

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.10.001

可降解 PPC/PBS 合金的制备及性能

陈荣源¹, 赵凌锋¹, 潘其营¹, 韩琳¹, 蔡立芳¹, 王哲¹, 段同生², 张忠厚¹

(1. 郑州轻工业大学材料与化学工程学院, 郑州 450001; 2. 河南省中原塑料机械有限公司, 郑州 450001)

摘要: 通过熔融共混法制备了不同组分比的聚碳酸亚丙酯聚酯(PPC)/聚丁二酸丁二酯(PBS)合金。采用万能试验机测试材料的拉伸性能, 并利用扫描电子显微镜观察合金的微观形貌, 利用差示扫描量热仪研究材料的熔融和结晶行为, 利用热重分析仪研究材料的热稳定性, 采用旋转流变仪表征材料的流变性能。结果表明, PPC/PBS 合金随 PBS 质量含量增加, 拉伸强度和拉伸弹性模量提升, 断裂伸长率降低; PPC 中加入 PBS 后得到具有结晶能力的聚酯合金, PPC 在聚酯合金结晶过程中起到异相成核作用, 自然结晶的 PBS 及聚酯合金结晶更加完善, 较快速结晶的 PBS 具有更高的熔融温度。PPC/PBS 合金随 PBS 含量增加, 热稳定性有明显提升, PBS 质量分数超过 30% 后, 提升显著; PPC/PBS 合金的复数黏度、储能模量、损耗模量和扭矩随 PBS 含量增大而减小, 聚酯合金熔体强度降低, 当 PBS 质量分数不超过 70%, 聚酯合金具有较好的成型加工性能。

关键词: 聚丁二酸丁二酯; 聚碳酸亚丙酯; 力学性能; 热性能; 流变性能

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)10-0001-07

Preparation and Properties of Degradable PPC/PBS Polyester Alloy

Chen Rongyuan¹, Zhao Lingfeng¹, Pan Qiying¹, Han Lin¹, Cai Lifang¹, Wang Zhe¹, Duan Tongsheng², Zhang Zhonghou¹

(1. School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Henan Province Zhongyuan Plastic Machinery Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China)

Abstract : Poly (propylene carbonate)(PPC)/poly (butylene succinate)(PBS) alloys with different composition ratios were prepared by melt blending method. Tensile properties of the material was tested by universal testing machine. The microstructure of alloy was observed by using scanning electron microscope. Differential scanning calorimeter instrument was used to study the melting and crystallization behavior of materials. The thermal stability was studied with thermogravimetric analyzer. The rheological property was investigated by rotating rheological meter. The results show that the tensile strength and tensile modulus of PPC/PBS polyester alloy increase with the increase of PBS content, while the elongation at break decreases. Blending PPC with PBS, the polyester alloy obtain crystallization ability, and PPC plays a heterogeneous nucleation role in the crystallization process of the polyester alloy. The crystallization of naturally crystallized PBS and polyester alloy is more perfect, and the melting temperature is higher than that of the fast crystallized PBS. The thermal stability of PPC/PBS polyester alloy is significantly improved with the increase of PBS content, and the improvement is significant when the mass fraction of PBS is more than 30%. The complex viscosity, storage modulus, loss modulus and torque of PPC/PBS polyester alloy decrease with the increase of PBS content, and the melt strength of the polyester alloy decreases. When the content of PBS is less than 70%, the polyester alloy has better molding performance.

Keywords : poly(butylene succinate) ; poly(propylene carbonate) ; mechanical property ; thermal property ; rheological property

基金项目: 河南省重点研发与推广专项(科技攻关)(212102210204), 郑州轻工业大学星空众创空间孵化项目(2020ZCKJ101), 郑州轻工业大学博士科研基金项目(2016BSJJ030)

通信作者: 张忠厚, 博士, 教授, 主要从事功能高分子材料、高性能材料和高分子复合材料等领域的教学科研工作

收稿日期: 2022-08-01

引用格式: 陈荣源, 赵凌锋, 潘其营, 等. 可降解 PPC/PBS 合金的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(10): 1-7.

Chen Rongyuan, Zhao Lingfeng, Pan Qiying, et al. Preparation and properties of degradable PPC/PBS polyester alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(10): 1-7.

近年来,由于传统塑料难以降解而引发的环境污染问题逐步引起人们的重视。因而,聚乳酸(PLA)、聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯(PBAT)、聚丁二酸丁二酯(PBS)、聚碳酸亚丙酯聚酯(PPC)等生物可降解材料得到了快速发展^[1-3],特别是在包装材料领域,开发新型的生物可降解包装材料逐步替代传统的聚烯烃包装材料已取得了显著的应用进展^[4-5]。其中,PPC由二氧化碳和环氧丙烷聚合而制得,在生产中消耗大量的二氧化碳,使用废弃后又能够自然降解,在生物可降解材料中受到重点关注^[6]。PPC具有良好的降解性能和生物相容性,但是其分子链柔性大,力学强度和耐热性较差,使得其应用受限^[7-8]。PBS具有较好的类似聚烯烃的力学强度,同时加工性能和热稳定性较好,是一种综合性能较好的生物可降解材料,但是其断裂韧性仍然不足^[9-10]。为提高PPC的性能,国内外研究者们通过PLA、聚羟基丁酸酯(PHB)、乙烯-乙醇醇共聚物(EVOH)、PBS等与PPC进行熔融共混改性,改善PPC的力学性能和耐热性能^[11-14]。对于PPC/PBS合金,研究者们更多是关注PBS对PPC性能的影响,如提高力学强度、改善热稳定性等,而系统性地研究PPC/PBS合金中不同组分比对聚酯合金结构与性能的影响未有深入报道,从材料的性能和结构上展开系统的研究对开发高性能的生物降解材料具有十分重要的意义。

笔者通过熔融共混的方法制备了不同组分比的PPC/PBS合金,研究不同组分比对聚酯合金的拉伸性能、熔融与结晶行为、热稳定性、流变性能和微观结构的影响,探究各组分对聚酯合金结构与性能的影响作用机理,为开发高性能的生物可降解材料提供理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBS: 1020MD, 密度 1.26 g/cm^3 , 熔体流动速率 25 g/10 min , 日本昭和化学株式会社;

PPC: PPC101, 密度 1.29 g/cm^3 , 熔体流动速率 5.5 g/10 min , 南阳中聚天冠低碳科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

转矩流变仪: W50EHT 型, 德国 Brabender 公司;
平板硫化机: KS100HR 型, 东莞科盛实业有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC204c 型, 德国

Netzsch 公司;

热重(TG)分析仪: TG209 型, 德国 Netzsch 公司;
旋转流变仪: MCR 302 型, 奥地利 Anton Paar 公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-3700 N 型, 日本 Hitachi 公司;

万能试验机: Instron5566 型, 美国 INSTRON 公司。

1.3 PPC/PBS合金的制备

将PBS和PPC分别在 50°C 的条件下置于电热鼓风干燥箱中烘干6 h,然后将PBS和PPC按照一定的质量分数比进行预混,PPC/PBS的质量混合比例分别为90/10, 70/30, 50/50, 30/70和10/90。纯PPC, PPC/PBS 90/10, PPC/PBS 70/30, PPC/PBS 50/50, PPC/PBS 30/70, PPC/PBS 10/90和纯PBS分别编号为1[#], 2[#], 3[#], 4[#], 5[#], 6[#], 7[#],将预混后的PBS与PPC混合料加入转矩流变仪中进行熔融混炼,加工转速为45 r/min,加工温度为 150°C ,加工时间为8 min,混炼的PPC/PBS合金用平板硫化机模压成型,制备测试样条,模压温度为 150°C ,模压压力为10 MPa,模压时间6 min。

1.4 性能测试

(1) 拉伸性能测试。

按照GB/T 1040.2-2006进行测试,试样尺寸为 $75 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ (总长度 $\times$ 测试部分宽度 $\times$ 厚度),拉伸速率为 10 mm/min 。

(2) 流变性能测试。

采用频率扫描模式,试样直径为25 mm,厚度为2 mm,测试间隙为1 mm,温度为 150°C ,扫描频率范围为 $0.1 \sim 100 \text{ rad/s}$,振幅为5%。

(3) DSC测试。

将各组试样置于真空干燥箱中干燥至恒重,分别称取3~5 mg置于铝坩埚中,以 10°C/min 的速率由 20°C 升温至 140°C ,并在 140°C 保温5 min,然后以 10°C/min 的速率降温至 20°C ,在 20°C 保温5 min,以 10°C/min 的速率由 20°C 升温至 140°C ,氮气气氛,流速为 50 mL/min ,记录试样的熔融与结晶曲线。

(4) TG测试。

分别取干燥后的各组样品10 mg放入TG样品室中,对样品进行加热,以 10°C/min 的速率由 25°C 升温至 500°C ,所有测试在氮气气氛下进行,流速为 50 mL/min 。

(5) SEM测试。

将4 mm厚的试样放置在液氮中浸泡30 min,然后进行脆断处理,对试样的脆断面进行喷金处理,然后将试样置于观察室中,调整加速电压为10 kV,对试样的断面进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

PBS, PPC 和 PPC/PBS 合金的拉伸应力-应变曲线如图1所示。从图1中可以看出,PPC呈现典型的韧性断裂,在拉伸屈服后随着拉伸应变的增加,拉伸应力经历冷拉后逐渐增加,试样形成“颈缩”后被均匀拉伸直至断裂。当PBS质量分数达到30%后,试样的破坏方式由韧性断裂转变为脆性断裂,试样在拉伸屈服后仍有较明显的应变,主要是PPC的柔性分子链受力发生受迫高弹形变,增加了材料的延展性,当PBS质量分数达到70%后,PBS为聚酯合金的基体相,此时材料的拉伸断裂特点与PBS类似,断裂应变较低,韧性较差,其原因是基体PBS是结晶型聚合物,聚酯合金在受拉伸应力作用时,主要破坏的是PBS晶格的束缚,而非晶的PPC则是克服分子间作用力发生形变,与PBS相比,PPC对合金的拉伸延展性影响较小。

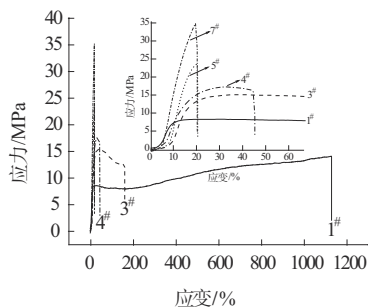
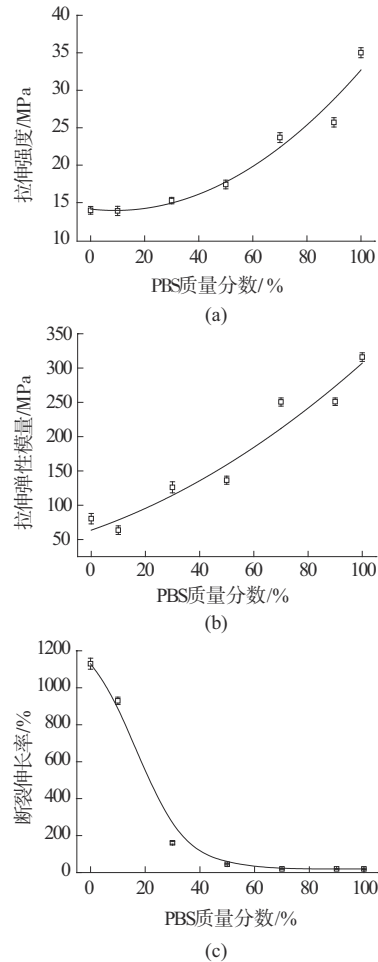


图1 PPC/PBS合金的拉伸应力-应变曲线

图2为不同PBS质量分数时PPC/PBS合金拉伸性能。其中,图2a和图2b分别是PBS质量分数对PPC/PBS合金拉伸强度和拉伸弹性模量的影响。从图中可以看出,PPC的拉伸强度为14.11 MPa,除PBS质量分数为10%时拉伸强度有略微降低,随着PBS质量分数的增加,聚酯合金的拉伸强度呈现逐渐增大的趋势,当PBS质量分数为90%时,聚酯合金的拉伸强度为25.86 MPa,较PPC提高了83.27%,但较PBS拉伸强度35.16 MPa降低了26.45%。与拉伸强度变化趋势类似,当PBS质量分数为10%时,聚酯合金的拉伸弹性模量降低,随着PBS含量的增

加,拉伸弹性模量不断增大,且对基体的依赖性较强,当PBS的质量分数不超过50%时,其拉伸弹性模量低于PBS拉伸弹性模量(316 MPa)的50%。



a—拉伸强度;b—拉伸弹性模量;c—断裂伸长率

图2 不同PBS质量分数时PPC/PBS合金拉伸性能

PBS含量对PPC/PBS合金拉伸断裂伸长率的影响如图2c所示。从图2c可以看出,随着PBS质量分数的增加,聚酯合金的断裂伸长率不断降低,当PBS的质量分数不超过50%时,断裂伸长率降低幅度显著,PBS质量分数由10%增加到30%时,断裂伸长率由929%降低到161%,降幅达82.67%,当PBS质量分数超过50%后,断裂伸长率降低幅度小,逐渐降低后保持在20%左右。

综上,通过对PPC/PBS合金拉伸性能的分析,可以得出PBS能够对PPC的强度和弹性模量有较明显的提升,但是同时损失了PPC的断裂伸长率。当PBS质量分数为10%时,虽然聚酯合金能够保持较好的断裂伸长率,但是拉伸强度及其弹性模量都有小幅度降低,未能起到增强的作用,其原因是少量的PBS分散到PPC中,相对PPC,刚性更强的PBS

分子链未能在PPC柔性链中起到有效的应力传递作用,而结晶型的PBS分散相的晶体会导致PPC基体局部的应力集中,诱发拉伸破坏,因此降低了材料的拉伸性能。

2.2 结晶与熔融行为分析

第一次升温熔融过程,反映的是PBS,PPC及聚酯合金在经历了熔融混炼加工后自然冷却再熔融的热行为,该过程的熔融参数,包括熔融峰温度(T_m)、熔融焓(H_m)、冷结晶峰温度(T_{cl})、冷结晶焓(H_{cl})和相对结晶度(X_c),见表1。

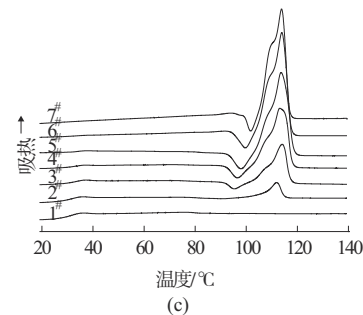
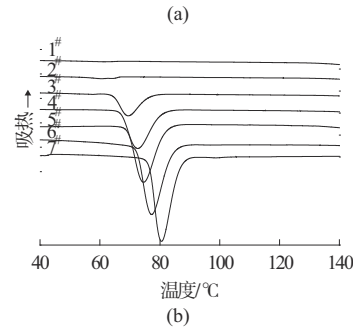
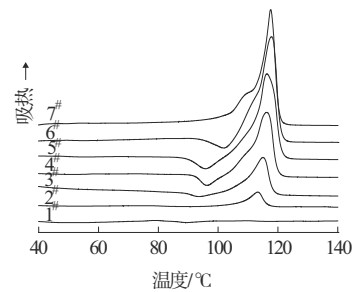
表1 PBS和PPC/PBS合金第一次升温熔融参数

试样编号	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{cl}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cl}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
1 [#]	/	/	/	/	/
2 [#]	113.3	8.32	/	/	41.60
3 [#]	115.0	26.14	93.6	1.20	43.57
4 [#]	116.3	44.27	96.4	4.85	44.27
5 [#]	116.3	60.11	95.8	6.37	42.94
6 [#]	117.8	63.78	101.8	5.92	35.43
7 [#]	117.6	60.45	/	/	30.23

注:PBS的相对结晶度计算公式: $X_c = \Delta H_m/(\omega \times \Delta H_m^0)$,其中 ΔH_m 为熔融焓; ΔH_m^0 为PBS 100%结晶时候的熔融焓,为200 J/g; ω 为PPC/PBS合金中PBS的质量百分数。

图3为PPC/PBS合金结晶与熔融曲线。PPC/PBS合金第一次升温熔融曲线如图3a所示。从图中可以看出,PPC熔融过程无熔融峰出现,PBS熔融过程中,未出现冷结晶峰,随着PBS的加入,PPC/PBS合金出现了冷结晶峰,表明聚酯合金中PBS组分在加工后自然冷却过程中由于PPC的存在使得结晶不完善,升温熔融过程不完善的PBS晶体发生重结晶。随着PBS含量的增加,PPC/PBS合金的冷结晶峰温度呈现向高温方向移动,冷结晶焓增加,熔融峰温度逐渐增加,相对结晶度先减小后增大。结果表明,PBS的加入使得PPC/PBS合金具有结晶能力,由于PBS分子链与PPC分子链间的缠结作用导致聚酯合金结晶不完善,熔融温度降低。同时,PPC在聚酯合金结晶过程中起到了异相成核作用,成核点的增多,使得形成不完善的晶体更多,也提高了相对结晶度。当PBS质量分数低于50%,PPC转变为基体相,PBS含量较少,PPC的成核效应减弱,聚酯合金的相对结晶度降低。

图3b是PPC/PBS合金的结晶曲线,从图中可以看出,PPC未呈现结晶峰,加入PBS后,聚酯合金都表现出了结晶峰,PBS和PPC/PBS合金的结晶参数见表2。PBS具有突出的结晶峰,PPC/PBS合金中



a—第一次升温熔融曲线;b—结晶曲线;c—第二次升温熔融曲线

图3 PPC/PBS合金结晶与熔融曲线

随着PBS组分含量的增加,结晶起始温度(T_s)、结晶峰温度(T_c)和结晶终止温度都逐渐增加,表明随着PBS含量的增加,聚酯合金两相间发生大分子链间相互作用减弱,PPC对聚酯合金结晶的抑制作用减弱,聚酯合金的结晶能力更强。从结晶峰的峰形和结晶焓(H_c)数据也可以看出,与PBS相比,PPC/PBS合金的结晶峰变得更小、峰强度更弱,结晶焓更小,特别是,当PBS质量分数低于50%时,PPC为基体相,聚酯合金的结晶焓大幅度降低,PBS与PPC间的缠结作用更强,导致聚酯合金结晶性能下降。

表2 PBS和PPC/PBS合金的结晶参数

试样编号	$T_s/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_e/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
1 [#]	/	/	/	/	/
2 [#]	66.5	60.7	56.2	10.3	1.5
3 [#]	75.9	69.3	64.6	11.3	19.7
4 [#]	80.0	72.6	67.1	12.9	39.1
5 [#]	81.4	74.5	69.4	12.0	53.5
6 [#]	83.9	77.2	72.5	11.4	62.5
7 [#]	86.4	80.5	76.6	9.8	65.4

PPC/PBS合金第二次升温熔融曲线如图3c所示。第二次升温熔融过程,是消除热历史后再熔融的热行为,该过程的熔融参数,包括熔融峰温度(T_{m2})、熔融焓(H_{m2})、冷结晶峰温度(T_{c2})、冷结晶焓(H_{c2})和 X_c ,见表3。从图3c可以看出,PBS在熔融峰前出现了冷结晶峰,表明在降温结晶过程中,PBS未能形成较完善的晶体,再次升温发生了重结晶。PPC/PBS合金中随着PBS含量的增加,聚酯合金冷结晶峰温度向高温方向移动,冷结晶焓提高。结果表明,在快速降温的条件下,PBS和PPC/PBS合金在结晶时都不完善,而再次升温过程,都发生了重结晶,而当PBS含量较低时,聚酯合金重结晶更加容易,得益于PPC的异相成核效应。PBS和PPC/PBS合金的熔融峰温度基本保持在114℃,随着PBS含量的增加,熔融焓和相对结晶度都先增大后减小。与第一次升温熔融过程相比,冷结晶峰温度有稍许提高,熔融峰温度明显降低,表明自然降温会促使PBS及聚酯合金能够更好的结晶,形成的结晶更加完善,具有更高的熔融温度。

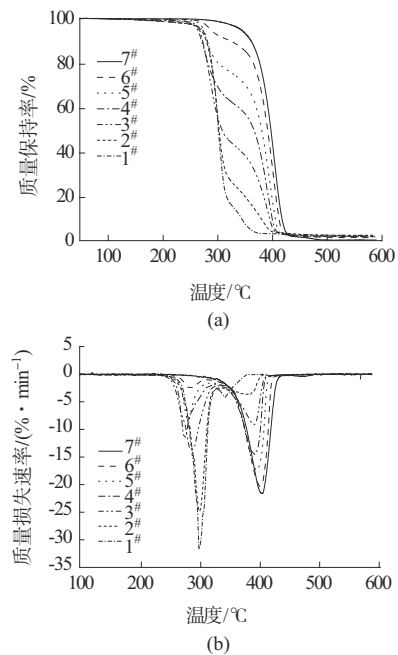
表3 PBS和PPC/PBS合金第二次升温熔融参数

试样编号	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{m2}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{c2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{c2}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
1 [#]	/	/	/	/	/
2 [#]	112.7	8.25	/	/	41.25
3 [#]	114.8	25.1	96.2	2.75	41.83
4 [#]	113.9	43.44	97.4	5.29	43.44
5 [#]	114.4	57.08	98.6	7.41	40.77
6 [#]	114.7	63.45	100.4	6.85	35.25
7 [#]	114.6	64.09	102.5	4.15	32.05

2.3 热稳定性分析

图4a和图4b分别是PPC/PBS合金的TG曲线和DTG曲线。PBS和PPC/PBS合金热稳定性能参数见表4。结合图4和表4可以看出,PPC的热稳定性较差,PBS的热稳定性要明显优于PPC。PPC/PBS合金中随着PBS含量的增加,热稳定性逐渐提高。DTG曲线显示,PBS和PPC均只有一个峰,而不同组分比的PPC/PBS合金均表现出两个峰,主要是由于二者体系不相容导致。从表4可以看出,随着PPC/PBS合金中PBS含量的增加,热失重5%对应温度($T_{5\%}$)先减小后增大,热失重50%对应温度($T_{50\%}$)不断增大,热分解速率最快温度($T_{\max}$)对应PPC分解的温度先减小后增大,对应PBS分解的温度不断增大,热分解终止温度(T_c)不断增大。从以上各热稳定性能参数变化情况分析,可以发现分解初期,

PPC中随着PBS的增加,当PBS质量分数不超过30%, $T_{5\%}$ 发生了明显的降低,分析其原因可能是PBS的加入增加了聚酯合金整体的流动性,加速了其分解,而PBS含量进一步增加后,PBS较高的分解温度提高了聚酯合金整体的分解温度,从 $T_{50\%}$ 变化情况可以看到,PBS的加入对PPC的热稳定性有明显提升,特别是PBS质量分数超过30%后,提升显著。而从DTG的 $T_{\max}$ 峰变化可以看出,当PBS质量分数不超过50%,聚酯合金的分解以PPC分解为主,当PBS质量分数达到50%以后,聚酯合金的分解以PBS分解为主, T_c 的变化情况也表明PBS对PPC的热稳定性有明显提高的效果。



a—TG曲线;b—DTG曲线

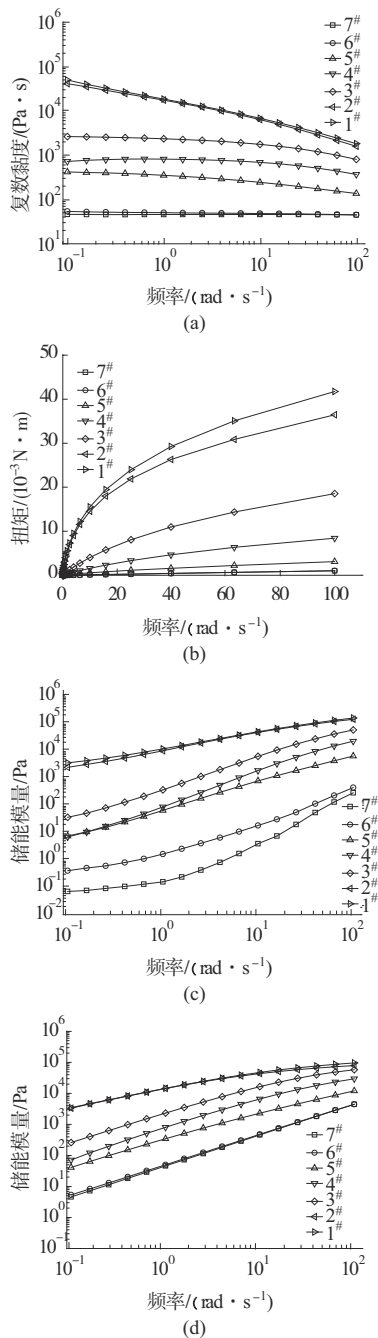
图4 PPC/PBS合金的TG与DTG曲线

表4 PBS和PPC/PBS合金热稳定性能参数

试样编号	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$
1 [#]	273.7	303.1	302.1	318.7
2 [#]	270.9	304.3	301.6/385.3	323.2
3 [#]	264.6	309.7	287.2/393.1	339.7
4 [#]	268.6	367.9	276.8/393.2	408.2
5 [#]	275.9	382.2	282.4/397.7	411.2
6 [#]	288.9	393.2	285.3/403.0	417.2
7 [#]	344.1	399.0	406.1	422.1

2.4 流变性能分析

PBS,PPC和PPC/PBS合金的复数黏度变化曲线如图5a所示。从图中可以看出,PPC的复数黏度比PBS的要高出三个数量级,在熔融加工过程中,PBS的加工流动性要明显优于PPC。随着PBS含量



a—复数黏度;b—扭矩;c—储能模量;d—损耗模量

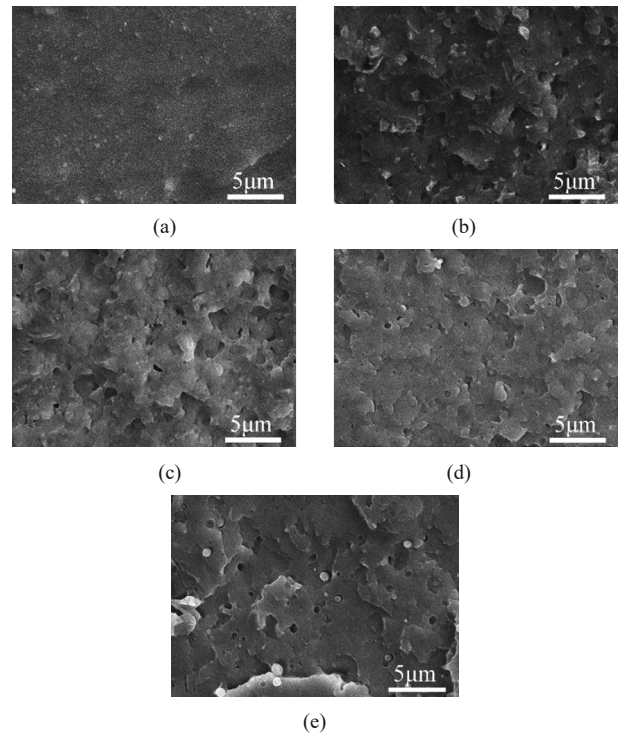
图5 PPC/PBS合金的流变性能曲线

的增加,PPC/PBS合金的复数黏度不断降低,当PBS的质量分数达到30%以后,复数黏度降低明显。此外,在扫描频率范围内,PBS和PBS质量分数为90%的聚酯合金的复数黏度随频率变化较小,而PBS质量分数低于90%,聚酯合金及PPC的复数黏度随频率增加呈现降低的趋势,表现出剪切变稀的现象。图5b是PBS,PPC和PPC/PBS合金的扭矩变化曲线,从图中可以看出PBS和PBS质量分数达到50%后的聚酯合金的扭矩相对较低,且随着频率的变化

增长幅度平缓,当PBS质量分数不超过30%,聚酯合金的扭矩明显增大,且随着频率的变化增长较快,可以看出,高PBS含量的聚酯合金具有更好的加工稳定性。PBS,PPC和PPC/PBS合金的储能模量、损耗模量随频率的变化曲线分别如图5c和图5d所示。从图中可以看出,PBS,PPC和PPC/PBS合金的储能模量和损耗模量随着频率的增加逐渐增大。随着PBS含量的增加,PPC/PBS合金的储能模量和损耗模量都不断减小,低频区范围内降低更加明显,表明PPC较PBS在熔体状态下的黏弹响应更加强烈,熔体强度更高。另外,可以发现PBS质量分数为30%,50%和70%时,PPC/PBS合金的储能模量、损耗模量处于明显高于PBS质量分数为90%的合金体系,明显低于PBS质量分数为10%的合金体系,表明在PBS质量分数介于10%和90%之间时,PBS与PPC两相体系的分子链间缠结作用更强,聚酯合金的流变特性综合了PBS的低黏度低模量流变特点和PPC的高黏度高模量流变特点,可以实现PPC/PBS合金通过调控共混比例来控制流变性能,进而提高材料的成型加工性能。

2.5 微观形貌分析

图6是PPC/PBS合金的SEM图。从图中可以看出,不同共混比例的PPC/PBS合金在微观形貌上



试样编号:a—2#;b—3#;c—4#;d—5#;e—6#

图6 PPC/PBS合金的SEM图

都呈现出两相结构,也表明二者属于不相容体系。从图6a和图6b可以发现,PPC为连续相,PBS为分散相,PBS以非球形的不规则形状存在,两相界面模糊,当PBS质量分数为10%时,PBS分散相变得很小,而且与基体PPC保持较好的界面相容性。当PBS质量分数达到50%时,如图6c所示,此时两相比比例相当,处于相反转的临界状态,形成共连续相结构。当PBS质量分数超过50%后,如图6d和图6e所示,两相结构发生了相反转,PBS为连续相,PPC为分散相,而此时PPC分散相的形貌与图6a和图6b中PBS分散相的形貌明显不同,以小球状分散于基体中。从图6分析,可知PBS为连续相时,PPC起到了类似弹性体增韧的作用,对PBS的断裂伸长率有明显提高,而当PPC为连续相时,PBS起到了刚性粒子增强的作用,对PPC基体的强度和刚性起到了明显的增强作用。

3 结论

(1) 随着PBS含量的增加,PPC/PBS合金的拉伸强度和拉伸弹性模量提升,而断裂伸长率降低,PBS能够对PPC的强度和模量有较明显的提升,但是同时损失了PPC的断裂伸长率。

(2) PPC中加入PBS后形成了具有结晶能力的PPC/PBS合金,PBS与PPC大分子链间相互作用会阻碍聚酯合金结晶,同时PPC在聚酯合金结晶过程中起到异相成核作用,自然降温会促使PPC/PBS合金能够更好地结晶,形成的结晶更加完善,具有更高的熔融温度。PBS的加入对PPC的热稳定性有明显提升,特别是PBS质量分数超过30%后,提升显著。

(3) 随着PBS含量的增加,PPC/PBS合金的复数黏度、储能模量、损耗模量和扭矩都不断减小,PBS的加入使得聚酯合金的熔体强度降低,当PBS质量分数不超过70%,聚酯合金具有较好的成型加工性能。

参考文献

- [1] Kervran M, Vagner C, Cochez M, et al. Thermal degradation of polylactic acid (PLA)/polyhydroxybutyrate (PHB) blends: A systematic review[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 201. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.109995.
- [2] Tian H L, Wang Z P, Jia S L, et al. Biodegradable foaming material of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)/poly (propylene carbonate)(PPC)[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2022, 40(2):208-219.
- [3] Zhang M, Jiang C, Wu Q, et al. Poly (lactic acid)/poly (butylene succinate)(PLA/PBS) layered composite gas barrier membranes by anisotropic janus nanosheets compatibilizers[J]. *ACS Macro Letters*, 2022, 11(5):657-662.
- [4] 黄晓兰,李彩玲,刘幸琪,等.绿色可降解生物高分子聚乳酸改性及应用研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(07):162-166.
Huang Xiaolan, Li Cailing, Liu Xingqi, et al. Research progress on modification and application of green degradable biopolymer PLA [J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(7):162-166.
- [5] 王秀超,秦莹莹,郭红革.生物基可降解包装薄膜的研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(S1):528-535.
Wang Xiuchao, Qin Yingying, Guo Hongge. Research progress in bio-based degradable packing thin films[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(S1):528-535.
- [6] 李祥瑞,孟令宇,秦泽秀,等.改性聚碳酸亚丙酯研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(3):164-169.
Li Xiangrui, Meng Lingyu, Qin Zexiu, et al. Research progress of modified propylene carbonate[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(3):164-169.
- [7] Jiang G, Yu L. High Strength and barrier properties of biodegradable PPC/PBSA blends prepared by reaction compatibilization for promising application in packaging[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(7). DOI:10.1002/mame.202000723.
- [8] Long Y, Wang Y, Xing Q, et al. Enhanced crystallization behavior and stiffness-toughness balance of polylactide/poly (propylene carbonate)/nucleating agent blends[J]. *Thermochimica Acta*, 2022, 711. DOI:10.1016/j.tca.2022.179207.
- [9] Chen S, Peng X, Geng L, et al. The effect of polytetrafluoroethylene particle size on the properties of biodegradable poly (butylene succinate)-based composites[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1):1-14.
- [10] Zhou X M, Liu Y F. Preparation and properties of high melt strength PBS and its environmentally friendly foaming materials [J]. *Cellular Polymers*, 2022, 41(1):30-38.
- [11] Wang Z, Lai X, Zhang M, et al. Synthesis of an efficient processing modifier silica-g-poly (lactic acid)/poly (propylene carbonate) and its behavior for poly (lactic acid)/poly (propylene carbonate) blends[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(49):14 704-14 715.
- [12] Jiang G, Yu L, Zhang M, et al. Poly (propylene carbonate)/poly (3-hydroxybutyrate)-based bionanocomposites reinforced with cellulose nanocrystal for potential application as a packaging material[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(4): 853-863.
- [13] Du F G, Bian S G, Xiao M, et al. Fabrication and properties of biodegradable ppc/evoh/starch/caco₃ composites[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2008, 28(6-7):435-448.
- [14] Xu H, Yu Y, Li Y. Crystallization, rheological and mechanical properties of poly (butylene succinate)/poly (propylene carbonate)/poly (vinyl acetate) ternary blends[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2021, 299(9):1 447-1 458.