

碳酸钙填充改性PBAT的性能研究

(新疆天业集团技术中心,新疆石河子市,832000) 杨晓倩 张俊贵 王小昌

摘要 PBAT属于热塑性生物降解塑料,既有较好的延展性和断裂伸长率,也有较好的耐热性和冲击性能,还具有优良生物降解性,是生物降解塑料研究中非常受欢迎的降解材料之一。本文采用偶联剂对碳酸钙进行表面改性,进行碳酸钙填充改性PBAT,研究加工温度对改性碳酸钙填充PBAT的性能影响。结果表明:在此试验条件下,选择纳米碳酸钙为PBAT的无机填充物;采用硅烷/钛酸酯复合偶联剂为纳米碳酸钙的表面改性剂;筛选出优异的挤出温度为140℃,注塑温度为180℃,改性后PBAT的拉伸强度可以达到15.5MPa,断裂伸长率达到322.45%。

关键词 PBAT;纳米碳酸钙;重质碳酸钙;铝酸酯偶联剂;硅烷偶联剂;钛酸酯偶联剂

中图分类号:V255+.2 文献标识码:B

文章编号:1008-0899(2024)04-0063-03

我国《“十四五”塑料污染治理行动方案》中提出,大幅减少一次性塑料制品使用,推进可降解替代产品应用,推行塑料制品绿色设计,加强科研机构开展生物降解材料关键技术研发、成果转化与产业化。

PBAT为热塑性良好的生物可降解材料,拥有良好的延展性、加工性能、安全性和可生物降解等诸多优点。但PBAT的结晶度较高,加工时黏度较大,而且PBAT的售价较高,限制了PBAT的推广使用^[1]。目前,人们在改善PBAT的加工使用性能和降低成本方面做了大量的试验。如肖云鹤、宁平等人的超细碳酸钙填充可降解聚酯材料的研究,结果表明:加入离聚体相容剂可明显改善PBAT与超细碳酸钙的相容性,提高了混合物的拉伸强度和断裂伸

长率^[2]。杨冰,许颖,季君晖等人的双层包覆改性碳酸钙在高填充聚酯中的应用研究,文中采用双层包覆技术制备出了力学性能较好的高填充全生物降解复合材料^[3]。在PBAT中加入适量无污染的无机填充物、有机改性物等,不仅提升PBAT的拉伸性能,且不影响其使用。

碳酸钙是一种常用的填充剂,在塑料加工过程中经常会添加少量的碳酸钙,不仅可以起到润滑作用,还可以用来增强塑料基体之间的相容性。碳酸钙填充后的PBAT成本较低,有望在一次性塑料制品和食品包装材料等方面得到广泛的应用^[4]。本文先用偶联剂对碳酸钙进行表面改性,然后用改性后的碳酸钙填充PBAT,最后通过拉伸性能检测研究加工温度对填充后PBAT的性能影响。

1 试验

1.1 试验原料及设备

原料:聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT),新疆蓝山屯河聚酯有限公司;纳米碳酸钙,上海豪纳科技有限公司;重质碳酸钙,巴州佳鑫之泰钙业有限责任公司;铝酸酯,南京品宁偶联剂有限公司;硅烷偶联剂,东莞市山一塑化有限公司;钛酸酯偶联剂,东莞市山一塑化有限公司;丙三醇,天津市鑫铂特化工有限公司;高速搅拌机,江苏联冠科技发展有限公司;微型双螺杆挤出机,武汉瑞鸣实验仪器有限公司;微型注塑机,武汉瑞鸣实验仪器有限公司;电子万能材料试验机,美国英斯特朗。

1.2 试验配方

作者简介:杨晓倩(1989~),女,汉族,新疆石河子市人,本科,助理工程师,研究方向:生物可降解材料。

张俊贵(1992~),男,汉族,新疆石河子市人,本科,助理工程师,研究方向:生物可降解材料。

王小昌(1980~)男,汉族,新疆石河子市人,本科,高级工程师,研究方向:生物可降解材料。

项目名称:2022年新疆生产建设兵团“揭榜挂帅”重大科技计划项目。编号:2022AA002

通过对PBAT改性文献资料的学习及前期多次实验数据分析,较为优异的碳酸钙填充PBAT配方为:PBAT55份,碳酸钙45份,偶联剂2份,芥酸酰胺0.2份,抗氧化剂0.2份,硬脂酸钙2份,硬脂酸1份,甘油2份。

1.3 试验过程

1.3.1 铝酸酯偶联剂改性碳酸钙填充PBAT的制备

按配方称取无机填充物和铝酸酯偶联剂,加入到高速混合机中,设定加热温度,边加热边低速搅拌20~60min后称取其它助剂,搅拌得到改性无机填充物。然后将改性无机填充物与抗氧化剂、PBAT按比例搅拌混合,得到PBAT填充改性料。采用微型双螺杆挤出机挤条、风冷、切粒。将切粒后试验料常温、干燥、避光放置2h后,注塑成1BA样条待检测。

1.3.2 硅烷/钛酸酯复合偶联剂改性碳酸钙填充PBAT的制备

称取无机填充物,边搅拌边滴加硅烷偶联剂,钛酸酯偶联剂至配方量,常温低速搅拌50min;再称取其它助剂,常温低速搅拌30min,得到改性无机填充物。将改性无机填充物与PBAT按比例低速搅拌混合30min,密封保存18~24h后,采用微型双螺杆挤出机挤条,风冷后切粒,注塑1BA样条。

1.3.3 硅烷/钛酸酯复合偶联剂改性碳酸钙填充PBAT的挤出温度、注塑温度

本次试验是以硅烷/钛酸酯复合偶联剂改性碳酸钙填充PBAT改性料的配方及工艺筛选出最佳挤出温度和注塑温度。在微型双螺杆挤出机上改变主机温度为130℃、140℃、150℃、160℃、170℃进行5次挤出实验得到5个挤出实验料,再将每个挤出实验料在注塑温度为160℃、170℃、180℃、190℃、200℃的条件下分别进行5组注塑试验,制备样条为1BA型样条。

1.4 拉伸性能测试

按国家标准GB/T1040的要求,采用电子万能材料试验机对所得填充后PBAT的1BA样条进行拉伸性能测试并记录数据。

2 试验分析

2.1 试验现象分析讨论

由于重质碳酸钙本身粒径较大,在改性过程中不易粘连。所以使用偶联剂改性后的重质碳酸钙

与PBAT混合后基本无粘结。而改性后的纳米碳酸钙与PBAT混合后,形成部分小球状颗粒,纳米碳酸钙大部分包裹到PBAT颗粒上,颗粒间游离的碳酸钙较少。这是因为超细碳酸钙具有比较大的长径比,当中有相当部分为纳米尺寸,当其含量过多时,易发生团聚^[5]。

2.2 试验数据分析讨论

2.2.1 铝酸酯偶联剂改性重质碳酸钙/纳米碳酸钙填充PBAT的拉伸性能

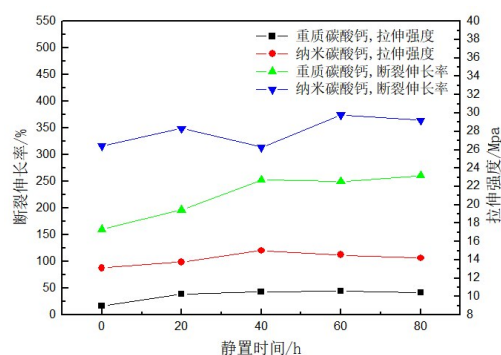


图1 重质/纳米碳酸钙填充PBAT的拉伸性能

由图1中数据可以看出,在同一加工温度和检测条件下,纳米碳酸钙填充改性PBAT的拉伸性能要优于重质碳酸钙填充改性PBAT的拉伸性能。从数据分析来看,纳米碳酸钙填充PBAT拉伸强度可以达到15.00MPa,断裂伸长率达到314.07%。

纳米碳酸钙在经过铝酸酯偶联剂进行改性之后,铝酸酯偶联剂与纳米碳酸钙表面的氢氧键进行一定的化学反应,包覆在纳米碳酸钙的表面,并与PBAT基体互相缠绕,加厚了界面柔性层,因此复合材料在拉伸过程中的断裂伸长率明显上升。又因为纳米碳酸钙粒径极小、活性较高,在PBAT基体中能够得到均匀的分散,具有较高的补强效果。

2.2.2 不同偶联剂改性纳米碳酸钙填充PBAT的拉伸性能

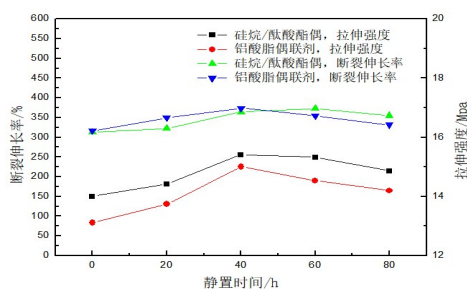


图2 不同偶联剂改性纳米碳酸钙填充PBAT的拉伸性能

由图2数据分析可知,硅烷和钛酸酯偶联剂复合使用改性纳米碳酸钙,加入甘油进行热醇解,填充改性PBAT,注塑样条的拉伸性能较好,拉伸强度可以达到15.41MPa,断裂伸长率达到364.17%。放置40h左右,拉伸性能最为优异。

从高分子化学反应角度分析,一方面因为硅烷偶联剂中的Si-O键与碳酸钙表面的OH形成氢键,另一方面因为硅烷偶联剂末端的环氧键与钛酸酯偶联剂的单烷氧基发生开环反应,形成牢固的化学结构。这样就在碳酸钙表面形成较厚的双层包覆结构,而这种较厚的双层柔性界面更大程度的提高了碳酸钙与PBAT聚酯间的相互作用,进一步增强了改性材料的力学性能。

2.2.3 挤出温度对复合偶联剂改性纳米碳酸钙填充PBAT的拉伸性能的影响

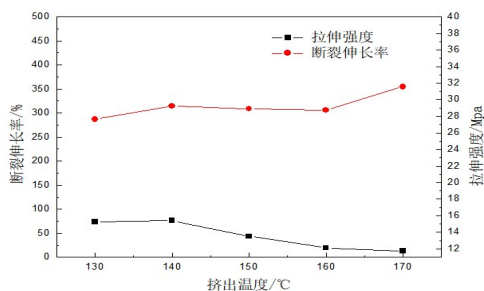


图3 挤出温度对纳米碳酸钙填充PBAT的拉伸性能影响

由图3数据分析可知,随着挤出温度的升高,填充PBAT改性料的拉伸强度缓慢下降,断裂伸长率显著提高。这是由于挤出温度的升高,偶联剂两端的官能团分别与碳酸钙和PBAT聚合物在高温下通过螺杆剪切作用进行反应。在此配方和工艺条件下,通过实验数据分析挤出温度在140°C时,填充后的PBAT拉伸性能最为优异。

2.2.4 注塑温度对复合偶联剂改性纳米碳酸钙填充PBAT的拉伸性能的影响

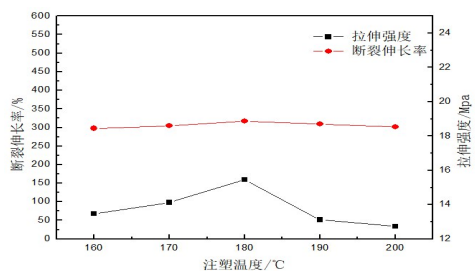


图4 注塑温度对纳米碳酸钙填充PBAT的拉伸性能影响

由图4数据分析可知,随着注塑温度的升高,填充PBAT改性料的断裂伸长率基本保持不表,但是拉伸强度先升高后降低。由于PBAT熔点较低,过高的注塑温度不仅使PBAT本体分子链断裂,而且还会使其与偶联剂官能团的分子链也断裂,导致其发生降解现象,使得拉伸强度成下降趋势。在此配方和工艺条件下,注塑温度在180°C时,填充后的PBAT拉伸性能最好。

3 结论

根据实验分析,由铝酸酯偶联剂改性的重质碳酸钙和纳米碳酸钙填充PBAT,改性纳米碳酸钙填充后的PBAT拉伸性能更好。使用酞酸酯和硅烷复合偶联剂比单一铝酸酯偶联剂改性纳米碳酸钙填充PBAT的拉伸性能提高了23.5%。在不同加工条件进行填充后PBAT拉伸性能对比,最佳挤出温度为140°C,注塑温度为180°C。

参考文献

- [1]冯潮,潘加豪,李娜,等.碳酸钙含量对PBAT物理性能的影响[J].广东化工,2022.2(49):33-35
- [2]肖云鹤,宁平,薛继荣.超细碳酸钙填充可降解聚酯材料的研究[J].塑料,2009,5.27,38(3):69-71
- [3]杨冰,许颖,季君晖等.双层包覆改性碳酸钙在高填充聚酯中的应用[J].2014.43(1):1-4
- [4]翁云宣,宋鑫宇,张婷,陈小杰,董广杰,杜华.一种用于高填充PBAT生物降解膜的CaCO₃表面处理方法及薄膜的制备.中国专利.[P].2020-07-17
- [5]杨冰,季君晖,许颖,等.碳酸钙高填充聚对苯二甲酸己二酸丁二醇酯可降解复合材料的制备及性能表征[J].2014:3-4.

更正:《石河子科技》2022年第02期第3页,《浅谈环境工程中的大气污染防治治理措施》一文中,论文题目《浅谈环境工程中的大气污染防治治理措施》,现更名为《浅谈环境工程中的大气污染防治治理措施》。特此更正。