



扩链改性对生物塑料聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)性能的影响

郑 宁, 卢秀萍, 李伟民
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和巴斯夫扩链剂-4370(ADR-4370)为扩链剂,采用熔融挤出法制备扩链改性聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)[P(3HB-co-4HB)]. 使用毛细管流变仪、哈克转矩流变仪、力学性能测试仪及扫描电子显微镜等研究扩链剂种类及添加量对 P(3HB-co-4HB)流变性能、熔体加工稳定性、力学性能及断面形态的影响. 结果表明:两种扩链剂单独或配合使用均能显著提高熔体表现黏度,改善加工性能、断面形态及力学性能. IPDI 的添加量为 1%时,体系综合性能最佳,其拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度分别比纯 P(3HB-co-4HB)增加了 22%、234%和 95%.

关键词: 聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯); 熔融扩链; 流变性能; 力学性能; 断面形态

中图分类号: TQ316.6⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2011)02-0033-04

Effects of Chain-Extended Modification on the Properties of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-4-Hydroxybutyrate)

ZHENG Ning, LU Xiu-ping, LI Wei-min

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: IPDI or ADR-4370 was selected as chain extender to prepare modified poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) via melting extrusion. Capillary rheometer, HAKKE torque rheometer and scanning electron microscope (SEM) were used to characterize the effects of various chain extender and their dosage on the rheological properties, melt processing stability, mechanical properties and fracture morphologies of P(3HB-co-4HB). The results show that both single or match use of two chain extenders can significantly increase the melt apparent viscosity and improve the processing properties, fracture morphologies and mechanical properties of P(3HB-co-4HB). The comprehensive properties of P(3HB-co-4HB) achieve the optimum with IPDI at 1%. Compared with pure P(3HB-co-4HB), the tensile strength, break elongation and notched impact strength are higher 22%, 234% and 95%.

Keywords: poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate); melt chain-extension; rheological properties; mechanical properties; fracture morphology

聚羟基丁酸酯(PHB)是一类可热塑加工成型和完全降解的聚酯塑料^[1-4],符合环境保护与可持续发展战略的要求,因此在医学、药物、工业、农业等领域具有其独特的应用.但其生产成本低、热稳定性较差、脆性大、熔体强度较低等不足^[5]限制了其应用范围.与 PHB 相比,聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)即 P(3HB-co-4HB)的热稳定性和韧性得到了很

大程度的改善,但其加工性、流变性及其力学性能并不能完全满足使用的要求.本文分别选取异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和巴斯夫扩链剂-4370(ADR-4370)为扩链剂,通过熔融挤出方法,对 P(3HB-co-4HB)进行扩链改性,旨在通过添加适当扩链剂以提高 P(3HB-co-4HB)的熔体强度,改善其加工性能及力学性能.

收稿日期: 2010-09-25; 修回日期: 2010-11-16

作者简介: 郑 宁(1982—),女,山西人,硕士研究生;通信作者: 卢秀萍,教授, xplu@tust.edu.cn.

1 材料与方法

1.1 主要原料

P(3HB-co-4HB), 工业级, 天津国韵生物科技有限公司, P(3HB-co-4HB) 中 4-羟基丁酸酯(4HB) 的摩尔分数为 5.6%, 数均相对分子质量 $M_n = 63.1 \times 10^4$; IPDI, 工业级, 德国拜耳公司; ADR-4370, 工业级, 德国巴斯夫公司。

1.2 样品制备

将 IPDI 和 ADR-4370 分别与干燥后的 P(3HB-co-4HB) 按一定比例用高速搅拌机充分混合, 经 PLE330 型 Bra-bender 塑化仪挤出造粒, 在 JDH50 型注塑机上注塑成标准测试样条待测。

1.3 性能测试

1.3.1 熔体表观黏度

熔体表观黏度使用英国 Bolin 公司生产的 Rh2100 型毛细管流变仪进行测定。毛细管内径 1 mm, 长径比为 36。选择剪切速率分别为 20、63、200、634、2 000 s^{-1} 。称取挤出料 15 g, 加入到 160 $^{\circ}C$ 的料筒中, 测剪切黏度的变化。

1.3.2 熔体加工稳定性

熔体加工稳定性使用德国 Thermo Electron 公司生产的 PolyLab RC 300P 型 HAAKE 转矩流变仪进行测定。称取混合均匀的物料约 60 g, 加入 140 $^{\circ}C$ 的料筒中, 测定物料在混合过程中转矩随时间的变化。

1.3.3 力学性能

被测样条在恒温恒湿箱停放 24 h 后进行力学性能测试。拉伸强度使用深圳新三思材料检测仪器有限公司生产的 CMT4503 型万能电子拉力机, 参照 GB/T 1040—1992 《塑料拉伸性能试验方法》进行测定, 拉伸速率 50 mm/min。冲击强度使用上海科学仪器修造厂生产的 SE-2 型简支梁冲击试验机, 参照 GB/T 1043—1993 《硬质塑料简支梁冲击试验方法》进行测定。

1.3.4 断面形态

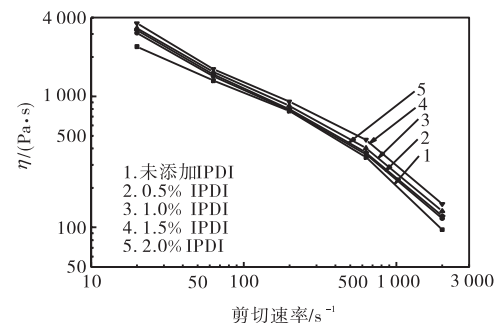
将被测样条在液氮中冷冻后脆断, 断面镀金后, 使用日本电子生产的 JSM E-6380 LV 型扫描电子显微镜观察样品的断面形态。

2 结果与讨论

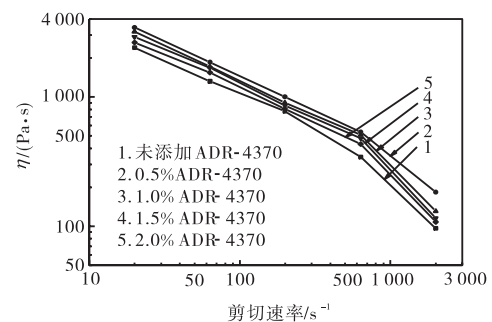
2.1 扩链剂对 P(3HB-co-4HB) 熔体表观黏度的影响

图 1 为扩链改性前后 P(3HB-co-4HB) 在不同剪

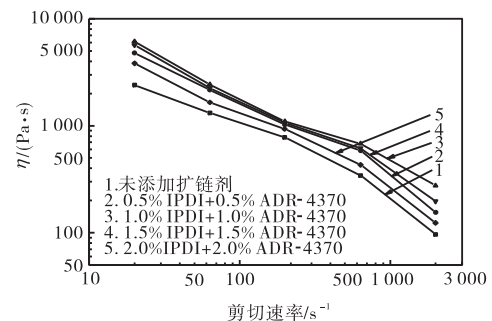
切速率下的剪切黏度变化曲线。可见各体系均呈现典型的假塑性流体特征。表明扩链改性并不改变 P(3HB-co-4HB) 的流体性质。但扩链后的 P(3HB-co-4HB) 分子质量增大, 分子及链段间的作用力增加, 故熔体表观黏度均明显高于纯 P(3HB-co-4HB)。在 IPDI 和 ADR-4370 添加量分别为 1.5% 和 0.5% (添加量分别为 P(3HB-co-4HB) 质量的 1.5% 和 0.5%, 下同) 时, 体系的增黏效果最明显, 随后熔体的表观黏度反而出现略微下降趋势。这可能是由于 IPDI 和 ADR-4370 的端基活性较高, 除了能够和共聚酯的端羟基和端羧基发生链接反应外, 过量部分还可能和其他基团发生副反应, 使分子链发生支化。体系短支链越多, 熔体表观黏度越低^[6]。



(a) IPDI 扩链



(b) ADR-4370 扩链



(c) IPDI 与 ADR-4370 共同扩链

图 1 扩链前后 P(3HB-co-4HB) 的剪切黏度随剪切速率的变化曲线

Fig.1 Shear viscosity of P(3HB-co-4HB) against shear rate before and after chain-extending

2.2 扩链剂对 P(3HB-co-4HB) 熔体加工稳定性的影响

图 2 为 P(3HB-co-4HB) 扩链前后的塑化扭矩随时间的变化。

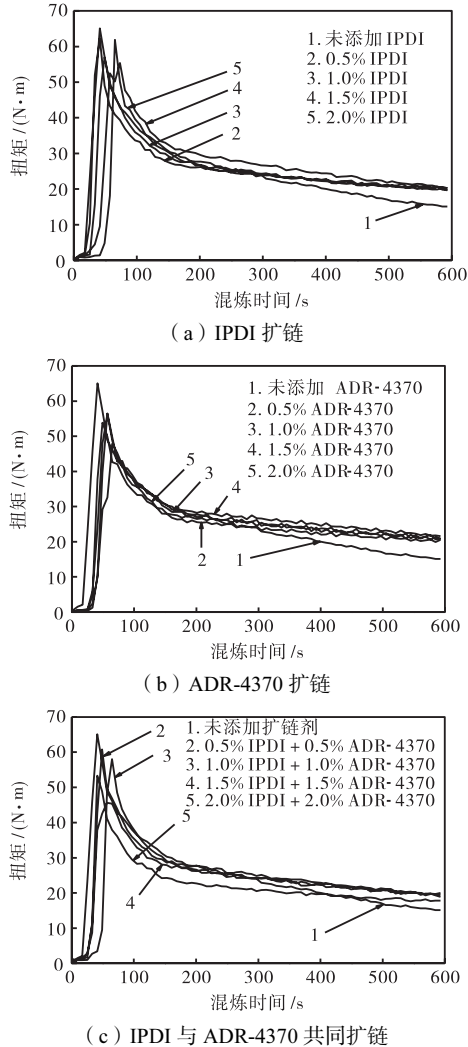


图 2 扩链前后 P(3HB-co-4HB) 的扭矩随混炼时间的变化
Fig.2 Torque of P(3HB-co-4HB) against time before and after chain-extending

由图 2 可见:各体系的塑化曲线基本相似,在约 3 min 后塑化扭矩变化趋于平缓;扩链剂体系的熔体扭矩明显大于纯 P(3HB-co-4HB) 体系的熔体扭矩;随时间延长,纯 P(3HB-co-4HB) 的熔体扭矩不断下降,而扩链剂体系的熔体扭矩基本达到平衡.表明扩链剂不仅可显著提高 P(3HB-co-4HB) 的熔体黏度,而且可在一定程度上提高其熔体加工稳定性,改善加工性能.由于 P(3HB-co-4HB) 为热敏材料,在高于熔点温度下即开始降解,随时间推移,分子质量不断减小^[7],熔体扭矩不断下降.由 P(3HB-co-4HB) 的热降解机理^[8-9]知,P(3HB-co-4HB) 分子链的酯基部分在高温下易形成六元环结构,进而断链得到含双键和羧

基末端基的 P(3HB-co-4HB) 大单体.扩链反应的位阻作用可有效阻止六元环结构的形成,提高 P(3HB-co-4HB) 的热稳定性.

2.3 扩链剂对 P(3HB-co-4HB) 力学性能的影响

扩链剂对 P(3HB-co-4HB) 力学性能的影响如图 3 所示.

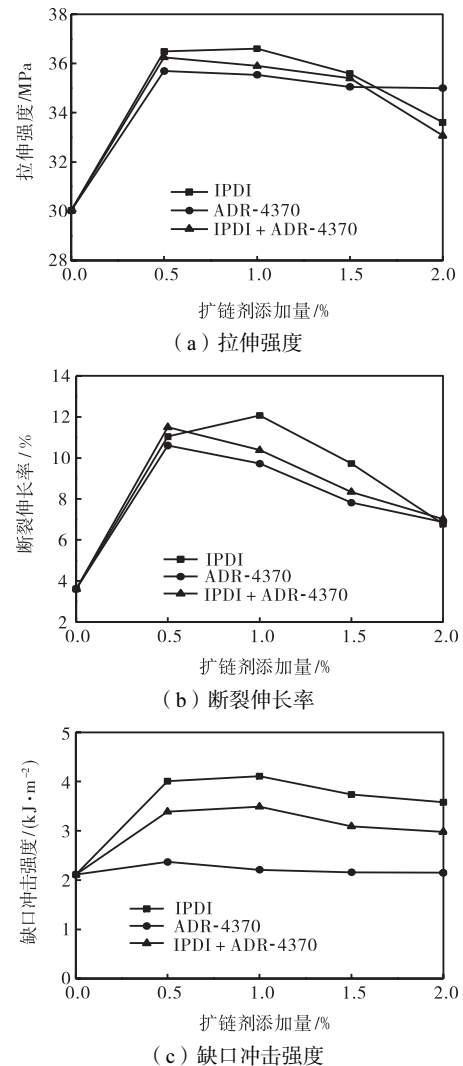


图 3 扩链剂对 P(3HB-co-4HB) 的力学性能的影响
Fig.3 Effect of chain-extender on the mechanical properties of P(3HB-co-4HB)

扩链剂 IPDI、ADR-4370、IPDI 和 ADR-4370 联用配方均可提高 P(3HB-co-4HB) 的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度,但 ADR-4370 对 P(3HB-co-4HB) 缺口冲击强度提高不明显.纯 P(3HB-co-4HB) 的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度分别为 30.03 MPa、3.61%和 2.11 kJ/m²,当 IPDI 添加量为 1.0%时,体系拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度均达到最大值,分别为 36.6 MPa、12.07%和 4.11 kJ/m²,较纯 P(3HB-co-4HB) 提高了 23%、234%和 95%.当

ADR-4370 的添加量为 0.5%时,体系拉伸强度、断裂伸长率分别为 35.7 MPa 和 10.5%,较纯 P(3HB-co-4HB)提高 19%和 191%.

各种扩链剂对体系力学性能的影响均存在最佳值. 超过最佳添加量后,各体系的力学性能均随扩链剂添加量增加而下降,其中 ADR-4370 体系的下降趋势较平缓.

分析两种扩链剂结构特性可知,IPDI 为双官能结构,适量加入可有效提高 P(3HB-co-4HB)的分子质量,而不改变其线形结构. ADR-4370 为多官能团结构,扩链的同时可能发生交联作用,过量使用对力学性能的影响较小.

IPDI的扩链机理如图4所示. 由式(a)、(b)可知,IPDI 的-NCO 基团可以与 P(3HB-co-4HB)的端羟基和端羧基反应生成极性氨基酯键和酰胺键^[10],酰胺键又可与 P(3HB-co-4HB)的羰基形成分子间氢键. 但若IPDI 添加量过多会导致过量的-NCO 与氨基酯键和酰胺键中存在的活泼氢反应,使分子链发生支化^[11],短支链增加,力学性能下降. 由 ADR-4370 的扩链机理反应式(c)、(d)可知,每个 ADR-4370 分子上的 9 个活性基团环氧基和 P(3HB-co-4HB)的端羟基或羧基发生反应,从而达到扩链的效果^[12]. 过量的活性环

氧基团与共聚酯发生了其他副反应,导致共聚酯的力学性能反而下降.

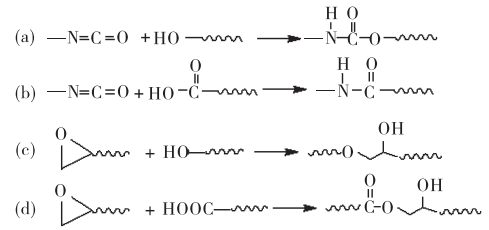


图4 IPDI的扩链机理图
Fig.4 Chain extension mechanism of IPDI

2.4 扩链剂对 P(3HB-co-4HB) 断面形态的影响

图5为 P(3HB-co-4HB)在添加不同扩链剂后的扫描电镜照片. 可以看出:纯 P(3HB-co-4HB)断面表面比较光滑,呈现典型的脆性断裂特征. 加入扩链剂后样品断面粗糙,为韧性断裂特征. 添加 1% IPDI 和 0.5% ADR-4370 的样品断面最粗糙,增韧效果最明显. IPDI 和 ADR-4370 联用配方只起到综合作用. 样品断面的 SEM 图与冲击强度曲线有很好的吻合. 可见加入扩链剂后,不仅可显著提高 P(3HB-co-4HB)的熔体黏度和加工性能,还可有效改善其力学性能和断面形态.

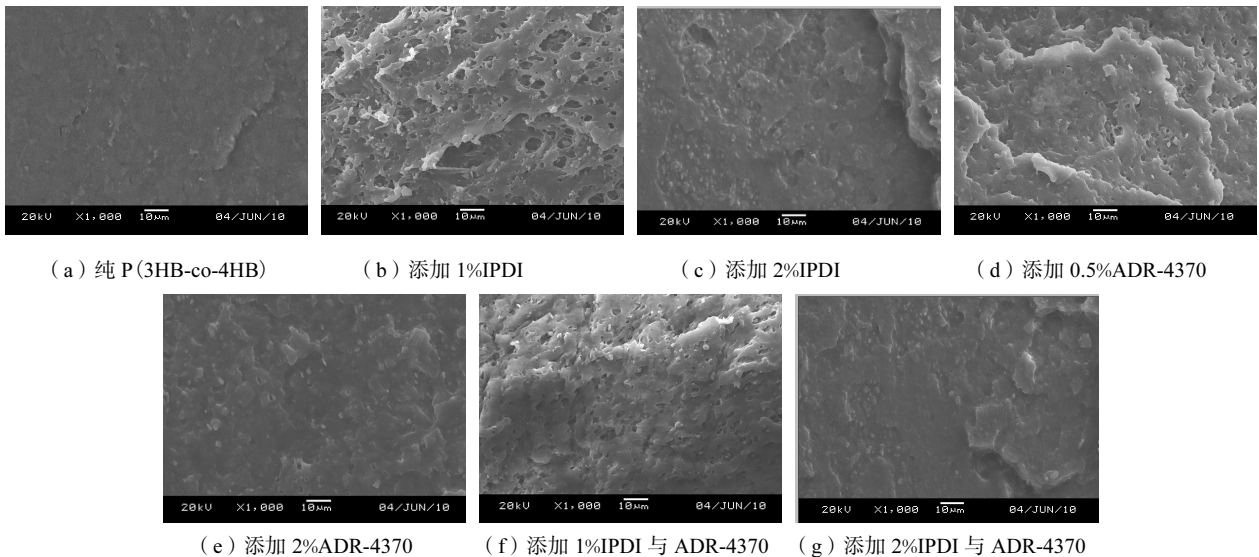


图5 扩链前后 P(3HB-co-4HB)的断面扫描照片
Fig.5 SEM of fracture morphology of P(3HB-co-4HB) before and after chain-extending

3 结论

(1) 扩链剂 IPDI 与 ADR-4370 单独或配合使用均能显著提高 P(3HB-co-4HB)熔体表观黏度、改善

加工性能和力学性能. 当 IPDI 添加量为 1%时,体系的综合性能最佳,拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度分别比纯 P(3HB-co-4HB)增加了 22%、234%和 95%.

(下转第 74 页)