

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.09.010

生物可降解 PBS 复合材料的制备及性能

李昆育^{1,2}, 任亮^{1,2}, 辛丽美³, 吴桂辉^{1,2}, 张明耀^{1,2}, 张会轩^{1,2}

(1. 长春工业大学高分子材料合成与应用技术国家地方联合工程实验室, 长春 130012; 2. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012; 3. 长春市绿园区双丰小学校, 长春 130062)

摘要: 采用熔融共混的方法制备了聚丁二酸丁二酯 (PBS)/滑石粉 (Talc) 复合材料, 系统地研究了 Talc 的粒子尺寸对 PBS 结晶性能、流变性能和力学性能的影响。结果表明: 随着 Talc 粒子尺寸的减小, 复合材料的冲击强度先增大后减小而拉伸强度逐渐增大。当 1250 目 Talc 含量为 6% 时, 其冲击强度从 45 J/m 提升至 73 J/m, 相比于纯 PBS 提升了近 70%。Talc 的加入也增大了复合材料的模量和黏度, 这使得材料在加工时更容易成型。同时, Talc 作为一种成核剂极大地改善了 PBS 的结晶性能。扫描电子显微镜显示断面由平整光滑变为“悬崖”式结构, 这也是体系无定形区增大的结果。然而, 当 Talc 含量过高时两相间相容性变差, 出现相分离现象。

关键词: 聚丁二酸丁二酯; 滑石粉; 粒子尺寸; 力学性能; 结晶性能

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)09-0050-05

Preparation and Performance of Biodegradable PBS Composites

Li Kunyu^{1,2}, Ren Liang^{1,2}, Xin Limei³, Wu Guihui^{1,2}, Zhang Mingyao^{1,2}, Zhang Huixuan^{1,2}

(1. National Engineering Laboratory for Polymer Materials Synthesis and Application Technology, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China; 2. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China; 3. Changchun Luyuan Shuangfeng Primary School, Changchun 130062, China)

Abstract: Poly (butylene succinate) (PBS) / talcum powder (Talc) composites were prepared by the means of melt blending. The effects of particle size of Talc on the crystallization, rheological and mechanical properties of the composites were systematically studied. The results show that the impact strength of the composites increase and then decrease while the yield strength increase gradually with the decrease of particle size. When 1250 mesh Talc content is 6%, the impact strength increase to 73 J/m from 45 J/m, which enhanced by nearly 70% in comparison with original PBS. The addition of Talc also increase the modulus and viscosity, which cause the composites easier to mould during processing. Meanwhile, the crystallization properties of composites are improved greatly by adding Talc as a nucleating agent to PBS. Scanning electron microscope indicate that the section morphology change from a flat and smooth surface to a typical structure of “cliff”, which is also the result of the increase of the amorphous zone of the system. However, it could be observed that the compatibility between the two phases became poor when Talc content is too high, which lead to occurrence of the phase separation.

Keywords: poly (butylene succinate); Talc; particle size; mechanical property; crystallization performance

传统的工程塑料无法自然降解, 一方面造成了石油与煤炭资源消耗以至于濒临枯竭, 另一方面也造成了严重的“白色污染”和“微塑料”等环境问题。因此, 为发展绿色能源与环保经济, 生物基可降解塑料^[1]的应用研究应运而生。其中, 聚丁二酸丁二酯 (PBS)^[2-4]是一种典型的脂肪族聚酯^[5-7], 也是现

如今非常热门的一种生物基可降解高分子材料^[8]。PBS 是一种半结晶型热塑性聚合物, 结晶度约 40%~60%, 熔点为 114℃, 加工温度 140~260℃, 适用于注塑、吹塑、吹膜、吸塑、层压、发泡、纺丝等多种成型方法进行加工, 且产品的热变形温度和最高使用温度均高于 100℃, 各项性能与聚乙烯和聚丙烯相

通信作者: 任亮, 副教授, 博导, 主要从事生物基高分子材料、聚合物结构与性能研究

收稿日期: 2021-07-01

引用格式: 李昆育, 任亮, 辛丽美, 等. 生物可降解 PBS 复合材料的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(9): 50-54.

Li Kunyu, Ren Liang, Xin Limei, et al. Preparation and performance of biodegradable PBS composites [J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(9): 50-54.

近,因此可以作为工程塑料使用。除此之外,作为生物材料,PBS 还具有传统塑料所不具备的其它优点,如优异生物降解性^[9]、生物相容性和生物吸收性等,使得它不仅广泛应用于包装行业、农用薄膜和制作餐具^[10-11],还可用于医用高分子材料等领域^[12]。

然而, PBS 也存在一些缺点,例如结晶度高、力学性能差等,因此对 PBS 改性可以进一步拓展其应用领域。在改性研究中,共混改性是一种常用且高效的方法^[13-15]。通常选用无机粒子、有机小分子助剂或其他聚合物作为填料填充至聚合物中来提升其性能。滑石粉(Talc)是一种常用塑料改性剂,具有价格低廉、易于生产制造且无毒害的优点,兼之润滑的作用,加入聚合物中能改善材料的力学性能和加工性能,并且能加快结晶态聚合物结晶速率,降低结晶度。笔者采用熔融共混方法制备了 PBS/Talc 复合材料,通过使用不同粒子尺寸的 Talc,探究了复合材料的力学性能、结晶性能、流变性能及微观形貌。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBS: 1020MD, 日本昭和电工株式会社;

Talc: 400 目(38 μm), 800 目(19 μm), 1250 目(12 μm) 和 3000 目(5 μm), 常州市乐环化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

真空干燥箱: DHG-9013A 型, 上海一恒科技仪器有限公司;

密炼机: TYP557-9301 型, 德国 HAAKE 公司;

平板硫化机: XLB 型, 青岛亚东橡机有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-22 型, 承德实验机制造厂;

万能电子拉力机: Instron-1121 型, 美国英斯特朗公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC1 型, 瑞士 METTLER TOLEDO 公司;

旋转流变仪: AR2000 型, 美国 TA 仪器公司;

X 射线衍射(XRD)仪: D/MAX 2000/PC 型, 日本理学株式会社;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5600 型, 日本 JEOL 电子株式会社。

1.3 PBS/Talc 复合材料的制备

将 PBS 与 Talc 放入真空干燥箱中, 在 80℃ 下真空干燥 24 h。使用密炼机将干燥后的 PBS 和四种不同粒子尺寸的 Talc 分别以不同的质量比

(100 : 0, 97 : 3, 94 : 6, 91 : 9, 88 : 12, 85 : 15 和 80 : 20), 在温度为 140℃、转子转速为 60 r/min 的条件下熔融共混 12 min, 最终得到一系列 PBS/Talc 复合材料。纯 PBS, PBS/Talc (400, 800, 1250, 3000 目) 复合材料分别标记为 0[#], 1[#], 2[#], 3[#], 4[#] 试样。

1.4 性能测试

力学性能测试: 按照 GB/T1843-2008, 采用悬臂梁冲击试验机测试试样的缺口冲击强度, V 型缺口; 按照 GB/T1040.1-2018, 采用万能电子拉力机测试试样的拉伸性能, 拉伸速度为 50mm/min, 测试温度为 23℃。

DSC 测试: 将样品在氮气氛围下以 10℃/min 从 20℃ 升温至 150℃, 恒温 5 min 以消除热历史, 再从 150℃ 降温至 -50℃, 恒温 5 min, 最后以 10℃/min 的升温速率从 -50℃ 升温至 150℃。

XRD 测试: 扫描速率 5°/min, 扫描范围 5°~50°。

流变测试: 角频率为 0.1~100 rad/s, 温度为 130℃。

SEM 测试: 对 PBS 复合材料的断面形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

图 1 为不同 Talc 含量时 PBS 复合材料的力学性能。

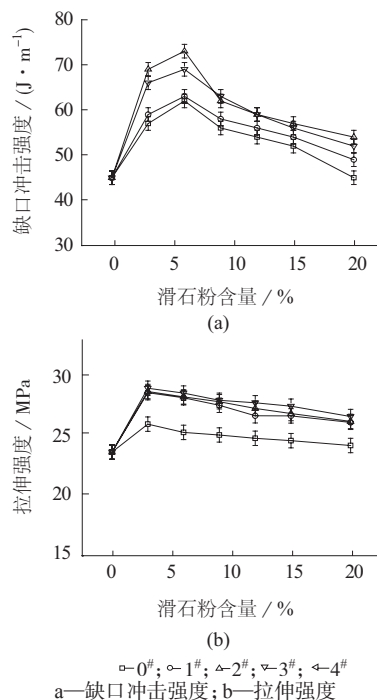


图1 不同 Talc 含量时 PBS 复合材料力学性能

从图 1a 中发现, PBS/Talc (1 250 目) 的冲击性能最佳。这是因为 Talc 目数低时其粒径尺寸较大, 在热塑性树脂中易团聚, 分散不均匀, 导致材料易脆性断裂。粒子尺寸减小至 1 250 目时, 表面羟基数量减少, 不易发生团聚现象, 使得复合材料的韧性与 PBS 相比有了较大提升。然而, 当粒子尺寸减小至 3 000 目时, 由于尺寸较小, 在 PBS 分子链中难以产生作用。同时, 在材料受到冲击外力时, 吸收的能量较少, 因此冲击强度减小。从图 1 还能观察到当 Talc 含量增加时, 复合材料冲击性能呈先增大后减小趋势, 且在 Talc 含量为 6% 时材料冲击强度达最大值, 尤其是 PBS/Talc (1 250 目) 冲击强度达到 73 J/m, 相比于纯 PBS 提升了近 70%。从图 1b 可以看出, 当粒子尺寸逐渐减小时, 复合材料拉伸强度逐渐增大, 这说明材料的硬度及抗形变能力均逐渐增强。综合复合材料力学性能, 四个尺寸粒子系列的性能变化均趋于相同, 因此下文中不同粒子尺寸的复合材料均只以 Talc 含量为 6% 为例进行比较。

2.2 DSC 分析

图 2 表示的是 PBS/Talc 复合材料 DSC 曲线。

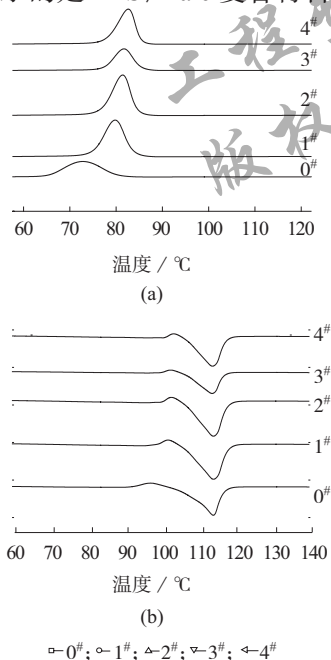


图 2 PBS/Talc 复合材料 DSC 曲线

从图 2a 可以看出, 随着 Talc 粒子尺寸的减小, 复合材料的结晶温度逐渐升高, 当加入 3 000 目时材料的结晶温度达到 82.88℃, 相比于纯 PBS 升高了 12.67℃。表 1 为 Talc 不同粒子尺寸时 PBS 和 PBS/Talc 复合材料的 DSC 数据。

表 1 Talc 不同粒子尺寸时 PBS/Talc 复合材料的 DSC 数据

试样编号	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H_{cc} / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
0 [#]	70.21	114.20	86.31	51.66	2.89	44.14
1 [#]	81.22	114.27	65.25	41.32	2.58	37.30
2 [#]	82.09	114.26	65.16	41.02	3.14	36.47
3 [#]	82.96	113.88	64.41	40.60	2.21	36.96
4 [#]	82.88	113.95	64.23	41.28	3.49	36.34

注: T_c 为结晶温度, T_m 为熔融温度, ΔH_c 为结晶焓, X_c 为结晶度。

由于材料结晶度通常与其熔融焓成正比, 因此采用以下公式来计算复合材料的结晶度:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H^0 \times w} \times 100\% \quad (1)$$

其中, ΔH_m 为熔融焓, ΔH_{cc} 为重结晶焓, ΔH^0 为材料完全结晶时的理论熔融焓 (PBS 的完全熔融焓为 110.5 J/g), w 为 PBS 在共混物中质量分数。从计算结果来看, 复合材料的结晶度较纯 PBS 具有不同程度降低。随着粒子尺寸减小, 结晶度逐渐降低, 最小值为 36.34%, 相比于纯 PBS 降低了 7.8%。实验结果说明, Talc 对于 PBS 来说是一种十分有效成核剂, 通过其自身的片状晶体结构插入到直链 PBS 分子链中破坏了分子链规整性, 使得 PBS 分子中晶区减少而非定型结构部分增多。同时, 成核剂加入使 PBS 结晶方式从均相成核转变为异相成核, 晶体成核速率大大加快而生长速率降低, 降低了 PBS 结晶度, 并且材料结晶温度有所升高, 结晶速率加快, 说明了 Talc 的加入改善了 PBS 结晶性。

2.3 X 射线衍射分析

图 3 为 PBS/Talc 复合材料 XRD 曲线。

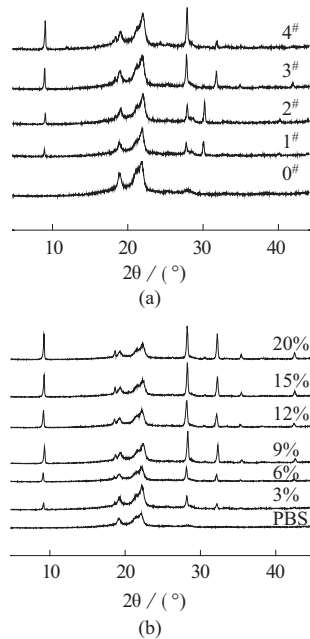
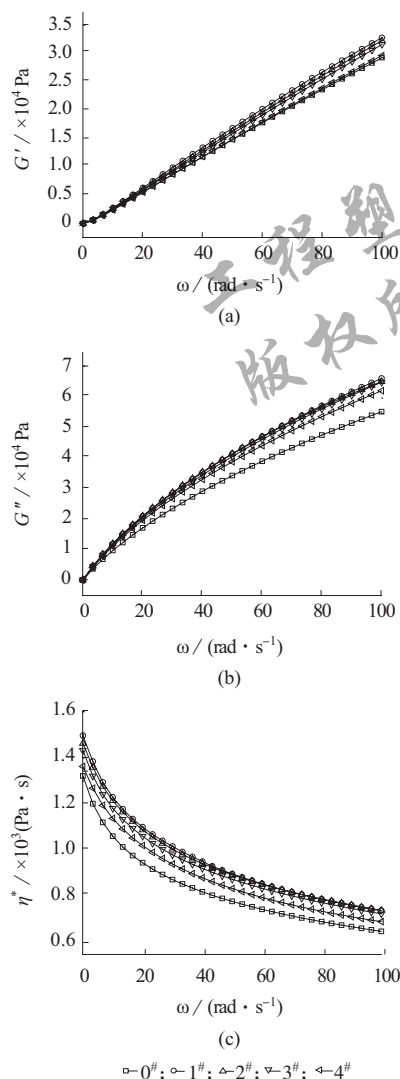


图 3 PBS/Talc 复合材料 XRD 曲线

由图 3 可看出,加入 400 目和 800 目 Talc 时 PBS 组分在 19.48° , 21.72° , 22.40° 和 28.64° 处分别出现 4 个主要特征峰,此时 PBS 的晶型未被改变;而加入 1250 目和 3000 目 Talc 后在 19.48° 左侧出现了一个小的尖锐吸收峰,说明加入尺寸更小的 Talc 后其与 PBS 之间产生了键合,使得其与 PBS 基体间连接处的部分的晶型发生了细微的变化。另外,当 Talc 含量越高时,在 19.48° 的左侧出现的尖锐吸收峰的面积越来越大,说明当 Talc 含量增多时,其与 PBS 树脂基体间的连接部分增多,而对连接处的 PBS 的晶型改变也越明显。

2.4 流变性能分析

图 4 为 Talc 尺寸对复合材料流变性能的影响。从图 4 可以看出,复合材料的储能模量、损耗模量和复数黏度均随着加入的 Talc 尺寸减小而减小,但均



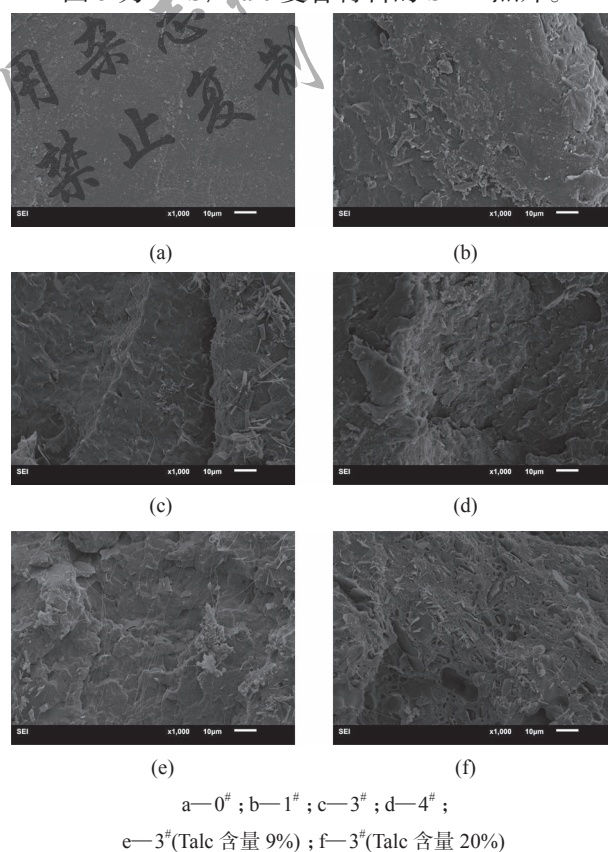
a—储能模量 (G'); b—损耗模量 (G''); c—复数黏度 (η^*)

图 4 不同 Talc 尺寸时 PBS 复合材料流变性能

高于纯 PBS。这是因为 Talc 尺寸越大时其体积越大,在材料中造成的空间位阻越大,分子链变得难以运动。Talc 的片晶结构在 PBS 分子链中形成插层结构,使得材料在受到剪切作用而发生粘弹性形变时更加难以回复,且在恢复过程中会耗散更多的能量,因此其储能模量、损耗模量和复数黏度会均随着加入的 Talc 尺寸变大而呈现逐渐增大的趋势。另外,复合材料在剪切应力下时被迫发生粘弹性形变,因此在对抗发生形变的过程中需要更多的能量。而材料的复数黏度变化与分子链的柔顺性有关,在材料受到剪切应力时,其中的 PBS 分子链也随之被迫发生取向行为,且剪切频率越高时,分子链的取向程度越高,分子链的柔顺性也越高。因此,在角频率越高时,材料的复数黏度会随之降低。

2.5 微观形貌分析

图 5 为 PBS/Talc 复合材料的 SEM 照片。



a—0[#]; b—1[#]; c—3[#]; d—4[#];

e—3[#](Talc 含量 9%); f—3[#](Talc 含量 20%)

图 5 PBS/Talc 复合材料 SEM 照片

由图 5 可知,纯 PBS 呈现出光滑且平整的断面,加入 Talc 后,材料断面开始变得粗糙。加入 400 目 Talc 时,由于 Talc 尺寸较大,看出较为明显的粒子团聚现象。当加入 1250 目 Talc 后,照片中出现了明显的“悬崖”式形貌,说明韧性得到了极大的提升。而加入 3000 目 Talc 后,复合材料的冲击断面

处反而变得较为光滑,说明 Talc 的粒子尺寸过小时,反而会使材料的韧性有所下降。加入 9% 的 1250 目 Talc 时,材料断面出现了“丝状”结构,证明材料韧性得到改善。随着 Talc 含量升高至 20% 时相分离现象逐渐变得明显。说明加入 Talc 过多时,韧性会因界面间相容性变差而降低。

3 结论

(1) 使用物理共混的方法,以 PBS 为基体,不同粒子尺寸的 Talc 为改性剂,制备了 PBS/Talc 复合材料。通过缺口冲击测试发现,当加入 6% 的 1250 目 Talc 时,复合材料的冲击强度达到了 73 J/m,相比纯 PBS 提升了近 70%,说明材料的力学性能得到了改善。

(2) DSC 和 XRD 分析结果表明:Talc 的加入会改善材料的结晶性能,且会使两相连接处的晶型有略微变化。当加入 3000 目 Talc 时,材料的结晶度从 44.14% 降低至 36.34%,而结晶温度从 70.21 °C 升高至 82.88 °C。

(3) 流变分析结果显示加入不同粒子尺寸的 Talc 后,复合材料的储能模量、损耗模量与复数黏度均增大,说明材料的熔体强度得到了提升,更利于加工成型。

(4) SEM 结果表明:当加入 6% 的 1250 目 Talc 时,显微镜下可以看到明显的“悬崖”式断面,说明材料从脆性断裂向韧性断裂发生转变。但 Talc 含量过多时会显示出相分离现象,说明两相间的相容性变差。

参考文献

- [1] Zhao Jianhao, Wang Xiaoqing, Zeng Jun, et al. Biodegradation of poly (butylene succinate) in compost[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(6): 2273–2278.
- [2] Zhao Yongqing, Qu Jinping, Feng Yanhong, et al. Mechanical and thermal properties of epoxidized soybean oil plasticized polybutylene succinate blends[J]. Polymer for Advance Technologies, 2012, 23: 632–638.
- [3] Puchalski Michal, Szparaga Grzegorz, Biela Tadeusz, et al. Molecular and supramolecular changes in polybutylene succinate (PBS) and polybutylene succinate adipate (PBSA) copolymer during degradation in various environmental conditions[J]. Polymers, 2018. doi:10.3390/polym10030251.
- [4] Li Jiwei, Luo Xuegang, Lin Xiaoyan, et al. Comparative study on the blends of PBS / thermoplastic starch prepared from waxy and normal corn starches[J]. Starch Stärke, 2013, 65(9–10): 831–839.
- [5] Ajioka M, Suizu H, Higuchi C, et al. Aliphatic polyesters and their copolymers synthesized through direct condensation polymerization[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 59(1–3): 137–143.
- [6] Sawako Mizuno, Tomoki Maeda, Chiharu Kanemura, et al. Biodegradability, reprocessability, and mechanical properties of polybutylene succinate (PBS) photo grafted by hydrophilic or hydrophobic membranes[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 117: 58–65.
- [7] Huang Xi, Li Chuncheng, Zhu Wenxiang, et al. Ultraviolet-induced crosslinking of poly (butylene succinate) and its thermal property, dynamic mechanical property, and biodegradability[J]. Polymer for Advance Technologies, 2009, 22(5): 648–656.
- [8] 高兆营, 江南, 刘慧芳, 等. 生物降解塑料聚丁二酸丁二酯的改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(5): 136–140.
Gao Zhaoying, Jiang Nan, Liu Huifang, et al. Research progress in modification of biodegradable material poly(butylene succinate)[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(5): 136–140.
- [9] Jacquelin N, Saint-Loup R, Pascault J P, et al. Bio-based alternatives in the synthesis of aliphatic–aromatic polyesters dedicated to biodegradable film applications[J]. Polymer, 2015, 59: 234–242.
- [10] 孙浩程, 崔玉磊, 王宜迪, 等. 生物基可降解塑料物理改性研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2021, 33(1): 56–59.
Sun Haocheng, Cui Yulei, Wang Yidi, et al. Research progress on physical modification of bio-based degradable plastics[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2021, 33(1): 56–59.
- [11] 陈志伟. 聚丁二酸丁二醇酯的合成及其应用研究进展[J]. 广东化工, 2018, 45(13): 178–180.
Chen Zhiwei. The research progress of preparation and applications of poly (butylene succinate)[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(13): 178–180.
- [12] 陶怡, 柯彦, 李俊彪, 等. 我国生物可降解塑料产业发展现状与展望[J]. 化工新型材料, 2020, 48(12): 1–4.
Tao Yi, Ke Yan, Li Junbiao, et al. Development status and prospect of biodegradable plastics industry in China[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(12): 1–4.
- [13] Wang Ruyin, Wang Shifeng, Zhang Yong, et al. Toughening modification of PLLA / PBS blends via in situ compatibilization[J]. Polymer Engineering and Science, 2010, 49(1): 26–33.
- [14] Yin Dexian, Mi Jianguo, Zhou Hongfu, et al. Microcellular foaming behaviors of chain extended poly (butylene succinate) / polyhedral oligomeric silsesquioxane composite induced by isothermal crystallization[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 167: 228–240.
- [15] Veluri S, Kartik B, Chang Y H, et al. Selective localization of carbon nanotube and organoclay in biodegradable poly(butylene succinate) / polylactide blend-based nanocomposites with enhanced rigidity, toughness and electrical conductivity[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2018, 114: 30–39.