

聚丁二酸丁二醇酯泡沫材料的制备

李冠 戚嵘嵘 陆佳琦 胡毅

(上海交通大学化工学院,上海 200240)

曹竹生

(安庆和兴化工有限责任公司,安庆 246005)

摘要 采用模压化学发泡的方法制备了可生物降解的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)泡沫材料,并研究了其性能。结果表明,采用过氧化二异丙苯(DCP)作交联剂辅以三羟基甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTAM)作助交联剂能明显提高PBS的黏度,使其具有较高的熔体强度。当DCP用量为4~5份时,泡沫材料泡孔均匀且密度适中,同时,PBS泡沫材料在NaOH溶液中降解完全,其降解速率大于纯PBS颗粒。

关键词 聚丁二酸丁二醇酯 黏度 泡沫材料 降解

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是可完全生物降解聚合物,由丁二酸和丁二醇经缩聚制得,它可以在细菌或酶的作用下最终降解成为二氧化碳和水等,对环境无害。由于合成所用原料相对易得,合成工艺相对微生物发酵法等也简便,所以在成本上有明显的优势^[1]。PBS在常温下性能稳定,但在高温或富氧及微生物的作用下会自动降解,最终生成二氧化碳和水。聚丁二酸丁二醇酯的熔点较高,性能良好,有希望取代通用聚乙烯或聚丙烯而进入通用塑料领域,可缓解传统塑料使用引起的环境污染问题^[2]。

泡沫塑料的应用在工业和日常生活中非常广泛,常见的泡沫材料种类主要有聚氨酯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯等。用PBS等生物降解高分子材料制备的泡沫材料,与传统化工热塑性塑料的泡沫材料及其制品相比,其在使用后会自行降解,不会对环境产生危害,并且其可由生物原料制得,具有可循环性,缓解了石油等能源的危机,因而具有非常好的现实意义^[3]。但在PBS的加工应用过程中,由于PBS的低熔体黏度容易引起PBS熔体在吹塑、吹膜和发泡的过程中破裂,限制了其在工业上的应用^[4-5]。为了提高聚合物基体的黏度,一方面可以增大分子量,另一方面可以添加交联剂。PBS的合成是一个缩聚反应,提高分子量有一定困难,且生产效率低。因此,添加交联剂提高聚合物基体黏度成为可行的方法之一^[6]。笔者采用模压化学发泡方法制备PBS泡沫材料,以过氧化二异丙苯(DCP)作为交联剂,三羟基甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTAM)作为交联助剂,提高了PBS聚合物的熔融黏度。采用偶氮二甲酰胺(AC)作为发泡剂,控制交联与发泡的条件,成功制备了PBS泡沫塑料,并对泡孔形态、密度和泡沫材料的降解性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBS: 安庆合兴化工有限公司;
DCP: 上海富蔗化工有限公司;
AC: 上海杰余工贸有限公司;
TMPTAM: 广州金东有限公司;
ZnO、ZnSt₂、HSt: 上海元吉化工有限公司。

1.2 主要设备、仪器

双辊塑炼机: SK-160B型,上海思南橡胶机械有限公司;
旋转流变仪: 美国TA仪器公司;
扫描电子显微镜(SEM): S-1250型,日本Hitachi公司;
平板硫化机: 湖州顺力橡胶机械有限公司;
热失重(TG)分析仪: TGA 7型,美国Perkin Elmer Inc公司。

1.3 试样制备

将PBS在90~100℃条件下包辊塑化,按照表1的比例加入DCP和TMPTAM,混合均匀后出片,于160℃下压制成1 mm薄片,用于流变性能测定。

将PBS与DCP、TMPTAM、AC和各种添加剂在双辊塑炼机上混合,开炼10 min后出片。静置24 h,在160℃、10 MPa的条件下模压发泡。

表1 PBS共混物流变学性能测试用配方 份

共混物编号	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6
PBS	100	100	100	100	100	100	100
DCP	0	4	4	4	4	4	4
TMPTAM	0	0	2	4	6	8	10

1.4 性能测定

流变性能: 将模压的薄片裁成直径20 mm、厚度1 mm,对其进行动态频率扫描,频率为1~80 Hz,温

度为 160℃,应变 5%;

形貌分析:泡沫材料表面直接真空喷金后,采用 SEM 观察泡沫材料形貌并拍照;降解分析:将 PBS 泡沫材料和纯 PBS 粒料分别浸于 NaOH、HCl 溶液和 H₂O 中,观察分解情况,并做比较;

TG 分析:将纯 PBS 和 PBS 泡沫材料试样在氮气保护下,以 20℃/min 的速率升至 800℃;

密度按 GB/T 6343-1995 测试。

2 结果与讨论

2.1 聚合物熔体增粘

图 1 为向 PBS 中加入 DCP 和不同含量的 TMP-TAM 后,PBS 储能模量(G')和损耗模量(G'')随剪切频率(ω)变化的曲线。

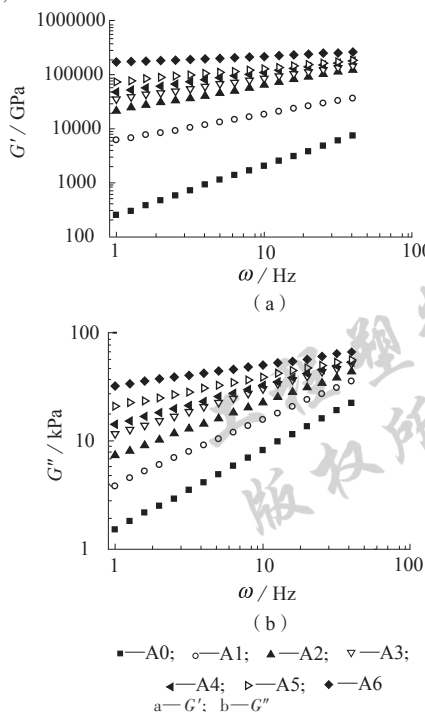


图 1 G' 和 G'' 随 ω 变化的曲线

由图 1 可以看到, G' 和 G'' 都随着 TMP-TAM 含量的增加而增大。由图 1a 可以看出,加入 6 份的 TMP-TAM, G' 比只加 DCP 的 PBS 熔体 G'' 提高 10 倍,比纯 PBS 熔体提高 100 倍,表明 PBS 的熔体弹性得到提高。 G' 的提高说明 TMP-TAM 的加入使聚合物基体产生了交联结构。图 1b 中 G'' 随着 TMP-TAM 的含量的增加而增大,说明 PBS 熔体在流动中消耗更多的能量,证实了交联网络结构的形成,由此限制了聚合物分子链运动。图 1 中, G' 随着频率的增大而增大,这是由于在低频区,聚合物链有足够的时间重排,表现出柔性,当聚合物链在高频区时,由于反应

时间变短,聚合物链表现出刚性,模量增大^[7]。当 10 份的 TMP-TAM 加入后,动态 G' 随 ω 变化幅度变小,表明聚合物熔体已经形成了三维交联网络结构,限制了分子链的运动和重组,无法表现出柔性。总之,DCP 和 TMP-TAM 的加入能有效地使 PBS 形成三维交联网络结构,从而使 PBS 的熔体强度得到提高。

图 2 为 PBS 熔体的剪切黏度(η^*)随 ω 变化的曲线。由图 2 可以看出, η^* 随着 TMP-TAM 含量的增加而增大,表明 PBS 的熔体强度提高,说明了聚合物中交联网络结构的形成。图 2 中, η^* 随着 ω 的增大而减小,表现出剪切变稀的行为,而在 TMP-TAM 含量增加的情况下,曲线斜率随之增大,再次说明三维网络结构的形成。总之,TMP-TAM 的加入进一步限制了聚合物分子链段的运动,PBS 聚合物的熔体强度得到提高。

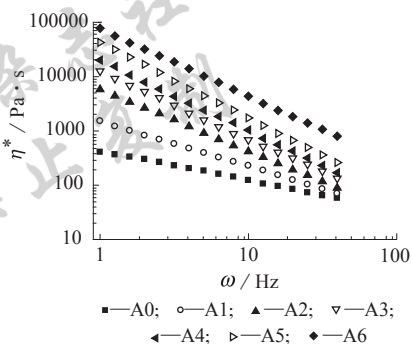


图 2 η^* 随 ω 变化的曲线

2.2 DCP 含量对 PBS 泡沫材料泡孔结构和密度的影响

DCP 加入到 PBS 中可以提高聚合物基体的熔体强度,但其强度仍不足以维持发泡所需的压力,因此需要加入交联剂 TMP-TAM。当熔体强度进一步提高后,就可以成功地制得 PBS 泡沫材料。之后,固定 TMP-TAM 的量,改变 DCP 的含量,研究了 DCP 的含量对 PBS 泡孔结构的影响。

图 3 是 PBS 泡沫材料的 SEM 照片。由于 DCP 的含量不同,泡孔结构也呈现出不同的形态,但是都为闭孔结构泡沫。从图 3a 可以看出,气孔较大,这是由于 3 份 DCP 加入产生的交联度不够,聚合物基体熔体强度低,当发泡剂释放气体时,容易导致气体逃逸,从而形成了大气孔的结构。由图 3b、3c 可以发现,随着 DCP 含量的增加,所制得的 PBS 泡沫材料有比较均匀的泡孔结构,这是由于随着 DCP 含量的增加,PBS 熔体强度增大,使得发泡过程中产生的

气体难以逃逸,因而得到较好的 PBS 泡沫。而进一步增加 DCP 的量,这时熔体强度过大,反而会阻碍气体的扩散,从而抑制泡孔的增长,使得到的 PBS 泡沫密度较大,且得到的泡沫材料泡孔壁较厚,如图 3d 所示。

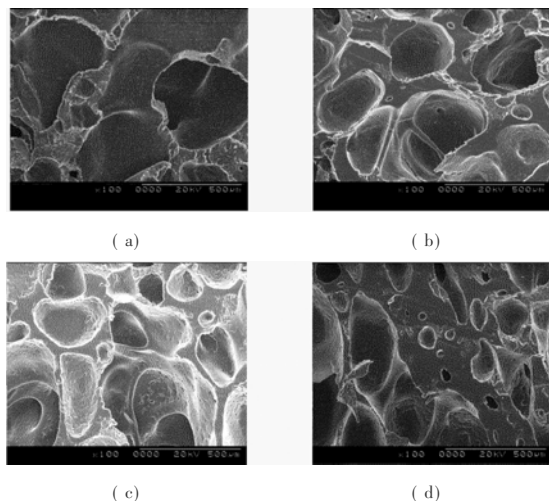


图 3 PBS 泡沫的 SEM 照片
a—DCP: 3 份, AC: 2 份, TMPTAM: 6 份;
b—DCP: 4 份, AC: 2 份, TMPTAM: 6 份;
c—DCP: 5 份, AC: 2 份, TMPTAM: 6 份;
d—DCP: 6 份, AC: 2 份, TMPTAM: 6 份

图 3 PBS 泡沫的 SEM 照片

图 4 所示为 DCP 含量对 PBS 泡沫材料密度的影响。由图 4 可以看出,随着 DCP 含量的增加,泡沫的密度不断增大。这与图 3 中 DCP 的含量增加,泡孔变小的现象是一致的。由于 DCP 的加入使泡孔的增长受到抑制,当 DCP 用量为 6 份时,泡孔已经难以增大,密度也变得最大。反之,如图 4 所示,DCP 加入不足会导致泡孔较大,密度也较低。

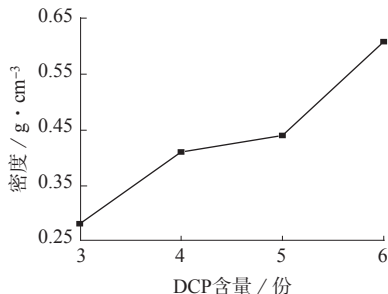
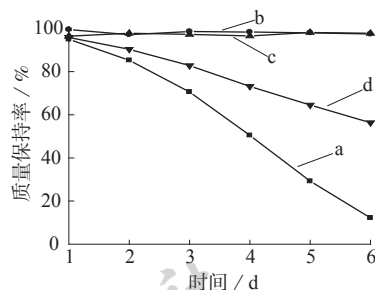


图 4 PBS 泡沫材料的密度随 DCP 含量变化曲线

2.3 PBS 泡沫材料的降解

图 5 所示为 PBS 泡沫材料在 NaOH、HCl 溶液和 H_2O 中的降解曲线。由图 5 可以看出,经过 6 d 以后, PBS 泡沫材料在 NaOH 溶液中几乎降解完全,在 HCl 溶液和 H_2O 中则降解很少。这主要由于 PBS 酯键在碱性环境下的破坏更为容易,因而在碱

性环境中降解较快,而酯键在 HCl 溶液和 H_2O 环境下难以破坏。另外,在碱性环境中浸泡 6 d,图 5 曲线 a 的 PBS 泡沫的质量保持率只有 12%,而图 5 曲线 d 的纯 PBS 颗粒的质量保持率为 56%,这表明 PBS 泡沫材料的降解速率比纯 PBS 颗粒更快,根据参考文献[4],DCP 和 TMPTAM 的交联对 PBS 酯键的水解影响不大,因而 PBS 泡沫材料降解更快的主要原因是泡沫材料的孔洞多,使 PBS 表面积更大,其更容易受到碱溶液水解的影响。



a—PBS 泡沫浸在 NaOH 溶液中; b—PBS 泡沫浸在 HCl 溶液中;
c—PBS 泡沫浸在 H_2O 中; d—纯 PBS 颗粒浸在 NaOH 溶液中

图 5 PBS 泡沫材料在不同溶液中的降解曲线

3 结论

(1) 向 PBS 和 DCP 中加入 TMPTAM 并在 160°C 下反应交联,能得到具有较大熔体强度的 PBS 泡沫材料。交联剂 TMPTAM 有助于提高交联效率,使聚合物的储能模量、损耗模量和剪切黏度明显增大。

(2) PBS 泡沫材料随着 DCP 含量不同,呈现不同的形态。当 DCP 的含量适中时,会得到比较均匀且密度适中的泡沫材料, PBS 泡沫为闭孔结构。

(3) PBS 泡沫材料在碱溶液中更容易降解,且比纯 PBS 颗粒(未发泡)降解速率大。

参考文献

- [1] Fujimaki T. Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction [J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 59: 209 - 214.
- [2] Liu Xiaoqing, Li Chuncheng, Zhang Dong, et al. Synthesis, characterization and properties of poly(butylene succinate) modified with rosin maleopimaric acid anhydride [J]. Polymer International, 2006, 55(5): 545 - 551.
- [3] Lim S T, Hyun Y H, Choi H J, et al. Synthetic biodegradable aliphatic polyester/montmorillonite nanocomposites [J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(4): 1839 - 1844.
- [4] Kim D J, Kim W S, Lee D H, et al. Modification of poly(butylene succinate) with peroxide: Crosslinking, physical and thermal properties, and biodegradation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 81(5): 1115 - 1124.
- [5] Nugroho P, Mitomo H, Yoshii F, et al. Improvement of Processability of PCL and PBS blend by irradiation and its biodegradability

- [J]. Macromolecular materials and engineering, 2001, 286 (5) : 316 - 323.
- [6] 张久礼, 戚嵘嵘. 高粘度聚乳酸的研制 [J]. 工程塑料应用, 2009, 37 (8) : 13 - 15.
- [7] Jin Hyoung - Joon, Kim Duck - Soo, Lee Boo - Young, et al. Chain extension and biodegradation of poly (butylene succinate) with maleic acid units [J]. Journal of Polymer Science Part B, Polymer physics, 2000, 38 (17) : 2240 - 2246.

PREPARATION OF POLY (BUTYLENE SUCCINATE) FOAM MATERIALS

Li Guan, Qi Rongrong, Lu Jiaqi, Hu Yi

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

Cao Zhusheng

(Anqing Hexing Chemical Co. Ltd., Anqing 246005, China)

ABSTRACT Poly (Butylene Succinate) (PBS) foam materials were prepared by compression molding and chemical foaming method and the properties of the foam were studied. The results showed that the viscosity could be increased obviously when DCP as a curing agent and TMPTAM as a curing coagent were added into PBS matrix, and PBS had higher melt strength. When the content of DCP was 4 ~ 5 phr, the foam material had uniform cell and moderate density. Meanwhile, PBS foam material degraded absolutely in the solution of NaOH and its degradation rate was higher than that of pure PBS pellet.

KEYWORDS poly (Butylene Succinate), viscosity, foam material, degradation

奥地利开发出木塑封边条获创新大奖

木塑复合材料 (WPC) 型材生产商 Extruwood GmbH 公司已开发出一种全新的聚氯乙烯 (PVC) 基木塑型材。这种产品可用来取代木制窗框上的铝封边, 特别是不太结实的木制辅助框架上。

总部设于奥地利 Pasching 的 Extruwood 公司介绍, 除能对底部的木框形成保护外, Extruwood - Cap 型材在隔热效果上也优于普通的铝封木框。此外还能让木窗生产商设计出更纤薄的窗框和 (或) 减少玻璃的厚度。

Extruwood 公司的所有者兼主理合伙人说, 普通的铝封窗框加装铝封条正好符合窗框的厚度。这样就会在热量上产生热点和冷点。要消除热点和冷点, 通常的做法是加大木制窗框的厚度或是嵌入泡沫隔热材料。

Extruwood 公司生产的 Extruwood - Cap 型材采用了一种直接挤出工艺, 而没有使用 WPC 复合颗粒材料。其所用的生产线除配备锥形共轴旋转双螺杆挤出机外, 还带有天然木纤维干燥功能。该公司采用的是标准型下行线路挤出牵引和切割设备, 该生产线具备一般的木材加工功能, 比如排水道铣削。其开发的型材产品可使用彩色 WPC, 提供的产品形式包括粉末喷涂、上漆或层压。

Extruwood - Cap 型材成本较低, 可能会引起较为保守传统的窗户购买者的兴趣, 但同时也能降低二氧化碳排放。该产品还适用于窗户改造和翻新用途。Extruwood - Cap 解决方案在 10 月获得了苏威创新大奖。

(芳)

建筑节能需求打开聚氨酯产业链发展空间

建筑节能需求打开聚氨酯材料长期成长空间。建筑保温市场启动后, 聚合 MDI 和硬泡聚醚需求迎来爆发式增长。全球 MDI 需求增速明显超越相应 GDP 增速, 国际咨询机构预测未来 5 年全球 MDI 需求量将以年均 5% 以上速度增长, 而未来 3 年内, 全球仅有烟台万华的 MDI 装置投产, 全球年

均供给增速不到 5%, MDI 供求将持续偏紧, 行业景气有望不断上扬。受益于“十二五”节能减排工作方案出台。近期“十二五”节能减排综合性的工作方案出台, 这将使聚氨酯产业链具有更大的发展空间。另外拜耳位于上海漕泾一体化基地的 25 万 t/a 甲苯二异氰酸酯 (TDI) 项目将于近期投产, 届时国内总产能预计将达到 88 万 t/a 左右, 市场供不应求的状况将被改变。

(工程塑料网)

山西省化工研究院开辟生物降解塑料配套

助剂研究新领域

日前, 山西省化工研究院开发的 TMC 系列生物基塑料和生物可降解塑料专用成核剂喜获成功, 标志着该院顺应绿色经济、低碳经济的发展潮流, 在“生物基塑料和生物可降解塑料配套助剂”研究领域取得重大突破。TMC 系列成核剂包括 TMC - 300 和 TMC - 306 两个品种, 属于创新结构的酞肼类化合物, 无毒、无味, 是聚乳酸 (PLA) 等生物基塑料和生物可降解塑料的专用成核剂, 其功能是通过提高树脂的结晶度、结晶速度, 改变树脂的结晶行为和结晶参数, 进而达到提高制品的热变形温度和结晶速度之目的, 这对解决 PLA 树脂的耐热温度低和成型速度慢的技术瓶颈具有重要意义。

进入 21 世纪以后, 以可再生资源为原料, 具有可降解特征的生物基塑料引起了世界范围的广泛关注, 开发和研究适用于生物基塑料和生物可降解塑料配套的加工和改性助剂对于实现生物基塑料产业化显得十分必要和迫切, 具有广阔的市场前景。在这种背景下, 山西省化工研究院确立了生物基塑料和生物可降解塑料配套助剂研究方向, 除 TMC 系列 PLA 专用成核剂外, 旨在改善 PLA 等生物基和生物降解塑料加工和应用性能的环氧官能化聚合物类扩链剂、PLA 专用丙烯酸酯类熔体增强剂和抗冲改性剂的开发等研究课题已经拉开序幕, 这些项目的实施将为国内生物基和生物可降解塑料产业的发展奠定坚实的基础。

(王克智 张惠芳)