

Preliminary Study of an Environmentally Friendly Plastic

Su-juan Pang^{1*}, Guang Xu^{1@}, Nai Xu¹, Li-sha Pan¹, Ling-bin Lu¹, Qiang Lin¹, Song-bao Fu²

¹Materials and Chemical Engineering School, Hainan University, Haikou, China;

²China Blue Chemical Ltd. Dongfang, China;

Email: psjuan95@yahoo.com.cn, brandy52@foxmail.com

Abstract: Environmentally friendly polypropylene carbonate (PPC) / Starch composite and PPC / Starch / Diphenylmethane diisocyanate (MDI) composite were prepared by melt blending. Using thermo gravimetric analysis and tensile test, heat resistance and mechanical properties of composite were studied respectively. And the microstructures of fracture surfaces of composite were observed by SEM. The results show that , compared with PPC / Starch composite, the heat resistance and mechanical properties of PPC / Starch / MDI composite are improved obviously. The SEM microstructure analysis indicates the grafting of MDI reacted with PPC and starch, the compatibility of the PPC / Starch was elevated and the interface compatibility is improved.

Keywords: PPC/ Starch; Diphenylmethane diisocyanate; heat-resistant quality; Tensile property; Micro-structure;

一种环境友好型塑料改进的初步研究

庞素娟^{1@}, 徐广¹, 徐肅¹, 潘莉莎¹, 卢凌彬¹, 林强¹, 傅送保²

¹海南大学材料化工学院, 海口, 中国 570228

²中海油化学股份有限公司, 东方, 中国 572600

Email: psjuan95@yahoo.com.cn, brandy52@foxmail.com

摘要: 本文采用熔融共混法制备了环境友好型 PPC/Starch 复合材料和 PPC/Starch/MDI 复合材料。通过热重分析和力学拉伸试验分别研究了复合材料的耐热性能和力学性能,并借助扫描电子显微镜对复合材料的拉断面的微观形貌进行了观察。实验结果表明,较 PPC/ Starch 复合材料, PPC/ Starch/MDI 共混物的耐热性能得到了进一步提高,拉伸性能更优。经 SEM 微观形貌分析进一步表明,在 MDI 的作用下,PPC 与淀粉发生了接枝,改善了两相的相容性,从而提高了界面作用力。

关键词: PPC/Starch; 二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI); 耐热性能; 力学性能; 微观形貌

1 引言

随着环境、资源和社会问题日益突出,人们对于

“绿色”材料的关注也愈加明显^[1]。聚碳酸亚丙酯 (PPC) 是二氧化碳与环氧丙烷在一定的催化剂引发下通过阴离子配位交替共聚而得到的均聚物,且是完全生物降解的新型高分子弹性体,可以说 PPC 制品

基金项目: 海南省重点科技项目 (090502); 科技人员服务企业行动项目 (2009GJE20014); 海南省教育厅高校科研项目 (Hj2008-06)

是一种“双向”的环保型产品，既能在生产过程能够消耗大量的二氧化碳，减轻地球温室效应，还能摆脱对日益减少的石油产品的依赖，且在应用过程能通过生物降解减少“白色污染”对环境造成的危害。这不仅有利于对人类的生态环境保护，而且可缓解石油化工原料的短缺，为人类提供了一种新型资源。因而受到众多科学家的重视，成为世界各国都在积极研究和开发的热点，是一种极有发展前途的新一代高分子材料，但在自然条件下，需几年或更长时间才能完全降解^[2-4]。

淀粉塑料是一种新型的塑料，其中淀粉主要是由绿色植物通过光合作用制造出来的，是由配糖基团构成的一种多糖，属均聚物，是地球上第二大天然高分子，产量仅次于纤维素，资源丰富，价格低廉，完全无毒，可在自然条件下完全生物降解的优点而应用广泛；但耐水性差，加工困难，一般不能单独使用，须进行改性或与其他化学合成生物降解高分子材料掺混形成高分子共混材料，使其具有可加工性^[5-8]。

PPC/淀粉复合材料是属于可完全生物降解的环境友好型塑料，在环境保护材料（如农用地膜，建筑，文体用品）和包装容器材料（如包装膜，垃圾袋，食品包装容器）上广泛应用，尤其在一次性材料的应用上具有广阔前景。另外，在生体功能材料，医疗用材料，如包扎带，手术缝合线，长效型药物释放系统上也具有独特应用。但是由于淀粉与 PPC 的粘附不良，相容性差，影响产品的力学性能^[9-10]。本文通过掺入 MDI 对 PPC/淀粉共混物的相容性进行改善，以期获得以期更好地改善共混物力学性能和耐热性能。

2 试验

2.1 试样制备

将 PPC 与淀粉分别按一定比例高速混匀，在混炼机上熔融共混并加入 MDI，5min 后挤出造粒，并压延成片材样品。

2.2 测试方法

拉伸性能测试：根据 GB/T 1040.2-2006 要求制成样品，在电子万能试验机上对样品进行力学性能测试，其中拉伸速度为 300mm/min 得到共混物材料的拉伸强度数据。

热重分析测试：在 TA Q600 热重分析仪上进行，将约 11mg 的样品装入热重天平样品池中，通入高纯 N₂ 吹扫，从室温 (20℃) 开始，以 10 /min °C 的升温速率升温至 500℃，得到热失重曲线 (TG)。

共混物内部形貌测试：复合材料经过拉断断后，通过 HITACHI S-3500N 型扫描电子显微镜观察其断面形貌。

3 结果及讨论

3.1 PPC/Starch/MDI 复合材料力学性能的影响

固定 MDI 的含量为 PPC 的 0.5%，研究 MDI 对不同的淀粉含量对 PPC/Starch/MDI 复合材料拉伸性能的影响，如图 1 所示。

从图 1 中可知 PPC/Starch 复合材料的最大拉伸强度值为 14.6 MPa，而加入 MDI 后，

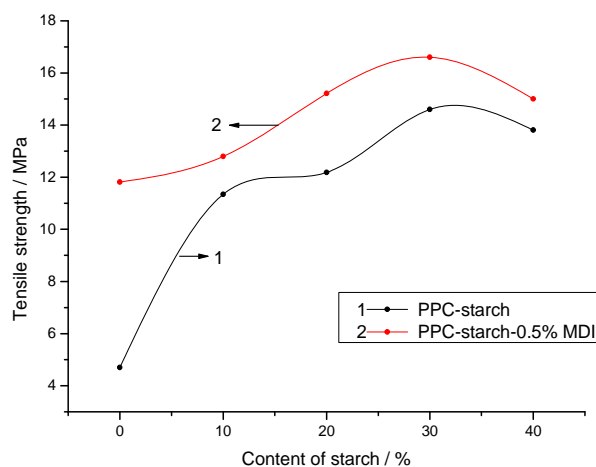


图1 不同淀粉含量的PPC/Starch和PPC/Starch/0.5%MDI的拉伸强度比较

复合材料的最大拉伸强度达到16.6MPa。复合材料中增强相和基体的界面结合强度对其力学性能有较大影响,界面结合强度越大,复合材料的力学性能就越高,由图1可知,MDI的掺入可改善PPC/Starch的界面结合状况,提高了界面结合强度,从而提高了复合材料的力学性能。这也可以从图2、图3 的对比中得到证实。从图1还可以看出,经MDI掺入后,拉伸强度曲线明显向上边推移,掺入MDI后,淀粉、MDI和PPC三者可能发生了接枝,增强了复合材料的界面结合力,即提高了界面结合强度,从而提高了复合材料的力学性能。

3.2 PPC/Starch/MDI 复合材料断面形貌分析

从复合材料的拉伸断裂断面SEM 形貌发现:对比图2和图3,发现图3中PPC/Starch/MDI复合材料增强相和基体的界面不仅有交联点的拉伸,还有PPC包埋淀粉分子,说明PPC、Starch 和MDI发生了接枝交联反应,即在MDI作用下,淀粉的羟基与PPC的端羟基均发生了反应,PPC接枝到淀粉表面,在淀粉表面形成PPC的包裹层。

3.3 PPC、MDI和淀粉共混物耐热性的研究

图4和表1分别示出了在升温速率 $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 下

PPC、PPC-0.5% MDI、PPC-30% starch、PPC-30% starch-0.5% MDI的TG曲线,和各分解温度。

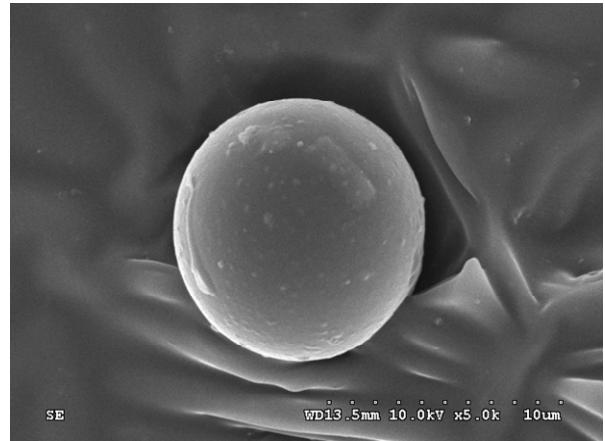


图2 PPC/20%淀粉 SEM (5000X)

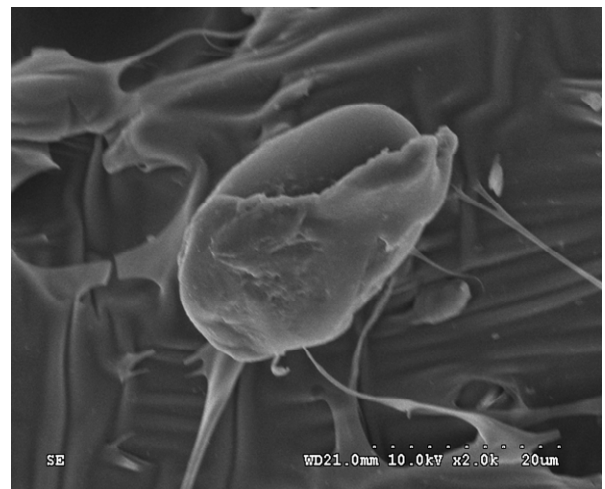


图3 PPC/Starch/MDI SEM (2000X)

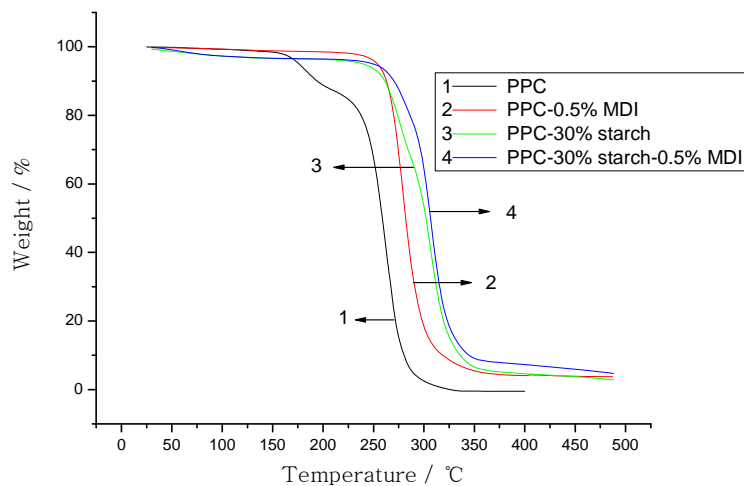


图 4 PPC、PPC-0.5% MDI、PPC-30% starch、PPC-30% starch-0.5% MDI 的 TG 曲线

表 1 PPC、PPC-0.5% MDI、PPC-30% st、PPC-30% st-0.5% MDI 的 T_{5%}、T_{50%} 和 T_{MAX}

	T _{5%}	T _{50%}	T _{MAX}
PPC	176	258.5	183/263
PPC-0.5%MDI	253	281	280
PPC-30%starch	239	301	277/307
PPC-30%starch-0.5%MDI	250	306	307

由图 4 可以看出, 纯 PPC、PPC-0.5% MDI、PPC-30% starch、PPC-30% starch-0.5% MDI 的 TG 曲线依次向右边的高温区推移, 同样由表 1 很直观的看出 PPC、PPC-0.5% MDI、PPC-30% starch、PPC-30% starch-0.5% MDI 的起始失重温度从 176 °C 提高到 250 °C, 半寿温度从 258.5 °C 提高到 306 °C, 而 T_{MAX} 从 183 °C 提高到 307 °C, 说明加入 MDI 和淀粉后 PPC 的热稳定性确实提高了。并且从图 4 中还可以看出, 掺入了 MDI 的复合材料比纯 PPC 少了一个低温降解阶段, 这是由于加入的 MDI 在共混过程中, PPC 末端的羟基与 MDI 上的高活性异氰酸酯基团发生了反应, 使 PPC 扩链而被封端, 从而没有了活泼的端羟基暴露在外面发生羟基回绕的低温降解, 因此加入 MDI 后热稳定性强于纯的 PPC。而加入的淀粉在共混过程中, 和 PPC 之间发生了氢键作用, 提高了 PPC/Starch 复合材料的分子间作用力, 故加入淀粉后稳定性强于纯的 PPC。而加入淀粉和 MDI 后, 不仅形成了更多的氢键作用而且还使三者之间发生接枝而紧密地交联结合在一起, 分子间作用力更强, 因此加入 MDI 后使得耐热性能更好。

4 结论

MDI 的掺入, 使得 PPC、淀粉和 MDI 之间发生了接枝反应, 改善了界面结合, 从而改善了界面的相容性, 增大了界面结合强度, 从而使得复合材料的力学

性能和耐热性能得到了提高。

References(参考文献)

- [1] Low I. M, McGrath M, Lawrence D, et al. Mechanical and fracture properties of cellulose-fibre-reinforced epoxy laminates [J]. Composites. Part A, Applied science and manufacturing, 2007, 38(3): 963-974.
- [2] Ye Xiaoguang, Pang Hao, Huang Yuhui, Cong Guangmin Aliphatic polycarbonate - and application of carbon dioxide copolymers[J]. Chemistry Online,1997,(10):29-34.
叶晓光, 庞浩, 黄玉惠, 从广民 脂肪族聚碳酸酯——二氧化碳共聚物的性能及应用[J]. 化学通报, 1997, (10): 29-34.
- [3] FU Lu-xiang, TAN Jing-zhuo, QIN Hang, LI Li Structure and Property of Fully Biodegradable PLA/PPC Alloy [J]. 2006, 34 (11): 14-16.
富露祥, 谭敬琢, 秦航, 李立 完全生物降解塑料 PLA/PPC 合金的结构与性能研究 [J]. 塑料工业 2006, 34 (11): 14-16.
- [4] LU Xialian, GE Xiangcai, MENG Yuezhong Biodegradability of Poly(propylene carbonate)/Starch Blend in Municipal Solid Waste[J]. ACTA SCIENTIARUM NATURALIUM UNIVERSITATIS SUNYATSENI 2005, 44 (4):37-39.
陆夏莲, 葛祥才, 孟跃中 聚碳酸亚丙酯/淀粉在城市垃圾中生物降解性能研究[J]. 中山大学学报(自然科学版) 2005, 44 (4):37-39.
- [5] Ge Jinjie Biodegradable Polymeric Materials and Its Application[M]. Chemical Industry Press, Beijing, 2002.
戈进杰 生物降解高分子材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [6] Ren Jie Biodegradable materials with the absorption[M]. Chemical Industry Press, Beijing, 2003.
任杰 可降解与吸收材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [7] Ratto Jo Ann, Stenhouse Peter J, et al. Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system [J]. Polymer, 1999, 40: 6777-6788
- [8] Shogren R.L., Stenhouse P J, et al. Biodegradation of starch/poly(lactic acid)/poly(hydroxyester-ether) composite bars in soil [J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 79: 405-411
- [9] PANG Hao; HUANG Yu-hui; LIAO Bing; LIN Guo; ZHAO Shu-lu; CONG Guang-min THE THERMAL DEGRADATION OF PPC/RUBBER BLENDS[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2001, 18(5): 347-349.
庞浩, 廖兵, 黄玉惠, 从广民 聚(1,2-亚丙基碳酸酯)的应用研究新进展[J]. 应用化学, 2001, 18 (5): 347-349.
- [10] SUN Guang-ping; JIA Shu-sheng; GAO Gui-tian; ZHANG

Cheng-yi;LI Zuo-heng PPC-STARCH BLENDS' MECHANICAL PROPERTIES AND MICRO-MORPHOLOGY[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2004,20(5):144-146.
孙广平, 贾树盛, 高贵天, 张成义, 李作桁 聚丙烯碳酸酯-

淀粉共混物的力学性能与微观形态[J]. 高分子材料科学与工程, 2004,20 (5): 144-146.