

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.09.003

EAA 对 PBS/OMMT 复合材料结构和性能的影响^{*}

田琴^{1,2,3,4}, 秦舒浩^{1,2}, 杨明¹, 李远会¹, 陈佳¹

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014;

3. 贵州省冶金工程与过程节能重点实验室, 贵阳 550025; 4. 贵州冶金工业节能工程中心, 贵阳 550014)

摘要:以聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 为基体, 自制有机蒙脱土 (OMMT) 为填充粒子, 乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA) 作为相容剂, 采用熔融共混法制备了一系列不同 EAA 用量的 PBS 复合材料, 研究了 EAA 用量对复合材料结构和性能的影响。结果表明, EAA 的添加提高了 PBS 与 OMMT 的相容性, 有效地促进了 OMMT 在 PBS 中的分布分散, 当 EAA 用量为 9% 时 OMMT 的片层间距最大, 为 2.89 nm, 较未添加 EAA 的 PBS 复合材料提高了 0.73 nm, 且分散片层最多; EAA 的添加也提高了 PBS 与 OMMT 间的界面结合强度, 使其储能模量和力学性能提高, 当 EAA 的添加量为 7% 时最优。

关键词: 乙烯-丙烯酸共聚物; 相容剂; 聚丁二酸丁二醇酯; 有机蒙脱土; 复合材料

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)09-0013-05

Effects of Ethylene-Acrylic Acid Copolymers on Structure and Performance of Poly(butylene succinate)/Organic Montmorillonite Composites

Tian Qin^{1,2,3,4}, Qin Shuhao^{1,2}, Yang Ming¹, Li Yuanhui¹, Chen Jia¹

(1. College of Material and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China;

3. Guizhou Provincial Key Laboratory for Metallurgical Engineering and Energy-saving in Process, Guiyang 550025, China;

4. Guizhou Provincial Engineering Center of Metallurgical Industry Energy Conservation, Guiyang 550014, China)

Abstract: Using poly(butylene succinate) (PBS) as matrix resin, organic montmorillonite (OMMT) made by self as filling nanoparticle, and ethylene-acrylic acid copolymers (EAA) as compatibilizer, a series of PBS composites with different contents of EAA were prepared by using melt-compounding method. Effects of EAA content on structure and performance of PBS composites were studied. The results demonstrated that EAA improved the compatibility of PBS and OMMT and dispersion of OMMT layers in matrix. The composite with 9% EAA had a largest layer spacing of OMMT (2.89 nm), increasing 0.73 nm compared to the composite without EAA, and the layer of dispersible tablets was the most. The EAA enhanced the combination of PBS and OMMT. The storage modulus and mechanical properties of composites with EAA increased, and the excellent overall properties of the composites were obtained, when EAA content was 7%.

Keywords: ethylene-acrylic acid copolymers; compatibilizer; poly(butylene succinate); organic montmorillonite; composites

随着环境问题的加剧和人们环保意识的增强, 具有良好生物降解性能的聚合物材料的研究已成为时代趋势。脂肪族聚酯材料由于具有生物降解性能而备受研究者青睐^[1-4], 其中聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 由于具有与传统聚合物材料如聚乙烯、聚丙烯等相近的力学、物理性能以及良好的热稳定性能而受到关注^[5-11]。然而, PBS 加工使用过程中存在熔体强度低、低温脆性大、力学性能低等生物降解聚合物材料的共性问题, 使其应用受限。

通过熔融共混将无机粒子添加到聚合物中是

提高聚合物综合性能的重要手段。蒙脱土 (MMT) 因价格低廉、来源广泛, 阳离子交换容量大, 且具有独特层状纳米结构和超大的比表面积和长径比等特点被用于提高 PBS 的性能^[12-17]。由于 MMT 自身亲水性及颗粒内片层间存在较大静电引力的特点,

^{*} 贵州省科技计划项目 (黔科合 [2016] 支撑 2812 号, 黔教合 KY 字 [2015]429 号)

联系人: 秦舒浩, 研究员, 主要研究方向为无机纳米粒子的改性
与聚合物共混

收稿日期: 2017-07-28

使其与 PBS 的相容性较差且在 PBS 基体中易呈聚集形式分布,与 PBS 界面的结合较差,而 PBS 与 MMT 的界面结合状况对复合材料整体性能具有决定性的影响。通常需对 MMT 进行有机化处理。

熔融共混中加入相容剂不仅可增加聚合物与无机粒子间的界面结合,而且可提高共混物的性能。但相容剂用量对聚合物复合材料性能有显著影响。

笔者以 PBS 作为基体,自制有机 MMT (OMMT) 为填充粒子,乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA) 为相容剂,借助熔融共混法制备了 PBS 复合材料,研究了 EAA 用量对复合材料结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PBS: 安庆和兴化工有限公司;

MMT: MMT 的阳离子交换容量为 120 meq/100 g, 美国 Nanocor 公司;

三苯基苄基氯化磷 $[(C_6H_5)_3P(Cl)CH_2C_6H_5]$ 季磷盐: 自制;

EAA: 美国陶氏化学有限公司。

1.2 仪器设备

流化床型气流粉碎机: QYF-150 型, 密友集团有限公司;

超临界装置: 自制^[18];

双螺杆挤出机: CTE35 型, 科倍隆科亚(南京)机械有限公司;

注塑机: CJ80MZ-NC II 型, 震德塑料机械有限公司;

恒温恒湿箱: 东莞市剑乔试验设备有限公司;

透射电子显微镜 (TEM): JEM-200CX 型, 日本电子株式会社;

X-射线衍射 (XRD) 仪: D/Max-2200 型, 日本理学公司;

动态力学分析 (DMA) 仪: Q800 型, 美国 TA 公司;

微机控制电子万能试验机: WDW-10C 型, 上海华龙测试仪器公司;

摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳市新三思技术有限公司。

1.3 试样制备

将干燥后的三苯基苄基氯化磷和 MMT 按一定配比^[19]放置在自制超临界装置反应釜中 (40℃, 20 MPa, 2 h) 制备 OMMT, 随后将干燥的自制 OMMT, EAA, PBS 粒料按表 1 配比混合均匀, 在双

螺杆挤出机中挤出造粒, 主机螺杆转速为 180 r/min, 温度分别为 90, 140, 160, 160, 165, 165℃。将得到的 PBS 基复合材料粒料干燥后在注塑机中注塑制样, 随后在恒温恒湿箱 (23℃, 12 h) 中放置以去除残余应力。

表 1 PBS 基复合材料配比

试样编号	PBS	OMMT	EAA
1 [#]	100	0	0
2 [#]	97	3	0
3 [#]	96	3	1
4 [#]	94	3	3
5 [#]	92	3	5
6 [#]	90	3	7
7 [#]	88	3	9

1.4 性能测试与表征

OMMT 的片层间距采用 XRD 分析, $\lambda=0.154\text{ nm}$, 40 kV, 30 mA, $2^\circ/\text{min}$;

OMMT 在 PBS 基体中的分散情况用 TEM 分析, 样品先经冷冻超薄切片后再进行观察;

动态力学性能采用 DMA 仪测定, 测试频率为 1 Hz, 以 $5^\circ/\text{min}$ 从 -60°C 升温至 80°C ;

拉伸强度和弯曲强度采用微机控制电子万能试验机进行测试, 分别按照 GB/T 1040.1-2006、GB/T 9341-2008 执行; 冲击强度采用悬臂梁冲击试验机进行测试, 按照 GB/T 1843-2008 执行, 所有力学性能每组测试 5 根样条。

2 结果与讨论

2.1 PBS 基复合材料的结构

图 1 是不同 EAA 用量下 PBS 基复合材料的 XRD 曲线。从图 1 可以看出, 相比未添加 EAA 的复合材料, 添加了 EAA 的复合材料中 OMMT 的 (001) 面对应的衍射角逐步变小, 片层间距逐步增大, 当 EAA 用量为 9% 时其衍射角最小, 片层间距最大, 为 2.89 nm, 较未添加 EAA 的复合材料提高了 0.73 nm, 这表明添加 EAA 后 PBS 分子链更易插入 OMMT 层间, 使其片层间距扩大, 这可能是由

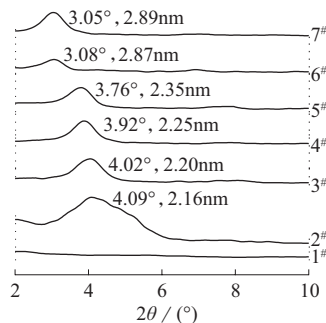
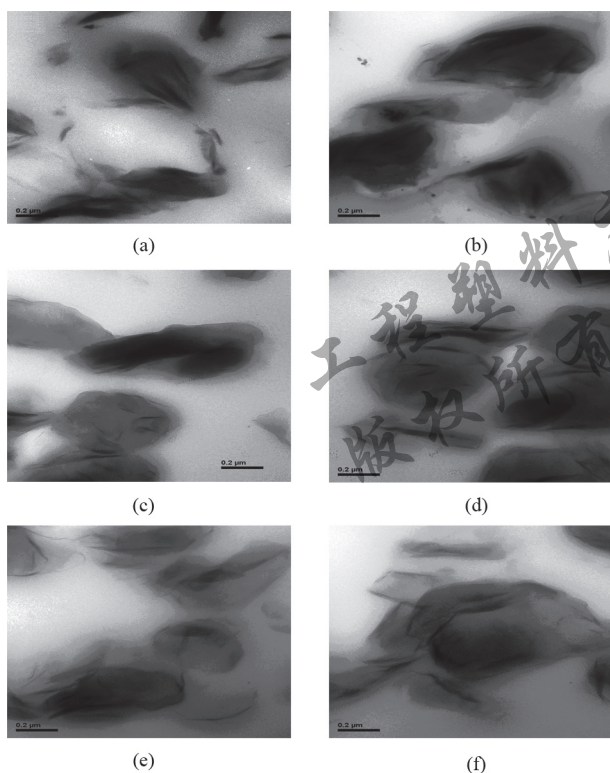


图 1 不同 EAA 用量下 PBS 基复合材料的 XRD 曲线

于 EAA 分子链的一端与 PBS 分子链有着接近的单元结构,而另一端与 OMMT 发生化学反应,从而促进了 PBS 分子链插入 OMMT 片层间,扩大其间距。

图 2 是不同 EAA 用量下 PBS 基复合材料的 TEM 照片。从图 2 可以看出,添加 EAA 后 PBS 基复合材料中 OMMT 片层分布分散更均匀,分散片层增多,且随着 EAA 用量增加,OMMT 在 PBS 基体中的分布分散更均匀,堆积程度减弱。当 EAA 用量为 7% 和 9% 时其分布分散较其余 EAA 用量下的复合材料分布分散更均匀,分散片层更多,这与 XRD 结果是一致的。这进一步表明 EAA 的添加能有效地促进 PBS 分子链插入 OMMT 片层间,促进其在基体中的分布分散。



EAA 用量: a—0; b—1%; c—3%; d—5%; e—7%; f—9%

图 2 不同 EAA 用量 PBS 基复合材料 TEM 照片

2.2 PBS 基复合材料的动态力学性能

相容剂对 PBS 基复合材料动态力学性能的影响见图 3。从图 3a 储能模量曲线可以看出,不同 EAA 用量下制备的 PBS 基复合材料的储能模量随着温度的变化而变化,包含了玻璃态 ($-60 \sim -30^\circ\text{C}$)、玻璃化转变区 ($-30 \sim 30^\circ\text{C}$) 和橡胶态 ($30 \sim 75^\circ\text{C}$) 三个不同状态。当温度介于玻璃态温度区间时由于大分子链被冻结而表现出较高的模量,随着温度的提高,进入玻璃化转变区,由于逐步接近玻璃化转变

温度 (T_g),部分分子链能在自由体积内运动, PBS 基复合材料的储能模量逐步降低,温度进一步降低,进入橡胶态,大分子链的松弛显著,储能模量相对较低。图 3a 也表明,随着 EAA 用量增加, PBS 基复合材料的储能模量逐步提高,当 EAA 用量为 7% 时最大, EAA 用量为 9% 时与 EAA 用量为 7% 时接近,这与 OMMT 片层在 PBS 基体中的分布分散密切相关, OMMT 在 PBS 基体中分布分散越好,其对 PBS 分子链的束缚作用越强,使复合材料的储能模量越高,这可预测 PBS 基复合材料的力学性能将在 EAA 用量为 7% 时最佳。

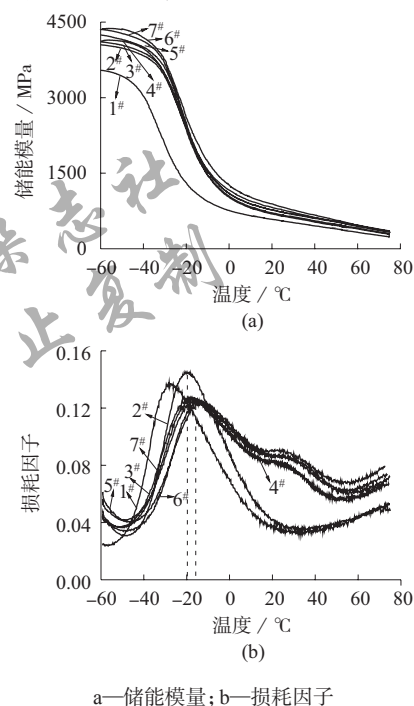


图 3 不同 EAA 用量下 PBS 基复合材料的动态力学性能

从图 3b 损耗因子曲线可看出, PBS 基复合材料在研究温度范围内出现了松弛峰,松弛峰处对应温度为主链的 T_g 。图 3b 表明添加 EAA 后 PBS 基复合材料的 T_g 提高,且 EAA 用量增加, T_g 提高, EAA 用量为 7% 时最大,随着 EAA 用量进一步提高到 9%, T_g 略微降低。比较 PBS/OMMT 复合材料,加入 EAA 后 PBS 基复合材料的 T_g 值增加较小。这可能是 EAA 的加入既促进了 PBS 分子链插入 OMMT 层间,增加了对主链的束缚,又使基体的刚性降低,在 EAA 用量较高时更加显著,因此使 PBS 基复合材料的 T_g 值增加较小。图 3b 也显示, EAA 的加入使损耗因子峰值降低,而损耗因子峰值越低,表明 PBS 基体与 OMMT 片层间的结合力越强,这是由于 EAA 的加入使 PBS 基体与 OMMT 片层间

的相容性增加,界面强度增加。

2.3 PBS基复合材料的力学性能

相容剂用量对 PBS 基复合材料力学性能的影响如图 4 所示。由图 4 可看出,添加 EAA 后 PBS 基复合材料的拉伸强度、冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量均增加,在 EAA 用量为 7% 时达最大值。这可以从 PBS 基复合材料的 TEM 照片得到证实。图 4 也显示, EAA 用量进一步增大, PBS 基复合材料的拉伸强度、冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量降低,这是由于过多 EAA 的添加反而会降低 PBS

基体的刚性,从而使其力学性能降低。

3 结论

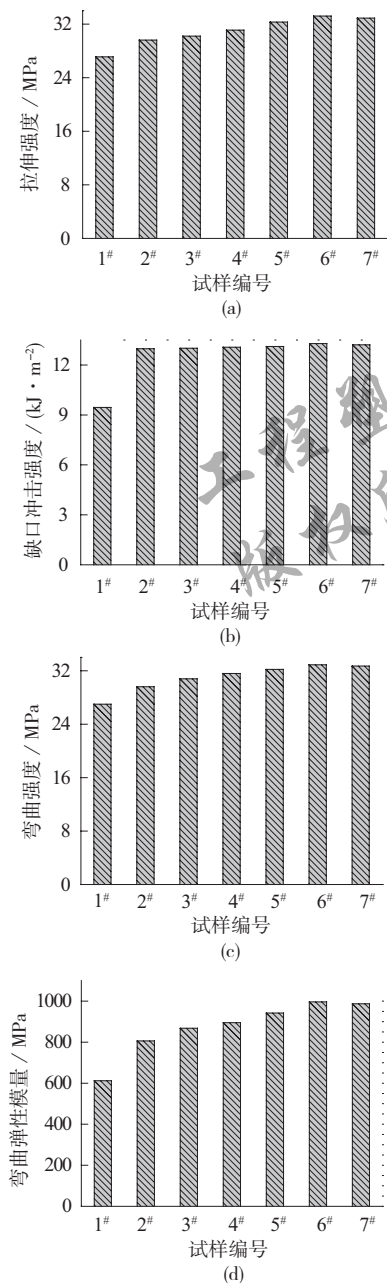
(1) EAA 的引入既提高了 PBS 与 OMMT 之间的相容性,又能有效地促进 OMMT 在 PBS 基体中的分布分散,扩大 OMMT 的片层间距,当 EAA 用量为 9% 时 OMMT 的片层间距最大,为 2.89 nm,较未添加 EAA 的 PBS 基复合材料提高了 0.73 nm。

(2) 动态力学性能测试表明, EAA 用量为 7% 时 PBS 基复合材料的储能模量最高, T_g 值最大,且 EAA 的添加使 PBS 基体与 OMMT 间结合力增强,界面强度增加。

(3) 力学性能测试表明, EAA 的添加使 PBS 基复合材料的力学性能提高,在 EAA 用量为 7% 时 PBS 基复合材料的综合力学性能最优。

参考文献

- [1] 罗发亮,张秀芹,李荣波,等.聚丁二酸丁二酯纳米二氧化硅共混体系的结晶和动态力学性能研究[J].高分子学报,2009(10):1 043-1 050.
Luo Faliang, Zhang Xiuqin, Li Rongbo, et al. Investigation on crystallization and dynamic mechanical properties of poly(butylene succinate)/nano-SiO₂ composites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2009(10):1 043-1 050.
- [2] 唐义祥,楼白杨,梁多平.聚丁二酸丁二酯/纳米高岭土共混体系结晶及力学性能研究[J].高分子学报,2011(5):516-522.
Tang Yixiang, Lou Baiyang, Liang Duoping. Investigation on crystallization and mechanical properties of poly(butylene succinate)/nano kaolin blends[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(5):516-522.
- [3] Watts A, Kurokawa N, Hillmyer M A. Strong, resilient, and sustainable aliphatic polyester thermoplastic elastomers[J]. Biomacromolecules, 2017, 18(6):1 845-1 854.
- [4] Schneiderman D K, Hillmyer M A. Aliphatic Polyester Block Polymer Design[J]. Macromolecules, 2016, 49 (7):2 419-2 428.
- [5] Zhu Nianqing, Ye Ming, Shi Dongjian, et al. Reactive compatibilization of biodegradable poly(butylene succinate) / Spirulina microalgae composites[J]. Macromolecular Research, 2017, 5(2):165-171.
- [6] Gigli M, Fabbri M, Lotti N, et al. Poly(butylene succinate)-based polyesters for biomedical applications: A review[J]. European Polymer Journal, 2016, 75:431-460.
- [7] Thirunavukarasu K, Purushothaman S, Sridevi J, et al. Degradation of poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-butylene adipate) by a lipase from yeast cryptococcus sp. grown on agro-industrial residues[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2016, 110:99-107.
- [8] Zhang Xuzhen, Zhang Yong. Reinforcement effect of poly(butylene



a—拉伸强度; b—冲击强度; c—弯曲强度; d—弯曲弹性模量

图 4 不同 EAA 用量下 PBS 基复合材料的力学性能

- succinate)(PBS)-grafted cellulose nanocrystal on toughened PBS / polylactic acid blends[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 140:374–382.
- [9] Nerantzak M, Koliakou I, Kaloyianni M G, et al. A biomimetic approach for enhancing adhesion and osteogenic differentiation of adipose-derived stem cells on poly(butylene succinate) composites with bioactive ceramics and glasses[J]. European Polymer Journal, 2017, 87:159–173.
- [10] 李根,刘跃军,谭海英,等. 微晶纤维素 / 聚丁二酸丁二醇酯复合材料的流变行为 [J]. 复合材料学报, 2017, 34(1):210–216.
Li Gen, Liu Yaojun, Tan Haiying, et al. Rheological behavior of microcrystalline cellulose/polybutylene succinate composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(1):210–216.
- [11] 杨金明,王波,田小燕,等. 聚丁二酸丁二醇酯的研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2015, 43(2):117–120.
Yang Jinming, Wang Bo, Tian Xiaoyan, et al. Research progress of poly(butylene succinate)[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(2):117–120.
- [12] 张敏,赵研,李莉,等. 聚丁二酸丁二醇酯 / 蒙脱土纳米复合材料改性研究 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(8):28–32.
Zhang Min, Zhao Yan, Li Li, et al. Modification of poly(butylene succinate) / MMT nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8):28–32.
- [13] Chiu F C. Fabrication and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-adipate)nanocomposites with halloysite nanotube and organo-montmorillonite as nanofillers[J]. Polymer Testing, 2016, 54:1–11.
- [14] Charlon S, Follain N, Dargent E, et al. Poly[(butylene succinate)-co-(butylene adipate)]-montmorillonite nanocomposites prepared by water-assisted extrusion: Role of the dispersion level and of the structure-microstructure on the enhanced barrier properties[J]. J Phys Chem C, 2016, 120 (24):13 234–13 248.
- [15] Wang Yuhai, Zhang Song, Wu Xiaoman, et al. Effect of montmorillonite on the flame-resistant and mechanical properties of intumescent flame-retardant poly(butylene succinate) composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 128(3):1 417–1 427.
- [16] He Wentao, Xu Chen, Yao Yong, et al. Structure and properties of nanocomposites based on poly(butylene succinate) and supercritical carbon dioxide-processed montmorillonite[J]. Journal of Composite Materials, 2016, 50(3):117–125.
- [17] 高京,何文涛,许琛,等. 有机蒙脱土对聚丁二酸丁二醇酯结晶行为及动态力学性能的影响 [J]. 塑料, 2014, 43(6):39–42.
Gao Jing, He Wentao, Xu Chen, et al. Effect of organic montmorillonite on crystallization behavior and dynamic mechanical properties of poly(butylene succinate)[J]. Plastics, 2014, 43(6):39–42.
- [18] 田琴. 超临界条件下蒙脱土颗粒微观形态的调控及其对 PBS、PP 性能的影响 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
Tian Qin. Control of montmorillonite morphology under supercritical carbon dioxide and its effects on properties on PBS and PP[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.
- [19] Naveau E, Calberg C D, Bourbigot C S, et al. Organomodification of montmorillonite in supercritical carbon dioxide[J]. Appl Clay Sci, 2011, 51:467–472.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000 ~ 2017 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 18 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 2004 ~ 2017 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 400 元 / 套。

2. 2000 ~ 2017 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元 / 盘。本光盘除收录 2000 ~ 2017 年 18 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 3 500 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>