

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.07.005

高黏度聚丁二酸丁二醇酯复合材料的制备

罗宇,戚嵘嵘,胡新利,陆佳琦,金婕妤,朱健

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要:采用共混、模压的方法利用热固性反应树脂(PME)原位固化反应制备了高黏度的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)。结果表明,PME交联网络的形成可以使PBS的黏度得到明显提高。采用扫描电子显微镜研究了复合材料的相形态及相容性,表明复合材料存在相分离,是不相容的体系。差示扫描量热测试表明,随着PME含量的增加,复合材料的结晶度先上升后下降;从复合材料拉伸曲线可以明显地发现,加入少量PME可以使复合材料发生从脆性到韧性的转变。

关键词:聚丁二酸丁二醇酯;热固性反应树脂;黏度

中图分类号: TQ323.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)07-0020-04

Preparation of High-viscous Poly (butylene succinate)

Luo Yu, Qi Rongrong, Hu Xinli, Lu Jiaqi, Jin Jieyu, Zhu Jian

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: High-viscous poly (butylene succinate) (PBS) was prepared by means of blending and moulding, which was related to thermosetting reactive resin (PME) in situ. The results showed that the form of crosslinked network by PME could obviously improve the viscosity of PBS. Scanning electron microscope was employed to investigate the phase morphology and compatibility of the composites, the results revealed that they were immiscible but nevertheless showed some degree of adhesion between the two phases. Results of DSC showed that with the increase of PME, degree of crystallinity first rose then dropped. As it clearly illustrated in stress strain curve, composites were deformed from brittleness to ductility by adding small amount of PME.

Keywords: poly (butylene succinate) ; thermosetting reactive resin ; viscosity

随着人们环保意识的提高以及生物医学材料的发展,可生物降解材料受到越来越多的重视。聚丁二酸丁二醇酯(PBS)作为可生物降解材料因其降解速率快、合成成本低而引起人们的广泛关注。其制品可用于各种薄膜、片材、纤维等产品,也可以广泛应用在包装、农业、林业、医疗卫生用品、日常生活用品等领域^[1-2]。不过,由于PBS是缩聚合成的,分子链中长支链少,熔体黏度和熔体强度很低,使其在工业上的应用受到限制。特别是其较低的熔融黏度和熔体强度容易引起吹膜时膜泡不稳定而破裂、热成型温度范围窄和薄膜制品厚度不均匀等缺陷。因此,提高PSB黏度的研究具有重要的意义。

目前,PBS的增黏方法主要有:(1)采用扩链剂进行扩链改性,常用的扩链剂有环氧类、异氰酸酯类和酸酐类等。PBS分子链末端的羟基或羧基与环氧基团、异氰酸酯基团和酸酐等基团反应,使分子量增加^[3]。(2)加入过氧化物交联剂进行交联,使过氧化物的自由基引发其反应,形成一定程度的交联,进

而改善黏度^[4]。(3)与熔体强度高的聚合物共混,将PBS与熔体强度相对高的聚乳酸、聚- β -羟基丁酸共混制备高分子合金,不但提高了PBS的黏度,同时在不损失生物降解性能的同时提高PBS的力学性能^[5]。

为增加PBS的黏度,笔者尝试用热固性反应树脂(PME)的原位交联反应来提高PBS的黏度,制备高黏度的PBS复合材料,并系统研究了PME含量对复合材料流变性能、热性能、形态结构和力学性能等的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PBS: 安庆合兴化工有限公司;

PME: 不饱和聚酯类,自制;

抗氧剂: 1010和168,上海汽巴高桥化学有限

联系人: 戚嵘嵘,副教授,主要研究方向为聚合物材料加工成型

收稿日期: 2012-04-28

公司。

1.2 主要仪器与设备

真空烘箱:DZF-6050型,上海一恒科学有限公司;

高速混合机:SHR-10A型,张家港市沙通塑料机械有限公司;

平板硫化仪:XLB-D型,湖州顺力橡胶机械有限公司;

万能电子拉力机:Instron4465型,美国Instron公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-7型,美国Perkin Elmer公司;

平行板流变仪:Gemini200型,英国Bolin公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-2150型,日本Hitachi公司;

双辊塑炼机:SK-160B型,上海思南橡胶机械有限公司。

1.3 试样制备

将PBS于60℃,PME于50℃真空干燥12 h,然后按表1比例称量PBS,PME,并和抗氧剂在90~100℃下包辊塑化,混合均匀后出片。经平板硫化机(160℃,10 MPa,15 min)模压制样,制得1 mm厚的薄板。

表1 实验配方

试样编号	PBS	PME
1 [#]	100	0
2 [#]	100	15
3 [#]	100	20
4 [#]	100	25

1.4 性能测试

(1)流变性能:将模压的薄片裁成直径20 mm、厚度1 mm的试样,对其进行动态频率扫描。动态频率0.01~100 rad/s,应变为0.5%,温度为160℃。

(2)形貌分析:将模压试样在液氮中冷却后脆断,断面在氯仿中刻蚀30 min后放置于真空干燥箱中24 h,然后表面直接真空喷金,采用SEM观察复合材料的形态。

(3)热性能:采用DSC仪进行热性能测试,准确称取5~10 mg模压试样,密封在铝坩埚中,在氮气保护下进行如下的热处理过程:①以20℃/min的升温速率从20℃加热至160℃,保持5 min(第一次扫描);②以10℃/min的降温速率降温到20℃(第二次扫描);③以10℃/min的升温速率

从20℃加热至160℃(第三次扫描)。结晶温度(T_c),结晶焓(ΔH_c)由DSC的放热曲线得到;熔点(T_m)和熔融焓(ΔH_m)由DSC的吸热曲线得到。PBS的结晶度(X_c)由式(1)、式(2)计算:

对于纯PBS:

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m^0 为100%结晶PBS的熔融焓,200 J/g^[6]。

对于PBS/PME复合材料:

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_m^0(1 - W_f)} \times 100\% \quad (2)$$

式中: W_f 为PME在复合材料中的质量分数。

(4)力学性能:将用平板硫化机模压制得的1 mm厚的样品裁成标准哑铃状拉伸样条,根据ASTM D790测试样品的拉伸性能。所裁样条的相关参数为:总长最小值为75 mm;平行部分长度(25±1)mm;平行部分的宽度(4±0.1)mm;最小厚度1 mm。

2 结果与讨论

2.1 流变学分析

为了考察采用PME原位增黏的方法是否对PBS有增粘作用,对得到的复合材料进行了流变学表征。图1是复合材料的频率扫描曲线。从图1可以看出,随着频率增大,PBS/PME复合材料的复合黏度均逐渐降低,即所有样品表现出相似的剪切变稀的流变行为^[7]。同时,在低频区,随着PME含量的增加,PBS/PME复合材料的复合黏度呈现升高的趋势。这可能是因为随着PME含量的增加,PME在PBS基体中形成较完整的网络,从而限制了PBS分子链的运动,同时PME本身黏度很大,所以熔体流变性能改善。

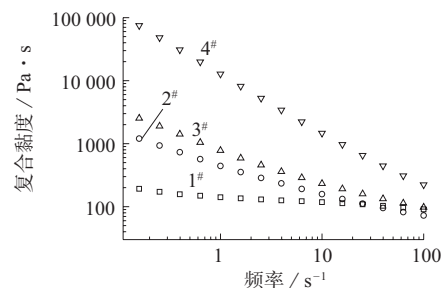


图1 复合黏度随频率变化曲线

2.2 微观相貌分析

图2是PBS及PBS/PME复合材料经氯仿刻

蚀后断面的 SEM 图像。在本实验中,氯仿可以溶解 PBS,但不能溶解反应后的 PME,因此经过刻蚀后脆断面留下的空洞为共混物中的 PBS 相。由图 2 可看出, PBS 与 PME 是热力学不相容体系, PBS 与交联的 PME 相界面清晰。图 2b, c, d 是典型的海-岛结构,图 2b 中 PBS 相为海相;图 2d 中交联的 PME 相为海相;图 2c 为双连续相结构。可见,随着 PME 含量的增加,体系的海-岛结构逐渐明显,进一步增加 PME 的含量,体系从海-岛结构转变为共连续相结构,随后相反转入另一种海-岛结构^[8]。当 PME 用量为 15 份时,虽然 PME 作为岛结构分散在 PBS 基体中,但此时交联反应后的 PME 形成的颗粒大,在一定程度上阻碍了 PBS 分子链的运动,从而使黏度增加。随着 PME 用量进一步增加, PBS 和 PME 为共连续相结构,对 PBS 分子链阻碍作用明显,黏度进一步增加。当 PME 用量为 25 份时, PBS 为分散相分散在交联的 PME 网络中,所以黏度大大提高。从图 2 也可以看出,采用 PME 原位反应的方法增粘 PBS,交联网络完整, PBS 分散均匀。

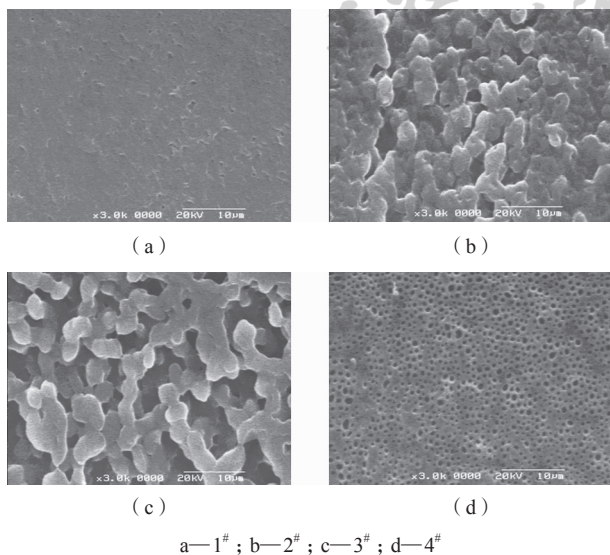
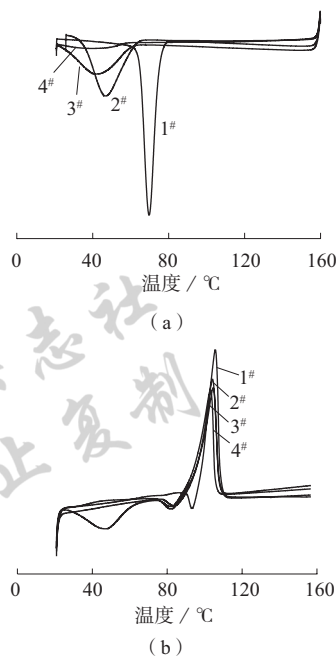


图 2 PBS 及 PBS/PME 复合材料刻蚀后断面的 SEM 图像

2.3 热性能

PBS 及 PBS/PME 复合材料的 DSC 曲线见图 3,相关数据见表 2。从图 3a (第二次扫描)可看出,从高温到低温缓慢降温的过程,纯 PBS 有明显的结晶现象,表明此条件下 PBS 分子易于运动^[9]。随着 PME 的加入,结晶峰逐渐缩小,且结晶温度逐渐降低,表明加入 PME 后,在冷却过程中其对 PBS 的链段运动有明显的阻碍作用。图 3b 为第三次扫描,即

从低温到高温缓慢升温的过程,有明显的熔融峰出现,熔点为 110℃左右。从表 2 中可发现,随着 PME 的加入,复合材料的结晶度先增加后降低,这可能是 PME 用量低于 15 份时,其在基体中分散,在 PBS 结晶过程中起成核剂的作用,高于 15 份时, PME 逐渐形成连续的网络,限制了 PBS 链段在降温过程的排列,所以结晶度逐渐下降。



a—第二次扫描; b—第三次扫描

图 3 PBS 及 PBS/PME 复合材料的 DSC 曲线

表 2 PBS 及 PBS/PME 复合材料的热性能结果

试样编号	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$X_c / \%$
1 [#]	69.75	61.08	105.67	63.1	30.54
2 [#]	49.62	51.82	104.16	57.9	33.68
3 [#]	41.34	33.19	104.59	60.38	23.3
4 [#]	42.63	5.911	103.07	55.1	4.43

2.4 力学性能

图 4 是 PBS 及 PBS/PME 复合材料的拉伸应力-应变曲线,相应的力学性能数据见表 3。从图 4 和表 3 可以发现,纯 PBS 的拉伸强度较高,为 25.6 MPa,但由于其结晶度高达 30%,所以断裂伸长率仅为 11.4%,为一种脆性材料。当加入 PME 后复合材料的韧性显著提高,特别是当 PME 用量为 20 份时,断裂伸长率高达 420.1%,但此时拉伸强度有所下降。如果 PME 的用量进一步增加复合材料的拉伸强度有所升高,断裂伸长率有所下降。这可能是当 PME 用量小于 20 份时,复合材料中 PBS 相为连续相,所以其断裂伸长率增加。当 PME 用量为 25 份时,硬质的 PME 相为连续相,所以断

裂伸长率降低。

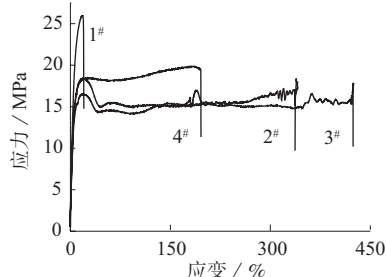


图4 PBS及PBS/PME复合材料的应力—应变曲线

表3 PBS及PBS/PME复合材料的力学性能

试样编号	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
1 [#]	25.6	11.4
2 [#]	15.1	329.7
3 [#]	17.9	420.1
4 [#]	19.4	187.3

3 结论

(1)在PBS中加入PME后,黏度逐渐升高,当PME用量为20份时,在所有频率范围内出现由典型的热塑性黏弹性流体向弹性流体转变的现象,特别是当PME用量为25份时,增黏效果显著。

(2)从SEM照片可以发现,加入少量的PME时,其在PBS基体中呈分散相,当PME用量大于20份时,其在PBS基体中形成网络结构。

(3)PME能显著降低PBS的冷结晶温度及结晶度,但熔融温度基本不改变。

(4)在PBS基体中加入少量的PME后,复合

材料可迅速由脆性材料向韧性材料转变。

参考文献

- [1] Pan P J, Inoue Y S. Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters [J]. Prog Polym Sci, 2009, 34 : 605–640.
- [2] Lim S T, Hyun Y H, Choi H J, et al. Synthetic biodegradable aliphatic polyester / montmorillonite nanocomposites [J]. Chemistry of Materials, 2002, 14 : 1839–1844.
- [3] 田忆凯,侯丽英. 国外生物降解聚合物的研制和改性[J]. 上海化工, 1999, 28 (7) : 27–30.
- [4] Jin H J, Kim D S, Lee B Y. Chain extension and biodegradation of poly (butylene succinate) with maleic acid units [J]. Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics, 2000, 38 : 2240–2246.
- [5] 张维,季君晖,赵剑,等. 生物质基聚丁二酸丁二醇酯(PBS)应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2010, 38 (7) : 1–5.
- [6] Miyata T, Masuko T. Crystallization behaviour of poly (tetramethylene succinate) [J]. Polymer, 1998, 39 : 1399–1404.
- [7] Lim S K, Jang S G, Lee S I, et al. Preparation and characterization of biodegradable poly (butylene succinate) (PBS) foams [J]. Macromolecular Research, 2008, 16 : 218–223.
- [8] Phua Y J, Chow W S, Mohd Z A. The hydrolytic effect of moisture and hygrothermal aging on poly (butylene succinate) / organo-montmorillonite nanocomposites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96 : 1194–1203.
- [9] De Koning G, Lemstra P J. Crystallization phenomena in bacterial poly (β-hydroxybutyrate). Embrittlement and rejuvenation [J]. Polymer, 1993, 34 : 4089–4094.

2012 塑料制品行业发展存在八大不利因素

近日,在宁波召开的2012中国塑料产业大会发布了《中国塑料制品行业发展报告》。这份由中国轻工业信息中心、中国塑料加工工业协会和大连商品交易所联合发布的报告显示,目前我国塑料制品行业的发展存在产品结构不合理、地区间发展和企业规模结构不平衡等八大不利因素。报告预计,今年塑料制品行业产品产值将实现20%左右的增长,低于去年27.54%的增速。

这份报告指出,虽然今年塑料制品行业的发展有不少有利因素,但不利因素也很多。一是产品结构不合理。如目前我国高档农膜产品所占比例只有2%,而低档产品的比例高达60%。二是地区发展不平衡。我国塑料制品主要产区集中在沿海的广东、浙江、山东、江苏、辽宁等地区,内陆省份特别是西部地区差距较大。三是企业规模结构不平衡。行业中小企业比重超过99%,它们存在着与少数大型企业集团之间信息不对称、产品技术含量低、简单重复生产等问题。四是总体装备水平低,不能满足高层次消费与高技术领域的特种需求。五是科技投入、新产品研发能力低。先进成型工艺、高性能结构设计和定制产品设计方面的研发力量薄弱,具有

自主知识产权的制品少。六是产业集中度低、产业竞争力不强。七是国际贸易摩擦多发,出口难度增大。八是“限塑令”及“限购令”等宏观政策的制约。(中色网)

烟台万华2012年预计新增60万MDI产能

6月1日,烟台万华公司开始进行宁波万华两套装置为期40天的检修,检修完成后,预计将新增30万t产能。此外,该公司预计今年年底通过完善粗MDI精馏装置,再增加30万t产能。日前,烟台万华公司相关负责人在接受采访时表示,除了宁波工厂两套装置进行改革外,公司烟台八角工业园区的60万tMDI项目也已于今年初开始动工建设,预计2014年底将建成投产,届时公司的MDI累计产能将达到180万t。

资料显示,2011年国内MDI总产能达到144万t,而在这之中,烟台万华的烟台工厂有20万tMDI产能、宁波工厂有60万tMDI产能,合计80万tMDI产能,占国内MDI总产能的55.6%。与此同时,作为亚太地区大型的MDI制造企业,烟台万华2011年度公司合并报表实现总收入136.6亿元,而这之中MDI实现的营业收入达到106.1亿元,约占总收入的78%。(环聚网)