

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.001

N-PBS/HEC 共混物的性能研究^{*}

张敏¹,段珊¹,苗妮娜¹,许小玲¹,宋吉青²,何文清²

(1. 陕西科技大学,教育部轻工助剂化学与技术重点实验室,西安 710021; 2. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所,农业部农业环境
与气候变化重点开放实验室,农业部旱作节水农业重点开放实验室,北京 100081)

摘要:利用熔融缩聚的方法将 *N*-甲基二乙醇胺与丁二酸和 1,4-丁二醇共聚,制备含 N 的聚丁二酸丁二酯 (PBS) 共聚物 (N-PBS),然后将其与纤维素衍生物羟乙基纤维素 (HEC) 进行溶液共混,制备了在水相中均匀分散的共混乳液,用流延成膜法制备了 N-PBS/HEC 共混膜。研究了 N-PBS 中—N(CH₃)—基团的含量对 N-PBS 亲水性及共混膜性能的影响。结果表明,随着 N-PBS 中—N(CH₃)—含量的增加,N-PBS 极性增加,亲水性增强;相对于 PBS,N-PBS 与 HEC 的相容性得到改善,共混膜的热分解温度在 300℃ 以上,热稳定性良好,其透过率和断裂伸长率也随着 N-PBS 中—N(CH₃)—含量的增加而提高。

关键词:聚丁二酸丁二酯; *N*-甲基二乙醇胺; 纤维素衍生物; 熔融缩聚; 溶液共混

中图分类号: TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)12-0001-05

Study on Properties of Modified N-PBS / Cellulose Derivative Blends

Zhang Min¹, Duan Shan¹, Miao Ni' na¹, Xu Xiaoling¹, Song Jiqing², He Wenqing²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China; 2. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, CAAS, Key Laboratory of Agro-Environment and Climate Change, Ministry of Agriculture, Key Laboratory of Dryland Farming and Water-Saving Agriculture, Ministry of Agriculture, Beijing 100081, China)

Abstract : Polybutylene succinate (PBS) copolymer containing nitrogen(N) (N-PBS) was prepared by the method of melt polycondensation through copolymerization of *N*-methyl diethanolamine, succinic acid and 1,4-butylene glycol. The homogeneous blending emulsions were prepared by mixing N-PBS and hydroxyethyl cellulose (HEC) in solution and N-PBS/HEC blending film was prepared by film casting. It was aimed to discuss the effects for introduction of N-containing functional group [—N(CH₃)—] into the main chain of PBS, including the effects on the hydrophilicity of N-PBS and properties of N-PBS / HEC blending film. The results show that the polarity of N-PBS increases with the increase of the N-containing functional group content in N-PBS, meanwhile, the hydrophilicity of N-PBS increases. Comparing with PBS, the compatibility between N-PBS HEC is improved. The thermal property of N-PBS/HEC blending film is good with the decomposition temperature being above 300℃. The transmittance and elongation at break of the film all increase with the increase of the N-containing functional group content in N-PBS.

Keywords : poly(butylene succinate) ; *N*-methyl diethanolamine ; cellulose derivatives ; melt polycondensation ; solution blending

随着社会的飞速发展,大量使用传统塑料地膜,引发了农业污染和石化资源短缺等环境问题,开发和利用可完全生物降解农用塑料则是解决环境问题的有效途径,而脂肪族聚酯作为一类重要的可生物降解高分子材料,具有广泛的应用前景。脂肪族聚酯包括聚羟基脂肪酸酯 (PHA)、聚己内酯 (PCL)、聚乳酸 (PLA) 和聚丁二酸丁二酯 (PBS) 等,是最具发展前景的可生物降解高分子材料^[1]。PBS^[2]具有良好的生物相容性和生物可降解性能^[3-4],且热性能优异,但其规则的分子螺旋结构使其具有较高的结

晶度,刚性大,柔韧性差,成型加工较困难,限制了其应用范围。

近年对 PBS 的改性研究^[5-6]不断展开,可分为共聚和共混两种改性方法。为了满足不同领域的特殊要求,并且广泛用作聚乙烯、聚丙烯等传统塑料代用品,PBS 可以和其它聚酯共聚或者共混来提高

^{*} “十二五”国家 863 计划项目 (2011AA100503)

联系人: 张敏,教授,博士,博士生导师,主要从事可生物降解材料的合成、降解和机理研究

收稿日期: 2014-09-23

力学性能,可以和尿素共聚^[7]改善亲水性,也可以和淀粉^[8-10]、乙酸纤维素^[11]、剑麻^[12]及玉米秸秆纤维^[13]等天然高分子共混^[14-15]降低成本。但是 PBS 的亲水性差,与天然高分子相容性不佳,而且成本较高,限制了其在农业地膜方面的应用。*N*-甲基二乙醇胺(MDEA)作为 PBS 的含氮改性剂,可改善聚酯和天然高分子的相容性,且其有良好的选择性,与空气或水中的 CO₂ 反应生成碳酸盐,可作为土壤肥料增加肥力。若将 MDEA 改性的 PBS 与纤维素衍生物进行共混,不仅可降低成本,还能拓宽 PBS 在农业领域的应用。

笔者拟将丁二酸、1,4-丁二醇和 MDEA 共聚制备 N-PBS,从而使 PBS 主链含有极性 N 元素,以提高 PBS 与天然高分子如纤维素衍生物的相容性。然后将 N-PBS 与羟乙基纤维素 (HEC) 进行共混,制备在水相溶剂中均匀分散的共混乳液并挥发溶剂成膜,研究了 N-PBS 中 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 的含量对 N-PBS 及 N-PBS/HEC 共混膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

丁二酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

1,4- 丁二醇: 分析纯, 天津福晨化学试剂厂;

MDEA : 化学纯, 天津市光复精细化工研究所;

氯化亚锡: 分析纯, 广东光华科技股份有限公司;

HEC : 成都市科龙化工试剂厂;

聚乙烯吡咯烷酮 K30 : 分析纯, 上海蓝季科技发展有限公司;

乳化剂: PLYSURF A210G, 分析纯, 第一工业制药株式会社;

丙三醇: 分析纯, 天津市天利化学股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

核磁共振氢谱 (^1H -NMR) 仪: ADVANCE III 型, 400 MHz, 德国 Bruker 公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: VECTOR-22 型, 德国 Bruker 公司;

紫外分光光度计:UV-2600A 型,上海尤尼柯
仪器有限公司;

接触角测量仪: SL200A/B/D 型, 美国科诺工业有限公司;

热重 (TG) 分析仪: TGAQ500 型, 美国 TA 公司;

万能拉力试验机: XWWW-20 型, 承德金建检

测仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) PBS 及 N-PBS 的制备。

采用熔融缩聚的方法合成 PBS。丁二酸和 1, 4- 丁二醇的物质的量之比为 1:1.1, 以氯化亚锡为催化剂, 首先在氮气环境下反应, 油浴温度 180℃, 待体系脱水至体积恒定后, 再升温至 220℃, 抽真空至体系粘稠, 反应结束; 将反应产物溶于氯仿, 用乙醇纯化, 在 40℃ 下干燥 24 h, 得到 PBS。

N-PBS 合成过程中采用的二醇包括 1,4- 丁二醇和 MDEA, 通过改变 1,4- 丁二醇和 MDEA 的物质的量之比, 即可合成 $\text{—N(CH}_3\text{)—}$ 的质量分数为 5%~40% 的 N-PBS, 除此之外, 其它合成工艺与 PBS 合成工艺相同。将 N-PBS 中 $\text{—N(CH}_3\text{)—}$ 的质量分数记为 N 组分含量。N-PBS 合成反应方程式如图 1 所示。

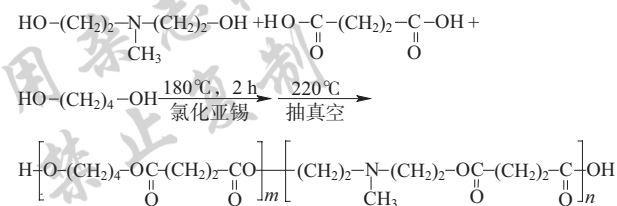


图 1 N-PBS 合成反应方程式

(2) PBS/HEC 及 N-PBS/HEC 共混膜的制备。

将 PBS 溶于少量氯仿,待溶解完全后,加入乳化剂使其充分乳化,然后升温加热至 50℃,将氯仿挥发完全;将 HEC 溶于适量水中,制备 HEC 水溶液;将 PBS 和 HEC 按质量比 1:1 混合,再加入适量助剂制备了 PBS/HEC 共混乳液。同时,按上述制备条件制备了 N-PBS/HEC 共混乳液。

用流延成膜法将所得的共混乳液倒入特定的树脂模具中,待溶剂挥发后制得 PBS/HEC 及 N-PBS/HEC 共混膜,所得膜的厚度均为 0.06 mm。

1.4 结构表征和性能测试

利用 $^1\text{H-NMR}$ 表征 N-PBS 的化学结构, 以 TMS 为内标, 氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂。

利用 FTIR 表征共混膜的化学结构,用空气作为背景通道,扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数 32 次。

采用座滴法测试 N-PBS 表面的静态纯水接触角,以检测 PBS 及 N-PBS 的亲疏水性。

将共混膜切成 10 mm×30 mm 的矩形,贴于比色皿表面,在 350~800 nm 波长的入射光下,以空气作为空白参照物,利用紫外分光光度计测试膜

的透过率。

利用 TG 仪测定共混膜的热性能,升温速率 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$,通入氮气作为保护气。

共混膜的断裂伸长率按 GB/T 13022-1991 测试,拉伸速率为 $50\text{ mm}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

(1) PBS 及 N-PBS 的结构表征。

采用 $^1\text{H-NMR}$ 对 PBS 和 N-PBS 进行结构表征,如图 2 所示。由图 2 可以看出, PBS 的谱图上有 3 个主峰位,其化学位移 δ 分别为 1.68, 2.63, 4.13。N-PBS 有 5 个主峰位,其中 δ 为 1.68 和 2.63 处的吸收峰,与 PBS 相同; δ 在 4.13 处出现的吸收峰略有偏移,该处对应的 H 既有 1,4-丁二醇中 α 碳上的 H,又有 MDEA 中与羟基相邻的碳上的 H;其余两个吸收峰,则分别对应 MDEA 中与 N 相邻的亚甲基和甲基上的 H,这说明在 N-PBS 合成过程中已成功将 N 官能团引入 PBS 的主链。

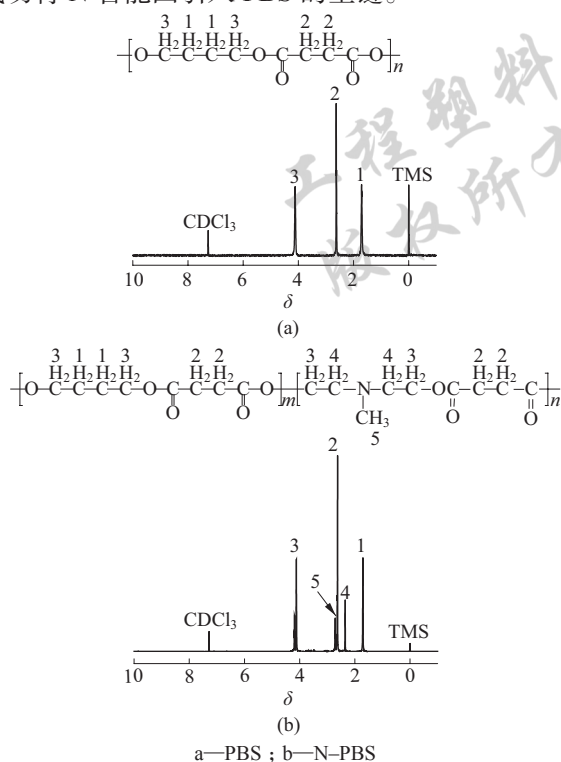


图 2 PBS 和 N-PBS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

(2) 共混膜的结构表征。

采用 FTIR 对 PBS/HEC 及 N-PBS/HEC 共混膜进行表征,如图 3 所示。由图 3 可知,两种共混膜的 FTIR 曲线中, $1724, 1717\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰; $1046, 1040\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰,表明共混膜中有酯键存在;在

$2947, 2941\text{ cm}^{-1}$ 处有亚甲基伸缩振动峰; $3367, 3362\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰,说明有羟基存在。相对于 PBS/HEC, N-PBS/HEC 共混膜所对应的吸收峰均有所偏移,说明 N 官能团和纤维素衍生物 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 之间存在相互作用。由此可知, N 官能团的引入可增强 N-PBS 与 HEC 之间的作用力。

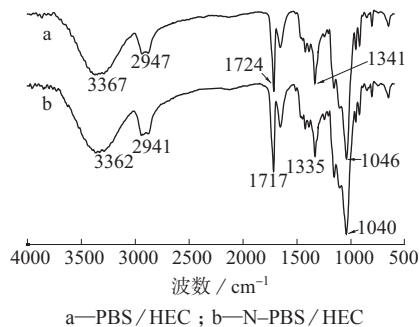


图 3 PBS/HEC 及 N-PBS/HEC 共混膜的 FTIR 谱图

2.2 N-PBS 的亲疏水性

图 4 为 N 组分含量对 N-PBS 水接触角的影响,图 5 为 PBS 及 N 组分含量为 15% 的 N-PBS 与水接触时的示意图。由图 4 和图 5 可以看出, PBS 的水接触角为 78.5° ,而随着 N 组分含量的提高, N-PBS 表面的水接触角逐渐减小,当 N 组分含量为 40% 时,水接触角由 PBS 的 78.5° 降到 32.5° 。这说明 PBS 经 MDEA 改性后极性增加,亲水性提高。

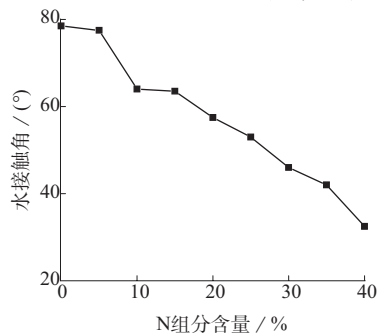


图 4 N 组分含量对 N-PBS 水接触角的影响
接触角为 78.5° 接触角为 63.5°



a—纯 PBS ; b—N 组分含量为 15% 的 N-PBS

图 5 PBS 及 N 组分含量为 15% 的 N-PBS 与水接触时的示意图

2.3 共混膜的性能

(1) 透过率。

图 6 为在 $350 \sim 800\text{ nm}$ 波长的入射光下, N 组分含量对 N-PBS/HEC 共混膜透过率的影响。由图 6 可以看出, N-PBS/HEC 共混膜的透过率比

PBS/HEC 的高,且随着 N 组分含量的增加,共混膜的透过率逐渐提高。这是因为,共混膜中 N-PBS 与 HEC 的相容性随着 N 组分含量的增加而增强,两者混合得更加均匀,从而使透过率提高。

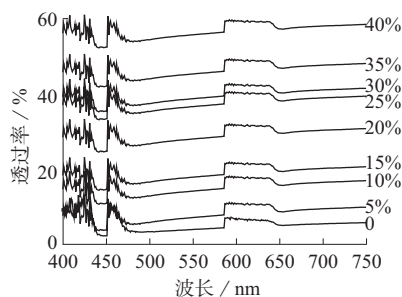


图6 N组分含量对N-PBS/HEC共混膜透过率的影响

(2) 热稳定性。

利用TG分析获得了不同N组分含量下N-PBS/HEC共混膜失重5%、50%以及最大失重率时所对应的温度(T_{d-5} , T_{d-50} , T_{d-max}),见表1。由表1可以看出,随着N组分含量的增加, T_{d-5} 总体上升,当N组分含量为40%时,N-PBS/HEC共混膜的 T_{d-5} 相比PBS/HEC共混膜提高了近60%。这是因为 T_{d-5} 主要对应水或氯仿等的挥发,——N(CH₃)——引入PBS主链后,使PBS和HEC之间的相容性得到改善,共混膜的极性增强,其与水结合能力增强,从而导致失重困难。另外,随着N组分含量的增加, T_{d-50} 和 T_{d-max} 有所下降,但 T_{d-50} 下降幅度并不大,基本在350℃以上,而 T_{d-max} 虽然下降幅度较大,但仍在340℃以上。综合以上情况,可以看出N-PBS/HEC共混膜保持了较好的热稳定性。

表1 N组分含量对N-PBS/HEC共混膜失重温度的影响

N组分含量/%	T_{d-5} /℃	T_{d-50} /℃	T_{d-max} /℃
0	65.9	359.9	389.6
5	62.9	355.7	381.6
10	75.4	355.6	380.1
15	82.6	357.8	378.1
20	79.3	352.8	380.3
25	74.5	355.0	374.2
30	83.9	350.7	365.9
35	100.4	346.6	346.1
40	103.6	350.2	343.6

(3) 韧性。

图7为N组分含量对N-PBS/HEC共混膜断裂伸长率的影响。由图7可以看出,随着N组分含量的提高,共混膜的断裂伸长率逐渐提高,当N组分含量为40%时,N-PBS/HEC共混膜的断裂伸长率高达110.5%。这可能是因为N-PBS与HEC的相容性较好,从而使共混膜的韧性提高。

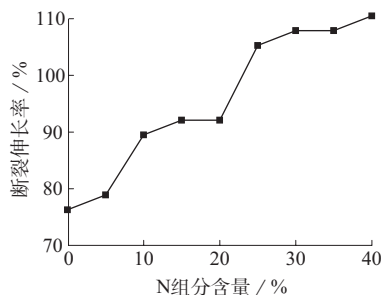


图7 N组分含量对N-PBS/HEC共混膜断裂伸长率的影响

3 结论

(1) 将MDEA与丁二酸和1,4-丁二醇共聚,在PBS的分子主链中引入了N元素,制得了N-PBS。随着N组分含量的增加,N-PBS的极性增强,亲水性增强。

(2) 相对于PBS,N-PBS与HEC的相容性得到改善。制得的N-PBS/HEC共混膜的透过率高于PBS/HEC共混膜,且随N组分含量的增加,N-PBS/HEC共混膜的透过率逐渐提高。

(3) N-PBS/HEC共混膜的热分解温度在340℃以上,热稳定性良好。

(4) N-PBS/HEC共混膜的断裂伸长率随着N组分含量的增加而逐渐升高,膜的韧性得到提高。

参考文献

- [1] Tian Huayu, Tang Zhaohui, Zhuang Xiuli, et al. Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(2): 237-280.
- [2] 张敏,张若琳,李成涛,等. 马来酸酐和富马来酸对聚丁二酸丁二醇酯的改性研究[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(1): 13-17.
Zhang Min, Zhang Ruolin, Li Chengtao, et al. Modification of poly(butylenes-succinate) by maleic anhydride and fumaric acid[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(1): 13-17.
- [3] 夏青,张敏,赵莹,等. 超支化聚氨酯共混改性聚丁二酸丁二醇酯的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(7): 60-63.
Xia Qing, Zhang Min, Zhao Ying, et al. Properties of poly(butylene succinate) blending modified with hyperbranched polyurethane[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(7): 60-63.
- [4] Ding Mingliang, Zhang Min, Yang Jinming. Study on the enzymatic degradation of PBS and its alcohol acid modified copolymer[J]. Biodegradation, 2012, 23(1): 127-132.
- [5] 张敏,强琪,李莉,等. 不同植物纤维/PBS复合材料的性能差异比较[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(3): 69-73.
Zhang Min, Qiang Qi, Li Li, et al. A performance comparison of different plant fiber/PBS composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(3): 69-73.
- [6] 张敏,荆晶晶,张若琳,等. PBS分子主链中引入含氮基团的改性[J]. 塑料, 2014, 43(1): 11-14.

- Zhang Min, Jing Jingjing, Zhang Ruolin, et al. Modification of poly(butylene succinate) by nitrogen group[J]. *Plastics*, 2014, 43(1):11-14.
- [7] 刘跃军, 谢伟, 刘亦武, 等. 己二酸-1,4-丁二醇-尿素共聚物的合成与表征[J]. *功能材料*, 2012, 43(16):2176-2180.
- Liu Yuejun, Xie Wei, Liu Yiwu, et al. Synthesis, characterization of adipic acid-1,4-butanediol-urea copolymer[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(16):2176-2180.
- [8] Degraeve P, Jbilou F, Joly C, et al. Biodegradation study of plasticized corn flour / poly(butylene succinate-co-butylene adipate) blends[J]. *Polymer Testing*, 2013, 32:1565-1575.
- [9] Zeng Jianbing, Jiao Ling, Li Tao, et al. Bio-based blends of starch and poly(butylene succinate) with improved miscibility, mechanical properties, and reduced water absorption[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(2):762-768.
- [10] Lee S M, Cho D, Park W H, et al. Novel silk / poly(butylene succinate) biocomposites: The effect of short fibre content on their mechanical and thermal properties[J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(3-4):647-657.
- [11] Tachibana Y, Giang N T T, Ninomiya F, et al. Cellulose acetate butyrate as multifunctional additive for poly(butylene succinate) by melt blending: Mechanical properties, biomass carbon ratio, and control of biodegradability[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(8):1406-1413.
- [12] 冯彦洪, 张叶青, 瞿金平, 等. PLA / 剑麻纤维复合材料的增韧改性[J]. *塑料*, 2011, 40(2):9-11.
- Feng Yanhong, Zhang Yeqing, Qu Jinping, et al. Research on toughening of PLA / sisal fiber composite[J]. *Plastics*, 2011, 40(2):9-11.
- [13] 丁芳芳, 张敏, 王景平, 等. 玉米秸秆纤维 / PBS 复合材料的制备及性能研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(10):158-161.
- Ding Fangfang, Zhang Min, Wang Jingping, et al. Preparation and performance of corn straw fiber / PBS composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2011, 27(10):158-161.
- [14] Wu Chin-San. Characterization of cellulose acetate-reinforced aliphatic-aromatic copolyester composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87:1249-1256.
- [15] 季君晖, 刘军, 张维, 等. 生物可降解塑料 PBS 与天然可降解高分子材料共混改性研究进展[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(8):1-3.
- Ji Junhui, Liu Jun, Zhang Wei, et al. Development in blending modification of biodegradable Poly(butylene succinate) and natural biodegradable polymer[J]. *New Chemical Materials*, 2013, 41(8):1-3.

朗盛推出新尼龙 6 树脂

汽车生产商对减重以及更佳技术性能的要求促使朗盛集团推出了两款新的尼龙 6 材料: Durethan BKV 60 XF 和 Durethan BG 60 X XF。

Durethan BKV 60 XF 是 DP BKV 60 H2.0 EF 的升级版。XF 添加了质量分数为 60% 的玻璃纤维, 其熔融流动性提高了 30%, 且力学性能毫不逊色。

朗盛的高增强聚酰胺专员 Stefan Theiler 说: “对于超级薄壁应用来说尤为如此。我们的高技术含量塑料将帮助加工企业达到 1 mm 甚至更小的壁厚, 让他们可以轻松制造出高承重的薄肋结构。”

这种工程材料也可用于激光打标, 其另一个优点是对热老化的耐受性高。

Durethan BG 60 X XF 添加了质量分数为 60% 的特殊玻璃纤维和玻璃微珠混合物, 其刚度及强度和 Durethan DP BKV 60 H2.0 EF 一样高。

Theiler 说: “该材料最独特的特性是其伸缩具有显著的多向性, 因此几乎不会让零部件出现翘曲。”其主要应用包括平板电脑的薄壁高刚性背壳, 也可用于汽车内饰。采用量产模具的试生产已经证实了该材料具备多种优点, 而且表面质量也有改善。

(塑料新闻中国)

普立万推出新型发泡剂用于电线电缆

近日普立万公司推出一款应用于含氟聚合物电线电缆绝缘体的新型化学发泡剂。据称, 该产品可以降低部件密度, 提高制造过程的稳定性和效率。

普立万公司表示, 新型发泡剂可产生一个 200 μm 甚至更小的细胞结构。这样在不影响电器、化学或热性能的情况下, 部件密度得以降低。新型发泡剂 340 ~ 380 $^{\circ}\text{C}$ 的耐热性支持其与高性能聚合物的有效均化。

(慧聪塑料网)

河北海伟 30 万 t/a 聚丙烯装置开车成功

由中国石化工程建设公司设计、采用中国石化环管技术的河北海伟交通设施集团有限公司 30 万 t/a 聚丙烯装置日前开车成功。该装置位于河北景县, 可生产均聚、无规、抗冲等各类聚丙烯产品。河北海伟是一家以交通设施建设和电工膜生产为主的民营企业, 近年来通过建设聚丙烯和丙烷脱氢装置快速进入石化领域。

(慧聪塑料网)

赢创聚酰胺获 FDA 食品接触通告

据悉, 赢创旗下的聚酰胺 1010 产品已获得食品接触通告 (FCN)。其 VESTAMID Terra DS16 产品可作为基础聚合物用于食品接触材料的生产, 它基本上能接触所有的食物, 在低温或室温下一次性使用, 100 $^{\circ}\text{C}$ 下重复使用。

赢创生物聚合物业务经理 Benjamin Brehmer 表示: “通过美国食品及药物管理局质量批准, 说明我们对高质量生物基聚酰胺产品的不断追求取得成效, 这是公司发展的里程碑, 也将激励我们更自信地进军新市场, 清晰掌握监管体制。”

赢创 VESTAMID Terra 采用的是非动物饲料原料, 与其它生物基产品不同, 该聚酰胺材料是生物基高性能聚合物, 并且拥有超强的耐化学药品性, 与石油基高性能聚合物相似。

(中国塑料橡胶)