

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.07.021

PPC/木纤维复合材料改性剂的制备和表征^{*}

关丽涛¹, 谭寿再², 孔萍², 杨崇岭²

(1. 华南农业大学林学院, 广州 510640; 2. 广东轻工职业技术学院轻化工程系, 广州 510300)

摘要: 通过缩合聚合制得聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)-聚四氢呋喃醚(PTMG)嵌段共聚物,并用傅里叶红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)、扫描电子显微镜(SEM)、热分析等方法表征了材料的结构。FTIR测试表明PBT与PTMG发生了共聚反应,其中2950~2870 cm⁻¹处吸收峰的相对强度较PBT中相应的吸收峰增强,说明样品中含有较PBT更多的脂肪族链,主要来自于聚醚组分;¹H-NMR谱图中 $\delta=2.06$ 和 $\delta=4.05$ 处出现了明显的吸收峰,证实了合成产物为PBT-PTMG嵌段共聚物;热分析测试表明PTMG聚醚组分的加入降低了PBT的熔点;SEM形貌表明PTMG组分以近似互穿网络的结构均匀分布于PBT基体中。

关键词: 聚甲基乙撑碳酸酯;聚四氢呋喃醚;嵌段共聚物

中图分类号: TQ323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)07-0088-04

Preparation and Characterization of Modifier of PPC/Wood Composite

Guan Litao¹, Tan Shouzai², Kong Ping², Yang Chongling²

(1. College of Forestry, South China Agricultural University, Guangzhou 510640, China;

2. Chemical Engineering Department of Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, China)

Abstract: PBT-PTMG blocked copolymer was prepared by the condensation polymerization. FTIR, SEM, DSC/TGA and ¹H-NMR were used to characterize the structure of the copolymer. FTIR indicates that PBT copolymerized with PTMG and the absorption peak at 2950~2870 cm⁻¹ of the copolymer increases than that of pure PBT, which indicates that the copolymer contains much more aliphatic chain, resulting from the addition of polyether component. In ¹H-NMR spectrum, the peak at $\delta=2.06$ and $\delta=4.05$ verify the block copolymerization of PBT and PTMG. DSC/TGA indicates that the addition of polyether decrease the melt point of PBT. SEM reveals that PTMG is dispersed in PBT matrix with interpenetrating network structure.

Keywords: PPC; PTMG; block copolymer

木塑复合材料是以塑料和木粉为基体,通过添加各种助剂合成的一种新型材料。从20世纪90年代在美国和加拿大开始兴起,由于其在资源利用与环境保护方面的优势,在国际上迅速得到发展。木塑复合材料具有一系列优于木材和塑料的特殊性能,目前研究较多的木塑复合材料都是以聚氯乙烯(PVC)^[1]、聚乙烯(PE)^[2]、聚丙烯(PP)^[3]及聚苯乙烯(PS)^[4]等不可降解塑料为基体制备的。

CO₂不仅是最主要的温室气体,更是一种取之不尽、用之不竭的廉价化工原料。以CO₂工业废气为原料合成高分子材料,不仅可以减轻对石油资源的依赖程度,还能使CO₂变废为宝,实现资源再生利用。由CO₂合成的高分子材料具有生物降解性,属于环境友好材料,是目前高分子领域发展较快的品种之一^[5]。1969年日本京都大学的井上祥平首次用CO₂合成全降解塑料^[6],其后,许多国家的研

究人员也相继开展了这方面的研究工作^[7-8]。聚甲基乙撑碳酸酯(PPC)就是由CO₂和环氧丙烷共聚制备的一种全降解塑料。

以PPC和木纤维为主要原料制备木塑复合材料具有深远的社会意义:PPC来源于工业废气CO₂,木纤维来源于木材加工的边角料,二者都是对废弃资源的再生利用,CO₂的利用更是变被动“减排”为主动的资源有效利用;木纤维和PPC均可以生物降解,不仅有助于解决环境污染和大气变暖等环境问题,而且实现了资源的循环利用,符合低碳环保、循环经济和可持续发展的社会要求。

单一使用PPC与木纤维复合,得到的制品力学

^{*} 国家自然科学基金项目(31200439)、广东省自然科学基金项目(10451030007004610)

联系人:关丽涛,博士,讲师,主要从事木塑复合材料研究

收稿日期:2013-04-26

强度不足,成型困难。聚醚酯热塑性弹性体是以聚醚为软段、聚酯为硬段交替排列形成的线性嵌段聚合物,具有结构设计自由、弹性优良、易加工和可生物降解性能^[9],得到了广泛的应用^[10]。通过将PPC与加工性能好、具有良好力学性能的聚醚酯热塑性弹性体复合,可有效提高PPC/木纤维复合材料的物理力学性能。

笔者采用直接酯化法合成纯PBT,并在此基础上以PBT为硬段,聚四氢呋喃醚(PTMG)为软段,通过缩合聚合制得适合于PPC/木纤维复合材料使用的具有一定软段含量及分子量的PBT-PTMG嵌段共聚物,并对所合成产物的结构进行了表征。

1 实验部分

1.1 原材料

对苯二甲酸(PTA):扬子江石化公司;

1,4-丁二醇(BD):德国BASF公司;

PTMG: $M_n=2\,000$,德国BASF公司;

钛酸酯催化剂 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$:化学纯,北京化学试剂公司。

1.2 仪器及设备

不锈钢反应釜:5 L,采用电加热,最高可加热至350℃,耐压1 MPa,高真空时绝对压力低于50 Pa,自制;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 6700型,有ATR配件,美国TA公司;

同步热分析仪:SDT-Q600型,美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3000N型,日本Hitachi公司;

固液两用型核磁共振仪:DMX-300型,Bruker公司。

1.3 聚合工艺

用直接酯化法,将PTA与BD按照一定的投料比加入聚合反应釜,酯化温度220℃,常压下反应180~240 min,以反应馏出液量达到理论计算量为终点,收集馏出物。将催化剂及一定比例的PTMG加入同一反应釜中,控制反应温度260℃,常压反应1 h,低真空预聚合(压力由10 kPa降至1 kPa)反应1~2 h,高真空(压力低于133 Pa)反应1~3 h,直至搅拌功率恒定,氮气保护出料,过冷水切粒。

1.4 性能测试表征

FTIR分析:扫描范围4000~400 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,扫描次数为32,分析样品的官能团结构。

热分析:采用同步热分析仪进行试验,称取5

~10 mg试样,差示扫描量热(DSC)测定温度范围为40~300℃,升温速率为10℃/min;热重分析(TGA)测定温度范围为50~500℃,升温速率为20℃/min,氮气流量50 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。

SEM测试:样品用液氮脆断并喷金,采用SEM观察形貌。

$^1\text{H-NMR}$ 分析:采用固液两用型核磁共振仪进行测试,溶剂为氘代三氟乙酸(CF_3COOD),TMS作内标。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

自制嵌段共聚物及纯PBT的FTIR谱图见图1。

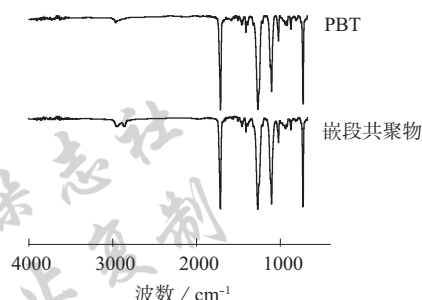


图1 自制嵌段共聚物及纯PBT的FTIR谱图

由图1可知,嵌段共聚物与PBT的FTIR谱图相似,其中2950~2870 cm^{-1} 之间的两个强吸收峰为 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动,吸收峰强度因聚醚酯产物软硬段比例改变而变化;1715,1264 cm^{-1} 处的强峰分别对应于PBT的CO羰基和COO酯基骨架振动特征吸收谱带,1101 cm^{-1} 处的强吸收峰应为醚键(C—O—C)的振动吸收峰。1018 cm^{-1} 处为苯环上氢的面内弯曲振动,873 cm^{-1} 处是苯环发生取代后苯环上C—H键的面外弯曲振动峰,728 cm^{-1} 处的强峰为芳环聚酯中亚甲基的摇摆振动吸收峰,据此可以初步判断该样品为带苯环的聚醚型聚酯。

与纯PBT谱图相比较,PBT-PTMG嵌段共聚物样品中2950~2870 cm^{-1} 之间的C—H键伸缩振动吸收峰的相对强度较强,这说明样品中含有较PBT更多的脂肪族链,主要来自于聚醚组分;1101 cm^{-1} 处对应醚键C—O—C骨架振动吸收峰也较PBT中相应的吸收峰增强。另外,725 cm^{-1} 处对应 $(\text{CH}_2)_n(n>4)$ 长链的面外摇摆振动,此处无吸收峰,可以基本确定样品中含有长链聚醚多元醇链节中碳含量 ≤ 4 ,而非长链脂肪烃链节。值得注意的是:在3500 cm^{-1} 处强的羟基吸收峰在嵌段共聚物的谱图中没有出现,也说明聚醚链段已经嵌入PBT

链段之中,由于发生共聚反应,聚醚的端羟基消失。综上所述,从样品的 FTIR 谱图看,可以判断该样品为含苯环的聚醚型聚酯,但聚醚的具体种类还需用 $^1\text{H-NMR}$ 进一步分析确认。

2.2 核磁共振分析

实验制得的 PBT-PTMG 嵌段共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 2。

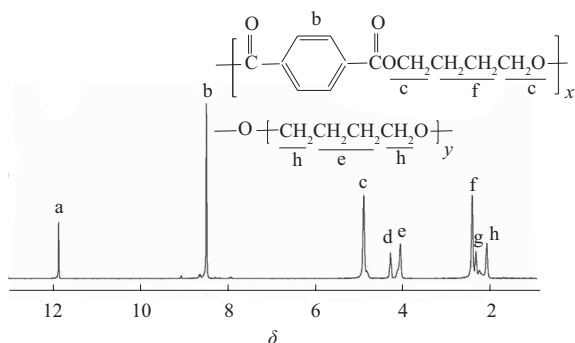


图2 自制嵌段共聚物样品的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

图2中 $\delta=11.85$ 处的单峰 a 为溶剂氘代三氟乙酸 (CF_3COOD) 的化学位移, $\delta=8.47$ 处的单峰为苯环上质子 b 的化学位移, 因峰未发生分裂, 故可判断为对位取代苯环。 $\delta=2.41$ 和 $\delta=4.87$ 处的单峰对应 PBT 硬段 (图2中以 x 表示) 中丁二醇链节 8 个 H 原子的特征峰位, 分别对应远离酯基的中间两亚甲基中质子 f 的化学位移和紧邻酯基的两个亚甲基中质子 c 的化学位移。而 $\delta=2.06$ 和 $\delta=4.05$ 处的单峰对应 PBT 软段 (图2中以 y 表示) 中聚醚链节 8 个 H 原子的特征峰位, 由于聚醚组分为 PTMG, 所以, $\delta=2.06$ 对应中间两亚甲基中质子 e 的化学位移, $\delta=4.05$ 对应紧邻醚氧原子的两个亚甲基中质子 h 的化学位移。

值得注意的是, 由于软段聚醚的加入, 在 $\delta=2.31$ 和 $\delta=4.27$ 处的两个小峰逐渐增强至较为明显, 这是共聚结点处化学环境不同引起的。在 PBT-PTMG 嵌段共聚物中硬段与软段结合点的化学结构见图 3。

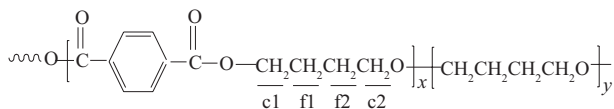


图3 自制嵌段共聚物样品化学结构式

图3中, 就 c1, f1 质子而言, 共聚后相邻的基团由醚变为酯, 使原先在聚醚链段中的质子峰向低场移动; 就 f2, c2 质子而言, 共聚后相邻的基团则由酯变为醚, 使原先在聚酯链段中的质子峰向高场移动。

这两种变化造成了小峰的出现。显然, 随着聚醚软段含量的增加, 这种共聚结合点增加, 导致 $\delta=2.31$ 和 $\delta=4.27$ 的小峰逐渐增强。这种小峰的出现也是共聚结点处化学结构的证明。

2.3 热分析测试

纯 PBT 和嵌段共聚物试样在 $40 \sim 300^\circ\text{C}$ 范围内的 DSC 曲线如图 4 所示, $50 \sim 500^\circ\text{C}$ 范围内 TGA 曲线如图 5 所示。

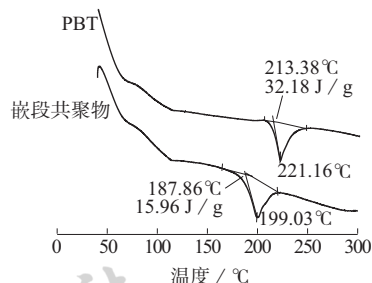


图4 纯 PBT 与嵌段共聚物样品的 DSC 曲线

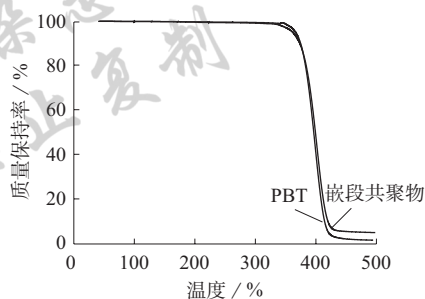


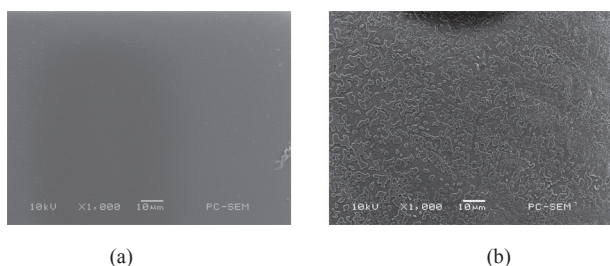
图5 纯 PBT 与自制嵌段共聚物样品的 TGA 曲线

在图4中, PBT-PTMG 嵌段共聚物的熔融吸热峰为 199°C , 纯 PBT 的熔融吸收峰出现在 221°C 。由于醚键热裂解温度一般为 $180 \sim 200^\circ\text{C}$, 相对酯键热裂解温度 290°C 要低, 主链上大量聚醚成分的引入会使共聚产物的熔点向低温移动; 另一方面, 由于软段聚醚柔性组分的引入, 聚合物大分子链柔顺性增加, 结晶度降低, 因此共聚物的熔融热焓 (15.96 J/g) 低于纯 PBT 的熔融热焓 (32.18 J/g)。

图5中 TGA 曲线表明, 纯 PBT 与 PBT-PTMG 嵌段共聚物在整个受热区间均只在 $330 \sim 425^\circ\text{C}$ 这一个阶段出现质量损失, 表现出较高的耐热性能。共聚产物的起始分解温度为 330°C , 略低于纯 PBT 相应的分解温度 346°C , 主要在于醚键的引入降低了主链的热稳定性能。此外, PBT 样品在 500°C 全部分解质量为 98.41% , 而自制嵌段共聚物在 500°C 时分解质量为 94.24% , 也证明了由于共聚反应, 更多的 PTMG 脂肪醚链接引入了大分子基体, 由于氮气氛围下热分解, 主链中更多的碳元素得以保留。

2.4 SEM 分析

图 6 为纯 PBT 及 PBT-PTMG 嵌段共聚物的形貌 SEM 照片,放大倍数为 1 000 倍。



a—纯 PBT ; b—嵌段共聚物

图 6 纯 PBT 和自制嵌段共聚物样品的形貌 SEM 照片

图 6a 中纯 PBT 的形貌非常平整均匀,表明为均相或单相材料;图 6b 的 SEM 照片中出现了明显的两相分布,与一般的海岛结构不同,该图片中 PBT-PTMG 嵌段共聚物成相互交联和贯通的网状分布在 PBT 基体当中。由于图 6 反映的是实验制得的嵌段共聚物的 SEM 形貌,因此,这种均匀分布的网状结构不能简单视为不相容的两相,可以推测为是嵌段聚合物软段和硬段结晶程度不同引起。

3 结论

FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图证实了 PBT 与 PTMG 发生了共聚反应,合成的产物为 PBT-PTMG 嵌段共聚物。DSC/TGA 分析表明 PTMG 聚醚组分的加入降低了嵌段共聚物的熔点,共聚物的结晶度增加,共聚物热分解温度略有降低。嵌段共聚物的 SEM 形貌表明 PTMG 组分以近似互穿网络的结构均匀分布于 PBT 基体中。

参考文献

- [1] Mengeloglu F, Matuana L M. Mechanical properties of extrusion-foamed rigid PVC / wood-flour composites[J]. J Vinyl Addit Technol, 2003, 9(1):26-31.
- [2] Li Q X, Matuana L M. Foam extrusion of high density polyethylene / wood-flour composites using chemical foaming agents[J]. J Appl Polym Sci, 2003, 88(14):3 139-3 150.
- [3] Bledzki A K, Faruk O. Microcellular injection molded wood fiber-PP composites: part I—Effect of chemical foaming agent content on cell morphology and physico-mechanical properties [J]. J Cell Plast, 2006, 42(1):63-76.
- [4] Doroudiani S, Chaffey C E, Kortschot M T. Sorption and diffusion of carbon dioxide in wood-fiber / polystyrene composites[J]. J Polym Sci Pol Phys, 2002, 40(8):723-735.
- [5] 孟跃中, 吴静姝, 肖敏, 等. 可生物降解的 CO_2 共聚物的合成、性能及改性研究进展 [J]. 石油化工, 2010, 39(3), 241-248.
Meng Yuezhong, Wu Jingshu, Xiao Min, et al. Progress and application of biodegradable plastic derived from copolymerization of carbon dioxide with epoxides[J]. Petrochemical Technology, 2010, 39(3), 241-248.
- [6] Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide[J]. J Polym Sci: Polym Lett Ed, 1969, 7 (4):287-292.
- [7] 孟跃中, 诸泉, 张世振, 等. 负载型二元羧酸锌催化剂及其制备方法: 中国, CN1377732[P]. 2002-11-06.
Meng Yuezhong, Zhu Quan, Zhang Shizhen, et al. Supported zinc carboxylate catalyzer and its preparation method: China, CN1377732[P]. 2002-11-06.
- [8] Wang J T, Zhu Q, Lu X L, et al. ZnGA-MMT catalyzed the copolymerization of carbon dioxide with propylene oxide. Eur Polym J, 2005, 41(5):1 108-1 114.
- [9] 祝爱兰, 李洪元, 吴立明. 热塑性聚酯弹性体 [J]. 弹性体, 2005, 15(1):70-75.
Zhu Ailan, Li Hongyuan, Wu Liming. Thermoplastic polyester elastomer[J]. Elastomer, 2005, 15(1):70-75.
- [10] 宋子峰, 王晓丽, 陈丽然, 等. 脂肪族聚酯弹性体的合成及其性能研究 [J]. 高分子通报, 2005(5):128-134.
Song Zifeng, Wang Xiaoli, Chen Liran, et al. Studies on synthesis and characterization of elastic aliphatic polyester[J]. Polymer Bulletin, 2005(5):128-134.

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5 000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大,可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市天桥区田庄东路 3 号 邮编:250031

联系电话:0531-85878223 85878057