

聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯/改性 4A 沸石复合薄膜的制备与性能

占 晓, 孙俊卓, 张道海*

(贵州民族大学 化学工程学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 采用阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 和硅烷偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 对 4A 沸石进行改性, 制备了两种改性 4A 沸石 (zeolite-SDBS 和 zeolite-KH550); 然后, 以聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯 (PBAT) 为基体, 通过溶液浇铸法制备了 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜。采用 FTIR、纳米粒度及 Zeta 电位分析仪和 TGA 对两种改性 4A 沸石进行了表征; 考察了改性 4A 沸石含量 (以 PBAT 质量为基准, 下同) 对 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜力学性能、热性能、水蒸气透过性和亲水性的影响。结果表明, 相较于 4A 沸石 (中值粒径 4.727 μm 、Zeta 电位 23.6 mV), zeolite-KH550 和 zeolite-SDBS 的中值粒径 (4.385 和 4.553 μm) 降低, 表面负电荷增加 (Zeta 电位 -46.2 和 -45.8 mV)。当 zeolite-KH550 和 zeolite-SDBS 含量为 20% 时, PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的拉伸强度 (15.4 和 13.5 MPa) 比 PBAT/4A 沸石复合薄膜 (12.6 MPa) 分别提高了 22.2% 和 7.1%; 当 zeolite-KH550 和 zeolite-SDBS 含量为 30% 时, PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的断裂伸长率 (331.0% 和 303.0%) 比 PBAT/4A 沸石复合薄膜 (266.0%) 分别提高了 24.4% 和 13.9%; 当 zeolite-KH550 和 zeolite-SDBS 含量为 40% 时, PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的初始分解温度 (370.9 和 370.7 $^{\circ}\text{C}$) 比 PBAT/4A 沸石复合薄膜 (366.1 $^{\circ}\text{C}$) 均提高了 1.3%。zeolite-SDBS 更有利于诱导晶体成核, 而不利于晶体生长; zeolite-KH550 制备的 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的结晶温度相对较低, 但结晶度相对较高。zeolite-KH550 制备的 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的力学性能、热降解性能和水蒸气阻隔性能更好。

关键词: 4A 沸石; 聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯; 十二烷基苯磺酸钠; 硅烷偶联剂; 复合薄膜; 功能材料
中图分类号: TM911; TB383.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 07-1524-10

Preparation and properties of PBAT/modified 4A zeolite composite films

ZHAN Xiao, SUN Junzhuo, ZHANG Daohai*

(School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, Guizhou, China)

Abstract: Anionic surfactant, sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS), and silane coupling agent, γ -aminopropyltriethoxysilane (KH550) were used for modification of 4A zeolite to prepare two types of modified 4A zeolites (zeolite-SDBS and zeolite-KH550), which were then casted on polyterephthalate-butanediol adipate (PBAT) matrix to obtain PBAT/modified 4A zeolite composite films. The two modified 4A zeolites were characterized by FTIR, nanosizer and zeta-potential tester, and TGA. The effects of modified 4A zeolites content (based on the mass of PBAT, the same below) on the mechanical properties, thermal properties, water vapor permeability, and hydrophilicity of PBAT/modified 4A zeolite composite films were evaluated. The results indicated that compared with 4A zeolite (median particle size 4.727 μm , Zeta potential 23.6 mV), the zeolite-KH550 and zeolite-SDBS exhibited reduced median particle sizes of 4.385 and 4.553 μm , respectively, and increased surface negative charges (Zeta potential -46.2 and -45.8

收稿日期: 2024-07-30; 定用日期: 2024-09-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240596

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52163001); 贵州民族大学科研平台资助项目 (GZMUGCZX[2021]01); 贵州省省级科技计划项目 (黔科合平台人才-CXTD[2021]005; 黔科合平台人才-GCC[2022]010-1); 中央引导地方科技发展资金项目 [黔科合中引地[2023]035、黔科合服企 2023(001)]; 贵州省高等学校绿色化学与资源环境创新团队项目 (黔教科[2022]13 号); 贵州民族大学博士启动基金项目 (GZMUZK[2024]QD77)

作者简介: 占 晓 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: zhanxiaooo@163.com。联系人: 张道海 (1981—), 男, 研究员, E-mail: zhangdaohai6235@163.com。

mV, respectively). When the content of zeolite-KH550 and zeolite-SDBS was 20%, the tensile strength of PBAT/modified 4A zeolite composite films (15.4 and 13.5 MPa) was 22.2% and 7.1% higher than that of PBAT/4A zeolite composite film (12.6 MPa), respectively. When the content of zeolite-KH550 and zeolite-SDBS was 30%, the elongation at break of PBAT/modified 4A zeolite composite films (331.0% and 303.0%) increased by 24.4% and 13.9%, respectively, compared with PBAT/4A zeolite composite films (266.0%). When the content of zeolite-KH550 and zeolite-SDBS was 40%, the initial decomposition temperature of PBAT/modified 4A zeolite composite films (370.9 and 370.7 °C) increased by 1.3% compared with PBAT/4A zeolite composite films (366.1 °C). Zeolite-SDBS was more conducive to inducing crystal nucleation, but hindering crystal growth. The crystallization temperature of PBAT/modified 4A zeolite composite films prepared with zeolite-KH550 was relatively lower, with the crystallinity relatively higher. PBAT/modified 4A zeolite composite films prepared with zeolite-KH550 exhibited better mechanical properties, thermal degradation performance, and water vapor barrier properties.

Key words: 4A zeolite; poly(butylene terephthalate) adipate; sodium dodecyl benzene sulfonate; silane coupling agent; composite films; functional materials

沸石是一种具有多孔空间结构的天然矿物材料, 在石油精炼和化学工业等各个领域发挥着不可或缺的作用^[1-3]。除传统应用外, 沸石在生物质转化、燃料电池制备、热能储存、CO₂ 捕集与转化、大气污染修复、水净化等领域也具有广阔的应用前景^[4-6], 成为解决社会中一些可持续性问题的潜在候选材料, 因此受到人们的广泛关注。

与天然沸石相比, 人工制备的沸石保留了天然沸石独特的骨架结构, 并且性能更为稳定。但由于沸石表面含有大量硅羟基 (Si—OH) 和铝羟基 (Al—OH) 基团, 且易吸附水分子形成氢键, 因此, 其粒子间作用力较大, 易发生团聚现象, 进而导致沸石性能下降^[7-9]。在掺杂沸石的复合薄膜制备过程中, 为了提高其性能, 往往需要对沸石表面进行功能化改性。目前, 沸石改性主要分为物理改性、化学改性和复合改性^[10]。其中, 物理改性包括热改性和超声改性; 化学改性包括酸碱改性、盐改性、阳离子表面活性剂改性和稀土改性^[11-13]; 复合改性有超声复合改性、加热复合改性、碱/酸/盐复合改性等^[14-17]。物理改性操作简单方便, 但其能耗大、效率低; 化学改性对污染物的去除效果明显高于物理改性, 但工艺过程较复杂。

硅烷偶联剂是兼具亲有机基团和亲无机基团的有机化合物, 常用作无机化合物的表面有机处理剂, 以提高无机化合物和有机化合物的相容性, 增加无机化合物的分散性^[18]。现有研究表明, 硅烷偶联剂可以改善无机化合物在基体中的分散性。WANG 等^[19]采用硅烷偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 对 Ni-Ti 纤维表面进行修饰, 结果发现, KH550 的加入改善了 Ni-Ti 纤维的分散性, 进而增强了形状记忆合金纤维与聚合物基体间的界面性能。张卓^[20]将硅烷偶联剂与铝酸酯偶联剂成功接枝到 4A 沸石表

面, 结果表明, 经硅烷偶联剂改性后的沸石表面羟基基团的结合能力增强, 偶联剂改善了沸石在基体中的分散性, 提高了复合薄膜的力学性能。除此之外, 阴离子表面活性剂, 如十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、十二烷基硫酸钠 (SDS), 通过疏水基团和亲水基团的共同作用吸附在物质表面, 通过大分子的空间位阻作用与静电排斥作用极大地降低了分散介质间的范德华力, 从而提高了沸石的分散性。

本文采用 SDBS 和 KH550 对 4A 沸石进行改性, 制备了两种改性 4A 沸石 (zeolite-KH550 和 zeolite-SDBS), 然后以聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯 (PBAT) 为基体, 通过溶液浇铸法制备了 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜。基于 FTIR、粒径、Zeta 电位和 TGA 测试, 考察了改性 4A 沸石对 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜性能的影响, 探讨了改性机制与性能之间的内在联系, 以期制备高性能 PBAT/沸石复合薄膜提供科学依据和技术支持。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PBAT, AR, 新疆蓝山屯河聚酯有限公司; 4A 沸石 (4A-zeolite), 江西鑫淘科技股份有限公司; KH550、SDBS、氯化钠 (NaCl), AR, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 无水乙醇 (C₂H₅OH)、二氯甲烷 (CH₂Cl₂), AR, 川东化工集团。

Quanta FEG 250 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Bettersize 2600 型激光粒度仪 (BET), 丹东百特仪器有限公司; TGA-55 型热失重分析仪 (TGA)、Q20 型差示扫描量热仪 (DSC), 德国 Netzsch 公司; 5567 型万能实验机, 美国 Instron 公

司; Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪, 英国 Malvern 公司; DSA25 型光学接触角测量仪, 德国 KRÜSS 公司; PERME W3/030 型自动水蒸气渗透率测试仪, 济南兰光机电技术有限公司。

1.2 方法

1.2.1 改性 4A 沸石制备

首先, 将 100 g 的 4A 沸石分散在 200 mL 无水乙醇中, 再加入 3 g (占 4A 沸石质量的 3%) KH550 或 SDBS, 控制反应温度 60 °C 搅拌 1 h。然后, 过滤, 用去离子水洗涤后, 将产物于 80 °C 真空干燥箱中干燥至恒重, 研磨过筛 (200 目), 备用。将未改性 4A 沸石记为 zeolite, 将 KH550、SDBS 改性的 4A 沸石分别记为 zeolite-KH550、zeolite-SDBS。

1.2.2 复合薄膜制备

首先, 将 PBAT 于 60 °C 干燥 12 h, 以去除 PBAT 含有的水分; 然后, 称取 9 g 干燥处理的 PBAT 加入 50 mL 二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 中, 搅拌至完全溶解; 随后, 加入含量 10% (改性 4A 沸石质量占 PBAT 复合材料质量的百分数, 下同) 的 zeolite-KH550 或 zeolite-SDBS 继续搅拌 1 h, 超声 0.5 h 后再搅拌 1 h 得到成膜液; 最后, 采用溶液浇铸法, 将 50 mL 成膜液 (控制薄膜厚度在 0.040~0.060 mm) 浇铸到光滑玻璃板上, 待溶剂自然挥发后揭膜, 晾干, 得到 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜, 记为 PBAT/zeolite-KH550-10% 或 PBAT/zeolite-SDBS-10%。采用上述相同步骤和方法, 调整改性 4A 沸石含量 ($x\%$) 分别为 20%、30%、40%, 制备其他的 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜 (PBAT/zeolite-KH550- $x\%$ 或 PBAT/zeolite-SDBS- $x\%$)。

采用上述相同步骤和方法, 将 zeolite-KH550 换为 zeolite, 调整 zeolite 含量 ($x\%$) 分别为 10%、20%、30%、40%, 制备了 PBAT/4A 沸石复合薄膜 (PBAT-zeolite- $x\%$)。

采用上述相同步骤和方法, 不加入任何沸石, 制备的薄膜记为 PBAT 膜。

1.3 表征与测试

FTIR 表征: KBr 压片法, 波数范围 4000~400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。

粒径测定: 以去离子水为流动相 (去离子水和沸石的折光指数分别为 1.330 和 1.503), 使用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测定改性前后 4A 沸石的粒径大小及其分布。

TGA 测试: 取沸石或复合薄膜样品 5~10 mg, N_2 氛围下, 以 10 °C/min 的升温速率从 50 °C 升温至 700 °C。

DSC 测试: N_2 氛围下, 气体流速 40 mL/min 条件下, 以 10 °C/min 的升温速率将样品升温至 180 °C, 恒温一定时间后, 以相同的速率降温至 -60 °C, 随

后以相同的升温速率升温至 180 °C 结束, 观察样品的结晶和熔融曲线, 获得结晶峰和熔融峰。根据公式 (1) 计算材料的结晶度 (X_c , %)。

$$X_c / \% = \Delta H_m / (w \times \Delta H_m^0) \times 100 \quad (1)$$

式中: w 为 PBAT 在共混物中的质量分数, %; ΔH_m 为熔融焓, J/g; ΔH_m^0 为 100% 结晶 PBAT 的熔融焓, 114 J/g。

SEM 表征: 液氮中 30 min 深冷后冲击脆断, 断面喷金处理, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA , 电子加速电压 5.0 kV。

力学性能测试: 根据 GB/T 1040—2006《塑料拉伸性能的测定 第 1 部分: 总则》, 使用万能试验机进行静态拉伸, 测试复合膜的机械性能, 拉伸速率为 500 mm/min。

Zeta 电位测定: 使用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪, 以去离子水为流动相, 测定 4A 沸石改性前后 Zeta 电位。

水蒸气透过系数测试: 预热 4 h 后, 在 38 °C 和相对湿度 90% 下使用水蒸气渗透率测试仪测试复合膜的水蒸气透过系数 (WVP), 每间隔 2 h 称重 1 次, 总测试时间为 12 h, 每个样品的 WVP 重复测试 3 次, 取算术平均值。

水接触角测定: 使用光学接触角测量仪通过固定液滴法在三重固-液-气界面测量复合膜的水接触角。首先, 将薄膜放置在测角仪的水平平台上, 然后使用精密显微镜将 1 滴去离子水 (约 3 μL) 滴到薄膜上。同时记录胶片上水滴的形状, 分析膜表面和液滴切线之间的接触角变化。

2 结果与讨论

2.1 改性 4A 沸石的 FTIR 分析

图 1 为 SDBS、KH550 改性 4A 沸石的机理示意图。

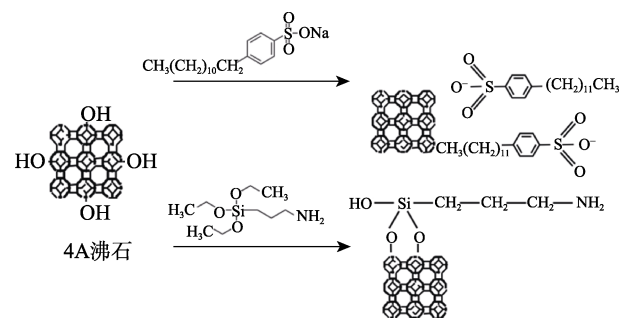


图 1 SDBS、KH550 改性 4A 沸石的机理示意图
Fig. 1 Schematic diagram of mechanism of SDBS and KH550 modified 4A zeolite

从图 1 可以看出, KH550 在水中溶解, 乙醇起到助溶和稳定的作用。KH550 的乙氧基 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$)

水解反应后生成羟基 (—OH), 然后与沸石表面的一 OH 缩合键接^[21-22]。KH550 另一端的氨基 (—NH_2) 为有机亲水基团, 提高了颗粒表面的亲水性, 使其更容易与有机基质相容^[23]。SDBS 是以双分子层或球状胶束的形式, 通过化学吸附负载到沸石表面, 使沸石表面携带负电荷, 电荷之间同性相斥从而起到提高沸石分散性的作用^[24]。

图 2 为 4A 沸石改性前后的 FTIR 谱图。

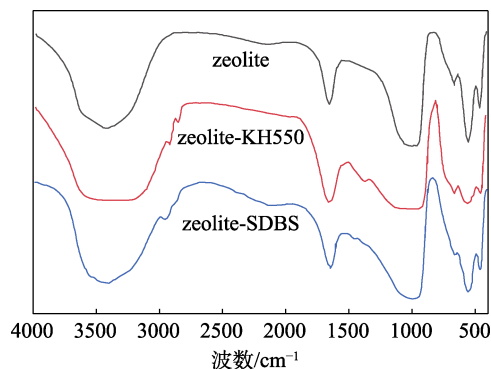


图 2 zeolite、zeolite-KH550 和 zeolite-SDBS 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of zeolite, zeolite-KH550 and zeolite-SDBS

从图 2 可以看出, 1004 cm^{-1} 处峰为 T—O (T 表示 Si 或 Al) 键的反对称伸缩振动; $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 范围内的肩峰为 T—O—T 键的反对称伸缩振动; 670 cm^{-1} 处峰为 T—O 键的对称伸缩振动; 560 cm^{-1} 处峰为双六元环伸缩振动; 460 cm^{-1} 处峰为 T—O 键的弯曲振动; 1658 cm^{-1} 处峰对应于 —OH 的弯曲振动^[20]; 3617 cm^{-1} 处峰对应于 —OH 的伸缩振动^[25]; 3424 cm^{-1} 处峰是 4A 沸石结合水的吸收。相较于 zeolite, zeolite-KH550 的 FTIR 谱图中, 2916 、 2855 cm^{-1} 处峰对应于 —CH_2 的伸缩振动; 1385 cm^{-1} 处峰对应于 KH550 中 —CH_3 的弯曲振动; 1121 cm^{-1} 处峰对应于 Si—O 的伸缩振动^[26-27], 其与 zeolite 在 $960\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 处对应于 Si—O—Si 骨架振动的特征峰重合变宽, 说明 zeolite 与 KH550 成功偶合。zeolite-SDBS 的 FTIR 谱图中, 2952 、 2869 cm^{-1} 处峰对应于 —CH_2 的伸缩振动^[28]; 450 cm^{-1} 处峰对应于 SDBS 中 —OCO— 的对称伸缩振动^[29], 说明 zeolite 成功负载了 SDBS。

2.2 改性 4A 沸石的热性能分析

图 3 为 zeolite、zeolite-KH550 和 zeolite-SDBS 的 TGA 曲线。

从图 3 可以看出, zeolite、zeolite-KH550 和 zeolite-SDBS 的失重可分为两个阶段: 第一阶段为室温到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 此阶段 zeolite、zeolite-KH550 和 zeolite-SDBS 分别失重约 16%、15% 和 15%, 主要是由于吸附水分和少量羟基 (—OH) 的流失造成的;

第二阶段为 $150\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 此阶段 zeolite 失重率约为 4%, 这是由于沸石表面氢键的破坏所致, 而 zeolite-KH550 失重约为 7%, zeolite-SDBS 失重约 5%, 主要是由于氢键破坏和改性剂热分解共同作用所致。zeolite-KH550 失重高于 zeolite-SDBS 是因为 zeolite-KH550 表面接枝了更多的 KH550 分子, 在高温下释放了更多的挥发性组分所致^[29]。当温度高于 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, zeolite、zeolite-KH550 和 zeolite-SDBS 的质量基本保持不变, zeolite-KH550 和 zeolite-SDBS 的总失重率大于 zeolite。

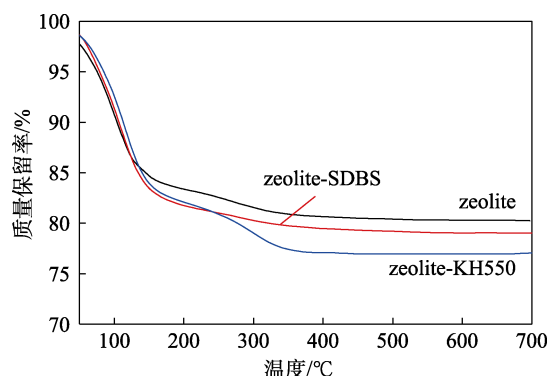


图 3 zeolite、zeolite-KH550 和 zeolite-SDBS 的 TGA 曲线
Fig. 3 TGA curves of zeolite, zeolite-KH550 and zeolite-SDBS

2.3 改性 4A 沸石的粒径分析

经测定, zeolite、zeolite-KH550 和 zeolite-SDBS 的中值粒径 (D_{50}) 分别为 4.727 、 4.385 和 $4.553\text{ }\mu\text{m}$ 。zeolite 的 D_{50} 最大, 这可能是因为, zeolite 颗粒的比表面积较大, 表面能较高, 导致粉末易于团聚^[30]。此外, zeolite 具有较强的亲水性, 颗粒表面含有大量羟基 (—OH), 易于形成氢键。由于氢键的作用, zeolite 颗粒的团聚现象较为严重。zeolite-KH550 和 zeolite-SDBS 的 D_{50} 较小, 表明 KH550 和 SDBS 改性能够降低沸石颗粒的表面能, 使颗粒之间的团聚力减弱, 从而降低颗粒粒径, 增大数量密度, 粒度分布更为均匀^[31-33]。相较而言, zeolite-KH550 具有更小的 D_{50} , 表明其具有更好的分散性。

2.4 改性 4A 沸石 Zeta 电位分析

图 4 为 zeolite、zeolite-KH550 和 zeolite-SDBS 的 Zeta 电位测定结果。

从图 4 可以看出, zeolite 的 Zeta 电位为 23.6 mV , 表明其粒子带正电荷; zeolite-KH550 和 zeolite-SDBS 的 Zeta 电位分别为 -46.2 和 -45.8 mV , 表明两种粒子带有负电荷。通过改性, Zeta 电位绝对值增加, 体系从不稳定状态变为较为稳定状态。结果表明, 改性 4A 沸石改变了沸石的表面电荷, 使电位绝对值增加^[34], 促进沸石在体系中更均匀地分布。

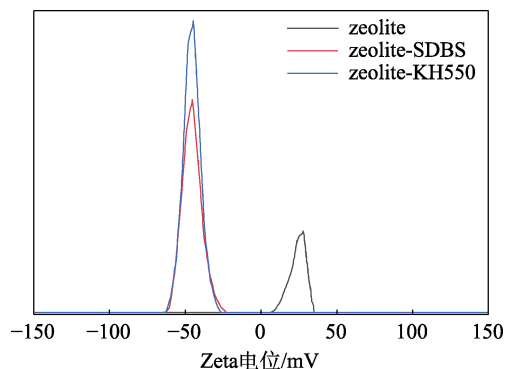


图 4 zeolite、zeolite-KH550 和 zeolite-SDBS 的 Zeta 电位
Fig. 4 Zeta potential of zeolites, zeolite-KH550 and zeolite-SDBS

2.5 复合薄膜形貌分析

图 5 为 PBAT/zeolite-40%、PBAT/zeolite-SDBS-40% 和 PBAT/zeolite-KH550-40% 的断面 SEM 图。

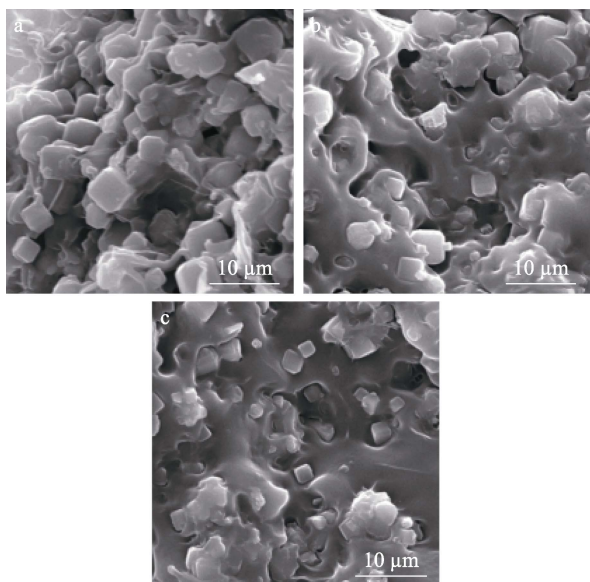


图 5 PBAT/zeolite-40% (a)、PBAT/zeolite-SDBS-40% (b) 和 PBAT/zeolite-KH550-40% (c) 的断面 SEM 图
Fig. 5 Cross-sectional SEM images of PBAT/zeolite-40% (a), PBAT/zeolite-SDBS-40% (b) and PBAT/zeolite-KH550-40% (c)

从图 5 可以看出, PBAT/zeolite-40% 中, zeolite 在 PBAT 基体中大量团聚 (图 5a), 且沸石与基体之间有间隙, 表明其与 PBAT 基体的相容性差, 这将导致 PBAT/zeolite 复合薄膜力学性能变差。在 PBAT/zeolite-SDBS-40% 和 PBAT/zeolite-KH550-40% 中, 沸石在 PBAT 基体中分散均匀 (图 5b、c), 沸石被基体包裹, 这表明其与 PBAT 基体相容性较好, 可提升 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜力学性能。改性剂修饰了 4A 沸石的表面, 使其表面电荷增加, KH550 大分子的空间位阻作用与静电排斥协同作用极大地降低了分散介质间的范德华力, 从而提高

zeolite-SDBS 和 zeolite-KH550 的分散性^[24]。通过力学性能差异说明, PBAT/zeolite-KH550-40% 的相容性优于 PBAT/zeolite-SDBS-40%。产生上述差异的原因在于, KH550 中的氨基和有机聚合物有着良好的亲和性, 能和聚合物分子形成键合。

2.6 复合薄膜力学性能分析

图 6 为 PBAT/4A 沸石复合薄膜和 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的拉伸性能测试结果。

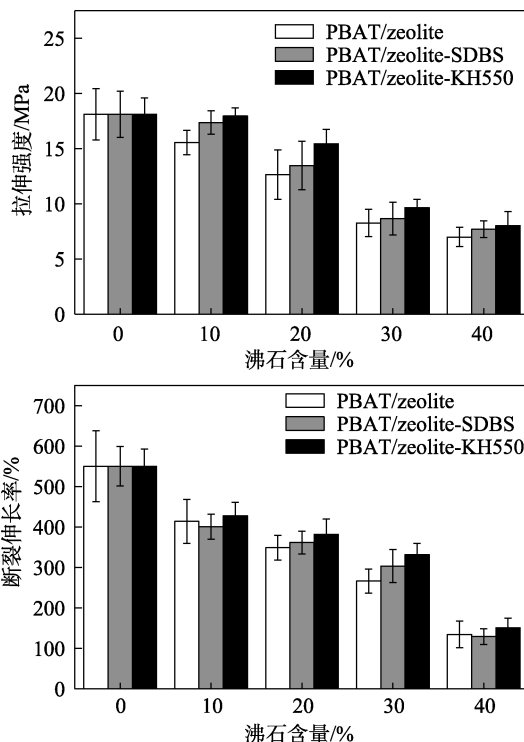


图 6 复合薄膜的拉伸强度 (a) 和断裂伸长率 (b)
Fig. 6 Tensile strength (a) and elongation at break (b) of composite films

从图 6 可以看出, PBAT 膜的拉伸强度和断裂伸长率分别为 18.1 MPa 和 550.3%, 这与文献[34]报道结果相近。与 PBAT 膜相比, 随着 PBAT/4A 沸石复合薄膜中 zeolite 含量 (10%~40%) 的增加, 其拉伸强度逐渐减小 (图 6a), 断裂伸长率也逐渐减小 (图 6b)^[35]。PBAT/zeolite-40% 的拉伸强度为 7.0 MPa, 较 PBAT 膜降低了 61.3%; PBAT/zeolite-40% 的断裂伸长率为 134.5%, 较 PBAT 膜降低了 75.6%。这是因为, PBAT 分子链是互相缠结的状态, 拉伸过程中分子链滑移或拉断产生断裂^[36], 加入 zeolite 后, PBAT 分子链之间的缠结因其阻隔作用而相对减少, 且 zeolite 与 PBAT 分子链的亲水性不如 PBAT 分子链之间的强, 所以大部分热塑性树脂在添加无机填料后都会出现拉伸性能的下降。

从图 6 还可以看出, 相较于 PBAT/4A 沸石复合薄膜, PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的拉伸强度和断裂

伸长率都有所提高。其中, PBAT/zeolite-KH550-20% 和 PBAT/zeolite-SDBS-20% 的拉伸强度增长分别为 15.4 和 13.5 MPa, 较 PBAT/zeolite-20% (12.6 MPa) 分别提高了 22.2% 和 7.1%。PBAT/zeolite-KH550-30% 和 PBAT/zeolite-SDBS-30% 的断裂伸长率, 分别为 331.0% 和 303.0%, 较 PBAT/zeolite-30% (266.0%) 分别提高了 24.4% 和 13.9%。这是因为, 经过表面改性的 4A 沸石 zeolite-KH550 和 zeolite-SDBS 表面 Zeta 电位绝对值更大 (46.2 和 45.8 mV), 在 PBAT 溶液中分散性更好, 团聚减少从而提升了复合薄膜的力学性能。而经 KH550 改性后的 zeolite-KH550, 除了分散性改善之外, 还因为本身含有反应性基团, 能与 PBAT 基体形成氢键或生成共价键, 从而将无机材料和有机材料的界面有机地连接起来, 进一步提高了无机界面与有机分子的作用力^[37], 当进行拉伸时, 这种作用力可以有效增加 PBAT 分子链与无机界面的分离难度, 从而提高了复合薄膜的宏观力学性能。

2.7 复合薄膜热性能分析

图 7 为复合薄膜的 TGA 和 DTG 曲线, 热性能数据列于表 1。

从图 7 和表 1 可以看出, PBAT 膜的初始降解温度为 359.9 °C, PBAT/zeolite-40% 的初始分解温度为 366.1 °C, 表明 zeolite 的加入提高了复合薄膜的初始分解温度, 其对复合薄膜有提高热降解、阻燃的效果。这是因为, 4A 沸石有较高的比热容, 可作为散热器吸收和消散由聚合物基体产生的热量, 防止聚合物基体因高温而降解^[38]。

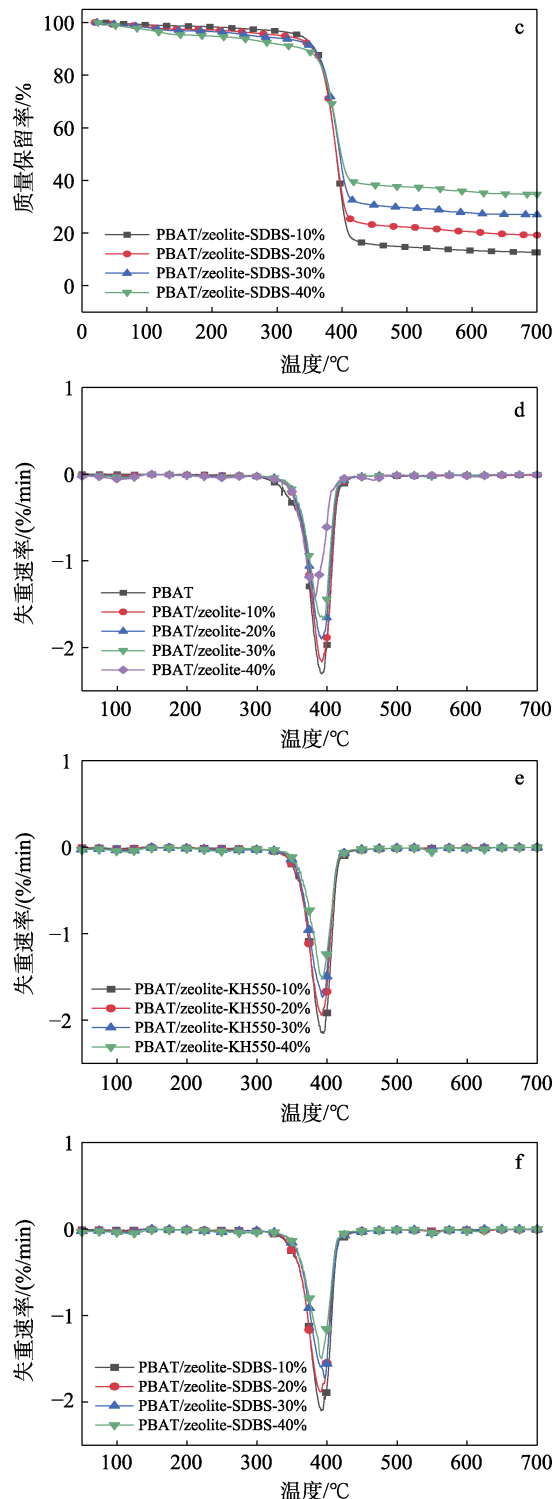
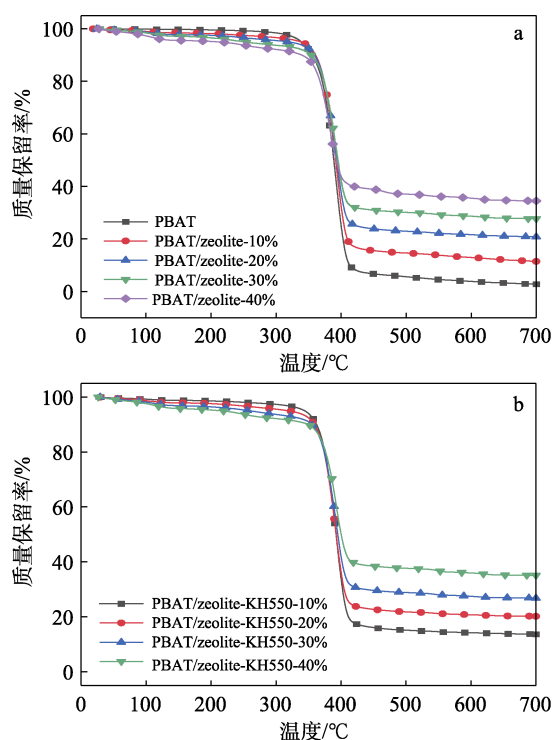


图 7 PBAT/4A 沸石复合薄膜和 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的 TGA (a~c) 和 DTG (d~f) 曲线

Fig. 7 TGA (a~c) and DTG (d~f) curves of PBAT/4A zeolite composite films and PBAT/modified 4A zeolite composite films

另外, 4A 沸石还可作为屏障, 防止氧气和其他气体扩散到聚合物基体中, 从而抑制聚合物的氧化分解。

改性 4A 沸石对复合薄膜初始分解温度的影响更为明显。

表 1 复合膜的 TGA 和 DTG 热分解数据

Table 1 Thermal decomposition data of TGA and DTG of composite films

薄膜样品	起始分解温度/ ℃	分解峰值温度/ ℃	峰值分解速率/ (%/min)	残炭率/%
PBAT 膜	359.9	398.6	2.2	5.8
PBAT/zeolite-10%	357.3	392.7	2.2	11.4
PBAT/zeolite-20%	359.3	392.2	1.9	20.8
PBAT/zeolite-30%	365.7	395.5	1.7	27.7
PBAT/zeolite-40%	366.1	382.6	1.4	34.5
PBAT/zeolite-KH550-10%	363.2	394.5	2.2	11.7
PBAT/zeolite-KH550-20%	363.9	391.6	1.9	20.2
PBAT/zeolite-KH550-30%	367.2	393.5	1.7	26.8
PBAT/zeolite-KH550-40%	370.9	393.8	1.5	35.1
PBAT/zeolite-SDBS-10%	358.1	391.4	2.1	12.7
PBAT/zeolite-SDBS-20%	365.2	390.0	1.9	19.2
PBAT/zeolite-SDBS-30%	369.5	396.5	1.7	27.0
PBAT/zeolite-SDBS-40%	370.7	392.2	1.5	34.7

PBAT/zeolite-KH550-40%和 PBAT/zeolite-SDBS-40%的起始分解温度为 370.9 和 370.7 °C,较 PBAT/zeolite-40%的 366.1 °C都提高了 1.3%。这是因为, KH550 和 SDBS 改性后的 4A 沸石能够提高无机填料与基体的相容性,使复合薄膜的热更容易传导至沸石^[39]。但当温度持续升高时,沸石本身吸收了足够的热量,导致分解峰值温度(393.8 和 392.2 °C)的提前。残炭率的变化与无机填料含量的变化成正比相关,这是因为,沸石在 700 °C下不会有质量损失。

图 8 为 PBAT/4A 沸石复合薄膜和 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的结晶和熔融曲线,其数据列于表 2。

从图 8 和表 2 可以看出, PBAT 膜的玻璃化转变

温度(T_g)为-31.95 °C, PBAT/4A 沸石复合薄膜的 T_g (-34.68~-34.32 °C)较 PBAT 膜降低了约 2.5 °C,并且 zeolite 的含量对其影响不大。与 PBAT/4A 沸石复合薄膜相比,改性 4A 沸石对 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜 T_g 的影响有所不同。zeolite-SDBS 的加入使 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的 T_g (-36.79~-35.92 °C)较 PBAT 膜降低 4~5 °C,且随着 zeolite-SDBS 含量变化呈梯度变化。当 zeolite-SDBS 含量为 10%时, PBAT/zeolite-SDBS-10%的 T_g 比 PBAT 膜降低 4.84 °C;随着 zeolite-SDBS 含量逐渐增加,其 T_g 较 PBAT 膜降幅减小;当 zeolite-SDBS 含量增加到 40%时, PBAT/zeolite-SDBS-40%的 T_g 较 PBAT 膜降低 3.97 °C。zeolite-KH550 对 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的 T_g 影响呈现相同的规律。当 zeolite-KH550 含量为 10%时, PBAT/zeolite-KH550-10%的 T_g 较 PBAT 膜降低 2.80 °C;当 zeolite-KH550 含量增加到 40%时, PBAT/zeolite-KH550-40%的 T_g 较 PBAT 膜降幅最小,仅为 0.38 °C。这是因为, 4A 沸石的加入能够降低 PBAT 分子间的作用力,在分子链熔融松弛时起到润滑作用。但是 4A 沸石含量的增加会造成团聚,对于润滑不能起到叠加作用^[40]。而 zeolite-SDBS 较 zeolite 能更好地分散在 PBAT 基体中,分散均匀的 zeolite-SDBS 更能起到使分子链滑移的润滑作用。另外, zeolite-KH550 的一部分可以与 PBAT 产生接枝形成化学键,这些化学键会对分子链的松弛起到阻碍作用,因此, PBAT/zeolite-KH550-40%的 T_g 较 PBAT 膜下降不明显。

从图 8 和表 2 还可以看出, PBAT/4A 沸石复合薄膜的结晶度(X_c)随着 zeolite 含量的增加呈现出先增加后降低的趋势。

表 2 复合薄膜结晶与熔融数据

Table 2 Composite film data of crystallization and melting

薄膜样品	玻璃化转变温度/℃	结晶温度/℃	熔点/℃	结晶过程的熔融焓/(J/g)	结晶度/%
PBAT 膜	-31.95	71.65	126.56	15.67	13.8
PBAT/zeolite-10%	-34.32	79.81	127.32	16.25	15.8
PBAT/zeolite-20%	-34.65	76.37	125.08	13.45	14.8
PBAT/zeolite-30%	-34.68	77.63	127.03	11.49	14.4
PBAT/zeolite-40%	-34.39	77.68	127.69	8.99	13.2
PBAT/zeolite-SDBS-10%	-36.79	84.36	126.98	15.07	14.7
PBAT/zeolite-SDBS-20%	-36.41	86.79	126.99	12.56	13.8
PBAT/zeolite-SDBS-30%	-36.20	85.83	127.27	11.35	14.2
PBAT/zeolite-SDBS-40%	-35.92	85.63	127.63	8.56	12.5
PBAT/zeolite-KH550-10%	-34.75	72.46	125.59	15.72	15.3
PBAT/zeolite-KH550-20%	-34.54	72.39	125.09	13.89	15.2
PBAT/zeolite-KH550-30%	-33.28	71.98	125.35	11.99	15.0
PBAT/zeolite-KH550-40%	-32.33	71.31	125.72	9.13	13.3

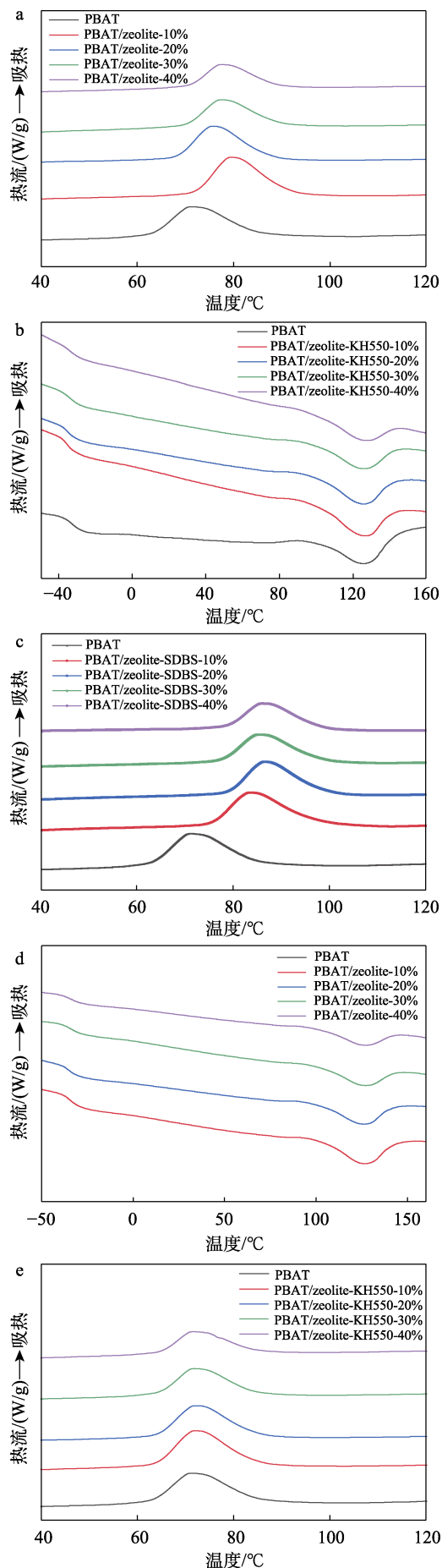


图 8 PBAT/4A 沸石复合薄膜和 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的结晶曲线 (a~c) 和熔融曲线 (d~f)

Fig. 8 Crystallization curves (a~c) and melting curves (d~f) of PBAT/4A zeolite composite films and PBAT/modified 4A zeolite composite films

这是因为, 在结晶过程中, zeolite 充当成核剂的作用, PBAT 在冷却过程中被 zeolite 诱导结晶, 因此结晶度提高。但随着 zeolite 含量的进一步增加, PBAT 和 zeolite 之间较强的相互作用力降低了 PBAT 分子链中能参与结晶的链段数目, 同时降低了 zeolite 作为成核剂对 PBAT 结晶的影响, 从而导致 PBAT/4A 沸石复合薄膜的结晶度下降。另外, 由于聚合物的结晶可以分为晶核的形成和晶体的发展两个阶段, 因此, 虽然 zeolite-SDBS 提高了 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的结晶温度, 但是整体结晶度相对较低, 表明 zeolite-SDBS 更有利于诱导晶体成核, 而不利晶体生长。与之相反的是, zeolite-KH550 制备的 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的结晶温度相对降低, 但结晶度相对提高。

2.8 复合薄膜水蒸气透过系数分析

图 9 为 PBAT/4A 沸石复合薄膜和 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的水蒸气透过系数。

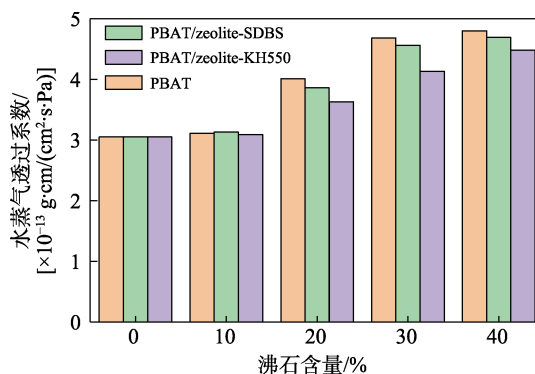


图 9 PBAT/4A 沸石复合薄膜和 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的水蒸气透过系数

Fig. 9 Water vapor transmission coefficient of PBAT/4A zeolite composite films and PBAT/modified 4A zeolite composite films

从图 9 可以看出,沸石含量与薄膜的水蒸气透过系数呈正相关。这是因为,少量添加的沸石颗粒对复合薄膜阻隔性能有积极作用,但沸石本身带有微孔,会大大降低颗粒的阻隔性能^[40]。水分子在复合薄膜内运动时,不需要绕过沸石颗粒,而是直接通过沸石微孔,且沸石含量的增加不可避免地会造成颗粒的团聚,进而大大降低复合薄膜对水蒸气的透过阻隔性能,因此,沸石含量较高时,复合薄膜的水蒸气透过系数较高^[41]。

从图 9 还可以看出,相较于 PBAT/4A 沸石复合薄膜,同样沸石含量的 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的水蒸气透过系数明显较低。这是因为,SDBS 和 KH550 对 4A 沸石的改性,改善了 4A 沸石在复合薄膜中的分散性,减少了团聚,从而降低了复合薄膜的水蒸气透过系数。与 zeolite-SDBS 相比,zeolite-KH550 不仅在复合薄膜中的分散性更好,而且可以与 PBAT 基体结合形成氢键,增加两者间的相容性,使 zeolite-KH550 制备的 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的水蒸气阻隔性能较好^[42-44]。

2.9 复合薄膜水接触角分析

图 10 为 PBAT/4A 沸石复合薄膜和 PBAT/zeolite-KH550-40%、PBAT/zeolite-SDBS-40% 的动态水接触角测定结果。

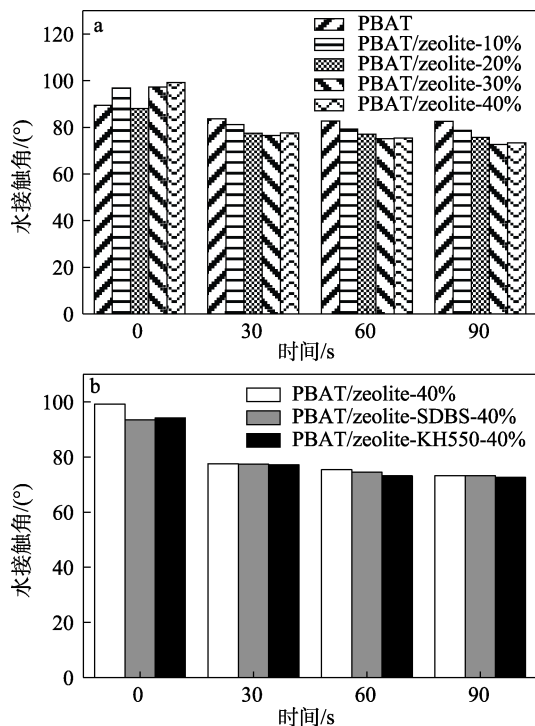


图 10 PBAT/4A 沸石复合薄膜 (a) 及 PBAT/zeolite-KH550-40% 和 PBAT/zeolite-SDBS-40% (b) 的动态水接触角

Fig. 10 Dynamic water contact angle of PBAT/4A zeolite composite films, PBAT/zeolite-KH550-40% and PBAT/zeolite-SDBS-40%

亲水基团与水接触角有直接相关性。PBAT 中羰基 ($C=O$) 和酯基 ($-COOR$) 具有良好的亲水性,同时沸石中含有大量的羟基,且羟基亲水性大于羰基和酯基。从图 10 可以看出,所有薄膜的水接触角随着时间增加迅速降低。对于 PBAT/4A 沸石复合薄膜,zeolite 含量越高,水接触角随时间变化越明显。这是因为,zeolite 的加入,使 PBAT/4A 沸石复合薄膜表面较为粗糙,水滴刚开始接触时,水接触角较大,当薄膜被润湿后,亲水基团迅速与水亲和,接触角迅速下降^[45]。另外,在 PBAT/4A 沸石复合薄膜的制备过程中,zeolite 中的羟基可能与 PBAT 基团反应而被消耗掉^[37]。相较于 PBAT 膜,PBAT/4A 沸石复合薄膜 30、60、90 s 时的水接触角减小,PBAT/zeolite-30% 在 90 s 时的水接触角最小,为 72.6° 。而 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜较 PBAT/4A 沸石复合薄膜的水接触角更小,表明 zeolite-SDBS 和 zeolite-KH550 改善了复合薄膜的亲水性。

3 结论

采用 KH550 和 SDDBS 对 4A 沸石进行改性,制备了 zeolite-KH550 和 zeolite-SDDBS,然后通过溶液浇铸法,制备了 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜。并基于系统表征与性能测试,考察了 4A 沸石改性对复合薄膜机械性能、热稳定性等的影响。

(1) KH550 和 SDDBS 使沸石的 Zeta 电位从 23.6 mV 变成 -46.2 和 -45.8 mV ,有效改善了 4A 沸石在 PBAT 基体中的分散性,显著提升了复合薄膜的综合性能。

(2) zeolite-KH550 和 zeolite-SDDBS 在提高复合薄膜力学性能、热稳定性、结晶度和亲水性方面具有显著效果。当 zeolite-KH550 含量为 20% 时,薄膜的拉伸强度 (15.4 MPa) 较 PBAT/4A 沸石复合薄膜 (12.6 MPa) 提高了 22.2%; 当 zeolite-KH550 含量为 30% 时,PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的断裂伸长率 (331.0%),较 PBAT/4A 沸石复合薄膜 (266.0%) 提高了 24.4%; 当 zeolite-KH550 含量为 40% 时,PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜的初始分解温度 (370.9°C),较 PBAT/4A 沸石复合薄膜 (366.1°C) 提高了 1.3%。而当 zeolite 含量增加至 40% 时,制备的复合薄膜的亲水性和水蒸气透过系数明显增加,zeolite-KH550 可以进一步提高薄膜亲水性的同时降低水蒸气透过率。

本文验证了 4A 沸石改性对于提升 PBAT 复合薄膜性能的有效性,可以为解决 4A 沸石在聚合物基体中分散性差的问题提供思路,为制备高性能 PBAT/改性 4A 沸石复合薄膜奠定理论和技术基础。

后续将进一步优化改性工艺, 探索更多类型的 4A 沸石改性剂。

参考文献:

- [1] CHAI Y C, DAI W L, WU G J, *et al.* Confinement in a zeolite and zeolite catalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54(13): 2894-2904.
- [2] DE AQUINO T F, ESTEVAM S T, VIOLA V O, *et al.* CO₂ adsorption capacity of zeolites synthesized from coal fly ashes[J]. *Fuel*, 2020, 276: 118143.
- [3] LIMLAMTHONG M, YIP A C K. Recent advances in zeolite-encapsulated metal catalysts: A suitable catalyst design for catalytic biomass conversion[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 297: 122488.
- [4] GAO S H, WANG S G, HU P Y, *et al.* Performance of sorption thermal energy storage in zeolite bed reactors: Analytical solution and experiment[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 64: 107154.
- [5] MUNAVALLI B B, KARIDURAGANAVAR M Y. Development of novel sulfonic acid functionalized zeolites incorporated composite proton exchange membranes for fuel cell application[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296: 294-307.
- [6] SHANGGUAN Z C, YUAN X Z, JIANG L B, *et al.* Zeolite-based Fenton-like catalysis for pollutant removal and reclamation from wastewater[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(11): 4719-4731.
- [7] CHENG X Y (程欣宇), LIU Y J (刘艳吉), LI Z (李政), *et al.* Effect of modified natural zeolite on properties of rubber composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(7): 1473-1480.
- [8] LI Y, LI L, YU J H. Applications of zeolites in sustainable chemistry[J]. *Chem*, 2017, 3(6): 928-949.
- [9] PÉREZ-BOTELLA E, VALENCIA S, REY F. Zeolites in adsorption processes: State of the art and future prospects[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(24): 17647-17695.
- [10] SHI J H, YANG Z X, DAI H L, *et al.* Preparation and application of modified zeolites as adsorbents in wastewater treatment[J]. *Water Science and Technology*, 2018, 2017(3): 621-635.
- [11] HE C Q (何彩庆), CHEN Y N (陈云嫩), YIN R Y (殷若愚), *et al.* Removal of ammonium from water and wastewater using the adsorption and ion exchange method: A review[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2021, 50(2): 481-485.
- [12] HUANG J, KANKANAMGE N R, CHOW C, *et al.* Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents: A review[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 63: 174-197.
- [13] ANTOSIK A K, MUSIK M, MIĄDLICKI P, *et al.* Influence of acid-modified clinoptilolite on the self-adhesive properties of silicone pressure-sensitive adhesives[J]. *Polymers*, 2023, 15(3): 707.
- [14] LI X F, WANG J, GUO Y Y, *et al.* Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic hierarchical zeolites for the removal of volatile organic compounds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 128558.
- [15] LIANG Z, NI J R. Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using an integrated modification process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(1): 52-60.
- [16] HAKSARFARD Y, BAGHERI A, RAFATI A A. Synergistic effects of binary surfactant mixtures in the adsorption of diclofenac sodium drug from aqueous solution by modified zeolite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 644: 186-199.
- [17] LIU Y X (刘耀兴), GUO H C (郭会超), OUYANG T (欧阳通), *et al.* Phosphorus removal using hydrous ceric oxide impregnated zeolite HCO-MZ[J]. *Journal of Jimei University(Natural Science) (集美大学学报: 自然科学版)*, 2009, 14(2): 131-136.
- [18] HAN X B, CAO Z L, WANG R Y, *et al.* Effect of silane coupling agent modified zeolite warm mix additives on properties of asphalt[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 259: 119713.
- [19] WANG Z Q, LIU Y F, LYU H Q, *et al.* Enhancement of interface performance between shape memory alloy fiber and polymer matrix using silane coupling agent KH550 and Al₂O₃ nanoparticles[J]. *Polymer Composites*, 2018, 39(9): 3040-3047.
- [20] ZHANG Z (张卓). Preparation and properties of one-dimensional nano materials reinforced cellulose-based composite film[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University (兰州交通大学), 2020.
- [21] WANG Z, MENG X B, YAN K, *et al.* Study on the inhibition of Al-Mg alloy dust explosion by modified Mg(OH)₂[J]. *Powder Technology*, 2021, 384: 284-296.
- [22] WANG Y (王燕), YANG S S (杨帅帅), ZHANG G T (张国涛), *et al.* Explosion suppression characteristics and mechanism of ethylene by modified zeolite[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2023, 74(12): 5048-5060.
- [23] LIU B W (刘博文). Synthesis, evaluation and application of modified nano silica plugging agent[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University (西安石油大学), 2023.
- [24] ZHAO L N, ZHANG Q, LI X B, *et al.* Adsorption of Cu(II) by phosphogypsum modified with sodium dodecyl benzene sulfonate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 387: 121808.
- [25] CHENG Q K (程庆魁), YAN C (闫闯), BAI P X (白鹏翔), *et al.* Study on the properties of coupling agent modified 4A zeolite/natural rubber composite[J]. *Special Purpose Rubber Products (特种橡胶制品)*, 2019, 40(4): 6.
- [26] GAO Z F (高中飞), WANG M H (王明贺), CHEN N F (陈南飞), *et al.* Modification of silica by silane A171 via wet method and applications[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2018, 38(2): 79-82, 84.
- [27] BONACCORSI L, BRUZZANITI P, CALABRESE L, *et al.* Organosilanes functionalization of alumina-silica zeolites for water adsorption applications[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 234: 113-119.
- [28] WANG C J (王昌建). Study on the synthesis and properties of novel surfactants[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2005.
- [29] WU W (毋伟), CHEN J F (陈建峰), QU Y X (屈一新). Influence of the kinds and structure of silane coupling agent on polymer grafting modification of the ultrafine silicon dioxide surface[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2004, 32(5): 570-575.
- [30] LENG S Z (冷少争). Regulation and mechanism of hydrophobicity of natural zeolite by acid treatment and organic modification[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2020.
- [31] CHENG Q K (程庆魁). Study on properties of modified 4A zeolite/polymer composites[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学), 2020.
- [32] DU G X (杜高翔), ZHENG S L (郑水林), LI Y (李杨). Surface modification of ultra-fine brucite powder by silane coupling agent[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2005, 33(5): 659-664.
- [33] LI B Z (李宝智). Application of silane coupling agent in surface modification of silicate mineral powder[J]. *Non-Metallic Mines (非金属矿)*, 2007(S1): 8-10.
- [34] JIANG J H (姜佳慧). The adsorption properties of modified zeolites and modified bentonite on heavy metal ions[D]. Jinan: Shandong Jianzhu University (山东建筑大学), 2016.
- [35] XIE D (谢东), ZHANG Y X (张玉欣), CUI Y F (崔跃飞), *et al.* Preparation and water vapor barrier properties of PBAT/nano MMT composite film[J]. *Plastics Science and Technology (塑料科技)*, 2018, 46(10): 40-44.
- [36] SHANG X Y (尚晓煜), XUE Y (薛禹), LI K T (李坤天), *et al.* Preparation and properties of vermiculite/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composite films[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(8): 1767-1775.
- [37] WANG C X (王从晓). Research on preparation and properties of the biodegradable composite material based on poly(butylene adipate-co-terephthalate)[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2023.