

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2015.01.006

新型可降解聚碳酸亚丙酯的动态流变性能

石 璞, 钟苗苗, 陈 浪, 刘跃军

(湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 利用气相色谱 (GC) 仪、热重分析 (TG) 仪、旋转流变仪和熔融指数仪等, 研究了工业级聚碳酸亚丙酯 (PPC) 的溶剂残留、热稳定性和动态流变性能。GC 结果表明, 工业级 PPC 含有质量分数为 1.281% 的残留环氧丙烷单体; TG 及旋转流变测试结果表明, 材料的加工热稳定性性能较差。同时, 加工过程中分子链之间的摩擦内耗能极大, 产热量极大, 更易加剧其降解。因此, 加工的剪切速率不可太大, 否则降解严重。熔融指数测试结果表明: 从常规加工的要求看, 加工温度需要达到 180 °C 才有合适的流动性。基于所得研究结果, 建议生产厂商考虑适当减小 PPC 的分子量, 并使其相对分子量分布变窄, 以提高材料的流动性, 这样可极大降低 PPC 的加工难度。

关键词: 聚碳酸亚丙酯; 旋转流变性能; 热稳定性; 熔融指数

中图分类号: TB487; TB484.3

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2015)01-0030-05

Dynamic Rheological Properties of Novel Biodegradable Poly(Propylene Carbonate) Plastics

Shi Pu, Zhong Miaomiao, Chen Lang, Liu Yuejun

(Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The solvent residue, thermal stability and dynamic rheological properties of industrial grade Poly (propylene carbonate) (PPC) were characterized by Gas Chromatography (GC), Thermal Gravimetric analysis (TG), Rotational Rheometer and Melt Index Meter. The GC results showed that PPC contained 1.281wt% residual monomer propylene oxide. The TG results indicated poor processing thermal stability of PPC. The rotation rheological results further revealed poor processing thermal stability of PPC. The degradation of PPC was more intensified for great heat because of huge amounts of energy consumed in the friction processing of between the molecular chain. Therefore, the shear rate should not be too great for preventing serious degradation in characterization. The results of melt index indicated that under the requirements of the conventional processing, PPC had proper fluidity when the processing temperature reached 180 °C. PPC manufacturers should reduce the molecular weight with the narrowing of molecular weight distribution to improve material flow and thus greatly reduce the difficulty in processing.

Key words: poly(propylene carbonate); rotation rheological property; processing thermal stability; melt index

收稿日期: 2014-09-10

基金项目: 湖南省高校创新平台发展基金资助项目 (14K032), 国家自然科学基金资助项目 (11372108), 湖南省科技计划基金资助项目 (14JJ5021), 湖南省高校创新平台发展基金资助项目 (13K098)

作者简介: 石 璞 (1976-), 男, 安徽宿松人, 湖南工业大学副教授, 主要从事高分子材料与聚合物加工方面的教学与研究, E-mail: shipu1976@163.com

通信作者: 钟苗苗 (1990-), 女, 湖南泸溪人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为绿色包装材料,

E-mail: zhongmiaomiao1990@163.com

1 研究背景

1969年,日本Inoue等^[1]将CO₂与环氧化合物反应制备共聚物,首次实现用CO₂制备塑料,为CO₂的应用提供了新的思路。聚碳酸亚丙酯(poly(propylene carbonate), PPC)因具有良好的力学性能、可生物降解性能^[2-3]、高阻隔性能(尤其是隔氧性能)等优异性能而备受关注,有望部分替代传统的不可降解塑料包装材料。

虽然用CO₂制备可降解塑料具备广阔的应用前景,但根据市场调研,全世界真正有生产能力的厂商仅1~2家,而且规模极小^[4-6]。阻碍其大规模推广的一个技术难题是PPC较难加工成型。PPC较难加工成型主要体现在以下3个方面:1)工业化的PPC是超高分子量聚合物,因此,其熔体黏度大,难以流动,给成型带来了很大的困难。2)加工后,PPC因熔体黏度较大,有可能在产品中形成内应力,冷却时,应力逐渐松弛,最终可能导致产品发生形变^[7]。3)PPC加工热稳定性较差,一般5%失重温度在150~200℃^[8-9],在此温度下主要发生解拉链降解,即通过回咬分(backbiting)产生环状碳酸酯(cyclic propylene carbonate, cPC),以及无规断裂分解使分子链断裂^[7,10]。这一点不利于高黏度PPC的加工,因为在较低温度下,加工设备强剪切力产生的摩擦热也能导致PPC分解。

材料的流变行为是材料加工过程中物理与化学问题的具体体现,因此,流变对材料加工具有重要意义。材料在加工过程中涉及的混合、分散、熔融等物理问题和降解、交联固化、接枝等化学问题与材料的流变行为密切相关^[11]。目前,研究PPC流变的文献较少见。蒋霞等^[12]分别通过转矩流变仪和旋转流变仪,研究了4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'-diphenylmethane diisocyanate, MDI)对PPC分子量、支化和交联等的影响。转矩流变测试结果表明,随着MDI含量的增加,经由MDI扩链改性的PPC的平衡扭矩和平衡时间逐渐增大,熔体的剪切敏感性逐渐增加;而旋转流变测试结果表明,经由MDI扩链后的PPC,其相对分子质量分布变宽,松弛时间增长。Hao Yanping等^[13]选用熔融指数仪与旋转流变仪,分析了多苯基多亚甲基多异氰酸酯(polyaryl polymethylene isocyanate, PAPI)交联改性PPC的相形态,结果发现,PPC与PAPI发生交联。另外,文献^[14-16]也涉及PPC的流变研究,这些研究为PPC的加工提供了一定的数据参考。

本文从流变学研究的角度,使用旋转流变仪和

熔融指数仪等,对可降解PPC的流变性能进行了表征与分析,以期PPC的加工与合成提供数据参考。

2 试验

2.1 材料与仪器

1) 试验材料

PPC,河南天冠企业集团有限公司生产,平均分子量为260 000,分子量分布为4.97^[17],外观不透明,质硬,塑料粒子不规则。通过电感耦合等离子体发光光谱仪(inductively coupled plasma emission spectroscopy, ICP)测试,发现粒子内含质量分数为0.99%的锌类催化剂残留。

聚乳酸(poly(lactic acid, PLA), 8052D型,由美国Nature Works公司生产。通过差示量热扫描仪(differential scanning calorimetry, DSC)测试,得知其玻璃化转变温度为55.6~65.0℃,熔程为136.1~161.2℃。外观透明,质硬,塑料粒子规则。

2) 试验仪器

气相色谱(gas chromatography, GC)仪,7890A型,美国安捷伦科技有限公司生产;

热重分析(thermogravimetric analysis, TG)仪,Q50型,美国TA公司生产;

旋转流变仪,AR2000ex型,美国TA公司生产,平行板夹具;

Hakke熔融指数仪,Melt Flow HT型,德国Thermo Electron Corporation公司生产。

2.2 测试与表征

1) 试验材料的制备

将PPC于真空烘箱中低温(30℃)干燥36h,收集后密封备用;

将PLA于真空烘箱中低温(50℃)干燥36h,收集后密封备用。

2) PPC原材料的性能测试

采用气相色谱仪,测试PPC的残留单体;采用热重分析仪,测试PPC的热稳定性。

3) 旋转流变性能测试

使用旋转流变仪,在160℃温度条件下,对PPC、PLA分别进行稳态测试、应变扫描和频率扫描,平行板夹具直径为25mm,夹具间距离为1mm。其中,稳态测试的剪切速率设置为1~100s⁻¹;应变扫描的应变范围为0.1%~100%;频率扫描的应变量为1%,扫描范围为0.1~100rad/s。

4) 熔融指数测试

使用熔融指数仪,对PPC进行熔融指数测试。试

验温度设置为 160, 165, 170, 175, 180 °C, 负荷设置为 2.16 kg。

3 结果与讨论

3.1 原材料残留单体分析

图 1 为 PPC 的 GC 图。从图 1 中可以发现, PPC 除了含有空气峰以外, 还含有质量分数为 1.281% 的残留环氧丙烷单体 (propylene oxide, PO)。因此, 材料在初加工时, 会产生刺激性气味。

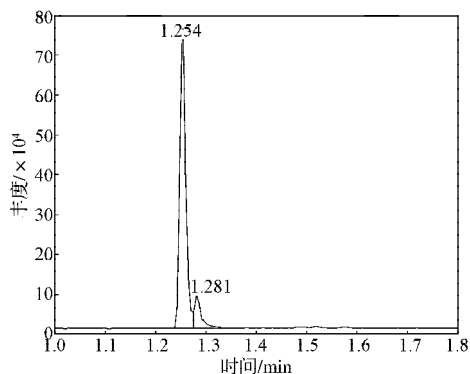


图 1 PPC 的 GC 图

Fig. 1 GC of the PPC

3.2 原材料热稳定性能分析

图 2 为 PPC 的 TG 图。由图 2 可知, PPC 的失重分为 3 个阶段: 第一阶段为 100~200 °C, 该温度区间与 PPC 的加工温度接近, 在此阶段, PPC 失去残留的环氧丙烷单体, 并分解, 少量不稳定的分子链也会分解, 失重率为 1.841%; 第二阶段为 200~400 °C, 为 PPC 分子链的分解, 失重率为 94.71%; 第三阶段为 400~475 °C, 在此阶段中, 主要发生催化剂 Zn 有机部分的失重, 失重率为 1.102%。之后体系保持平稳, 剩下质量分数为 2.347% 的金属 Zn。

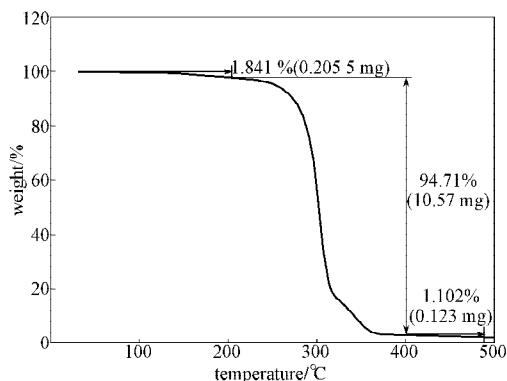


图 2 PPC 的 TG 图

Fig. 2 TG of the PPC

3.3 PPC 的旋转流变性能

旋转流变仪是一种重要的现代流变仪, 其依靠旋转运动来产生剪切流动, 可用来快速确定材料的

黏性、弹性等方面的流变性能^{[8,15][11]84-85}。根据应变或应力施加的方式, 其测试模式一般可分为稳态测试、瞬态测试和动态测试。实际用于黏度等流变性能测量的几何结构工具有同轴圆筒、锥板和平行板等^{[8,15][11]90}。

3.3.1 稳态测试

稳态速率扫描施加不同的稳态剪切形变, 每个形变的幅度取决于设定的剪切速率^{[11]90}。该扫描模式需设定剪切速率、温度等, 获得黏度和法向应力差等指标。

图 3 所示为 PPC 在 160 °C 条件下的剪切速率-黏度曲线图。

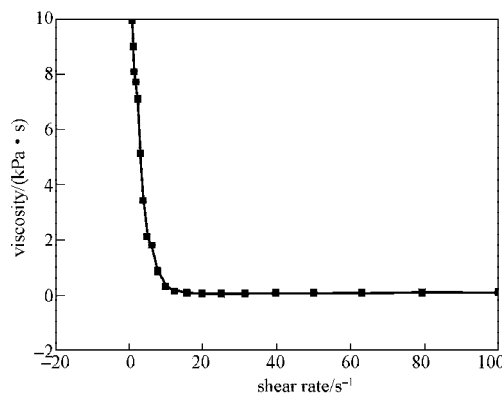


图 3 PPC 在 160 °C 下的剪切速率-黏度曲线

Fig. 3 Shear rate-viscosity curve of PPC at 160 °C

由图 3 可以看出, 随着剪切速率的增加, PPC 的黏度先呈快速下降的趋势, 当剪切速率超过 10 s^{-1} 后, 黏度趋于稳定。从试验中可进一步证实其属于典型的对剪切敏感的假塑性流体, 即所谓的“剪切变稀”。这是因为 PPC 具有超高分子量, 其大分子链中存在大量卷曲的无规线团相互缠结, 低剪切速率下分子链之间的滑移很困难。但在较高剪切作用下, 缠结点快速地被破坏, 大分子链解缠, 原有的分子链构象发生变化, 分子链沿剪切方向取向, 使聚合物熔体黏度下降, 分子链之间的阻力减小, 因此, 黏度随着剪切速率的增加而快速下降。

3.3.2 应变扫描

应变扫描是给样品以恒定的频率施加一个范围的正弦应变或应力, 测量材料的贮能模量、损耗模量和复数黏度与应变或应力的关系。一般来说, 黏弹性材料的流变性质在应变或应力小于某个临界值时与应变无关, 表现为线性黏弹性行为; 当应变(应力)超过临界应变时, 材料表现为非线性行为, 并且模量开始下降^{[11]91}。

图 4 为 PPC 在 160 °C 条件下的应变-储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 和复数黏度 (η^*) 曲线图。由图 4 可

以看出, PPC 的储能模量、损耗模量和复数黏度均分为 2 个区域, 表现为线性和非线性 2 种行为。当应变小于 9.0% 时, 表现为线性行为; 当应变大于 9.0% 时, G' , G'' 和 η^* 均开始下降, 表现为非线性行为。旋转流变的动态扫描测试需在线性行为区域进行。因此, 为了保证测试在线性区域进行, 选择在应变振幅为 1.0% 的条件下进行动态流变试验。

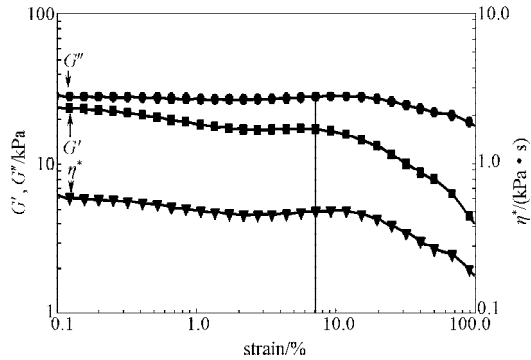


图 4 PPC 在 160 °C 下的应变 - 储能模量、损耗模量和复数黏度曲线

Fig. 4 Strain- G' , G'' and η^* curve of PPC at 160 °C

为了方便说明 PPC 在本测试中的变化, 选用 PLA 作为参比物, 该 PLA 的熔程为 136.1~161.2 °C。其中, G' 反映材料形变时由于弹性形变储存的能量, G'' 反映材料形变时以热的形式损耗的能量。图 5 为 PPC 和 PLA 在 160 °C 条件下的应变 - 储能模量曲线。

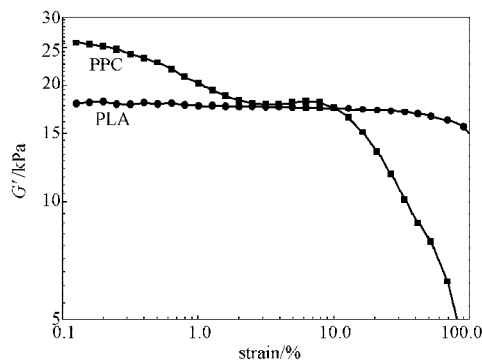


图 5 PPC 和 PLA 在 160 °C 下的应变 - 储能模量曲线

Fig. 5 Strain - G' curve of PPC and PLA at 160 °C

由图 5 可以看出, 随着应变的增大, 熔融 PLA 的弹性模量降低很少, 但 PPC 自施加应变起便开始下降, 这是由残留的质量分数为 1.281% 的 PO 单体引起的, 它降低了 PPC 熔体的弹性模量。同时, PO 在热和剪切下挥发, 因此, 在 3%~9% 范围出现一个平台。然后, PPC 的 G' 又快速下降。这是由于 PPC 分子链在此过程中出现了降解引起的, 这一点与 PPC 的热失重性能相吻合。这是因为在 160 °C 的加工温度下, PPC 中残留的催化剂引发其解拉链降解, 以及无规断裂分解使分子链断裂, 致使分子量降低, 弹性模量减小。其中, 最初的缓慢下降主要是因为小分子

的挥发与小部分长链的解缠, 而快速下降可能发生了分子链的解拉链降解以及无规断裂分解。而 PLA 的弹性模量基本保持一致, 可见其应变在 0.1%~100% 范围内结构未发生变化, 分子量基本不变, 没有出现降解现象, 具有较好的加工稳定性能。

3.3.3 频率扫描

频率扫描是在一定的温度条件下, 保持一定的应变幅度, 施加不同频率的正弦形变, 在每个频率下进行 1 次测试^{[11]92}。

图 6 为 PPC 在 160 °C 条件下的角频率 (ω) - 储能模量、损耗模量和复数黏度曲线图。

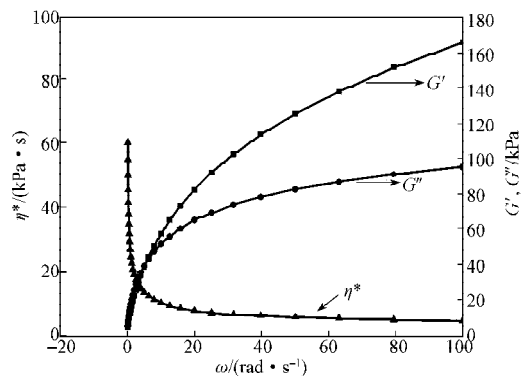


图 6 PPC 在 160 °C 条件的下角频率 - 储能模量、损耗模量和复数黏度曲线

Fig. 6 ω - η^* , G' and G'' curve of PPC at 160 °C

由图 6 可以看出, 随着 ω 的增加, PPC 的复数黏度呈下降的变化趋势, 说明 PPC 具有假塑性流体特征, 该特性与图 3 分析结果相吻合, 这表明流变测试具有很高的 consistency。

PPC 的 G' 和 G'' 都随着 ω 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。具体而言, G' 随着 ω 的增大而增大, 这是因为随着角频率的升高, 聚合物松弛时间相对缩短, 表现出更多的弹性, 因此其弹性模量升高。而 G'' 随着 ω 的增大而增大, 且在 ω 达到 100 rad/s 时, G'' 接近 100 kPa。

G'' 是高分子链在剪切作用下相互摩擦、滞后等产生的热量。当施加一定角频率时, 分子链间滑移时产生大量的热量, 且角频率越大, 分子链间作用越剧烈。该数据可以反映出 PPC 分子链间相对滑移耗能较大。这是由于 PPC 分子量高及熔体黏度极高造成的。因此, 提高剪切速率虽然可降低 PPC 的熔体黏度, 但同时也加剧了其在加工时的降解, 不利于 PPC 的加工利用。

3.4 PPC 的熔融指数

熔融指数仪是在规定的温度和规定的负荷作用

下,来测量高分子熔体从标准口模流出的质量。其反映了高分子熔体的流动能力,可快速获得材料的加工性能^[18]。

因为没有相关的检测标准,本研究参考高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE)熔融指数的测试标准。PPC的熔融指数测试结果见表1。由表1分析可知,直到180℃才有物料流出,熔体指数为2.60 g/10 min。该测试结果表明:从常规加工的要求看,加工温度需要达到180℃,才具有合适的流动性。但180℃太高,在该温度下,PPC挤出物颜色泛黄,有较大的刺激气味,已经有明显的降解。

表1 PPC熔融指数测试结果
Table 1 The melt index of PPC

温度/℃	160	165	170	175	180
熔融指数/(g·10 min ⁻¹)	无	无	无	无	2.60

4 结论及建议

1) GC与TG测试结果表明:PPC塑料含有质量分数为1.281%的残留环氧丙烷单体,且其热稳定性能较差。

2) 旋转流变性能测试结果表明:PPC为假塑性牛顿流体,加工热稳定性能较差。同时,加工过程中分子链之间的摩擦内耗能极大,产热量极大,更易加剧其降解。因此,加工的剪切速率不可太大,否则降解严重。

3) 熔融指数测试结果表明:从常规加工的要求看,加工温度需要达到180℃才有合适的流动性。

通过对工业级PPC的流变性能研究可知,目前,工业级PPC的加工性能还较差。建议生产厂商考虑适当减小PPC的分子量,并使其相对分子量分布变窄,以提高材料的流动性,这样可极大降低其加工难度。减小催化剂和溶剂残留也有利于加工出优质的产品。从成型设备的角度看,由于目前PPC的流变性能与传统高分子材料不同,成型设备也应该做相应的改变。

参考文献:

- [1] Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide[J]. Journal Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1969, 7(4): 287-292.
- [2] Gahee Kim, Moonhor Ree, Heesoo Kim, et al. Biological Affinity and Biodegradability of Poly(Propylene Carbonate) Prepared from Copolymerization of Carbon Dioxide with Propylene Oxide[J]. Macromolecular Research, 2008, 16(5): 473-480.
- [3] Lu Xiaolian, Du Fengguang, Ge Xiangcai, et al. Biodegradability and Thermal Stability of Poly(Propylene Carbonate)/Starch Composites[J]. Journal Biomedical Material Research Part A, 2006, 77: 653-658.
- [4] 刘洋. 1万吨/年聚碳酸亚丙酯项目设计[D]. 上海: 上海师范大学, 2013.
Liu Yang. 10 000 Tons/Year Poly(Propylene Carbonate) Project Design[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2013.
- [5] 张龙, 史吉平, 杜风光, 等. 我国二氧化碳可降解塑料的研究与应用进展[J]. 上海化工, 2006, 31(11): 29-32.
Zhang Long, Shi Jiping, Du Fengguang, et al. Progress on Research and Application of Degradable Plastics from Carbon Dioxide in China[J]. Shanghai Chemical Industry, 2006, 31(11): 29-32.
- [6] 王小东, 秦秀坤, 朱勋绩, 等. 聚亚内基碳酸酯(PPC)生产技术及用途[J]. 化学工程师, 2008, 22(10): 33-34.
Wang Xiaodong, Qin Xiukun, Zhu Xunji, et al. Technique of Production and Use of PPC[J]. Chemical Engineer, 2008, 22(10): 33-34.
- [7] Luinstra G A, Borchardt E. Material Properties of Poly(Propylene Carbonates)[J]. Advances in Polymer Science, 2012, 245: 29-48.
- [8] Yao Meijun, Mai Fang, Deng Hua, et al. Improved Thermal Stability and Mechanical Properties of Poly(Propylene Carbonate) by Reactive Blending with Maleic Anhydride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120: 3565-3573.
- [9] Liu Yanfei, Huang Kelong, Peng Dongming, et al. Synthesis, Characterization and Hydrolysis of an Aliphatic Polycarbonate by Terpolymerization of Carbon Dioxide, Propylene Oxide and Maleic Anhydride[J]. Polymer, 2006, 47: 8453-8461.
- [10] 刘保华, 张敏, 余爱芳, 等. 聚碳酸亚丙酯多元醇的降解机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3): 76-79.
Liu Baohua, Zhang Min, Yu Aifang, et al. Degradation Mechanism of Poly(Propylene Carbonate) Polyols[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2004, 20(3): 76-79.
- [11] 史铁均, 吴德峰. 高分子流变学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
Shi Tiejun, Wu Defeng. Base of Polymer Rheology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [12] 蒋霞, 汪海, 肖荔人, 等. 二异氰酸酯对聚碳酸亚丙酯熔体流变性能的影响[J]. 中国塑料, 2011, 25(2): 72-78.
Jiang Xia, Wang Hai, Xiao Liren, et al. Effect of MDI on Melt Rheological Behavior of Poly (下转第60页)