

聚甲基乙撑碳酸酯加工性能研究

李亚东, 苏海丽, 白宝丰, 高丽君

(郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 利用差示扫描量热分析仪、热重分析仪、电子拉力机、熔体流动速率仪和毛细管流变仪等对聚甲基乙撑碳酸酯(PPC)的热性能、力学性能和熔融流变行为进行了研究。结果表明: PPC 具有较低的玻璃化转变温度(T_g)和热分解温度(T_d), T_g 和失重率 5% 的 T_d 分别为 31 °C 和 211.3 °C; PPC 的力学性能较差, 其拉伸强度和断裂伸长率分别为 7.50 MPa 和 536.63%, 熔体流动速率随温度提高而有所升高; PPC 熔体为假塑性流体, 其熔体表观黏度随剪切速率和温度的增加而下降。因此在 PPC 成型加工中可采用升高加工温度和剪切速率的方法来提高其熔体的流动性。

关键词: 聚甲基乙撑碳酸酯热性能; 熔融流变; 假塑性流体; 表观黏度

中图分类号: TB30 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2013.06.011

Study on the processing properties of poly(propylene carbonate)

LI Ya-dong, SU Hai-li, BAI Bao-feng, GAO Li-jun

(College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The thermal property, mechanical property and rheological properties of poly(propylene carbonate) were studied by differential scanning calorimetry, thermo gravimetric analyzer, electronic tensile machine, melt flow rate instrument and capillary rheometer, respectively. The results showed that PPC had a lower glass transition temperature(T_g) and thermal decomposition temperature(T_d), the glass transition temperature and temperatures of weight loss ratio at 5% were 31 °C and 211.3 °C respectively; the mechanical properties of PPC was low, the tensile strength and elongation at break were 7.50 MPa and 536.63% respectively, the melt flow rate increased with the temperature; PPC was pseudoplastic fluid and the melt apparent viscosity decreased with increasing shear rate and temperature. Thus, the flowability of PPC melt could be improved by increasing temperature and shear rate during its preparation.

Key words: poly(propylene carbonate) thermal properties; melt rheological; pseudoplastic fluid; apparent viscosity

0 引言

1969 年,日本东京大学的井上祥平等^[1-2]首次利用 CO₂ 和环氧丙烷聚合生成了可完全生物降解

的聚甲基乙撑碳酸酯(PPC),产物一方面可以固定利用 CO₂ 缓和温室效应;另一方面可以生物降解,减轻白色污染,有利于生态环境保护,因而受到广泛重视。PPC 具有优良的生物降解性、光降解性、良

收稿日期: 2013 - 10 - 14

作者简介: 李亚东(1963—),女,满族,河北省玉田市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为高分子材料改性加工。

好的透明性、高阻隔性和生物相容性等^[3-5]优点,在食品保鲜、医用材料等方面具有广泛的应用前景。

但是,近几十年各国研究人员一直把PPC的研究重点放在催化剂及聚合工艺研究上^[6],而对其加工成型性能及实际应用研究相对较少。PPC成型加工性能及工艺研究是开发实用制品的前提,而聚合物的熔体流动行为是确定加工成型工艺的基础。鉴于此,本文拟对PPC的热性能及熔体流变行为进行分析研究,以期对PPC的成型加工工艺条件的制定提供依据。

1 实验

1.1 原料

PPC粒料:河南天冠企业集团有限公司产,数均分子量为110 900,分子量分布2.84,实验前,PPC在50℃的干燥箱干燥24 h。

1.2 仪器与设备

CP214电子天平,奥豪斯(上海)有限公司产;DHG-101-0A型电热鼓风干燥箱,北京中兴伟业仪器有限公司产;Q100差示扫描量热分析仪,德国Bruker公司产;TG209热重分析仪,德国Netzsch公司产;QLB-400×400平板硫化机,中国上海轻工机械股份有限公司产;ZHY-W万能制样机,承德建德检测仪器有限公司产;SPL-10KN型电子拉力机,日本岛津有限公司产;XNR-400型熔体流动速率仪,承德市金建检测仪器有限公司产;RM-400B型哈普转矩流变仪,哈尔滨哈普电气技术有限公司产。

1.3 性能测试

1.3.1 差示扫描量热分析(DSC) 氮气保护下快速升温至200℃,消除热历史3 min,以10℃/min的速度降温至0℃,再以10℃/min的速度升温至200℃,整个过程在20 mL/min的氮气流保护下进行。

1.3.2 热失重分析(TG) 以10℃/min的速率进行等速升温,温度范围为30~600℃。整个过程在20 mL/min的氮气流保护下进行。

1.3.3 拉伸性能测试 根据标准GB/T 1040—1992,将模压好的PPC片材利用万能制样机制成I型试样,然后使用电子拉力机进行拉伸性能测试,拉伸速率50 mm/min。

1.3.4 熔体流动速率分析 熔体流动速率(MFR)按ASTM D 1238—82标准测定。标准毛细管的口模内径为(2.095 5±0.005) mm,长度为(8.000±

0.025) mm。熔融温度范围160~180℃,测试载荷为5.00 kg。

1.3.5 熔体流变行为分析 聚物流变行为研究在哈普转矩流变仪上进行。测试温度分别为155℃,160℃,165℃,170℃。

2 结果与讨论

2.1 DSC分析

PPC材料的DSC曲线见图1。从图1可知,PPC的玻璃化转变温度 $T_g=31$ ℃。PPC较低的玻璃化转变温度使得制品高温尺寸稳定性差,高温下强度迅速下降,低温下脆性加大,限制了其作为新型高分子材料的大规模应用。

2.2 TG分析

PPC材料的TG曲线和DTG曲线见图2。从TG曲线可知,PPC失重率5%和10%时的温度分别为211.3℃和250℃,且PPC的加工热稳定性较差,在170℃左右就会发生明显的降解,限制了其进一步的使用。由DTG曲线可知,PPC有2个失重台阶,即

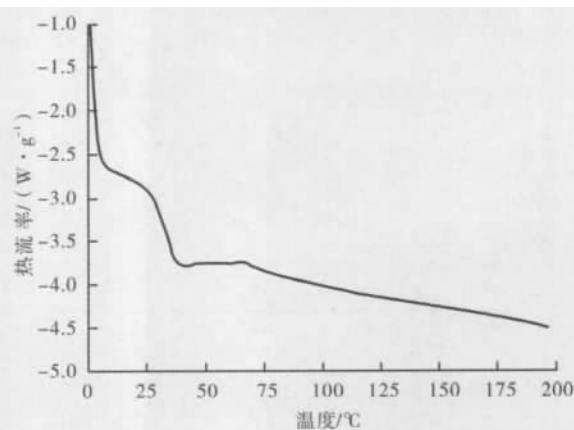


图1 PPC的DSC曲线

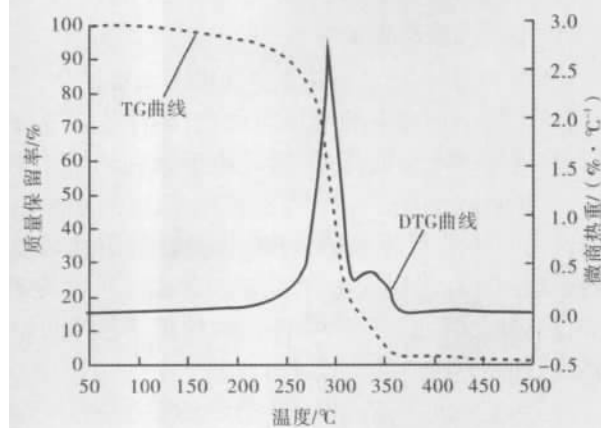


图2 PPC的TG曲线和DTG曲线

存在2个失重阶段,其中低温最大分解失重温度和高温最大分解失重温度分别为296.3℃和339.5℃.

2.3 PPC材料拉伸性能分析

PPC片材的拉伸性能测试结果显示,其拉伸强度为7.50 MPa,断裂伸长率为536.63%.由此可见,PPC材料属韧性材料且力学性能较差,可通过其他材料增强的方法来提高其力学性能,达到扩大其应用范围的目的.

2.4 熔体流动速率分析

熔融流动速率(MFR)定义为热塑性塑料在一定温度和负荷下,熔体每10 min通过规定的标准口模的质量,单位为g/10 min.对于一定结构的塑料熔体,其熔体流动速率愈大则成型时流动性愈好.按ASTM D 1238—82标准测定了PPC在不同挤出条件下的MFR,实验结果如图3所示.结果表明,PPC的MFR随着温度的提高而升高,即聚合物的流动性随温度升高而有所改善.

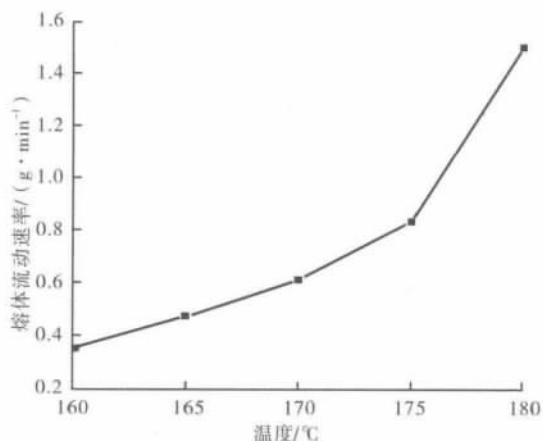


图3 PPC的熔体流动速率图

2.5 熔体流变行为研究

PPC材料剪切应力、熔体表观黏度(η_a)与剪切速率的关系曲线分别见图4.

从图4可知,PPC材料是典型的假塑性流体,其剪切应力随剪切速率的增加而增大;熔体表观黏度随剪切速率的增加而降低.这是由于聚合物熔体中的大分子彼此缠结,当其承受应力时,缠结点就会解开,同时还沿着流动的方向规则排列,因此黏度降低.从图4还可以看出,PPC材料的黏度对剪切速率比较敏感,因此加工时选择合适的剪切速率可以有效地提高材料的加工流动性.

图5是不同剪切速率下聚合物的表观黏度随温度的变化图.从图5可以看出,PPC材料的表观黏度随温度的升高而降低.这是因为随着温度的升高,

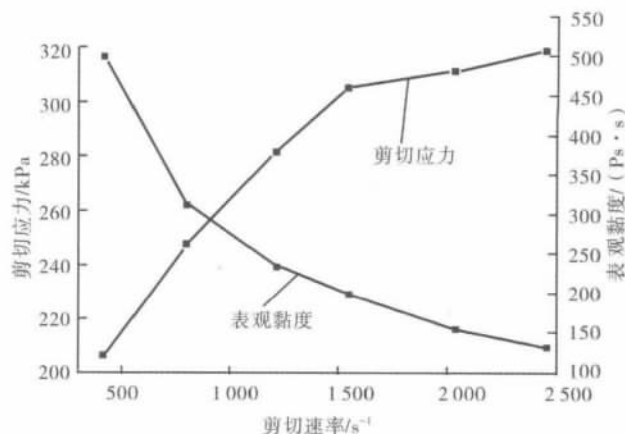


图4 PPC的剪切应力和熔体表观黏度随剪切速率变化曲线

熔体的自由体积增加,链段的活动能力增强,分子间的相互作用力减弱,从而使高聚物的流动性增大、黏度降低.在成型操作中,可以通过提高温度来增加PPC材料的流动性,但是升温幅度不能太大,这是由于大幅度地增加温度很可能使材料发生热降解,从而降低制品质量,而且成型设备等损耗也会较大,并且会恶化工作条件,因此需选择合适的加工温度来提高材料的加工流动性.

升高熔融温度可以改善聚合物的熔体流动行为.聚合物熔体黏度的温度依赖性可用Arrhenius方程来描述:

$$\eta = A \exp(E_a / RT)$$

其中 η 是黏度/(Pa·s), A 是常数, E_a 是熔体黏流活化能/(J·mol⁻¹), R 是普适气体常数/(J·mol⁻¹·K⁻¹), T 为绝对温度/K. PPC熔体的黏流活化能 E_a 可由 $\ln\eta$ 对 $1/T$ 线性关系的斜率获得,实验结果见表1.

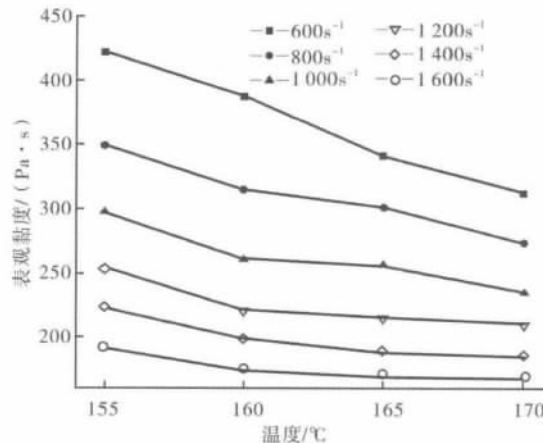


图5 PPC的表观黏度随温度变化曲线

表1 PPC熔体不同剪切速率下的黏流活化能

剪切速率/(s ⁻¹)	600	800	1 000	1 200	1 400	1 600
E_a /(kJ·mol ⁻¹)	13.69	10.22	9.61	8.18	8.03	6.12

PPC材料 E_a 的大小反映了聚合物熔体对温度的敏感性.从表1可知,PPC材料熔体的黏流活化能随着剪切速率的增加而降低,表明其黏度随剪切速率的增加对温度的敏感性降低.

3 结论

本文利用差示扫描量热分析仪、热重分析仪、电子拉力机、熔体流动速率仪和毛细管流变仪等对聚甲基乙撑碳酸酯(PPC)热性能、力学性能和熔融流变行为进行了研究.结果表明:

1) PPC具有较低的玻璃化转变温度和较差的热稳定性能,其中 $T_g = 31\text{ }^\circ\text{C}$,失重率5%时的温度为211.3 $^\circ\text{C}$.

2) PPC的力学性能较差,其拉伸强度和断裂伸长率分别为7.50 MPa和536.63%.

3) PPC熔体的流动速率随温度的升高有所增加,这为PPC的成型加工工艺制定提供了依据.

4) 由PPC熔体表观黏度与剪切应力和剪切速率关系曲线可以发现,PPC熔体是典型的非牛顿假塑性流体,表观剪切黏度随剪切速率的增加而降低.

5) PPC熔体的表观黏度随温度的增加而降低,

流动活化能随剪切速率提高而降低,表明其表观黏度对温度较敏感,在PPC成型加工工艺条件制定时,可采用升高加工温度和剪切速率的方法来提高其熔体的流动性.

参考文献:

- [1] Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide [J]. Journal of Polymer Science (Part B): Polymer Letters, 1969, 7(4): 287.
- [2] Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide with organometallic compounds [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1969, 130(1): 210.
- [3] 王秋艳, 翁云宣, 许国志. 聚甲基乙撑碳酸酯的研究进展 [J]. 中国塑料, 2011, 25(1): 9.
- [4] Wang S J, Du L C, Zhao X S, et al. Synthesis and characterization of alternating copolymer from carbon dioxide and propylene oxide [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85: 2327.
- [5] Zhu Q, Meng Y Z, Tjong S C, et al. Thermally stable and high molecular weight poly(propylene carbonate)s from carbon dioxide and propylene oxide [J]. Polymer International, 2002, 51(10): 1079.
- [6] Yoo S J, Lee S H, Jeon M, et al. Effects of compatibilizers on the mechanical, morphological and thermal properties of poly(propylene carbonate)/poly(methyl methacrylate) blends [J]. Macromolecular Research, 2013, 21(11): 1182.

(上接第34页)

收集纯化后N蛋白的体积约为35 mL, Ni柱亲和层析纯化所得蛋白质量约为105 mg.

由图7可见, 纯化后的麻疹N蛋白与相应抗体产生特异性反应, 证明该蛋白有较好的抗原性.

3 结论

本研究将麻疹病毒核壳蛋白基因导入到大肠杆菌中, 选择pET-32a(+)载体, 得到重组表达质粒pET-32a(+)/N. 同时对温度、时间、诱导剂浓度等诱导条件进行优化. 实验发现, 在温度37 $^\circ\text{C}$, 诱导时间4 h, IPTG浓度0.2 mmol/L的条件下目的蛋白表达量最高. 选择Ni²⁺配体亲和层析和DEAE柱纯化后, 蛋白纯度高达90%. 此蛋白表达纯化系统的建立和优化将会对MV病毒N蛋白的纯化和进一步探讨其功能提供依据.

参考文献:

- [1] 马雷钧, 陈志慧. 麻疹病毒流行株主要结构蛋白的基因变化 [J]. 国外医学预防诊断治疗用生物制品分册, 2002, 25: 6.
- [2] 王伟, 王海梅. RT-PCR法检测尿液标本中麻疹病毒核蛋白(N)基因的临床应用及意义 [J]. 山西医科大学学报, 2012, 43(12): 118.
- [3] Sousa E, Agudelo-Suárez A, Benavides F G, et al. ITSAL project: Immigration, work and health in Spain: the influence of legal status and employment contract on reported health indicators [J]. Publ Health, 2010, 55(5): 443.
- [4] 陈真, 卢亦愚. 麻疹核蛋白基因的表达及检测应用的研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(5): 123.
- [5] Willen S. How is health-related "deservingness" reckoned? Perspectives from unauthorized immigrants in Tel Aviv [J]. Soc Sci Med, 2012, 74(6): 812.