

可生物降解聚碳酸亚丙酯(PPC)/相容剂/聚丙烯(PP) 纺粘非织造布切片性能研究*

潘莉莎¹ 田政² 张政卿¹ 杨钦¹ 陈喆³ 陈龙敏³
庞素娟¹ 徐鼎^{1**} 林强^{4**}

(¹海南省精细化工工程技术研究中心 海南大学材料与化工学院 海口 570228)

(²重庆登康口腔护理用品股份有限公司 重庆 400025)

(³欣龙控股(集团)股份有限公司 海口 570125)

(⁴海南师范大学化学与化工学院 海口 571158)

摘要 采用熔融共混法制备可生物降解聚碳酸亚丙酯(PPC)/相容剂/聚丙烯(PP)纺粘非织造布切片,分别研究相容剂马来酸酐(MAH)、马来酸酐接枝聚丙烯(PP-2)、马来酸酐-苯乙烯接枝聚丙烯(PP-g-(MAH-co-St))对切片性能的影响.当 $m_{\text{PPC}}:m_{\text{PP}}$ 为70:30时,相容剂MAH、PP-2、PP-g-(MAH-co-St)的最优用量分别为PPC和PP总质量的1%、3%、8%,在最优用量下PPC/相容剂/PP纺粘非织造布切片的拉伸强度分别为20.16、21.27、26.34 MPa,熔体流动速率(MFR)分别为81.6 g/10min、103.6 g/10min、46.4 g/10min, $T_{-5\%}$ 较不添加相容剂时提高了50.5、10.0、28.0 K,扫描电镜图显示加了相容剂的切片内部结构紧密,相容性较好,30天降解率在3.12%以上.红外和核磁谱图表明相容剂PP-g-(MAH-co-St)的作用机理是其酸酐基团和PPC发生了开环反应,通过化学键作用促进PPC与PP相容.相容剂改善了切片的力学性能、热学性能和降解性能,提高了切片的界面粘附力和相容性,在满足纺粘生产工艺下,切片的综合性能和加工温度范围得到提高,为制备具有良好综合性能的可生物降解纺粘非织造布切片提供了理论数据.

关键词 生物降解, 聚碳酸亚丙酯, 聚丙烯, 相容剂, 纺粘, 非织造布

非织造布是将纤维层经过化学黏合、热熔或机械固结等方法而制成的片状纺织品,具有类似布的外观和性能.非织造布的生产技术主要有纺粘法、熔喷法、浆粕气流成网法、针(水)刺法、化学粘合法、热轧法、纺粘熔喷复合法(SMS)等.纺粘法又称纺丝成网法,在20世纪50年代末,美国杜邦(Du Pont)公司首先研究纺粘法非织造布并获得专利.在纺粘加工过程中,熔融的高聚物从喷丝孔挤出后,在冷空气中冷却,进入牵伸器的高速流场,并由高速气流对丝条进行拉伸而形成连续长丝后,在凝网帘上成网,并铺放在成网帘上,再经固结装置处理后形成纺粘非织造布^[1].

纺粘非织造布具有很好的物理机械性质,并远远超过短纤维干法成网非织造材料,纺粘法制成的织物主要用于制备强度大的材料,已在我国各个工程中使用.聚丙烯(PP)纺粘非织造布在即

弃产品中使用最多,但使用之后难以降解,给我国的环境带来了巨大的压力,所以制备可生物降解非织造布成为非织造业发展的热点^[2,3].刘青山等^[4]在将PP与 Cu^{2+} 掺杂的锐钛矿型纳米 TiO_2 共混,制成的PP纺粘非织造布可以催化光氧化降解,加快降解速度.张迎晨等将PP切片和可降解聚合物聚乳酸(PLA)熔融共混制成的蒙脱土/PP/PLA复合纤维材料^[5]、纳米氧化锌/PP/PLA复合纤维材料^[6]、碳纳米管/PP/PLA复合纤维材料^[7]都具备了良好的纺丝性和生物降解性.杨志云^[8]将PP与可控降解剂熔融共混改性制成了可控光-生物降解PP纤维及其制品,金鹏等^[9]在PP纤维表面涂覆降解剂 TiO_2 ,使PP纤维可以自身降解,这些研究表明用通过共混改性制备可降解非织造布切片是可行的.

聚碳酸亚丙酯(PPC)具有良好的可生物降解

* 2013-11-20 收稿, 2014-02-14 修稿;海南省产学研一体化专项项目(项目号 CXY20130047)、海南省自然科学基金(项目号 212020)、国家非织造材料工程技术研究中心开放课题(项目号 KFKT2012)和国家自然科学基金(基金号 51263007)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: happylisap@163.com; linqianggroup@163.com

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13413

性、生物兼容性和柔韧性^[10],将其与 PP 纺粘非织造布切片进行熔融共混,和 PP 良好的热学性能进行化学性能、力学性能进行优势互补,制备综合性能较优的可生物降解纺粘非织造布切片。PP 纺粘非织造布切片的加入,可以保证 PPC/PP 纺粘非织造布切片的可纺性,弥补 PPC 热稳定性和力学性能上的不足。但 PPC 和 PP 极性之间的差异造成二者相容性较差,为了改善 PPC/PP 纺粘非织造布切片的相容性,通过加入相容剂提高 PPC 和 PP 纺粘非织造布切片的相容性,进一步提高复合切片的综合性能,目前鲜见研究报道。

采用熔融共混法研究马来酸酐(MAH),市售相容剂马来酸酐接枝聚丙烯(PP-2)和自制相容剂马来酸酐-苯乙烯接枝聚丙烯 PP-g-(MAH-co-St) 3 种相容剂对 PPC/相容剂/PP 纺粘非织造布切片拉伸强度、断裂伸长率、熔体流动速率(MFR)、热学性能、微观形貌和降解性能的影响,并探讨相容剂的作用机理,为制备具有综合性能良好的可生物降解复合纺粘非织造布切片提供基础数据。

1 实验部分

1.1 原料与试剂及仪器

1.1.1 原料与试剂

聚碳酸亚丙酯 PPC(重均分子量 $M_w = 1.31 \times 10^5$,拉伸强度为 4.70 MPa,断裂伸长率为 981.23%;内蒙古蒙西高新材料股份有限公司);聚丙烯 PP 纺粘非织造布切片(型号 moplen HP552R;熔体流动速率 MFR = 19.1 g/10min,拉伸强度为 31.25 MPa,断裂伸长率为 38.60%;利安德巴塞尔工业集团);马来酸酐 MAH(AR,上海晶纯试剂有限公司);马来酸酐接枝聚丙烯(型号 PP-2,MAH 接枝率(G_{MAH})为 1.06%,南京德巴化工有限公司);马来酸酐-苯乙烯接枝聚丙烯 PP-g-(MAH-co-St)(海南大学材料与化工学院海南省精细化工工程技术研究中心研制, G_{MAH} 为 1.51%);磷酸氢二钠,磷酸二氢钠(AR,西陇化工股份有限公司)。

1.1.2 主要仪器

DZF-6020 型真空干燥箱(上海博讯实业有限公司);XS-60 橡塑共混主机、LH60 橡塑混合装置,LSJ20 塑料挤出装置,三辊压光机(上海科创橡塑机械设备有限公司);118 摇摆式高速中药粉碎机(浙江瑞安市永历制药机械有限公司);DF-II

型集热式磁力搅拌器(常用澳华仪器有限公司);XLW 智能电子拉力试验机(济南兰光机电有限公司);RL218-熔体流动速率测定仪(上海思尔达科学仪器有限公司);NETZSCH DSC Q100 热分析仪(美国 TA 仪器公司);NETZSCH TG Q600 热重分析仪(美国 TA 仪器公司);S-3000N 型扫描电子显微镜(日立公司)。

1.2 PPC/PP(PPC/相容剂/PP)纺粘非织造布切片的制备

将 PPC 在 50 ℃ 下真空干燥至恒重,再将 PPC、PP 纺粘非织造布切片(或 PPC、PP 纺粘非织造布切片、相容剂)按一定质量比混合均匀后在 LH60 混合器中熔融共混,共混温度为 175 ℃,共混转速为 35 r/min,共混时间为 5 min,制得共混物。将共混物粉碎成粉末后通过挤出机和三辊压光机压片成型后切片造粒,挤出机一、二、三、四区温度分别为 100、175、180、150 ℃,转速 20 r/min,压片机转速 70 r/min。制得 PPC/PP 纺粘非织造布切片代号如 PPC/PP(70/30)是指切片中 PPC、PP 纺粘非织造布切片的质量比为 70:30;制得 PPC/相容剂/PP 纺粘非织造布切片代号如 PPC/相容剂/PP(70/1/30)是指切片中 PPC、相容剂、PP 纺粘非织造布切片的质量比为 70:1:30。

1.3 纺粘非织造布切片的性能测试

1.3.1 拉伸性能测试

拉伸性能采用 XLW 智能电子拉力试验机测试,把压片后的试样裁成 100 mm × 10 mm 的样条进行测试,拉伸速率为 500 mm/min,测试环境温度为 30 ℃。

1.3.2 熔体流动速率(MFR)测定

MFR 采用 RL218-熔体流动速率测定仪测定,实验温度 210 ℃,标准载荷 2116.8 cN。

1.3.3 示差扫描量热分析(DSC)

DSC 采用 NETZSCH DSC Q100 热分析仪分析,升温速率为 10 K/min,测试温度范围为 -50 ℃ 至 200 ℃。

1.3.4 热重分析(TG)

TG 采用 NETZSCH TG Q600 热重分析仪分析,将约 10 mg 的切片装入热重天平样品池中,通入高纯 N₂ 吹扫,从室温(30 ℃)开始,以 10 K/min 的升温速率升温至 500 ℃,得到热失重曲线(TG)和微分热失重曲线(DTG)。

1.3.5 扫描电镜分析(SEM)

切片微观形貌分析采用 HITACHI S-3500N

型扫描电子显微镜分析,切片用液氮淬断后镀金,观察其内部微观形貌,放大倍数为 1000 倍。

1.3.6 降解性能分析

将面积为 $0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$,厚度为 4 mm 的切片干燥至恒重后,装入加有用磷酸氢二钠和磷酸二氢钠制成的 pH 值为 7.7 的磷酸盐缓冲液的试管中,置于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温油浴中加热降解.每隔 6 天更换一次磷酸盐缓冲液,确保溶液 pH 值的相对稳定.试样 30 天后取出,用蒸馏水反复冲洗,干燥至恒重.以失重率代表降解率,初重质量 m_0 (g),降解后质量为 m_1 (g);降解率 = 失重率 = $(m_0 - m_1)/m_0 \times 100,(\%)$ 。

1.3.7 红外光谱分析 (FTIR)

FTIR 采用 TENSOR27 傅里叶变换红外光谱仪对 PP-g-(MAH-co-St) 和 PPC/PP-g-(MAH-co-St) (60/40) 进行分析,用溴化钾压片后测定其特征吸收峰。

1.3.8 核磁分析 (NMR)

NMR 采用 BrukerAV400 核磁共振仪对 PP-g-(MAH-co-St) 和 PPC/PP-g-(MAH-co-St) (60/40) 进行 ^1H -NMR 分析,样品用 CDCl_3 溶解。

2 结果与讨论

2.1 相容剂对 PPC/相容剂/PP 纺粘非织造布切片拉伸性能的影响

2.1.1 MAH 用量对 PPC/MAH/PP 纺粘非织造布切片拉伸性能的影响

固定 PPC/PP 质量比为 70/30,MAH 加入量分别为 PPC 和 PP 总质量的 0%、0.5%、1%、2%、3% 和研究 MAH 用量对 PPC/MAH/PP 纺粘非织造布切片拉伸强度和断裂伸长率的影响,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,随着 MAH 用量的增加,切片的拉伸强度先增大后减小,断裂伸长率逐渐降低,当 MAH 用量为 1% 时切片的拉伸强度达到最大值为 20.16 MPa,断裂伸长率为 43.38%,这是因为 MAH 与 PPC 发生了开环反应^[11,12],在共混温度下与 PP 发生了接枝反应^[13],通过化学键将 PP 与 PPC 结合起来,增加了 PP 和 PPC 的界面黏附力,提高了拉伸强度.但加入 MAH 改善切片拉伸强度的同时,MAH 与 PP、PPC 相互作用,会降低切片的柔性,断裂伸长率下降.所以 MAH 加入量不是越多越好,过多的 MAH 会发生自聚反应,不利与 PPC 进一步发生大分子偶联反应^[11],导致拉伸

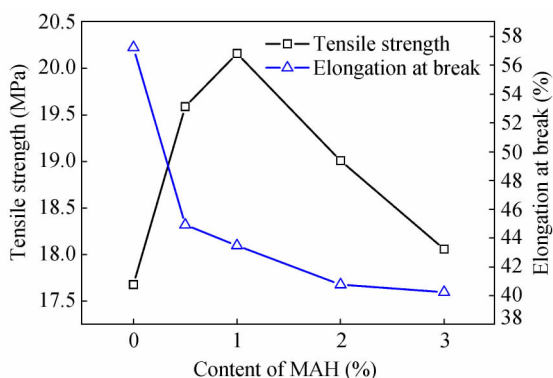


Fig. 1 The effect of the content of MAH on the tensile strength and elongation at break of the PPC/MAH/PP spun-bonded non-woven fabric slices

强度下降。

2.1.2 PP-2 用量对 PPC/PP-2/PP 纺粘非织造布切片拉伸性能的影响

固定 PPC/PP 质量比为 70/30,PP-2 加入量分别为 PPC 和 PP 总质量的 0%、1%、2%、3%、4% 和 5%,研究 PP-2 用量对 PPC/PP-2/PP 纺粘非织造布切片拉伸强度和断裂伸长率的影响,结果如图 2 所示.由图 2 可知,随着 PP-2 用量的增加,拉伸强度先增大后减小,断裂伸长率先减小后增大,当用量达到 3% 时,拉伸强度最大为 21.27 MPa,断裂伸长率最小为 35.89%,说明 PP-2 的极性酸酐基团与 PPC 的羟基发生了反应^[14],同时 PP-2 中的 PP 链段和切片中的 PP 共晶相容,降低了切片的界面能量,提高了 PPC 与 PP 间的界面黏附力,使切片拉伸强度增加.但 PP-2 用量过多会使切片界面层变厚,易于产生界面层内应力使切片产生界面层破坏,导致切片的强度和模量下降,增容作用减弱^[14],所以,继续增加 PP-2 用量,

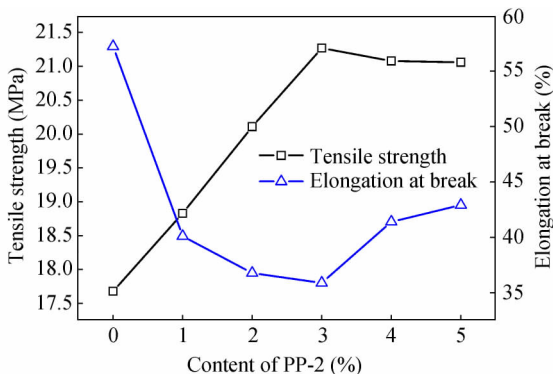


Fig. 2 The effect of the content of PP-2 on the tensile strength and elongation at break of the PPC/PP-2/PP spun-bonded non-woven fabric slices

切片的拉伸强度增加不明显,还有减小的趋势.

2. 1. 3 PP-g-(MAH-co-St) 用量 对 PPC/PP-g-(MAH-co-St)/PP 纺粘非织造布切片拉伸性能的影响

固定 PPC/PP 质量比为 70/30, PP-g-(MAH-co-St) 加入量分别为 PPC 和 PP 总质量的 0%、2%、4%、6%、8% 和 10%, 研究 PP-g-(MAH-co-St) 用量对 PPC/PP-g-(MAH-co-St)/PP 纺粘非织造布切片拉伸强度和断裂伸长率的影响, 结果如图 3 所示. 由图 3 可知, 随着 PP-g-(MAH-co-St) 用量的增加, 拉伸强度先增大后减小, 断裂伸长率先减小后增大, 当用量达到 8% 时, 拉伸强度最大为 26. 34 MPa, 断裂伸长率最小为 21. 26%. PP-g-(MAH-co-St) 对切片拉伸性能影响的作用机理在

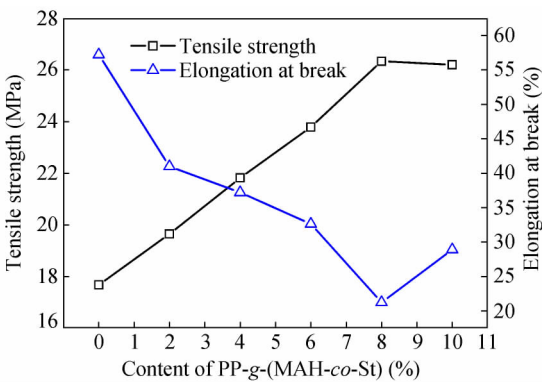


Fig. 3 The effect of the content of PP-g-(MAH-co-St) on the tensile strength and elongation at break of the PPC/PP-g-(MAH-co-St)/PP spun-bonded non-woven fabric slices

2. 6 节中进行探讨.

Table 1 The effect of compatibilizers on the tensile strength of the slices with different PPC/PP blending ratios

PPC/PP	Tensile strength (MPa)			
	No compatibilizer	Adding 1% MAH	Adding 3% PP-2	Adding 8% PP-g-(MAH-co-St)
90/10	6. 73	10. 95	15. 37	17. 56
80/20	9. 05	18. 25	18. 73	21. 37
70/30	17. 68	20. 16	21. 27	26. 34
60/40	24. 32	22. 31	24. 39	24. 62

2. 1. 4 相容剂对不同 PPC/PP 共混比例切片的拉伸强度的影响

分别将 MAH、PP-2 和 PP-g-(MAH-co-St) 按 PPC 和 PP 总质量的 1%、3%、8% (即提高切片拉伸强度的最佳比例) 加入 PPC/PP 质量比为 90/10、80/20、70/30、60/40 共混体系中熔融共混, 研究相容剂对不同共混比例切片拉伸强度的影响, 结果如表 1 所示.

由表 1 可知, MAH、PP-2 和 PP-g-(MAH-co-St) 的加入提高了切片的拉伸强度, 在不同 PPC/PP 共混比例中, 当加 8% PP-g-(MAH-co-St) 到 PPC/PP (70/30) 中拉伸强度最大, 可达 26. 34 MPa, 所以相容剂的加入提高了 PPC 和 PP 间的黏附力, 从而提高了切片的拉伸强度. 在不加相容剂的情况下, 随着 PP 纺粘非织造布切片的加入, 拉伸强度逐渐提高. 由于本文以制备可生物降解纺粘非织造布切片为目的, 当 PPC/PP 的质量比为 70: 30 时, 切片的可降解质维持在 70% 以上, 且拉伸强度较好, 是理想的配比.

当 PPC/PP 质量比为 70: 30 时, 分别加入质量比为 2% 的 MAH、PP-2 和 PP-g-(MAH-co-St), 研究相同用量相容剂对切片拉伸强度的影响, 结

果如表 2 所示. 由表 2 可知, 在同一用量下, PP-2 对拉伸强度的提高较大, 其次为 PP-g-(MAH-co-St), 这可能是因为 PP-2 用量为 2% 时, 接近它的最优用量 3%, 由表 2 还可知 PP-g-(MAH-co-St) 用量为 2% 的切片拉伸强度接近加 MAH 和 PP-2 切片的, 如继续增加用量, 还会进一步提高.

Table 2 The effect of compatibilizers with the same content on the tensile strength of the slices

Tensile strength (MPa)		
PPC/MAH/PP (70/2/30)	PPC/PP-2/PP (70/2/30)	PPC/PP-g-(MAH-co-St)/ PP (70/2/30)
19. 01	20. 11	19. 65

2. 2 相容剂对 PPC/相容剂/PP 纺粘非织造布切片熔体流动速率 (MFR) 的影响

2. 2. 1 MAH 用量对切片 MFR 的影响

MAH 用量对 PPC/PP 纺粘非织造布切片 MFR 的影响如图 4 所示. 由图 4 可知, 随着 MAH 用量的增加, 切片的 MFR 先减小后增大, 这是因为 MAH 与 PPC 发生封端反应, 进一步发生大分子偶联反应, 切片的分子量增加, 拉伸强度、热稳定性和界面黏附力提高. 但过多加入 MAH 不利

于与 PPC 进一步发生大分子偶联反应,造成拉伸强度下降,PPC 与 PP 相互间作用减弱,MFR 增大^[14].

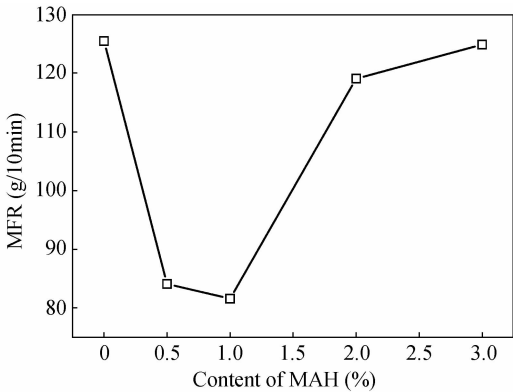


Fig. 4 The effect of the content of MAH on the MFR of the PPC/MAH/PP spun-bonded non-woven fabric slices

2.2.2 PP-2 用量对 PPC/ PP-2/PP 纺粘非织造布切片 MFR 的影响

PP-2 用量对 PPC/ PP-2/PP 纺粘非织造布切片 MFR 的影响如图 5 所示. 由图 5 可知,随着 PP-2 用量的增加,切片的 MFR 逐渐减小. 这是因为 PP-2 上酸酐基团与 PPC 相互作用,同时 PP-2 中的 PP 链段和切片中的 PP 的互容性增强,提高了界面黏附力,阻碍了分子链运动,通过化学键和共晶作用提高 PPC 和 PP 纺粘切片的黏附力,降低分子间流动性,从而降低了 MFR^[12].

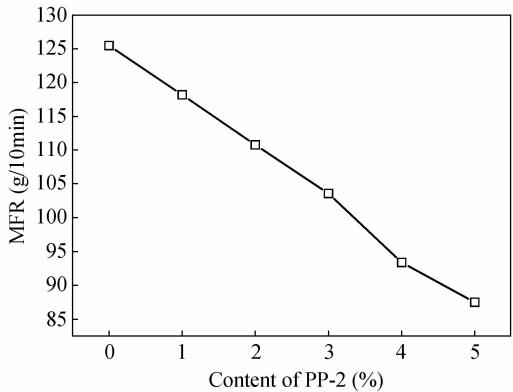


Fig. 5 The effect of the content of PP-2 on the MFR of the PPC/PP-2/PP spun-bonded non-woven fabric slices

2.2.3 PP-g-(MAH-co-St) 用量对 PPC/PP-g-(MAH-co-St)/PP 纺粘非织造布切片切片 MFR 的影响

PP-g-(MAH-co-St) 用量对 PPC/PP-g-(MAH-co-St)/PP 纺粘非织造布切片 MFR 的影响如图 6

所示. 由图 6 可知,随着 PP-g-(MAH-co-St) 用量的增加,切片的 MFR 逐渐减小. PP-g-(MAH-co-St) 对切片 MFR 影响的作用机理在 2.6 节中进行探讨.

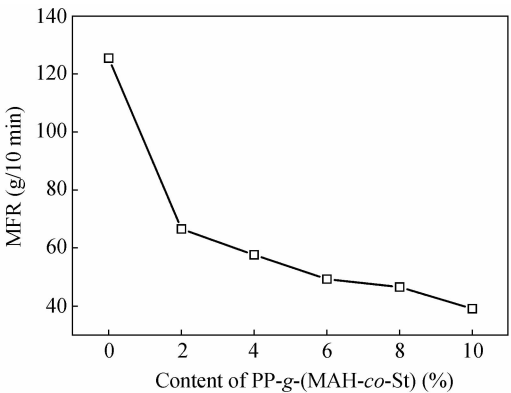


Fig. 6 The effect of the content of PP-g-(MAH-co-St) on the MFR of the PPC/PP-g-(MAH-co-St)/PP spun-bonded non-woven fabric slices

2.2.4 相容剂对不同 PPC/PP 共混比例切片 MFR 的影响

将 MAH、PP-2 和 PP-g-(MAH-co-St) 按 PPC 和 PP 总质量的 1%、3% 和 8% (即提高切片拉伸强度的最佳比例) 分别加入 PPC/PP 质量比为 90/10、80/20、70/30 和 60/40 体系中熔融共混,研究相容剂对不同共混比例切片 MFR 的影响,结果如表 3 所示. 由表 3 可知,在最优用量下,相容剂对切片 MFR 的影响作用程度,分别是 PP-g-(MAH-co-St) > MAH > PP-2, PP-g-(MAH-co-St) 的加入对切片的 MFR 降低最为明显,所以 PP-g-(MAH-co-St) 的加入明显提高了分子间的黏附力. MFR 是反应熔体流变性能好坏的一个参数,PP 切片的 MFR 在 10 ~ 50 g/10 min 之间,而一般纺粘非织造布要求切片的 MFR 在 20 ~ 60 g/10 min 之间^[15],所以 PP-g-(MAH-co-St) 更适合做 PPC/PP 纺粘非织造布切片的相容剂. 如果 MFR 等达不到非织造布的要求,可以控制加工温度,加分子量调节剂等来满足非织造布的物理性能^[16].

固定 PPC/PP 质量比为 70:30 中,分别加入 2% 的 MAH、PP-2 和 PP-g-(MAH-co-St),考察相同用量相容剂对切片 MFR 的影响,结果如表 4 所示. 由表 4 可知,相同用量下,PP-g-(MAH-co-St) 对 PPC/PP 纺粘非织造布切片的 MFR 降低最明显,符合纺粘非织造布切片的要求.

Table 3 The effect of compatibilizers on the MFR of the slices with different blending ratios

PPC/PP	MFR (g/10min)			
	No compatibilizer	Adding 1% MAH	Adding 3% PP-2	Adding 8% PP-g-(MAH-co-St)
90/10	602.7	49.3	63.7	28.5
80/20	478.8	78.4	84.8	41.3
70/30	125.5	81.6	103.6	46.6
60/40	120.8	90.2	114.3	50.1

Table 4 The effect of compatibilizers with the same content on the MFR of the slices

MFR (g/10min)		
PPC/MAH/PP (70/2/30)	PPC/PP-2/PP (70/2/30)	PPC/PP-g-(MAH-co-St)/PP (70/2/30)
119.1	110.8	66.6

2.3 相容剂对 PPC/相容剂/PP 纺粘非织造布切片热学性能的影响

选取切片 PPC/PP (70/30)、PPC/MAH/PP (70/1/30)、PPC/PP-2/PP (70/3/30)、PPC/PP-g-(MAH-co-St)/PP (70/8/30) 做 DSC 和 TG 分析,结果如图 7、图 8 和表 5 所示. 由图 7、图 8 和表 5

可知,PPC 的 T_g 为 20.0℃^[17],PPC/PP (70/30) 的 T_g 为 28.4℃,加了 MAH、PP-g-(MAH-co-St) 后切片的 T_g 有所提高,扩大了切片的使用温度范围. 切片存在 2 个 T_{max} ,为两步热失重,第一步为 PPC 热降解,第二步为 PP 的热分解. 当 MAH、PP-2 和 PP-g-(MAH-co-St) 用量分别为 1%、3%、8% 时, $T_{-5\%}$ 较不添加相容剂时分别提高了 50.5、10.0 和 28.0 K. 这是因为 MAH、PP-2 和 PP-g-(MAH-co-St) 的酸酐基团和 PPC 发生了开环反应^[11],抑制了 PPC“解拉链式”降解^[18],并与 PP 主链作用,提高了空间位阻,从而提高了切片的起始分解温度和热稳定性,扩大了切片的加工温度范围.

Table 5 Thermal properties of PPC, PP and PPC/PP slices

Material	T_g (°C)	T_m (°C)	$T_{-5\%}$ (°C)	$T_{-50\%}$ (°C)	$T_{-95\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	
PPC	20.0	—	164.0	241.5	287.5	170.5	242.5
PPC/PP (70/30)	28.4	163.7	216.0	251.0	399.0	242.0	375.0
PPC/MAH/PP (70/1/30)	30.0	163.6	266.5	294.0	379.5	287.5	351.0
PPC/PP-2/PP (70/3/30)	27.4	163.4	226.0	260.0	394.0	242.0	378.0
PPC/PP-g-(MAH-co-St)/PP (70/8/30)	31.3	162.7	244.0	281.0	414.5	266.0	401.0
PP	—	165.4	321.5	369.0	395.5	—	379.0

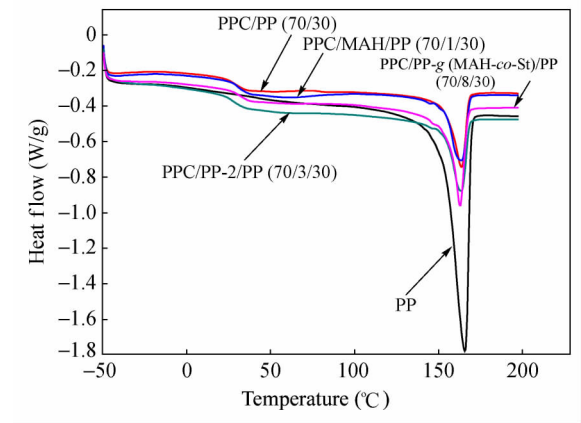


Fig. 7 DSC curves of PP and PPC/PP slices

2.4 PPC/相容剂/PP 纺粘非织造布切片的微观形貌分析

选取纺粘非织造布切片 PPC/PP (70/30)、PPC/MAH/PP (70/1/30)、PPC/PP-2/PP (70/3/30)

30) 和 PPC/PP-g-(MAH-co-St)/PP (70/8/30) 液氮淬断后用 SEM 观察内部微观形貌,结果如图 9 所示. 由图 9 可知,没加相容剂的切片由于分散相和连续相相容性差导致两相明显分离,断面粗糙,存在凹陷、裂纹. 加了相容剂的切片在淬断时 PP 与连续相 PPC 同时断裂,PPC 和 PP 之间有良好的黏附力,断裂较为平整,结构紧密,呈现出较好的相容性.

2.5 相容剂对 PPC/相容剂/PP 纺粘非织造布切片降解性能的影响

选取切片 PPC/PP (70/30)、PPC/MAH/PP (70/1/30)、PPC/PP-2/PP (70/3/30)、PPC/PP-g-(MAH-co-St)/PP (70/8/30)、PPC 和 PP 纺粘非织造布切片在磷酸缓冲液中降解,降解数据如图 10 所示. 由图 10 可知,切片置于磷酸缓冲液中 30 天,PPC 的降解率达 4.30%,PP 基本不降解,

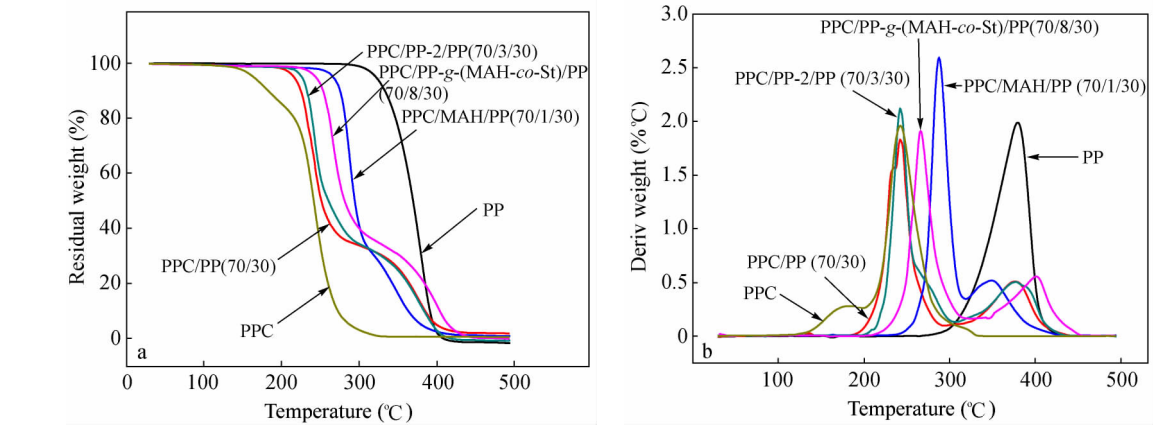


Fig. 8 The TG curves (a) and DTG curves (b) of PP,PPC and PPC/PP slices

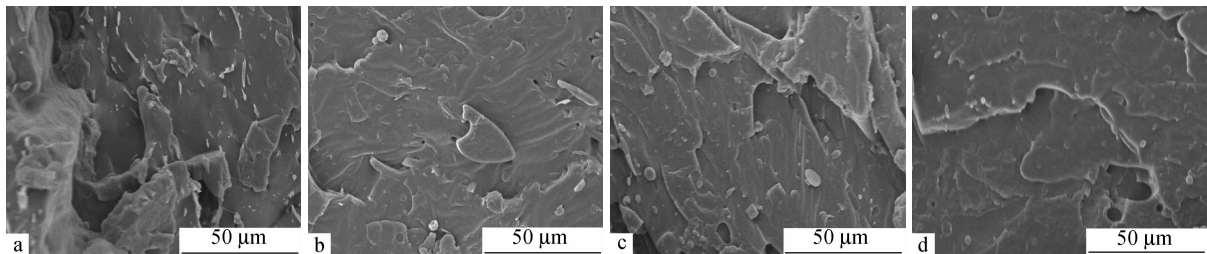


Fig. 9 The SEM micrographs of the slices: (a) PPC/PP(70/30), (b) PPC/MAH/PP(70/1/30), (c) PPC/PP-2/PP(70/3/30) and (d) PPC/PP-g-(MAH-co-St)/PP(70/8/30)

PPC/PP(70/30)的降解率为3.04%,加了相容剂的PPC/相容剂/PP 纺粘非织造布切片30天降解率均保持在3.12%以上,这是由于MAH、PP-2、PP-g-(MAH-co-St)的加入促进了PPC和PP的相容性,PPC和PP分散均匀,随着PPC的水解和微生物降解,PP和PPC的表面会更多的接触磷酸盐缓冲液,从而提高切片的降解率^[19]. 所以通过熔融共混能达到优势互补,制备出可生物降解的PPC/相容剂/PP 纺粘非织造布切片.

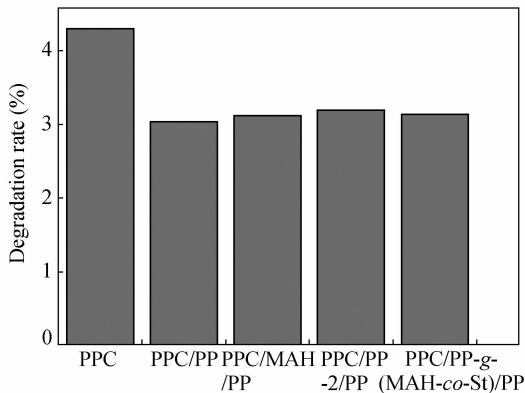


Fig. 10 The degradation rates of PPC, PP and PPC/compatibilizer/PP slices

2.6 PP-g-(MAH-co-St)对PPC/PP 纺粘非织造布切片影响作用机理探讨

将PPC与PP-g-(MAH-co-St) ($G_{MAH} = 1.51\%$)按质量比60:40熔融共混,制得的PPC/PP-g-(MAH-co-St)与PP-g-(MAH-co-St)进行红外光谱分析(FTIR)和核磁分析(NMR),如图11,图12所示.

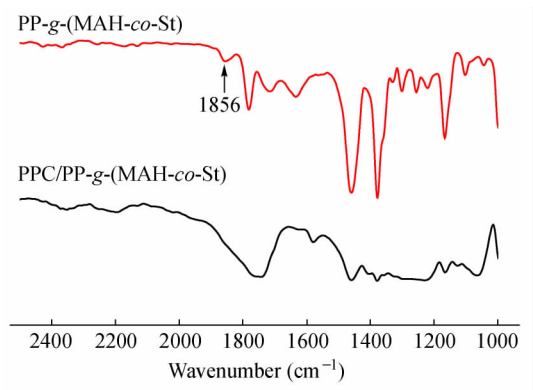


Fig. 11 FTIR spectra of PP-g-(MAH-co-St) and PPC/PP-g-(MAH-co-St)

许家友等研究表明^[20] MAH为环状酸酐,在1800 cm⁻¹附近出现羰基的反对称伸缩振动峰,在1750 cm⁻¹附近出现羰基的对称伸缩振动峰.从图

11 可知,PP-g-(MAH-co-St)在这两个位置出现了特征峰,所以 PP-g-(MAH-co-St) 分子主链上的酸酐基团为环状酸酐,而在 PPC/PP-g-(MAH-co-St) 中,1800 cm⁻¹附近羰基的反对称伸缩振动峰消失了。

由图 12 可知,化学式中 PP-g-(MAH-co-St) 在图 13 的反应式中“1”位置的峰(δ=2~2.5)在 PPC/PP-g-(MAH-co-St) 的¹H-NMR 谱图中消失或发生了位移,说明 PPC 和 PP-g-(MAH-co-St) 发生了开环反应。除此之外,峰的消失也可能是 PP-g-(MAH-co-St) 上的 MAH 在与 PPC 熔融共混时发生了解。

由分析结果可推断 PP-g-(MAH-co-St) 的酸酐基团和 PPC 发生了开环反应,反应式如图 13 所示。所以 PPC 和 PP-g-(MAH-co-St) 通过化学键作用相容,而 PPC/PP 切片中的 PP 与 PP-g-(MAH-co-St) 中的 PP 链段共晶相容,相互缠绕,采取最有利的构象,促进增容,从而增强了切片两组分之间的相互作用,提高了拉伸强度;阻碍了分子链的正常排列,导致切片熔体流动性变差,降低

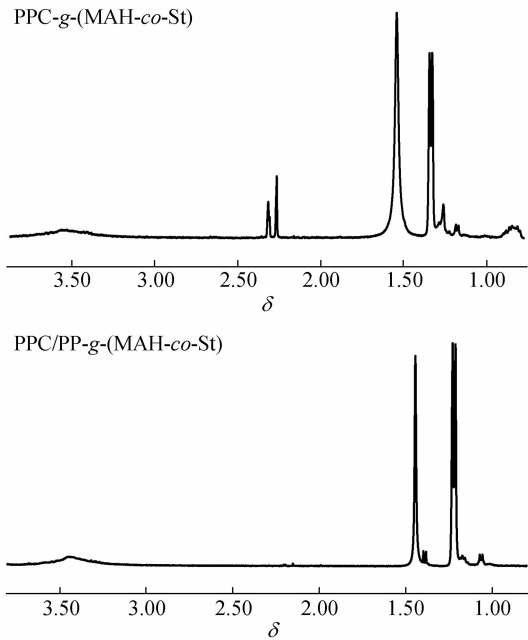


Fig. 12 ¹H-NMR spectra of PP-g-(MAH-co-St) and PPC/PP-g-(MAH-co-St)

了切片的 MFR,界面黏附力增加,界面张力降低,提高了切片的热稳定性。

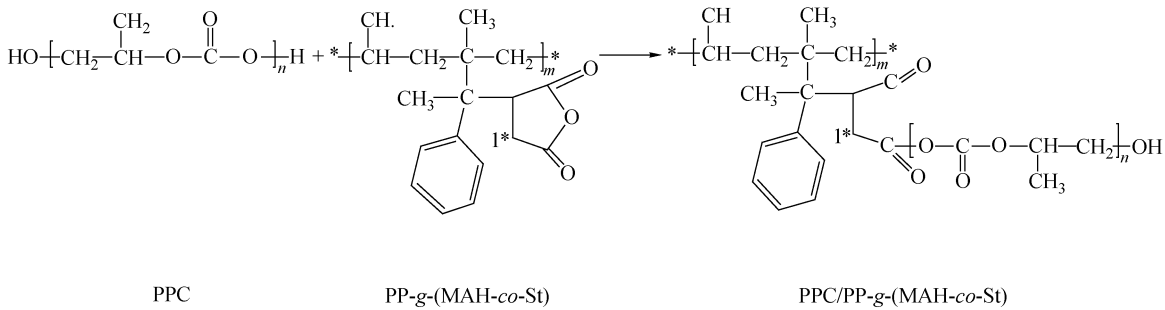


Fig. 13 Reaction equation of PPC and PP-g-(MAH-co-St)

3 结论

(1) MAH、PP-2、PP-g-(MAH-co-St) 的加入能显著提高 PPC/PP 纺粘非织造布切片的拉伸强度,降低了切片的 MFR,当 PPC 与 PP 纺粘非织造布切片质量比为 70:30, MAH、PP-2 和 PP-g-(MAH-co-St) 最优用量分别为 PPC 和 PP 纺粘非织造布切片总质量的 1%、3% 和 8%,拉伸强度可分别达 20.16、21.27 和 26.34 MPa, MFR 分别为 81.6 g/10min、103.6 g/10min、46.4 g/10min。

(2) 热学性能分析表明, MAH、PP-2 和 PP-g-(MAH-co-St) 的加入提高了 PPC/PP 纺粘非织造布切片热分解温度,当 MAH、PP-2 和 PP-g-(MAH-co-St) 用量分别为 1%、3% 和 8% 时, T_{-5%}

较不加相容剂时提高了 50.5、10.0 和 28.0 K。

(3) 微观形貌分析表明,加入 MAH、PP-2 和 PP-g-(MAH-co-St) 的切片内部结构紧密,改善了切片的相容性。当 MAH、PP-2 和 PP-g-(MAH-co-St) 用量分别为 1%、3% 和 8% 时,切片在磷酸盐缓冲液中 30 天降解率为 3.12%、3.20% 和 3.14%,对环境友好。

(4) 通过红外光谱和氢核磁共振波谱分析,可推断 PP-g-(MAH-co-St) 的酸酐基团和 PPC 发生了开环反应, PPC 和 PP-g-(MAH-co-St) 通过化学键作用相容,而 PPC/PP 切片中的 PP 与 PP-g-(MAH-co-St) 中的 PP 链段共晶相容,相互缠绕,采取最有利的构象,促进增容,从而增强了切片两组分之间的相互作用,提高了拉伸强度;阻碍了分

子链的正常排列,导致切片熔体流动性变差,降低了切片的热稳定性. 提高了切片的热稳定性.
了切片的 MFR,界面黏附力增加,界面张力降低,

REFERENCES

1 Zhao B. Polym Eng Sci,2007,47(4):509~515

2 Puchalski M,Krucinska I,Sulak K,Chrzanowski M,Wrzosek H. Text Res J,2013,83(17):1775~1785

3 Ohkawa K,Kim H,Lee K. J Polym Environ,2004,12(4):211~218

4 Liu Qingshan(刘青山),Zhou Siyuan(周思远),Zhao Yaoming(赵耀明),Xue Xiaochuan(薛孝川). Products used in textile(产品用纺织品),2006,(9):7~10

5 Zhang Yingchen(张迎晨),Zhu Haiyan(朱海燕),Wu Hongyan(吴红艳),Qiu Yiping(邱夷平). Chinapatent,200810203171. 9. 2009-04-15

6 Zhang Yingchen(张迎晨),Qin Shu(秦诩),Wu Hongyan(吴红艳),Qiu Yiping(邱夷平). China patent,200810203172. 3. 2009-04-15

7 Zhang Yingchen(张迎晨),Zhou Jing(邹静),Wu Hongyan(吴红艳),Qiu Yiping(邱夷平). China patent,200810203173. 8. 2009-04-22

8 Yang Zhiyun(杨志云). Shanghai Textile Science & Technology(上海纺织科技),2004,32(5):56~57

9 Jin Peng(金鹏),Xia Zhizheng(夏志政),Wang Daochang(王道航),Yuan Honggang(袁洪刚). Advanced Textile Technology(现代纺织技术),2007,(2):43~44

10 Xu J,Li R K Y,Xu Y. Eur Polym J,2005,41:881~888

11 Lai Mingfang(赖明芳),Li Jing(李静),Yang Jun(杨钧),Wang Jinfeng(王晋峰),Liu Jingjiang(刘景江). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(6):895~898

12 Yoo S J,Lee S H,Jeon M,Lee H S,Kim W N. Macromol Res,2013,21(11):1182~1187

13 Zhang M,Colby R H,Milner S T,Chung T C M. Macromolecules,2013,46(11):4313~4323

14 Tian Zheng(田政),Pan Lisha(潘莉莎),Gao Pengbo(高鹏博),Xu Nai(徐鼐),Pang Sujuan(庞素娟),Lin Qiang(林强),Chen Longmin(陈龙敏),Chen Zhe(陈喆). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2013,(4):482~490

15 Guo Hexin(郭合信). Spunbonded nonwovens(纺粘法非织造布). Beijing(北京):China Textile and Apparel Press(中国纺织出版社),2003. 51~52

16 Liu Ya(刘亚),Liu Lu(刘璐). Nonwovens(非织造布),2006,14(2):27~29

17 Liu H H,Pan L S,Lin Q,Xu N,Lu L B,Pang S J,Fu S B. E-polymers,2010,(3):1~9

18 Pang S J,Xu G,Xu N,Pan L S,Wang X. J Appl Polym Sci,128(3):2020~2029

19 Tao J,Song C J,Cao M F,Hu D,Liu L,Liu N,Wang S F. Polym Degrad Stabil,2009,94:575~583

20 Xu Jiayou(许家友),Ban Huazhen(班华真),Ye Changqing(叶常青),Yang Jun(杨俊),Hao Yong(郝勇). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程),2010,26(6):79~85

Performance of Biodegradable Spun-bonded Non-woven Fabric
Slices of Poly(propylene carbonate)/Compatibilizer/Polypropylene

Li-sha Pan¹, Zheng Tian², Zheng-qing Zhang¹, Qin Yang¹, Zhe Chen³, Long-min Chen³,
Su-juan Pang¹, Nai Xu^{1*}, Qiang Lin^{4*}

(¹ Hainan Provincial Fine Chemical Engineering Research Center, College of Materials and Chemical Engineering,
Hainan University, Haikou 570228)

(² Dencare(Chongqing) Oral Care Co., Ltd, Chongqing 400025) (³ Xinlong Holding (Group) Company Ltd, Haikou 570125)

(⁴ College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158)

Abstract The biodegradable spun-bonded non-woven fabric slices of poly(propylene carbonate) (PPC)/compatibilizer/polypropylene (PP) were prepared by melt blending. Three different compatibilizers were used in this study: maleic anhydride (MAH), polypropylene grafted with maleic anhydride (PP-2) and polypropylene grafted with maleic anhydride and styrene (PP-g-(MAH-co-St)), and the effects of these three compatibilizers on the performance of slices were studied. The results shown that the optimal contents of MAH, PP-2 and PP-g-(MAH-co-St) were 1%, 3% and 8%, respectively. When the weight ratio of PPC: PP was 70: 30, the tensile strengths of slices were 20. 16, 21. 37 and 26. 34 MPa, MFRs were 81. 6 g/10min, 103. 6 g/10min and 46. 4 g/10min, $T_{-5\%}$ increased by 50. 5 K, 10. 0 K and 28. 0 K with the optimal contents of MAH, PP-2 and PP-g-(MAH-co-St) respectively. SEM analysis results shown that the slices with compatibilizers became smoother, had less depressions and cavities, the 30 days degradation rate of slices with the compatibilizers were more than 3. 12%. Ring-opening reactions between the anhydride functional groups of PP-g-(MAH-co-St) and PPC were showed by FTIR and ¹H-NMR spectra, so the compatibility and comprehensive performance of the slices were improved. The mechanical, thermal, morphological and degradable properties can be improved by adding the compatibilizers.

Keywords Biodegradable, Poly(propylene carbonate), Polypropylene, Compatibilizer, Spun-bonded, Nonwoven fabric

* Corresponding authors: Nai Xu, E-mail: happylisap@163. com
Qiang Lin, E-mail: linqianggroup@163. com