

PBS/SiO₂ 纳米复合材料的制备及其结构与性能分析

温 乾, 刘跃军, 刘亦武

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 先进包装材料与技术湖南省普通高校重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘要: 以聚丁二醇丁二酸酯 (PBS) 为基材, 经 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷偶联剂 (KH570) 改性过的纳米 SiO₂ 和未改性的 SiO₂ 为填料, 采用熔融共混法制备了 PBS/SiO₂ 纳米复合材料。研究了所得纳米复合材料的热稳定性能、力学性能和降解性能等。结果表明: 当经 KH570 表面改性的纳米 SiO₂ (KH570 与纳米 SiO₂ 的质量之比为 1:5) 的添加质量分数为 4% 时, 复合材料的维卡软化点约提高了 10 °C, 拉伸强度约提高 30%, 同时复合材料的降解性能比 PBS 纯料的降解性能有一定的提高。

关键词: PBS; 纳米 SiO₂; 热稳定性

中图分类号: TQ127.2

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2011)03-0015-05

The Preparation, Structure and Properties of PBS/SiO₂ Nanocomposite

Wen Qian · Liu Yuejun · Liu Yiwu

(School of Packaging and Material Engineering, Key Laboratory of Advanced Materials and Technology for Packaging of Hunan Colleges and Universities, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: PBS was blended in a twin-screw extruder with unmodified nanoscale SiO₂ and nanoscale SiO₂ modified with KH570 to provide PBS/SiO₂ nanocomposite. The heat resistance, mechanical properties and degradation of PBS/SiO₂ nanocomposite were studied. The results showed that when PBS blended with nanoscale SiO₂ modified with KH570 ($m(\text{coupling agent}): m(\text{nano-SiO}_2)=20\%$) by 4wt%, the vicat softening point of PBS/SiO₂ nanocomposite increased by about 10 °C, tensile properties increased about 30%. Meanwhile, the degradation of PBS/SiO₂ nanocomposite increased to certain degree than pure PBS.

Key words: PBS; nanoscale SiO₂; heat resistance

聚丁二醇丁二酸酯 poly(butanediol succinates), 简称 PBS, 是一种具有良好的力学性能、降解性能和加工性能, 且在未来具有很好应用前景的可降解包装材料^[1-2]。但热稳定性能较差的缺点限制了它在很多领域的应用, 传统上常通过分子共聚反应或者通过与蒙脱土的熔融共混挤出来改善它的耐热性能^[3-7]。而通过添加纳米 SiO₂ 提高复合材料性能的文献有大量报道^[8-9], 同时据笔者所查资料显示, 通过添加纳米 SiO₂ 来改善 PBS 的热稳定性尚未见报道, 故笔者

拟对此进行研究。本研究采用熔融共混法, 将未改性和经偶联剂 KH570 改性过的纳米 SiO₂ 分别与 PBS 反应, 制备了 PBS/SiO₂ 纳米复合材料, 并且对纳米复合材料的结构与性能进行了表征。

1 实验

1.1 原料与仪器

PBS, 注塑级, 安庆和兴化工有限公司; 纳米

收稿日期: 2011-02-28

作者简介: 温 乾 (1986-), 男, 湖南长沙人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为降解包装材料,

E-mail: wenqian0088@126.com

SiO₂, 20~50 nm, 浙江弘晟材料科技有限公司; KH570, 工业级, 湖北德邦化工新材料有限公司。

4041型真空干燥箱, 上海实验公司; CTE-35型双螺杆挤出机, 南京科倍隆科亚机械有限公司; NICOLET380型红外光谱仪, 美国热电-尼高力仪器公司; YJ-82型接触角测试仪, 河北省承德市实验机厂; Htiach型扫描电镜, 日本日立公司; RH7-D型高级毛细流变仪, 英国Malvern公司; CMT4104型万能材料测试机, 新三思集团公司; ZWK-3型微机控制热变形维卡软化点测试机, 新三思集团公司。

1.2 试样制备

纳米 SiO₂ 的改性 首先将一定量的偶联剂加入 pH=4 的醇水溶液(无水乙醇与去离子水的体积之比为 1:1)中, 并超声水解 1 h。再在 65 °C 条件下, 将已水解的偶联剂按不同的比例(偶联剂与 SiO₂ 的质量之比分别为: 5%, 10%, 15%, 20%, 25%)加入纳米 SiO₂ 的去离子水溶液中, 然后将溶液的 pH 值调至 10~11, 在机械搅拌作用下反应 3 h。最后经过滤、水洗、烘干, 即可得经不同量偶联剂改性的纳米 SiO₂。

PBS/SiO₂ 纳米复合材料的制备 首先将 PBS 料在鼓风干燥箱中于 60 °C 条件下干燥 12 h, 将未改性和改性后的纳米 SiO₂ 在真空干燥箱中于 80 °C 条件下干燥 12 h。然后, 按不同的比例(SiO₂ 与 PBS 的质量之比分别为: 2%, 4%, 6%, 8%) 在高速共混机中混合 0.5 h, 再在双螺杆挤出机中挤出造粒, 即可得纳米复合材料。

1.3 测试与表征

采用溴化钾压片法, 用红外光谱仪分析纳米 SiO₂ 改性前后的化学键组成; 将已改性的纳米 SiO₂ 制成致密且表面光滑的圆片, 以蒸馏水作介质, 用接触角测试仪测定纳米 SiO₂ 表面的接触角 θ ; 将复合材料在液氮中浸泡 20 min 后脆性断裂, 并在其断面喷金, 用扫描电镜观察复合材料的断面形貌; 用毛细流变仪测试复合材料的流变性能, 毛细管的直径为 1 mm, 测试温度为 100 °C; 根据 GB/T1040—1992 的要求, 在万能材料测试机上测试复合材料的拉伸强度, 测试时的拉伸速率为 10 mm/min; 根据 GB/T1633—1979, 用微机控制热变形维卡软化点测试机测试复合材料的维卡软化点, 升温速度为 120 °C/h, 每种试样测试 3 个样品, 取平均值。

采用传统的土埋方法测试复合材料的降解性能。在自然环境下, 将实验各配方所制得的试样埋入土壤中进行测试, 具体实验操作如下: 首先将复合材料制备成拉伸性能的样条, 每种试样选取 4 个, 放入真空恒温干燥箱中于 60 °C 条件下干燥 12 h, 以除去

材料中的水分, 在分析天平上称重, 记录样品的质量 W_0 。再用塑料网格袋包住需测试的试样, 且保持相同的埋入深度和试样间隔。从埋入当天起计时, 以 2 周为 1 个周期进行测试。取出的样品用药棉仔细擦拭干净, 放入干燥箱中于 60 °C 条件下干燥 12 h 后在分析天平上精确称量其质量 W_t , 并记录。利用下式计算试样的失重率: $\eta_{\text{Degradability}} = W_t/W_0 \times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

所得复合材料的红外光谱如图 1 所示。由曲线 *b* 可见 1 093 cm⁻¹ 处强而宽的吸收带为 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰, 804 cm⁻¹ 处为 Si—O 对称伸缩振动峰, 这与标准的 SiO₂ 红外谱图吻合。对比图 1 中的曲线 *a* 与 *b* 可知, 2 926 和 2 854 cm⁻¹ 处是 KH570 的 —CH₃ 和 —CH₂— 的吸收峰, 1 700 cm⁻¹ 为 KH570 的 C=O 吸收峰; 改性后的 SiO₂ 在 3 440, 1 630 cm⁻¹ 处的一 OH 吸收峰有明显减弱, 说明样品中吸附水和硅羟基的量减少, 可知 KH570 已接枝到 SiO₂ 粒子表面。

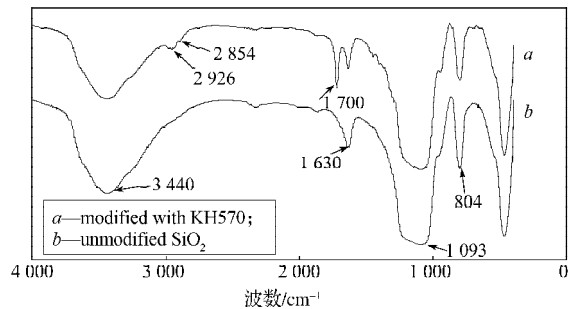


图 1 纳米 SiO₂ 红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of nanoscale SiO₂

2.2 接触角测试

图 2 为纳米 SiO₂ 接触角角度随偶联剂用量变化的曲线图。

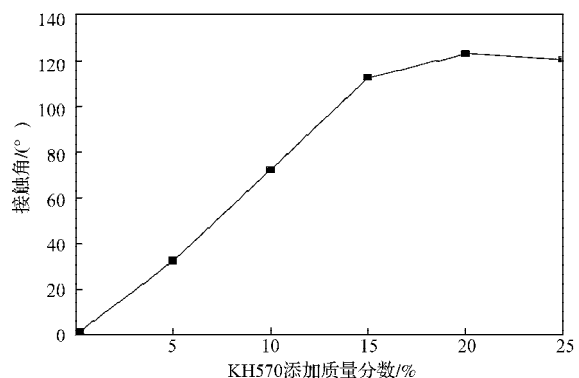


图 2 不同 KH570 添加质量分数改性纳米 SiO₂ 的接触角

Fig. 2 The contact angle of nanoscale SiO₂ modified by different amount of KH570

由图2可知,当纳米SiO₂经过改性后,其疏水性均有较大提高,偶联剂的质量分数小于15%时,随着偶联剂用量的增大,纳米SiO₂接触角越来越大,说明其疏水性越来越强;但当偶联剂的添加质量分数超过15%时,试样的接触角变化趋于平稳,说明偶联剂KH570的添加质量分数为15%是对纳米SiO₂进行改性的较佳用量。

图3为纳米SiO₂接触角的照片。纯的纳米SiO₂亲水性很强,其接触角几乎为零。从图3可得出与图2相同的结果。

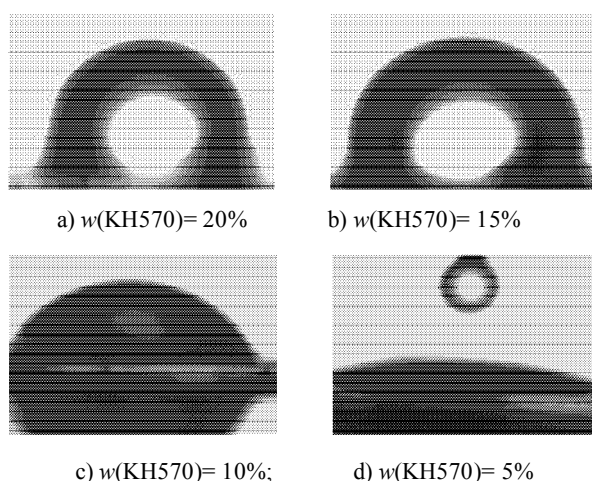


图3 纳米SiO₂的接触角照片

Fig. 3 Contact angle photos of nanoscale SiO₂

2.3 力学性能分析

图4为纳米SiO₂的添加质量分数为4%时,不同添加量KH570对复合材料拉伸强度的影响曲线。

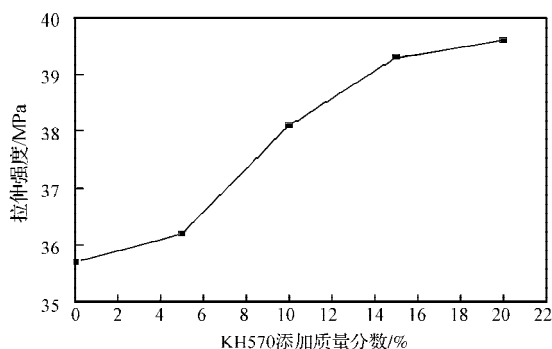


图4 KH570添加质量分数对复合材料拉伸性能的影响
Fig. 4 The influence of the KH570 content on the tensile strength of nanocomposite

由图4可看出,随着KH570添加质量分数的增加,纳米SiO₂的疏水性越强,它和PBS的界面相容性越好,说明其对PBS力学性能的改变越好。

图5为改性前后不同纳米SiO₂的量(根据图4将偶联剂与SiO₂质量之比定为20%)对PBS材料拉伸强度的影响。从图5可看出,当加入的纳米SiO₂的质

量分数小于4%时,随着SiO₂添加质量分数的增加,复合材料的拉伸强度明显提高。当纳米SiO₂添加质量分数达4%时,改性和未改性的纳米SiO₂对PBS的增强作用都达最大。其中,改性过的纳米SiO₂效果更佳,使得复合材料的拉伸强度达到了39.6 MPa,相比纯PBS提高了约30%,这说明纳米SiO₂对PBS有着较好的增强作用。但是,随着SiO₂添加质量分数的进一步增大,复合材料的拉伸强度反而降低,这是由于SiO₂添加质量分数过大,导致在PBS中的团聚现象严重,产生应力集中,使得PBS的拉伸强度降低。同时,改性后的SiO₂较为有效地解决了界面相容性差的问题,对比PBS/未改性SiO₂纳米复合材料在拉伸强度上有着明显的提高。

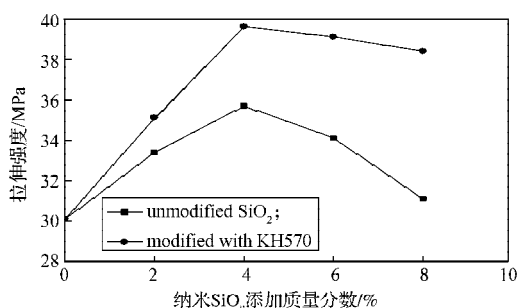


图5 纳米SiO₂添加质量分数对复合材料拉伸性能的影响
Fig. 5 The influence of the nanoscale SiO₂ content on the tensile strength of nanocomposite

2.4 维卡软化点测试

图6为纳米SiO₂添加质量分数为4%时,不同KH570添加量对复合材料维卡软化点的影响曲线。

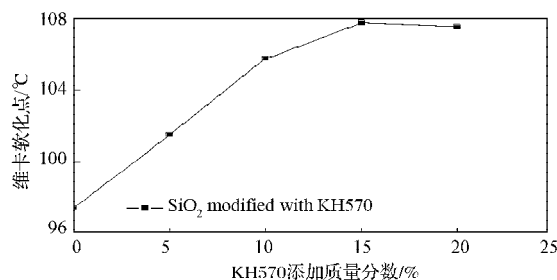


图6 KH570添加质量分数对复合材料维卡软化点的影响
Fig. 6 The influence of the KH570 content on the vicat softening point of nanocomposite

由图6可知,随着KH570添加质量分数的增加,复合材料的维卡软化点有明显的提高,当偶联剂的添加质量分数达15%后,偶联剂的添加量对维卡软化点的影响不明显。

图7为改性前后不同纳米SiO₂的添加质量分数(偶联剂与SiO₂质量之比为20%)对复合材料维卡软化点的影响。由图7可见,随着纳米SiO₂添加质量分数的增多,维卡软化点呈现一个先增后减的趋

势,当SiO₂的添加质量分数达4%时,复合材料的维卡软化点达最大值,为107.6℃,相比纯PBS提高了约10℃。对比PBS/未改性SiO₂纳米复合材料,PBS/改性SiO₂纳米复合材料的维卡软化点有着明显的提高,在纳米SiO₂的添加质量分数大于4%时,改性纳米SiO₂对维卡软化点的提高作用并没有较大幅度地减弱,原因可能是改性后SiO₂的分散性能较好,应力集中现象并不明显^[10]。

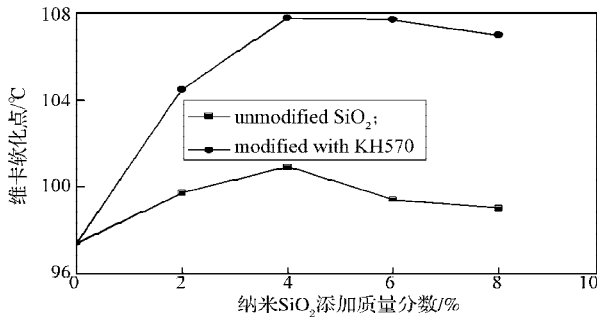


图7 纳米SiO₂添加质量分数对复合材料拉伸性能的影响

Fig. 7 The influence of the nanoscale SiO₂ content on the Vicat softening point of nanocomposite

2.5 SEM分析

图8为PBS/SiO₂纳米复合材料的SEM图。

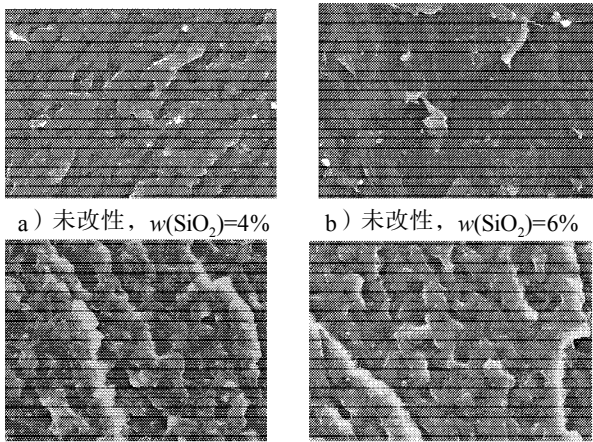


图8 PBS/SiO₂纳米复合材料的SEM图

Fig. 8 SEM graph of PBS/SiO₂ nanocomposite

由图8中的图a)和图b)可知,未改性的纳米SiO₂在复合材料中有明显团聚的白色颗粒。而图8中的图c)和图d)表明,改性后的纳米SiO₂在复合材料中无明显团聚现象,分散性能较好。这主要是由于KH570与PBS都有C=O基团,因此两者的相容性得到了提高,使得纳米SiO₂在PBS中的分散性能得到了较大的改善。

2.6 PBS/SiO₂纳米复合材料流变性能分析

图9与图10为添加不同量纳米SiO₂的复合材料剪切速率对剪切黏度的影响。

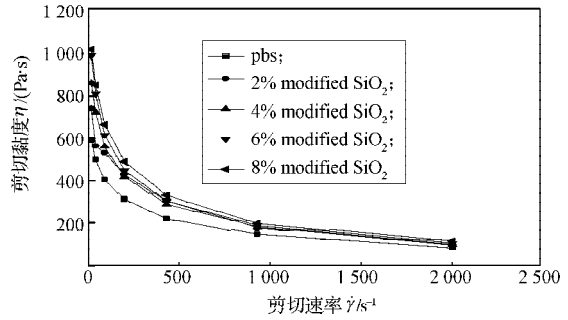


图9 改性SiO₂的PBS/SiO₂纳米复合材料的γ-η图

Fig. 9 Apparent viscosity versus shear rate curves of PBS/SiO₂ nanocomposites with modified SiO₂

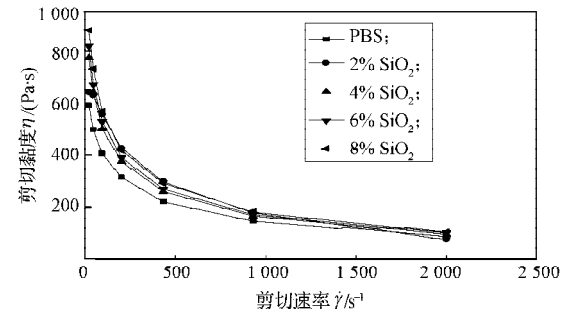


图10 未改性SiO₂的PBS/SiO₂纳米复合材料的γ-η图

Fig. 10 Apparent viscosity versus shear rate curves of PBS/SiO₂ nanocomposites with different unmodified SiO₂

由图9和图10可知,PBS/SiO₂纳米复合材料性能符合非牛顿流体,均呈现剪切变稀行为。复合材料的剪切黏度随着SiO₂添加质量分数的增大而增大,这是因纳米SiO₂粒子的增稠作用,同时可看到改性后的SiO₂剪切黏度增大的幅度比未改性的大,这是由于改性后的SiO₂和聚合物基体之间的作用力较强,阻碍了聚合物分子链段的运动,高分子链的运动受到牵制,所以复合材料的剪切黏度增大。

图11为纳米SiO₂添加质量分数为4%时,且纳米SiO₂经不同添加量的偶联剂改性后,复合材料的剪切速率对剪切黏度的影响。

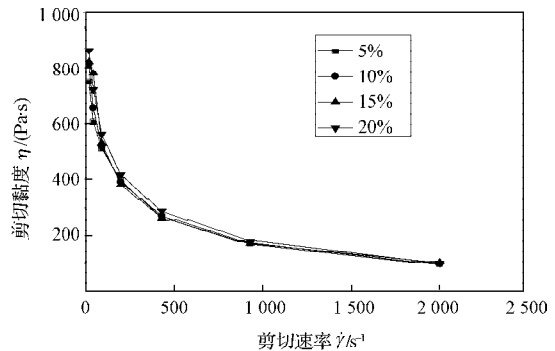


图11 不同KH570添加质量分数改性SiO₂的复合材料的γ-η图

Fig. 11 Apparent viscosity versus shear rate curves of BS/SiO₂ nanocomposites with SiO₂ modified by different amount of KH570

由图 11 可知, 随着 KH570 偶联剂添加质量分数的增大, 复合材料的剪切黏度也随之增高。这是由于 KH570 偶联剂用量越大, 改性纳米 SiO₂ 与 PBS 之间的相容性越好, 两者间的相互作用力越大, 对聚合物分子链段运动的阻碍作用越强, 从而使得在相同温度下复合材料的剪切黏度也随之增大。

2.7 降解性能测试

图 12 为 PBS/SiO₂ 纳米复合材料和纯 PBS 的失重变化曲线。

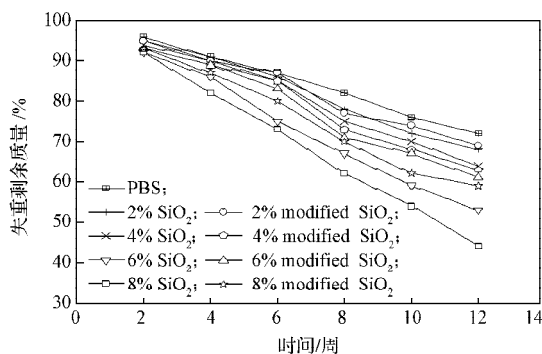


图 12 PBS/SiO₂ 纳米复合材料和纯 PBS 的失重变化曲线

Fig. 12 The degradation property of PBS/SiO₂ nanocomposite and pure PBS

从图 12 可知, 不同配比 PBS/SiO₂ 纳米复合材料的降解速度比纯 PBS 都会有一定程度的加快, 特别是当未改性的纳米 SiO₂ 的添加质量分数达 6% 以后, 复合材料的降解速度加快明显。原因可能是由于未改性的纳米 SiO₂ 质量分数的增大, 在 PBS 基体中的团聚现象较严重, 在 PBS 中形成部分空洞结构, 从而有利于水分子和细菌渗透到 PBS 基体中。同时, 纳米 SiO₂ 具亲水性, 在自然环境测试过程中, 试样中的纳米 SiO₂ 流失明显, 从而加快 PBS 复合材料的降解速度。而当改性过的 SiO₂ 添加质量分数达 6% 以后, 其对复合材料降解速度的加快作用不明显。原因可能是由于改性过的 SiO₂ 与 PBS 基体的相容性较好, 形成的结构较为致密, 使得水分子和细菌不易进入 PBS 基体中, 从而使得对降解速度的促进作用并不明显。

3 结论

经 KH570 改性的纳米 SiO₂, 表面形成了化学键, 能有效地对纳米 SiO₂ 进行表面处理。PBS 与纳米 SiO₂ 熔融共混, 特别是与 KH570 改性过的 SiO₂ 共混制备出的 PBS/SiO₂ 纳米复合材料能够较大幅度地提高 PBS 的耐热性能和拉伸强度, 同时对 PBS 的降解性能也有一定的促进作用。

参考文献:

- [1] Aamer Ali Shah, Fariha Hasan, Abdul Hameed, et al. Biological Degradation of Plastics: A Comprehensive Review [J]. *Biotechnology Advances*, 2008, 26: 246-265.
- [2] Yang Jing, Zhang Shiping, Liu Xiaoyun, et al. A Study on Biodegradable Aliphatic Poly(Tetramethylene Succinate): The Catalyst Dependences of Polyester Syntheses and Their Thermal Stability [J]. *Polymer Degradability and Stability*, 2003, 81: 1-7.
- [3] Suprakas Sinha Ray, Kazuaki Okamoto, Masami Okamoto. Structure-Property Relation Ship in Biodegradable Poly(Butylene Succinate)/Layered Silicate Nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 2355-2367.
- [4] Chen Guangxin, Yoon Jinsan. Thermal Stability of Poly(L-Lactide)/Poly(Butylene Succinate)/Clay Nanocomposites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88: 206-212.
- [5] Suprakas Sinha Ray, Mosto Bousmina. Poly (Butylenesuccinate-Co-Adipate)/Montmorillonite Nanocomposites: Effect of Organic Modifier Miscibility on Structure, Properties, and Viscoelasticity [J]. *Polymer*, 2005, 46: 12430-12439.
- [6] Nagata M, Goto H, Sakai N, et al. Synthesis and Enzymatic Degradation of Poly(Tetramethylene Succinate) Copolymers with Terephthalic Acid [J]. *Polymer*, 2000, 41: 4373-4376.
- [7] Deng Limin, Wang Yuzhong, Yang Keke, et al. A New Biodegradable Copolyester Poly(Butylenes Succinate-Co-Ethylene Terephthalate) [J]. *Acta Mater*, 2004, 52: 5871-5878.
- [8] Reddy C S, Das C k. HLDPE/Organic Functionalized SiO₂ Nanocomposites with Improved Thermal Stability and Mechanical Properties [J]. *Composite Interfaces*, 2005, 11 (8): 678-699.
- [9] Mohammad M Hasan, Zhou Yuanxin, Hassan Mahfuzl. Effect of SiO₂ Nanoparticle on Thermal and Tensile Behavior of Nylon-6 [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 429: 181-188.
- [10] 王平华, 严满清, 唐龙祥, 等. 纳米粒子表面修饰与改性——SiO₂ 纳米粒子表面接枝聚合 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(5): 183-186.

Wang Pinghua, Yan Manqing, Tang Longxiang, et al. Surface Modification and Treatment of Inorganic Nanoparticles: Surface Grafting Polymerization of Pmma on Nano-SiO₂ Particles [J]. *Polymeric Materials Science & Engineering*, 2003, 19(5): 183-186.

(责任编辑: 廖友媛)