.

表 1 和表 2 是分子量分别为 30×10^4 , 50×10^5 的 PEO,即 PEO3、PEO5,与 PHB 溶液共混浇铸成膜试样的拉伸强度、断裂伸长率及模量随共混组成变化情况.比较 PHB/PEO3、PHB/PEO5 两共混体系的力学性能可见,PEO3、PEO5 与 PHB 共混取得了截然不同的力学改性效果. PEO3 的加入不仅没有提高材料的性能,反而使材料性能有所降低,共混物的拉伸强度、断裂伸长率都很小,且低于两组分的线形加和.然而,PEO5 与 PHB 共混,共混物却表现出很好的力学性能,不仅材料的韧性有很大提高,而且材料强度也有一定的提高.

Table 1 Tensile properties of PHB/PEO3 blends

PHB/PEO3	Tensile strength σ (MPa)	Elongation at break ϵ (%)
100/0	12	5.4
80/20	4.3	12
40/60	2.6	3.9
60/40	1.8	1.8
20/80	2.7	1.4
0/100	1.4	4.3

Table 2 Tensile properties of PHB/PEO5 blends

PHB/PEO5	Tensile modulus E (MPa)	Tensile strength σ (MPa)	Elongation at break ϵ (%)
100/0	180	12.0	5.4
80/20	516	15.6	7.8
40/60	665	21.7	64
60/40	1137	18.9	352
20/80	852	18.2	918
0/100	270	7.0	224

对于所有共混组成的 PHB/PEO3 共混物,其拉伸行为都表现出典型的脆性特征:在应力-应变曲线中也没有应力屈服拐点出现,拉伸试样的断面平滑,也没有任何可观测到的瓶颈收缩和应力发白现象.属于典型的脆性材料.而 PEO5 与 PHB 共混,共混物则表现出与 PHB/PEO5 共混物截然不同的拉伸行为.图 1 是 PHB/PEO5 共混物的拉伸应力-应变曲线.

由图 1 可见,随着共混物中 PEO5 含量的增加,共混物的拉伸行为发生了显著变化.对于纯 PHB,在发生应力屈服之前试样就已断裂,在应力-应变曲线中没有屈服拐点出现.对于 PEO5 含量 20% 的共混物,屈服现象同样不明显.两者属于脆性材料.当共混物中 PEO5 含量超 20% 时,应力-应变曲线中出现明显的屈服拐点和弹性形变应力平台;共混试样在拉伸过程中也有明显的瓶颈收缩和应力发白现象发生;试样的拉伸断面粗糙、很不规则平滑.这些韧性特征表明:当 PEO5 含量超过 20% 时,共混物已由典型的脆性材料转变成韧性材料.而且,从图 1 可以看出,PEO5 含量 60%、80% 共混物的拉伸韧性较纯 PEO5 弹性体的韧性还胜出一筹.

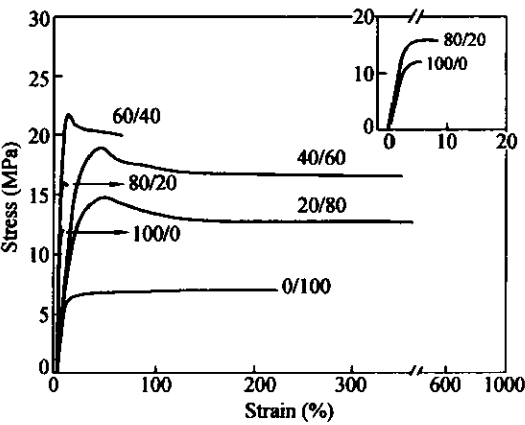


Fig. 1 Tensile stress-strain curves of PHB/PEO5 blends with various compositions

可见,与 PEO3 不同,韧性的 PEO5 材料与 PHB 共混,其增韧改性效果十分明显.随着 PEO5 组分含量的增加,共混物逐渐由脆性材料转变成成为韧性材料.另外,在 PHB/PEO5 体系中,脆性材料(PHB、PEO5 含量 20% 的共混物)、韧性材料(PEO5 含量 40%、60%、80% 的共混物)、弹性体(PEO5)三者共存,使 PHB/PEO5 共混体系可能成为高聚物共混物力学性能研究的理想体系之一.

就 PHB/PEO5 共混体系而言,材料的断裂伸长率随共混物中 PEO5 组分含量的增加而增大,并且在 PEO5 含量 80% 时,出现极大值(见表 2).共混物的断裂伸长率都远高于 PHB 和 PEO5 两组分的线形加合值.当 PEO5 含量为 60% 和 80% 时,共混物的拉伸韧性也远远高于纯 PEO5,甚至达数倍之多.这表明 PEO5 与 PHB 共混,共混物

韧性有明显的正的协同力学效应,共混增韧改性效果十分明显,PHB 的脆性缺陷得到很大改善.

PHB 作为一种具有巨大潜在应用市场前景的降解高分子材料,具有相当高的力学强度也是 PHB 材料的一大优势之一. 其与具有柔性分子链、力学强度较低的 PEO5 共混,可能会导致材料的强度急剧下降. 然而,由表 2 可见,PEO5 组分的加入不仅没有降低材料的强度,而且还使材料的强度得到一定的加强. 共混物的拉伸强度都远高于 PHB、PEO5 两组分的线性加合值,而且也高于纯 PHB 的拉伸强度. 也就是说,加入的柔软的 PEO5 组分,与 PHB 有显著的协同效应,使共混物的强度不仅没有下降,反而有所增加. 当 PEO5 含量 40% 时,这种协同效应达到最大,共混物拉伸强度出现极大值. 随后,稍有下降,但仍高于 PHB 的拉伸强度.

PEO5 与 PHB 共混,共混物正的协同力学效应不仅表现在材料的拉伸强度和断裂伸长率方面,而且也表现在共混物的模量方面. 共混物的模量随着 PEO5 含量的增加而显著增加,在 PEO5 含量 60% 时,出现极大值. 所有共混物的模量都远高于两组分的线形加合,也高于任一单组分的模量.

对于高聚物共混体系来说,可用 Nielsen 公式^[9]描述共混物模量与其各组分模量关系:

$$E = w_1 E_1 + w_2 E_2 + \beta_{12} w_1 w_2 \quad (1)$$

其中, E_1 、 E_2 、 E 分别是两组分及其共混物的模量, w_1 、 w_2 分别是共混物中两组分的组成含量; β_{12} 是可变参量,其与体系的力学相容性密切相关^[9,10],当 $\beta_{12} < 0$,两组分力学相容性能较差,共混物力学性能也差;当 $\beta_{12} = 0$,两组分只是简单的混合,共混物力学性能只是两组分性能的线形加合;当 $\beta_{12} > 0$,两组分力学上互容增强,有正的协同效应.

对于 PHB/PEO5 共混体系,如表 3 所示,其 β_{12} 值都远大于零,且随着共混物中 PEO5 组分含量的增加而增加. 这说明 PHB/PEO5 共混体系在力学上是完全相容的,且体系力学相容性随 PEO5 含量的增加而增加. 高聚物共混理论一般认为:与完全相容体系和不完全相容体系相比,部分相容共混体系通常会因为可能的协同效应而表现出更好的力学性能. 这与前文^[8]证明 PHB/PEO5 共混体系在热力学上不完全相容,只是部分相容相一致.

Table 3 Values of β_{12} of PHB/PEO5 blends with various compositions

PHB/PEO5	$\beta_{12}(\text{MPa})$
80/20	1989
60/40	1869
40/60	3763
20/80	4087

以上实验证明,PHB/PEO5 共混体系具有力学相容性,两组分互补增强,共混物具有比单组分更好的力学性能. 无论是在拉伸强度、断裂伸长,还是材料模量方面都表现出显著的正协同效应,力学改性效果显著.

另外,我们将 PHB/PEO5 溶液浇铸成膜试样在作不同温度的条件下作退火处理,以寻求更理想的力学性能和共混改性效果. 表 4 是 PHB/PEO5 溶液铸膜共混试样分别在 190℃ 熔融 2min 和 100℃ 退火 10min 之后,在室温下充分结晶后的力学性能与共混组成的关系.

Table 4 Tensile properties of PHB/PEO5 blends after different heat-treatments

PHB/PEO-5	$\sigma^1(\text{MPa})$	$\epsilon^1(\%)$	$\sigma^2(\text{MPa})$	$\epsilon^2(\%)$
100/0	21.3	2.1	17.6	3.4
80/20	17.0	3.7	17.0	8.1
40/60	10.8	5.4	16.1	222
60/40	7.9	11.9	16.6	535
20/80	5.5	36.3	16.6	1253
0/100	5.2	43.5	6.7	972

σ^1, ϵ^1 and σ^2, ϵ^2 are the data of the blends treated at 190℃ and 100℃, respectively.

由表 4 可见,共混物经不同温度热处理之后表现出完全不同的力学性能. 共混物经 190℃ 熔融处理之后,其拉伸强度和断裂伸长率都出现明显下降,尤其是断裂伸长率. 经 100℃ 退火处理后,材料强度基本上保持不变,而材料的韧性、断裂伸长率,则有大幅度的提高.

经 190℃ 熔融处理之后,共混物的力学性能之所以急剧下降,原因有:1)PHB 组分经熔融和再结晶之后,生成较在原浇铸膜中大的多的球晶,PHB 失去了作为微小球晶在共混物中的刚性粒子增韧功效,且 PHB 大球晶由于球晶内有裂纹存在,本体力学性能就较差^[11];2)共混物经 190℃ 热处理后,PHB、PEO5 各组分发生严重降解,尤其是 PEO5,其降解温度约为 140℃. 而共混物在 100℃ 温度条件下退火处理,既避免了 PHB、

PEO5 的降解,又保持了原浇铸膜中 PHB 的微晶结构(因为 100°C 低于 PHB 熔点 174°C ,故 100°C 退火时 PHB 不会熔融和再结晶)。同时,又调整了 PEO5 的结晶形态结构,使 PEO5 的断裂伸长率由原来的 224% 增加到 972%,从而使共混物断裂伸长率也相应地显著增加,韧性增强。

综上所述,不同分子量的 PEO 与 PHB 共混取得了截然不同的力学改性效果。其中,分子量

50×10^5 的超高分子量 PEO 与 PHB 共混,力学改性效果显著。随着共混物中 PEO5 组分含量的增加,共混物由脆性材料转变成韧性材料。共混物力学上完全相容,PHB、PEO5 两组分互补增强,材料的拉伸强度、断裂伸长率和模量都出现十分显著的正的协同效应。并且,经过适当温度的退火处理之后,共混物的性能还可进一步提高。

REFERENCES

- 1 Anderson A J, Dawes E A. *Microbiol Rev*, 1990, 54: 450~457
- 2 Holmes P A. *Phys Technol*, 1985, 16: 32~39
- 3 Hammand T, Liggat J J. *Degradable polymer*. In: *Principles and Applications*. Scott G and Gilead D, eds. New York: Chapman and Hall, 1995. 1~84
- 4 Ye Liang(叶梁), Wang Tao(王焘), Song Yanru(宋艳茹). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 1999, 44(12): 1245~1252
- 5 Verhoogt H, Ramsay B A, Favis B D. *Polymer*, 1994, 35: 5155~5169
- 6 Sharma R, Ray A R. *J Macromol Sci-Rev Macromol Chem Phys*, 1995, C35(2): 327~359
- 7 Read B E. *Polymer*, 1962, 3: 529~536
- 8 Li Rongqun, An Yuxian, Zhuang Yugang, Dong Lisong, Teng Fengen. *Feng Zhiliu. Acta Polymerica Sinica*, 1999, 4: 498~501
- 9 Neilsen L N. *Predicting the Properties of Mixtures*. New York: Maicel Dekker, 1978. 223~286
- 10 Kleiner L W, Karasz F E, Macknight W J. *Polym Eng Sci*, 1979, 19: 519~524
- 11 Hobbs J K, McMaster T J, Miles M J, Barham P J. *Polymer*, 1996, 37: 3241~3246

MECHANICAL PROPERTIES OF POLY(β -HYDROXYBUTYRATE)/ POLY(ETHYLENE OXIDE) BLENDS

LI Rongqun², AN Yuxian¹, ZHUANG Yugang¹, DONG Lisong¹, TENG Fengen², FENG Zhiliu¹

(¹ *Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

(² *Department of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130023*)

Abstract Tensile properties of poly(β -hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide)(PHB/PEO) blends were reported in this paper. It was found that the blends of PHB with different molecular-weight PEO exhibited different mechanical properties. The mechanical properties of the blends of PHB and PEO3 ($M_w = 0.3 \times 10^6$) were very poor. However, the blends of PHB and PEO5 ($M_w = 5 \times 10^6$) showed compatible in mechanical properties. Excellent synergism was observed not only in tensile stress and tensile elongation but also in modulus. Moreover, the ductility of the blends could be improved further under proper heat-treatment.

Key words Poly(β -hydroxybutyrate), Poly(ethylene oxide), Blends, Mechanical properties, Heat-treatment