

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.07.013

负离子释放型 PBAT 功能复合材料的研究^{*}

刘权, 胡应模, 李梦灿, 侯春燕

[中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 非金属矿物和固废资源材料化利用北京市重点实验室, 岩石矿物材料国家专业实验室, 北京 100083]

摘要:以生物可降解塑料聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)为连续相基体、电气石粉为分散相,用改性剂山梨醇酐单硬脂酸酯对电气石粉进行表面有机改性,采用湿法熔融共混法制备了PBAT/电气石粉复合材料,探讨了不同工艺条件下改性电气石粉在PBAT中的分散效果,并对PBAT/电气石粉复合材料的力学性能、热稳定性和负离子释放量进行了考察。结果表明,添加适量的改性电气石粉可以提高PBAT的力学性能,当改性电气石粉添加量为PBAT质量的3%时,PBAT/改性电气石粉复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值,分别为30.9 MPa和844%,差示扫描量热分析表明,改性电气石粉对PBAT起到异相成核的作用,提高了PBAT的结晶峰温度和结晶度,负离子释放量测试表明,PBAT/改性电气石粉复合材料具有优异的负离子释放功能,当改性电气石粉添加量为PBAT质量的7%时,复合材料的负离子释放量达到了460个/cm³。

关键词:聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯;电气石粉;复合材料;力学性能;负离子

中图分类号: TQ326.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)07-0068-05

Research of PBAT Composites with Function of Releasing Negative Ions

Liu Quan, Hu Yingmo, Li Mengcan, Hou Chunyan

[School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes, National Laboratory of Mineral Materials, Beijing 100083, China]

Abstract: The biodegradable plastic poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) was used as the continuous phase matrix, and the tourmaline powder was used as the dispersed phase. Then the tourmaline powder was modified with sorbitan monostearate. The PBAT/tourmaline powder composites were prepared by wet process melt-blending, and the dispersion of modified tourmaline powder in the PBAT under different process conditions and mechanical properties were investigated. The results indicate that the modified tourmaline powder could improve the mechanical properties of PBAT, and both the tensile strength and breaking elongation of PBAT/tourmaline powder composites reached maximum value 30.9 MPa and 844% when adding amount for 3% of the PBAT quality tourmaline powder. Additionally, DSC analysis indicates that tourmaline powder has a role to be heterogenous nucleation for PBAT, and improves the crystallization peak temperature and crystallinity. The PBAT/tourmaline powder composites have an excellent negative ions releasing function, and the amount of negative ions released from the composites reaches 460/cm³ when adding amount for 7% of the PBAT quality tourmaline powder.

Keywords: poly(butylene adipate-co-terephthalate); tourmaline powder; composite; mechanical property; negative ion

生物可降解塑料是指能在自然界存在的微生物如细菌、霉菌(真菌)和藻类的作用下,分解生成CO₂和H₂O等对环境无害的物质,并最终回归到自然的一种高分子材料^[1-2]。脂肪族类聚酯虽然具有良好的生物降解性能,但其力学性能较差,难以满足使用要求^[3],芳香族类树脂力学性能优异,但生物降解性能较差^[4],巴斯夫^[5]研制的聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)兼有生物降解性能和优异力学性能引起人们广泛的关注。PBAT是己二酸丁二醇酯和对苯二甲酸丁二醇酯的共聚物,属于热塑性生物降解材料^[6],兼具聚对苯甲酰胺(PBA)和聚对苯

二甲酸丁二酯(PBT)的特性^[7],既具有优良的生物降解性,又有较好的延展性和断裂伸长率^[8],也有较好的耐热性和冲击性能^[9],是目前生物降解塑料研究中非常活跃和市场应用最好的降解材料之一^[10]。

随着人们生活水平的提高,具有一定保健功能的可降解材料能够满足人们更高的需求,成为人们追求的目标。电气石是电气石族矿物的总称^[11],是

^{*} 国家自然科学基金项目(51372233)

联系人: 胡应模,教授,博士生导师,主要从事矿物表面改性及其复合材料研究

收稿日期: 2016-04-13

一类环状结构的硅酸盐矿物^[12],具备释放负离子辐射远红外线等保健功能^[13-14],若能够把电气石引入到 PBAT 中,制备出具有保健功能的可降解复合材料将具有良好的应用前景^[15]。

电气石是亲水性矿物材料,不能直接与 PBAT 进行良好的分散复合。笔者首先采用山梨醇酐单硬脂酸酯对电气石粉进行表面有机改性,而后与 PBAT 进行复合制备具有负离子释放功能的可降解复合材料,探讨工艺条件对电气石粉在 PBAT 中分散稳定性的影响,并对 PBAT/电气石复合材料的拉伸性能及负离子释放性能进行了考察。

1 实验部分

1.1 主要原材料

电气石粉:粒径为 1.3 μm ,河北省灵寿县燕新矿产加工厂;

山梨醇酐单硬脂酸酯: Span60,分析纯,北京益利精细化学品有限公司;

PBAT: Ecoflex-F-Blend-C1200,德国巴斯夫有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,西陇化工股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

平板硫化机: QLB-7 型,上海双翼橡塑机械有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-450 型,日本日立公司;

万能试验机: CTM-2500 型,上海协强仪器制造有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-214 型,德国耐驰仪器制造有限公司;

负离子测试仪: AIC-1000 型,美国 AlphaLab 公司。

1.3 电气石粉的表面改性

称取 10 g 电气石粉加入到 34 mL 甲苯溶剂中,超声振荡 20 min 后倒入四口烧瓶中,搅拌并水浴加热至 60℃,加入 0.3 g 改性剂山梨醇酐单硬脂酸酯,恒温搅拌 1 h 后取出样品,用无水乙醇冲洗三次并抽滤、烘干,备用。

1.4 PBAT/电气石粉复合材料的制备

将 PBAT 在 60℃ 下干燥 12 h,称取 25 g 置于三口烧瓶中,并加入 30 mL DMF,在 150℃ 下搅拌并油浴加热 1 h,再分别加入占 PBAT 质量 0%,1%,3%,5%,7% 的改性电气石粉和 3% 的未改性电气

石粉,搅拌 120 min,在聚四氟乙烯板上涂膜,烘干,将烘干样品在平板硫化机上热压成表面平整且厚度为 1 mm 的薄膜,用模具冲压制备尺寸为 50 mm $\times$ 6 mm $\times$ 1 mm 的哑铃状拉伸试样,以备测试。

1.5 性能测试与表征

(1) SEM 微观结构观察。

对复合材料薄膜表面进行喷金,用 SEM 观察 PBAT/电气石粉复合材料中电气石粉的分散情况。

(2) 拉伸性能测试。

根据 GB/T 1040.1-2006,在万能试验机上以 50 mm/min 的速率进行拉伸性能测试。

(3) DSC 测试。

在氮气环境下进行测试。称取 10 mg 复合材料薄膜放到小坩埚中,以 20℃/min 升温至 180℃,恒温 5 min,消除热历史,然后将样品以 20℃/min 降温至 -20℃,记录降温曲线,然后以 20℃/min 升温至 180℃,记录升温曲线,测试结晶温度和结晶度。

(4) 负离子释放量测试。

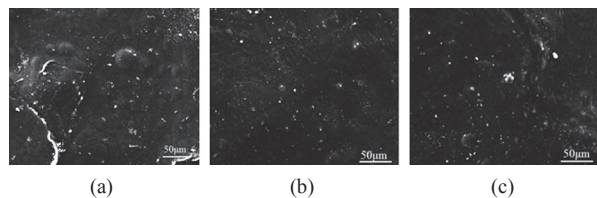
将复合材料薄膜裁剪成 10 cm $\times$ 10 cm 规格,在密闭环境下将负离子测试仪直立放置在样品前,待数字稳定时读数,记录负离子释放量。

2 结果与讨论

2.1 改性电气石粉在 PBAT 中的分散性考察

(1) 搅拌时间对电气石粉分散性的影响。

在 130℃ 下,添加 PBAT 质量 0.5% 的改性电气石粉,改变搅拌时间,用 SEM 观察改性电气石粉在 PBAT 中的分散情况(放大 500 倍),结果如图 1 所示。



搅拌时间: a—90 min; b—120 min; c—150 min

图 1 不同搅拌时间下改性电气石粉在 PBAT 中分散情况的 SEM 照片

从图 1 可知,随着搅拌时间的延长,改性电气石粉在 PBAT 中的分散越来越均匀,在搅拌时间为 120 min 时,改性电气石粉在 PBAT 中的分散最均匀(见图 1b),但随着搅拌时间的继续延长,改性电气石粉在 PBAT 中的分散开始变差,在搅拌时间为 150 min 时,改性电气石粉的分散性(见图 1c)明显比 120 min 时差。这可能是由于混合物达到充分分散后,搅拌时间的延长不再对改性电气石粉的分散

散性起到改善效果,反而破坏了之前的混合均匀性,使改性电气石粉发生团聚,分散效果变差。

(2) 温度对改性电气石粉分散性的影响。

添加 PBAT 质量 0.5% 的改性电气石粉,搅拌时间为 120 min,改变温度,用 SEM 观察电气石粉的分散性(放大 500 倍),结果如图 2 所示。

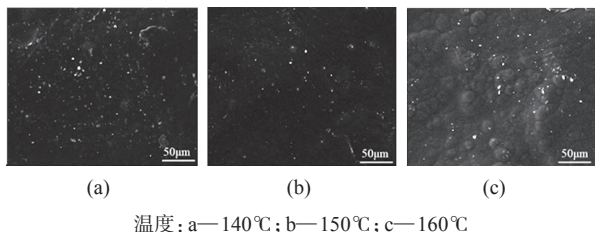
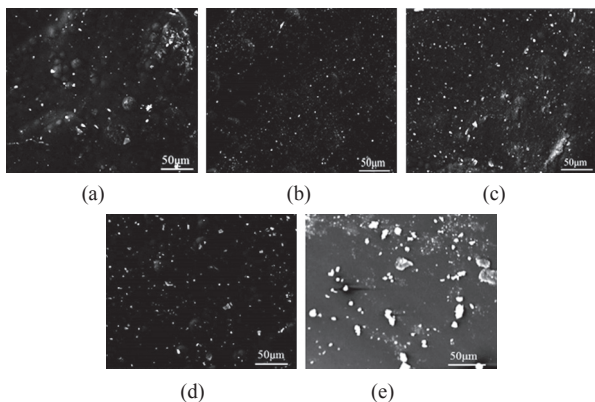


图 2 不同温度下改性电气石粉在 PBAT 中分散情况的 SEM 照片

从图 2 可以看出,随着温度的升高,改性电气石粉在 PBAT 中的分散效果越来越好,在温度为 150℃时,改性电气石粉在 PBAT 中的分散效果最好(见图 1b),随着温度的继续升高,改性电气石粉的分散性变差。这是因为温度作为熔融共混工艺的重要参数,主要影响复合材料的熔体黏度,当温度过低时,熔体黏度过高,改性电气石粉在熔体中的分散较差;当温度过高时,熔体黏度过小,作用在团聚电气石粉上的剪切力过小,分散性也较差,而 150℃时最合适,改性电气石粉的分散性最佳^[16]。

(3) 改性电气石粉添加量对其分散性的影响。

在搅拌时间为 120 min 和温度为 150℃下,分别添加 PBAT 质量 1%,3%,5%,7% 的改性电气石粉和 3% 的未改性电气石粉,制备 PBAT/电气石粉复合材料。用 SEM 观察改性电气石粉在 PBAT 中的分散情况(放大 500 倍),结果如图 3 所示。



电气石粉添加量: a—1% 改性电气石粉; b—3% 改性电气石粉; c—5% 改性电气石粉; d—7% 改性电气石粉; e—3% 未改性电气石粉

图 3 不同添加量改性和未改性电气石粉在 PBAT 中分散情况的 SEM 照片

从图 3a~图 3d 可以看出,当改性电气石粉含量为 PBAT 质量的 1%,3%,5%,7% 时,改性电气石粉基本能够均匀地分散在基体 PBAT 中,且当改性电气石粉含量为 PBAT 质量的 3% 时,分散性最均匀。这是因为当改性电气石粉添加量较少时,改性电气石粉表面带有有机基团,具有亲油性,与基体 PBAT 相容性良好,能够均匀地分散在 PBAT 基体中,但当改性电气石粉含量过大时,改性电气石粉会发生团聚,使分散性变差。从图 3e 可以看出,未改性电气石粉在 PBAT 中的团聚比较严重。这是因为改性电气石粉表面带有很多羟基,极性较大,有较强的亲水性,而基体 PBAT 是亲油性的,二者相容性较差,易发生团聚,经过表面有机改性后的电气石粉表面带有亲油性基团,能够与 PBAT 较好地相容^[17],故改性后的电气石粉能均匀地分散在基体 PBAT 中。

2.2 拉伸性能

在温度为 150℃、搅拌时间为 2 h 下,对不同改性电气石粉含量的 PBAT/电气石粉复合材料进行拉伸性能测试,结果如图 4 所示。

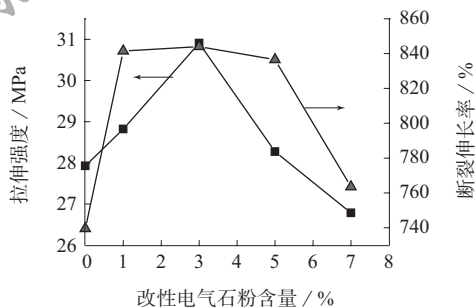


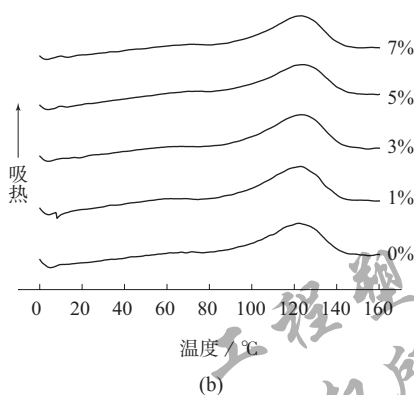
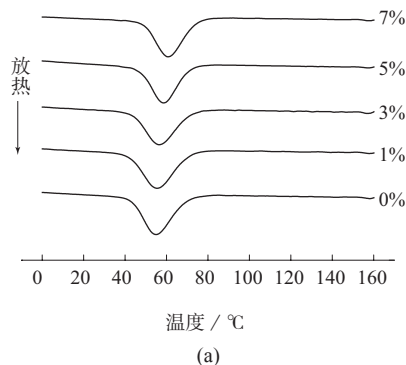
图 4 不同改性电气石粉含量下 PBAT/电气石粉复合材料的拉伸性能

从图 4 可以看出,随着改性电气石粉含量的增加, PBAT/电气石粉复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均逐渐增大,当改性电气石粉含量为 3% 时,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值,分别为 30.9 MPa 和 844%,然后随着改性电气石粉含量的继续增加,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率逐渐降低。这是因为电气石粉经过改性剂表面有机改性后,改善了电气石粉与 PBAT 的相容性,在 PBAT/电气石粉复合材料中,改性电气石粉能够均匀分散在 PBAT 中^[18],提高了两相之间的粘合,当受到拉伸应力时,使应力均匀分布而起到增强效果^[19];但当添加的改性电气石粉含量过高时,因改性电气石粉颗粒增多而发生团聚,导致界面缺陷增多,受力时在复合材料中的局部会产生较大的内应力,

甚至出现裂纹,从而导致拉伸性能降低^[20]。

2.3 DSC 测试

不同改性电气石粉含量的 PBAT/电气石粉复合材料的 DSC 曲线如图 5 所示,DSC 数据见表 1。



a—降温曲线;b—二次升温曲线

图 5 不同改性电气石粉含量的 PBAT/电气石粉复合材料的 DSC 曲线

表 1 降温和二次升温的 PBAT/电气石粉复合材料的 DSC 数据

改性电气石粉含量 ¹⁾ /%	熔融峰温/℃	熔融热/(J·g ⁻¹)	结晶峰温/℃	结晶热/(J·g ⁻¹)	结晶度/%
0	122.24	12.21	54.53	20.57	10.71
1	123.15	12.9	54.86	21.28	11.42
3	123.47	13.73	55.66	19.52	12.4
5	124.14	12.56	58.6	18.21	11.56
7	122.97	12.97	60.6	19.14	12.17

注:1)改性电气石粉占 PBAT 质量的百分比。

从图 5a 和表 1 可以看出,纯 PBAT 的结晶峰温度为 54.53℃,随着改性电气石粉含量的增加,PBAT/电气石粉复合材料的结晶峰温度呈增大趋势,当改性电气石粉添加量为 PBAT 质量的 7% 时,PBAT/电气石粉复合材料的结晶峰温度能够达到 60.6℃。这是因为电气石粉对 PBAT 有促进其结晶的作用,使 PBAT 的成核点增多,从而使其结晶过程可在较高温度下进行。从图 5b 和表 1 可以看出,添加电气石粉后,复合材料的结晶度较纯 PBAT 略有提高。这是因为电气石粉的环状结构以及其极高的

比表面对 PBAT 分子重新排列有重要作用,能够诱导 PBAT 异相成核,促进 PBAT 的结晶^[21]。

2.4 负离子释放量

空气中负离子的寿命很短,一般为几秒到几十秒不等,并且处于一种不断消失、不断产生的过程中,因此,负离子的浓度是一个动态平衡值。对不同改性电气石粉含量的 PBAT/电气石粉复合材料、空气、改性电气石粉及未改性电气石粉的负离子释放量进行测试比较,结果见表 2。

表 2 负离子释放量测试结果						个/cm ³
空气	未改性电气石粉	改性电气石粉	复合材料中改性电气石粉的含量 ¹⁾ /%			
			1	3	5	7
160	350	650	230	330	380	460

注:1)改性电气石粉占 PBAT 质量的百分比。

从表 2 可以看出,未改性电气石粉的负离子释放量为 350 个/cm³,改性电气石粉的负离子释放量达到了 650 个/cm³,改性电气石粉释放的负离子量较未改性电气石粉增加了 85.7%。这是因为电气石粉经过表面有机改性后,表面能和极性减小,从而导致纳米粒子的团聚减少,比表面积增加,因而负离子释放得以明显改善^[22]。空气中负离子释放量仅为 160 个/cm³,当加入改性电气石粉后,PBAT/电气石粉复合材料的负离子释放量较空气中的负离子释放量大大增加,PBAT/电气石粉复合材料释放的负离子释放量随着改性电气石粉含量的增加而增大。这是因为加入的改性电气石粉越多,分散在复合材料表面的电气石粉就越多,致使负离子释放量随之增大,当改性电气石粉含量为 7% 时,PBAT/电气石粉复合材料释放的负离子量达 460 个/cm³,约为空气中负离子量的 2.8 倍。

3 结论

通过对改性电气石粉与 PBAT 复合工艺的探讨,确定 PBAT/电气石粉复合材料的最佳工艺条件为:温度为 150℃,搅拌时间为 120 min,改性电气石粉添加量为 PBAT 质量的 3%。此时改性电气石粉在 PBAT 中具有较好的分散稳定性,PBAT/电气石粉复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值,分别为 30.9 MPa 和 844%;DSC 分析表明,改性电气石粉对 PBAT 起到异相成核的作用,提高了 PBAT 的结晶峰温度和结晶度;制备的 PBAT/电气石粉复合材料具备优异的负离子释放功能,当改性电气石粉添加量为 PBAT 质量的 7% 时,复合材料的负离子释放量达到 460 个/cm³,该实验结果

对新型功能性可生物降解复合材料的研制拓展了新的可行性途径。

参考文献

- [1] Li Shouhai, Xia Jianling, Xu Yuzhi, et al. Preparation and characterization of acorn starch / poly(lactic acid) composites modified with functionalized vegetable oil derivatives[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 142:250–258.
- [2] 张爱迪, 丁德润, 朱香利, 等. 生物降解高分子材料研究应用进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(7):17–20.
- Zhang Aidi, Ding Derun, Zhu Xiangli, et al. Research status and application process of biodegradable polymer materials[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(7):17–20.
- [3] Mohanty S, Nayak S K. Biodegradable nanocomposites of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and organically modified layered silicates[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2012, 20(1):195–207.
- [4] Guo Gaiping, Zhang Chen, Du Zhongjie, et al. Structure and property of biodegradable soy protein isolate / PBAT blends[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 74:731–736.
- [5] Shirai M A, Olivato J B, Garcia P S, et al. Thermoplastic starch / polyester films: Effects of extrusion process and poly(lactic acid) addition[J]. Materials Science and Engineering: C, 2013, 33(7):4112–4117.
- [6] Olivato J B, Marini J, Pollet E, et al. Elaboration, morphology and properties of starch / polyester nano-biocomposites based on sepiolite clay[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 118:250–256.
- [7] Fukushima K, Rasyida A, Yang M C. Biocompatibility of organically modified nanocomposites based on PBAT[J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20(11):1–12.
- [8] Wei Dafu, Wang Hao, Xiao Huining, et al. Morphology and mechanical properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) / potato starch blends in the presence of synthesized reactive compatibilizer or modified poly(butylene adipate-co-terephthalate)[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 123:275–282.
- [9] Kashi S, Gupta R K, Kao N, et al. Electrical, thermal, and viscoelastic properties of graphene nanoplatelet / poly(butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(27). doi:10.1002 / app.43620.
- [10] Fukushima K, Rasyida A, Yang Ming-Chien. Characterization, degradation and biocompatibility of PBAT based nanocomposites[J]. Applied Clay Science, 2013, 80–81:291–298.
- [11] Zhang Hanmin, Zhang Rong, Zhang Guangyi, et al. Modified graphite electrode by polyaniline / tourmaline improves the performance of bio-cathode microbial fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(21):11250–11257.
- [12] 莫尊理, 王雅雯, 胡惹惹. 电气石功能复合材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(6):1518–1522.
- Mo Zunli, Wang Yawen, Hu Rere. Research progress of functional tourmaline composites[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(6):1518–1522.
- [13] 陈旭波, 胡应模, 汤明茹, 等. 电气石粉体表面改性及其应用研究进展[J]. 无机盐工业, 2013, 45(5):5–8.
- Chen Xubo, Hu Yingmo, Tang Mingru, et al. Research progress in surface modification of tourmaline powder and its application[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, 45(5):5–8.
- [14] 康文杰, 王秀峰, 江红涛. 电气石类负离子释放功能材料研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(3):409–413.
- Kang Wenjie, Wang Xiufeng, Jiang Hongtao. Research development on anion releasing functional materials of tourmaline[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(3):409–413.
- [15] Hu Yingmo, Yang Xue. The surface organic modification of tourmaline powder by span-60 and its composite[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(19):7540–7545.
- [16] Socher R, Krause B, Boldt R, et al. Melt mixed nano composites of PA12 with MWNTs: Influence of MWNT and matrix properties on macrodispersion and electrical properties[J]. Composites Science & Technology, 2011, 71(3):306–314.
- [17] 穆锐, 王猛, 邓爱民. 电气石表面改性的研究[J]. 沈阳理工大学学报, 2013, 32(1):1–3.
- Mu Rui, Wang Meng, Deng Aimin. Research on the surface modification of tourmaline[J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2013, 32(1):1–3.
- [18] Li Yunhua, Hu Yingmo, Liu Yuhang, et al. Preparation of tourmaline-containing functional copolymer p(TUC / BA / MMA) and its performances[J]. Soft Materials, 2016, 14(2):57–63.
- [19] Luo Caisong, Cai Xuefeng, Bi Xianshun. Influence of silanated nano-SiO₂ on impact properties of carbon fibre-reinforced polyethylene composites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2014, 27(9):1157–1166.
- [20] Balaguer M P, Aliaga C, Fito C, et al. Compostability assessment of nano-reinforced poly(lactic acid) films[J]. Waste Management, 2016, 48:143–155.
- [21] 张予东, 张二琴, 郭有钢, 等. 聚乳酸 / 纳米 SiO₂ 复合材料的熔融和冷结晶行为[J]. 化学研究, 2013, 23(6):79–85.
- Zhang Yudong, Zhang Erqin, Guo Yougang, et al. Melting behavior and cold crystallization of poly(L-lactic acid) / nano-silica composite[J]. Chemical Research, 2013, 23(6):79–85.
- [22] Li Mengcan, Hu Yingmo, Li Yunhua, et al. Synthesis and characterization of polymerizable tourmaline methacrylate[J]. e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 2015, 13:422–425.