

微米六方 BN-KH550/聚丁二酸丁二醇酯 耐热性复合膜的制备及性能

张敏*, 张弛, 许小玲, 苗妮娜, 王蕾

(陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021)

摘要: 为进一步改善聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的力学性能和耐热性能, 采用硅烷偶联剂 KH550 改性微米六方氮化硼(h-BN), 对 PBS 进行共混改性, 通过熔融共混与开炼压延工艺制备了具有较高耐热性的 h-BN-KH550/PBS 复合膜。对 h-BN-KH550 粒子结构和复合膜的力学性能、聚集态结构、断面形貌、结晶性能及热稳定性进行了测试和表征。结果表明:与 PBS 相比, h-BN-KH550/PBS 复合膜的力学性能得到改善, 当 KH550 与 h-BN 质量比为 2:50、h-BN-KH550 与 PBS 质量比为 3:50 时, 综合力学性能最优;h-BN-KH550 粒子可在 PBS 中均匀分散;在 PBS 结晶过程中, h-BN-KH550 作为成核剂, 使 PBS 的结晶速率加快, 结晶度增大, h-BN-KH550/PBS 复合膜的热稳定性显著提高, 当 h-BN-KH550 与 PBS 质量比为 3:50 时, 复合膜热分解过程中质量损失为 5%、10%、50% 时的温度 (T_5 、 T_{10} 、 T_{50}) 和热分解峰值温度 (T_p) 分别提高了 30.0、22.6、9.5 和 10.0 °C。

关键词: 聚丁二酸丁二醇酯; 六方氮化硼; 复合膜; KH550; 热性能

中图分类号: TB332; TQ16.6+2

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2015)05-1252-08

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是一种可完全生物降解的脂肪族聚酯, 因其具有良好的热稳定性及与传统塑料聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)基础物性和力学性能相近的特点, 受到国内外学者的广泛关注^[1]。然而 PBS 在加工使用中, 存在可生物降解高分子材料普遍具有的如低温脆性大、力学性能低、熔体强度低及热稳定性差等缺陷, 因此制约了其广泛应用^[4]。通过选择填料进行无机/有机材料复合, 可有效提高脂肪族聚酯(如聚己内酯(PCL)、聚乳酸(PLA))的力学性能和热性能, 这已成为该领域的研究热点^[5-7], 而对于无机粒子/PBS 复合材料功能化改性的报道却不多见。

微米六方氮化硼(h-BN)粒子的熔点高达 3 000 °C, 是一种优良的热导体与电绝缘材料, 它不仅具有较高的耐湿性和化学稳定性, 还具有较高的热稳定性与制品便于机械加工等特点。KH550 硅烷偶联剂水解后可与无机粒子的表面羟基发生水解反应, 而其端氨基可与脂肪族聚酯产生氢键作用。本文通过将 PBS 与经过 KH550 处理得到的

h-BN-KH550 粒子进行熔融共混, 制备出具有较高耐热性能的 h-BN-KH550/PBS 复合膜, 并研究了该复合膜的相关性能。

1 试验材料及方法

1.1 原材料

采用的原材料为:PBS 母粒, 数均分子量(M_n)约 1.115×10^5 g/mol(研究室自制);h-BN, 化学级, 中位径 1~10 μm (保定市中普瑞拓科技有限公司);KH550, 分析纯(河南恒协化工制品销售有限公司);95% (体积分数)乙醇, 分析纯(西安化学试剂厂);NaOH, 分析纯(天津市科密欧化学试剂有限公司)。

1.2 h-BN 粒子的表面处理

将 h-BN 粒子浸入 5 mol/L 的 NaOH 溶液中, 110 °C 下反应 10 h, 抽滤并用去离子水反复冲洗, 70 °C 下干燥 10 h, 备用^[8]。向三口烧瓶中加入 100 mL 体积分数为 95% 的乙醇、10 mL 去离子水和 1 g KH550, 在 25 °C 下反应 10 min, 随后加入 25 g

收稿日期: 2014-09-11; 录用日期: 2014-12-03; 网络出版时间: 2014-12-22 07:50

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20141222.0750.001.html

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(20126125110001); 高分子材料工程国家重点实验室(四川大学)开放课题基金(KF201101)

通讯作者: 张敏, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为可生物降解材料的合成和降解机理。 E-mail: yanjiushi206@163.com

引用格式: 张敏, 张弛, 许小玲, 等. 微米六方 BN-KH550/聚丁二酸丁二醇酯耐热性复合膜的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(5): 1252-1259. Zhang M, Zhang C, Xu X L, et al. Preparation and properties of micron hexagonal BN-KH550/poly (butylene succinate) thermal endurance composite films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(5): 1252-1259.

h-BN 粒子(KH550^[9]和 h-BN^[10]的结构示意图如图 1 所示),在 70 ℃水浴中搅拌 10 h,用 95%乙醇反复清洗,抽滤,将所得样品放入 40 ℃真空干燥箱中干燥 48 h,得到 h-BN-KH550 粒子。其他 KH550 与 h-BN 不同质量比($m_{\text{KH550}}:m_{\text{h-BN}}=0.5:50、1.0:50、1.5:50、2.0:50、2.5:50$)的 h-BN-KH550 制备方法同上。

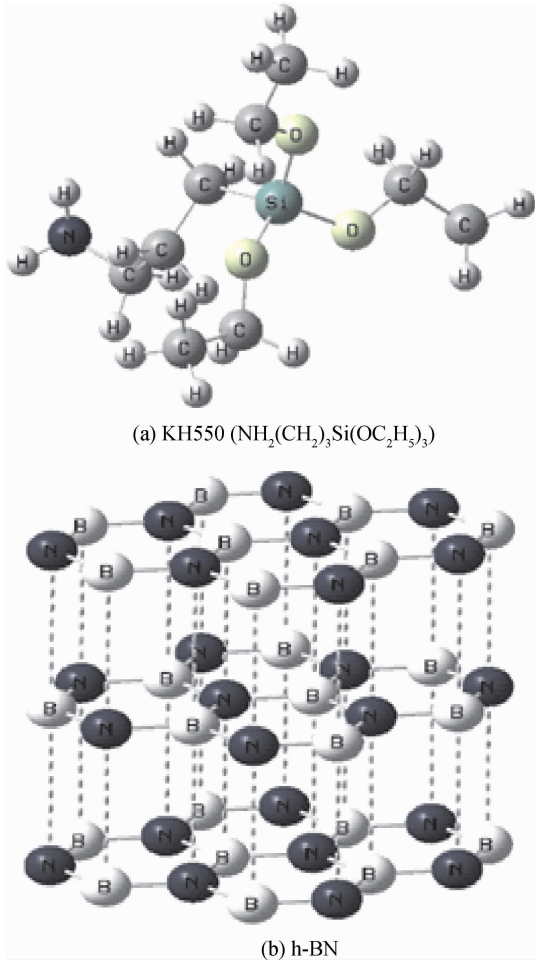


图 1 KH550^[9]和 h-BN^[10]的结构示意图

Fig. 1 Structure schematics of KH550^[9] and h-BN^[10]

1.3 h-BN-KH550/PBS 复合膜的制备

将 h-BN-KH550 粒子研磨后与 PBS 按照不同质量比($m_{\text{h-BN-KH550}}:m_{\text{PBS}}=1:50、2:50、3:50、4:50、5:50$),在 ML-E 型密炼机(广州 Potop)中 130 ℃下共混 8 min,随后将得到的共混料,在 SK-160 型开放式混炼机(上海齐才液压机械有限公司)中 135 ℃下开炼压延 10 min,得到 h-BN-KH550/PBS 复合膜^[11]。不同 h-BN-KH550 与 PBS 质量比的样品编号如表 1 所示。

表 1 不同 h-BN-KH550 与 PBS 质量比的样品编号

Table 1 Number of sample with different mass ratios of h-BN-KH550 to PBS

No.	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{h-BN-KH550}}:m_{\text{PBS}}$	0	1:50	2:50	3:50	4:50	5:50

1.4 结构表征与性能测试

采用 VERTER 70 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker)进行分析,扫描波数范围为 400~4 000 cm⁻¹;采用 D/Max-3c 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku)进行测试,电压为 45 kV,扫描角度为 5°~35°;所有样品均在液氮脆断喷金后,采用 S-4800 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi Limited)观察断面微观形态;采用 Q20 型差示扫描量热仪(美国 TA),在 N₂ 气氛下从室温开始以 30 ℃/min 升温至 150 ℃,然后以 5 ℃/min 降温至 -50 ℃,再以 10 ℃/min 升温至 150 ℃;采用 Q600 型热重分析仪(美国 TA),在 N₂ 气氛下从室温开始以 10 ℃/min 升温至 550 ℃;采用 XWWW-20 型万能试验机(承德金建检测仪器有限公司)按 GB/T 1040—2006^[12]进行力学性能测试,拉伸速度为 5 mm/min,取 5 个数据的平均值。

混合物结晶度的计算公式为

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{(1 - w)\Delta H_{m, \text{PBS}}^*} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m 为共混物中 PBS 的熔融热焓; $\Delta H_{m, \text{PBS}}^*$ 为 PBS 完全结晶时的熔融热焓(200 J/g); w 为 h-BN-KH550 在复合膜中的质量分数^[13]。

2 结果与讨论

2.1 h-BN-KH550/PBS 复合膜的力学性能

图 2 为 KH550 及 h-BN-KH550 用量对 h-BN-KH550/PBS 复合膜力学性能的影响。由图 2(a)可知,使用偶联剂后,复合膜的拉伸强度和断裂伸长率均高于未处理前,且随偶联剂用量的增大,拉伸强度不断增大,断裂伸长率呈现先增大后减小的趋势,当 KH550 与 h-BN 质量比为 2:50 时,拉伸强度为 36.66 MPa,相比于未添加偶联剂时的 31.19 MPa,提高了 17.54%,断裂伸长率提高了 22.48%,综合力学性能最优。因而在后续试验中,选择 KH550 与 h-BN 质量比为 2:50。

由图 2(b)可见,随 h-BN-KH550 用量的增加,复合膜的拉伸强度和断裂伸长率均高于 PBS,

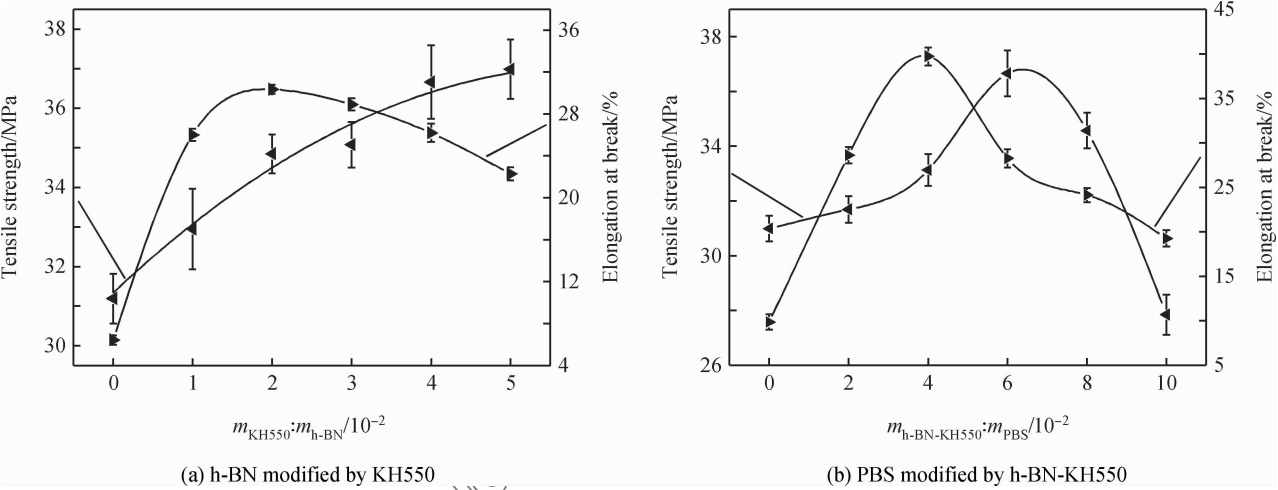


图 2 KH550 及 h-BN-KH550 用量对 h-BN-KH550/PBS 复合膜力学性能的影响
Fig. 2 Effects of dosage of KH550 and h-BN-KH550 on mechanical properties of h-BN-KH550/PBS composite films

且呈现出先增大后减小的趋势,当 h-BN-KH550 与 PBS 质量比为 3 : 50 时,拉伸强度达到最大值 36.66 MPa,相比于 PBS 的 30.99 MPa,提高了 18.30%,断裂伸长率提高了 18.39%,综合力学性能最优。

2.2 偶联剂处理前后 h-BN 粒子的红外表征

图 3 为 KH550 处理前后 h-BN 的 FTIR 谱图。可知,3 391 和 3 216 cm^{-1} 处分别为 $-\text{NH}_2$ 的反对称和对称伸缩振动峰;1 411 cm^{-1} 处为 B—N 的伸缩振动峰;1 161 和 1 080 cm^{-1} 处为 Si—O 的伸缩振动峰;807 cm^{-1} 处为 B—N 的弯曲振动峰。改性 h-BN 粒子上出现了 $-\text{NH}_2$ 和 Si—O 键,说明偶联剂与 h-BN 发生了化学作用,偶联剂成功接枝在 h-BN 粒子表面^[8],得到了 h-BN-KH550 粒子,h-BN 的表面改性机制如图 4 所示。

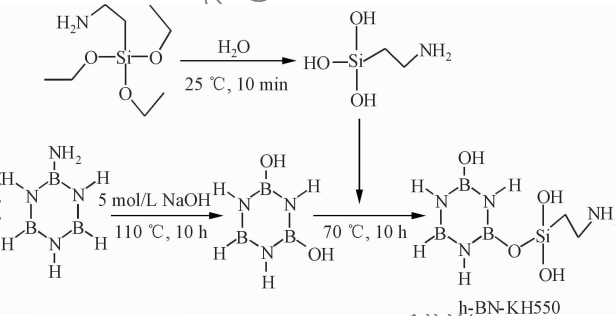


图 4 h-BN 的表面改性机制
Fig. 4 Mechanism for surface modification of h-BN

2.3 PBS 与 h-BN-KH550/PBS 复合膜的红外表征

PBS 与 h-BN-KH550/PBS 复合膜(质量比 $m_{h-BN-KH550}:m_{PBS} = 3 : 50$)的 FTIR 谱图如图 5 所示。可知,1 719 和 1 636 cm^{-1} 处为 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰;1 160 cm^{-1} 处为 C—O 的伸缩振动峰;复合后 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰由 3 442 cm^{-1} 处迁移至 3 415 cm^{-1} 处,这是由于 $-\text{OH}$ 与偶联剂上的 $-\text{NH}_2$ 出现氢键缔合现象^[14],O—H 键电子云密度平均化,使得伸缩振动频率降低,且吸收峰变宽;810 cm^{-1} 处为羧基 C—O 面外弯曲振动峰与 B—N 弯曲振动峰的叠加,因而峰形变宽变强。由于 h-BN-KH550 在 1 300~1 500 cm^{-1} 范围内有强吸收峰,因而 h-BN-KH550/PBS 复合膜在此范围内吸收峰变宽、变强,但与图 3 相比,B—N 伸缩振动峰出现由 1 411 cm^{-1} 处到 1 380 cm^{-1} 处的迁移,这是由于 h-BN-KH550 粒子 N 原子上含有孤对电子,经过偶联剂活化处理后,在密炼-开炼高温混合过

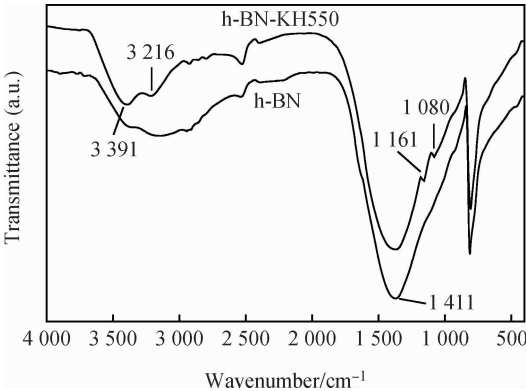


图 3 KH550 处理前后 h-BN 的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of h-BN before and after treated by KH550

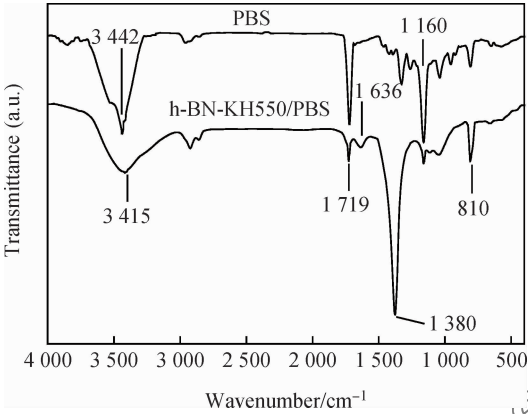


图5 PBS与h-BN-KH550/PBS复合膜的FTIR谱图
Fig. 5 FTIR spectra of PBS and h-BN-KH550/PBS composite films

程中,与PBS熔体均匀分散并发生了化学吸附,产生电子的转移和共用,导致B—N伸缩振动峰的迁移。

2.4 h-BN-KH550/PBS 复合膜的结构形态

h-BN-KH550/PBS复合膜的XRD曲线如图6所示。由Bragg公式计算晶面间距,相关晶面参数列于表2,图7为h-BN-KH550/PBS复合膜断面SEM照片。

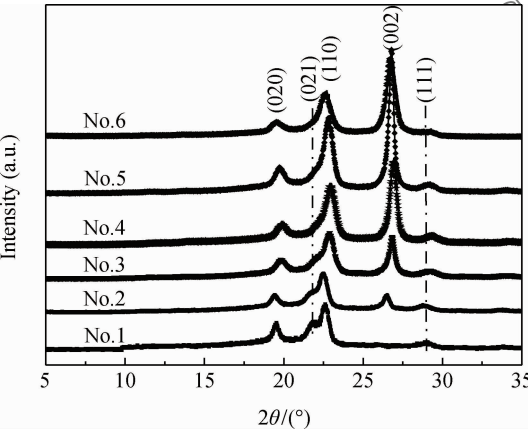


图6 h-BN-KH550/PBS复合膜的XRD曲线

Fig. 6 XRD curves for h-BN-KH550/PBS composite films

由图6可知,PBS在 2θ 为 18.7° 、 21.0° 、 21.8° 、 28.2° 处对应晶面指数分别为(020)、(021)、(110)、(111),h-BN的(002)面衍射峰出现在 2θ 为 26.7° 处。随h-BN-KH550用量的提高,PBS的衍射峰逐渐锐化, α 晶型未发生变化,但(021)晶面生长受到抑制,(110)晶面半峰高先增大后降低,说明PBS沿(110)晶面法线方向生长快; 2θ 向大角度方向移动。晶面间距呈现出先增大后减小的趋势,但与纯PBS相比,晶面间距总体上仍是减小的。表2中当h-BN-KH550与PBS质量比为3:50时,晶面间距 d 降低到最小值,说明h-BN-KH550可能对PBS起异相成核作用,使得PBS晶面堆积紧密。而h-BN(002)晶面 2θ 基本不发生移动,说明其晶型未发生改变,半峰高也呈现出升高后降低的趋势,这可能是由于随h-BN-KH550用量的增加,材料内部出现部分团聚,h-BN-KH550离子尺寸增大,同时也影响了PBS的结晶。

由图7可见,h-BN-KH550/PBS复合膜断面中可明显观测到h-BN以球形粒子的形式分散在PBS基体中,断面中的孔洞是由粒子被拔出时产生的。与图7(a)相比,图7(b)中未经KH550处理的h-BN在PBS中粒子孔洞分散尺度大,且不均匀,两相界面清晰,说明两相相容性不好,h-BN粒子出现团聚现象。图7(c)中经过KH550处理的h-BN粒子孔洞分散尺度小,两相界面模糊,说明两相相容性好。而图7(d)中粒子孔洞分散尺度也较大,说明h-BN-KH550添加量过高时,复合膜材料中也出现团聚现象,这与XRD曲线得到的结果一致。

2.5 h-BN-KH550/PBS 复合膜的结晶性能

图8为h-BN-KH550/PBS复合膜的DSC曲线,DSC参数见表3。由图8(a)可知,随h-BN-KH550的加入,PBS的结晶起始温度($T_{0,c}$)由 78.2°C 升高到 89.2°C ;结晶温度($T_{p,c}$)由 84.2°C 升高到 94.1°C ;结晶完成温度($T_{e,c}$)由 89.7°C 升

表 2 h-BN-KH550/PBS 复合膜晶面参数

Table 2 Crystal parameters of h-BN-KH550/PBS composite films

No.	(020)		(021)		(110)		(002)		(111)	
	$2\theta/(\circ)$	d/nm	$2\theta/(\circ)$	d/nm	$2\theta/(\circ)$	d/nm	$2\theta/(\circ)$	d/nm	$2\theta/(\circ)$	d/nm
1	19.3	0.460	21.8	0.408	22.5	0.395			28.9	0.309
2	19.4	0.458	21.7	0.407	22.5	0.395	26.5	0.363	28.9	0.309
3	19.8	0.447	22.1	0.402	22.9	0.387	26.8	0.332	29.0	0.308
4	19.9	0.446	22.3	0.399	23.1	0.385	26.9	0.331	29.3	0.304
5	19.7	0.450	22.0	0.401	22.9	0.387	26.7	0.333	29.1	0.305
6	19.4	0.456	21.8	0.406	22.6	0.392	26.6	0.334	29.1	0.305

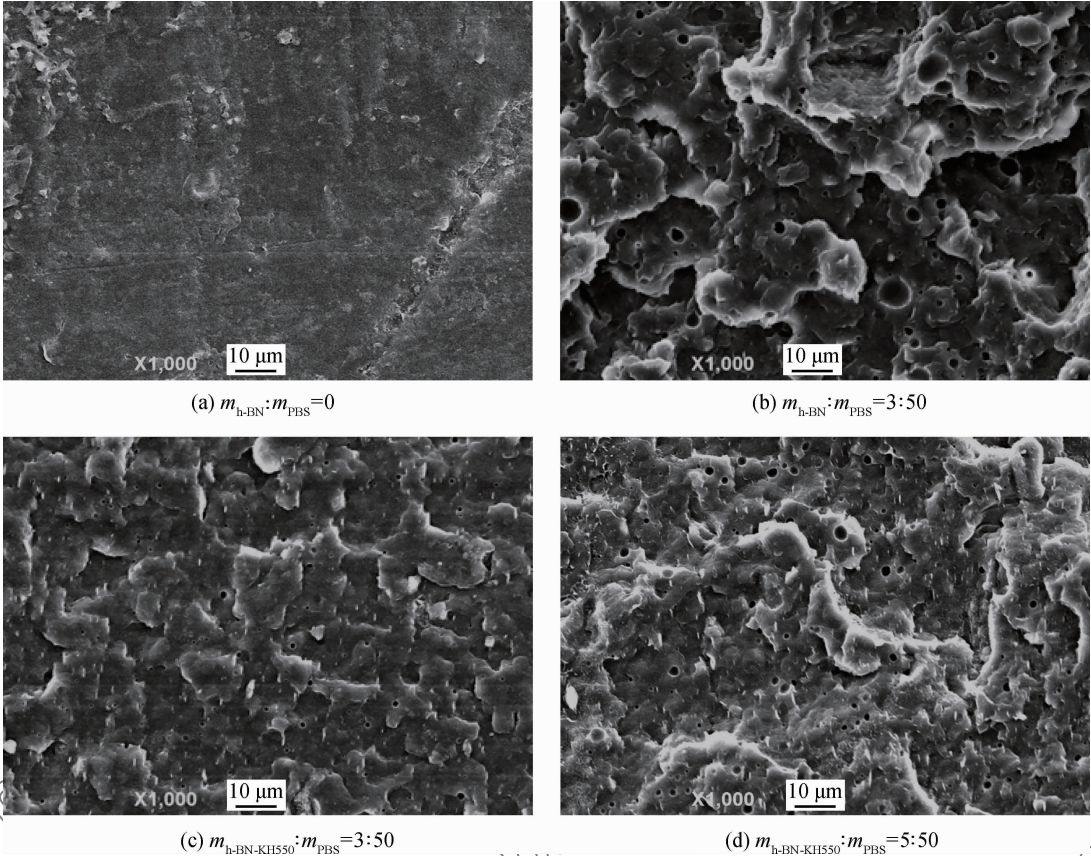


图 7 h-BN-KH550/PBS 复合膜断面 SEM 照片

Fig. 7 SEM photographs of fracture surfaces for h-BN-KH550/PBS composite films

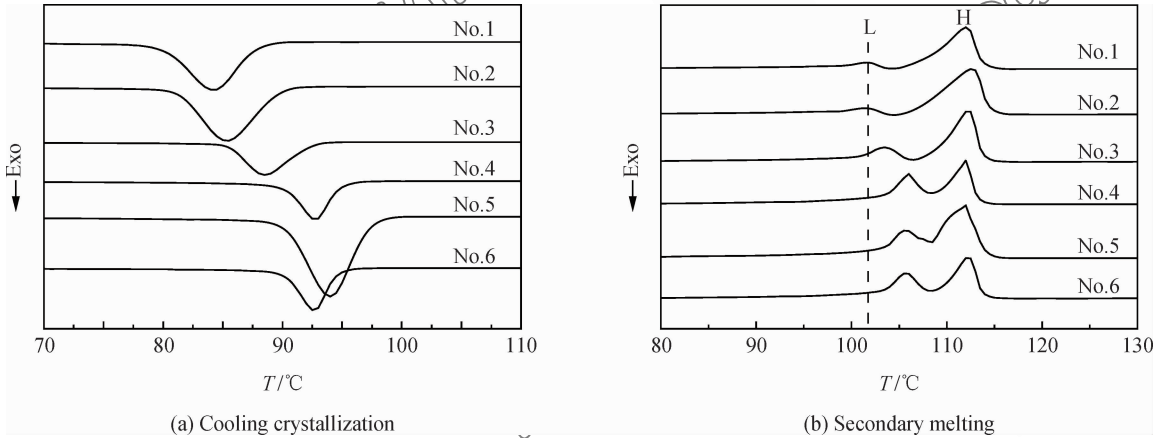


图 8 h-BN-KH550/PBS 复合膜的 DSC 曲线

Fig. 8 DSC curves for h-BN-KH550/PBS composite films

表 3 h-BN-KH550/PBS 复合膜的 DSC 参数

Table 3 DSC parameters of h-BN-KH550/PBS composite films

No.	$T_{0,c}/^{\circ}\text{C}$	$T_{p,c}/^{\circ}\text{C}$	$T_{e,c}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T = T_{e,c} - T_{0,c}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{c,PBS}/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H_{m,PBS}/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_{c,PBS}/\%$
1	78.2	84.2	89.7	11.5	53.75	41.81	20.91
2	80.0	85.4	90.8	10.8	61.67	50.32	25.66
3	84.9	88.6	93.7	9.8	60.59	54.67	28.43
4	89.1	92.8	96.3	7.2	54.72	61.93	32.18
5	89.2	94.1	98.1	8.9	80.46	66.73	36.03
6	88.4	92.7	96.4	8.0	55.23	54.93	30.21

高到 98.1 ℃, 说明 h-BN-KH550 有效提高了 PBS 的结晶温度(T_c); $T_{e,c} - T_{o,c}$ 数据表明, PBS 具有较宽的结晶峰, 这是因为 PBS 分子刚性较大, 在降温冷却过程中, 其晶核生长速度与晶体生长速度均较低, 故结晶度($X_{c, \text{PBS}}$)、结晶焓($\Delta H_{c, \text{PBS}}$)和熔融焓($\Delta H_{m, \text{PBS}}$)均较低, 而添加 h-BN-KH550 后, 结晶峰变窄, $T_{e,c} - T_{o,c}$ 由最初的 11.5 ℃ 降至 7.2 ℃, 这表明 h-BN-KH550 加入后, 共混物的高温成核性能明显提高, 结晶速率得到提高。

根据熔融再结晶理论来解释 PBS 的双重熔融行为, 即 DSC 曲线中低温峰 L 的产生是由于复合降解材料结晶过程中形成的结晶组分的熔融, 高温峰 H 的产生是熔融再结晶的结果^[15]。图 8(b) 中 PBS 复合前后均出现熔融双峰, PBS 的低温峰 L 由 102.5 ℃, 最大提高到 105.1 ℃, 这是由于 h-BN-KH550 提高了 PBS 的 $X_{c, \text{PBS}}$, 熔点得以升高; 而高温峰 H 基本出现在 112 ℃ 处, 无明显变化, 说明其对聚合物的熔融再结晶影响较小; 过冷度 $T_m - T_c$ 则降低了 8 ℃, 说明 h-BN-KH550 明显提高了 PBS 的结晶速率。 $\Delta H_{c, \text{PBS}}$ 、 $\Delta H_{m, \text{PBS}}$ 和 $X_{c, \text{PBS}}$ 也呈现出先增大后减小的现象, 这是由于少量 h-BN-KH550 的异相成核作用, 使 T_c 和 $X_{c, \text{PBS}}$ 升高, 结晶速率增

大; 而 h-BN-KH550 用量过高时, 限制了 PBS 分子链的运动, 使参与结晶的分子链减少, 导致聚合物的 $\Delta H_{c, \text{PBS}}$ 和 $\Delta H_{m, \text{PBS}}$ 降低, 但较之于纯 PBS, $X_{c, \text{PBS}}$ 总体上仍是上升的, 这也进一步印证了 h-BN-KH550 的成核作用。

2.6 h-BN-KH550/PBS 复合膜的热稳定性

图 9 为 h-BN-KH550/PBS 复合膜的 TGA 和 DTG 曲线, 参数列于表 4。由图 9 可知, 随着 h-BN-KH550 用量的增加, h-BN-KH550/PBS 复合膜质量损失 5%、10%、50% 时的温度 T_d^5 、 T_d^{10} 、 T_d^{50} 和热分解峰值温度 T_p 均呈现出先升高后降低的趋势, 但较之于纯 PBS, 热分解温度总体上仍向高温方向移动。表 4 中当 h-BN-KH550 与 PBS 质量比为 3 : 50 时达到最大值, 分别为 329.1、340.0、371.2 和 378.8 ℃。与 PBS 相比, ΔT_d^5 、 ΔT_d^{10} 、 ΔT_d^{50} 和 ΔT_p 分别提高了 30.0、22.6、9.5 和 10.0 ℃。这是由于 h-BN-KH550 的加入, 一方面对热传导产生阻隔作用^[16], 另一方面, 作为成核剂, 使得 PBS 晶粒细化, $X_{c, \text{PBS}}$ 提高, 促使热分解温度和 T_p 升高, 复合材料热稳定性得到提高。而 h-BN-KH550 添加量过高时, $X_{c, \text{PBS}}$ 开始下降, 而且在材料内部出现团聚现象, 形成材料缺陷, 热分解温度和 T_p 降低,

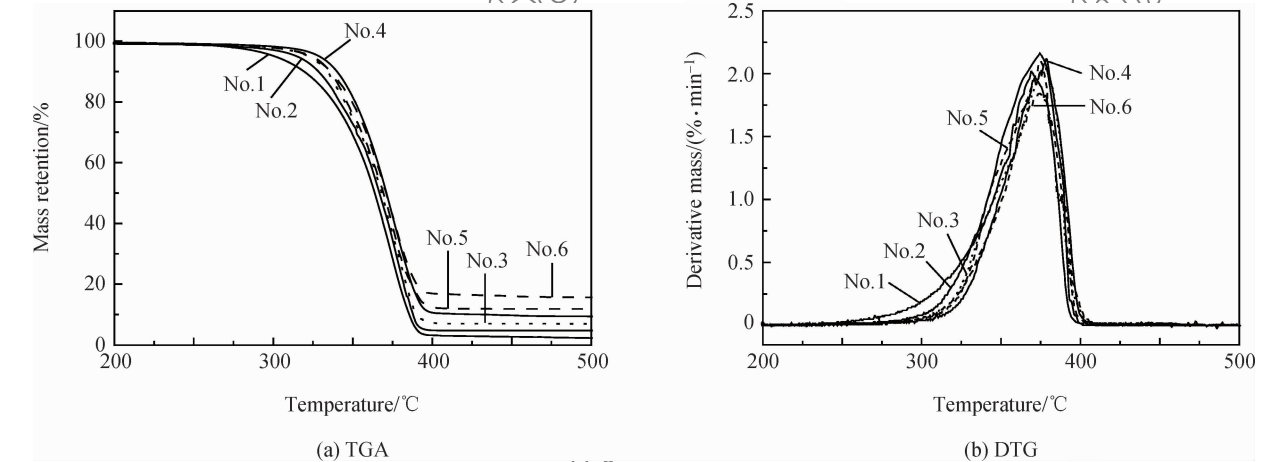


图 9 h-BN-KH550/PBS 复合膜的 TGA 和 DTG 曲线
Fig. 9 TGA and DTG curves for h-BN-KH550/PBS composite films

表 4 h-BN-KH550/PBS 复合膜 TGA 和 DTG 参数								
Table 4 TGA and DTG parameters of h-BN-KH550/PBS composite films								
No.	$T_d^5/^\circ\text{C}$	$\Delta T_d^5/^\circ\text{C}$	$T_d^{10}/^\circ\text{C}$	$\Delta T_d^{10}/^\circ\text{C}$	$T_d^{50}/^\circ\text{C}$	$\Delta T_d^{50}/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$\Delta T_p/^\circ\text{C}$
1	299.1	0	317.4	0	361.7	0	368.8	0
2	314.9	15.8	328.4	11.0	366.7	5.0	374.4	5.6
3	322.2	23.1	334.1	16.7	368.2	6.5	375.9	7.1
4	329.1	30.0	340.0	22.6	371.2	9.5	378.8	10.0
5	324.3	25.2	335.8	18.4	369.3	7.6	375.2	6.4
6	323.1	24.0	336.1	18.7	370.9	9.2	373.4	4.6

从而影响了材料的热稳定性。

3 结 论

(1) 聚丁二酸丁二醇酯(PBS)复合膜力学性能随 KH550 和改性微米六方氮化硼(h-BN-KH550)用量的增加,呈现出先升高后降低的趋势。当 KH550 与 h-BN 质量比为 2:50 时,综合力学性能最优,拉伸强度提高了 17.54%,断裂伸长率提高了 22.48%;当 h-BN-KH550 与 PBS 质量比为 3:50 时,综合力学性能最优,拉伸强度提高了 18.30%,断裂伸长率提高了 18.39%。

(2) 采用硅烷偶联剂 KH550 对 h-BN 粒子进行表面处理,改善了 h-BN 粒子的表面特性,使 h-BN-KH550 粒子在 PBS 中得到均匀分散。

(3) h-BN-KH550 的加入使得 PBS 的结晶温度提高了 9.9℃,熔融温度无明显变化,过冷度降低约 8℃,结晶度先升高后降低,说明 h-BN-KH550 粒子能够起到异相成核作用,加快了结晶速率,并且提高了结晶度。

(4) h-BN-KH550 提高了 PBS 复合膜的热稳定性,当 h-BN-KH550 与 PBS 质量比为 3:50 时, h-BN-KH550/PBS 复合膜热分解 5%、10%、50% 时的温度(T_d^5 、 T_d^{10} 、 T_d^{50})和热分解峰值温度(T_p)分别提高了 30.0、22.6、9.5 和 10.0℃。

参考文献:

- [1] Dorez G, Taguet A, Ferry L, et al. Thermal and fire behavior of natural fibers/PBS biocomposites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(1): 87-95
- [2] Homklina R, Hongsriphan N. Mechanical and thermal properties of PLA/PBS cocontinuous blends adding nucleating agent[J]. *Energy Procedia*, 2013, 34(10): 871-879
- [3] Luo F L, Zhang X Q, Li R B, et al. Effect of self-nucleation process on isothermal crystallization behavior of poly(butylene succinate)[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2010, 31(6): 1274-1279 (in Chinese).
罗发亮, 张秀芹, 李荣波, 等. 聚丁二酸丁二醇酯的自成核结晶行为[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(6): 1274-1279.
- [4] Sinha R S, Okamoto K, Okamoto M. Structure property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nano-composites[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(7): 2355-2367.
- [5] Tang S K, Xiong J, Xie J J, et al. Preparation and properties of multi-walled carbon nanotubes/poly(ϵ -caprolactone) ultra-fine composite fibers[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2010, 27(3): 10-15 (in Chinese).
唐圣奎, 熊杰, 谢军军, 等. 多壁碳纳米管/聚己内酯超细复合纤维的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2010, 27(3): 10-15.
- [6] Zhang M, Zhang C H, Cui C N, et al. Effect of metallic oxide on the biodegradability of PLLA[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2009, 26(1): 19-23 (in Chinese).
张敏, 张昌辉, 崔春娜, 等. 金属氧化物对 PLLA 降解性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2009, 26(1): 19-23.
- [7] Zhuang W, Jia H J, Wang C, et al. Preparation of nano-attapulgite/poly(lactide) compo-sites by in situ polymerization[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2010, 27(4): 45-51 (in Chinese).
庄韦, 贾海军, 王材, 等. 原位聚合法制备纳米凹凸棒土/聚乳酸复合材料[J]. *复合材料学报*, 2010, 27(4): 45-51.
- [8] Kim K, Kim M, Hwang Y, et al. Chemically modified boron nitride-epoxy terminated dimethylsiloxane composite for improving the thermal conductivity[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(1): 2047-2056.
- [9] Wei B G, Chang Q, Bao C X, et al. Surface modification of filter medium particles with silane coupling agent KH550[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 434(10): 276-280.
- [10] Du Y H. Effect of hexagonal boron nitride property and boron additions on cubic boron nitride synthesis[D]. Changchun: Jilin University, 2007 (in Chinese).
杜勇慧. 六角氮化硼的特性及硼添加剂对立方氮化硼合成的影响[D]. 长春: 吉林大学, 2007.
- [11] Xia Q, Zhang M, Zhao Y, et al. Properties of poly(butylene succinate) blending modified with hyperbranched polyurethane[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2013, 29(7): 60-63 (in Chinese).
夏青, 张敏, 赵莹, 等. 超支化聚氨酯共混改性聚丁二酸丁二醇酯的性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(7): 60-63.
- [12] National Quality Supervision and Inspection Center of Synthetic Resin. GB/T 1040—2006 Determination of tensile properties of plastics[S]. Beijing: National Plastics Center of Quality Supervision, 2006 (in Chinese).
国家合成树脂质量监督检验中心. GB/T 1040—2006 塑料拉伸性能测定[S]. 北京: 国家塑料制品质量监督中心, 2006.
- [13] Zhu W F, Wang X J, Chen X Y, et al. Miscibility, crystallization, and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)/poly(butylene succinate) blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(6): 3923-3931.
- [14] Guo Z C, Han L, Hu B, et al. Spectra characteristics of the complexes of glucosamine and carboxymethyl glucosamine with ferrum(II), zinc(II), cobalt(II) and copper(II)[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, 22(6): 963-966 (in Chinese).
郭振楚, 韩亮, 胡博, 等. 氨基葡萄糖及羧甲基氨基葡萄糖

- 与铁(II)、锌(II)、钴(II)、铜(II)配合物的光谱特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(6): 963-966.
- [15] Yasuniwa M, Satou T. Multiple melting behavior of poly (butylene succinate) I. thermal analysis of melt-crystallized samples[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2002, 40 (21): 2411-2420.
- [16] Zhuang W, Zhang J H, Liu J, et al. Preparation and characterization of nano-TiO₂/polylactide composites[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2008, 25(3): 8-11 (in Chinese). 庄韦, 张建华, 刘靖, 等. 纳米 TiO₂/聚乳酸复合材料的制备和表征[J]. 复合材料学报, 2008, 25(3): 8-11.

Preparation and properties of micron-hexagonal BN-KH550/poly (butylene succinate) thermal endurance composite films

ZHANG Min*, ZHANG Chi, XU Xiaoling, MIAO Nina, WANG Lei

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In order to significantly improve the mechanical properties and thermal endurance of poly(butylene succinate), the micron hexagonal boron nitride (h-BN) was treated with silane coupling agent KH550, and blended with PBS to modify PBS. The high thermal endurance h-BN-KH550/PBS composite films were prepared through melt blending and rolling mill process. The particle structure of h-BN-KH550 and the mechanical properties, aggregation state structure, fracture morphologies, crystallization property and thermal stability of composite films were investigated. The results reveal that the mechanical properties of h-BN-KH550/PBS composite films are greatly improved compared with PBS. When the mass ratio of KH550 to h-BN is 2 : 50 and h-BN-KH550 to PBS is 3 : 50, the comprehensive mechanical properties are optimal. The h-BN-KH550 particles are well dispersed in PBS. During the crystallization process of PBS, h-BN-KH550 can act as nucleating agent and increase the crystallization rate and crystallinity of PBS. The thermal stability of h-BN-KH550/PBS composite films is significantly increased. When the mass ratio of h-BN-KH550 to PBS is 3 : 50, the temperatures at 5%, 10%, 50% mass loss (T_d^5 , T_d^{10} , T_d^{50}) and the peak of pyrolysis temperature (T_p) are increased by 30.0, 22.6, 9.5 and 10.0 °C during the pyrolysis process of composite films, respectively.

Keywords: poly (butylene succinate); hexagonal boron nitride; composite films; KH550; thermal properties