

聚丁二酸丁二醇酯滑石粉填充改性研究

孙炳新¹, 韩春阳¹, 张佰清¹, 揣成智²

(1.沈阳农业大学, 沈阳 110866; 2.天津科技大学, 天津 300222)

摘要: **目的** 研究滑石粉填充改性对聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 力学性能、热稳定性与结晶性能等的影响。**方法** 将滑石粉经过钛酸酯偶联剂表面改性后, 通过双螺杆挤出机将不同份数的改性滑石粉填充到 PBS 基体中挤出改性。**结果** 当滑石粉质量分数分别小于 15% 时, 其对复合材料的拉伸强度与断裂伸长率的影响并不显著。热失重分析表明, 滑石粉质量分数为 5%~10% 时, PBS 复合材料的热稳定性得到显著提高, 热分解温度由纯料的 357 °C 增加至 372 °C。X 射线衍射图谱表明滑石粉的加入并没有改变 PBS 的晶型, 仅给晶胞参数带来一些微小的改变。电镜结果表明, 在质量分数 15% 以下时, 滑石粉在 PBS 基体中具有较为均一的分布, 但是这种均一的分布会随着滑石粉质量分数的增加而逐渐变差。**结论** 随着滑石粉质量分数的增加, 复合材料的硬度逐渐增强, 结晶度逐渐下降。钛酸酯偶联剂的加入能够提升复合材料的界面粘合力并给材料带来了良好的力学性能。此外, PBS/滑石粉复合材料的热稳定性与滑石粉在 PBS 基体中的分布状态有着密切联系。

关键词: 聚丁二酸丁二醇酯; 滑石粉; 力学性能; 热稳定性

中图分类号: TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)05-0105-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.05.020

The Modification of PBS by Talc Filling

SUN Bing-xin¹, HAN Chun-yang¹, ZHANG Bai-qing¹, CHUAI Cheng-zhi²

(1. Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China;

2. Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the effect of talc filling modification on mechanical property, thermal stability, crystallization property of Poly butylene succinate (PBS). The talc was surface-modified by titanate coupling agent. Different amounts of modified talc were filled into the PBS matrix and extruded by a twin-screw extruder for modification. When the mass fractions of talc were respectively less than 15%, it had no remarkable impact on the tensile strength and elongation at break of the composites. TG analysis indicated that, the thermal stability of PBS composites was improved notably when the mass fraction of talc was 5%-10% and the thermal decomposition temperature increased from 357 °C to 372 °C. The results of XRD demonstrated that the incorporation of talc did not change the PBS crystal form, but changed the cell parameters a bit. SEM studies indicated that, when the mass fraction was below 15%, the talc was of homogeneous dispersion in the PBS matrix; however, such homogeneous dispersion would gradually become worse with the increase of talc mass fraction. The stiffness of the composites is increased and the crystallinity is decreased linearly with the increasing talc mass fraction. The addition of titanate coupling agent can enhance the interfacial adhesion of the composites and produce fine mechanical properties. In addition, the thermal stability of PBS/talc composites is closely related to the distribution of talc in PBS matrix.

KEY WORDS: PBS; talc; mechanical property; thermal stability

收稿日期: 2017-04-11

基金项目: 辽宁省博士科研启动基金 (201601109)

作者简介: 孙炳新 (1981—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为包装材料的研发与果蔬贮藏包装等。

聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 是一种脂肪族聚酯生物材料, 拥有与传统塑料材料相媲美的力学性能、加工性和热稳定性等, 同时还有着优良的生物降解性能, 从而被广泛应用于包装、农业和医药领域等^[1-2]。尽管 PBS 已经得到了规模化的商业化生产, 然而与传统塑料如 PE、PP 等相比其成本昂贵, 成为了制约 PBS 大量应用的一个主要原因, 因此, 有必要对 PBS 进行改性来降低材料成本并拓展其应用。

在聚合物中加入无机添加剂能够有效降低聚合物的生产成本, 同时还能很好地改善聚合物的热稳定性、耐蠕变性、刚性与硬度等。此外, 填料的加入使熔体弹性减小, 因而使加工中出现熔体破裂的临界剪切速率值获得提高, 从而可以改善加工条件, 并可以提高生产率^[3]。由于无机矿物质在土壤中会溶解, 因此通过控制无机填料的加入量可以调整材料在环境中的生物降解特性, 为制备不同生物降解速率的降解材料提供基础。根据报道无机填料的加入还能够增强材料的透气性, 阻燃性及尺寸稳定性等^[4-6]。无机添加剂主要包括滑石粉、碳酸钙、粘土、硅酸盐和玻璃微珠等^[7]。滑石粉源自于天然矿物质, 来源广泛、价廉易得。此外还具有化学稳定性和耐热性好、白度高、粒径均匀、分散性强等优点, 广泛用于塑料与橡胶的填充剂、增强剂等。同时, 滑石粉的片层式结构以及大的高宽比使其与碳酸钙等其他无机填料相比更能提升材料的硬度与蠕变强度^[6]。

滑石粉填充聚氨酯、聚丙烯、聚乙烯及聚酰胺等文献中已有报道, 尤其是在聚丙烯材料的无机改性中报道较多^[3, 5, 6, 8-13]。关于滑石粉在 PBS 聚合物中的改性报道还未见。根据前面的陈述, 研究滑石粉填充 PBS 不仅能够有效降低材料的成本, 同时还将适当地改善材料的物理性能, 因此, 文中将研究不同加入量的滑石粉对 PBS 力学性能、热稳定性与结晶性能等的影响。

1 材料与方法

1.1 试验原料

PBS (数均分子量为 50738; 重均分子量为 116505), 安徽省安庆和兴化工有限责任公司; 钛酸酯偶联剂 TC-114, 安徽天长市泰昌化工有限公司; 滑石粉 (平均粒径为 5 μm), 工业级, 辽宁省海城鑫圣达粉体有限公司; 液体石蜡, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 滑石粉的表面改性

液体石蜡作为稀释剂与钛酸酯偶联剂 TC-114 以质量比 1:1 混合, 待滑石粉在高速捏合机中温度升至 100 $^{\circ}\text{C}$ 时将偶联剂以滑石粉质量分数的 1% 的加入

量滴入高速搅拌中的滑石粉, 持续搅拌 8 min, 冷却后取出备用。

1.3 复合材料的制备

改性后的滑石粉以占 PBS 质量分数 0, 5%, 10%, 15% 和 30% 分别与 PBS 混合, 经双螺杆加热共混挤出。双螺杆挤出机各段温度为 110, 120, 125, 115 $^{\circ}\text{C}$ (机头), 螺杆转速为 30 r/min, 挤出后经水冷、切粒、干燥备用。使用 50 t 平板硫化机对改性样品进行模压成型, 上下模板温度均为 125 $^{\circ}\text{C}$, 在不施加液压压力条件下, 预压 4 min; 预压结束后, 对试样进行加压处理, 加压压力为 10 MPa, 时间为 8 min; 加压成型后, 将成型好的样品放入 25 t 平板硫化机内, 进行常温冷压, 时间为 5 min, 以防因温度降低而发生翘曲。

1.4 测试与表征

1.4.1 力学性能测试

按照 GB/T 16421, 采用 II 型试样取样器将 PBS 薄膜裁切成长度为 75 mm 的哑铃型标准试样。用 CMT 4503 型万能测试机在室温下测定试样的拉伸强度、断裂伸长率、弹性模量。拉伸速率为 50 mm/min。

1.4.2 热失重分析 (TGA)

采用型号为 Q500 的热失重分析仪进行表征。取样约 5 mg, 在氮气气氛下, 将样品以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从 25 $^{\circ}\text{C}$ 升至 500 $^{\circ}\text{C}$, 记录失重曲线。氮气气流量为 100 mL/min。

1.4.3 X 射线衍射测试 (X-RD)

采用德国 Bruker D8 ADVANCE 型号的 XRD 进行表征, 使用波长为 0.154 nm 的 Cu-K α 线, 管电流为 20 mA, 管电压为 30 kV, 扫描范围为 5 $^{\circ}$ ~55 $^{\circ}$, 扫描速度为 0.5 ($^{\circ}$)/min。

1.4.4 扫描电镜观察 (SEM)

将样品在液氮中冷冻脆断, 断面经喷金后, 用日本 JEOL 的 JMS-6380LV 型扫描电镜观察材料断面的微观形貌。

2 结果与分析

2.1 PBS/滑石粉复合材料的力学性能

通常填料的加入会导致材料的力学性能变差^[9], 这也是填充改性热塑性塑料的典型特征^[14]。加入不同量滑石粉进行表面改性后对材料拉伸性能的影响见表 1。由表 1 可知, 当滑石粉质量分数为 0~15% 时, 拉伸强度为 24.35~25.11 MPa, 基本保持不变; 当滑石粉质量分数为 30% 时, 材料的拉伸强度出现明显下降, 约为 20.30 MPa。此外, 断裂伸长率随着滑石粉质量分数的不断增加而逐渐降低, PBS 纯料的断裂伸

长率约为 386%，而在加入质量分数为 30%的滑石粉后伸长率下降至 278%。拉伸性能测试结果表明，滑石粉的质量分数在低于 15%时，拉伸强度与断裂伸长率能够维持在一个相对高的水平，因此，可以推断滑石粉的表面改性增强了滑石粉与 PBS 基体的相互作用力，同时显著地抑制了滑石粉颗粒周围应力集中点的形成。这种增强作用随着滑石粉质量分数的增加而逐渐降低。当滑石粉质量分数达到 30%的时候，过量的滑石粉破坏了 PBS 基体的连续性并导致应力集中点大幅增加，这也直接导致了拉伸强度与断裂伸长率出现较大程度的下降。复合材料的弹性模量随着滑石粉的质量分数逐渐升高，由最初的 0.41 GPa 上升至 0.52 GPa，PBS 的硬度也得到了大大提高。

表 1 PBS/Talc 复合材料的力学性能
Tab.1 Mechanical properties of PBS/Talc composites

滑石粉 质量分数/%	拉伸强 度/MPa	断裂伸 长率/%	弹性模 量/GPa
0	25.11±2.3	386.35±30.6	0.41±0.04
5	24.35±1.0	323.54±18.3	0.41±0.02
10	25.07±1.6	320.46±21.3	0.44±0.18
15	24.98±1.7	306.49±23.9	0.46±0.09
30	20.30±2.0	278.27±32.8	0.52±0.13

所有样品在冷拉伸过程中，其应力应变曲线都出现了一个有趣的应力波动现象（见图 1）。应力波动意味着在既定条件下缩颈区的应力不再保持不变而是呈现周期性的波动^[15]。同时，在拉伸样品的缩颈部位的表面出现明暗相间的带状条纹。应力波动现象最早由 Mullar 等在 20 世纪 50 年代发现，在 PET, PP 等材料的拉伸过程中都有报道^[15—17]。关于 PBS 及其复合材料的应力波动现象，可能要归因于受结晶影响的“粘滑机理”^[18]。“粘”是指材料的拉伸诱导结晶，形成了带状条纹的不透明（暗）区域；“滑”是指结晶热的突然释放，形成了带状条纹的透明区域。目前关于应力波动的解释现在依然没有一个公认、科学合理的解释，

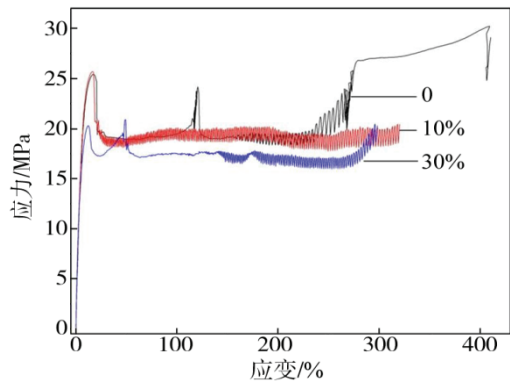


图 1 PBS/滑石粉复合材料的应力-应变曲线
Fig.1 Stress-strain curves of PBS/Talc composites

但是应力波动现象不仅仅出现在材料的拉伸过程，在材料挤出、纺丝、橡胶撕裂和压敏性粘合剂的剥离等情况下也常常出现，因此，深入研究应力波动形成的机理对于材料在加工过程具有重要的指导意义。

2.2 PBS/滑石粉复合材料的热力学性能

PBS 及其复合材料的热失重曲线（见图 2）表明，随着滑石粉质量分数的增加材料的热稳定得到了较大的提高。当滑石粉的质量分数为 10%时，材料质量损失率 5%时的热分解温度（ $T_{5\%}$ ）由纯料的 357 ℃增加至 372 ℃，提高了 15 ℃。当滑石粉质量分数超过 10%以后热分解温度保持相对稳定，甚至在 30%时出现轻微的下降。结果表明，滑石粉在 10%左右能够显著提高材料的热稳定性，而当过多滑石粉的加入（大于 10%）将难以进一步提高热稳定性甚至会降低热稳定性。类似的研究结果在 PMMA/ Al_2O_3 , PLLA/PBS/ TFC 和 PLA/粘土等复合材料中有过报道^[19—21]。Chrissafis 等推测很多无机填料具有 2 个竞争效应，即抑制效应与促进效应。抑制效应能够改善材料的热稳定性而促进效应则会加速材料的热降解过程^[4]。这 2 种竞争效应或许归因于滑石粉在复合材料中的分布状态。当滑石粉加入质量分数较低时，滑石粉的分布较均匀，这时抑制效应占据主导地位，随着滑石粉质量分数的逐渐增加，滑石粉逐渐开始团聚，促进效应逐渐发挥主要作用，并最终导致材料的热稳定性出现下降。根据以上推测，可以根据材料的热稳定性来间接推测滑石粉在 PBS 中的分布状态。滑石粉在 PBS 中的不规则分布是导致其质量分数在 30%以后材料出现热稳定性下降的主要原因。此外，从图 2 中可以看到，复合材料的残炭量要高于纯料，残炭量的多少与滑石粉在 PBS 基体中的质量分数基本一致。根据文献报道，这些残炭对于提升材料的阻燃特性和阻隔特性等都将起到关键的作用^[22]。不过，该研究并没有涉及这方面的详细研究，将会在今后的研究工作中予以考察。

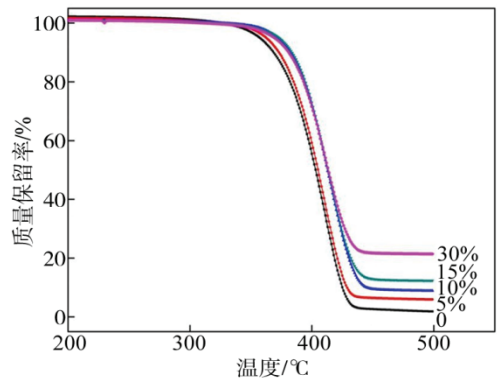


图 2 PBS/滑石粉复合材料的热失重曲线
Fig.2 TG curves of PBS/Talc composites

2.3 PBS/滑石粉复合材料的 X 射线衍射分析

PBS 的特征衍射峰分别在 2θ 为 19.7°, 22.0°和

22.7°处对应的晶面分别为(020)、(021)和(110)。2 θ 为19.1°、-19.3°出现的一系列衍射峰为滑石粉的特征衍射峰见图3。衍射峰的强度随滑石粉的增加而不断降低。衍射图谱结果表明,滑石粉的加入显著地抑制了PBS的结晶行为,但并没有改变PBS的晶型。此外,复合材料的衍射峰的随滑石粉的加入而出现轻微的右移,表明复合材料中仅有晶胞参数的微小变化。

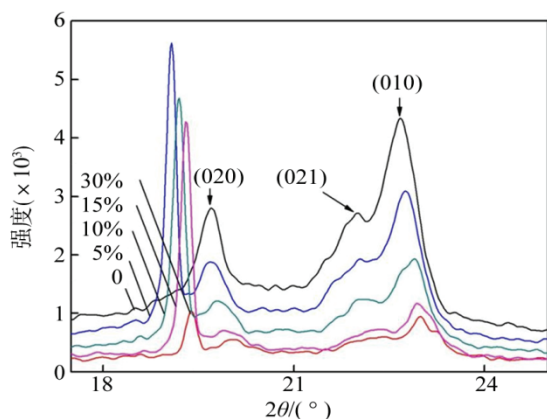


图3 PBS/滑石粉复合材料的XRD衍射图谱
Fig.3 XRD diagrams of PBS/Talc composites

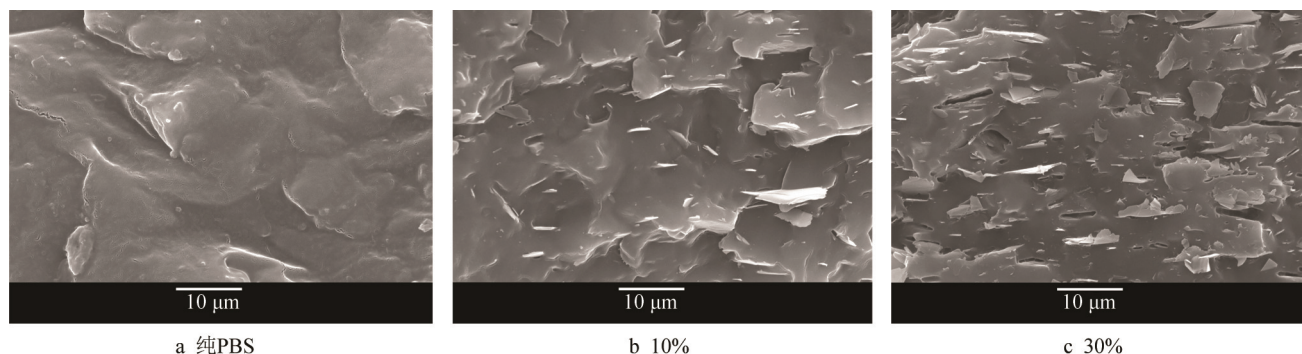


图4 PBS/滑石粉复合材料的断面电镜图
Fig.4 Cross section SEM of PBS/Talc composites

对聚合物的稀释作用导致^[7]。同时,由于滑石粉独有的片状结构也使得滑石粉在受到外力尤其是剪切力时会出现滑移。综上所述,复合材料的拉伸强度在滑石粉质量分数为30%时出现了明显的下降。

3 结语

经改性滑石粉填充后,复合材料的硬度得到了较大提升。同时当滑石粉质量分数小于15%时,复合材料的拉伸强度并没有因为滑石粉的加入而出现明显的下降趋势。钛酸酯偶联剂的加入能够提升复合材料的界面粘合力并给材料带来了良好的力学性能。PBS/滑石粉复合材料的热稳定性与其在PBS基体中的分布状态有着密切联系。当滑石粉在PBS中的分布规律均匀时,复合材料的热稳定性将得到提升,因此在滑

2.4 PBS/滑石粉复合材料的断面形貌

PBS及其复合材料的断面电镜见图4,PBS与滑石粉呈现出两相结构,PBS为连续相,而滑石粉为分散相。鳞片型的滑石粉在质量分数低于15%时在PBS基体中有一个较为均匀的分布,图4b显示片状的滑石粉很好地嵌入在PBS基体中。拉伸强度在5%、10%和15%时保持相对稳定,原因可能是滑石粉在表面改性后与PBS之间相互作用力得到了增强,以及滑石粉的良好分布。随着滑石粉的大量加入这种均一的分布逐渐变得不均匀,同时相对光滑的断面结构也变得粗糙(图4c)。电镜结果同时也证实了前面提到的材料的热稳定性取决于填料分散性的推测。滑石粉低于15%时其在PBS中良好的分散有助于提高复合材料的热稳定性,而当滑石粉达到30%时,滑石粉的分布变差从而破坏了材料的热稳定性。

还有一个值得注意的是滑石粉在PBS基体中的分布状态由开始的垂直模式逐渐转变为平行模式。尤其在滑石粉质量分数为30%时,片状的滑石粉开始大量出现在与断面平行的平面上。这种平行分布模式的转变导致大量的滑石粉变得裸露并缺少与聚合物基体的粘合(见图4c)。这可能是由于大量填料的使用

石粉质量分数为10%左右时,PBS复合材料的热稳定性得到显著提高。此外,X射线衍射图谱表明滑石粉的加入并没有改变PBS的晶型,仅仅给晶胞参数带来一些微小的改变。电镜结果表明,滑石粉质量分数在15%以下时其在PBS基体中具有较为均一的分布,但是这种均一的分布会随着滑石粉质量分数的增加而逐渐变差。同时,滑石粉在PBS基体中的分布也由最初的垂直分布为主变为与横断面平面相平行为主分布状态。

参考文献:

- [1] XU J, GUO B H. Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly (butylene succinate), and Applications[M]. Springer Berlin Heidelberg: Plastics from Bacteria, 2010.

- [2] UESAKA T, NAKANE K, MAEDA S, et al. Structure and Physical Properties of Poly(Butylene Succinate)/Cellulose Acetate Blends[J]. *Polymer*, 2000, 41(23): 8449—8454.
- [3] 金日光, 范希云, 韩宝仁. 用钛酸酯偶联剂处理的碳酸钙填充聚丙烯体系流变性能的研究[J]. *塑料工业*, 1981(5): 61—68.
JIN Ri-guang, FAN Xi-yun, HAN Bao-ren. Study on Rheological Properties of Calcium Carbonate Filled Polypropylene System Treated with Titanate Coupling Agent[J]. *Plastics Industry*, 1981(5): 61—68.
- [4] CHRISSAFIS K, BIKIARIS D. Can Nanoparticles Really Enhance Thermal Stability of Polymers? Part I: an Overview on Thermal Decomposition of Addition Polymers[J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 523(1): 1—24.
- [5] SAMSUDIN M S F, ISHAK Z A M, JIKAN S S, et al. Effect of Filler Treatments on Rheological Behavior of Calcium Carbonate and Talc-filled Polypropylene Hybrid Composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(6): 5421—5426.
- [6] ERSOY O G, NUGAY N. Effect of Inorganic Filler Phase on Mechanical and Morphological Properties of Binary Immiscible Polymer Blends[J]. *Polymer Bulletin*, 2003, 49(6): 465—472.
- [7] MAITI S, SHARMA K. Studies on Polypropylene Composites Filled with Talc Particles[J]. *Journal of Materials Science*, 1992, 27(17): 4605—4613.
- [8] MARERI P, BASTIDE S, BINDA N, et al. Mechanical Behaviour of Polypropylene Composites Containing Fine Mineral Filler: Effect of Filler Surface Treatment[J]. *Composites Science and Technology*, 1998, 58(5): 747—752.
- [9] HILJANEN-VAINIO M, HEINO M, SEPPÄLÄ J V. Reinforcement of Biodegradable Poly(ester-urethane) with Fillers[J]. *Polymer*, 1998, 39(4): 865—872.
- [10] 史铁钧, 何涛, 吴德峰. 改性滑石粉填充聚丙烯/高密度聚乙烯复合体系的流变性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004, 20(1): 126—128.
SHI Tie-jun, HE Tao, WU De-feng. Study on Rheological Properties of PP/HDPE Composites System Filled with Talc Treated by Intercalating and other Way [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2004, 20(1): 126—128.
- [11] 金日光, 范希云, 张桂平, 等. 加有偶联剂的碳酸钙填充聚丙烯体系流变性能及形态的研究—I 碳酸钙含量对聚丙烯填充体系流变性能的影响[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 1981(4): 76—87.
JIN Ri-guang, FAN Xi-yun, ZHANG Gui-ping, et al. Study on the Rheological Properties and Morphology of Calcium Carbonate-filled Polypropylene System with Coupling Agent- I Effect of Calcium Carbonate Content on the Rheological Properties of Polypropylene Filling System[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition)*, 1981(4): 76—87.
- [12] ZHANG Z, YE G, TOGHIANI H, et al. Morphology and Thermal Stability of Novolac Phenolic Resin/Clay Nanocomposites Prepared via Solution High-Shear Mixing[J]. *Macromolecular Materials And Engineering*, 2010, 295(10): 923—933.
- [13] HUANG L, SHI Y, CHEN L, et al. Thermal Decomposition of Amide and Imide Derivatives of Maleated Polyethylene[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38(4): 730—740.
- [14] KATZ H S, MILEWSKI J V. Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics[M]. Van Nostrand Reinhold Co, 1978.
- [15] KARGER-KOCSIS J, BENEVOLENSKI O I, MOSKALA E J. Toward Understanding the Stress Oscillation Phenomenon in Polymers Due to Tensile Impact Loading[J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(14): 3365—3371.
- [16] TODA A, TOMITA C, HIKOSAKA M, et al. Thermo-mechanical Coupling and Self-excited Oscillation in the Neck Propagation of PET Films[J]. *Polymer*, 2002, 43(3): 947—951.
- [17] KANDILIOTI G, GOVARIS G K, GREGORIOU V G. Vibrational Spectroscopic Study on the Origin of Stress Oscillation During Step-Wise Stretching in Poly (Ethylene Terephthalate)[J]. *Applied Spectroscopy*, 2004, 58(9): 1082—1092.
- [18] ANDRIANOVA G P, KECHEKYAN A S, KARGIN V A. Self-oscillation Mechanism of Necking on Extension of Polymers[J]. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 1971, 9(11): 1919—1933.
- [19] LAACHACHI A, FERRIOL M, COCHEZ M, et al. A Comparison of the Role of Boehmite (AlOOH) and Alumina (Al_2O_3) in the Thermal Stability and Flammability of Poly (Methyl Methacrylate)[J]. *Polymer Degradation And Stability*, 2009, 94(9): 1373—1378.
- [20] PAUL M-A, ALEXANDRE M, DEGÉE P, et al. New Nanocomposite Materials Based on Plasticized Poly (l-lactide) and Organo-modified Montmorillonites: Thermal and Morphological Study[J]. *Polymer*, 2003, 44(2): 443—450.
- [21] CHEN G X, YOON J S. Thermal Stability of Poly (l-lactide)/Poly(Butylene Succinate)/Clay Nanocomposites[J]. *Polymer Degradation And Stability*, 2005, 88(2): 206—212.
- [22] SHIH Y, WANG T, JENG R, et al. Biodegradable Nanocomposites Based on Poly (Butylene Succinate)/Organoclay[J]. *Journal of Polymers and The Environment*, 2007, 15(2): 151—158.