第 27 卷　第 4 期
2012 年 8 月

天津科技大学学报
Journal of Tianjin University of Science & Technology

Vol. 27　No. 4
Aug. 2012

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)交联改性研究

揣成智[1]，唐晓朝[1]，王崇林[2]，唐卫东[2]，王华山[1]
(1. 天津科技大学材料科学与化学工程学院，天津 300457；2. 天津市技术物理研究所，天津 300192)

摘　要：采用化学方法对聚丁二酸丁二醇酯(PBS)进行交联改性，交联剂为过氧化苯甲酰(BPO). 研究了交联剂添加量对交联体系性能的影响. 采用溶胀法、差示扫描量热法、X 射线衍射、平板流变仪等手段对交联后 PBS 的凝胶含量、结晶和熔融行为、动态流变性能进行了研究. 结果表明：随着 BPO 添加量的增加，交联 PBS 的凝胶含量升高，复数黏度、储能模量和损耗模量均显著增大；结晶度和熔点降低，但结晶温度有所提高.

关键词：聚丁二酸丁二醇酯；交联；结晶；熔融；流变
中图分类号：TQ323.4　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1672-6510(2012)04-0040-04

Study of the Crosslinking Modification of Crosslinked Poly (butylenes succinate)

CHUAI Chengzhi[1]，TANG Xiaozhao[1]，WANG Chonglin[2]，TANG Weidong[2]，WANG Huashan[1]
(1. College of Material Science and Chemical Engineering，Tianjin University of Science & Technology，Tianjin 300457，China；2. Tianjin Institute of Technical Physics，Tianjin 300192，China)

Abstract：Poly(butylenes succinate) (PBS) was crosslinked with a chemical method，and benzoyl peroxide (BPO) was used as a crosslinking agent. The Effect of the amount of the crosslinking agent on the properties of cross-linked system was studied. The gel fraction，crystallization and melting behavior，as well as dynamic rheological properties were also researched on with swelling method，DSC，XRD，parallel plates rheometer，etc. The results indicated that the gel fraction，complex viscosity，storage modulus，and storage loss all increased with the increase of BPO content. Whereas，the degree of crystallinity and melting point decreased while the crystallization temperature increased with the increase of BPO content.

Key words：poly(butylenes succinate)；crosslinking；crystallization；melting；rheology

使用传统塑料产生的废弃物已经给环境带来了很多问题，对于生物降解材料的研究也就显得越来越重要. 作为一类重要的生物降解材料，脂肪族聚酯如聚-β-羟基丁酸酯(PHB)、聚己内酯(PCL)、聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)等具有很大的应用前景，可以广泛应用于包装、生物、医用等诸多方面[1–3]. 其中，PBS 因其具有良好的生物降解性、优异的力学性能和耐化学试剂性等倍受青睐.

然而，PBS 熔体强度低，不能用流延、吹塑等工艺进行成型加工，大大阻碍了 PBS 的应用，为此要对 PBS 熔体强度进行改善. 目前，在合成阶段，采用扩链法以提高 PBS 分子质量，从而使熔体强度提高的报道较多[2,4]，但是对 PBS 进行交联改性的研究并不多. 本文选用过氧化物为交联剂，对 PBS 进行交联改性，并且研究了交联剂添加量对改性体系凝胶含量、结晶及熔融行为、动态流变性能的影响.

1　材料与方法

1.1　原料

PBS，型号为 KHPBS，海尔科化工程材料国家工程研究中心股份有限公司；过氧化苯甲酰(BPO)，化学纯，上海天莲精细化工有限公司；三氯甲烷，分析纯，天津市北方天医化学试剂厂.

收稿日期：2011–12–14；**修回日期**：2012–02–27
基金项目：十一五科技支撑计划资助项目(2009BAK61B01)；天津市技术开发工作扶持经费资助项目(ysk2011-07)
作者简介：揣成智（1953—），男，辽宁锦州人，教授，博士生导师，chuai@tust.edu.cn.

1.2　样品制备

PBS 在 60 ℃下真空干燥 12 h. 将 PBS 和 BPO 以不同的比例，在 PolylabRC–600P 型 Haake 转矩流变仪中，125 ℃条件下反应 25 min，转子转速为 30 r/min. 反应后的交联产物在 130 ℃下于 XLB–D 型 50 吨平板硫化机上 10 MPa 压力下压成 0.5 mm 厚的片材.

1.3　凝胶含量的测定

称取大约 0.2 g 交联后的样品切成小碎片，包于铜网中，溶剂为三氯甲烷，置于索氏抽提器中，沸腾回流以后，取出试样包，抽提后用丙酮反复洗涤样品，于真空烘箱中干燥至质量恒定，取出称量. 按式(1)计算凝胶含量.

$$w=\frac{m_1-(m_2-m_3)}{m_1}\times 100\% \tag{1}$$

式中：w 为凝胶含量，%；m_1 为试样质量，g；m_2 为试样与铜网质量之和，g；m_3 为残留试样烘干后与铜网质量之和，g.

1.4　差示扫描量热法测试

采用 DSC204F1 型差示扫描量热仪，对样品进行热性能分析. 样品质量为 5 mg 左右，测试在氮气氛围中进行. 从室温以 10 ℃/min 的升温速率加热到 180 ℃，停留 3 min，以消除其热历史，然后以 10 ℃/min 速率降温至 0 ℃，再以 10 ℃/min 速率升温到 180 ℃，熔点和熔融焓取第二次升温结果.

1.5　X 射线衍射分析

使用 X'Pert PW 3050/60 型 X 射线衍射仪对样品作 X 射线衍射分析，Cu 靶，$K\alpha$ 线，管电压为 40 kV，管电流为 100 mA，扫描速率为 2°/min，扫描范围 10° ~ 60°

1.6　动态流变性能测试

采用 RS6000 型旋转流变仪，用小振幅流变测量法研究材料的流变性能. 平板直径 20 mm，平板间距为 2.5 mm，测试频率扫描范围为 0.1 ~ 100 rad/s，测试温度为 130 ℃.

2　结果与讨论

2.1　BPO 添加量对凝胶含量的影响

BPO 添加量对改性 PBS 凝胶含量的影响如图 1 所示. 根据过氧化物引发交联反应的机理，过氧化苯甲酰(BPO)中—O—O—的键能小，在热的作用下，容易分解产生活性自由基. 活性自由基进攻并夺取 PBS 主链—CH_2—上的氢原子，使 PBS 分子链变成带有活性点的长链. 这些活性聚合物长链之间发生偶合作用就会形成网络结构，进而拓展到三维方向，形成网状聚合物. 从图 1 可以看出：当加入 BPO 后，凝胶含量随 BPO 添加量的增加而增加. BPO 添加量较少时，凝胶含量上升平缓；当 BPO 添加量由 0.15%增加到 0.30%时，凝胶含量迅速上升. 这是由于当加入 BPO 的量较少时，其浓度较低，在热的作用下产生的活性自由基数量较少，不能有效地引发 PBS 产生自由基，导致 PBS 不能进行充分地交联，因而凝胶含量增加比较平缓；随着 BPO 添加量的增加，体系中能够产生大量的活性自由基，可以有效地引发 PBS 产生自由基，从而使 PBS 能够进行有效地交联，因而凝胶含量迅速增加.

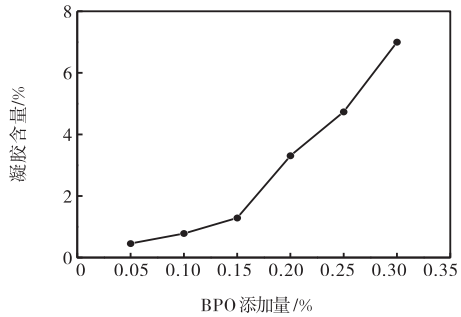


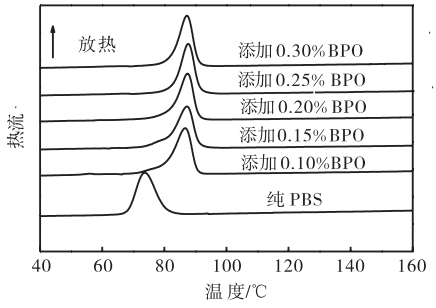
图 1　BPO 添加量对改性 PBS 凝胶含量的影响

Fig. 1　Effect of BPO content on gel fraction of crosslinked PBS

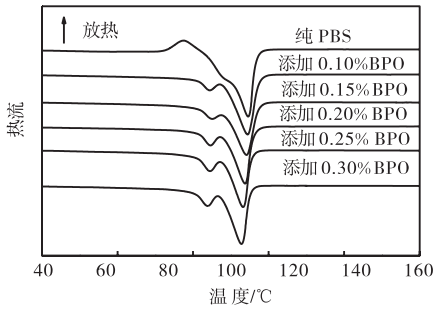
2.2　BPO 添加量对 PBS 结晶和熔融行为的影响

用 DSC 研究了 BPO 引发交联对 PBS 体系的结晶温度、结晶度和熔点的影响，结果如图 2 所示. 由图 2(a)可以看出，交联 PBS 的结晶温度均大于纯 PBS，且随着交联程度的增大，结晶温度稍有提高. 这是因为在交联体系中，交联网络不能受热熔融，在刚开始时结晶对未交联区域结晶起到了异相成核的作用，所以在相对比较高的温度下就会发生诱导结晶.

典型的 PBS 熔融曲线如图 2(b)所示. 由于在第一次降温过程中，纯 PBS 组分中有部分链段未结晶或结晶不完善；在低于熔点时，结晶相还未熔融，可以作为晶核，使未结晶的链段结晶，出现放热峰. 在交联 PBS 的熔融曲线上并没有观察到纯 PBS 熔融曲线上出现的结晶峰. 交联后的 PBS 由于引入了交联网络结构，也对升温过程中的再结晶起到了限制作用，因此在熔融曲线上没有出现明显的结晶峰. 而在熔点附近，出现了两个熔融峰，呈现出典型的多重熔融行为.



(a) 结晶曲线



(b) 熔融曲线

图 2　PBS 与交联 PBS 的 DSC 曲线

Fig. 2　DSC curve of PBS and crosslinked PBS

图 3 为纯 PBS 与交联 PBS(BPO 添加量为 0.30%)的 X 射线衍射图. 在 PBS 的衍射图谱上,2θ 分别在 19.6°、21.9°、26.9°、29.0°处有 4 个衍射峰,分别对应的是 PBS 的 α 晶型的(020)、(021)、(110)和(111)衍射面[5]. 交联 PBS 的衍射峰的位置与纯 PBS 的衍射峰的位置相同,说明交联并没有改变 PBS 的结晶结构. 出现多重熔融行为的原因可以归结为熔融–再结晶模型[6].

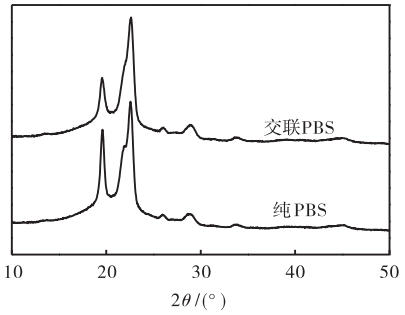


图 3　PBS 与交联 PBS 的 XRD 图谱

Fig. 3　X-ray diffraction diagrams of pure PBS and crosslinked PBS

PBS 与交联 PBS 热性能见表 1.随着 BPO 添加量的增加,交联 PBS 体系的结晶度和熔点均有所降低. 由于交联点的存在破坏了 PBS 分子链的规整性,使分子链的迁移与排列受到了阻碍,导致 PBS 的结晶受到了限制. 因此随着交联程度的增加,交联点的数量增加,对于结晶的束缚能力增强,导致 PBS 的结晶更加不完善,结晶度下降,熔点降低.

表 1　PBS 与交联 PBS 的热性能

Tab. 1　Thermal properties of PBS and crosslinked PBS

BPO 添加量/%	ΔH_m/(J·g^{-1})	X_c/%	T_m/℃	T_c/℃
未添加	70.62	64.12	114.6	73.7
0.10	58.92	53.50	114.4	86.7
0.15	52.23	47.43	114.1	87.3
0.20	48.52	44.06	113.8	87.5
0.25	48.24	43.80	113.2	87.7
0.30	45.79	41.58	112.8	87.3

2.3　BPO 添加量对 PBS 动态流变性能的影响

PBS 和交联 PBS 的复数黏度$|\eta^*|$与测试频率 ω 的关系曲线,如图 4 所示. PBS 在整个测试的扫描频率范围内复数黏度都较低,随着 ω 的增加略微有所下降. 交联反应的发生使体系的复数黏度大幅度的提高,且随着交联度的增大,复数黏度也逐渐增大.

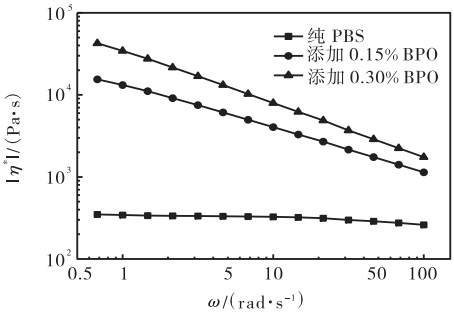


图 4　PBS 和交联 PBS 的复数黏度与测试频率的关系

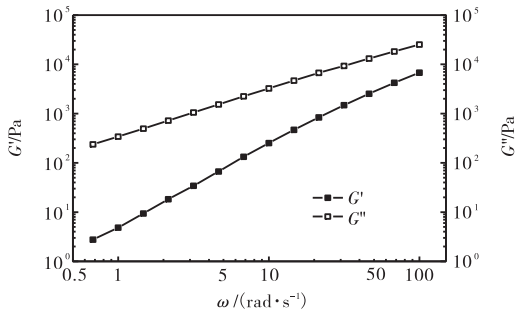
Fig. 4　Relationship between the complex viscosity and frequency of PBS and crosslinked PBS

随着 BPO 添加量的增加,体系中由于交联反应产生的三维网络也随之增多,大分子链因交联点的限制,在低剪切作用下,解缠结变得困难,表现为黏度的增大. 在较高的剪切速率下,有利于分子链的解缠结,剪切变稀的现象非常明显.

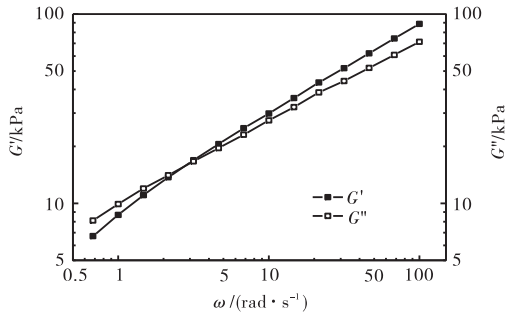
储能模量 G'是表征聚合物熔体黏弹性的重要参数. Busse[7]研究发现聚合物熔体强度和熔体弹性有一定的依存关系,在一定的条件下,聚合物的熔体弹性越大,则其熔体强度就越高. 交联反应使得体系中产生了较多的化学交联点,分子链缠结程度增大,使模量增大,从而熔体强度也增大. 损耗模量 G''表征聚合物的黏性特征. G''的物理意义就是内摩擦的反映:一方面,在内摩擦力的作用下,分子链发生解取向;另一方面,链段解取向又需要克服内摩擦作用[8]. 交联反应以后,体系的分子链部分支化,进而交联,分

子缠结程度更高，在一定的测试频率范围内，分子要发生解取向需要克服更大的内摩擦力，损耗模量增大，从而表明体系的黏性增加.

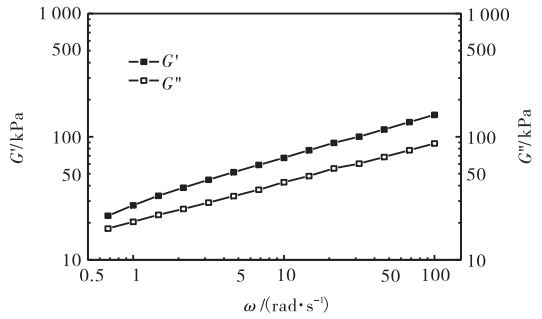
G'与 G''的相对大小可以表征聚合物体系是以弹性响应为主还是黏性响应为主. G'高于 G''，体系的弹性响应大于黏性响应，熔体表现出弹性行为；G''高于 G'，体系的黏性响应大于弹性响应，熔体表现出黏性行为. $G' = G''$时的动态交点值是划分类弹性行为和类黏性行为的临界值. PBS 和交联 PBS 的 G'、G''与测试频率的关系见图 5.



(a) 纯 PBS



(b) 添加 0.15%BPO



(c) 添加 0.30%BPO

图 5　PBS 和交联 PBS 的 G′、G″与测试频率的关系

Fig. 5　Relationship between G', G'' and the frequency of PBS and crosslinked PBS

可以看出：在测试频率范围内，纯 PBS 体系，$G'' > G'$，熔体表现出黏性行为；交联反应发生后，当 BPO 添加量为 0.15%时，交联体系的 G'和 G''出现了交点，说明发生了黏弹行为的转变，在低频率区，熔体以黏性行为为主；在高频区，熔体以弹性行为为主. 当 BPO 添加量为 0.30%时，$G' > G''$，熔体表现出弹性行为. 这说明交联反应使得 PBS 体系在黏弹行为中，弹性行为相对增强.

3　结　论

随着 BPO 添加量的增加，交联 PBS 体系的凝胶含量呈上升的趋势，交联体系的结晶温度升高，但随着交联度的增大，体系的结晶度，熔点均降低；由动态流变性能测试可知，交联 PBS 体系的复数黏度较纯 PBS 大幅提高，随着测试频率的增大，呈现出典型的“剪切变稀”的效应；交联 PBS 的储能模量和损耗模量都随着 BPO 添加量的增加显著提高.

参考文献：

[1] Zhao Jianhao, Wang Xiaoqing, Zeng Jun, et al. Biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) by *Aspergillus versicolor* [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90(1): 173–179.

[2] 张昌辉，翟文举，寇莹. 可降解塑料 PBS 的扩链研究进展[J]. 塑料，2009，38(5)：41–43.

[3] 孟小华，杨建洲，寇莹. PBS 的降解及其机理研究[J]. 化工新型材料，2010(3)：98–99.

[4] 张贞浴，秦川江，张艳红，等. 生物可降解聚丁二酸丁二醇酯的合成及扩链改性[J]. 黑龙江大学自然科学学报，2005，22(5)：642–645.

[5] Xu Yongxiang, Xu Jun, Guo Baohua, et al. Crystallization kinetics and morphology of biodegradable poly(butylene succinate-co-propylene succinate)s [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2007, 45(4): 420–428.

[6] Yoo E S, Im S S. Melting behavior of poly(butylene succinate) during heating scan by DSC [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1999, 37(13): 1357–1366.

[7] Busse W F. Mechanical structures in polymer melts. I: Measurements of melt strength and elasticity [J]. Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, 1967, 5(6): 1249–1259.

[8] 翟元明，杨伟，王宇，等. 分子结构对 LLDPE 动态流变行为的影响[J]. 高分子材料科学与工程，2010，26(1)：88–91.

责任编辑：周建军