

# PBS 空壳微球的制备以及对 基材 PBS 热劣化和降解性能的影响

张敏<sup>1</sup>, 陈峰<sup>1</sup>, 来水利<sup>1</sup>, 张婷<sup>1</sup>, 邱建辉<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021;

2. 秋田县立大学, 秋田 015-0055, 日本)

**摘要:**依据层层自组装技术(LBL)、采用了溶剂/非溶剂法制备了聚丁二酸丁二醇酯(PBS)空壳微球, 然后将其添加到基材 PBS 当中, 考察了该微球对基材 PBS 热劣化以及堆肥降解的影响。结果表明采用这种 W/O/W 的方法进行微球制备, 当内水相添加量为 3 mL, 占油相体积 20% 时, 空壳微球粒径主要在 80~130  $\mu\text{m}$  之间; 添加空壳微球的基材与纯基材相比, 热劣化时力学性能下降减缓, 并且堆肥降解速度增加近 1 倍。

**关键词:** PBS; 层层自组装; 空壳微球; 堆肥降解

中图分类号: TQ324.41

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)09-0040-03

## Preparation of PBS hollow microspheres and effect on thermal degradation of PBS-substrate

ZHANG Min<sup>1</sup>, CHEN Feng<sup>1</sup>, LAI Shui-li<sup>1</sup>, ZHANG Ting<sup>1</sup>, QIU Jian-hui<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry, the Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. Akita Prefecture University, Akita 015-0055, Japan)

**Abstract:** Based on layer-by-layer assembling technique, poly butylene succinate (PBS) hollow microspheres are prepared by the solvent non-solvent method, and then added into PBS-substrate. The effects on thermal degradation and degradable behaviors of PBS-substrate are investigated. The results show that when volume of inner water phase is 3 mL, which is 20% of the oil-phase, the microspheric particle size mainly shows a distribution between 80 nm and 130  $\mu\text{m}$ . Compared with the pure substrate, the mechanical properties of substrate added with microspheres can be better maintained under heating, and the compost degradation rate nearly doubles.

**Key words:** PBS; layer-by-layer assembling; hollow microspheres; composting degradation

废弃塑料对环境存在巨大污染<sup>[1-2]</sup>, 研究者渐渐倾向于开发性能优异并且降解性能好的塑料。聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是目前公认的有可能完全可生物降解的聚酯材料, 但其降解能力还没有达到预期水平<sup>[3-9]</sup>。通常是通过添加第三组份调解 PBS 材料的性能或降解能力, 但由于某些添加物与基材的相容性问题, 导致了基材的力学性能的下降。笔者依据 LBL 理论<sup>[10-13]</sup>、采用了溶剂/非溶剂法制备了空壳的 PBS 微球, 并添加到基材中, 在基材中形成一些微小气泡, 这些气泡在基材的不同阶段有着不同的作用: 在基材使用过程中微小气泡便是基材的“储热室”, 在降解过程中微小气泡是基材的“蓄水池”, 可促进材料中酯键的水解作用。由于添加的是同种材料, 因此不存在不相容的问题。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及仪器

PBS, 日本昭和公司; 三氯甲烷、甲醇, 分析纯; Span-80, 东营市丰祥油脂精细化工有限责任公司; BK-POL 偏光、生物显微镜, 重庆奥特光学仪器有限公司; Spectrum 100 红外光谱分析仪, Perkin-Elmer; FD-5 真空冷冻干燥箱, 北京博医康实验仪器有限公司; HITACHI S-570 扫描电镜。

### 1.2 PBS 实心微球的制备

在 10 mL 三氯甲烷溶液中加入 0.3 g PBS, 搅拌溶解, 将制成的初乳与 50 mL 甲醇混合, 形成 O/W/O 型复合乳液, 随着三氯甲烷不断的被抽提到甲醇中, 使得 PBS 逐渐的固化而形成微球。

收稿日期: 2009-05-09

基金项目: 国家自然科学基金(50673056); 温州科技计划项目(H20080045)

作者简介: 张敏(1956-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境友好高分子材料方面的研究, 029-83184569, zhanglaoshi00@163.com。

### 1.3 PBS空壳微胶囊的制备

在10 mL三氯甲烷溶液中滴入2% (体积分数) 的乳化剂Span-80, 搅拌均匀后, 加入3 mL的蒸馏水和0.3 g PBS, 搅拌溶解, 制成W/O型初乳。将制成的初乳与50 mL甲醇混合, 形成O/W/O型复合乳液, 随着三氯甲烷不断的被抽提到甲醇中, 使得PBS逐渐的固化而形成微球。制备结束后, 将反应液倒入分液漏斗中静止分层, 取下层沉淀物, 放入冷冻干燥机中, 干燥24 h得到干燥的PBS空壳微胶囊。

### 1.4 热劣化和土壤降解实验

将PBS空壳微球, 按0%、5%、10%和15%的质量分数添加到PBS中去, 制成薄膜, 将膜剪成尺寸大小均为20 mm × 5 mm待用。在真空箱中调节温度恒定在70℃。将薄膜放入其中, 进行1个月的热劣化, 对热劣化后的薄膜进行力学性能测试。

用堆肥土制作浓度均一的土壤培养液, 将适量的土壤培养液倒入锥形瓶中, 放入薄膜(2组平行样), 进行1个月堆肥降解实验。每5 d取出薄膜一次, 洗净干燥, 称重并记录。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同内水相占油相的体积比与粒径大小的关系

内水相占氯仿相的比例对于微球的粒径影响很大, 实验中采用了4种比例, 并对粒径做了分析(见图1), 随着内水相的增多, 粒径整体增大, 粒径分布逐渐变宽, 其中当内水相占氯仿相体积25%时, 粒径分布分散明显, 因此本文中采用体积分数20%作为内水相添加量。分别以相同工艺制备了实心和

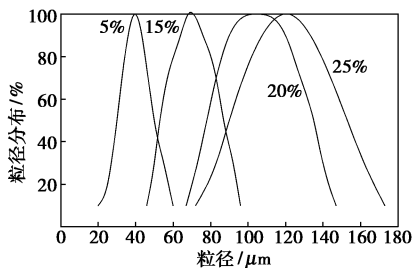
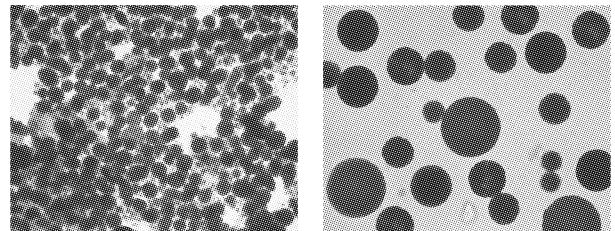


图1 内水相与油相体积比与粒径的关系

空心的PBS微球, 图2为2种不同微球的显微镜照片, 可见空心微球的尺寸要明显大于实心的微球。由于在制备过程中的内水相的分散均匀程度难以精确控制, 因此空心微球的粒径不是很均匀。经测量, 实心PBS微球的粒径在30~50 μm, 空心PBS微球粒径在80~130 μm。



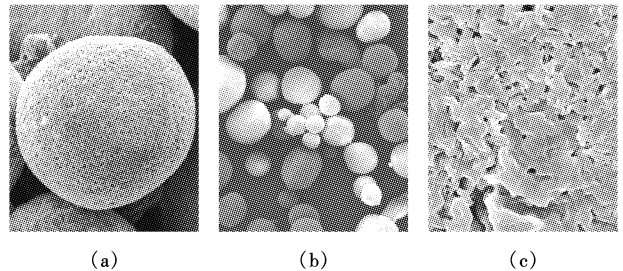
(a) 实心微球

(b) 空心微球

图2 实心微球与空心微球(放大400倍)

### 2.2 微球表面观测

从图3看出, 微球表面由致密的小孔均匀分布构成, 这些小孔的形成可能由于在冷冻干燥时, 内水相从液态直接升华为气体, 由于微球内压的增大, 气体冲破较为薄弱的壳材表面扩散到外面, 从而形成气孔。



(a)

(b)

(c)

图3 PBS空壳微球扫描电镜

### 2.3 热劣化力学性能分析

表1列出了不同含量微球的PBS热劣化前后的力学性能。随着微球含量的增加, 弹性模量、屈服强度、断裂强度以及断裂伸长率均有一定程度的下降, 其中微球质量分数15%的下降最多。在70℃环境下热劣化1个月, 纯PBS的力学性能各项指标下降较多, 而微球质量分数5%和10%的薄膜力学性能超过了纯PBS, 含15%质量分数微球的基材力学性能下降明显。如上所述, PBS空壳微球对于PBS

(上接第39页)

- [3] 雷明. 中国资源-能源-经济-环境综合投入产出表及绿色税收核算分析[J]. 东南学术, 2001(4): 64-74.
- [4] 李建政. 有机废水生物发酵产氢技术[D]. 哈尔滨: 哈尔滨建筑大学, 1999.
- [5] 官曼丽, 任南琪, 李永峰, 等. 有机废水生物制氢技术[J]. 哈尔滨

工业大学学报, 2006, 38(11): 1830.

- [6] Tanisho S, Kuromoto M, Kadokura N. Effect of CO<sub>2</sub> removal on hydrogen production by fermentation[J]. Int J Hydrogen Energy, 1998, 23(7): 559-563.
- [7] Cohen A, Gemert J M, Zoeremyer R J, et al. Main characteristics and stoichiometric aspects of acidogenesis of soluble carbohydrate containing wastewater[J]. Proc Biochem, 1984, 19(6): 228-232. ■

基材的热劣化确实有减缓的作用,随着微球含量的增加,减缓作用呈现出先增大后减小的趋势。

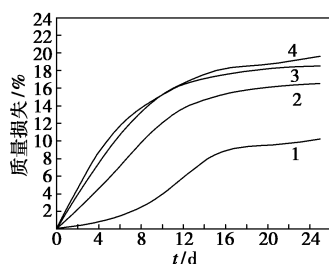
表 1 热劣化后和之前各组成力学性能测试

PBS/微球 质量比	弹性模量/ MPa	屈服强度/ MPa	断裂强度/ MPa	断裂伸 长率/%
100/0	38.3(46.3)	23.2(31.5)	31.9(40.2)	286(352)
95/5	42.6(47.6)	26.7(30.2)	36.5(28.9)	317(340)
90/10	41.5(45.1)	24.9(28.3)	33.6(37.3)	309(328)
85/15	34.9(39.8)	23.0(21.6)	30.3(33.8)	249(264)

注:括号内为热劣化之前的数值。

## 2.4 降解曲线

分别考察了纯 PBS 薄膜和添加了 5%、10%、15% 质量分数空壳微球的 PBS 的降解性能,并做对比,由于降解主要考察前期水解的影响,因此设定了降解时间为 1 个月。从图 4 看出,添加空壳微球的薄膜前期质量损失明显加快,随着微球添加量的增大,重量损失率逐渐减小。可见微球的添加量应基本维持在 5%~10% 之间。



1—纯 PBS;2—含微球 5%;3—含微球 10%;4—含微球 15%

图 4 添加 PBS 空壳微球薄膜降解曲线

## 3 结语

LbL 理论为依据、利用溶剂非溶剂法制备了 PBS 空壳微球,粒径分析得出空壳微球的平均直径为 40~150  $\mu\text{m}$ ,微球表面呈现出致密的小孔;通过对内水相的控制,可以对微球的粒径进行控制,内水相越多,微球粒径分散程度越大。在聚酯 PBS 中添加空壳微球,对于基材 PBS 的热劣化有一定的缓解作

用,尤其是含微球质量分数 5%~10% 之间的基材,而且其降解性能也是最佳的。

## 参考文献

- [1] Rychter P, Biczal R, Herman B, *et al.* Degradation study of polymers from renewable resources and their compositions in industrial composting pile[J]. *Biomacromolecules*, 2006(7): 3125 - 3131.
- [2] Balsamo V, Newman D, Gouveia L, *et al.* Molecular dynamics and crystallization kinetics in PSMA14/PCL blends[J]. *Polymer*, 2006(16): 5810 - 5820.
- [3] 梁治齐. 微胶囊技术及其应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 1 - 3.
- [4] Brannonpeppas L. Controlled release of fragrances from polymers: I. Thermodynamic analysis. [J]. *ACS Symp Ser*, 1993, 520: 42 - 52.
- [5] Jung J, Perrut M J. Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey[J]. *Supercrit Fluids*, 2001, 20: 179 - 219.
- [6] Oishi A, Zhang M, Nakayama K, *et al.* Synthesis of poly(butylene succinate) and poly(ethylene succinate) including diglycollate moiety[J]. *Polymer Journal*, 2006, 38(7): 710 - 715.
- [7] Wu L B, Liu Y M, Esker A R. Mixed langmuir layer behavior and langmuir-blodgett film characteristics of surface modified silica particles with poly(dimethylsiloxane) [J]. *Langmuir (Letter)*, 2006, 22(11): 4902 - 4905.
- [8] Rizzarelli P, Puglisi C, Montaudo G. Soil burial and enzymatic degradation in solution of aliphatic co-polyesters[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 85: 855 - 863.
- [9] Modelli A, Rondinelli G, Scandola M, *et al.* Natural cellulose fibers: Heterogeneous acetylation kinetics and biodegradation behavior [J]. *Biomacromolecules*, 2004(5): 596 - 602.
- [10] Decher G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites[J]. *Science*, 1997, 277: 1232 - 1237.
- [11] Decher G, Hong J D. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: I. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles[J]. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1991, 46: 321 - 327.
- [12] Decher G, Lehr B, Lowack K, *et al.* New nanocomposite films for biosensors: layer-by-layer adsorbed films of polyelectrolyte, proteins of DNA [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 1994, 9: 677 - 684.
- [13] Ruths J, Essler F, Decher G, *et al.* Thermosensitive poly(allylamine)-poly(*N*-isopropylacrylamide): Synthesis, phase separation and particle formation [J]. *Langmuir*, 2000, 16: 8871 - 8878. ■

## 《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向,或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨,以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。

有意投稿的作者,请与“海外纵横”栏目编辑童志勇联系,以确定合适的主题和格式。联系电话: 010-64444105-839, e-mail: tongzy@cheminfo.gov.cn。(本刊编辑部)