

PBT/OMMT 纳米复合材料的性能研究

张冬 彭辉 刘国玉 刘曙光*

(山东理工大学材料科学与工程学院, 淄博 255049)

摘要 采用原位聚合方法制备了聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/有机膨润土(OMMT)纳米复合材料。结果表明,含质量分数3%左右OMMT的PBT/OMMT纳米复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度较纯PBT分别提高16.5%、11.3%和9.9%,热稳定性小幅提高。OMMT与阻燃剂混合使用,可大幅提高材料的阻燃性能,较纯PBT提高20%以上,达到难燃标准。

关键词 PBT/OMMT 纳米复合材料 性能

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)具有高硬度、高强度、高结晶速度和优良的耐化学药品性能与电性能,是一种重要的热塑性工程塑料,主要用在汽车、电子电器、机械零部件、衣服等方面,占有非常大的市场份额,过去几年每年都保持着较高的年均增长率。但PBT仍然存在许多缺点,如缺口冲击强度低、热变形性大、易吸水、耐热性差、遇火后会剧烈燃烧、易发生滴燃现象等。因此,对PBT进行力学性能和阻燃性能改性研究一直是PBT高性能化的一个重要课题^[1-3]。原位聚合方法已成功制备了多种有机/无机纳米复合材料^[4-6],如PP、PS、PET等,但关于PBT/有机膨润土(OMMT)纳米复合材料的研究报道还很少^[7]。笔者以OMMT改性PBT,以期改善普通PBT的力学性能、热稳定性和阻燃性能等。

1 实验部分

1.1 主要原材料

对苯二甲酸(PTA):熔点(T_m) 425℃,仪征化纤研究院;

1,4-丁二醇(BG):仪征化纤研究院;

催化剂(钛酸四丁酯)、插层剂(乙醇胺):仪征化纤研究院;

OMMT:浙江丰虹粘土股份有限公司;

溴化环氧树脂/ Sb_2O_3 复配阻燃剂:溴化环氧树脂与 Sb_2O_3 的质量比为3:1,苏州兰特纳米材料科技有限公司。

1.2 仪器、设备

合成反应釜:仪征化纤研究院;

注塑机:SZ-45-400DC型,宁波市金星塑料机械厂;

电子万能试验机:WDW1020型,中科院长春科新公司试验仪器研究所;

悬臂梁冲击试验机:X CJ型,吉林大学科教仪器

厂;

X射线衍射(XRD)仪:D8 Advance型,德国Brucker公司;

水平垂直燃烧测定仪:CZF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;

氧指数测定仪:HC-2型,南京市江宁区分析仪器厂;

热失重(TG)分析仪:STA409C型,德国Netzsch公司;

扫描电子显微镜(SEM):Sirion200型,荷兰FEI公司。

1.3 PBT/OMMT 纳米复合材料的制备

采用原位聚合法制备PBT/OMMT纳米复合材料:①将1份OMMT放入30份蒸馏水中高速搅拌2h后静置,待形成稳定的悬浮液后加入0.1份插层剂,高速搅拌1h,待混合体系充分膨胀化后,把两种单体PTA、BG加入其中,充分搅拌3h使其混合均匀,然后干燥脱水。②分别将质量分数为1%、3%、5%、7%、9%的OMMT与脱水后的混合液和催化剂充分混合均匀后加入到合成反应釜中,升温至200~220℃进行酯化反应3h,然后再升温至240~270℃,在低压或接近真空的条件下反应3h,制得PBT/OMMT复合材料。③分别将质量分数为22%、19%、15%、12%、8%的阻燃剂,OMMT,步骤①得到的混合液和催化剂混合均匀后加入合成反应釜中,按照步骤②进行多次合成实验,得到添加阻燃剂的PBT/OMMT纳米复合材料。

1.4 性能测试

XRD分析:CuK α 源(波长为0.154 nm),管电

* 通讯作者

收稿日期:2011-02-15

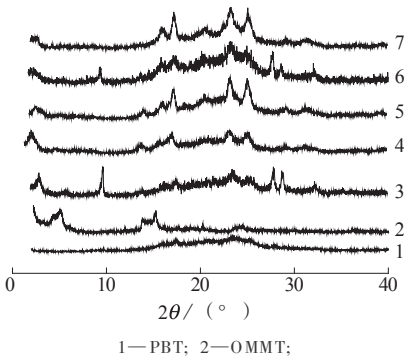
压 40 kV,管电流 100 mA;

- 拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试;
- 弯曲性能按 GB/T 1042 - 1992 测试;
- 缺口冲击强度按 GB/T1843 - 1996 测试;
- 氧指数(LOI)按 GB/T2406 - 1993 测试;
- 阻燃性能按 UL 94 测试。

2 结果与讨论

2.1 PBT/OMMT 纳米复合材料的 XRD 分析

图 1 示出 PBT、OMMT 及 PBT/OMMT 纳米复合材料的 XRD 谱图。从图 1 可以看出,纯 PBT 的 XRD 谱图比较平滑,没有明显的衍射峰。PBT/OMMT 纳米复合材料较纯 PBT 有了明显的衍射峰,说明 PBT 进入 OMMT 晶体片层间,从而使得 PBT/OMMT 纳米复合材料的 XRD 谱图出现尖锐的衍射峰,并向小角方向移动。根据图 1 还可算出,OMMT 及 OMMT 质量分数分别为 1%、3%、5%、7%、9% 的 PBT/OMMT 纳米复合材料的层间距分别为 2.311、3.356、3.623、3.437、3.364、3.252 nm, PBT/OMMT 纳米复合材料的层间距比 OMMT 的层间距有了显著增大,说明在单体插入—原位聚合反应过程中,PTA 和 BG 两种单体小分子进入 OMMT 片层间,然后在层间反应聚合生成 PBT 大分子链。随着分子链的增长和分子量的增大,撑大了 OMMT 的片层间距,起到插层剥离的作用,最终形成了插层剥离型的 PBT/OMMT 纳米复合材料。当 OMMT 的质量分数为 3% 时,OMMT 的层间距最大,插层剥离效果最好。



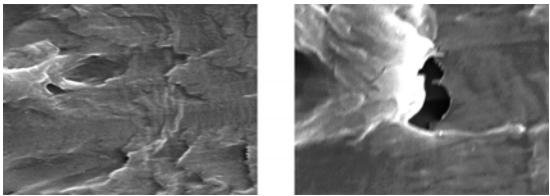
3 ~7—PBT/OMMT,OMMT 质量分数分别为 1%、3%、5%、7%、9%

图 1 PBT、OMMT 和不同 OMMT 含量 PBT/OMMT 的 XRD 谱图

2.2 PBT/OMMT 纳米复合材料的 SEM 分析

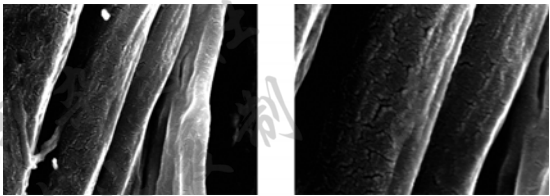
图 2、图 3 分别是纯 PBT、PBT/OMMT 纳米复合材料在不同放大倍率下的 SEM 照片。由图 2 可以看出,纯 PBT 的结构排列紧密,基体表面平滑,没有明显的相间排列结构。由图 3 可以看出, PBT/OM-

MT 纳米复合材料结构中能看到明暗相间的条纹式结构(白色的部分是 OMMT 片层,黑色部分是 PBT 基体),两条白带之间的距离基本可看做 OMMT 片层被插层剥离后的层间距,部分有机片层被剥离到接近 100 nm 的尺寸,形成部分插层部分剥离的 PBT/OMMT 纳米复合材料。



(a) (b)
a—放大 10000 倍; b—放大 20000 倍

图 2 纯 PBT 的 SEM 照片



(a) (b)
a—放大 50000 倍; b—放大 100000 倍

图 3 PBT/OMMT 纳米复合材料的 SEM 照片

2.3 OMMT 含量对力学性能的影响

表 1 列出 OMMT 含量对 PBT 力学性能的影响。由表 1 可以看出,随着 OMMT 加入量的增加,PBT/OMMT 纳米复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度和弯曲强度呈先增大后减小趋势,且三者基本均在 OMMT 质量分数为 3% 时达到最大值,此时复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度和弯曲强度较纯 PBT 分别提高 16.5%、11.3% 和 9.9%。材料的断裂伸长率随着 OMMT 含量的增加而逐渐减小,原因可能是 OMMT 纳米颗粒本身呈现出一定刚性,当 OMMT 含量过多时,出现局部团簇现象,与 PBT 基体间产生相分离,出现应力集中点,从而使断裂伸长率有所降低。综合来看,当 OMMT 的质量分数为 3% 时,材料的综合力学性能比较均衡。

表 1 OMMT 的含量对力学性能的影响

OMMT 质量 分数 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	弯曲强度 / MPa
0	47.8	83.5	42.6	103.5
1%	52.4	79.3	43.8	106.7
3%	55.7	71.5	47.4	113.8
5%	49.6	54.6	44.3	108.3
7%	43.4	47.8	41.5	104.2
9%	38.7	38.5	39.2	102.4

2.4 阻燃性能分析

考察 OMMT 和阻燃剂用量对复合材料阻燃性能的影响, 结果见表 2 和表 3。由表 2 可以看出, 纯 PBT 的 LOI 是 22.4%, 在空气中可以直接燃烧, 随着 OMMT 含量的增加, 复合材料的阻燃性能逐渐提高, 但提高幅度有限, 达不到难燃级别。OMMT 能够提高阻燃性能的原因可能是 OMMT 片层限制了 PBT 分子链的活动性, 使其易于保持初始形状, 具有更高的分解温度; OMMT 片层具有很好的气液阻隔性能, 可以阻隔大分子链分解产生的可燃性小分子向界面的迁移, 同时也可以降低外部氧气向内部迁移的速度, 从而延缓燃烧, 起到阻燃作用。

从表 3 可以看出, 随着阻燃剂用量的增加, 复合材料的阻燃性能有了大幅提高。当阻燃剂质量分数达到 19% 时, 复合材料的阻燃等级达到 V-0 级, 属于难燃材料。阻燃剂质量分数在 12%~22% 之间时, LOI 比纯 PBT 的 LOI 提高 20% 以上。对比阻燃剂含量 12%~22% 之间的 LOI, 可看到 LOI 提高的幅度很小, 意味着阻燃性能变化不大, 基本达到难燃效果。为此, 在保证力学性能最佳的情况下, 可以选择 3% 的 OMMT 与 12%~15% 的阻燃剂协同使用, 既可保证阻燃效果, 又可以降低阻燃剂用量和成本(企业生产中阻燃剂用量一般为 20%~25%)。

表 2 OMMT 对 PBT/OMMT 纳米复合材料阻燃性能的影响

试样编号	PBT/OMMT	阻燃等级	LOI/%
1	91/9	V-2	24.6
2	93/7	V-2	24.2
3	95/5	V-2	23.4
4	97/3	V-2	23.1
5	99/1	V-2	22.7
6	100/0	V-2	22.4

表 3 阻燃剂对 PBT/OMMT 纳米复合材料阻燃性能的影响

试样编号	PBT/阻燃剂/OMMT	阻燃等级	LOI/%
1	78/22/0	V-0	28.2
2	78/19/3	V-0	27.6
3	82/15/3	V-1	27.3
4	85/12/3	V-1	26.8
5	89/8/3	V-2	24.8
6	100/0/0	V-2	22.4

2.5 TG 分析

图 4 示出纯 PBT 和 PBT/OMMT(OMMT 质量分数为 3%)、PBT/OMMT/阻燃剂(OMMT 质量分数为 3%, 阻燃剂质量分数为 15%) 纳米复合材料的 TG 曲线。从图 4 可以看出, PBT/OMMT、PBT/OMMT/阻燃剂纳米复合材料的降解温度较纯 PBT 均有了

明显提高。在热分解的每一个阶段, 纳米复合材料的热分解温度都比纯 PBT 要高。这可能是 OMMT 的层状结构在材料表面起到了保护层的作用, 阻止了外部热量向内部的传递, 起到热屏蔽作用, 从而提高了材料的热稳定性。

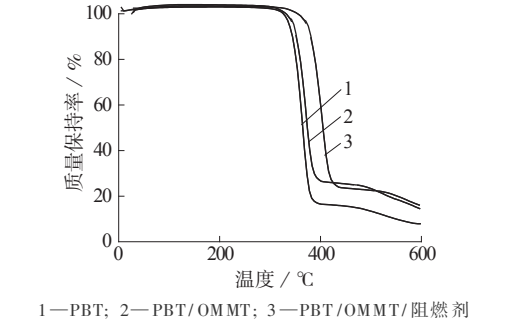


图 4 纯 PBT、PBT/OMMT、PBT/OMMT/阻燃剂的 TG 曲线

3 结论

(1) 进入 OMMT 层间的 PTA、BG 单体小分子在 OMMT 片层之间进行酯化和缩聚反应, 随着分子链的增长和分子量的增大, OMMT 的片层被逐渐撑大甚至被剥离, 形成了 PBT/OMMT 纳米插层剥离型复合材料。

(2) OMMT 可以提高 PBT 的力学性能、热稳定性和阻燃性能, 当 OMMT 的质量分数为 3% 时, PBT/OMMT 纳米复合材料的综合力学性能达到最佳。

(3) 单独加入 OMMT 可以提高 PBT 的阻燃性能, 但提高幅度有限。用 3% 的 OMMT 和 12%~15% 阻燃剂混合, 既保证阻燃效果, 又使阻燃剂用量、成本大幅降低。

参考文献

[1] 陈光明, 李强, 漆宗能. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究进展[J]. 高分子通报, 1999(4): 2-5.

[2] 王德全. PBT 工程塑料现状及新产品开发[J]. 塑料加工应用, 2000, 22(4): 47-54.

[3] 柯扬船. 聚对苯二甲酸丁二醇酯/层状硅酸盐纳米复合材料的制备与性能[J]. 材料研究学报, 2003, 17(5): 554-560.

[4] Kojima Y, Fukurro K, Usuki A, et al. Gas permeabilities in rubber-clay hybrid[J]. Mater Sci, 1993, 12: 889-891.

[5] Messer S G. Synthesis and barrier properties of poly (caprolactone)-layered silicate nanocomposites[J]. Polym Sci, 1995, 33(7): 1047-1049.

[6] Grant D B. Poly(ethylene terephthalate) ionomer based clay nanocomposites produced via melt extrusion[J]. Polymer, 2005, 46: 6706-6714.

[7] 黄锐, 王旭, 李忠明. 纳米塑料-聚合物/纳米无机物复合材料研制、应用与进展[M]. 北京: 中国轻工出版社, 2002: 10-12.

STUDY ON PROPERTIES OF POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE/ ORGANOMONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

Zhang Dong, Peng Hui, Liu Guoyu, Liu Shuguang

(Department of Materials Science and Technology, Shandong University of Technology, Zibo 250049, China)

ABSTRACT The polybutylene terephthalate (PBT) /organomontmorillonite (OMMT) nanocomposites was prepared by in-situ polymerization method. The results showed that the tensile strength, notch impact strength and bending strength of PBT/OMMT nanocomposites which contained 3% OMMT increased by 16.5%, 11.3% and 9.9% than those of pure PBT, and the thermal stability also increased in small range. The co-addition of OMMT and flame retardant could dramatically enhance the flame retardant property 20% more than that of pure PBT, which came up to the standard of flame retardant.

KEYWORDS PBT/OMMT, nanocomposites, properties

降解塑料已经步入成长期

降解塑料包括 PBAT、PBS、PHBV、PLA 等。由于传统聚烯烃塑料在自然界中很难降解,造成“白色污染”等诸多问题,一次性包装材料、垃圾袋等特别需要使用降解塑料。

经测算,垃圾袋如果使用降解塑料,将形成 40 万~50 万 t 的市场需求;在一次性包装、餐盒、垃圾袋等领域,降解塑料可以替代的量为 100 万~300 万 t;如果再考虑农用地膜,降解塑料的用量还将更大。

国内降解塑料市场的打开需要政策进行推动,垃圾没有分类是制约产品在国内市场推广的主要因素。3 月 23 日召开的国务院常务会议提出,到 2015 年,50% 的设区城市初步实现餐厨垃圾分类收运处理。垃圾分类之后必然会涉及不同垃圾所使用的塑料袋问题,降解塑料的推广将在国家层面得到重视。

今年“两会”期间,政协委员杨翰还建议,立法推行生物分解塑料垃圾袋,各城镇实行垃圾分类制度,餐厨垃圾必须使用经认证和合法标识的生物分解塑料垃圾袋盛装。

自 2008 年 6 月 1 日限塑令实施三年来,我国超薄塑料购物袋的禁止和正常塑料购物袋的有偿使用,对减少白色污染起到了明显成效。但限塑令只在大型超市和商场有效,而农贸市场、餐饮、宾馆等还在大量使用塑料袋。部分老百姓购买超薄垃圾袋用于盛装垃圾,甚至大量转向免费的装乘水果蔬菜用的连卷袋。

城镇垃圾中 50% 以上是餐厨垃圾,这部分垃圾如果放任不管,则会出现被不法商贩回收提炼“地沟油”、作为饲料喂出“垃圾猪”等问题;如果进行焚烧,则会产生致癌物质二噁英;如果进行填埋则无法控制发酵,污染空气、地下水。

垃圾分类并资源化是国际趋势。餐厨垃圾资源化的最佳方式是堆肥化或沼气化处理,若使用传统聚烯烃塑料垃圾袋盛装餐厨垃圾,堆肥化过程将由于塑料袋不能生物分解而难以顺利实施,并导致堆肥质量下降,使用生物粉剂垃圾袋是最优和必然选择。

降解塑料的推广使用正得到各地的重视。据了解,北京、上海、广州、海南等地已经在试点垃圾分类。新疆、东北、云南等地还在试点使用生物降解农用地膜。云南还将立法

禁止生产和销售塑料购物袋,相关草案已经公布。

(中国证券报)

膜工业确立自主发展三大目标

“十二五”期间,中国膜工业将致力于替代进口,提高自给率,在分离膜全领域形成完备的规模化生产能力,在各应用领域大力推广膜技术,同时加快建立相关标准体系和评价中心。并以此为主攻目标,推动中国膜工业发展。

膜分离技术广泛应用在工业废水处理与回用、市政污水处理、海水淡化、气体浓缩分离等领域。但目前我国反渗透膜市场上 90% 是进口产品,超滤膜和微滤膜约有 40% 是进口的,同时膜材料、辅料及膜原件等大部分依靠进口。因此“十二五”期间,中国膜工业发展确立了三大主攻目标。

目标一:产业规模化。在分离膜全领域形成完备的、规模化的膜与膜组件生产能力,膜性能达到国际先进水平。具体包括反渗透膜年产能达到 1000 万平方米,性能达到国际先进水平,国产反渗透膜市场占有率上升至 25%~30%;超滤和微滤膜年产能达到 4500 万~5000 万 m²;电驱动膜形成 100 万~130 万 m² 的年生产能力;氯碱工业用全氟离子膜实现规模化生产,年产能达到 20 万 m²,并在 10~15 家氯碱厂进行示范与推广,在“十二五”末争取替代进口率达 60%;加快质子燃料电池、锂离子电池等高性能新能源电池隔膜产业化开发,实现批量规模化生产等。

目标二:应用广泛化。大力推进膜技术在国民经济各领域的推广应用,建设示范性膜法处理工程。包括积极推广反渗透法海水和苦咸水淡化技术,设计建造 20 万~30 万 m³/d 的反渗透膜法海水淡化系统。在市政供水领域加快推进膜法处理技术,实现饮用水的高品质,确保饮水安全,建设处理规模为 50 万~75 万 m³/d 的自来水膜法净化工程。实现废水资源化,针对多种工业废水,分别建立废水处理、再生水回用的 5 万~10 万 m³/d 示范工程等。

目标三:市场规范化。加快建立膜产品与工程的标准体系和评价中心,尽快规范我国膜市场,从而推动膜技术的大规模推广应用。另据了解,中国膜工业“十二五”规划的主要任务包括产业化项目 8 项、工程建设项目 11 项,以及研发项目 14 项。

(中国化工报)