

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.10.017

PBS/EVOH 共混物制备与性能研究

赵芸芳

(中北大学化工与环境学院,太原 030051)

摘要:利用熔融共混法制备了综合性能优良的聚丁二酸丁二醇酯/乙烯-乙醇共聚物(PBS/EVOH)共混物,并通过扫描电子显微镜、傅立叶转变红外光谱(FTIR)仪、万能试验机以及差示扫描量热分析仪分别研究了共混体系的微观形态、两相间的作用情况、力学性能以及热性能。结果表明,共混体系为两相“海-岛”结构,分散相以“球状”均匀地分布于连续相中,且两相界面结合比较好;FTIR结果证实了PBS与EVOH之间存在强烈的氢键作用,且氢键作用降低了PBS结晶度,从而可以加快PBS的降解过程。PBS/EVOH共混物可用于制造可降解的包装薄膜材料。

关键词:聚丁二酸丁二醇酯;乙烯-乙醇共聚物;氢键;降解

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)10-0069-04

Preparation and Properties of Polybutylene Succinate/Ethylene-Vinyl Alcohol Blends

Zhao Yunfang

(School of Chemical Engineering and Environment of North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Poly butylenes succinate / ethylene-vinyl alcohol (PBS / EVOH) blends were prepared by melt blending. The morphology, interaction between two phase, mechanical and thermal properties of the composites were investigated via scanning electron microscopy (SEM), fourier transform infrared chromatograph (FTIR), universal testing machine and differential scanning calorimetry (DSC) respectively. The result showed that the composite was two-phase “sea-island” structure, the interaction between the sphere dispersed phase and continuous phase was good. FTIR analysis verified the existence of H-bonding between PBS and EVOH, and H-bonding reduced the crystallization of PBS, so accelerated the degradation of PBS. PBS / EVOH blends could be used to make biodegradable packing film.

Keywords: Poly (butylenes succinate); ethylene-vinyl alcohol copolymer ; H-bonding ; degradation

近年来,由于脂肪族聚酯具有良好的生物降解性能和经济效益,使得它逐渐成为国内外研究的热点,如聚羟基丁酸酯(PHB)、聚羟基烷酸酯(PHA)、聚 ϵ -己内酯(PCL)、聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)等^[1-5]。但由于脂肪族聚酯的熔点大多较低,单独作为结构材料使用时受到很大限制。而新型生物降解塑料PBS由于具有良好的力学性能(接近聚乙烯、聚丙烯等)、加工性能、出色的耐热性能(热变形温度接近100℃)、较低的原料成本(丁二酸、丁二醇可由发酵途径生产)和广泛的用途,因此备受青睐^[6-7]。PBS适合吹塑薄膜与中空容器、挤出加工片材、纺丝、注塑等多种加工工艺,可用来制备生物降解高分子制品。

然而通用的PBS树脂由于刚性和熔体强度都偏差、自身疏水性强,在直接应用和降解速度方面受到一定的限制,且目前PBS树脂价格较高,故需对其进行改性研究,使其综合性能和产品性价比得到

提高,以进一步推广其应用。

乙烯-乙醇共聚物(EVOH)由于其自身结晶性和分子间氢键相互作用,使得其力学强度高、伸缩性好、表面硬度高、耐磨性、抗静电性好等。由于不用外加增塑剂,不会使食品变味、卫生性能优良,且无毒、无味,符合美国、日本等国国家食品卫生管理标准,适用于食品、药物等多种商品包装。同时由于乙烯基的引入,EVOH可以采用传统的聚烯烃加工设备进行热成型加工,而且加工过程中产生的水口料可以再生利用^[8]。笔者利用熔融共混法制备了综合性能优良的PBS/EVOH共混物,并研究了共混体系的微观形态、两相之间的作用情况及其力学性能和热性能,以期用于制备一次性制品,例如购物包装袋、手套、中药药材包装袋等。

联系人:赵芸芳,高级工程师,主要从事功能高分子材料的合成与改性研究

收稿日期:2012-08-15

1 实验部分

1.1 原材料

PBS: 白色结晶, 密度约为 1.26 g/cm^3 , 熔点为 115°C , 日本昭和公司;

EVOH: Soarnol AT4403B, 乙烯含量 44%, 日本合成化学公司。

1.2 设备和仪器

同向双螺杆挤出机: TSE-40B 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

高速混合机: SHP25 型, 张家港市轻工机械厂;

注塑机: HTF86X1 型, 宁波海天集团有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6380LA 型, 日本 Jeol 公司;

傅里叶红外光谱 (FTIR) 仪: Tensor27 型, 德国 Bruker 公司;

电子万能实验机: CMT6104 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: 200F3 型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 试样制备

将 PBS 和 EVOH 于 80°C 下真空干燥 24 h。将一定比例的 PBS 与 EVOH, 先经高速混合机混合均匀, 再由同向双螺杆挤出机造粒, 制备了 PBS/EVOH 共混物。为便于比较, 纯 PBS 也在相同条件下进行了挤出造粒。之后, 通过注射成型得到测试所需各种标准试样。

1.4 性能测试

DSC 分析: 采用 DSC 仪, 在 N_2 气氛下, 扫描温度范围为 $20 \sim 180^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。为消除材料中的热历史及应力历史, 第一次升温至 180°C , 恒温 5 min; 再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降温到 20°C 之后重新升温扫描而得到 DSC 曲线;

力学性能测试: 拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速率 25 mm/min , 测试前样条在 25°C 、相对湿度 55% 下放置 24 h; 弯曲性能按 GB/T 9341-1988 测试, 弯曲速率 2 mm/min ;

SEM 分析: 先将样品置于液氮中脆断, 干燥后真空镀金, 观察其断面形貌, 加速电压 10 kV;

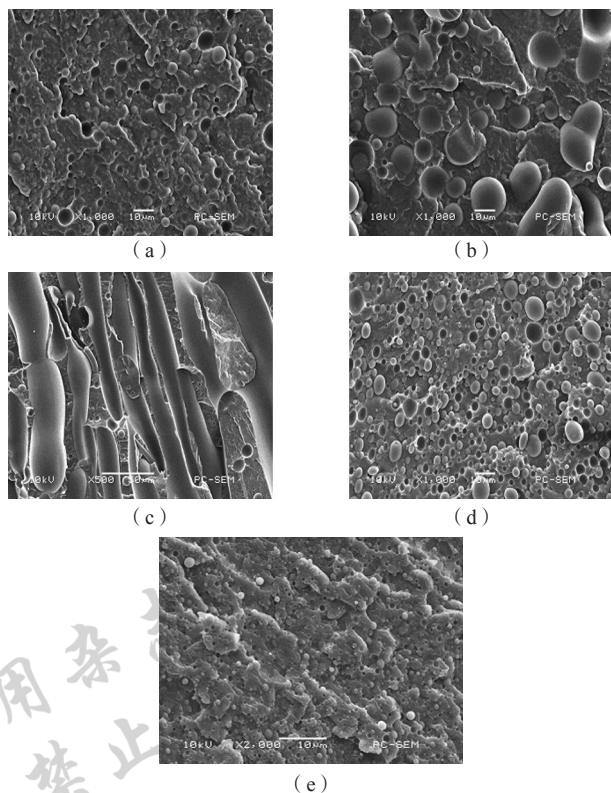
FTIR 分析: 采用 FTIR 仪, 波数扫描范围为 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4.0 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为含有不同比例 EVOH 的 PBS/EVOH

共混物的 SEM 照片。



a—10%; b—30%; c—50%; d—70%; e—90%

图1 不同 EVOH 含量时 PBS/EVOH 共混物的 SEM 照片

由图 1 可以看出, 共混体系表现为典型的“海-岛”结构, 当 EVOH 含量低于 50% 时, 分散相 EVOH 以“球状”均匀分布于连续相中; 随着 EVOH 含量的增加, 分散相的粒径也明显增大, 两相间的作用情况变差; 当 EVOH 含量为 50% 时, 体系为两相连续状态, 相分散的尺寸较大, 相与相之间存在明显界面, 而且界面作用情况较差, 从而导致其性能较差。

2.2 FTIR 分析

为了研究 PBS/EVOH 共混体系中两相之间的作用情况, 对其进行了 FTIR 分析, 结果如图 2 所示。由于 EVOH 中存在大量的氢键作用, 从而使得其中—OH 的振动吸收峰很宽。

图 2 表明, PBS 分子主链上 —C=O (1700 cm^{-1}) 的振动吸收峰随着 EVOH 含量的增加而逐渐减弱; 同时 EVOH 上 —OH ($3100 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$) 的振动吸收峰也随着 PBS 含量的增大而减小。很显然, 这是由于 PBS 中 —C=O 与 EVOH 中 —OH 发生氢键作用的结果。同时由于两者间的氢键作用, 从而使得共混材料在组分比例改变过程中仍能保持较好的力学性能和热性能。

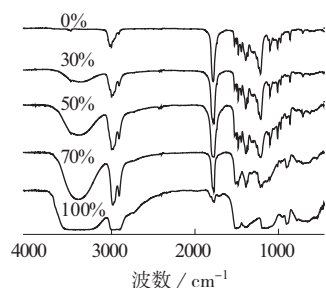


图2 不同 EVOH 含量时 PBS/EVOH 共混物的 FTIR 谱图

2.3 力学性能

PBS/EVOH 共混物的拉伸强度随 EVOH 含量的变化如图 3 所示。

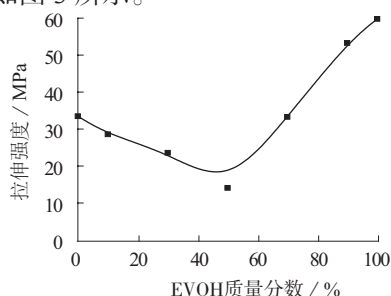


图3 PBS/EVOH 共混物拉伸强度曲线

由图 3 可知,随着 EVOH 含量的增加,共混材料的拉伸性能先降低后增大,在 50% 时达到最小值(15 MPa)。这是由于随着分散相含量的增加,分散相粒径逐渐增大,在 50% 时达到最大值,两相间界面作用力变差,使得拉伸强度也随之降低。但在组分比例的变化过程中,材料的拉伸强度仍能保持较高。PBS/EVOH 共混物的弯曲强度和弯曲弹性模量随 EVOH 含量的变化如图 4 所示。

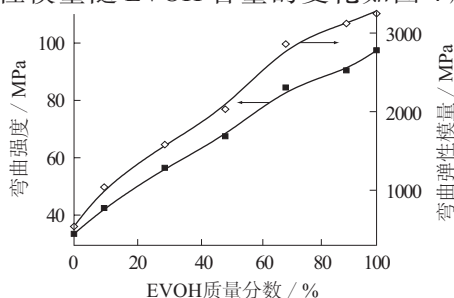


图4 PBS/EVOH 共混物弯曲强度和弯曲弹性模量曲线

由图 4 可知,共混物的弯曲强度和弯曲弹性模量随着 EVOH 含量的增加逐步增大,在 EVOH 质量分数 30% 左右,其拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 24, 57, 1500 MPa, 可达到普通包装薄膜使用要求。

2.4 DSC 分析

图 5 为 PBS/EVOH 共混物的 DSC 曲线,相关的熔融温度(T_m)、冷结晶温度(T_c)、熔融焓(ΔH_f)

以及结晶焓(ΔH_c)数值列于表 1 中,其中上标 1 和 2 分别代表体系中的两相——PBS 富相和 EVOH 富相。由图 5 可知,由于 PBS 和 EVOH 之间存在较强的氢键作用,破坏了彼此的结晶,从而使得两相的 T_m 都有降低趋势,两相的熔融热 ΔH_f 随之降低,结晶度也有所降低。同时,由于 PBS 具有较低的玻璃化转变温度(T_g),在热和力的作用下,分子链很易重排取向,因此在 DSC 曲线上出现了一系列较小的放热峰,这可以归结为 PBS 的熔融重结晶现象,而且结晶温度和结晶热随着 EVOH 含量的增加而降低。

由于 PBS 和 EVOH 间的氢键作用破坏了两者的结晶过程,降低了结晶度。一方面,结晶度的降低有利于 PBS 的降解;另一方面, EVOH 较强的吸水性也有利于 PBS 的降解。因此, EVOH 的引入不仅可以得到综合性能良好的共混物,也可以进一步改善体系的降解性能。

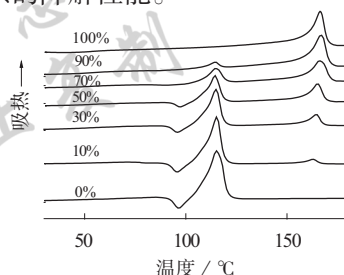


图5 不同 EVOH 含量时 PBS/EVOH 共混物的 DSC 曲线

表1 PBS/EVOH 共混物的 DSC 曲线分析数据

EVOH 含量 / %	T_m^1 / °C	T_m^2 / °C	ΔH_f^1 / J·g ⁻¹	ΔH_f^2 / J·g ⁻¹	T_c / °C	ΔH_c / J·g ⁻¹
0	115.1	/	95.5	/	96.5	17.9
10	115.2	163.0	78.6	5.3	95.7	17.6
30	114.8	164.4	60.1	14.8	95.8	11.7
50	114.3	165.1	41.2	27.3	97.1	7.6
70	114.7	166.1	21.0	39.1	89.7	3.9
90	114.6	166.8	6.5	55.3	/	/
100	/	166.4	/	58.0	/	/

3 结论

利用熔融共混法制备了综合性能优良的 PBS/EVOH 共混物。SEM 结果表明,共混体系为不相容的两相结构,分散相以“球状”均匀分布于连续相中,且两相的界面结合比较好;FTIR 结果证实了 PBS 和 EVOH 之间强烈的氢键作用;在组分比例变化过程中,共混材料仍能保持较好的力学性能;DSC 结果表明, PBS 和 EVOH 间的氢键作用破坏了彼此的结晶,从而降低了结晶度,有利于 PBS 的降解,而且 EVOH 的吸水性可以同时促进其降解。在 EVOH 质量分数 30% 左右, PBS/EVOH 共混物的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 24,

57, 1500 MPa, 可达到普通包装薄膜使用要求。

参考文献

- [1] Jun W P, Seung S I. Phase behavior and morphology in blends of poly (L-lactic acid) and poly (butylene succinate) [J]. J Appl Polym Sci, 2002, 86 (3): 647-655.
- [2] Young J K, Park O O. J Environ polym degrad [J]. Journal of Polymers and the Environment, 1999, 7 (1): 53-66.
- [3] Tsutomu O, Lee S H. Crystallization behavior of poly (butylene succinate)/corn starch biodegradable composite [J]. J Appl Polym Sci, 2005, 97 (3): 1107-1114.
- [4] Qiu Zhaobin, Ikehara Takayuki, Nishi Toshio, et al. Miscibility and crystallization behaviour of biodegradable blends of two aliphatic polyesters—Poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly (butylene succinate) blends [J]. Polymer, 2003, 44 (24): 7519-7527.
- [5] Eastmond G C. Biomedical Applications Polymer Blends-Adv Polym Sci [M]. Springer-Verlag: 1999.
- [6] 高明, 王秀芬, 郭锐, 等. PBS 基生物降解材料的研究进展 [J]. 高分子通报, 2004, 17 (5): 51-55.
- [7] 剑豪, 王晓青, 曾军, 等. 聚丁二酸丁二醇酯及聚丁二酸/己二酸-丁二醇酯在微生物作用下的降解行为 [J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22 (2): 137-140.
- [8] Ha Chang-Sik, Ko Myung-Geuk, Cho Won-Jei, et al. Miscibility of nylon 46 and ethylene-vinyl alcohol copolymer blends [J]. Polymer, 1997, 38 (5): 1243-1246.



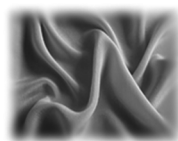
上海金玺实验室有限公司
SHANGHAI KINGXI LABORATORY CO., LTD

上海金玺实验室有限公司是一家独立的综合性第三方检测机构, 成立于2010年, 位于长三角经济圈中心的上海市青浦区, 下设非金属材料及汽车零部件、环境化学和纺织品三个检测室。金玺实验室是国内首家提供高速拉伸数据的第三方检测机构(该数据主要用于CAE模拟工程塑料在汽车、高速铁路上的碰撞)。我们凭借完善的管理体系、先进的检测设备、经验丰富的技术团队为客户提供可靠、准确的检测分析数据和专业的技术咨询服务。



汽车非金属材料检测

常规力学 热学 电学
紫外光老化 氙弧灯老化
高低温湿热交变



纺织品检测

GB18401 全部项目
外观质量 起毛起球
拉伸性能 燃烧性能



化学环境物质检测

RoHS检测 四项排放
卤素检测 无机元素分析
多环芳烃检测 邻苯二甲酸检测



2011091043B



检测
CNAS L5314

电话: 021-69732133 传真: 021-69732033 www.kingxi-lab.com 地址: 上海市青浦区华纺路99弄99号海天楼

美卓新推节能聚氨酯压辊卷套

美卓近日推出新款聚氨酯压辊卷套 PressPolar。这种卷套适用于高负荷压辊, 特别是造纸板。PressPolar 卷套大大地减少了造纸机压榨过程中的能量消耗。

压榨过程所需的滚动动力消耗了很大一部分能量, 而压辊的卷套能在很大程度上影响能量消耗。卷套的滚动阻力影响了滚动能量消耗。而 PressPolar, 作为新的聚氨酯材料, 与传统的橡胶相比, 大大降低了滚动阻力。此外, 使用 PressPolar 卷套的压辊不再需要水内冷。这些都大大减少了

能量消耗。

(环球聚氨酯网)

苹果获碳纤维模具工艺专利用于 MacBook

苹果近日获得一项碳纤维模具工艺专利。援引新浪科技消息, 这项专利名为“碳材料模具设计”, 美国专利号为 8257075, 描述了一种利用碳纤维和其他合成树脂材料制造“具有美感的”部件的系统和方法。

市场上对碳纤维的应用已有很多, 而苹果指出, 这一发明可用于“制造笔记本或其他类似设备的外壳”, 能满足消费者对轻薄、大屏幕便携式设备的需求。(中国塑料橡胶网)