



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106008931 B

(45)授权公告日 2017.09.19

(21)申请号 201610411219.X

C08K 9/06(2006.01)

(22)申请日 2016.06.08

C08K 7/08(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106008931 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(73)专利权人 青岛科技大学

地址 266042 山东省青岛市市北区郑州路
53号

(72)发明人 高传慧 李泽天 王静 王传兴

刘月涛 武玉民

(74)专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司

37221

代理人 郑平

(51)Int.Cl.

C08G 63/16(2006.01)

(56)对比文件

CN 103937184 A, 2014.07.23, 全文.

高传慧等.“碱式硫酸镁晶须的一步法水热合成及生长机理”.《硅酸盐学报》.2011,第39卷(第5期),第773-778页.

G. Totaro et al.“Poly(butylene succinate) bionanocomposites: a novel bio-organomodified layered double hydroxide for superior mechanical properties”.《RSC Adv.》.2016,第6卷第4780-4791页.

审查员 尹梦岩

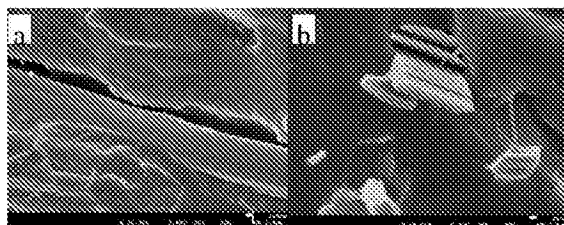
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料及制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料及制备方法,其制备方法为:首先将碱式硫酸镁晶须的表面采用KH560改性处理,形成环氧化的碱式硫酸镁晶须,然后将环氧化的碱式硫酸镁晶须与丁二酸、丁二醇,在钛硅分子筛的催化下,经原位缩聚制备PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料。本发明方法中使用的碱式硫酸镁晶须经环氧氧化改性后,表面亲油性大幅度提高,并且所带环氧基团与丁二酸、丁二醇的羧基和羟基具有很好的反应活性,有利于原位聚合制备PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料,所得的复合材料的热性能与力学性能提高明显,解决了目前PBS脆性较大、热性能较差及碱式硫酸镁晶须与树脂基体相容性欠佳的问题。



1. 一种PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料,其特征在于,以环氧化的碱式硫酸镁晶须、丁二酸和丁二醇为原料,在催化剂存在条件下原位缩聚而成。
2. 如权利要求1所述的复合材料,其特征在于,所述复合材料的拉伸强度为36.5~46.3Mpa;弯曲强度为29.4~44.1Mpa;
其中,拉伸试验按国标GB/T1024.2—2006测试,测试速度50mm/min,室温下进行;
弯曲试验按国标GB/T934—2008测试,测试速度2mm/min,室温下进行。
3. 如权利要求1所述的复合材料,其特征在于,所述环氧化的碱式硫酸镁晶须、丁二酸和丁二醇的质量比为5~15:118:108~126。
4. 如权利要求1所述的复合材料,其特征在于,所述环氧化的碱式硫酸镁晶须由碱式硫酸镁晶须经硅烷偶联剂KH560改性而得。
5. 一种PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料的制备方法,其特征在于,包括:
对碱式硫酸镁晶须的表面进行环氧改性,得环氧化的碱式硫酸镁晶须;
以环氧化的碱式硫酸镁晶须、丁二酸和丁二醇为原料,在催化剂存在条件下进行原位缩聚,即得。
6. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,所述环氧改性的改性剂为硅烷偶联剂KH560。
7. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,所述环氧化的碱式硫酸镁晶须、丁二酸和丁二醇的质量比为5~15:118:108~126。
8. 如权利要求6所述的方法,其特征在于,所述硅烷偶联剂KH560的用量为碱式硫酸镁晶须质量的3~7%。
9. 权利要求5-8任一项所述的方法制备的PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料。
10. 权利要求1-4、9任一项所述的PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料在制备可降解塑料、橡胶或其添加剂中的应用。

一种PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及可生物降解材料领域,特别涉及一种PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料及制备方法。

背景技术

[0002] 随着塑料工业的迅速发展,合成的高分子材料已在众多领域代替了传统的金属、玻璃、木材等材料,尤其在包装行业,应用及其广泛。然而,由于餐盒、包装袋和一次性垃圾袋的大量使用而造成了严重的“白色污染”问题,可生物降解材料的开发和应用越来越引起人们的关注。

[0003] PBS是一种综合性能比较优良的脂肪族聚酯,具有耐热、耐化学腐蚀,易机械加工,优良的生物相容性及可完全生物降解性能。其在堆肥、海水、有微生物聚集的潮湿泥土等无氧或有氧的环境中能完全降解为水、二氧化碳或沼气等无毒产物。然而,PBS还存在脆性较大,强度较低,成本较高,和无机填料相容性差等缺陷,这些缺陷限制了PBS的大规模应用。因此,PBS的改性成为目前可降解聚酯的研究热点。

[0004] 碱式硫酸镁晶须($MgSO_4 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$)是一种高强度、高弹性模量的单晶纤维材料,可用作塑料、橡胶等的添加剂,提高基体材料的抗弯曲强度和冲击力,同时它的膨胀系数接近塑料并与之相容性好,表现出了优良的物理力学性能。碱式硫酸镁晶须的无毒、发烟量小、阻燃性好且价格低廉等特点使其可用于制备复合材料,在大大提高复合材料的各项性能的同时还能降低基体材料的生产成本。

[0005] 目前对PBS的改性多采用单纯共混或添加第三组份共聚的方法。专利[CN 104861594 A]制备的PBS/ $CaCO_3$ 复合材料采用了简单的掺杂复合,即将PBS、 $CaCO_3$ 填料、偶联剂、抗氧化剂及其它助剂一起以熔融共混方式混合密炼,挤出造粒;专利[CN 105017765 A]制备的碱式硫酸镁晶须/PA610T复合材料同样是原料和各种助剂混合均匀后加入双螺杆挤出机挤出造粒、干燥、注塑成型。但此类改性须将各种原料高度混合均匀,对设备要求较高,无机材料即使经过改性也较难与聚合物基体达到很高的相容性,此外,添加相容剂、润滑剂、抗氧化剂导致成本偏高。本发明是在PBS合成过程加入修饰有环氧基团的碱式硫酸镁晶须,采用原位聚合的方法制备PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料,其力学性能和热稳定性显著提高。

发明内容

[0006] 为了克服上述问题,本发明在PBS中填充一种环氧化碱式硫酸镁晶须,在能降低PBS的生产成本的同时,提高其强度,进一步扩展其应用。同时PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料完全生物降解后因其特有的镁盐晶须能为植物的生长提供必需的镁元素及中和改性酸性土壤。

[0007] 为了制备高强度的可降解塑料,本发明提出将PBS、碱式硫酸镁晶须进行复配,并利用PBS的原位聚合反应对二者进行融合,以避免采用对设备要求较高的机械成型法,同时

减少化学助剂的添加。但实验结果表明：加入未改性碱式硫酸镁晶须得到的PBS/碱式硫酸镁晶须的力学性能不能达到预期效果，无法满足高强度的力学要求。为此，本发明对碱式硫酸镁晶须现有的表面改性方法和改性后碱式硫酸镁晶须与PBS的原位聚合机理进行了系统研究，偶然发现：修饰有环氧基团的碱式硫酸镁晶须在酯化反应中与丁二酸、丁二醇相容性良好，并且可与丁二酸的羧基和丁二醇的羟基反应，从而参与到PBS的聚合反应中。经原位聚合制得的PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料，晶须在聚合物基体中较传统的掺擦混合分散均匀，并且与聚合物基体的结合力较强，可获得预期的力学性能和热稳定性，得到的PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料的拉伸强度达46.3Mpa；弯曲强度达44.1Mpa。

[0008] 为实现上述目的，本发明采用如下技术方案：

[0009] 一种PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料，以环氧化的碱式硫酸镁晶须、丁二酸和丁二醇为原料，在催化剂存在条件下原位缩聚而成。

[0010] 优选的，所述复合材料的拉伸强度为36.5~46.3Mpa；弯曲强度为29.4~44.1Mpa。

[0011] 优选的，所述环氧化的碱式硫酸镁晶须、丁二酸和丁二醇的质量比为5~15:118:108~126。

[0012] 优选的，所述环氧化的碱式硫酸镁晶须由碱式硫酸镁晶须经硅烷偶联剂KH560改性而得。

[0013] 本发明还提供了一种PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料的制备方法，包括：

[0014] 对碱式硫酸镁晶须的表面进行环氧改性，得环氧化的碱式硫酸镁晶须；

[0015] 以环氧化的碱式硫酸镁晶须、丁二酸和丁二醇为原料，在催化剂存在条件下进行原位缩聚，即得。

[0016] 优选的，所述环氧改性的改性剂为硅烷偶联剂KH560。

[0017] 优选的，所述环氧化的碱式硫酸镁晶须、丁二酸和丁二醇的质量比为5~15:118:108~126。

[0018] 优选的，所述硅烷偶联剂KH560的用量为碱式硫酸镁晶须质量的3~7%。

[0019] 本发明还提供了一种较优的PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料的制备方法，具体制备方法如下：

[0020] 碱式硫酸镁晶须经过硅烷偶联剂表面处理(见图1)，晶须与蒸馏水的质量体积比为1g:25ml，包括以下步骤：取一定量的蒸馏水于锥形瓶中，用乙酸调节其pH为4~5，加入晶须质量的3~7%的硅烷偶联剂(KH560)，于室温用集热式磁力搅拌器磁力搅拌水解100~120min后，加入一定量的晶须和蒸馏水，然后在20~50℃磁力搅拌改性80~100min后，抽滤，80℃烘干装入密封袋备用。

[0021] 将摩尔比为1:1.2~1.4的丁二酸和丁二醇，占丁二醇摩尔质量0.1%的钛硅分子筛催化剂，经过硅烷偶联剂(KH560)改性过的碱式硫酸镁晶须一同加入四口烧瓶中，在150~180℃酯化3h，结束后再升温至220℃缩聚5h。

[0022] 缩聚反应结束后，立即将烧瓶中的产品倒入提前用铝箔制得的矩形盘中，冷却至室温，制得PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料。

[0023] 本发明还提供了任一上述的方法制备的PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料。

[0024] 任一上述的PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料制备的可降解塑料、橡胶或其添加剂皆具有较优的效果，符合相关行业的国际标准。

[0025] 本发明的有益效果:

[0026] 1. 本发明在PBS合成过程加入一种环氧化碱式硫酸镁晶须,晶须环氧基团可与PBS合成的原料丁二酸和丁二醇反应,从而原位缩聚得到PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料。在降低PBS的生产成本的同时,提高其强度,进一步扩展其应用。同时PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料完全生物降解后因其特有的镁盐晶须能为植物的生长提供必需的镁元素及中和改性酸性土壤。

[0027] 2. 本发明制备方法简单、操作方便、实用性强。

附图说明

[0028] 图1是本发明碱式硫酸镁晶须改性的工艺路线图。

[0029] 图2是本发明添加晶须后的TGA曲线图。

[0030] 图3是本发明PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料中界面附着情况图,其中,a、b分别为未改性(a)和改性(b)的PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料中界面附着情况。

具体实施方式

[0031] 下面结合具体实例对本发明作进一步说明。

[0032] 在以下实施例中,采用如下测试方法:

[0033] 拉伸试验按国标GB/T1024.2—2006测试,测试速度50mm/min,室温下进行。

[0034] 弯曲试验按国标GB/T934—2008测试,测试速度2mm/min,室温下进行。

[0035] 碱式硫酸镁晶须经过硅烷偶联剂表面处理(见图1),晶须与蒸馏水的质量体积比为1g:25ml,包括以下步骤:取一定量的蒸馏水于锥形瓶中,用乙酸调节其pH为4~5,加入晶须质量的3~7%的硅烷偶联剂(KH560),于室温用集热式磁力搅拌器磁力搅拌水解100~120min后,加入一定量的晶须和蒸馏水,然后在20~50℃磁力搅拌改性80~100min后,抽滤,80℃烘干装入密封袋备用。

[0036] 将摩尔比为1:1.2~1.4的丁二酸和丁二醇,占丁二醇摩尔质量0.1%的钛硅分子筛催化剂,经过硅烷偶联剂(KH560)改性过的碱式硫酸镁晶须一同加入四口烧瓶中,在150~180℃酯化3h,结束后再升温至220℃缩聚5h。

[0037] 缩聚反应结束后,立即将烧瓶中的产品倒入提前用铝箔制得的矩形盘中,冷却至室温,制得PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料。

[0038] 实施例1

[0039] 按照晶须与蒸馏水的质量体积比为1g:25ml,取一定量的蒸馏水于锥形瓶中,用乙酸调节其pH为4~5,加入晶须质量的5%的硅烷偶联剂(KH560),于室温用集热式磁力搅拌器磁力搅拌水解120min后,加入一定量的晶须,然后在25℃磁力搅拌改性90min后,抽滤,80℃烘干装入密封袋备用。

[0040] 将1mol的丁二酸和1.2mol的丁二醇,占丁二醇摩尔质量0.1%的钛硅分子筛催化剂,改性过的碱式硫酸镁晶须5g一同加入四口烧瓶中,在150~180℃酯化3h,结束后再升温至220℃缩聚5h,制得PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料。

[0041] 实施例2

[0042] 碱式硫酸镁晶须的改性过程同实施例1。

[0043] 将1mol的丁二酸和1.2mol的丁二醇,占丁二醇摩尔质量0.1%的钛硅分子筛催化剂,改性过的碱式硫酸镁晶须10g一同加入四口烧瓶中,在150~180℃酯化3h,结束后再升温至220℃缩聚5h,制得PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料。

[0044] 实施例3

[0045] 碱式硫酸镁晶须的改性过程同实施例1。

[0046] 将1mol的丁二酸和1.2mol的丁二醇,占丁二醇摩尔质量0.1%的钛硅分子筛催化剂,改性过的碱式硫酸镁晶须15g一同加入四口烧瓶中,在150~180℃酯化3h,结束后再升温至220℃缩聚5h,制得PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料。

[0047] 实施例4

[0048] 碱式硫酸镁晶须的改性过程同实施例1。

[0049] 将1mol的丁二酸和1.4mol的丁二醇,占丁二醇摩尔质量0.1%的钛硅分子筛催化剂,改性过的碱式硫酸镁晶须15g一同加入四口烧瓶中,在150~180℃酯化3h,结束后再升温至220℃缩聚5h,制得PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料。

[0050] 实施例5

[0051] 碱式硫酸镁晶须的改性过程同实施例1。

[0052] 将1mol的丁二酸和1.3mol的丁二醇,占丁二醇摩尔质量0.1%的钛硅分子筛催化剂,改性过的碱式硫酸镁晶须10g一同加入四口烧瓶中,在150~180℃酯化3h,结束后再升温至220℃缩聚5h,制得PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料。

[0053] 对比例1

[0054] 不添加碱式硫酸镁晶须。

[0055] 将1mol的丁二酸和1.2mol的丁二醇,占丁二醇摩尔质量0.1%的钛硅分子筛催化剂一同加入四口烧瓶中,在150~180℃酯化3h,结束后再升温至220℃缩聚5h,制得PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料。

[0056] 对比例2

[0057] 碱式硫酸镁晶须不进行改性。

[0058] 将1mol的丁二酸和1.2mol的丁二醇,占丁二醇摩尔质量0.1%的钛硅分子筛催化剂,未改性的碱式硫酸镁晶须5g一同加入四口烧瓶中,在150~180℃酯化3h,结束后再升温至220℃缩聚5h,制得PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料。

[0059] 对比例3

[0060] 将按本实验方法制得的酯化、缩聚产物和经KH560改性的碱式硫酸镁晶须5g通过双螺杆挤出机熔融共混,挤出造粒,干燥,注塑成型,制得PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料。

[0061] 详细数据见表一

[0062]

实例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2	对比例 3
力学 拉伸强度 (Mpa)	36.5	42.7	46.3	44.4	40.3	28.7	32.3	30.5
弯曲强度 (Mpa)	29.4	32.7	44.1	40.6	31.5	20.8	26.4	24.5

[0063] 通过实施例和对比例对比可知,加入经硅烷偶联剂改性的碱式硫酸镁晶须合成的PBS复合材料的拉伸强度和弯曲强度明显优于纯的PBS及加入未改性晶须的PBS。同时也优于用熔融共混挤出法制得的PBS复合材料。

[0064] 图3a、图3b分别为未改性(a)和改性(b)的PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料中界面附着情况。由图可见,硅烷偶联剂能明显改善碱式硫酸镁晶须与PBS基体材料的界面相容性。

[0065] 图2为添加晶须后的TGA曲线,由于可见,随着晶须填充量的增加,其热分解温度明显提高。

[0066] 本发明所制备的复合材料的拉伸强度明显优于纯的PBS,且这种PBS/碱式硫酸镁晶须复合材料还未见报道。

[0067] 上述虽然结合附图对本发明的具体实施方式进行了描述,但并非对本发明保护范围的限制,所属领域技术人员应该明白,在本发明的技术方案的基础上,本领域技术人员不需要付出创造性劳动即可做出的各种修改或变形仍在本发明的保护范围以内。

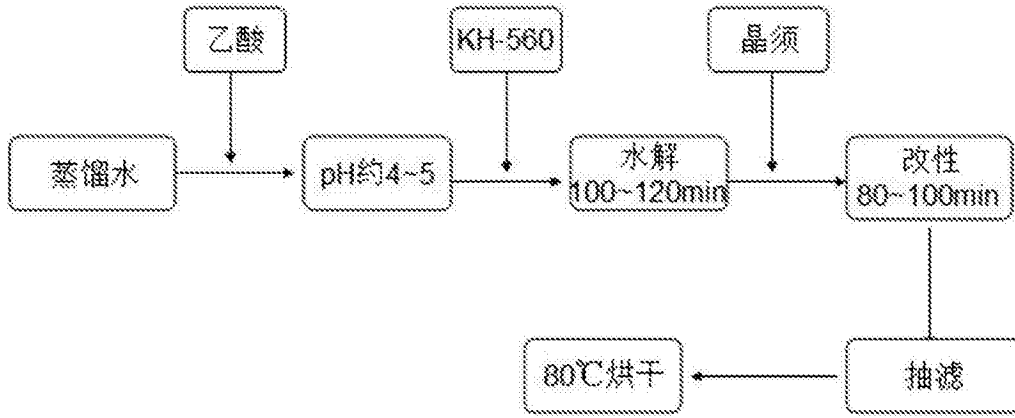


图1

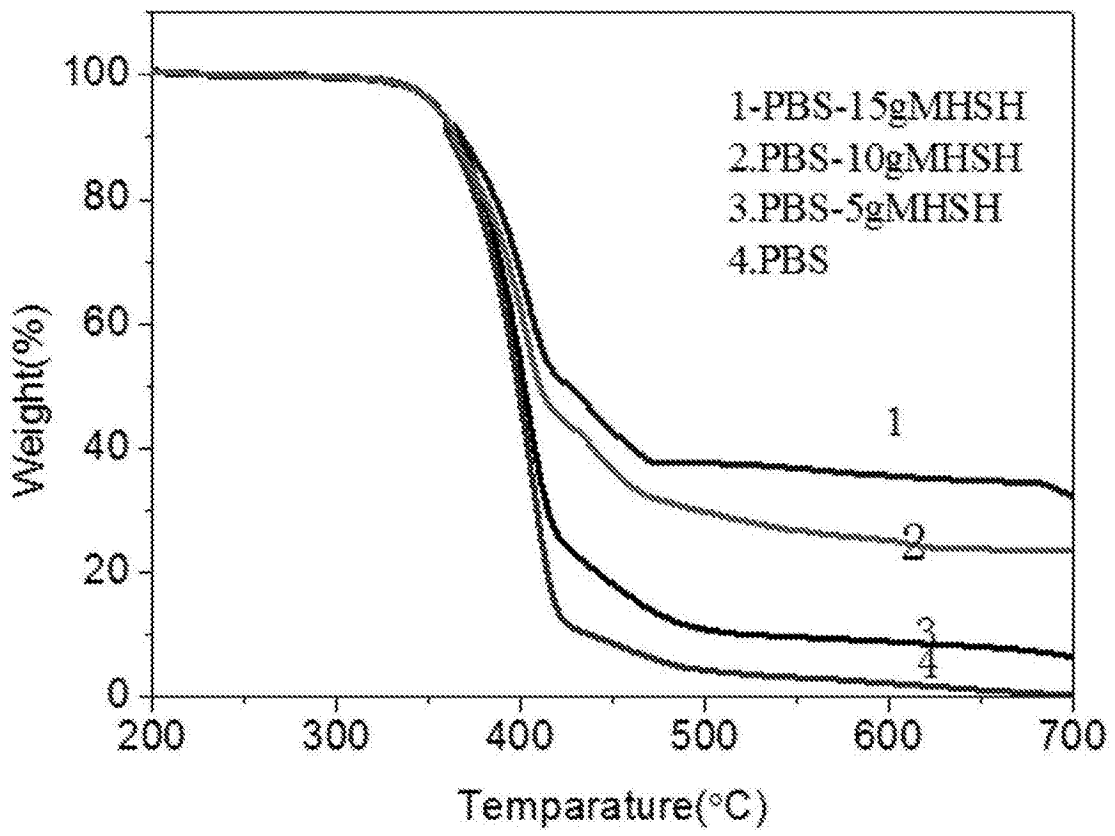


图2

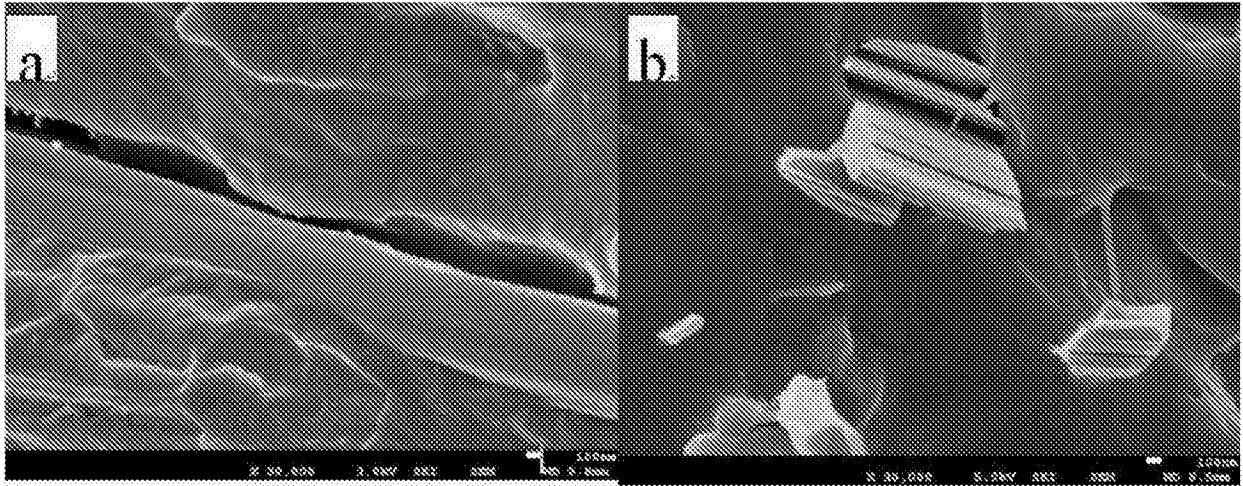


图3