

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.08.006

聚丁二酸丁二酯/蒙脱土纳米复合材料改性研究*

张敏¹, 赵研¹, 李莉², 张晓茹¹

[1. 陕西科技大学教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021; 2. 高分子材料工程国家重点实验室(四川大学), 成都 610065]

摘要: 采用开炼机直接熔混工艺, 以聚丁二酸丁二酯(PBS)为基体树脂, 以经 KH560 处理的有机蒙脱土(DK2)为填料, 制备了 PBS/DK2 纳米复合材料。结果表明, PBS/DK2 复合材料为剥离型或部分剥离型纳米复合材料; 与纯 PBS 相比, PBS/DK2 的断裂伸长率提高明显, 最高提高了 210%, 而拉伸强度变化不大。当 KH560 与 DK2 的质量比为 0.03 时, DK2 质量分数为 2% 的复合材料的拉伸强度和断裂伸长率的综合性能较好。PBS/DK2 的热初始分解温度较纯 PBS 变化明显, 当 KH560 与 DK2 的质量比为 0.04 时, DK2 质量分数为 2% 的 PBS/DK2 复合材料的初始分解温度提高 20℃ 左右。

关键词: 聚丁二酸丁二酯; 有机蒙脱土; 硅烷偶联剂; 纳米复合材料

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)08-0028-04

Modification of Poly (butylene succinate) / MMT Nanocomposites

Zhang Min¹, Zhao Yan¹, Li Li², Zhang Xiaoru¹

[1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 71002, China;

2. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering (Sichuan University), Chengdu 610065, China]

Abstract: With poly (butylene succinate) (PBS) as the resin and KH560-treated organic montmorillonite (DK2) as the filler, PBS/DK2 nanocomposites were prepared by means of melt-blending with open mill mixing. The results showed that the PBS/DK2 composite composed with exfoliative or partially exfoliative montmorillonite was nanocomposite. Relative to pure PBS, the elongation at break of the PBS/DK2 composite was improved significantly (up to 210%), while the tensile strength did not change obviously. While the ratio of KH560 to DK2 was 0.03 and the mass fraction of DK2 was 2%, the tensile strength and elongation at break of the composite were the best. The initial thermal decomposition temperature of PBS/DK2 changed significantly compared with pure PBS. When the ratio of KH560 to DK2 was 0.04 and the mass fraction of DK2 was 2%, the initial thermal decomposition temperature increased by 20℃.

Keywords: poly (butylene succinate); organic montmorillonite; silane coupling agent; nanocomposite

随着人们环保意识的增强, 可生物降解塑料受到广泛关注^[1-5], 其中聚丁二酸丁二酯(PBS)不但具有良好的生物降解性能, 而且还具有良好的力学性能和加工性能, 在同类降解塑料中脱颖而出。近年来, 纳米复合材料作为材料科学中的新兴领域发展非常迅速, 其中以包括蒙脱土在内的层状纳米黏土为填料的相关研究引起了人们更多的关注^[6-10]。利用纳米级有机改性蒙脱土与聚合物复合, 提高聚合物的综合性能是近年来材料科学领域研究的热点之一。目前对于聚合物复合材料的报道很多, 但关于 PBS 纳米复合材料的报道很少, 主要集中在微观结构和结晶性能等方面。笔者研究了硅烷偶联剂 KH560 处理的有机蒙脱土 DK2 对 PBS 的改性, 着重研究了 KH560 与 DK2 的不同用量对复合材料力学性能和热稳定性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBS 母粒: 数均摩尔质量约为 5×10^4 g/mol, 自制;

蒙脱土(MMT): 粒径为 7.4×10^4 nm, 浙江丰虹粘土化工有限公司;

有机蒙脱土: DK2, 粒径为 7.4×10^4 nm, 浙江丰虹粘土化工有限公司;

硅烷偶联剂: KH560, 工业品, 江苏晨光偶联剂有限公司;

* 高分子材料工程国家重点实验室(四川大学)开放课题基金资助项目(KF201101)、陕西省教育厅产业化育研项目(2010JC01)

联系人: 张敏, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事可生物降解高分子材料的研究

收稿日期: 2012-06-01

无水乙醇:分析纯,天津市天利化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

扫描电子显微镜(SEM):TM-1000型,日本日立仪器公司;

热重(TG)分析仪:TGA Q500型,美国TA公司;

开放式混炼机:SK-160型,上海齐才液压机械有限公司;

平板硫化仪:XLB-350×350×2型,上海齐才液压机械有限公司;

万能拉力试验机:XWWW-20型,承德市金建检测仪器有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:AD/Max-3c型,日本理学株式会社。

1.3 试样制备

(1) 有机蒙脱土 DK2 的处理

称取 3 g KH560,加入适量无水乙醇,配制成 KH560 质量分数为 1% 的乙醇溶液,常温下超声处理 30 min。取 5 个 200 mL 的烧杯,编号 1,2,3,4,5,每个烧杯中加入 20 g DK2,依次加入 20,40,60,80,100 g 质量分数为 1% 的 KH560 乙醇溶液;1 号和 2 号烧杯分别加入 40 g 和 20 g 无水乙醇,均匀搅拌 10 min 后,挥发乙醇。在 40℃ 真空干燥箱中干燥 24 h,用粉碎机粉碎,过 7.4×10^4 nm 筛,密封保存,备用。

(2) 复合材料的制备

将经 KH560 处理的 DK2 与 PBS 母料在混炼机上于 110℃ 混炼 20 min 左右,成型后制成标准的薄膜拉伸试样,待用。

1.4 性能测试与表征

XRD 分析:通过 XRD 仪分析计算 MMT, DK2 的层间距离。管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$,入射 X 射线的波长为 0.154 nm。

力学性能测试:按 GB/T 1040-2006 测试拉伸强度和断裂伸长率,拉伸速率为 10 mm/min。

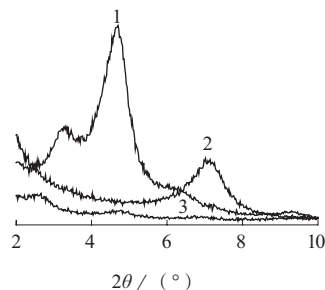
TG 分析:测试条件为 N_2 气氛, N_2 流率为 20 mL/min,样品质量为 5~10 mg, Pt 坩埚,测试范围为 30~600℃。

SEM 观察:将薄膜放在液氮中淬断,喷金,观察其断面。加速电压为 15 kV,试样的喷金厚度为 10 nm。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 MMT, DK2 和 PBS/DK2 复合材料的 XRD 谱图。



1—DK2; 2—MMT; 3—PBS/DK2 复合材料

图 1 MMT, DK2 和 PBS/DK2 复合材料的 XRD 谱图

由图 1 可知,相应晶体特征峰 d_{001} 的 2θ 角,根据 Bragg 方程可计算出相应层间距 d 。

$$d = \lambda / 2 \sin \theta \quad (1)$$

式中: λ ——X 射线的波长, $\lambda = 0.154$ nm;

θ ——X 射线的晶面的半衍射角。

由图 1 可知, MMT 的 d_{001} 峰的 2θ 值为 7.114° , 由(1)式计算得 MMT 的层间距 d 为 1.24 nm; DK2 的 X 射线衍射峰为双峰,其 d_{001} 峰的 2θ 值分别为 4.62° 和 3.22° , 由(1)式计算得 DK2 的层间距 d 分别为 1.91 nm 和 2.73 nm。由计算结果可知, DK2 的层间距明显增大,说明 DK2 比 MMT 有更大的层空间,更有利于基体材料 PBS 的插入。

利用 XRD 测试表征一种聚合物/层状硅酸盐复合材料是否为纳米复合材料,可观察其 d_{001} 峰,若复合材料的 XRD 谱图中 d_{001} 峰变小或消失,则说明蒙脱土(MMT)被剥离,即为纳米复合材料。由图 1 可知, PBS/DK2 纳米复合材料在 $2^\circ \sim 10^\circ$ 间的曲线光滑,没有明显的衍射峰,说明其层间距较大,超过了 4.40 nm, X 射线衍射仪检测不到,表明在 PBS 中 DK2 已经被剥离,得到剥离型的纳米复合材料。

2.2 SEM 分析

图 2 为 PBS/DK2 复合材料的 SEM 照片。在图 2 中,白色呈分散状态的是 DK2,黑色呈连续相的是 PBS 基体。由图 2 可以看出, DK2 和 PBS 的相界面未发生明显的分离,相容性较好,且在图 2 中未发现 DK2 大面积团聚现象,可以说明 DK2 在 PBS 基体中的分散是均匀的。在图 2 中出现的圆形或近圆形黑点是在混炼机上开炼时混进的甘油(起脱模作用),属于加工工艺缺陷,还有待改善。

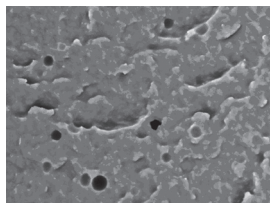


图2 PBS/DK2 复合材料断裂面的 SEM 照片

2.3 复合材料的拉伸性能

图3为DK2质量分数对PBS/DK2纳米复合材料拉伸性能的影响(KH560与DK2的质量比为0.03)。

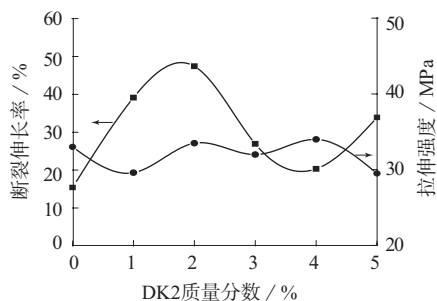


图3 DK2质量分数对PBS/DK2纳米复合材料拉伸性能的影响

从图3可以看出, PBS/DK2复合材料的断裂伸长率较纯PBS有明显提高,当DK2的质量分数为2%时,断裂伸长率达到47%,比纯PBS的断裂伸长率提高了近210%。这是因为当DK2用量少时,DK2对复合材料具有补强作用,延缓了复合材料的断裂进程,从而提高了复合材料的断裂伸长率。但是当DK2用量较多时,DK2趋于团聚,从而使复合材料的断裂伸长率随着DK2用量的增加而降低。当DK2的质量分数为4%时,断裂伸长率偏低,应该是应力集中所致。随着DK2用量的增加, PBS/DK2复合材料的拉伸强度整体上呈现“先减小,后增大,再减小,再增大,再减小”的趋势,当DK2的质量分数为2%和4%时,拉伸强度基本与纯PBS持平。

图4为DK2质量分数为2%时, KH560与DK2质量比对PBS/DK2纳米复合材料拉伸性能的影响。从图4可以看出,随着KH560用量的增加,复合材料的断裂伸长率呈现“先增大,后减小,再增大,再减小”的趋势,当KH560与DK2的质量比为0.03时,其断裂伸长率达到最大。这是因为随着KH560用量的增加, KH560的官能团与PBS发生化学反应, PBS和DK2连接更加紧密,使PBS/DK2纳米复合材料的断裂伸长率开始有一个增大趋势,但随后由于应力集中引发微裂纹,导致断裂伸

长率下降。随着KH560用量的增加,复合材料的拉伸强度呈现“先增加,后减小”的趋势,当KH560与DK2质量比为0.03时,拉伸强度与纯PBS相当。

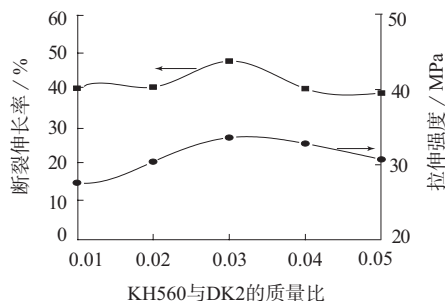


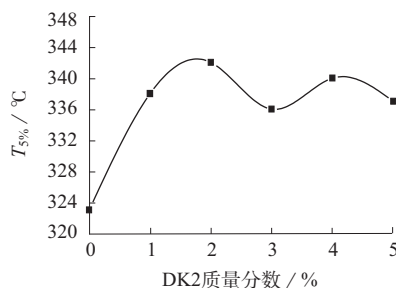
图4 KH560与DK2质量比对PBS/DK2纳米复合材料拉伸性能的影响

由图3、图4可知,当KH560与DK2质量比为0.03时, DK2质量分数为2%的PBS/DK2纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率的综合性能较好。

2.4 复合材料的热稳定性

实验证明,不同用量DK2和KH560的PBS/DK2纳米复合材料的TG曲线均非常接近且均只有一个平台,说明PBS和PBS/DK2复合材料的分解一步完成。添加DK2及KH560的复合材料的热稳定性比纯PBS有所提高。与纯PBS相比, PBS/DK2的半寿温度($T_{50\%}$)变化不大,而初始分解温度($T_{5\%}$)变化非常明显。

图5为KH560与DK2的质量比为0.04时, DK2质量分数对PBS/DK2纳米复合材料 $T_{5\%}$ 的影响。

图5 DK2质量分数对PBS/DK2复合材料 $T_{5\%}$ 的影响

从图5可以看出,与纯PBS相比,复合材料的 $T_{5\%}$ 明显提高。当KH560与DK2的质量比为0.04时,随着DK2质量分数的增加, PBS/DK2复合材料的 $T_{5\%}$ 呈现先增大后减小的趋势。当DK2质量分数为2%时, $T_{5\%}$ 接近最高值,比纯PBS的 $T_{5\%}$ 提高了约20℃。这是因为DK2以纳米级的单片形式存在于PBS基体中,限制了PBS链段的热运动,要使PBS分解就需要更高的温度。当DK2质量分数

进一步增加时,部分 DK2 发生团聚,增加的 DK2 不能再限制 PBS 链段的热运动,而未发生剥离的 DK2 由于有机改性基团发生分解,导致 $T_{5\%}$ 下降。

图 6 为 DK2 质量分数为 2% 时, KH560 与 DK2 的质量比对 PBS/DK2 纳米复合材料 $T_{5\%}$ 的影响。

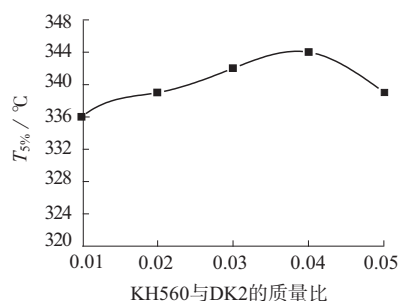


图 6 KH560 与 DK2 质量比对 PBS/DK2 纳米复合材料 $T_{5\%}$ 的影响

由图 6 可以看出,当 DK2 质量分数为 2% 时,随着 KH560 与 DK2 质量比的增加,复合材料的 $T_{5\%}$ 呈现先增大后减小的趋势。当 KH560 与 DK2 的质量比为 0.04 时达到最大。这可能是由于 KH560 的加入,使 PBS 与 DK2 之间的作用力增强,链段热运动更加困难。当 KH560 超过一定量时,链段热运动对 $T_{5\%}$ 的影响不再明显, KH560 发生自身热分解开始成为影响 $T_{5\%}$ 的主因。

由图 5、图 6 可知,当 KH560 与 DK2 的质量比为 0.04 时, DK2 质量分数为 2% 的复合材料的热性能较好。

3 结论

(1) 以 PBS 为基体,经 KH560 处理后的 DK2 为填料,制备的 PBS/DK2 复合材料为剥离或部分剥离的纳米复合材料。

(2) 相对纯 PBS, PBS/DK2 的断裂伸长率得到明显提高,最高提高了近 210%,而拉伸强度变化不大。当 KH560 与 DK2 的质量比为 0.03 时, DK2 质量分数为 2% 的复合材料拉伸强度和断裂伸长率的综合性能较好。

(3) 相对于纯 PBS,复合材料的 $T_{5\%}$ 明显提高。

随着 DK2 和 KH560 的加入,呈现先增大后减小的趋势。当 KH560 与 DK2 的质量比为 0.04 时, DK2 质量分数为 2% 的复合材料的热性能较好。

参考文献

- [1] 张敏,丁明亮,张婷,等. 溶剂对脂肪酶降解高分子量 PBS 及改性共聚物的影响[J]. 高等学校化学学报,2010,31(3): 612-615.
- [2] 张敏,赵研,苏康宇. PBS 合成用催化剂的研究概况[J]. 化工新型材料,2011,39(9): 15-17.
- [3] 张敏,安莎莎,宋洁,等. 天然染料石榴皮染色可生物降解材料 PBS 的研究[J]. 塑料,2011,40(3): 65-67.
- [4] He Yisong, Zeng Jianbing, Li Shaolong, et al. Crystallization behavior of partially miscible biodegradable poly (butylene succinate)/poly (ethylene succinate) blends [J]. Thermochimica Acta,2012,529(1): 80-86.
- [5] Zeng Jianbing, Li Yidong, Zhu Qunying, et al. A novel biodegradable multiblock poly (ester urethane) containing poly (L-lactic acid) and poly (butylene succinate) blocks [J]. Polymer,2009,50(5): 1178-1186.
- [6] He Aihua, Wang Limei, Yao Wei, et al. Structural design of imidazolium and its application in PP / montmorillonite nanocomposites [J]. Polymer Degradation and Stability,2010,95(4): 651-655.
- [7] Liu Huihua, Chaudhary D, Yusa Shin-Ichi, et al. Glycerol / starch / Na⁺-montmorillonite nanocomposites : A XRD, FTIR, DSC and ¹H NMR study [J]. Carbohydrate Polymers,2011,83(4): 1591-1597.
- [8] Das A, Stöckelhuber K W, Jurk R, et al. A general approach to rubber-montmorillonite nanocomposites : Intercalation of stearic acid [J]. Applied Clay Science,2011,51(1-2): 117-125.
- [9] Liu Sung-Po, Hwang Shyh-Shin, Yeh Jui-Ming, et al. Mechanical properties of polyamide-6 / montmorillonite nanocomposites-Prepared by the twin-screw extruder mixed technique [J]. International Communications in Heat and Mass Transfer,2011,38(1): 37-43.
- [10] Salahuddin N, Abo-El-Enein S A, Selim A, et al. Synthesis and characterization of polyurethane / organo-montmorillonite nanocomposites [J]. Applied Clay Science,2010,47(3-4): 242-248.

苏威常熟特种聚合物厂投产

不久前,苏威集团在江苏常熟投资建设的特种聚合物工厂正式投产。该特种聚合物工厂主要生产聚肽酰胺树脂(PPA)、聚芳香酰胺(PARA)和改性 PARA 等高性能特种聚合物,以满足我国客户在电子、汽车、消费品和工业应用领域的需要。

该特种聚合物工厂投资 2 100 万欧元,能充分满足将来

整体产能拓展和生产其它高性能聚合物产品的需要。与新工厂毗邻的另一家特种聚合物工厂也正在建设之中,建成后将生产聚偏二氟乙烯(PVDF)、氟橡胶(FKM)和偏氟乙烯单体(VF2)等产品。

总部位于比利时布鲁塞尔的苏威集团,2011 年销售额达 127 亿欧元。目前,其特种聚合物在亚洲的销售额已占公司总销售额的 30% 以上。(中化网)