

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.10.019

改性 CNTs 对 PBS 结晶及力学性能的影响

张奇锋¹, 王忠¹, 贾仕奎^{1,2}, 曹乐¹, 张向阳¹, 陈立贵¹

(1. 陕西理工大学材料科学与工程学院, 陕西汉中 723000; 2. 西安交通大学理学院, 西安 710049)

摘要:以聚丁二酸丁二酯 (PBS) 为基体, 碳纳米管 (CNTs)、钛酸脂偶联剂改性羧基化碳纳米管 (CNTs_{-COOH-m}) 为增强材料, 利用双螺杆挤出机熔融共混制备一系列 PBS/CNTs 复合材料。采用扫描电子显微镜、广角 X 射线衍射仪、差示扫描量热仪、偏光显微镜、热重分析仪和万能试验机及悬臂梁冲击试验机对复合材料的界面相容性、结晶和力学性能进行测试。结果表明, 与纯 PBS 相比, 当 CNTs 质量分数为 0.9% 时, PBS/CNTs 复合材料团聚现象明显, 其结晶度提高了 16.0%, 初始分解温度提高了 2℃, 而相对应的 PBS/CNTs_{-COOH-m} 复合材料团聚现象得到明显的改善, 其结晶度提高了 20.1%, 初始分解温度提高了 6℃; 当 CNTs 的质量分数为 1.2% 时, PBS/CNTs_{-COOH-m} 的力学性能更为优异, 其拉伸强度、冲击强度分别较纯 PBS 提高了 7.8% 和 17.8%。

关键词:聚丁二酸丁二酯; 碳纳米管; 钛酸脂偶联剂; 结晶性能; 力学性能

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)10-0099-07

Influence of Modified Carbon Nanotubes on Crystallization and Mechanical Properties of PBS

Zhang Qifeng¹, Wang Zhong¹, Jia Shikui^{1,2}, Cao Le¹, Zhang Xiangyang¹, Chen Ligui¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China;

2. School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract : Using polybutylene succinate (PBS) as the matrix, carbon nanotubes (CNTs) and carboxylated carbon nanotubes treated with titanate coupling agent (CNTs_{-COOH-m}) as reinforcing materials, a series of PBS / CNTs composites were prepared by melt blending using twin-screw extruder. The interfacial compatibility, crystallization and mechanical properties of the composites were tested by scanning electron microscope, wide-angle X-ray diffractometer, differential scanning calorimeter, polarized light microscope, thermogravimetric analyzer, universal testing machine and cantilever beam impact testing machine. The results show that when the mass fraction of CNTs was 0.9%, the agglomeration of PBS / CNTs composites is obvious, the crystallinity is increased by 16.0%, and the initial decomposition temperature is increased by 2℃. While the agglomeration phenomenon of PBS / CNTs_{-COOH-m} composite is significantly improved, its crystallinity is increased by 20.1%, and the initial decomposition temperature is increased by 6℃. When the mass fraction of CNTs is 1.2%, the mechanical properties of PBS / CNTs_{-COOH-m} composites are the optimistic, and the tensile strength and impact strength are 7.8% and 17.8% higher than those of pure PBS.

Keywords : polybutylene succinate ; carbon nanotubes ; titanate coupling agent ; crystallization performance ; mechanical property

可持续发展的道路上面临着环境的污染与石油资源的日益紧缺,使得生物可降解材料成为了人们研究的重点^[1-3]。聚丁二酸丁二酯 (PBS) 作为近年来颇受关注的一种合成脂肪族聚酯,其既可以从石油产品中得到,也可以从发酵生物资源中得到,是

一种可完全生态循环的环保高分子材料^[4-5]。PBS 由于具有与传统聚合物材料相近的力学、物理性能以及良好的热稳定性而受到关注^[6-9]。然而, PBS 存在熔体强度低和耐热性较差的缺陷,难以满足人们实际生产生活的需要^[10-11]。因此,较多方法被用

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51703121), 中国博士后科学基金项目 (2018T111050)

通讯作者: 贾仕奎, 博士, 副教授, 研究方向为聚合物基复合材料先进制备、微观形态及性能 E-mail: shikuijiagd@163.com

收稿日期: 2019-07-29

引用格式: 张奇锋, 王忠, 贾仕奎, 等. 改性 CNTs 对 PBS 结晶及力学性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(10):99-105.

Zhang Qifeng, Wang Zhong, Jia Shikui, et al. Influence of modified carbon nanotubes on crystallization and mechanical properties of PBS[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(10):99-105.

于改善 PBS 的综合性能,通过熔融共混将无机纳米粒子添加到聚合物中是提高聚合物综合性能的重要手段^[12-13]。

碳纳米管 (CNTs) 是由石墨烯薄片卷曲而成,具有优异的力学、电学和化学性能,良好的热稳定性^[14-15]。然而 CNTs 比表面积大,缺少活性反应官能团,极易在聚合物中发生团聚、缠绕,因此对 CNTs 进行表面改性是十分必要的^[16-18]。邱丽等^[19]研究了 CNTs 表面改性对 PA66 复合材料力学性能的影响,研究发现表面改性有利于 CNTs 在 PA66 中均匀分散,有利于提高复合材料的力学性能。张昊等^[20]通过对 CNTs 进行表面处理,用超声分散结合模具浇注成型法制备环氧树脂/CNTs 纳米复合材料,研究发现,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量均较纯环氧树脂有很大提高。

笔者通过引入性能优异的 CNTs 对 PBS 进行共混改性,采用钛酸脂偶联剂对羧基化 CNTs 进行表面改性,以此探究 CNTs 表面改性及含量对 PBS 的结晶及力学性能的影响,从而为制备高性能的 PBS 基复合材料提供实验及理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

PBS: 数均分子量 1×10^5 , 日本昭和和高分子株式会社;

CNTs: 苏州碳丰石墨烯科技有限公司;

羧基化碳纳米管 (CNTs_{COOH}): 苏州碳丰石墨烯科技有限公司;

钛酸脂偶联剂: 201, 东莞市鼎海塑胶化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: SHJ-20B 型, 南京海思挤出设备有限公司;

立式注塑机: MA860 / 260G 型, 海天塑机集团有限公司;

数控超声清洗器: KQ3200DE 型, 昆山市超声仪器有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC1 型, 瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Phenom G2 pure 型, 美国/荷兰 Phenom-world 公司;

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

偏光显微镜 (PLM): Scope A1 型, 德国 Carl

Zeiss 公司;

悬臂梁冲击试验机: JJ-5.5 型, 长春市智能仪器设备有限公司;

万能试验机: LDS-20KN 型, 长春市智能仪器设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) CNTs 的改性。

称取 10 g CNTs_{COOH} 放入三口烧瓶中, 加入 50 mL 无水乙醇, 超声分散 20 min, 然后在机械搅拌下缓慢滴加入溶有 1.2% 钛酸酯偶联剂 201 的无水乙醇溶液, 置于 70℃ 的水浴下稳定回流搅拌 40 min; 结束后趁热过滤, 在 70℃ 下充分干燥 24 h, 取出研磨即得到钛酸脂偶联剂改性的羧基化碳纳米管 (CNTs_{COOH-m})。

(2) PBS/CNTs 纳米复合材料的制备。

将 CNTs 和 PBS 粒料在真空烘箱中于 80℃ 条件下干燥 8 h, 按表 1 配方称量物料混合均匀; 将混合均匀的物料在双螺杆挤出机中熔融共混, 挤出切粒, 切粒后的物料在 70℃ 条件下干燥 8 h, 再通过立式注塑机注塑成标准的力学性能样条。最后, 将注塑成型好的样条置于精密电热鼓风干燥箱中, 在 30℃ 下干燥 12 h 消去热历史及应力集中。其中挤出机各段温度设置为 160, 165, 170, 175℃; 注塑机各段温度设置为 170, 175, 180℃。

表 1 PBS 基复合材料的配方表

试样编号	PBS	CNTs	CNTs _{COOH}	CNTs _{COOH-m}	%
1 [#]	100				
2 [#]	99.7	0.3			
3 [#]	99.1	0.9			
4 [#]	98.5	1.5			
5 [#]	99.1		0.9		
6 [#]	99.1			0.9	

1.4 性能测试

SEM 测试: 液氮淬断, 对断面进行喷金处理, 测试电压 10 kV, 对复合材料中 CNTs 粒子的分散形态及界面结合形态进行表征。

WAXD 测试: Cu 靶 K_{α} 射线, $\lambda=0.154$ nm, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围 3~70°, 扫描步进 6°/min, 对复合材料的结晶形态进行表征。

DSC 测试: 样品质量 5~10 mg, N₂ 保护, 气体流量 50 mL/min, 以 10℃/min 的升温速率升温至 180℃, 保温 5 min 消除热历史, 再以 10℃/min 的降温速率降温至 -60℃, 保温 5 min; 再按程序升温至 180℃, 记录降温和第二次升温曲线。

PLM 测试:以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温 10 min ,热压成薄片,再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温速率降温至 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温 10 min ,对复合材料熔融等温结晶的球晶形貌进行观察。

力学性能测试:拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试,悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试,每组测试 5 个试样,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为 CNTs 添加量为 0.9% 时 PBS 基复合材料的 SEM 照片。从图 1 可以看出,未经改性的 CNTs 添加量为 0.9% 时(图 1a),CNTs 在 PBS 基体中出现团聚现象,且团聚程度较大,导致基体界面结合力变差,这是由于 CNTs 长径比大极易发生缠绕,高比表面积使得管与管之间具有极强的表面能,故极易发生团聚、缠绕;图 1b 为 CNTs_{-COOH} 分散于 PBS 基体中,可以发现, CNTs 在 PBS 基体中的分散效果得到良好的改善,这是由于 CNTs 的羧基化处理使得 CNTs 表面出现缺陷,有利于 CNTs 在 PBS 基体中的分散,提高 CNTs 在 PBS 基体中的相容性;图 1c 为经过钛酸脂偶联剂处理后的羧基化 CNTs 分散于 PBS 基体中,可以发现,经过表面处理后, CNTs 在 PBS 基体中团聚现象减弱,分布较为均匀,这是由于极性作用使钛酸脂偶联剂缠绕、吸附于

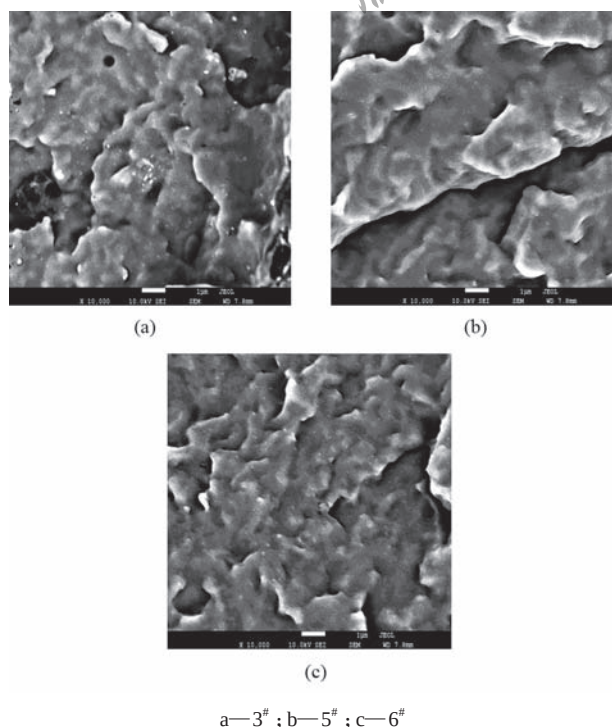


图 1 PBS 基复合材料的 SEM 照片

CNTs_{-COOH} 表面,使得 CNTs 表面包覆一层有机层,从而增加了 CNTs 与 PBS 的相容性,提高了 CNTs 在 PBS 中的分散性。对比可发现,加入 CNTs_{-COOH} 与 CNTs_{-COOH-m} 的 PBS 基复合材料, CNTs 在 PBS 基体中的团聚现象明显得到改善,说明 CNTs 的表面改性可以有效降低 CNTs 在 PBS 基体中的表面张力,增加了 CNTs 与 PBS 的相容性,提高了 CNTs 在 PBS 中的分散性。

2.2 WAXD 分析

图 2 为 PBS 基复合材料的 WAXD 曲线。从图 2 可以看出, PBS 基复合材料都具有相同的衍射峰曲线,三个主要峰的位置对应的衍射角 $2\theta=19.5^{\circ}$, 21.9° 和 22.6° ,分别对应 PBS 的晶面指数为 (020), (021) 和 (110) 的衍射峰^[21],说明 PBS 的晶体结构并没由于 CNTs 的加入而改变。同时可以看出,随着 CNTs 含量增加, (021) 与 (110) 晶面衍射峰强度变化不大, (020) 晶面衍射峰的强度先增大后降低,说明 PBS 沿 (020) 晶面法线生长快,当 CNTs 添加量为 0.9% 时,衍射峰强度最高,说明 CNTs 可能对 PBS 结晶起一定的作用,使得 PBS 复合材料结晶更加完善。对比可以发现,改性前后的 PBS 基复合材料的 X 射线衍射曲线呈现相似规律,并且 PBS 基复合材料的 (020) 晶面衍射峰的强度有一定提高,进一步说明 CNTs 的加入没有改变 PBS 的晶体结构,经过表面改性后在 PBS 基体中分散更加均匀,从而更好地发挥其异相成核作用,使 PBS 复合材料结晶更加完善。

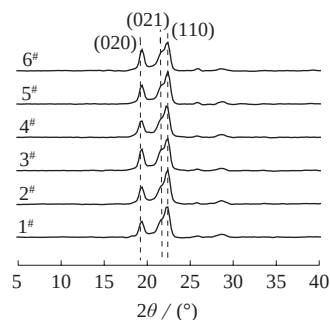
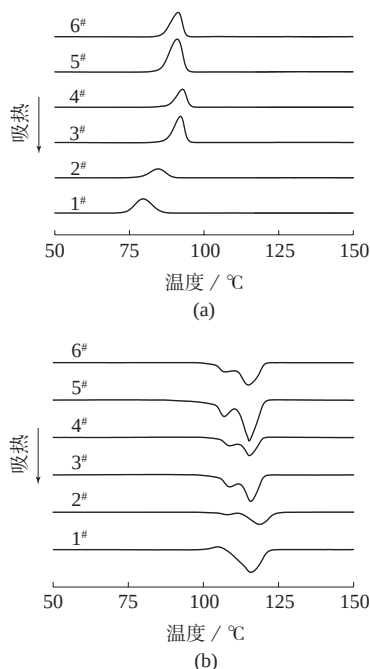


图 2 PBS 基复合材料的 WAXD 曲线

2.3 DSC 分析

图 3 为 PBS 基复合材料的 DSC 曲线,表 2 给出了相应的结晶峰温度 (T_c)、结晶峰半高宽 (W)、熔融温度 (T_m) 以及对应的焓值 (ΔH) 和结晶度 (X_c) 等相关性能参数。从图 3a 和表 2 可以看出,与纯 PBS 相比,复合材料的结晶峰更为明显, T_c 随着



a—降温过程; b—升温过程

图3 PBS基复合材料的DSC曲线

表2 PBS基复合材料的DSC相关特性参数

试样编号	$T_c / ^\circ\text{C}$	$W / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
1 [#]	79.66	6.61	115.66	44.47	46.75	42.38
2 [#]	84.67	6.08	118.67	23.01	21.30	19.37
3 [#]	91.99	3.97	115.81	59.51	53.72	49.15
4 [#]	92.79	3.98	115.25	39.76	38.17	35.13
5 [#]	90.92	5.07	115.24	67.14	61.20	55.99
6 [#]	91.23	4.52	115.00	65.68	55.61	50.87

CNTs含量增大而增大,表明CNTs的加入可以有效提高PBS的结晶温度,加快结晶速率;与纯PBS相比,复合材料的 W 值都有一定程度的下降,说明复合材料中PBS球晶分布变窄。从图3b和表2可以看出,纯PBS在主熔融峰前出现一个结晶放热峰,这是由于冷却过程中未充分结晶,晶体不完善,在升温过程中通过熔融再结晶形成较完善的晶体;进一步观察发现随着CNTs含量的增加PBS的结晶放热峰逐渐消失,说明CNTs的加入使得PBS结晶更加完善;同时PBS复合材料出现双重熔融峰行为,这是由于前者对应非等温结晶过程中形成的部分热稳定性较差的原始晶片熔融,后者是由原始晶片通过熔融再结晶过程形成稳定性高的晶片熔融所致。当CNTs添加量为0.9%时,复合材料的 X_c , ΔH_c , ΔH_m 较纯PBS提升最大,这是由于纯PBS结晶所需的过冷度较大,在降温过程中结晶速率较低,在较低温度下分子链的运动能力变差,结晶完善程度降

低,故 X_c , ΔH_c , ΔH_m 均较低,且适量的CNTs可以在PBS中起到很好的异相成核作用,使得复合材料的结晶温度提高,结晶速率加快,结晶度增大。对比PBS/CNTs复合材料和PBS/CNTs_{-COOH}复合材料发现, PBS/CNTs_{-COOH}复合材料的 X_c 进一步提高,说明CNTs经过羧基化处理后在PBS基体中分散性进一步提高,从而更好地发挥其异相成核剂的作用,加快结晶速率,细化晶体粒度。经过钛酸酯偶联剂改性后, PBS/CNTs_{-COOH-m}复合材料的 X_c 相较于PBS/CNTs_{-COOH}复合材料有一定程度的降低,可能是由于改性后的CNTs_{-COOH}对PBS分子链的运动能力产生了限制,使其运动能力降低,进而影响规整度,导致 X_c 下降。

2.4 PLM分析

图4为PBS基复合材料在95℃等温结晶时的PLM照片。从图4a可以看出,纯PBS的结晶形态以球晶为主,球晶的结构完整,边界清晰。从图4b可以看出, CNTs添加量为0.3%时, CNTs与PBS基体复合后,球晶的成核密度增大,球晶尺寸减小,晶体的分布相对均一。从图4c和图4d可以看出,

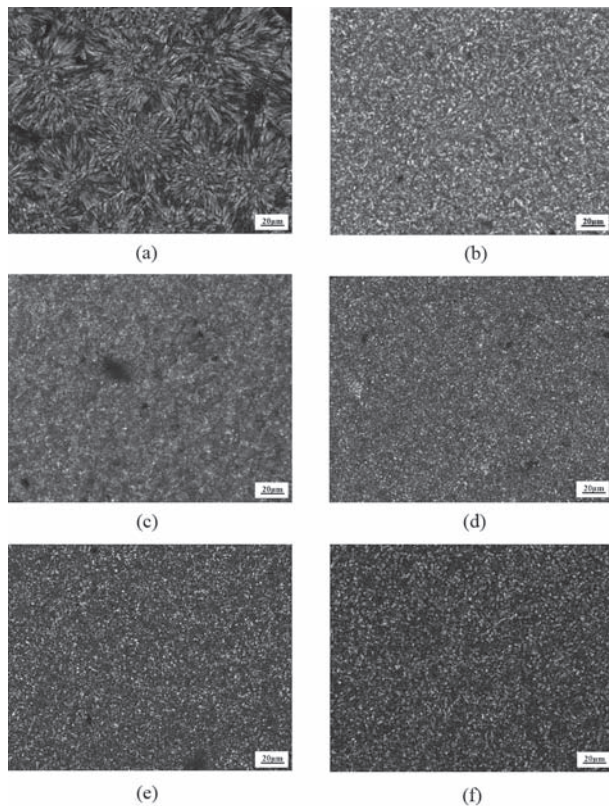
a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]; e—5[#]; f—6[#]

图4 PBS基复合材料在95℃等温结晶时的PLM照片

随着 CNTs 添加量提高,球晶的尺寸进一步减小,同时球晶的完整性被破坏,晶粒边界变得模糊,当 CNTs 含量达到 0.9% 时,已经几乎看不到球晶的形态,说明 CNTs 在 PBS 基体中起到了较强的异相成核作用,这是由于 PBS 在高温区域成核较为困难,体系中的晶核较少,而相对于 PBS 基材料, CNTs 起到异相成核剂的作用,使得 PBS 的成核密度增大,晶粒在生长的过程中易碰到相邻晶粒而停止生长,从而细化晶体粒度;从图 4e 和图 4f 可以看出,当 CNTs 经表面处理后,与未改性的 PBS/CNTs 复合材料相比,球晶尺寸进一步减小,同时晶粒的数量有所增加,说明 CNTs 经表面处理后,更好地发挥了其异相成核作用,从而进一步促进了 PBS 的结晶过程。

2.5 TG 分析

图 5 为 PBS 基复合材料的 TG 曲线,表 3 列出了相应的初始分解温度 ($T_{5\%}$) 和热失重损失为 50% 时所对应的温度 ($T_{50\%}$)。从图 5 和表 3 可以看出,与纯 PBS 相比, PBS 基复合材料的热稳定性都有一定的提高,其中, PBS/CNTs_{COOH-m} 复合材料的热稳定性提高最明显, $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ 分别提高了 6℃ 和 7℃,这归因于 CNTs 具有良好的热稳定性和热传导性,添加到聚合物基体中,可以提高复合材料的热性能,而且经过改性后可以更好地改善 CNTs 在 PBS 基体中的分散均匀性,二者的界面作用力进一步加强,从而导致复合材料的热稳定性进一步提高。

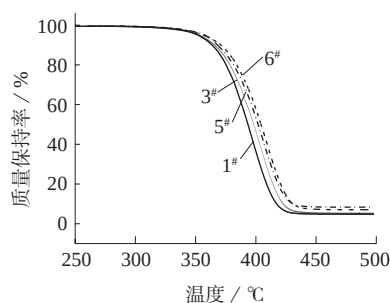


图 5 PBS 基复合材料的 TG 曲线

表 3 PBS 基复合材料的 TG 相关参数

试样编号	$T_{5\%}$	$T_{50\%}$
1 [#]	353	398
3 [#]	355	399
5 [#]	359	403
6 [#]	359	405

2.6 力学性能分析

图 6 为 PBS 基复合材料的拉伸强度。由图 6 可以看出,随着 CNTs, CNTs_{COOH}, CNTs_{COOH-m} 含量

的增加, PBS 基复合材料的拉伸强度呈现先上升后下降的趋势。纯 PBS 的拉伸强度为 34.97 MPa,当 CNTs 添加量为 1.2% 时, PBS/CNTs 复合材料的拉伸强度达到最大,相比与纯 PBS 提高了 3.1%,这是由于当 CNTs 含量较低时,在拉伸过程中部分拉伸力被转移到分散在 PBS 基体中的 CNTs 粒子,从而导致复合材料拉伸强度的提高;随着 CNTs 含量的继续增加, CNTs 在熔融共混过程中难以在 PBS 基体中均匀分散,更多的 CNTs 聚集体会在 PBS 基体中形成,同时大量的缺陷会被引入到 PBS 基体中,从而导致 PBS 基复合材料拉伸强度的下降。通过对比 CNTs 表面处理前后 PBS 基复合材料的拉伸强度,发现 CNTs 经表面处理可一定程度提高 PBS 基复合材料的拉伸强度,其中,当 CNTs_{COOH-m} 的添加量为 1.2% 时, PBS/CNTs_{COOH-m} 复合材料的拉伸强度较纯 PBS 提高了 7.8%,这是由于 CNTs 经表面处理后,一方面改善了其在聚合物基体中的分散性,使得 CNTs 在 PBS 基体中分散更加均匀,有效提高了 CNTs 在 PBS 基体中的界面结合力,另一方面改善了 CNTs 与聚合物之间的润湿作用,进一步提高 CNTs 与 PBS 基体之间的界面作用,从而充分发挥 CNTs 的增强作用,提高 PBS 复合材料的拉伸强度。

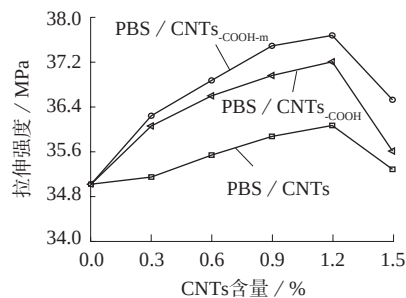


图 6 不同表面改性及含量下 PBS 基复合材料的拉伸强度

图 7 为 PBS 基复合材料的缺口冲击强度。从图 7 可以看出,纯 PBS 的冲击强度为 5.01 kJ/m²,随着 CNTs 添加量的增加, PBS 基复合材料的冲击强度呈现先上升后下降的趋势。当 CNTs 的添加量为 1.2% 时, PBS/CNTs 复合材料的冲击强度达到最大值,为 5.67 kJ/m²,相比纯 PBS 提高了 13.2%,这是由于 CNTs 作为刚性粒子加入到 PBS 基体中时,会使 PBS 基复合材料在受到冲击时产生更多的微裂纹和塑性变形,从而吸收更多的冲击能,导致 PBS 基复合材料的冲击强度提高,但是随着 CNTs 添加量的增加,刚性粒子在复合材料中的相对密度

过大,材料受到冲击时,刚性粒子引发的微裂纹易发展为宏观开裂,从而导致复合材料的韧性下降。同时,通过对比表面处理前后 PBS 基复合材料的拉伸强度,发现 CNTs 经表面处理, PBS 基复合材料的冲击强度会进一步提高,其中,当 CNTs_{-COOH-m} 添加量为 1.2% 时, PBS / CNTs_{-COOH-m} 复合材料的冲击强度较纯 PBS 提高了 17.8%,这是由于经过表面处理, CNTs 在 PBS 基体中分散更加均匀且材料应力集中现象减弱,从而使复合材料的韧性增强。

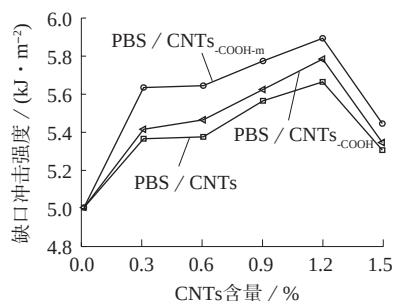


图7 不同 CNTs 含量 PBS 基复合材料的悬臂梁缺口冲击强度

3 结论

(1) 通过 SEM 观察发现,经钛酸脂偶联剂表面改性后, CNTs 在基体中分散效果有较大改善,而未处理的 CNTs 由于长径比大和高比表面积而具有极强的表面能,极易发生团聚。

(2) 通过 WAXD 与 PLM 测试发现, CNTs 的加入没有改变 PBS 的晶体结构,经钛酸脂偶联剂表面改性后,其在 PBS 基体中的分散性与相容性提高,从而更好地发挥其异相成核作用,使 PBS 复合材料结晶更加完善。

(3) 通过 DSC 和 TG 测试发现, CNTs 添加量为 0.9% 时, PBS / CNTs 复合材料的结晶度为 49.15%,相比纯 PBS 提高了 16.0%,而相对应的 PBS / CNTs_{-COOH-m} 复合材料的结晶度为 50.87%,相比纯 PBS 提高了 20.1%。

(4) 通过力学性能测试发现,经钛酸脂偶联剂表面改性后, CNTs 可以起到较好的增强效果,当 CNTs_{-COOH-m} 添加量为 1.2% 时, PBS / CNTs_{-COOH-m} 复合材料的力学性能更为优异,其拉伸强度、冲击强度分别较纯 PBS 提高了 7.8% 和 17.8%。

参考文献

[1] 杨永潮,李翔宇,张清清,等. 聚乙二醇含量对聚乳酸 / 聚丁二酸丁二醇酯合金结构与性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(3):73-78.

Yang Yongchao, Li Xiangyu, Zhang Qingqing, et al. Effect of

polyethylene glycol contents on microstructure and properties of polylactic acid / polybutylene succinate blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(3):73-78.

[2] Lambert S, Wagner M. Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics:the road ahead[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(22):6855-6871.

[3] 宋洁,延小雨,罗翼,等. 亲水性 PBS / 虎杖提取物复合材料的相容性及性能 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(6):12-17.

Song Jie, Yan Xiaoyu, Luo Yi, et al. Compatibility and properties of hydrophilic PBS / polygonum cuspidatum sieb. et zucc extracts composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(6):12-17.

[4] 宋洁,柯如媛,张敏,等. 大黄提取物 / 聚丁二酸丁二醇酯复合材料的分子动力学模拟及抗菌性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(4):101-107.

Song Jie, Ke Ruyuan, Zhang Min, et al. Molecular dynamics simulation and performance influence of rheum palmatum L. extracts / poly(butylene succinate) composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(4):101-107.

[5] Zhang X C, Shi J F, Ye H M, et al. Combined effect of cellulose nanocrystals and poly(butylene succinate) on poly(lactic acid) crystallization:The role of interfacial affinity[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 179:79-85.

[6] 田琴,秦舒浩,杨明,等. EAA 对 PBS / OMMT 复合材料结构和性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(9):13-17.

Tian Qin, Qin Shuhao, Yang Ming, et al. Effects of ethylene-acrylic acid copolymers on structure and performance of poly(butylene succinate) / organic montmorillonite composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(9):13-17.

[7] 黄勇,刘俊红,杨永斌. 聚丁二酸丁二醇酯 / 聚乙二醇硬脂酸酯共混物结晶行为 [J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(2):91-96.

Huang Yong, Liu Junhong, Yang Yongbin. Crystallization behavior of poly(butylene succinate) and polyethylene glycol stearate blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(2):91-96.

[8] 田伟,于文海,罗鲲,等. PBS 增韧改性 MWNTs / PLA 导电 3D 打印耗材的制备及性能 [J]. 材料导报, 2018, 32(S1):274-277.

Tian Wei, Yu Wenhai, Luo Kun, et al. Fabrication and properties of PBS toughened MWNTs / PLA conductive filaments for 3D printing[J]. Materials Reports, 2018, 32(S1):274-277.

[9] 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.

[10] 白桢慧,苏婷婷,王战勇. 聚丁二酸丁二醇酯基脂肪族聚酯生物

- 降解研究进展[J]. 中国塑料, 2018, 32(12):10-15.
- Bai Zhenhui, Su Tingting, Wang Zhanyong. Progress in biodegradation research of poly(butylene succinate) and its copolyesters[J]. China Plastics, 2018, 32(12):10-15.
- [11] Tan L, Chen Y, Zhou W, et al. Novel approach toward poly(butylene succinate) / single-walled carbon nanotubes nanocomposites with interfacial-induced crystallization behaviors and mechanical strength[J]. Polymer, 2011, 52(16):3 587-3 596.
- [12] 刘文广, 张秀成, 李红媛, 等. 纳米氧化锌填充 PBS 复合材料性能的研究[J]. 中国塑料, 2012(4):86-91.
- Liu Wenguang, Zhang Xiucheng, Li Hongyuan, et al. Effect of nano-ZnO on properties of poly(butylene succinate)[J]. China Plastics, 2012(4):86-91.
- [13] 郑柳春, 李春成, 吴绍华, 等. 聚丁二酸丁二酯的合成、共聚改性及功能化研究进展[J]. 高分子通报, 2016(9):115-125.
- Zheng Liuchun, Li Chunheng, Wu Shaohua, et al. Recent progress on poly(butylene succinate): Synthesis, copolymerization and functionalization[J]. Polymer Bulletin, 2016(9):115-125.
- [14] 阳范文, 尹朝辉, 洗彩虹, 等. PCL / CNTs 复合材料的性能[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(10):40-45.
- Yang Fanwen, Yin Chaohui, Xian Caihong, et al. Properties of PCL / CNTs composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(10):40-45.
- [15] 张鹏飞, 寇开昌. EP / CFDSF / CNTs 复合材料的力学性能和电学性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(4):17-21.
- Zhang Pengfei, Kou Kaichang. Mechanical and electrical properties of EP / CFDSF / CNTs composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(4):17-21.
- [16] 王怡, 冯展彬, 左洪礼, 等. 基于 Diels-Alder 反应的热可逆高导电硅橡胶 / 碳管复合材料的制备[J]. 高分子学报, 2019, 50(5):485-495.
- Wang Yi, Feng Zhanbin, Zuo Huoli, et al. Preparation of thermally reversible silicone rubber / carbon nanotubes composite with high electrical conductivity based on diels-alder reaction[J]. Acta Polymerica Sinica, 2019, 50(5):485-495.
- [17] 王颖, 梅园, 李颖, 等. 表面改性对螺旋碳纳米管 / 环氧树脂复合材料力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(10):40-45.
- Wang Ying, Mei Yuan, Li Ying, et al. Effect of surface modification of helical carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(10):40-45.
- [18] Baji A, Mai Y W, Wong S C, et al. Mechanical behavior of self-assembled carbon nanotube reinforced nylon 6,6 fibers[J]. Composites Science & Technology, 2010, 70(9):1 401-1 409.
- [19] 邱丽, 单英杰, 曹宗双, 等. 碳纳米管表面改性对碳纳米管 / 尼龙 66 复合材料机械性能影响的研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(9):75-77.
- Qiu Li, Shan Yingjie, Cao Zongshuang, et al. Influence of surface modification of multiwalled carbon nanotube on mechanical property of polyamide-66 composite[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(9):75-77.
- [20] 张昊, 蔡佩芝, 赵东林, 等. 碳纳米管增强环氧树脂基复合材料的制备及其力学性能[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2011, 38(1):62-67.
- Zhang Hao, Cai Peizhi, Zhao Donglin, et al. Preparation and mechanical properties of carbon nanotubes reinforced epoxy resin composites[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition, 2011, 38(1):62-67.
- [21] Qiu Z, Yang W. Crystallization kinetics and morphology of poly(butylene succinate) / poly(vinyl phenol) blend[J]. Polymer, 2006, 47(18):6 429-6 437.

东丽开发“&+”新型商业化纤维

日本东丽公司宣布开发了一款名为“&+”的新型商业化纤维。该纤维的成功研制将开创东丽在采用废旧聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 塑料瓶生产商业化纤维领域的新天地。

东丽的目标是利用该品牌促进 PET 废旧塑料瓶的回收, 同时通过高附加值纤维的生产实现该领域的闭环经济发展。东丽计划将“&+”定位为 PET 塑料瓶回收利用需求不断增长的标志性产品, 并将通过分销商向全球市场推广。同时, 拓展该高附加值纤维的应用领域也是东丽的重要目标。

在该品牌的开发过程中, 东丽研发了一系列包含可追溯技术的创新技术, 来生产这种高附加值、塑料瓶衍生白色纤维。其应用主要包括以往由于污染问题而严禁使用废塑料瓶衍生纤维的时装、运动服、家居服、工作服和消费品领域。

涉及塑料瓶的另一个问题是随着塑料老化而出现的变黄现象, 为此, 东丽与日本 Kyoei 工业公司合作开发了污染过滤技术和先进清洗技术, 以去除原料中的杂质及黄色色调。

东丽同时创立了一个专有的回收识别系统, 来探测原材料中混入的添加剂, 从而保证来源于塑料瓶的原材料的可靠性。

东丽计划通过其遍布全球的生产工厂建立 PET 塑料瓶衍生纤维的生产系统, 并拓展其在纤维、织物和服装供应链上的应用。东丽还将建立一个全新的供应结构, 来对追求可持续发展目标的客户需求作出回应。作为其绿色创新业务拓展计划的一部分, 东丽正在不断建立并巩固其在节能、生物物质、回收及相关领域的行业地位, 并提供持久的环境、资源和能源解决方案。

(国际复材展)