

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.10.001

固相拉伸对 PBS/PCL 共混物力学及氧气阻隔性能的影响

朱艳,丁镬,童婷,付蕾

(陕西理工大学材料科学与工程学院,矿渣综合利用环保技术国家地方联合工程实验室,陕西汉中 723000)

摘要: 利用熔融共混制备聚丁二酸丁二酯 (PBS)/聚己内酯 (PCL) 共混物,并通过固相拉伸处理纯 PBS 及不同配比的 PBS/PCL 共混物,采用扫描电子显微镜、差示扫描量热仪、热分析仪、万能试验机及薄膜渗透仪等测试了固相拉伸前后纯 PBS 及一系列 PBS/PCL 共混物的断面形貌、结晶性能、热稳定性、力学和氧气阻隔性能。结果表明,固相拉伸前,纯 PBS 和 PCL 质量分数为 10% 的 PBS/PCL 共混物断面呈现韧性断裂形态,固相拉伸后的纯 PBS 及 PBS/PCL 共混物的断面呈现出显著的取向结构;固相拉伸后,纯 PBS 和共混物的结晶度、拉伸屈服强度和拉伸弹性模量均明显提高,氧气透过系数和初始热分解温度降低,断裂伸长率则显著降低。同时,与未固相拉伸的 PCL 质量分数为 10% 的 PBS/PCL 共混物相比,固相拉伸后, PCL 质量分数为 10%,15%,20% 的 PBS/PCL 共混物的结晶度分别提高了 13.11%,15.99% 和 13.03%,拉伸屈服强度分别提高了 206.2%,188.5% 和 151.3%,拉伸弹性模量分别提高了 62.3%,45.9% 和 33.2%,且氧气透过系数分别下降了 20.8%,28.3% 和 34.9%。

关键词: 聚丁二酸丁二酯;聚己内酯;固相拉伸;结晶;力学性能;氧气透过系数

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)10-0001-06

Effects of Solid-stretching on Mechanical Properties and Oxygen Permeability of PBS/PCL Blends

Zhu Yan, Ding Liu, Tong Ting, Fu Lei

(School of Materials Science and Engineering, National & Local Joint Engineering Laboratory for Slag Comprehensive Utilization and Environmental Technology, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

Abstract : Polybutylene succinate (PBS)/polycaprolactone (PCL) blends were prepared by melt-blending, and pure PBS and PBS/PCL blends with different component ratios were further processed by solid-stretching. And then, morphology, crystallization, thermal stability, mechanical and oxygen barrier properties of the pure PBS and a series of PBS/PCL blends before and after solid-stretching were tested by scanning electron microscope, differential scanning calorimeter, thermal analyzer, universal testing machine and film permeation meter. The results show that before solid-stretching, the fracture sections of pure PBS and PBS/PCL blend with 10wt% PCL show ductile fracture morphology, while the fracture sections of pure PBS and PBS/PCL blends after solid-stretching show significant orientation structure. After solid-stretching, the crystallinity, tensile yield strength and tensile modulus of pure PBS and PBS/PCL blends increase distinctly, oxygen permeability coefficient and initial thermal decomposition temperature decrease, elongation at break decrease significantly. Compared with the PBS/PCL blend with 10wt% PCL and without solid-stretching, the crystallinity of the PBS/PCL blend containing 10wt%,15wt%,20wt% PCL after solid-stretching increase by 13.11%, 15.99% and 13.03%, and their tensile yield strength increase by 206.2%,188.5% and 151.3%, tensile modulus increase by 62.3%, 45.9% and 33.2%, oxygen permeability coefficient decrease by 20.8%,28.3% and 34.9%, respectively.

Keywords : poly(butylene succinate); polycaprolactone; solid stretching; crystallization; mechanical property; oxygen permeability coefficient

聚丁二酸丁二酯 (PBS) 属于一种可生物降解的半结晶型热塑性塑料。通常结晶温度在 90℃ 附近,

而熔点也在 120℃ 左右,既有较好的延展性,也有较好的冲击性能,使用后的制品在一定的环境条件下可

基金项目:国家自然科学基金项目 (51703121)

通信作者:朱艳,硕士,实验师,研究方向为聚合物基复合材料成型及性能 E-mail: yanzhusnut@163.com

收稿日期:2020-07-29

引用格式:朱艳,丁镬,童婷,等.固相拉伸对 PBS/PCL 共混物力学及氧气阻隔性能的影响[J].工程塑料应用,2020,48(10):1-6,23.

Zhu Yan, Ding Liu, Tong Ting, et al. Effects of solid-stretching on mechanical properties and oxygen permeability of PBS/PCL blends[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10): 1-6, 23.

以被细菌、霉菌等消化分解^[1-4]。目前,PBS已被用于一次性医疗制品^[5]、药物缓释载体^[6]、食品袋^[7-9]等方面。同时,聚己内酯(PCL)亦是一种可生物降解的半结晶型热塑性塑料,具有良好的可塑性和可加工性,其分子量较低,熔点为60℃左右,玻璃化转变温度在-60℃附近。PCL已作为一种药物释放体系治疗癌症的高分子微包裹^[10]、手术缝线^[11]、器官修复材料^[12]、骨折内固定物^[13]、人工皮肤^[14-16]等而得到广泛的研究和应用。

与此同时,大量的学者通过不断地改进PBS和PCL的结晶、热和力学性能等以推进其更为多元化的应用。通过化学接枝将PCL链引入到PBS链中制得PBS-PCL接枝共聚物或利用熔融共混制备PCL改性PBS共混物,可提升PBS的结晶度、冲击韧性和断裂伸长率^[17-18]。He Manjie等^[17]通过嵌段共聚得到PBS-PCL共聚物并研究其力学性能的变化规律,发现共聚物的拉伸强度随着PCL组分含量的增加而下降,而断裂伸长率明显上升。Liu Qingdai等^[18]通过熔融混合制备了质量比80:20的PBS/PCL共混物,结果发现,PCL添加到PBS基体后,PBS/PCL共混物的断裂伸长率较纯PBS有所降低,当5%的PBS-PCL共聚物作为增容剂添加到该PBS/PCL共混物后,其拉伸弹性模量和断裂伸长率均较未添加增容剂的共混物高。

上述研究主要集中在加工过程中通过添加增强相或改变加工方法获得高性能的PBS/PCL基共混物,且鲜有研究PBS/PCL共混物阻隔性能的变化。值得注意的是,在加工后续阶段利用热处理或固相拉伸也是改善聚合物制品性能的有效途径。因此,笔者从易加工和低成本角度出发,利用熔融共混制备PBS/PCL共混物,再通过模压成型并结合固相拉伸处理得到具有取向的多层次结构的PBS/PCL共混物试样;然后对其进行微观形态表征以及热、力学和阻隔性能测试,研究固相拉伸对不同配比的PBS/PCL共混物的力学与阻隔性能的影响规律,为开发综合性能良好的全生物可降解共混物提供实验支撑。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBS:3020 MD,密度为1.19 g/cm³,日本昭和公司;

PCL:M2351,密度为1.05 g/cm³,德国巴斯夫公司。

1.2 主要仪器和设备

固相拉伸试验机:自制;

电子天平:YP1002N型,上海精密科学仪器有限公司;

热恒温鼓风干燥箱:DHG-925A型,上海一恒科技有限公司;

同向双螺杆挤出机:SHJ-20B型,南京海思挤出设备有限公司;

平板硫化机:XLB-D1.00MN型,青岛锦九州橡胶机械有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6390LV型,日本Jeol公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC1型,瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;

高温综合热分析仪:TGA/DSC-1/1600HT型,瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;

计算机控制拉力试验机:LDS-20K型,长春市智能试验机研究所;

薄膜渗透仪:VAC-V2型,山东济南兰光机电技术有限公司。

1.3 试样制备

将PBS和PCL粒料置于30℃鼓风干燥箱中干燥4 h,按表1配方进行配料,然后加入双螺杆挤出机中通过熔融共混制备一系列PBS/PCL共混物,螺杆各段温度分别为100,110,120,125℃,螺杆转速为60 r/min。挤出切粒后将粒料置于30℃鼓风干燥箱中干燥8 h,备用。

表1 不同后处理方式的PBS/PCL共混物的配方

试样编号	PBS 质量 分数/%	PCL 质量 分数/%	固相拉伸工艺参数	
			拉伸比	拉伸速率/ (mm·min ⁻¹)
A ₁₀₀	100	0		
B _{90/10}	90	10		
C _{s100}	100	0	3	125
D _{s90/10}	90	10	3	125
E _{s85/15}	85	15	3	125
F _{s80/20}	80	20	3	125

将干燥好的粒料在平板硫化机中进行模压成型,上下板温度均为140℃,压力10 MPa,模压5 min,得到300 mm×300 mm×2 mm的薄板,再利用裁刀制备300 mm×30 mm×2 mm矩形试样用于固相拉伸实验,固相拉伸温度设为40℃,固定拉伸比为3、拉伸速率为125 mm/min。最后,将固相拉伸前后的矩形试样进行裁剪,制成拉伸试样用于力学性能测试。

1.4 测试与表征

SEM 表征: 选取固相拉伸前后的 PBS/PCL 共混物待测试样,放置液氮中冷却 1 h,沿着试样拉伸方向进行低温淬断,并对断面进行喷金处理 30 s,再利用 SEM 进行形貌观察,加速电压 5 kV。

DSC 测试: 为了分析固相拉伸对结晶性能的影响,针对固相拉伸前后不同配比的 PBS/PCL 共混物试样,裁取 8~10 mg 在 DSC 仪上以 20℃/min 从 20℃升温到 150℃得到升温熔融曲线,测试过程中采用氮气保护,气体流速 100 mL/min。

热重 (TG) 测试: 针对固相拉伸前后不同配比的 PBS/PCL 共混物试样,称取 10~15 mg 对其进行 TG 分析,以氮气为保护气体,流速为 50 mL/min,升温速率为 10℃/min,升温范围为 30~500℃。

力学性能测试: 参照 GB/T 1040-2006 测试固相拉伸前后不同配比的 PBS/PCL 共混物试样的拉伸性能,未固相拉伸的试样尺寸为 55 mm×10 mm×2 mm,固相拉伸后为 55 mm×10 mm×0.6 mm,测试速率为 25 mm/min,每组配方取 5 个试样。

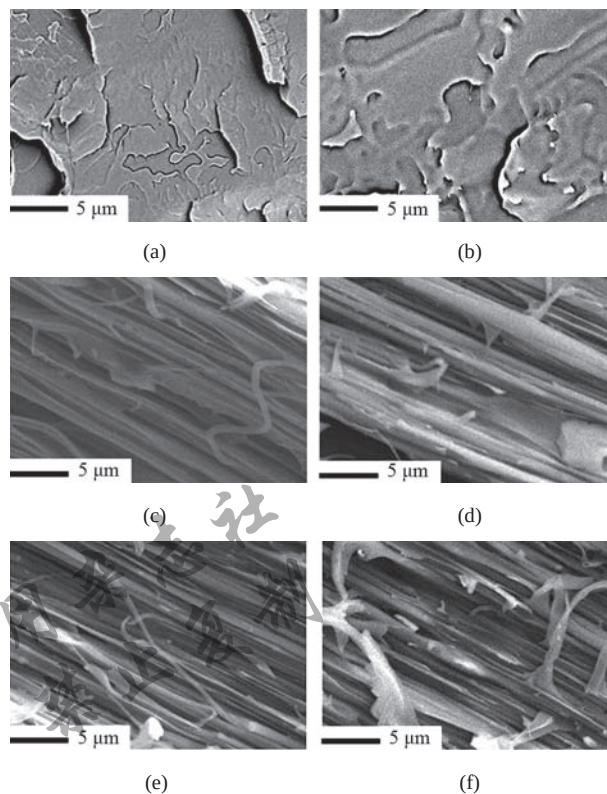
氧气透过系数测试: 参照 GB/T 1038-2000,针对固相拉伸前后不同配比的 PBS/PCL 共混物试样,裁取小片放置于加热板上急速压制并取下试样,得到厚度 0.1 mm 左右的薄片,并放置于薄膜渗透仪中测试氧气透过系数,试样厚度为 1 mm,压力 1 mPa,温度 23℃,相对湿度 50%,每个试样连续测试 4 次且数值误差小于 5%,再取平均值。

2 结果与讨论

2.1 固相拉伸对断面形貌的影响

图 1 为固相拉伸处理前后的纯 PBS 及不同配比的 PBS/PCL 共混物的 SEM 照片。从图 1a 可以看出,试样 A₁₀₀ 的断面呈现出大量的裂纹扩展和少量的纤维丝,这归因于 PBS 具有较好的韧性和塑性。如图 1b 所示, B_{90/10} 断面呈现胶状,且未发现明显的海岛结构,这是由于 PCL 是一种典型的低温韧性较好的材料,并与 PBS 基体具有较好的相容性,进一步提高了 PBS 的低温韧性。如图 1c 所示, C_{s100} 的断面呈现出明显的取向长纤维结构,这表明在固相拉伸作用下 PBS 基体发生了显著取向大形变。如图 1d~图 1f 所示, D_{s90/10}, E_{s85/15} 和 F_{s80/20} 均呈现出典型的取向层状结构,随着 PCL 含量的增加,取向层状结构的致密度增加,且粘附着不同程度的絮状结构。这是由于固相拉伸的温度为 40℃,

在该温度下 PCL 的黏度低于 PBS,并结合快速的取向拉伸作用,PBS 基体发生取向形变时 PCL 粘附在 PBS 基体上起到了增塑作用,提高了致密度。



a—A₁₀₀; b—B_{90/10}; c—C_{s100}; d—D_{s90/10}; e—E_{s85/15}; f—F_{s80/20}

图 1 纯 PBS 及不同配比的 PBS/PCL 共混物的 SEM 照片

2.2 固相拉伸对结晶性能的影响

图 2 为固相拉伸处理前后纯 PBS 及不同配比的 PBS/PCL 共混物的熔融曲线。

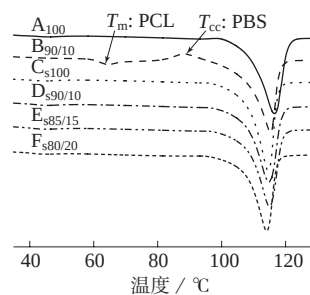


图 2 纯 PBS 及不同配比的 PBS/PCL 共混物熔融曲线

从图 2 可以看出, A₁₀₀ 在 116.8℃有较大的熔融峰; B_{90/10} 分别呈现出了 64.2℃处 PCL 的熔融峰、88.6℃和 115.3℃处 PBS 的冷结晶峰和熔融峰。这一方面表明 PBS 和 PCL 均为典型的结晶聚合物,另一方面则表明熔融态的 PCL 促使了 PBS 中的无定形区发生部分结晶,从而出现了冷结晶峰。而 C_{s100} 在 114.5℃处有一个较大的熔融峰;随着 PCL 含量的增加, D_{s90/10}, E_{s85/15} 和 F_{s80/20} 均未出现明显

的 PCL 熔融峰和 PBS 冷结晶峰,这可能是因为在 40℃ 的拉伸作用下,低熔点的 PCL 晶体被完全破坏并作为增塑剂粘附在 PBS 基体上,同时, PBS 本身的球晶结构完整性被破坏,导致熔融峰向低温移动。

表 2 列出固相拉伸处理前后纯 PBS 及不同配比的 PBS/PCL 共混物的熔融温度 (T_m)、熔融焓 (ΔH_m) 和结晶度 (X_c)。由表 2 可以看出, A_{100} 的 T_m , ΔH_m 和 X_c 分别为 116.8℃, 65.29 J/g 和 59.19%。 $B_{90/10}$ 的 T_m , ΔH_m 和 X_c 分别为 115.3℃, 59.12 J/g 和 52.82%, 与 A_{100} 相比, $B_{90/10}$ 的 T_m 和 X_c 分别下降了 1.5℃ 和 6.37%, 这是因为低熔点的 PCL 分布于 PBS 基体中, 破坏了 PBS 晶体的完善并起到了增塑作用, 导致 PBS 熔点和结晶度降低; 另外, $B_{90/10}$ 中出现了 PCL 的熔融数据和 PBS 的冷结晶数据, PCL 的 T_m 和 ΔH_m 分别为 64.2℃ 和 3.01 J/g, PBS 的冷结晶温度 (T_{cc}) 和冷结晶焓 (ΔH_{cc}) 分别为 88.6℃ 和 6.69 J/g。 C_{s100} 的 T_m , ΔH_m 和 X_c 分别为 114.5℃, 68.41 J/g 和 62.02%, 与 A_{100} 相比, C_{s100} 的 T_m 下降了 2.3℃, 而 X_c 提高了 2.83%, 这应归因于固相拉伸一方面破坏了 PBS 本身的晶体完善度, 另一方面在拉伸取向作用下诱导了未结晶部分进一步结晶, 最终 PBS 的 T_m 降低而 X_c 升高。 $D_{s90/10}$, $E_{s85/15}$ 和 $F_{s80/20}$ 的 X_c 较 $B_{90/10}$ 分别提高了 13.11%, 15.99% 和 13.03%, 这进一步说明固相拉伸起到了显著的取向诱导结晶效果。当 PCL 质量分数达到 20% 后, 其 X_c 出现了轻微的下降, 这可能是高含量 PCL 在一定程度上阻碍了 PBS 取向结晶而导致的结果。

表 2 纯 PBS 及不同配比的 PBS/PCL 共混物的熔融数据

试样编号	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
A_{100}	116.8	65.29	59.19
$B_{90/10}$	115.3	59.12	52.82
C_{s100}	114.5	68.41	62.02
$D_{s90/10}$	114.8	65.45	65.93
$E_{s85/15}$	115.1	64.51	68.81
$F_{s80/20}$	113.7	58.11	65.85

注: $X_c = [(\Delta H_m - \Delta H_{cc}) / (\Delta H_m^0 \times \phi)] \times 100\%$, ΔH_m^0 为 PBS 100% 结晶时的 ΔH_m , 其值为 110.3 J/g^[19], ϕ 为 PBS 在共混物中的含量; $B_{90/10}$ 中计算 X_c 时不考虑 PCL 的 ΔH_m , PBS 的 ΔH_{cc} 为 6.69 J/g; 其余试样中 PBS 的 ΔH_{cc} 值均为 0 且不存在 PCL 的 ΔH_m 。

2.3 固相拉伸对热分解温度的影响

图 3 为固相拉伸处理前后纯 PBS 及不同配比的 PBS/PCL 共混物的 TG 曲线。从图 3 可以看出, A_{100} 的热分解温度区间位于 350~420℃, 而其它试样在失重前期的热分解温度与 A_{100} 相比均有所降低。表 3 列出固相拉伸处理前后纯 PBS 及不同配比的 PBS/PCL 共混物的热失重 5%、热失

重 50% 和完全热失重对应的热分解温度 $T_{5\%}$, $T_{50\%}$, $T_{100\%}$ 。由表 3 可以看出, A_{100} 的 $T_{5\%}$, $T_{50\%}$, $T_{100\%}$ 分别为 358.2, 403.3, 427.7℃; 同时, $B_{90/10}$ 的 $T_{5\%}$, $T_{50\%}$, $T_{100\%}$ 分别为 347.3, 404.6, 428.2℃。与 A_{100} 相比, $B_{90/10}$ 的 $T_{5\%}$ 下降了 10.9℃, 这是因为 PCL 的热分解温度低于 PBS 基体导致 PBS 基共混物耐热性下降^[20]。 C_{s100} 的 $T_{5\%}$, $T_{50\%}$, $T_{100\%}$ 分别为 351.3, 406.2, 426.3℃, 与 A_{100} 相比, C_{s100} 的 $T_{5\%}$ 下降了 6.9℃; 同时, $D_{s90/10}$, $E_{s85/15}$ 和 $F_{s80/20}$ 的 $T_{5\%}$ 较 $B_{90/10}$ 也均有明显下降, 且随着 PCL 的添加量的增加其下降量越大, 这可能是因为快速的固相拉伸破坏了部分 PBS 和 PCL 的分子链结构, 降低了分子量, 从而使初始热分解温度即 $T_{5\%}$ 降低。

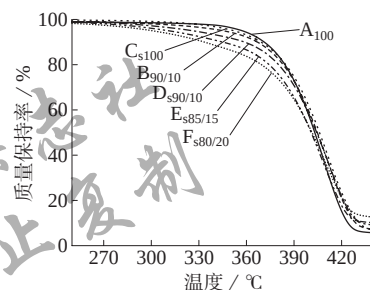


图 3 纯 PBS 及不同配比的 PBS/PCL 共混物的 TG 曲线

表 3 纯 PBS 及不同配比的 PBS/PCL 共混物的热分解温度 /℃

试样编号	$T_{5\%}$	$T_{50\%}$	$T_{100\%}$
A_{100}	358.2	403.3	427.7
$B_{90/10}$	347.3	404.6	428.2
C_{s100}	351.3	406.2	426.3
$D_{s90/10}$	327.7	404.3	425.7
$E_{s85/15}$	311.9	401.1	425.2
$F_{s80/20}$	301.5	401.6	423.7

2.4 固相拉伸对力学性能的影响

(1) 拉伸屈服强度和拉伸弹性模量。

图 4 分别为固相拉伸处理前后纯 PBS 及不同配比的 PBS/PCL 共混物的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量。由图 4 可以发现, A_{100} 的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量分别为 16.5 MPa 和 380.5 MPa; $B_{90/10}$ 的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量较 A_{100} 明显下降, 分别为 11.3 MPa 和 302.1 MPa, 这进一步表明 PCL 的加入降低了 PBS 强度和刚度。 C_{s100} 的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量分别为 45.7 MPa 和 850.2 MPa, 较 A_{100} 的分别提高了 176.9% 和 123.4%, 这是由于固相拉伸后, PBS 基体形成了显著的取向结构, 提高了沿着取向方向的强度和模量。同时, 与 $B_{90/10}$ 相比, $D_{s90/10}$ 的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量分别为 34.6 MPa 和 490.2 MPa, 分别提高了 206.2% 和 62.3%; 随着 PCL 添加量的增加,

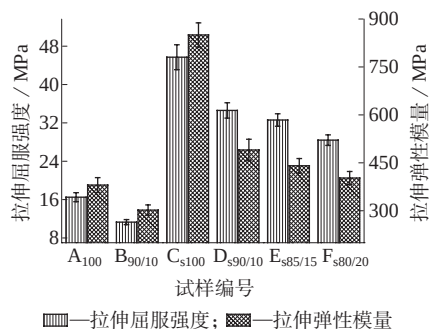


图4 纯PBS及不同配比的PBS/PCL共混物的强度和模量

固相拉伸后的D_{s90/10}、E_{s85/15}和F_{s80/20}的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量均出现下降,这可能是因为在40℃的固相拉伸作用下低熔点PCL粘附在PBS基体上起到了一定的增塑作用,但未形成明显的取向结构,从而导致强度和模量降低。同时,与B_{90/10}相比,固相拉伸后的E_{s85/15}拉伸屈服强度和拉伸弹性模量分别为32.6 MPa和440.9 MPa,分别提高了188.5%和45.9%,且F_{s80/20}的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量分别为28.4 MPa和402.5 MPa,分别提高了151.3%和33.2%。

(2) 断裂伸长率。

图5为固相拉伸处理前后纯PBS及不同配比的PBS/PCL共混物的断裂伸长率。

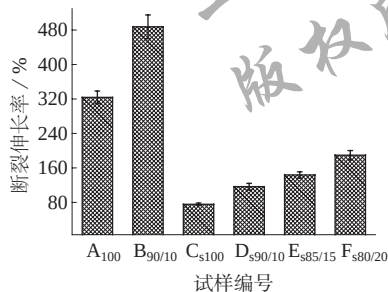


图5 纯PBS及不同配比的PBS/PCL共混物的断裂伸长率

从图5可以发现,A₁₀₀的断裂伸长率为323.7%;B_{90/10}的断裂伸长率为487.6%,较A₁₀₀的提高了50.6%,这是由于PCL具有极好的低温韧性和塑性,且与PBS基体可以良好的相容,从而提高了PBS的断裂伸长率。而C_{s100}的断裂伸长率为75.6%,较A₁₀₀的降低了76.7%,这应归因于高度取向后PBS的塑性显著降低。此外,D_{s90/10}、E_{s85/15}和F_{s80/20}的断裂伸长率较C_{s100}均有所提高,但仍显著低于B_{90/10},这是由于添加PCL后,在快速的固相拉伸作用下,部分PCL未发生明显的取向,而是作为增塑剂分散在PBS中,最终使得断裂伸长率较固相拉伸后的纯PBS有所改善,但与因高度取向而导致的PBS塑性显著降低的现象相比,这种改善作用

相对较弱,故提高PCL含量,固相拉伸后的共混物断裂伸长率仍远低于未固相拉伸的B_{90/10}。

2.5 固相拉伸对氧气阻隔性能的影响

图6为固相拉伸处理前后纯PBS及不同配比PBS/PCL共混物的氧气透过系数。从图6可知,A₁₀₀的氧气透过系数为 $1.35 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,加入PCL后,B_{90/10}的氧气透过系数为 $1.06 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,较A₁₀₀的下降了21.5%,这是由于PCL与PBS基体具有较好的相容性,同时也促使了无定形区的PBS发生了冷结晶,从而使气体透过无定形区的自由体积降低,提高了氧气阻隔性能。C_{s100}的氧气透过系数为 $1.12 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,较A₁₀₀的降低了17.1%,这应归因于高度取向后的PBS结晶度提高,取向层状结构可以作为气体扩散的“阻隔墙”,且取向后无定形区的自由体积下降,从而降低了共混物的氧气透过系数。同时,固相拉伸后D_{s90/10}、E_{s85/15}和F_{s80/20}的氧气透过系数为 0.84×10^{-14} 、 0.76×10^{-14} 、 $0.69 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,分别较B_{90/10}降低了20.8%、28.3%和34.9%,这进一步表明添加PCL后,在快速的固相拉伸作用下,部分PCL未发生明显的取向而作为增塑剂粘附在PBS取向结构中,提高了基体致密度,促使氧气透过系数降低。

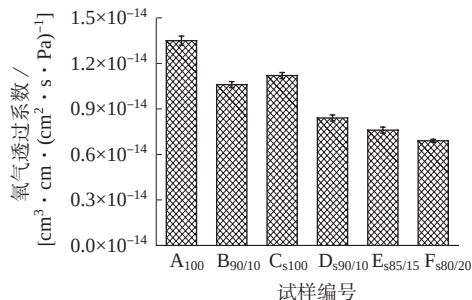


图6 纯PBS及不同配比的PBS/PCL共混物的氧气透过系数

3 结论

(1) 未固相拉伸的纯PBS和PBS/PCL共混物试样断面均呈现韧性断裂形态;固相拉伸后各试样的断面形貌呈现出明显的取向结构,且随着PCL添加量的增加共混物断面致密度增加。

(2) 固相拉伸前,与纯PBS试样A₁₀₀相比,共混物试样B_{90/10}的结晶度下降了6.37%,初始热分解温度下降了10.9℃,拉伸屈服强度和拉伸弹性模量下降明显,断裂伸长率则提高了50.6%,氧气透过系数下降了21.5%。

(3) 固相拉伸后,纯PBS的结晶度提高了2.83%,

初始热分解温度下降了6.9℃,拉伸屈服强度和拉伸弹性模量分别提高了176.9%和123.4%,而断裂伸长率下降了76.7%,氧气透过系数下降了17.1%。

(4) 固相拉伸后,不同配比的PBS/PCL共混物试样 $D_{s90/10}$ 、 $E_{s85/15}$ 和 $F_{s80/20}$ 结晶度均明显高于固相拉伸前的 $B_{90/10}$,初始热分解温度均较 $B_{90/10}$ 有所降低,拉伸屈服强度分别较 $B_{90/10}$ 提高了206.2%,188.5%和151.3%,拉伸弹性模量分别提高62.3%,45.9%和33.2%,氧气透过系数分别降低20.8%,28.3%和34.9%,而断裂伸长率均有显著下降。

参考文献

- [1] 樊茂,傅思睿,郭硕,等.通过高速挤出制备高性能PBS/PETG共混材料[J].高分子学报,2018(9):1244-1252.
Fan Mao, Fu Sirui, Guo Shuo, et al. Fabrication of high-performance PBS/PETG blends by high-speed extrusion[J]. Acta Polymerica Sinica, 2018(9):1244-1252.
- [2] Yarici T, Kodal M, Ozkoc G, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of poly(butylene succinate) (PBS) nanocomposites with different modified carbon nanotubes[J]. Polymer, 2018, 146:361-377.
- [3] 张奇峰,王忠,贾仕奎,等.改性CNTs对PBS结晶及力学性能的影响[J].工程塑料应用,2019,47(10):99-105.
Zhang Qifeng, Wang Zhong, Jia Shikui, et al. Influence of modified carbon nanotubes on crystallization and mechanical properties of PBS[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(10):99-105.
- [4] 李振华,詹俊,卞仕龙,等.纤维素二醋酸酯/PBS复合材料的研究[J].塑料工业,2018,46(1):79-81,90.
Li Zhenhua, Zhan Jun, Bian Shilong, et al. Study on the cellulose diacetate/poly(butylene succinate) composites[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(1):79-81, 90.
- [5] 宋洁,柯如媛,张敏.大黄提取物/聚丁二酸丁二醇酯复合材料的分子动力学模拟及抗菌性能[J].高分子材料科学与工程,2019,35(4):101-107,114.
Song Jie, Ke Ruyuan, Zhang Min, et al. Molecular dynamics simulation and performance influence of rheum palmatum extracts/poly(butylene succinate) composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2019, 35(4):101-107, 114.
- [6] Sonseca A, Sahay R, Stepien K, et al. Architected helically coiled scaffolds from elastomeric poly(butylene succinate)(PBS) copolyester via wet electrospinning[J]. Materials Science & Engineering C, 2020, 108.doi:10.1016/j.msec.2019.110505.
- [7] Guidotti G, Soccio M, Siracusa V, et al. Novel random PBS-based copolymers containing aliphatic side chains for sustainable flexible food packaging[J]. Polymers, 2017, 9(12).doi:10.3390/polym9120724.
- [8] 郭欢欢,张敏,李成涛,等.四针状ZnO晶须改性对ZnO/聚丁二酸丁二醇酯复合材料性能的影响[J].复合材料学报,2018,35(7):1800-1809.
Guo Huanhuan, Zhang Min, Li Chengtao, et al. Effect of modified tetrapod shaped ZnO whisker on the properties of poly(butylene succinate) based composites[J]. Acta Materialia Composita Sinica, 2018, 35(7):1800-1809.
- [9] 赵龙,徐鼎,庞素娟,等.PLA增强改性PBS共混物制备及性能[J].工程塑料应用,2020,48(5):39-45.
Zhao Long, Xu Nai, Pang Sujuan, et al. Preparation and performances of PBS blended with PLA as reinforcement component[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5):39-45.
- [10] Li Xuefeng, Zhang Chunchen, Wu Shuting, et al. Precision printing of customized cylindrical capsules with multifunctional layers for oral drug delivery[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(42):39179-39191.
- [11] Malikmammadov E, Tanir T E, Kiziltay A, et al. PCL and PCL-based materials in biomedical applications[J]. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 2018, 29(7-9):863-893.
- [12] Siddiqui N, Asawa S, Birru B, et al. PCL-based composite scaffold matrices for tissue engineering applications[J]. Molecular Biotechnology, 2018, 60:506-532.
- [13] 向声媛,焦志伟,马昊鹏,等.聚己内酯/纳米羟基磷灰石复合材料的3D打印及性能[J].工程塑料应用,2018,46(8):122-125,130.
Xiang Shengyi, Jiao Zhiwei, Ma Haopeng, et al. 3D printing and properties of PCL/nano-HA composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(8):122-125, 130.
- [14] 龚新怀,赵升云,王兆礼,等.增容剂对竹纤维/聚己内酯复合材料的界面增容及性能改善[J].化工进展,2017,26(11):4189-4293.
Gong Xinhui, Zhao Shengyun, Wang Zhaoli, et al. Compatibilizer improving the interfacial compatibility and properties of bamboo fiber/polycaprolactone composites[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 26(11):4189-4293.
- [15] 原波,徐勇军.静电纺PCL纤维结构及力学性能[J].工程塑料应用,2018,46(12):120-124.
Yuan Bo, Xu Yongjun. Structure and mechanical properties of electrospun PCL fiber[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):120-124.
- [16] 赵磊,姜为青,刘华,等.生物可降解山麻杆韧皮纤维增强PBS复合材料的性能研究[J].中国塑料,2019,33(12):73-79.
Zhao Lei, Jiang Weiqing, Liu Hua, et al. Performance investigation of PBS composites reinforced with biodegradable phloem fiber from alchornea davidii franch[J]. China Plastics, 2019, 33(12):73-79.
- [17] He Manjie, Xiao Weixia, Xie Hui, et al. Facile fabrication of ternary nanocomposites with selective dispersion of multiwalled carbon nanotubes to access multi-stimuli-responsive shape-memory effects[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2017, 1:343-353.

化后的颜色有明显的负面影响,尤其当聚醚酯的质量分数达到 1% 以上时。

(3) 低黏 PCT 树脂体系与高黏 PCT 树脂体系相比,前者的耐高温变色性能和流动性明显优于后者,力学性能方面,后者明显优于前者,两种体系在冷结晶方面没有明显区别。

参考文献

- [1] 张丽,徐衡,郎美东.高分子量 PCT 聚酯的合成及性能表征[J].功能高分子学报,2017(4):437-443.
Zhang Li, Xu Heng, Lang Meidong. Synthesis and characterization of high molecular weight PCT polyester[J]. Journal of Functional Polymers, 2017(4):437-443.
- [2] 喻爱芳,蒋瑜,李文刚,等.新型耐高温聚酯 PCT[J].合成技术及应用,2004(3):31-35.
Yu Aifang, Jiang Yu, Li Wengang, et al. New type of high temperature resistant polyester PCT[J]. Synthetic Technology and Application, 2004(3):31-35.
- [3] 鹿学风,鹿方.新型聚酯 PCT 的研制[C]//2007 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集(下册).北京:中国化学会,2007:377.
Lu Xuefeng, Lu Fang. Preparation of new type of polyester PCT[C]//Abstract of National Report Conference on Polymer Academic Papers in 2007(Volume 2). Beijing:Chinese Chemical Society, 2007:377.
- [4] 郭秀春.新型耐高温热塑性聚酯 PCT 之开发和应用[J].塑料通讯,1994(1):51.
Guo Xiuchun. Development and application of new type of high temperature resistant polyester PCT[J]. Plastic Communication, 1994(1):51.
- [5] 王嫒,李光,江建明. PET-PCT 共聚酯的制备及其热性能研究[J].合成纤维工业,2008(1):4-8.
Wang Yuan, Li Guang, Jiang Jianming. Preparation and thermal property research on co-polyester of PET-PCT[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2008(1):4-8.
- [6] 喻爱芳,蒋瑜,李文刚,等.新型耐高温聚酯 PCT 的等温结晶性能研究[C]//第五届中国功能材料及其应用学术会议论文集 II.重庆:中国仪器仪表学会会议材料分会,2004:1243-1246.
Yu Aifang, Jiang Yu, Li Wengang, et al. Study on isothermal crystallization properties of new type of high temperature resistant polyester PCT[C]//Paper Set II of Academy Meeting on the 5th China Functional Materials and Application. Chongqing:Instrument Materials Branch of China Instrument and Control Society, 2004:1243-1246.
- [7] 苗中硕,门永锋. PCT 聚酯的等温结晶动力学:Flash DSC 的应用[C]//2017 全国高分子学术论文报告会摘要集——主题 C:高分子物理与软物质.北京:中国化学会,2017:34.
Miao Zhongshuo, Men Yongfeng. Isothermal crystallization kinetics in PCT polyester:Application of Flash DSC[C]//Abstract of National Report Conference on Polymer Academic Papers in 2017——Theme C:Polymer Physics and Soft Materials. Beijing:Chinese Chemical Society, 2017:34.
- [8] 喻爱芳,李文刚,黄象安. PY-GC/MS 法研究新型耐高温聚酯 PCT 的热分解[J].东华大学学报:自然科学版,2006,32(4):125-127.
Yu Aifang, Li Wengang, Huang Xiang'an. Research on decomposition of new type of high temperature resistant PCT with PY-GC/MS method[J]. Journal of Donghua University:Natural Science Edition, 2006, 32(4):125-127.
- [9] 王嫒,杨胜林,闫伟霞,等. PET-PCT 共聚酯的微相分离结构[J].东华大学学报:自然科学版,2009,35(1):7-12.
Wang Yuan, Yang Shenlin, Yan Weixia, et al. Micro-phase separation structure of the PET-PCT polyester[J]. Journal of Donghua University:Natural Science Edition, 2009, 35(1):7-12.
- [10] 王嫒,李光. PET-PCT 共聚酯的动态流变性能研究[C]//2007 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集(上册).北京:中国化学会,2007:271.
Wang Yuan, Li Guang. Research on dynamic rheological property of PET-PCT polyester[C]//Abstract of National Report Conference on Polymer Academic Papers in 2007(Volume 1). Beijing:Chinese Chemical Society, 2007:271.
- [18] Liu Qingdai, Zhou Xiaoming. Preparation of poly(butylene succinate) / poly(ϵ -caprolactone) blends compatibilized with poly(butylene succinate-co- ϵ -caprolactone) copolymer[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A Pure and Applied Chemistry, 2015, 52(8):625-629.
- [19] Ren Minqiao, Song Jianbin, Song Chunlei, et al. Crystallization kinetics and morphology of poly (butylene succinate-co-adipate)[J]. Journal Polymer Science B Polymer Physics, 2005, 43(22):3231-3241.
- [20] 边策,杨永芳,温建国,等.聚己内酯/石墨烯的结晶形态及结晶动力学[J].高分子材料科学与工程,2013,29(8):46-49.
Bian Ce, Yang Yongfang, Wen Jianguo, et al. Crystal morphology and crystallization kinetics of poly(ϵ -caprolactone) / graphene composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(8):46-49.

(上接第 6 页)