

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.01.005

PBAT/磷石膏复合薄膜的制备与性能

刘振涛¹, 严伟^{1,2}, 王奎¹, 黄伟江^{1,2}, 刘玉飞^{2,3}, 何敏³, 于杰²

(1. 贵阳学院化学与材料工程学院, 贵阳 550005; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014;

3. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025)

摘要:采用熔融挤出流延法制备聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)/磷石膏(PG)复合薄膜,利用热重分析仪、X射线衍射仪及扫描电子显微镜(SEM)等对PBAT/PG复合薄膜的性能与微观形貌进行表征。结果表明,PG微粉的加入量为40%时,PBAT/PG复合薄膜的拉伸强度高达19.4 MPa,与纯PBAT薄膜的拉伸强度相比提高了42%。同时,PG的加入使PBAT/PG复合薄膜的结晶程度有所提高且有新的 α 晶面产生。对复合薄膜断面进行SEM观察得出,PG加入量为40%时,PG与PBAT混合较为均匀,分散较好,这与拉伸强度结果相一致,对体系力学性能有一定的改善。热重分析表明,随着PG含量的增加,复合薄膜的残炭率逐渐升高。

关键词:聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯;磷石膏;力学性能;微观结构

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)01-0025-05

Preparation and Properties of PBAT/PG Composite Films

Liu Zhentao¹, Yan Wei^{1,2}, Wang Kui¹, Huang Weijiang^{1,2}, Liu Yufei^{2,3}, He Min³, Yu Jie²

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Guiyang University, Guiyang 550005, China;

2. National Engineering Research Center for Composite Modified Polymer Materials, Guiyang 550014, China;

3. Institute of Materials and Metallurgy of Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Polyadipate/butylene terephthalate (PBAT)/phosphogypsum (PG) composite film was prepared by melt extrusion casting method. The properties and micro morphology of PBAT/PG composite films were investigated using thermal weight loss analyzer (TG), X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), etc. The results show that when the adding amount of PG powder is 40%, the tensile strength of PBAT/PG composite films is 19.4 MPa, which is 42% higher than that of the pure PBAT film. Furthermore, the addition of PG increases the degree of crystallinity of PBAT/PG composite films and produces new α crystal planes. The SEM observation of the cross-section of the composite films shows that when the amount of PG is 40%, PG and PBAT are more uniformly mixed and dispersed. This is consistent with the tensile strength results, which improves the mechanical properties of the system to a certain extent. The weight loss analysis shows that the carbon residue rate of the composite films gradually increases with the increase of PG content.

Keywords: polyadipate/butylene terephthalate; phosphogypsum; mechanical property; microstructure

磷石膏(PG)是目前工业上湿法磷酸产生的一种固体废弃物,主要成分是二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)^[1],其中还含有大量重金属杂质,全球年产出量超过2.8亿t。其中只有14%被重新利用,28%被倾倒在接收水体中,58%被储存,PG的利用效率

较低^[2-3]。另外,对于生产磷酸的企业,大量的PG堆放于露天空地,对企业及生态环境产生不利影响。因此将PG的应用领域加以扩展,发掘其潜在价值并高附加值化,对PG资源的利用具有十分深远的意义^[4-6]。目前PG主要应用于建材和水泥^[7],

基金项目: 国家自然科学基金项目(52063005),贵州省教育厅创新群体项目(黔教合KY字[2020]024),贵州省“千”层次创新型人才项目(黔人领发[2020]04)

通信作者: 严伟,教授,研究方向为高分子材料改性 E-mail: lrasyw@163.com

收稿日期: 2020-10-24

引用格式: 刘振涛,严伟,王奎,等. PBAT/磷石膏复合薄膜的制备与性能[J]. 工程塑料应用,2021,49(1):25-29.

Liu Zhentao, Yan Wei, Wang Kui, et al. Preparation and properties of PBAT/PG composite films[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1):25-29.

研究者为拓展 PG 的应用范围,将 PG 作为填料应用到聚合物中已成为研究热点。

聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯 (PBAT) 是一种新型热塑性生物可降解塑料,由单体己二酸丁二酯和对苯二甲酸丁二酯共聚而成,因 PBAT 含有苯基丁酸 (PBA) 链段和聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 链段,而使其具有优异的抗拉伸、抗冲击和高耐热的性能,是一种具有发展前景的绿色环保材料^[8-10],另外, PBAT 还具有短时间内能被天然生物酶降解的特性^[11-13]。笔者以硅烷作表面改性剂制备 PBAT/PG 复合薄膜,探讨不同 PG 添加量下 PBAT/PG 复合薄膜的性能与结构,为降低 PBAT 生物可降解薄膜的生产成本及提高固体废弃物 PG 的利用率提供支撑。

1 实验部分

1.1 原材料

PBAT: 1908, 金晖兆隆高新科技股份有限公司;

硅烷偶联剂: V162969, 上海阿拉丁生化科技有限公司;

PG: 500 目 (约 30 μm), pH 实测为 6.5~7.0, 贵州开磷磷石膏综合利用有限公司。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: SJZS-10BA-2 型, 武汉市瑞鸣实验仪器有限公司;

真空干燥箱: DZF-605 型, 上海一恒科学仪器有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC 214 型, 德国 Netzsch 仪器有限公司;

热重 (TG) 分析仪: 219 F3 型, 德国 Netzsch 仪器有限公司;

电子万能材料试验: 5982 型, 美国 Instron 公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: Ultima-IV 型, 日本理学株式会社;

扫描电子显微镜 (SEM): Quanta 250 FEG 型, 美国 FEI 公司。

1.3 PBAT/PG 复合薄膜的制备

首先在 80℃ 真空干燥箱中将 PBAT 和 PG 干燥处理 6 h, 准确称取 PBAT; 再将称取好的 PG 加入到 PBAT 中, 加入 PG 质量 5% 的硅烷偶联剂混合均匀, 然后在双螺杆挤出机上进行二次挤出并流延成膜, 得到不同 PG 含量的 PBAT/PG 复合薄膜材料。配方如表 1 所示。

表 1 PBAT/PG 复合薄膜各组分质量分数 %

试样编号	PBAT	PG	硅烷偶联剂
0 [#]	100	0	0
1 [#]	68.5	30.0	1.5
2 [#]	58.0	40.0	2.0
3 [#]	47.5	50.0	2.5
4 [#]	37.0	60.0	3.0
5 [#]	26.5	70.0	3.5

1.4 测试与表征

TG 分析: 在 N₂ 气氛下以 10℃/min 的速率从室温升温至 800℃。

拉伸性能测试: 参照标准 GB/T 1040-2006, 拉伸速率为 50 mm/min, 样品尺寸为 135 mm×10 mm×4 mm, 标距为 50 mm。

SEM 观察: 在 20 kV 电压的高真空条件下, 观察复合薄膜材料断面的微观结构。

XRD 分析: Cu 靶辐射, 石墨单色器滤波, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度 10°/min, 2 θ 范围在 10°~80°, 薄膜样品。

DSC 分析: N₂ 保护下以 10℃/min 的升降温速率, 将温度从室温升高到 200℃ 恒温 2 min, 然后降至 0℃ 恒温 2 min, 再升温到 200℃ 结束。观察样品的结晶和熔融曲线。

2 结果与讨论

2.1 PBAT/PG 复合薄膜的力学性能

图 1 为 PBAT/PG 复合薄膜的拉伸强度与断裂伸长率曲线。由图 1 可看出, 随着 PG 含量的增加, PBAT/PG 复合薄膜拉伸强度呈先增后降的趋势。PG 加入量为 40% 时, PBAT/PG 复合薄膜的拉伸强度、断裂伸长率出现了峰值, 分别为 19.4 MPa, 43.0%。随后 PBAT/PG 复合薄膜的拉伸强度呈下降趋势。PBAT/PG 复合薄膜拉伸强度提高是因为 PG 的加入起到了增强剂的作用。随 PG 含量继续增加, PBAT/PG 复合薄膜中 PG 呈现堆积团聚现象, 使 PBAT/PG 复合薄膜拉伸强度有所下降^[14]。PBAT/PG 复合薄膜中, 除 PG 添加量 30% 和 40%

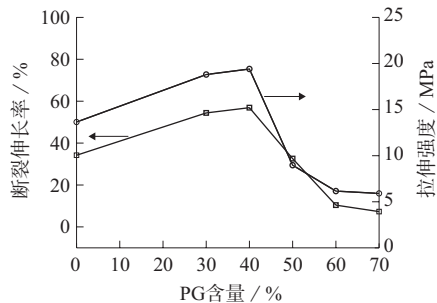
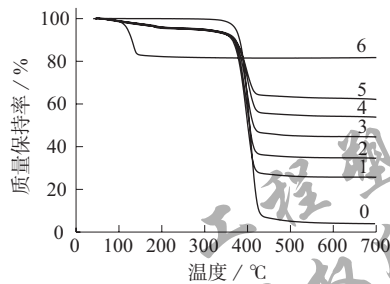


图 1 不同 PG 添加量下 PBAT/PG 复合薄膜的拉伸性能

外,复合材料的断裂伸长率均低于纯 PBAT,说明在挤出过程中,由于硅烷对 PG 的表面改性,少量 PG 增强了 PBAT 与 PG 的粘接强度,进一步增强了复合薄膜的断裂伸长率。

2.2 PBAT/PG 复合薄膜热的稳定性能

图 2 为纯 PG 及 PBAT/PG 复合薄膜材料的 TG 曲线,对应的热分解温度列于表 2,其中 T_0 为起始分解温度。由图 2 及表 2 可知,PG 在 100℃ 左右有部分质量损失,这主要归因于 PG 中失去了自由水和结合水。将质量损失 5% 时的温度设定为 T_0 ,PG 的 T_0 为 120℃,PBAT 的 T_0 为 372℃,而 PG 含量 40% 复合材料的 T_0 为 294℃。造成这种现象的原因可能是在加工过程中 PG 所含的结晶水脱离,在 PBAT 上留下了许多微孔,增大了 PBAT 的受热比表面积,使其热稳定性有所降低^[15]。同时,随 PG 含量提高,复合薄膜的残炭率逐渐升高。



PG 添加量: 0—0; 1—30%; 2—40%; 3—50%; 4—60%; 5—70%; 6—100%

图 2 纯 PG 及 PBAT/PG 复合薄膜 TG 曲线

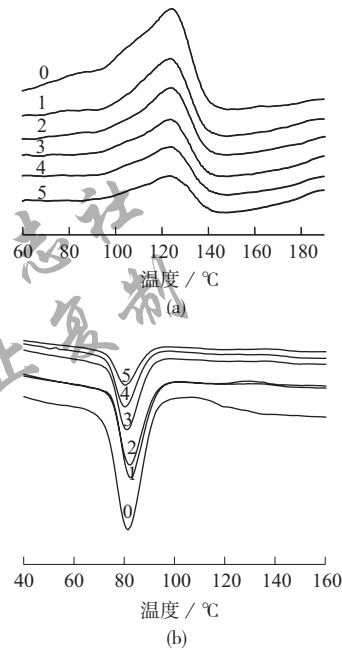
表 2 纯 PG 及 PBAT/PG 复合薄膜的 TG 数据

PG 添加量 / %	T_0 / °C	700℃ 残炭率 / %
0	372	5.0
30	267	17.1
40	294	26.5
50	279	36.8
60	300	46.1
70	259	54.8
100	120	82.4

2.3 PBAT/PG 复合薄膜的结晶行为

图 3 为不同 PG 含量的 PBAT/PG 复合薄膜的熔融和结晶曲线, DSC 数据列于表 3 中。其中 T_c , T_m , ΔH_m , ΔT 分别为结晶温度、熔融温度、熔融热焓、 T_m 与 T_c 差值。图 3a 中所有样品在 124℃ 左右出现了熔融峰, 图 3b 中所有样品在 80℃ 左右出现了结晶峰, 随着 PG 含量的增加熔融峰和结晶峰的位置移动较小, 但从表 3 中所有样品 α 结晶峰的熔融热焓 (ΔH_m) 可以看出, PG 含量 30% 和 40% 的复合材料熔融热焓值要高于纯 PBAT 的热焓值, 这

说明 PG 含量在 40% 以内可能会促进 PBAT 生成更多的 α 晶体, 改善 PBAT 的刚性及强度。 T_m 与 T_c 的差值, 反映了材料的结晶速率。一般认为, ΔT 越小, 即结晶温度越接近熔点, 结晶速率越大^[16], PG 添加量为 30% 时, 复合薄膜的 ΔT 值最小, 熔融热焓值最大, 而其拉伸强度却低于 PG 添加量为 40% 的复合薄膜, 说明 PG 加入量最佳范围在 30% ~ 40% 且在此范围内 PBAT 的分子链运动略有增强, 使得 PG 在 PBAT 中相容性得到提高, 改善了复合材料的力学性能。



PG 添加量: 0—0; 1—30%; 2—40%; 3—50%; 4—60%; 5—70%

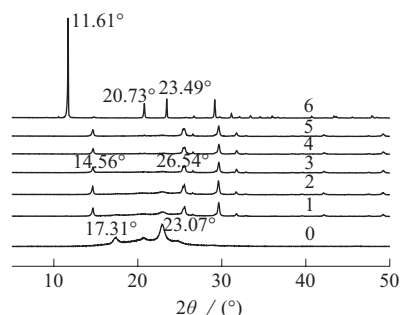
a—熔融曲线; b—结晶曲线

图 3 不同 PG 添加量下 PBAT/PG 复合薄膜 DSC 曲线

表 3 不同 PG 添加量下 PBAT/PG 复合薄膜熔融、结晶参数

PG 添加量 / %	T_c / °C	T_m / °C	ΔT / °C	ΔH_m / (J·g ⁻¹)
0	81.6	124.2	42.6	14.74
30	82.7	123.0	40.3	30.75
40	82.2	123.9	41.7	18.86
50	80.8	123.6	42.8	11.57
60	80.4	124.2	43.8	7.28
70	80.6	123.3	42.7	5.16

图 4 为不同 PG 添加量 PBAT/PG 复合薄膜的 XRD 曲线。由图 4 可知, PBAT 的衍射特征峰为 $2\theta=17.31^\circ, 23.07^\circ$ 。随着 PG 含量的增加, PBAT 的衍射峰值逐渐消失, 而 PG 在 $2\theta=11.61^\circ, 20.73^\circ, 23.49^\circ$ 三处的衍射峰在复合材料中没有显现出来。同时, 复合材料中出现了 $2\theta=14.56^\circ$ 和 26.54° 两个新衍射峰, 从混合前后特征衍射峰的对比可以看出 PBAT/PG 复合材料中出现了两个新的 α 晶面。

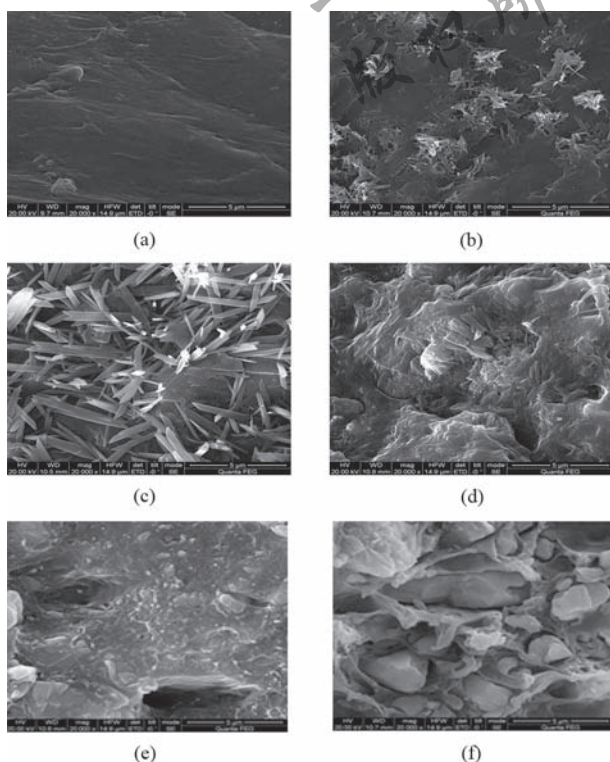


PG 添加量: 0—0; 1—30%; 2—40%; 3—50%;
4—60%; 5—70%; 6—100%

图4 PG及PBAT/PG复合薄膜的XRD曲线

2.4 PBAT/PG复合薄膜的微观结构

图5为不同含量PG填充的PBAT薄膜断面的SEM照片,由图5a可知,纯PBAT断面光滑无缺陷,添加30%,40%PG时,复合材料中PG颗粒均匀分布在PBAT基体中,与基体之间没有明显界面,混合较为均匀。由图5d、图5e、图5f可知,复合薄膜的断面团聚现象较为严重,样品断面甚至出现孔洞,内部产生严重缺陷,这是导致样品力学性能大幅下降的主要因素之一,与拉伸强度分析结果一致。由图5c复合薄膜断面可知,PG晶须呈现较为明显,这与DSC分析结果一致。



PG 添加量: a—0; b—30%; c—40%; d—50%; e—60%; f—70%

图5 不同PG添加量下PBAT/PG复合薄膜的SEM照片

3 结论

(1) 随PG含量增加, PBAT/PG复合薄膜的残炭率逐渐增加。PG对复合薄膜 T_g 和 T_m 影响不大, 添加量低于40%时, PG对复合薄膜生成的新的 α 结晶有促进作用。

(2) 与其它PG含量复合薄膜相比, PG添加量40%时在基体中具有更好的分散性和相容性, PBAT/PG复合薄膜的拉伸强度高达19.4 MPa, 断裂伸长率为43.0%, 均高于纯PBAT, 能够更好地提高材料的使用性能。

参考文献

- [1] 郑兴莉, 刘心韵, 付海, 等. 改性超细磷石膏对PE-HD力学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(4): 117-122.
Zheng Xingli, Liu Xinyun, Fu Hai, et al. Effect of modified ultrafine phosphogypsum on the mechanical properties of PE-HD[J]. Engineering Plastics Applications, 2019, 47(4): 117-122.
- [2] Wang Qiang, Yong Cui, Xue Junfeng, et al. Study on the improvement of the waterproof and mechanical properties of hemihydrate phosphogypsum-based foam insulation materials[J]. Construction & Building Materials, 2020, 230: 117 014-117 022.
- [3] Zmemla R, Sdiri A, Naifar I, et al. Tunisian phosphogypsum tailings: Assessment of leaching behavior for an integrated management approach[J]. Environmental Engineering Research, 2020, 25(3): 345-355.
- [4] Jin Zihao, Ma Baoguo, Su Ying, et al. Effect of calcium sulphoaluminate cement on mechanical strength and waterproof properties of beta-hemihydrate phosphogypsum[J]. Construction and Building Materials, 2020, 242: 118 198-118 206.
- [5] Tayibi H, Choura M, Lopez F A, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8): 2 377-2 386.
- [6] Nizeviciene D, Vaiciukyniene D, Vaitkevicius V, et al. Effects of waste fluid catalytic cracking on the properties of semi-hydrate phosphogypsum[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 137: 150-156.
- [7] Wang Chaoqiang, Mei Xudong, Zhang Chun, et al. Mechanism study on co-processing of water-based drilling cuttings and phosphogypsum in non-autoclaved aerated concrete[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(18): 23 364-23 368.
- [8] 涂鸿轶, 张云飞, 黄安平, 等. 硅灰石填充PLA/PBAT复合材料制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(9): 24-31.

- Tu Hongyi, Zhang Yunfei, Huang Anping, et al. Preparation and properties of wollastonite filled PLA / PBAT composites[J]. Engineering Plastics Applications, 2020, 48(9):24-31.
- [9] Pan Hongwei, Li Zonglin, Yang Jia, et al. The effect of MDI on the structure and mechanical properties of poly (lactic acid) and poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) blends[J]. RSC Advances, 2018, 8(9):4 610-4 623.
- [10] 颜颖达, 赵珊, 阳范文, 等. PLA / PBAT 共混体系的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(11):36-41.
- Yan Yingda, Zhao Shan, Yang Fanwen, et al. Preparation and properties of PLA / PBAT blend system[J]. Engineering Plastics Applications, 2019, 47(11):36-41.
- [11] 胡美华, 徐友利, 邵伟强, 等. 全生物降解地膜研发推广应用现状与对策措施[J]. 浙江农业科学, 2019, 60(5):703-706.
- Hu Meihua, Xu Youli, Shao Weiqiang, et al. Current situation and countermeasures of the development and application of biodegradable plastic film[J]. Zhejiang Agricultural Science, 2019, 60(5):703-706.
- [12] 杨柳, 张雅琪, 赵亚浩, 等. 双增 PLA / PBAT / TiO₂ 复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2020, 48(2):67-71.
- Yang Liu, Zhang Yaqi, Zhao Yahao, et al. Preparation and properties of dual-zeng PLA / PBAT / TiO₂ composite[J]. Plastic Science and Technology, 2020, 48(2):67-71.
- [13] 谢熙威, 翁云宣, 张彩丽, 等. 铝酸酯增容改性竹粉对 PBAT / BF 复合材料性能的影响[J]. 中国塑料, 2020, 34(4):78-83.
- Xie Xiwei, Weng Yunxuan, Zhang Caili, et al. Effect of aluminate compatibilizer modified bamboo powder on properties of PBAT / BF composites[J]. China Plastics, 2020, 34(4):78-83.
- [14] 罗容, 肖芳, 元庆, 等. PE-HD / 磷石膏晶须复合材料力学性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(6):25-29.
- Luo Rong, Xiao Fang, Yuan Qing, et al. Mechanical properties of PE-HD / phosphogypsum whisker composites[J]. Engineering Plastics Applications, 2008, 46(6):25-29.
- [15] 钟生缘, 杨序平. 改性木质素 / PBAT 复合材料的制备及其性能[J]. 西南科技大学学报, 2019, 34(2):8-13.
- Zhong Shengyuan, Yang Xuping. Preparation and properties of modified lignin / PBAT composites[J]. Journal of Southwest University of Science and Technology, 2019, 34(2):8-13.
- [16] 杨红艳, 刘江, 周晓红, 等. 无水硫酸钙晶须对 PP 复合材料的熔融结晶和力学性能的影响[J]. 塑料工业, 2013, 41(7):87-90.
- Yang Hongyan, Liu Jiang, Zhou Xiaohong, et al. Effect of anhydrous calcium sulfate whisker on melting crystallization and mechanical properties of PP composites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(7):87-90.
-
- (上接第 24 页)
- [7] 刘萍, 曾葆青, 王亚雄, 等. 纳米线透明导电薄膜的制备及在光电器件中的应用[J]. 材料导报, 2017, 31(7):6-18.
- Liu Ping, Zeng Baoqing, Wang Yaxiong, et al. Transparent conductive nanowires thin films: Preparation methods and applications in optoelectronic devices[J]. Materials Reports, 2017, 31(7):6-18.
- [8] Yao B, Zhang J, Kou T, et al. Paper-based electrodes for flexible energy storage devices[J]. Advanced Science, 2017, 4(7):10. doi:1002/advs.201700107.
- [9] 梁泽钦, 邱红喜, 杨明丰, 等. 超声雾化加湿系统研究与设计[J]. 武汉轻工大学学报, 2006, 25(3):24-26.
- Liang Zeqin, Qiu Hongxi, Yang Mingfeng, et al. Study and design on the ultrasonic atomization watering system[J]. Journal of Wuhan Polytechnic University, 2006, 25(3):24-26.
- [10] Rajan R, Pandit A B. Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomisation[J]. Ultrasonics, 2001, 39(4):235-255.
- [11] Decher G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites[J]. Science, 1997, 277:1 232-1 237.
- [12] Richardson J J, Björnalm M, Caruso F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms[J]. Science, 2015, 348. doi:10.1126/science.aaa2491.
- [13] 陈利萍, 杨蓉, 燕映霖, 等. 氧化石墨烯还原程度的控制[J]. 化学进展, 2018, 30(12):1 930-1 941.
- Chen Liping, Yang Rong, Yan Yinglin, et al. The control of reduction degree of graphene oxide[J]. Progress in Chemistry, 2018, 30(12):1 930-1 941.
- [14] Liu M, Wang S, Jiang L. Nature-inspired superwettability systems[J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(7):1-17.
- [15] 金文涛, 孙怀远, 王书平, 等. 基于微喷技术打印高分辨率的柔性电路[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9):82-86.
- Jin Wentao, Sun Huaiyuan, Wang Shuping, et al. Printing high resolution flexible circuit based on micro-jet[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9):82-86.