

聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯/聚丁二酸丁二醇酯 共混物的制备与表征

陈英^{a,b} 姜敏^b 孙长江^c 张强^b 付志鹏^b 徐蕾^{a*} 周光远^{b*}

(^a长春理工大学化学与环境工程系 长春 130022;

^b中国科学院长春应用化学研究所,生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022;

^c吉林大学中日联谊医院 长春 130022)

摘 要 通过熔融共混制备了聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)/聚丁二酸丁二醇酯(PBS)共混物,探究了制备PEF/PBS共混物的影响因素,考察了共混温度、共混时间、螺杆转速、共混比例对PEF/PBS共混物力学性能的影响因素,并用示差扫描量热仪、热失重、扫描电子显微镜等技术手段对其热性能和相容性进行了表征。结果表明,当PBS的含量为15%、共混温度为230℃,共混时间为90 s、螺杆转速为150 r/min时,为最佳共混制备条件,此时相容性最好,热性能良好,冲击强度和拉伸强度最大,冲击强度相对纯PEF提高了6倍,拉伸强度提高了近20%,从而大幅提高了PEF的冲击强度,有效地增强了PEF的抗冲击韧性。这些工作为这一生物基聚酯材料的应用提供了可能。

关键词 聚呋喃二甲酸乙二醇酯;聚丁二酸丁二醇酯;共混;增韧

中图分类号:O633.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2015)09-1022-06

DOI:10. 11944/j. issn. 1000-0518. 2015. 09. 150064

随着科学和社会的发展,环境和资源问题越来越受到人们的重视。其中,利用可再生资源制备环保型高分子材料具有重要的研究价值和社会意义。2,5-呋喃二甲酸(FDCA)是基于可再生资源的二酸,其结构与对苯二甲酸类似,被美国能源部认为是建立绿色化学工业的12种重要的化学品之一^[1]。以生物基FDCA与乙二醇(EG)为原料合成的聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)^[2-3]有望成为以石油基对苯二甲酸(PTA)为原料合成的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的替代品^[2]。PEF具有优异的热性能,玻璃化温度88℃,熔点211℃,起始降解温度能达到380℃,力学性能良好,拉伸强度56.5 MPa,但是韧性较差,抗冲击性能不好,而且PEF合成成本较高,很大程度上限制了它的研究与应用。因此对于PEF改性以及应用方面的研究势在必行。

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)作为现有的可生物降解材料中加工性能最好的材料,价格相对较低、熔点较高、力学性能良好、抗冲击性能和断裂伸长率较高,但是拉伸强度低,改性后具有广泛的应用前景^[4-7]。共混可以有效地将不同组分的优点结合在一起,很好的实现材料性能的提高。

目前大部分研究集中在PEF的合成与表征,以及共聚酯方面^[8-9],对于力学性能方面的改性研究较少。本文首次通过PEF中加入PBS熔融共混的方法来增韧改性PEF,并优化加工温度、共混时间、螺杆转速这些加工参数,成功制备了PEF/PBS共混物,并对共混材料的热力学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

PEF(自制^[3],相对分子质量 4.3×10^5);PBS(安庆和兴化工有限公司,注塑级(HX-Z201),相对分

2015-02-10 收稿,2015-04-08 修回,2015-05-07 接受

国家自然科学基金(51103152)资助项目

通讯联系人:周光远,研究员;Tel:0431-85262796; Fax:0431-85685653; E-mail:gyzhou@ciac.ac.cn; 研究方向:烯烃可控聚合及生物聚酯

共同通讯联系人:徐蕾,教授; Tel/Fax:0431-85583008; E-mail:Xul646@163.com; 研究方向:纳米材料

子质量 1×10^5)。

DSM xplane 型微型双螺杆挤出机及注塑机(荷兰曼迪尼玛公司);Instron5544 型电子式万能试验机(美国英斯特朗公司);JJ-20 计算机控制记忆式冲击试验机(中国长春市智能仪器设备有限公司);DZF-6050型真空干燥箱(中国上海精宏实验设备有限公司);XL-30ESEM-FEG 型场发射环境扫描电子显微镜(荷兰 FEL 公司);PL303 电子天平、Q2000 型差热扫描量热仪、Q500 型热重分析仪(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司)。

1.2 PEF/PBS 的制备

先将 PEF 和 PBS 在 60 ℃ 的真空干燥箱内干燥 24 h,然后按照配方称料。在微型双螺杆挤出机设定螺筒温度,螺杆转速,注塑机温度 215 ℃,模具温度 60 ℃。按配方比例,先加入 PEF 熔融 60 s,然后再加入 PBS 混溶,熔融挤出,直接在注塑机模具中注塑成拉伸测试样条及抗冲击样条。

1.3 性能测试与表征

拉伸强度按 ASTM D412a 规则进行测试,拉伸速率 1 mm/min,测试温度为 25 ℃;冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 进行测试,简支梁无缺口,最大摆锤能量 4 J,冲击速率 2.9 m/s;SEM 分析,将样品在室温下放置 48 h 以上,用液氮浸泡后脆断,将其表面喷金后制样,通过 SEM 观察断口形貌并拍照;DSC 分析,高纯氮气氛围,样品先从 -50 ℃ 升温到 250 ℃,恒温 1 min 后,以 5 ℃/min 降温,然后在以 5 ℃/min 的速率升温到 250 ℃,取第二次升温的 DSC 曲线;TGA 分析,高纯 N₂ 气氛围,升温速率 10 ℃/min,温度范围 30 ~ 600 ℃。

2 结果与讨论

2.1 影响 PEF/PBS 共混物力学性能的几个因素

2.1.1 共混温度对力学性能的影响 PEF 与 PBS 共混是为了增强 PEF 的韧性,使其抗冲击强度提高,一定程度上改善 PEF 的力学性能。由表 1 可以看出,共混温度为 240 ℃ 时,冲击强度相比最大,为 12.6 kJ/m²,但由于温度较高,共混物熔体变稀,进入移料枪腔体及注塑模具时有溢料情况,共混熔体损失情况较严重,不利于加工制备;当共混温度为 230 ℃ 时,加工状态良好,冲击强度为 12.3 kJ/m²,拉伸强度为 29.4 MPa,弹性模量为 871 MPa,冲击强度相对纯 PEF 提高了 5 倍左右,拉伸强度和弹性模量相对于 PBS 有较大提高。综合实际加工情况与力学性能比较,PEF/PBS-50% 共混物的制备温度为 230 ℃ 时综合性能最佳。

表 1 共混温度对 PEF/PBS-50% 共混物力学性能的影响
Table 1 Effect of the blending temperature on mechanical properties of PEF/PBS-50% blends

Sample	Blending temperature/℃	Impact strength/(kJ·m ⁻²)	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/MPa	Elongation at break/%
PEF	230	2.5	56.5	1 715	3.3
PEF/PBS-50%	220	11.0	26.4	863	3.8
PEF/PBS-50%	225	9.7	41.5	1 090	3.8
PEF/PBS-50%	230	12.3	29.4	871	4.1
PEF/PBS-50%	235	10.7	25.1	808	3.9
PEF/PBS-50%	240	12.6	26.3	780	4.2
PBS	230	38.6	2.5	3.4	970

Note:blending time is 60 s, screw speed is 150 r/min.

2.1.2 共混时间对力学性能的影响 根据表 1,共混温度设为 230 ℃,采用不同共混时间制备 PEF/PBS-50% 共混物,见表 2。共混时间为 90 s 时,共混物的冲击强度为 11.9 kJ/m²,拉伸强度为 26.2 MPa,弹性模量为 818 MPa,冲击强度比纯的 PEF 提高了将近 5 倍;虽然拉伸强度和模量对于纯 PEF 有一定的降低,但对于纯 PBS 却是极大的提高。综合整体力学性能,共混物 PEF/PBS-50% 的共混制备时间为 90 s 时,增韧 PEF 效果最好。

表 2 共混时间对 PEF/PBS-50% 共混物的力学性能的影响

Table 2 Effect of blending time on mechanical properties of PEF/PBS-50% blends

Sample	Blending time/s	Impact strength/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/MPa	Elongation at break/%
PEF	150	2.5	56.5	1 715	3.3
PEF/PBS-50%	30	11.7	24.6	811	3.8
PEF/PBS-50%	60	10.7	25.1	808	3.9
PEF/PBS-50%	90	11.9	26.2	818	4.0
PEF/PBS-50%	120	10.1	26.2	892	3.7
PEF/PBS-50%	150	6.1	31.2	924	4.2
PEF/PBS-50%	180	9.8	31.6	940	4.0
PBS	90	38.6	2.5	3.4	970

Note: blending temperature is 230 ℃ ,screw speed is 150 r/min.

2.1.3 螺杆转速对力学性能的影响 共混温度设为 230 ℃ ,共混时间设为 90 s,采用不同的螺杆转速制备 PEF/PBS-50% 共混物,见表 3。共混螺杆转速 240 r/min 时,抗冲击强度最大,为 13.8 kJ/m²,但由于高转速高剪切力的影响,共混物熔体变稀,挤出以及注塑时溢料严重,不利于加工制备。综合实际加工现状以及共混物的力学性能,较优化的螺杆转速为 150 r/min,此时 PEF 的增韧改性效果最好,其冲击强度为 11.9 kJ/m²,拉伸强度为 26.2 MPa,弹性模量为 818 MPa。

表 3 不同螺杆转速对 PEF/PBS-50% 共混物的力学性能的影响

Table 3 Effect of different screw speeds on mechanical properties of PEF/PBS-50% blends

Sample	Screw speed/ ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	Impact strength/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/MPa	Elongation at break/%
PEF	150	2.5	56.5	1 715	3.3
PEF/PBS-50%	60	10.7	36.3	1 213	4.0
PEF/PBS-50%	90	6.3	31.3	1 220	3.1
PEF/PBS-50%	120	9.7	28.7	1 046	3.6
PEF/PBS-50%	150	11.9	26.2	818	4.0
PEF/PBS-50%	180	11.8	32.9	1 163	3.8
PEF/PBS-50%	210	9.0	26.5	1 053	3.3
PEF/PBS-50%	240	13.8	35.8	1 117	4.3
PBS	150	38.6	2.5	3.4	970

Note:blending temperature is 230 ℃ , blending time is 90 s.

2.1.4 PEF/PBS 共混比例对力学性能的影响 共混温度 230 ℃ ,共混时间 90 s,螺杆转速 150 r/min,制备了一系列不同比例的 PEF/PBS 共混物,并对共混物的力学性能进行了研究,结果如表 4 所示。从表 4 中样品的冲击强度可以看出,当 PBS 的含量不超过 15% 时,随着 PBS 含量的增加,共混物的冲击强度增加;当 PBS 的含量为 15% 时,冲击强度达到 15.5 kJ/m²,是纯 PEF 的 6 倍,拉伸强度增大到 73.0 MPa;之后随着 PBS 含量的继续增加,冲击强度与拉伸强度均在下降。冲击强度和拉伸强度先增后减,这是由于韧性好的 PBS 加入到 PEF 中起到了增韧作用,少量的 PBS 和 PEF 有一定的相容性,使 PEF 韧性增强。但当 PBS 的含量过多时,PEF 与 PBS 的相容性变差,PBS 分散相颗粒大小不均,使其受到冲击时难于吸收冲击能,从而导致共混物的冲击强度下降。

表 4 PBS 的含量影响 PEF/PBS 共混物的力学性能

Table 4 Effect of PBS contents on mechanical property of PEF/PBS blends

Sample	Impact strength/($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/MPa	Elongation at break/%
PEF	2.5	56.5	1 715	3.3
PEF/PBS- 5%	7.2	57.2	1 687	3.5
PEF/PBS-10%	9.5	70.1	1 605	5.6
PEF/PBS-15%	15.5	73.0	1 523	6.6

continued from previous page

Sample	Impact strength/($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/MPa	Elongation at break/%
PEF/PBS-20%	13.6	67.2	1 450	6.1
PEF/PBS-25%	13.7	61.7	1 403	6.2
PEF/PBS-30%	13.5	53.4	1 183	5.6
PEF/PBS-40%	10.4	39.4	1 036	4.2
PEF/PBS-50%	11.9	26.2	813	4.0
PBS	38.6	2.5	3.4	970

Note:blending temperature is 230 $^{\circ}\text{C}$, blending time is 90 s, screw speed is 150 r/min.

从表 4 还可以看出,随着 PBS 含量的增加,PEF/PBS 共混物的弹性模量下降,但在 PBS 含量低于 15% 时降幅较小,随着 PBS 含量的进一步增加,弹性模量有明显的下降,但即使 PBS 的含量为 50% 时,弹性模量仍能达到 813 MPa,表明共混物仍然是模量较高的材料。出现上述现象的原因可能是当 PBS 含量较低时,共混物中 PEF 起主导作用,共混物基本保持了 PEF 的弹性模量。而当 PBS 含量较高时,由于 PBS 的弹性模量与拉伸强度较低,影响了共混物的力学性能,尤其是当 PBS 含量过多时,PEF 与 PBS 相容性变差,相界面处相互作用力较弱,可能也导致共混物拉伸强度和弹性模量的下降。

2.2 共混物表征

2.2.1 热性能分析 从图 1A 可以看出,纯 PEF 的玻璃化转变温度(T_g)为 79.2 $^{\circ}\text{C}$,含 15 份 PBS 的共混物的 T_g 为 75.0 $^{\circ}\text{C}$,表明共混后材料的 T_g 有向低温移动和向纯 PBS 的 T_g (−16.6 $^{\circ}\text{C}$) 靠拢的趋势,这说明 PEF 和 PBS 是部分相容的;另一方面,熔融温度(T_m)的变化也可以证实两者间有相容性。纯 PEF 的 T_m 为 208.7 $^{\circ}\text{C}$,而添加了 PBS 后共混物的 T_m 为 113.4 $^{\circ}\text{C}$,206.6 $^{\circ}\text{C}$,向着纯 PBS(T_m 为 114.2 $^{\circ}\text{C}$) 的方向移动,也可以说明 PEF 和 PBS 是部分相容的。从上述结果可以看出,添加 PBS 后,共混物的 T_g 和 T_m 的降低幅度不大,这并不会限制该共混物的应用。

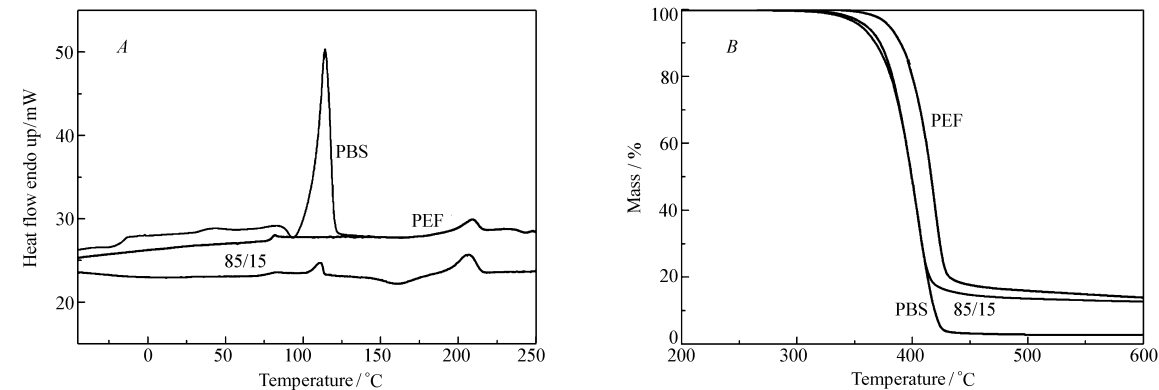


图 1 纯 PEF、PBS 和 PEF/PBS-15% 共混物的 DSC(A) 和 TGA(B) 曲线
Fig. 1 DSC(A) and thermogravimetric analysis(B) curves of pure PEF, PBS and PEF/PBS-15% blend

从图 1B 的 TGA 曲线可以看出,纯 PEF 和 PBS 均有较高的热稳定性:纯 PEF 的起始热降解温度为 397.9 $^{\circ}\text{C}$,最大热降解温度为 419.5 $^{\circ}\text{C}$;纯 PBS 的起始热降解温度为 378.1 $^{\circ}\text{C}$,最大热降解温度为 405.0 $^{\circ}\text{C}$ 。由于 PEF 与 PBS 热稳定性相近,因此共混物 PEF/PBS-15% 的热稳定性依然良好,起始热降解温度为 378.1 $^{\circ}\text{C}$,最大热降解温度为 403.1 $^{\circ}\text{C}$,也表现出一步分解的形式,这说明添加 PBS 后,共混物仍有较好的热稳定性。

2.2.2 断面形貌分析 为了进一步研究所制备的共混物的微观结构,探究 PEF 与 PBS 之间的相容性,采用 SEM 对其界面形态进行了观察,如图 2 所示。当 PBS 含量不超过 15% 时,PBS 分散于 PEF 连续相中。当 PBS 含量为 10% 时,PBS 以颗粒状分散于 PEF 中,颗粒较小,相界面模糊;当 PBS 含量为 15% 时,PBS 与 PEF 分散粘附紧密,共混物相界面平整,表明 PBS 和 PEF 存在最佳的掺杂粘附比例。当 PBS 含量继续增加时,共混物的界面形态如图 2C、2D 所示。PBS 含量 20% 及 50% 时,可以看出有较多颗粒,PBS 微粒均匀分散在 PEF 基体中,颗粒尺寸在微米以及微米以下,相界面较明显,这表明共混物中两种

物料相容性变差。SEM 所示共混物的相形态结构与其力学性能的变化是一致的。

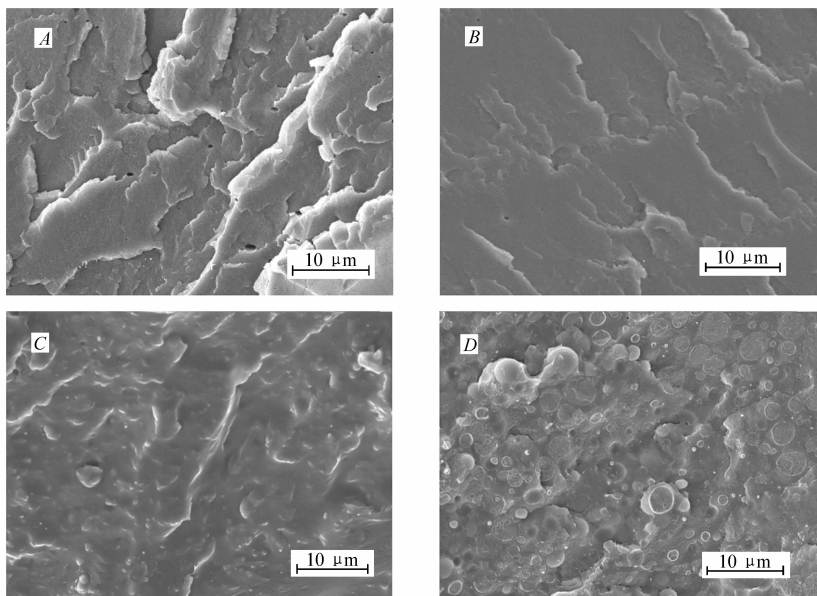


图2 PEF/PBS 共混物的 SEM 照片

Fig.2 SEM micrographs for PEF/PBS blends

A. PEF/PBS-10% ; B. PEF/PBS-15% ; C. PEF/PBS-20% ; D. PEF/PBS-50%

3 结 论

本文通过熔融共混的方法成功的制备了 PEF/PBS 共混物,并发现随着 PBS 含量的增加,共混物的冲击强度和拉伸强度呈先上升后下降的趋势;当 PBS 的含量为 15% 时,力学性能达到最佳,冲击强度提高了 6 倍多,拉伸强度提高了近 20%,而弹性模量与纯 PEF 基本保持一致;SEM 观察结果也证实了 PEF/PBS-15% 共混物两相间有非常好的相界面,表明 PEF 与 PBS 共混存在最佳共混相容比例,为共混物的加工应用提供了依据;此外,共混的方法制备 PEF/PBS 共混物,增韧改性的同时,降低了 PEF 的合成与加工的成本,对今后 PEF 基聚酯复合材料的研究与发展应用具有指导意义。

参 考 文 献

- [1] Werry T, Peterson G. Top Value Added Chemicals from Biomass. U. S. Department of Energy. Washington DC. 2004.
- [2] Gandini A, Silvestre A J D, Pascoal Neto C, *et al.* Synthesis of Poly(ethylene2,5-furandicarboxylate (PEF) [J]. *J Polym Sci. Part A: Polym Chem*, 2009, **47**(1):295-298.
- [3] LIU Qian, JIANG Min, ZHOU Guangyuan, *et al.* Synthesis of Poly(ethylene 2, 5-furandicarboxylate) via Direct Esterification Method[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2012, **29**:752-756 (in Chinese).
刘茜,姜敏,周光远,等. 直接酯化法合成聚 2,5-呋喃二甲酸乙二酯[J]. *应用化学*, 2012, **29**:752-756.
- [4] Li Y D, Zeng J B, Li W D, *et al.* Rheology, Crystallization and Biodegradability of Blends Based on Soy Protein and Chemically Modified Poly(butylene succinate) [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, **48**(10):4817-4825.
- [5] Chen H B, Wang X L, Zeng J B, *et al.* A Novel Multiblock Poly(ester urethane) Based on Poly(Butylene Succinate) and Poly(Ethylene Succinate-co-Ethylene Terephthalate) [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, **50**(4):2065-2072.
- [6] Tadashi Y, Kenzo O, Masayuki Y. Effect of the Shape of Dispersed Particles on the Thermal and Mechanical Properties of Biomass Polymer Blends Composed of Poly(L-lactide) and Poly(butylene succinate) [J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, **117**:2226-2232.
- [7] Zhang H L, Sun X H, Chen Q Y, *et al.* Miscibility, Crystallization, and Mechanical Properties of PPC/PBS Blends [J]. *Chinese Polym Sci*, 2007, **25**(6):589-597.
- [8] Ma J P, Yu X F, Xu J, *et al.* Synthesis and Crystallinity of Poly(butylene2,5-furandicarboxylate) [J]. *Polymer*, 2012, **53**:4145-4151.
- [9] JIANG Min, LU Tingting, JIANG Guowei, *et al.* Synthesis and Characteration of Poly(ethylene terephthalate-co-ethylene 2,

5-furandicarboxylate) [J]. *Acta Polym Sin*, 2013, (8):1092-1098 (in Chinese).

姜敏, 卢婷婷, 姜国伟, 等. 聚对苯二甲酸-2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯无规共聚酯的合成与表征[J]. 高分子学报, 2013, (8):1092-1098.

Preparation and Characterization of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)/Poly(butylene succinate) Blends

CHEN Ying^{a,b}, JIANG Min^b, SUN Changjiang^c, ZHANG Qiang^b,
FU Zhipeng^b, XU Lei^{a*}, ZHOU Guangyuan^{b*}

(^aChemical and Environmental Engineering, Changchun University of
Science and Technology, Changchun 130022, China;

^bKey Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

^cSino-Japanese Friendship Hospital of Jilin University, Changchun 130022, China)

Abstract Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF)/poly(butylene succinate) (PBS) blends were obtained *via* melt blending, and the factors, such as the blending temperature, blending time, the screw speed and blending ratio on mechanical properties of PEF/PBS blends were studied in details. Their compatibility, thermal property, and mechanical property were investigated by scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, and tensile testing and impact testing. When the content of PBS is 15%, the optimal blending processing conditions are mixing the blends at 230 °C for 90 s under the screw rotation speed of 150 r/min. Under the optimal conditions, the compatibility and thermal performance are good, the impact strength and tensile strength are the largest. Compared to PEF, the impact strength and the tensile strength of the blend increase 6 times and approximate 20%, respectively. The results in this work provide a new possibility for the application of biobased polymers.

Keywords poly(ethylene furandicarboxylate); poly(butylene succinate); blend; toughening

Received 2015-02-10; Revised 2015-04-08; Accepted 2015-05-07

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 51103152)

Corresponding author: ZHOU Guangyuan, professor; Tel: 0431-85262796; Fax: 0431-85685653; E-mail: gyzhou@ciac.ac.cn; Research interests: polyolefin controllable polymerization and biopolyester

Co-corresponding author: XU Lei, professor; Tel/Fax: 0431-85583008; E-mail: Xul646@163.com; Research interests: nanomaterials