

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.10.005

# PBS/木粉复合发泡材料的制备及性能研究<sup>\*</sup>

冯正明,范哲懿,洪玉琢,吴佳玮,戚嵘嵘

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

**摘要:**采用模压化学发泡的方法并添加过氧化二异丙苯、交联助剂三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和木粉成功制备了聚丁二酸丁二酯(PBS)/木粉复合发泡材料,并对其性能进行了研究。结果表明,交联剂和木粉的加入能够有效提高 PBS 的储能模量、损耗模量以及熔体黏度,且流变性能随木粉含量增加而呈升高趋势;所制备的发泡材料均为闭孔结构,且泡孔大小较为均匀;随着木粉含量的增加,发泡材料的拉伸强度先升高后降低,但变化幅度较小,密度逐渐增大,而比拉伸强度、断裂伸长率和发泡倍率逐渐降低。木粉的含量为 30 份时仍能制备泡孔相对均匀的 PBS/木粉复合发泡材料,其密度为  $0.33 \text{ g/cm}^3$ ,且拉伸强度与未加木粉时相差不大。

**关键词:**聚丁二酸丁二酯;木粉;发泡;熔体黏度

**中图分类号:** TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)10-0023-05

## Preparation and Characterization of Poly(butylene succinate)/Wood Flour Composite Foams

Feng Zhengming, Fan Zheyi, Hong Yuzhuo, Wu Jiawei, Qi Rongrong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** Poly(butylene succinate) (PBS)/wood flour composite foams were successfully prepared by a traditional chemical compressing-molding method by adding crosslinking agent dicumyl peroxide, crosslinking co-agent TMPTMA and wood flour. The properties of the composite foams were studied. The results show that the storage modulus, loss modulus and melt viscosity of PBS can be effectively increased by introducing crosslinking agent and wood flour, and the rheological properties show an increasing tendency with the increase of wood flour content. The obtained composite foams have closed-cell structure and uniform cells. With the increase of wood flour content, the tensile strength of the composite foam increases firstly and then decreases but the change range is slight, the density increases while the specific tensile strength, elongation at break and blowing ratio decrease. Meanwhile, PBS/wood flour composite foam with a density of  $0.33 \text{ g/cm}^3$  can still be obtained when the content of wood flour was 30 phr and its tensile strength has little difference with that of foam without adding wood flour.

**Keywords:** poly(butylene succinate); wood flour; foaming; melt viscosity

聚丁二酸丁二酯(PBS)是一种可以完全生物降解的聚酯型高分子,由丁二酸和丁二醇通过缩聚反应制得<sup>[1]</sup>,正常使用时性能非常稳定,只有在堆肥、水体等环境下接触特定的微生物才发生生物降解<sup>[2]</sup>。此外,PBS 还具有良好的加工性能和力学性能,并且其力学性能接近聚乙烯和聚丙烯,具有很大的应用前景。

泡沫塑料由于具有质量轻、比强度高、隔热隔音性能好、缓冲性能好等特点,在工业和日常生活中得到了非常广泛的应用。然而,传统泡沫塑料的大量使用带来了严重的“白色污染”问题。所以制备可生物降解的 PBS 发泡材料具有非常重要的现实意义。但是 PBS 的低黏度限制了其在发泡领域的应用,因此需要对 PBS 进行增黏改性。为了提高

PBS 的黏度,添加交联剂已被证明是十分有效的方法<sup>[3-4]</sup>。但是,由于 PBS 的价格较高,因此其发泡材料的推广应用受到一定限制。

木粉是一种天然可生物降解的高分子材料,将木粉引入 PBS 不仅能改善 PBS 的降解性能,提高熔体黏度,同时也能有效地降低成本。研究 PBS/木粉复合发泡材料,不仅可以拓宽 PBS 的应用领域,也可以有效地解决“白色污染”的问题。所以制

<sup>\*</sup> 上海科学技术委员会资助项目(13521101500)

联系人:戚嵘嵘,副教授,主要从事聚烯烃和工程塑料的高性能化和功能化研究、聚合物与无机纳米复合材料在光电领域的应用研究、高性能泡沫塑料的开发与应用以及环境可再生及生物降解材料的应用研究

收稿日期:2015-07-10

备可生物降解的 PBS/木粉复合发泡材料,并以其取代传统热塑性塑料发泡材料及其制品具有重要的现实意义。曾义<sup>[5]</sup>用碳酸氢钠作为发泡剂制备了 PBS/杨木纤维复合发泡材料,但是没有测试其力学性能,且在高杨木纤维含量下,发泡材料存在发泡效果不佳、密度较大的现象。Hu Fei 等<sup>[6]</sup>制备了 PBS/表面乙酰化纤维素纳米晶体复合发泡材料,虽然泡孔均匀,但是制备过程繁琐、成本高,而且制备的泡沫材料密度较大 ( $0.7 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ ),不利于工业化生产及应用。

笔者采用过氧化二异丙苯 (DCP) 作为交联剂,以三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA) 作为交联助剂,有效的提高了 PBS 的熔体黏度,采用模压化学发泡的方法成功制备了 PBS/木粉复合发泡材料,并研究了木粉含量对材料泡孔形态、密度以及力学性能的影响。研究表明,制备的 PBS/木粉复合发泡材料不仅泡孔均匀,密度小,具有一定的强度,而且制备方法简单,便于工业化生产。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PBS: 安庆合兴化工有限公司;

木粉: 粒径约  $125 \mu\text{m}$ , 德清林牌木粉有限公司;

DCP, TMPTMA: 上海富蔗化工有限公司;

发泡剂偶氮二甲酰胺 (AC): 上海杰余工贸有限公司;

发泡助剂硬脂酸锌 ( $\text{ZnSt}_2$ ): 上海元吉化工公司。

### 1.2 主要仪器与设备

双辊开放式炼胶机: XK-160B 型, 上海思南橡胶机械有限公司;

平板硫化机: XLB-D 型, 湖州顺利橡胶机械有限公司;

平行板流变仪: Gemini200 Rheometer 型, 英国 Bolin 公司;

万能电子拉力机: Instron4465 型, 美国 Instron 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-2150 型, 日本 Hitachi 公司。

### 1.3 试样制备

将干燥后的 PBS、木粉及其它添加剂按表 1 的配方在  $120 \sim 130^\circ\text{C}$  条件下包辊塑化 30 min 后出片, 放置 24 h 后在  $160^\circ\text{C}$  下模压成型为厚 1 mm 的薄

片试样, 用于流变性能的测定。

在表 1 配方的基础上, 向编号为 A1~A5 的试样加入 2 份 AC 和 1 份  $\text{ZnSt}_2$ , 在开炼机上混合均匀后出片, 放置 24 h 后, 在  $160^\circ\text{C}$ , 10 MPa 的条件下进行模压发泡。

表 1 PBS/木粉复合材料流变性能测试配方 份

| 试样编号 | PBS | 木粉 | DCP | TMPTMA |
|------|-----|----|-----|--------|
| A0   | 100 | 0  | 0   | 0      |
| A1   | 100 | 0  | 2.0 | 3.0    |
| A2   | 90  | 10 | 1.8 | 2.7    |
| A3   | 80  | 20 | 1.6 | 2.4    |
| A4   | 70  | 30 | 1.4 | 2.1    |
| A5   | 60  | 40 | 1.2 | 1.8    |

### 1.4 性能测试与结构表征

流变性能测试: 将模压制得的 1 mm 薄片裁成直径为 20 mm 的圆型薄片, 置于平行板流变仪上进行流变性能测试, 温度设为  $160^\circ\text{C}$ , 设定应变为 0.5%, 角速度扫描范围为  $0.01 \sim 100 \text{ rad/s}$ 。

形貌分析: 将不同配方的发泡试样在液氮中脆断后对断面进行表面喷金处理, 然后用 SEM 观察形貌并拍照。

拉伸性能按 ASTM D638-2003 测试, 拉伸速度为  $50 \text{ mm/min}$ 。

密度按 GB/T 6343-1995 测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 木粉含量对流变性能的影响

为了制备 PBS/木粉复合发泡材料首先要提高 PBS 的熔体黏度, 才能达到发泡的要求。因此, 首先对 PBS/木粉复合材料的流变性能进行了研究。图 1 为 PBS/木粉复合材料的储能模量 ( $G'$ )、损耗模量 ( $G''$ ) 以及复数黏度 ( $\eta^*$ ) 随角频率的变化曲线。从图 1a 可以看出, 相比于纯 PBS(A0), 添加了交联剂 DCP 和交联助剂 TMPTMA 的试样 A1 的  $G'$  提高了 3 个数量级, 这表明交联剂的加入使得 PBS 产生了交联结构, 熔体弹性大幅提高。从试样 A1~A5 的  $G'$  的变化可以看出木粉的加入也能够提高熔体弹性, 且  $G'$  随着木粉含量的增加而呈增大趋势, 这可能是因为木粉中存在的极性基团与 PBS 中的酯键之间存在相互作用, 在 PBS 基体中起到了物理交联点的作用; 此外, 随着木粉含量的增加, 木粉在树脂基体中容易发生团聚, 阻碍了聚合物分子链的运动, 使得熔体的刚性增加。图 1b 是  $G''$  随角频率的变化曲线, 从中可以看出  $G''$  随着交联剂的加入和木粉的加入而增大,  $G''$  的提高表明熔体在流动时需要消耗更多的能量, 这也证明了交联结构的形成

限制了分子链的运动,同时木粉的加入增加了 PBS 分子链之间的运动阻力,并且这种阻力随着木粉含量的增加而呈增强趋势。此外,从图 1a 和图 1b 中可以看出  $G'$  和  $G''$  都随着角频率的增大而增大,并且曲线的斜率随着交联剂和木粉的加入而减小,这是由于熔体在低频率的剪切作用下,分子链有足够的时间进行重排,因此表现出一定的柔性;当熔体处于高频剪切时,分子链来不及运动,因此表现出刚性。此外,当聚合物分子链产生交联结构时,分子链运动受阻,对剪切的敏感度下降,因此曲线斜率会减小。由此可以看出,交联剂和木粉的加入能够在 PBS 基体中形成交联结构,提高 PBS 的熔体强度。

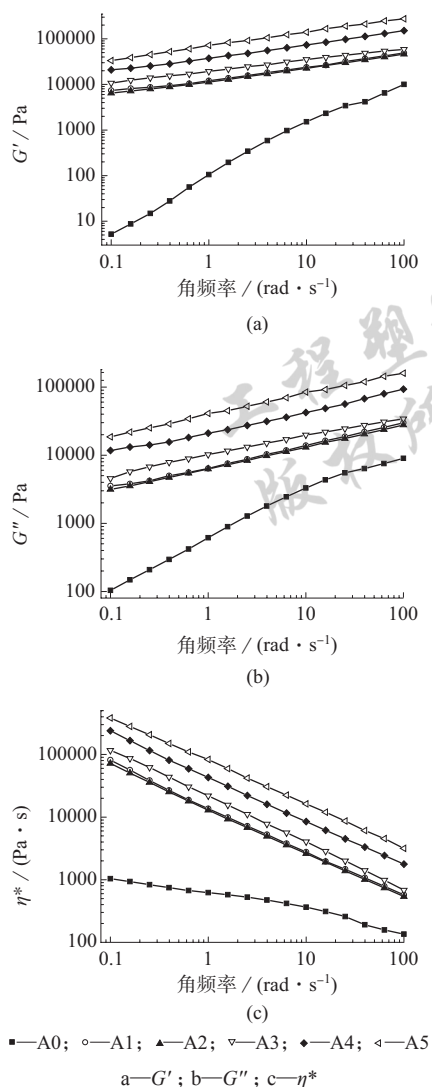


图1 PBS/木粉复合材料的  $G'$ ,  $G''$  及  $\eta^*$  随角频率的变化曲线

图 1c 是  $\eta^*$  随角频率的变化曲线。从图 1c 可以看出,在低频区交联剂的加入使得 PBS 的  $\eta^*$  提高了约 80 倍,加入 40 份木粉 (A5) 后  $\eta^*$  较未加木粉 (A1) 时提高了接近 5 倍,而且  $\eta^*$  随着木粉含量

的增加而呈增大趋势,这表明交联剂和木粉的加入在 PBS 基体中产生了交联结构。另外,有研究表明在木塑复合体系中,随着木粉含量的增加,木粉更容易发生团聚,而聚合物熔体对团聚的木粉的浸润较困难,而且当木粉在剪切的作用下发生运动和滑移时,由于木粉之间的相互接触,会产生较大的作用力,从而使复合体系的黏度增大,且黏度随木粉含量的增加而增大<sup>[7]</sup>。这些因素有效地提高了 PBS 的熔体强度,为后续的发泡工作奠定了基础。

## 2.2 木粉含量对发泡形貌的影响

由上述结果可知,通过添加 DCP, TMPTMA 和木粉可以显著提高 PBS 熔体强度和黏度,笔者成功制备的不同木粉含量的 PBS/木粉复合发泡材料的外观形貌如图 2 所示。

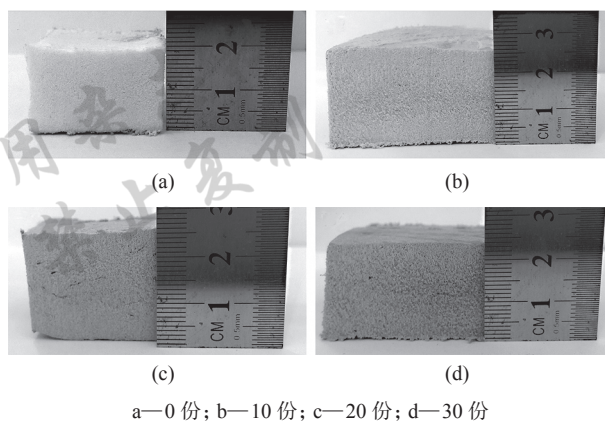


图2 不同木粉含量的 PBS/木粉复合发泡材料的外观形貌照片

从图 2 可以看出,制备的泡沫材料横截面比较均匀、致密,没有明显的大泡孔存在,而且制备的发泡材料具有一定的发泡倍率(模具厚度为 6.5 mm)。此外, PBS/木粉复合发泡材料的横截面在宏观上并没有随着木粉含量的增加而变得不均匀,但是当木粉含量为 40 份时发泡失败,这可能是因为木粉含量太高时,木粉与 PBS 基体界面增加,浸润阻力增大,木粉与 PBS 基体间孔隙也随之增多,使得发泡过程中熔体关不住气体,从而导致发泡失败。

用 SEM 进一步观察了泡沫材料泡孔的微观形貌,如图 3 所示。从图 3 可以看到,泡孔均为闭孔结构。不含木粉时,泡孔形状基本都是椭圆形而且大小较为均匀。随着木粉的含量增加,与不加木粉的相比,泡孔的形状变得不规则,泡孔大小的均匀性也有所下降,但并不明显。结合前面流变性能的研究,这可能是由于木粉的加入能够提高 PBS 的熔体强度,但当熔体强度太高时反而不利于气体在熔体

中的扩散,也对泡孔的生长有限制作用,因此使得泡孔的均匀性随着木粉含量的增加而有所下降。此外,木粉在发泡过程中可以起到成核剂的作用,因此在一定木粉含量下,即使熔体强度太高,也能够有足够多的泡孔产生,所以当木粉含量为 30 份时也能够成功制备泡沫材料,且其泡孔相对较为均匀。

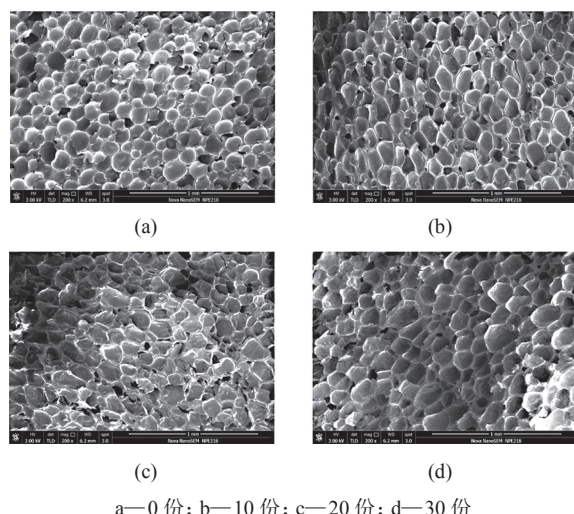


图 3 不同木粉含量的 PBS/木粉复合发泡材料的 SEM 照片

### 2.3 木粉含量对物理力学性能的影响

表 2 是不同木粉含量的 PBS/木粉复合发泡材料的物理力学性能。

表 2 不同木粉含量的 PBS/木粉复合发泡材料的物理力学性能

| 项 目                      | 木粉含量/份 |       |       |       |
|--------------------------|--------|-------|-------|-------|
|                          | 0      | 10    | 20    | 30    |
| 拉伸强度/MPa                 | 0.84   | 0.92  | 0.97  | 0.81  |
| 断裂伸长率/%                  | 36.42  | 24.43 | 23.31 | 13.21 |
| 密度/(g·cm <sup>-3</sup> ) | 0.22   | 0.27  | 0.29  | 0.33  |
| 发泡倍率 <sup>1)</sup>       | 5.73   | 4.67  | 4.34  | 3.82  |

注: 1) 发泡倍率 = 发泡前材料的密度 / 发泡后材料的密度。

从表 2 可以看出,发泡材料的密度随着木粉含量的增加而增大,当木粉含量由 0 份增加到 30 份时,发泡材料的密度从 0.22 g/cm<sup>3</sup> 增加到 0.33 g/cm<sup>3</sup>,这是因为复合材料的熔体强度和黏度随着木粉含量的增加而增大,从而限制了泡孔的生长,使得密度增大。另外,随着木粉含量的增加,拉伸强度先略有升高而后有所降低,这是因为当木粉含量较低时,木粉在 PBS 基体中的分散较均匀,木粉与基体之间的浸润阻力相对较小,因此木粉与 PBS 基体之间的空隙较少,缺陷也相对较少;而当木粉含量进一步增加时,由于木粉密度很小,因此含量为 30 份的木粉的体积非常大,使得木粉在基体中难以均匀分散,会由于团聚而造成较多的缺陷,引起应力集中,造成发泡材料拉伸强度下降。

从表 2 还可看出,当木粉含量为 30 份时,虽然发泡材料的拉伸强度有所下降,但与未加木粉时相差不大。同时,随着木粉含量增加,其与 PBS 基体间的空隙也会增加,这不仅会降低泡沫材料的断裂伸长率,也会影响熔体对气体的关闭效果。因此断裂伸长率和发泡倍率均随着木粉含量的增加而降低。

由于密度对泡沫材料的力学性能的影响很大,因此用拉伸强度与密度的比值——比拉伸强度来表征发泡材料的力学性能,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,加入木粉后发泡材料的比拉伸强度均有所下降,这可能是由于木粉在 PBS 基体中分散不均匀导致聚合物熔体中产生缺陷,在受力时产生应力集中使得材料的比拉伸强度降低。

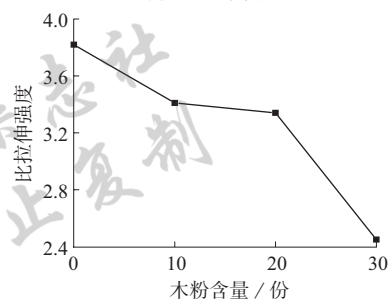


图 4 不同木粉含量的 PBS/木粉复合发泡材料的比拉伸强度

### 3 结论

(1) 交联剂 DCP、交联助剂 TMPTMA 和木粉的加入能够显著提高 PBS 的储能模量、损耗模量和复数黏度,且流变性能随着木粉含量的增加呈上升趋势,为后续发泡奠定了基础。

(2) 通过模压发泡的方法成功制备了不同木粉含量的 PBS/木粉复合发泡材料,且所制备的发泡材料均为闭孔结构,泡孔大小较为均匀。

(3) 随着木粉含量的增加, PBS/木粉复合发泡材料的拉伸强度先升高后降低,但变化幅度较小,密度逐渐增大,而比拉伸强度、断裂伸长率和发泡倍率逐渐降低。

(4) 木粉的含量为 30 份时仍能制备泡孔相对均匀的 PBS/木粉复合发泡材料,其密度为 0.33 g/cm<sup>3</sup>,且拉伸强度与未加木粉时相差不大。

#### 参考文献

- [1] Zhang Yihe, Lu Bo, Lv Fengzhu, et al. Effect of processing conditions on poly(butylene succinate) foam materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126(2):756-761.
- [2] 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]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(5):648–656.
- [3] Ji Deyun, Liu Zhengying, Lan Xiaorong, et al. Morphology, rheology, crystallization behavior, and mechanical properties of poly(lactic acid) / poly(butylene succinate) / dicumyl peroxide reactive blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(3):39580.
- [4] Li Guan, Qi Rongrong, Lu Jiaqi, et al. Rheological properties and foam preparation of biodegradable poly(butylene succinate)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(5):3 586–3 594.
- [5] 曾义. PBS / 杨木纤维复合材料的制备及其阻燃和发泡研究 [D]. 株洲: 湖南工业大学, 2013.
- Zeng Yi. Preparation of PBS-based biodegradable wood-polymer composites and its flame retardancy and foaming behavior[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2013.
- [6] Hu Fei, Lin Ning, Chang P R, et al. Reinforcement and nucleation of acetylated cellulose nanocrystals in foamed polyester composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 129:208–215.
- [7] 冯彦洪, 李展洪, 瞿金平, 等. 剑麻纤维增强 PBS 复合材料的流变性能 [J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2010 (7):101–106.
- Feng Yanhong, Li Zhanhong, Qu Jinping, et al. Rheological properties of PBS composites reinforced with sisal fibers[J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition*, 2010 (7):101–106.

### 天津石化成功研发丁烯缠绕膜专用料

近日,天津石化首次采用“气液法流化床聚乙烯工艺技术”开发生产的 PE-LF182WA 丁烯缠绕膜专用料 80 t 成功下线。经检测,其透明性和自粘性较同类树脂更加优异,即将成为效益“新宠”。

一直以来,天津石化烯烃部紧盯市场,积极开发生产回报高、前景好的高附加值新产品。他们利用自身在聚烯烃领域形成的独特技术集成优势,使特色高附加值产品家族新丁不断。

2011 年,烯烃部成功开发的线型低密度聚乙烯专用树脂 DFDA-9030 被国内大型缠绕膜加工企业认可。通过几年的大规模生产,目前这一产品工艺生产技术已成熟,赢得了用户信赖。然而烯烃部技术人员在与终端用户走访、交流中了解到,国内已经出现了具有更好加工性能的产品,特别是其还可以大幅度降低生产成本。

烯烃部在大量实验攻关的基础上,将目标瞄准既能降低生产成本,又能满足市场需求的 PE-LF182WA 缠绕膜专用料,并首次采用集团公司“十条龙”入龙项目“气液法流化床聚乙烯工艺技术”进行生产。

PE-LF182WA 是制造缠绕膜的优质原料。该树脂具有许多优异的性能,如:良好的透明性,包装时可清晰鉴别物品;良好的拉伸强度及耐穿刺性,确保了包装货物不破损;优异的加工性能及良好的自粘性使得包装成型、封合和粘接变得更加容易。

在 PE-LF182WA 新产品质量攻关过程中,技术人员通过调整分子量分布、合理调整结晶度,不断优化装置运行并调整操作条件,最终使新产品 PE-LF182WA 的质量达到了要求。

因为是首次生产此类型的缠绕膜,接下来他们将通过用户加工对新产品进行评价,并不断改进和完善其性能,让 PE-LF182WA 早日换来真金白银。(中化新网)

### 三菱聚酯拟扩建北美 BOPET 薄膜工厂

三菱聚酯薄膜公司计划在北美投入 1 亿美元来扩建其位于南卡罗来州格瑞尔的工厂,计划安装一条新的 BOPET 拉伸膜生产线,于 2017 年中旬开始运营。三菱公司一名发

言人说道,新生产线将使工厂产能每年增加 5 500 万磅,但她无法进一步提供该项目的具体细节。

三菱聚酯说道,包装和工业市场对 PET 薄膜的需求每年增长 3%~6%。格瑞尔的工厂目前雇有 500 多名全职工和 100 名合同工。

其他三菱 PET 薄膜工厂位于日本、中国、印尼和德国。母公司三菱化学控股公司的年销售额超过 400 亿美元。

目前三菱聚酯位于格瑞尔的工厂面积约为 100 万平方英尺,扩建计划将在 2016 年第一季度破土动工。新生产线将聚焦于特种产品。

这家格瑞尔工厂最初创建于 1964 年,属于当时的 PET 薄膜巨头塞拉尼斯公司,在 1991 年,三菱化学成为该工厂的合资企业。1998 年,三菱化学全资收购该工厂,创建三菱聚酯薄膜公司。

上一次规模较大的扩能项目出现在 2011 年,投资金额为 2 000 万美元。紧随其后的是一个名为“Reprocess”的大型回收项目。三菱聚酯从客户那里回收硅树脂涂层离型膜,将其转化为颗粒,再度利用。这种回收的 PET 在格瑞尔工厂的新 PET 离型膜中占 25%。三菱聚酯是硅树脂涂层 PET 薄膜的行业领导者。(环塑网)

### 大连民用建筑保温材料阻燃等级必须达 B1 级以上

近日,大连市出台措施,加强建筑保温材料安全使用监督管理,对新建建筑的保温材料要求必须具备阻燃功能,提高防火等级。

建筑保温材料,按照防火性能高低,分为 A 级、B1 级、B2 级和 B3 级易燃 4 个等级。大连市安全委员会办公室发布《关于加强建筑保温材料安全使用监督管理的通知》,要求新建厂房和民用建筑的保温材料,必须使用 A 级或 B1 级产品。

据悉,大连市外保温材料的面积超过 620 万 m<sup>2</sup>。其中十分之一为可燃的保温材料。按照市安全委员会办公室最新下发的通知要求,采用可燃保温材料的建筑物及部位,今后必须悬挂“不许动火”的警示标志,制定防火安全制度。对排查出的使用可燃建筑保温材料的安全隐患,相关部门和单位要制定出整改措施和时间表。(新浪地产)