

包装用三元共聚树脂的合成及其吸水与热降解特性

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.01.003

谭德新 袁敏慧
廖湘庆 郭慧琼
梁月荣 李宇宁

岭南师范学院
化学化工学院
广东 湛江 524048

摘要:以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS)、丙烯酸 (AA)、瓜尔胶 (GG) 为原料, N, N-亚甲基双丙烯酰胺 (NMBA) 为交联剂, 通过超声辐射合成 AMPS/AA/GG 三元共聚树脂, 借助热重曲线 (TG) 对树脂的热降解特性进行分析。实验结果表明: 在优化条件下, 树脂的吸水率最大, 而且树脂具有良好的耐热性能和保水性能; 热分解动力学分析结果显示树脂热降解活化能为 164.29 kJ/mol, $\lg A$ 为 13.84, 反应级数 $n=1/6$, 树脂的热降解遵循 44 号随机成核和随后生长机理。

关键词:树脂; 吸水率; 热降解; 活化能

中图分类号: TQ324.9 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2021)01-0015-07

引文格式: 谭德新, 袁敏慧, 廖湘庆, 等. 包装用三元共聚树脂的合成及其吸水与热降解特性 [J]. 包装学报, 2021, 13(1): 15-21.

0 引言

高吸水性树脂为轻度交联结构的高分子, 其分子链上具有很多亲水基团, 例如羧基、羟基、酰胺基等, 因此吸水能力强, 是一种能吸收比自身质量大几百倍甚至是几千倍的功能高分子材料, 加压下亦能保持优异的吸水性能^[1]。目前高吸水性树脂主要应用在工业、农林业、医疗卫生、包装等领域^[2-4]。据巴斯夫介绍, 在食品包装上使用高吸水性树脂, 是利用其吸水性能好的特点, 吸收由食品泄漏的液体, 例如微量血水、水汁或者是它们的混合液, 从而使食品保持鲜嫩、延长保鲜期。高吸水性树脂产品的生产较易达到市场所接受的质量标准, 它是一种较经济的包装代用品, 市场增长的潜力很大^[5]。改性吸水树脂因其能较好地隔

离微生物作用所产生的气体, 从而可用于食品包装。如 Stockhausen 公司把高吸水性树脂用于肉类包装的想法始于 20 世纪 90 年代初, 欧洲和澳大利亚已正式批准将高吸水树脂用于肉类食品包装的吸收垫^[6]。目前高吸水性树脂已广泛应用于食品包装中, 例如在猪肉和禽肉的包装中, 可加入改性吸水树脂以隔离微生物作用所产生的气体, 同时使水分难以进入包装内。另外改性吸水树脂也可用于易碎品、危险品的包装^[7]。

目前, 中国对聚合物塑料包装的需求量达 500 万 t/a, 其中 30% 不能回收或被降解, 而可降解的高分子吸水树脂正好可弥补这一缺陷, 因此高分子吸水树脂在包装领域得到了进一步的应用^[8]。目前在国际上, 食品包装材料正向可降解、可循环利用的方向发展, 因此绿色环保型食品包装材料也成为了国内的研

收稿日期: 2020-12-05

基金项目: 广东省科技创新战略专项资金资助项目 (2018A01005)

作者简介: 谭德新 (1977-), 男, 吉林永吉人, 岭南师范学院副教授, 博士, 主要研究方向为功能高分子与复合材料,

E-mail: tdxin@163.com

究热点。

本研究采用2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(2-acrylamidio-2-methylpropanesulfonic acid, AMPS)、丙烯酸(acrylic acid, AA)、瓜尔胶(guar gum, GG)为原料,以N,N-亚甲基双丙烯酰胺(N,N-methyl bisacrylamide, NMBA)为交联剂,通过超声辐射聚合法来制备AMPS/AA/GG三元共聚树脂,并对其结构进行表征分析,同时通过热分析方法对树脂的热降解特性进行研究。

1 实验

1.1 实验主要原料和仪器

1) 主要原材料

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸,工业级,山东寿光联盟精细化工有限公司;瓜尔胶,河南聚荣化工产品有限公司;丙烯酸、N,N-亚甲基双丙烯酰胺,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

2) 主要仪器设备

电热恒温鼓风干燥箱, DHG-9140A, 上海精宏实验设备有限公司;电子天平, BSA124S, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;综合热分析仪, STA 6000, PerkinElmer 仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪, Nicolet6700, 美国 Thermo Fisher Scientific; 断水自控电热蒸馏水器, DZ-5L, 上海科恒实业发展有限公司;超声波清洗器, KQ5200DE, 昆山市超声仪器有限公司。

1.2 实验方法

将一定量的GG溶解于水中形成透明溶液,再依次加入AMPS和AA,搅拌均匀后加入NMBA,在40℃下超声辐射20 min得到凝胶状透明固体,用乙醇作溶剂索氏提取2 h,于65℃烘箱中烘干5 h,得到GG、AMPS、AA、NMBA不同含量时的纯化树脂样品。参照文献[9]对树脂样品进行有关的性能测试。树脂的合成流程如图1所示。

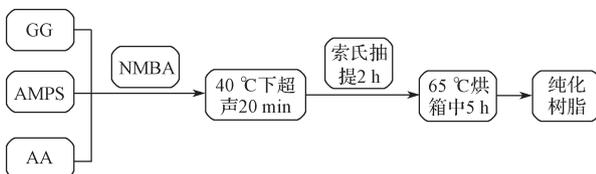


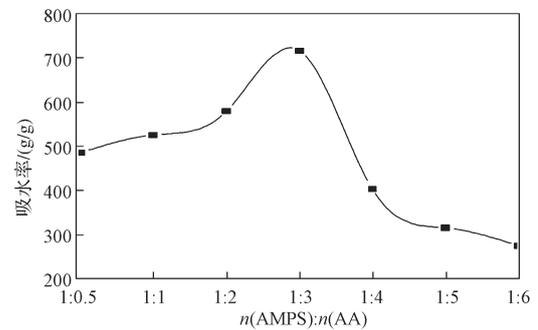
图1 树脂的合成流程

Fig. 1 The synthesis scheme of resin

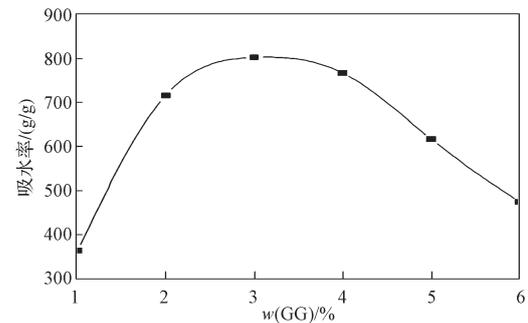
2 结果与讨论

2.1 原料含量对树脂吸水率的影响

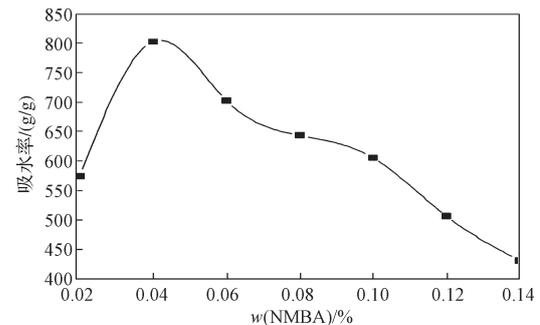
采用控制变量法实验研究AMPS与AA的配比以及GG、NMBA用量的改变对所制备树脂吸水率的影响,结果如图2所示。其中,图2a中 $w(\text{NMBA})=0.04\%$, $w(\text{GG})=2\%$ 固定不变;图2b中 $n(\text{AMPS}):n(\text{AA})=1:3$, $w(\text{NMBA})=0.04\%$ 固定不变;图2c中 $n(\text{AMPS}):n(\text{AA})=1:3$, $w(\text{GG})=3\%$ 固定不变。



a) AMPS与AA物质的量比变化



b) GG的质量分数变化



c) NMBA的质量分数变化

图2 原料含量变化对树脂吸水率的影响

Fig. 2 Influence of content on water absorption

由图2a可知,当AMPS与AA的物质的量比为1:3时,树脂的吸水率最大,为716 g/g。由图2b可知,当GG的质量分数为3%时,树脂的吸水率最大,

为 802 g/g。由图 2c 可知, 当 NMBA 的质量分数为 0.04% 时, 树脂的吸水率最大, 为 803 g/g。

由上述单因素分析可以得出, 树脂最大吸水率的优化条件为: $n(\text{AMPS}) : n(\text{AA}) = 1 : 3$, $w(\text{GG}) = 3\%$, $w(\text{NMBA}) = 0.04\%$ 。

2.2 树脂的吸水与保水性能

选取按配比 $n(\text{AMPS}) : n(\text{AA}) = 1 : 2$, $w(\text{GG}) = 3\%$, $w(\text{NMBA}) = 0.02\%$, 所制备树脂进行吸水率、恒温保水率、离心保水率测试, 结果如图 3 所示。

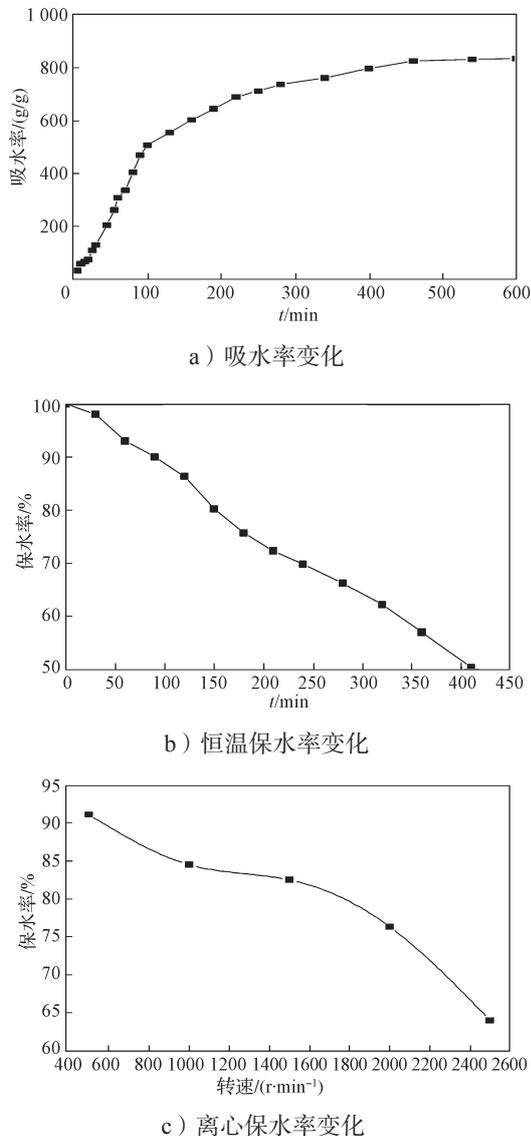


图 3 树脂性能测试曲线

Fig. 3 Property curves of the resin

吸水率变化曲线斜率表示单位时间内吸水率的变化, 即树脂的吸水速率。由图 3a 可知, 在 100 min 以内树脂的吸水率基本呈线性增加, 然后吸水率缓慢

增加, 曲线斜率变平缓, 最后趋于稳定; 在 600 min 后, 树脂吸水基本达到饱和。

由图 3b 可知, 在 85 °C 恒温烘箱内, 经过 410 min 后, 树脂的保水率为 50%, 表明树脂的保水性能较好。

图 3c 是在不同转速下离心 30 min, 树脂的保水率变化曲线。由图可知, 在 2 500 r/min 的高转速下离心 30 min, 树脂的保水率仍可达 64%, 表明该吸水树脂具有良好的离心保水性能。

2.3 树脂的结构与形貌

选取按配比 $n(\text{AMPS}) : n(\text{AA}) = 1 : 3$, $w(\text{GG}) = 3\%$, $w(\text{NMBA}) = 0.04\%$, 所制备树脂进行红外光谱分析, 结果如图 4 所示。由图可知, 在 3442 cm^{-1} 处是 $-\text{OH}$ 及 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰; 在 2933 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_2-$ 振动吸收峰; 在 1729 cm^{-1} 处是羧酸基上 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰; 在 1640 cm^{-1} 处的吸收峰是连接酰胺上的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰; 在 1553 cm^{-1} 处是酰胺的面内弯曲振动吸收峰; 在 $1450, 1378 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是甲基面内弯曲振动峰; 在 1153 cm^{-1} 处是瓜尔胶上 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰; 在 1034 cm^{-1} 处的吸收峰是磺酸基中 $\text{S}=\text{O}$ 不对称和对称伸缩振动峰; 在 626 cm^{-1} 处是磺酸基上的 $\text{S}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰。上述红外分析的结果表明目标产物是 AMPS/AA/GG 三元共聚树脂。

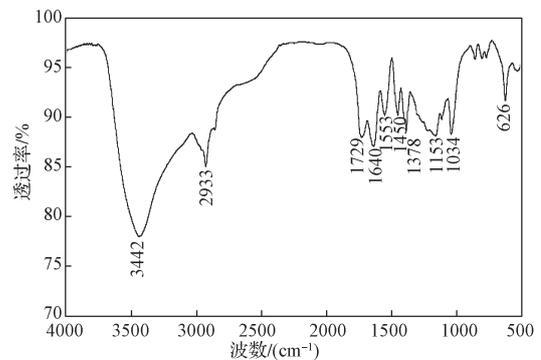


图 4 树脂的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectrum of the resin

选取按配比 $n(\text{AMPS}) : n(\text{AA}) = 1 : 3$, $w(\text{GG}) = 3\%$, $w(\text{NMBA}) = 0.04\%$, 所制备树脂进行扫描电镜分析, 结果如图 5 所示。由图可知, 树脂呈现蜂窝状结构。由于结构中这些蜂窝状孔洞的存在, 增加了树脂与水接触的表面积, 使树脂能够与水分子接触更加充分, 从而具有很好的吸水和保水能力。

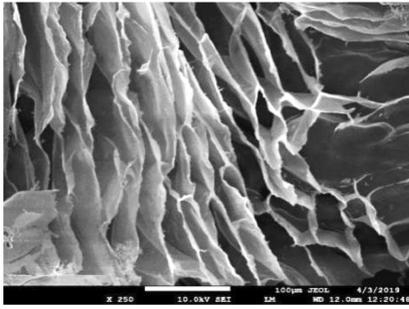


图5 树脂的SEM图

Fig. 5 SEM of the resin

2.4 树脂的热降解特性

选取按配比 $n(\text{AMPS}) : n(\text{AA}) = 1 : 3$, $w(\text{GG}) = 3\%$, $w(\text{NMBA}) = 0.04\%$, 所制备树脂进行热失重分析, 得到热重-微分热重曲线如图6所示。由图中的曲线可以看出, 树脂初始分解温度在 105°C 左右, 表明树脂内部存在结合水和结构水; 随着温度的逐渐升高, 最大分解峰温度在 240°C 左右, 表明树脂三维网络结构的分解速率达到最大值。

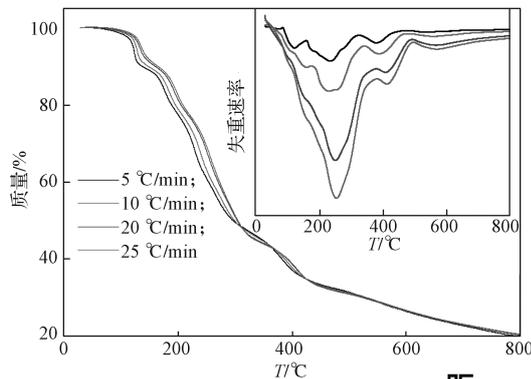


图6 树脂的热重-微分热重曲线

Fig. 6 The thermal gravimetry and differential thermal gravimetry curves of the resin



彩图

对于反映树脂热降解特性的动力学参数, 通常采用动力学分析方法来求解, 其中 Kissinger 法^[10]、Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 法^[11]和 Starink 法^[12]是常用的动力学分析方法。这3种方法是以温度为横坐标, 升温速率为纵坐标, 不需引入机理函数, 所求得的热降解动力学参数比较准确^[13]。3种方法的动力学方程如下:

Kissinger 法

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{RA}{E} - \frac{E}{RT_p}; \quad (1)$$

FWO 法

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{Rg(a)} - 0.4567 \frac{E}{RT} - 2.315; \quad (2)$$

Starink 法

$$\ln \frac{\beta}{T_p^{1.8}} = C_s - 1.0037 \frac{E}{RT}. \quad (3)$$

式(1)~(3)中: β 为升温速率, $^\circ\text{C}/\text{min}$; T_p 为微分热重曲线的峰值温度, K; T 为反应温度, K; A 为指前因子, s^{-1} (以 Kissinger 计算所得指前因子记为 A_k); E 为反应活化能, kJ/mol (以 FWO 法计算所得活化能记为 E_0); $g(a)$ 为积分函数; C_s 为常数; R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ 。

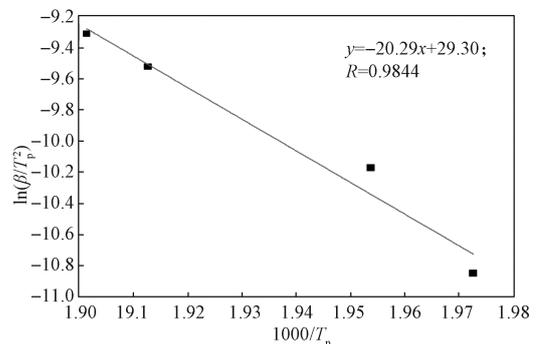
采用 Kissinger 法, 作出 $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ 与 $1000/T_p$ 的关系图,

再通过线性拟合得到拟合直线为 $y = -20.29x + 29.30$, 其线性相关系数 R 为 0.9844, 如图 7a 所示。再通过计算求得反应活化能 $E = 168.67 \text{ kJ}/\text{mol}$, $\lg A_k = 14.03$ 。

采用 FWO 法, 作出 $\lg \beta$ 与 $1000/T$ 的关系图, 再通过线性拟合得到拟合直线, 如图 7b 所示。再通过计算求得树脂的热降解特性参数 (E_0), 如表 1 所示。由表中相关数据可知: 树脂在低转化率 (a) 区间 $4\% \sim 60\%$ 时, 相关系数 $R \geq 0.98$, 线性相关性较好, 活化能平均值 $E_0 = 160.84 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。树脂在高转化率区间 $62\% \sim 96\%$ 时, 活化能相差较大, 线性相关性不好。因此本研究取树脂转化率为 $4\% \sim 60\%$ 的区间进行热降解分析。

采用 Starink 法, 在树脂转化率为 $4\% \sim 60\%$ 的区

间内, 作 $\ln \frac{\beta}{T_p^{1.8}}$ 与 $1000/T$ 的关系图, 再通过线性拟合得到拟合直线, 其线性相关系数均大于 0.99, 如图 7c 所示。求得活化能平均值 $E = 162.91 \text{ kJ}/\text{mol}$, 这与 Kissinger 法和 FWO 法求出的结果非常接近, 因此结果具有一定的可信度。



a) Kissinger 法

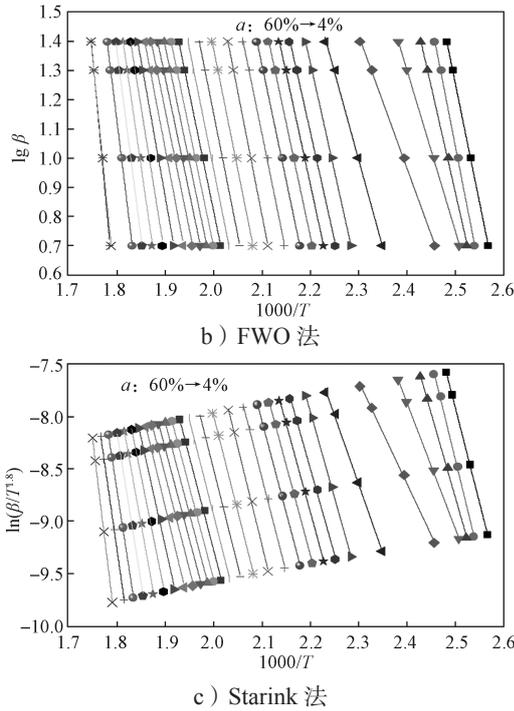


图 7 3 种热分析方法的线性拟合曲线

Fig. 7 The linear fitting curves of three thermal analysis methods

表 1 FWO 法计算的热降解特性参数

Table 1 Thermal degradation characteristics parameters calculated by FWO method

$a/\%$	$E_a/(\text{kJ/mol})$	R	$a/\%$	$E_a/(\text{kJ/mol})$	R	$a/\%$	$E_a/(\text{kJ/mol})$	R
4	145.87	0.999 8	36	144.29	0.998 7	68	-265.05	0.999 4
6	151.75	0.999 1	38	142.46	0.999 3	70	-489.69	0.998 8
8	130.07	0.999 4	40	141.75	0.999 1	72	4551.10	0.775 6
10	98.72	0.999 9	42	141.25	0.998 8	74	713.36	0.975 8
12	81.52	0.999 6	44	145.77	0.998 6	76	577.88	0.977 3
14	107.77	0.998 9	46	155.33	0.997 7	78	611.89	0.927 0
16	133.14	0.999 7	48	167.40	0.997 5	80	417.85	0.373 4
18	132.80	0.998 7	50	184.71	0.997 3	82	-449.52	0.834 8
20	136.94	0.999 3	52	205.22	0.998 4	84	-241.55	0.926 9
22	139.22	0.999 3	54	229.75	0.998 7	86	-329.13	0.962 8
24	141.57	0.999 5	56	240.48	0.999 3	88	-699.80	0.943 5
26	145.65	0.998 9	58	322.91	0.996 8	90	-996.99	0.911 3
28	151.42	0.999 5	60	301.87	0.999 8	92	-962.56	0.835 7
30	147.78	0.999 2	62	491.74	0.998 8	94	-846.05	0.818 0
32	149.14	0.999 5	64	-145.62	0.970 8	96	-992.80	0.865 3
34	147.72	0.999 4	66	-346.71	0.961 5			

以 $\beta=10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 为例求出相关参数, 如表 2 所示。从表中可以看出, 只有 44 号机理中反应级数 $n=1/6$ 时满足树脂的各项参数要求, 而且所求得的活化能 (160.46 kJ/mol 和 172.28 kJ/mol) 与 Kissinger 法、FWO 法和 Starink 法中非常接近。因此, 推测树脂降解符合 44 ($n=1/6$) 号动力学机理函数, 反应机理

采用带有微分函数的 Achar 方程^[14]和带有积分函数的 Coats-Redfern (C-R) 方程^[15], 借助常用的 47 种热降解机理函数, 进一步探究树脂的热降解机理。将树脂转化率在区间 4%~60% 时的 T 、 $\frac{da}{dT}$ 、 β 代入 Achar 方程和 C-R 方程中, 作图并经过线性拟合, 得到拟合直线的斜率和截距, 从而可求出各个机理函数对应的活化能 E 、 $\lg A$ 以及线性相关系数 R 。然后找出满足条件 $0 < E < 400\text{ kJ/mol}$, 线性相关系数 $R \geq 0.98$, $|(E_0 - E)/E_0| \leq 0.1$, $|(\lg A - \lg A_k)/\lg A_k| \leq 0.2$ 的 E 值, 以此推测树脂热降解的机理函数^[16]。2 种方法的动力学方程如下:

Achar 微分法

$$\ln \frac{da}{f(a)dT} = \ln \frac{A}{2} - \frac{E}{RT}; \quad (4)$$

C-R 积分法

$$\ln \frac{g(a)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT}。 \quad (5)$$

是随机成核和随后生长, 其 J-M-A (Johnson-Mehl-Avrami) 方程如下:

$$\text{机理微分函数 } f(a) = \frac{1}{6}(1-a)[- \ln(1-a)]^{-5};$$

$$\text{机理积分函数 } g(a) = [- \ln(1-a)]^6。$$

表2 Achar法和C-R法求出的热降解动力学参数

Table 2 Thermal degradation kinetic parameters obtained by Achar and C-R methods

方法	机理函数序号	反应级数 n	$E/(kJ/mol)$	$\lg A$	R	$ (E_o - E)/E_o $	$ (lg A - lg A_k)/lg A_k $
Achar	19		70.42	5.89	0.986 1	0.565 0	0.708 4
	20		100.43	8.78	0.991 1	0.379 6	0.501 3
		1/5	130.45	11.65	0.992 5	0.194 1	0.296 5
	44	1/6	160.46	14.50	0.993 0	0.008 7	0.093 1
		1/7	190.47	17.34	0.993 1	0.176 7	0.109 3
C-R	19		82.25	4.09	0.989 2	0.491 9	0.580 4
	20		112.26	7.00	0.989 8	0.306 5	0.374 1
		1/5	142.27	9.87	0.990 1	0.121 1	0.169 7
	44	1/6	172.28	12.72	0.990 3	0.064 3	0.033 4
		1/7	202.30	15.56	0.990 4	0.249 7	0.235 6

针对前文所求得树脂的热降解反应活化能,再通过带有积分函数的Vyazovkin-Wight(V-W)法和Tang法对其进一步佐证^[11]。2种方法的动力学方程如下:

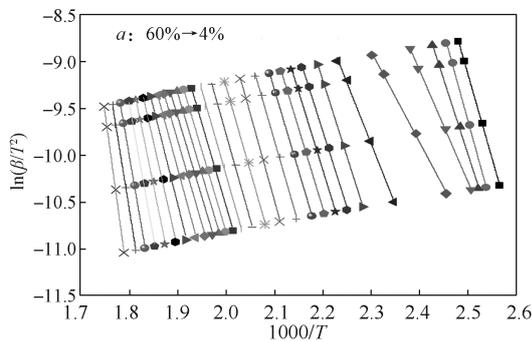
V-W 积分法

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{g(a)E} - \frac{E}{RT}; \quad (6)$$

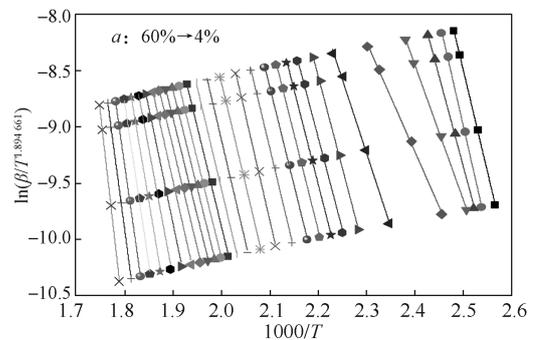
Tang 积分法

$$\ln \frac{\beta}{T^{1.894\ 661}} = \ln \frac{AE}{Rg(a)} + 3.635\ 041 - 1.894\ 661 \ln E - \frac{1.001\ 450E}{RT}。 \quad (7)$$

在树脂转化率为4%~60%的区间内,采用上述2种方法,分别作出 $\ln \frac{\beta}{T^2}$ 与 $1000/T$ 、 $\ln \frac{\beta}{T^{1.894\ 661}}$ 与 $1000/T$ 的关系图,再通过线性拟合得到拟合直线,如图8所示。用这2种方法计算得到的活化能分别为162.35 kJ/mol和162.54 kJ/mol,与Kissinger法、FWO法、Starink法、C-R法和Achar法得到的活化能相差不大,这就进一步验证了树脂热降解反应的机理函数为44号机理。



a) Vyazovkin-Wight 法



b) Tang 法

图8 2种热分析方法的线性拟合曲线

Fig. 8 The linear fitting curves of two thermal analysis methods

采用热动力学分析方法中的Kissinger法、FWO法、Strink法、Achar法、C-R法、V-W法和Tang法,求得树脂热降解反应的活化能分别为168.67, 160.84, 162.91, 160.46, 172.28, 162.35, 162.54 kJ/mol。这7种方法得到的活化能值较接近,平均为164.29 kJ/mol; Kissinger法、C-R法和Achar法计算的 $\lg A$ 分别为14.03, 12.72, 14.50, 平均为13.84; 热分解反应符合44号机理函数,其反应级数 $n=1/6$,对应的机理微分函数为

$$f(a) = \frac{1}{6}(1-a)[- \ln(1-a)]^{-5},$$

机理积分函数为

$$g(a) = [- \ln(1-a)]^6。$$

3 结论

本文合成了AMPS/AA/GG三元共聚吸水树脂,采用控制变量法,研究了AMPS与AA的单体配比、

GG 和 NMBA 用量对树脂吸水率的影响, 并分析了树脂的热降解特性, 可得如下结论。

1) 采用超声辐射聚合制备 AMPS/AA/GG 三元共聚树脂, 当 $n(\text{AMPS}):n(\text{AA})=1:3$ 、 $w(\text{GG})=3\%$ 、 $w(\text{NMBA})=0.04\%$ 时, 树脂的吸水率最大。

2) 在 85°C 恒温下经过 410 min 后, 树脂的耐热保水性能良好, 保水率为 50%。在 2500 r/min 的转速下离心 30 min, 树脂仍具有良好的保水性, 保水率可达到 64%。

3) 采用 7 种动力学分析方法计算得到树脂的热降解反应活化能平均值为 164.29 kJ/mol; 由 Kissinger 法、C-R 法和 Achar 法计算的 $\lg A$ 分别为 14.03, 12.72, 14.50, 平均为 13.84; 反应级数 $n=1/6$, 树脂降解符合 44 号随机成核和随后生长机理。

参考文献:

- [1] 陈明亮. 高吸水性树脂 [J]. 广州化学, 2004, 29(2): 57-61, 66.
CHEN Mingliang. High Water-Absorbing Resins[J]. Guangzhou Chemistry, 2004, 29(2): 57-61, 66.
- [2] ZOHURIAAN J, KABIRI K. Superabsorbent Polymer Materials: A Review[J]. Iranian Polymer Journal, 2008, 17(6): 451-477.
- [3] ELBEDWEHY A M, ATTA A M. Novel Superadsorbent Highly Porous Hydrogel Based on Arabic Gum and Acrylamide Grafts for Fast and Efficient Methylene Blue Removal[J]. Polymers, 2020, 12(2): 338-353.
- [4] MIGNON A, DE BELIE N, DUBRUEL P, et al. Superabsorbent Polymers: A Review on the Characteristics and Applications of Synthetic, Polysaccharide-Based, Semi-Synthetic and 'Smart' Derivatives[J]. European Polymer Journal, 2019, 117: 165-178.
- [5] 余波. 超吸水性聚合物的生产发展和应用前景(下) [J]. 上海化工, 2007, 32(8): 46-48.
YU Bo. Production Development and Application Prospects of Superabsorbent Polymers(Part2)[J]. Shanghai Chemical Industry, 2007, 32(8): 46-48.
- [6] 唐其铮. 高吸水树脂在肉类包装中的新用途 [J]. 生活用纸, 2004(3): 38-41.
TANG Qizheng. The New Application of Superabsorbent Resin in Meat Packaging[J]. Tissue Paper and Disposable Products, 2004(3): 38-41.
- [7] 李蓉琛, 路香港, 姜香凝, 等. 吸水树脂改性方法与应用展望 [J]. 山东化工, 2018, 47(7): 48-49, 53.
LI Rongchen, LU Xianggang, JIANG Xiangning, et al. The Preparation Methods and Application of Modified Absorbent Resin[J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(7): 48-49, 53.
- [8] 杨程斐, 王向鹏, 田玉雯, 等. 可降解型吸水树脂研究进展 [J]. 山东化工, 2019, 48(7): 72-73.
YANG Chengfei, WANG Xiangpeng, TIAN Yuwen, et al. Research Progress of Degradable Water Absorbent Resin[J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48(7): 72-73.
- [9] 王艳丽, 陈旭健, 周桂权, 等. AA/AM/MA/CMC 四元共聚高吸水树脂的制备及其性能研究 [J]. 塑料工业, 2018, 46(8): 31-34, 38.
WANG Yanli, CHEN Xujian, ZHOU Guiquan, et al. Preparation and Properties of AA/AM/MA/CMC Quaternary Copolymer Superabsorbent[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(8): 31-34, 38.
- [10] BLAINE R L, KISSINGER H E. Homer Kissinger and the Kissinger Equation[J]. Thermochimica Acta, 2012, 540: 1-6.
- [11] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学 [M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2008: 151-159.
HU Rongzu, GAO Shengli, ZHAO Fengqi, et al. Thermal Analysis Kinetics[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2008: 151-159.
- [12] 丁全青. 苄基环氧树脂的固化机制及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2011.
DING Quanqing. Curing Mechanism and Properties of Fluorenyl Epoxy Resin[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2011.
- [13] BALART R, GARCIA-SANOQUERA D, QUILES-CARRILLO L, et al. Kinetic Analysis of the Thermal Degradation of Recycled Acrylonitrile-Butadiene-Styrene by Non-Isothermal Thermogravimetry[J]. Polymers, 2019, 11(2): 281-303.
- [14] EL-WAHAB M M M A. Thermal Decomposition Kinetic of Some New Unsaturated Polyesters[J]. Thermochimica Acta, 1995, 256(2): 271-280.
- [15] BHAT A G S, SAWANT D. Thermal Studies on Some Metal Complexes of Hexamethy Lenimine-Carbodithioate[J]. Thermochimica Acta, 1993, 222(2): 231-240.
- [16] WANG Y L, TAN D X. Synthesis, Thermal Degradation and Dielectric Properties of Poly[Octyl(Triphenylethynyl)] Silane Resin[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2019, 35(6): 1076-1081.

(责任编辑: 邓光辉)

(下转第 68 页)

The Crystallization, Rheology and Mechanical Properties of PLA/Bio-Based Nylon Composites

ZHU Ziwei, LIU Xiaochao, LIU Yuejun, TAN Ziyi, WU Minjie, TANG Bishi

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In order to improve the toughness of PLA, bio-based nylon 11 was added to the PLA matrix material, and Joncryl 4468 was used as the compatibilizer, the PLA/nylon 11/4468 composites were prepared by twin screw melt blending. The influence of the content of the compatibilizer Joncryl 4468 on the crystallization, rheology and mechanical properties of the composite material was studied. The research results showed that the tensile strength and impact strength of the PLA/nylon 11/4468 composite material were significantly enhanced. When the mass fraction of PLA was 78.4%, the mass fraction of nylon 11 was 20.0%, and the mass fraction of compatibilizer Joncryl 4468 was 1.6%, compared with pure PLA, the tensile strength and impact strength of composite material were increased by about 10.4% and 40%, respectively, showing good comprehensive mechanical properties. The crystallinity of PLA in the PLA/nylon 11/4468 blend system was 3.5% higher than pure PLA. The addition of the compatibilizer Joncryl 4468 improved the processing properties of the composites.

Keywords: PLA; PA11; compatibilizer; mechanical property

.....

(上接第 21 页)

The Synthesis, Water Absorbance and Thermal Degradation of Ternary Copolymer Resin for Packaging

TAN Dexin, YUAN Minhui, LIAO Xiangqing, GUO Huiqiong, LIANG Yuerong, LI Yuning

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang Guangdong 524048, China)

Abstract: Using 2-acrylamide-2-methylpropionic sulfonic acid (AMPS), acrylic acid (AA) and guar gum (GG) as raw materials, N, N-methyl bisacrylamide (NMBA) as crosslinking agent, a copolymer resin of AMPS/AA/GG was prepared by ultrasonic irradiation polymerization and the corresponding thermal degradation behavior was also studied by TG. The results showed that under the optimized condition, the water absorbency of the resin was the largest and the resin had an excellent thermal stability and good retention ability. The activation energy, $\lg A$ and reaction order n were 164.29 kJ/mol, 13.84 and 1/6 respectively by kinetics methods and the thermal degradation process followed the random nucleation and subsequent growth mechanism.

Keywords: resin; water absorbency; thermal decomposition; activation energy