

聚丁二酸丁二醇酯/笼型低聚倍半硅氧烷纳米复合材料的 结晶行为研究*

魏志勇^{1,2**} 周 城² 宋 平¹ 陈广义¹ 战美秋³ 梁继才^{1,3} 张万喜^{1,3}

(¹大连理工大学 工业装备结构分析国家重点实验室 运载工程与力学学部 汽车工程学院 大连 116024)

(²辽宁省高分子科学与工程重点实验室 大连 116024) (³吉林大学材料科学与工程学院 长春 130012)

摘 要 通过溶液复合制备了聚丁二酸丁二醇酯(PBS)/氨基笼型低聚倍半硅氧烷(POSS)纳米复合材料,并研究了 POSS 的加入对其微观结构、晶体结构、结晶行为、球晶形态和球晶生长速率、力学性能和热稳定性等方面的影响.扫描电镜观察 POSS 能够均匀纳米级地分散在 PBS 基体中,呈现良好的界面作用. X-射线衍射仪测试表明加入 POSS 不影响基体 PBS 的晶型,且 POSS 在基体中以晶体形态存在.差示扫描量热测试显示加入 POSS 反而降低了非等温结晶温度,延长了等温结晶时间,表明 POSS 的成核能力非常有限,且 POSS 的加入阻碍了 PBS 链段的运动,偏光显微镜观察 POSS 降低了 PBS 的球晶生长速率.力学性能测试表明 POSS 提高了 PBS 的杨氏模量和储能模量,增强效果不显著,降低了 PBS 的断裂伸长率,提高了 PBS 的玻璃化转变温度. POSS 分解温度低于 PBS,但不影响基体 PBS 的热稳定性.综上实验结果分析,POSS 分子上的氨基与 PBS 链段上的羰基形成较强的分子间氢键作用,以及 POSS 的笼型结构起物理交联点作用在 PBS/POSS 纳米复合材料中形成三维网络结构,是 POSS 影响 PBS 的结晶行为和力学性能的主要原因.

关键词 聚丁二酸丁二醇酯,笼型低聚倍半硅氧烷,纳米复合材料,阻碍结晶

近年来资源紧缺和“白色污染”等环境问题日益严峻,脂肪族聚酯等生物可降解高分子材料受到人们越来越多的关注^[1].聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是一种性能优良的脂肪族聚酯,干燥环境中稳定,可在较长的贮存和使用期内保持性能稳定,在泥土、海水及堆肥中能完全降解,易被自然界中的多种微生物或动、植物体内的酶分解、代谢,最终形成二氧化碳和水.此聚酯可以实现来自自然、回归自然的绿色循环生产,是一种可完全生态循环的绿色高分子材料^[2].然而 PBS 在加工使用中,存在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、熔体强度低等缺陷,制约了其广泛应用^[3].通常可采用加入其它高分子或无机填料改善其结晶性能与物理性能^[3-7],如在 PBS 中加入黏土^[3]、纳米二氧化硅^[4]、高岭土^[5]、层状双金属氢氧化物^[6,7]可提高其结晶能力和杨氏模量等力学性能.

笼型低聚倍半硅氧烷(POSS)是由 Si—O—Si 组成内部无机骨架,外部连接有机基团的纳米级三

维结构体系,是继填料和有机黏土之后的第三代聚合物改性粒子^[8].POSS 的硅氧骨架外围包裹着数目较多的有机基团,使得其有机物的相容性非常优异,能很好的在有机大分子、聚合物中分散,分散尺度达到纳米级别,从而起到其纳米效应^[9].近年来大量研究表明 POSS 对聚乳酸(PLA)^[10-16]和聚-ε-己内酯(PCL)^[17-21]等生物可降解聚酯的结晶速率、降解速率、力学强度等多项性能均有很大的提高,然而鲜有 POSS 对 PBS 改性的相关报道^[22,23].因此,本文采用溶液共混的方法将氨基 POSS 与 PBS 进行复合,考察 POSS 在 PBS 基体中的分散以及对 PBS 的结晶行为、球晶形态、晶体结构、力学性能和热稳定性的影响,以期对 PBS 的改性研究和实际应用起到参考和指导作用.

1 实验部分

1.1 原料

聚丁二酸丁二醇酯(PBS),安庆和兴化工有限责任公司生产,产品牌号 HX-2101,熔融指数为

* 2013-01-11 收稿,2013-02-17 修稿;国家自然科学基金(基金号 31000427)和中央高校基本科研业务费(基金号 DUT12JB09)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:zywei@dlut.edu.cn

4 ~ 5 g/10min (190 °C, 0.325 kg); 氨丙基异丁基笼型低聚倍半硅氧烷 (POSS), 购自长沙巴溪仪器代理的美国 Hybrid Plastics 公司产品, 产品牌号 AM0265, 分子结构式和物性参数详见该公司网站. 溶液共混用的溶剂氯仿为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司产品.

1.2 PBS/POSS 复合材料的制备

称取一定质量的 POSS 置于盛有适量氯仿的烧杯中, 磁力搅拌 30 min, 与相应含量的 PBS 氯仿溶液混合并超声分散 2 h, 将混合溶液倒入培养皿中自然挥发 24 h 以去除溶剂, 所得复合膜放入真空烘箱 50 °C 干燥 3 天, 完全去除溶剂, 热压成薄片备用. 根据 POSS 在复合材料中的质量百分数, 将添加了 1 wt% 和 5 wt% POSS 的样品分别命名为 PBS1 和 PBS5. 另外聚丁二酸丁二醇酯也经历同样的实验过程 (氯仿溶解挥发成膜干燥) 作为对比, 记做 PBS.

1.3 分析测试

扫描电子显微镜-X射线能谱分析 (SEM-EDX) 测试, 热压成型的样条在脆断后喷金利用 Hitachi S4800 场发射 SEM 观察断面形貌, 并选取一定区域进行 EDX 分析.

X-射线衍射仪 (XRD) 测试, 在日本理学 D/Max-Ultima + 型 X 射线衍射仪上进行, Ni 过滤, Cu K α 射线 (40 kV, 30 mA), $\lambda = 0.154$ nm, 扫描角度 2θ 从 5° 至 30°, 步长 0.02 (°)/s, 扫描速率 1.2 (°)/min.

示差扫描量热仪 (DSC) 测试, 称量 5 ~ 6 mg 样品采用 Mettler-Toledo DSC1 型进行测试. 非等温结晶过程是从室温快速加热到 130 °C 恒温 5 min 消除热历史, 然后以 10 K/min 的速率冷却到 -10 °C, 再以 10 K/min 升温至 130 °C. 等温结晶过程: 消除热历史后以 50 K/min 的速率降温至 80 °C 等温结晶, 待结晶充分完成后再以 10 K/min 升温至 130 °C.

球晶形态和球晶生长速率测试, 采用配置 Link-600 热台的 Leica-4500P 型偏光显微镜观察, 样品放置在两片盖玻片之间, 快速升温到 130 °C 熔融恒温 5 min 消除热历史, 然后以 50 K/min 的速率迅速冷却至设定的温度恒温结晶, 待球晶尺寸大小合适时, 选取有多个分散开的球晶的视野进行相同时间间隔的拍摄, 直至球晶完全充满视野.

拉伸试验采用 Instron1211 万能试验机进行

拉伸测试, 样品热压成型后裁剪成尺寸为 100 mm \times 10 mm \times 5 mm \times 1.2 mm (厚) 的哑铃状样条, 拉伸速率 20 mm/min, 每组至少 5 个取平均值.

动态力学分析 (DMA) 通过仪器 Q800 (TA, USA) 测试, 拉伸模式, 频率为 1 Hz, 样品大小为 10 mm \times 4 mm \times 0.4 mm, 以 3 K/min 从 -60 °C 加热到 80 °C.

热稳定性采用德国 NETZSCH-209 热重分析仪测定, 在氮气的环境下, 以 20 K/min 从室温升温到 600 °C.

2 结果与讨论

2.1 POSS 在 PBS 基体中的分散形态

首先通过扫描电镜观察 PBS/POSS 纳米复合材料的微观结构, 主要包括两个方面: (1) 纳米粒子在聚合物基体中的分散形态和尺度; (2) 纳米粒子与聚合物基体之间的相互作用, 即纳米粒子与聚合物基体之间的界面形态. 从图 1 可以看出 POSS 纳米粒子在 PBS 基体中的均匀分散, 成球状颗粒, 直径大约在 50 到 100 nm 之间. POSS 分子的空间尺寸在 1 ~ 5 nm 之间, 表明已发生了明显的团聚/聚集, 但仍能达到纳米级分散程度. POSS 纳米粒子镶嵌在断面之中, 少量表面比较光滑, 多数被基体分子所包覆, 说明 POSS 纳米粒子和基体之间存在较强的作用力, 良好的界面作用. PBS5 和 PBS1 中的纳米粒子尺寸接近, 但颗粒数目要比 PBS1 多, EDX 测定硅元素含量增加, 与复合材料中 POSS 的添加量相符, 这也进一步说明 POSS 与 PBS 基体有一定的相容性, 能够在 PBS 中均匀分散. 通过分析所有 POSS 和 PBS 的结构, 我们推测 POSS 和 PBS 的这种相容性和相互作用力主要来源于 POSS 的氨基与 PBS 的羰基之间的氢键作用, 这种分子间的氢键作用在以前的研究已经得到充分证明^[2, 21, 24-26], 并在很大程度上决定了 POSS 对聚合物基体的诸多性能的影响, 如结晶行为、球晶生长速率、力学性能、热稳定性等, 将在下面的研究中阐述.

POSS 及其 PBS 复合材料的 X-射线衍射谱图如图 2 所示, 纯 PBS 的 3 个主要的特征衍射峰大约在 19.5°、21.9° 和 22.5°, 分别对应着 PBS 的 α 晶型的 (020)、(021) 和 (110) 晶面^[6]. PBS/POSS 纳米复合材料中 PBS 的衍射峰位置并未改变, 表明 POSS 的加入并没有改变 PBS 的晶型. POSS 3 个主要的衍射峰分别是 8.0°、8.9° 和 20.0°, 与八

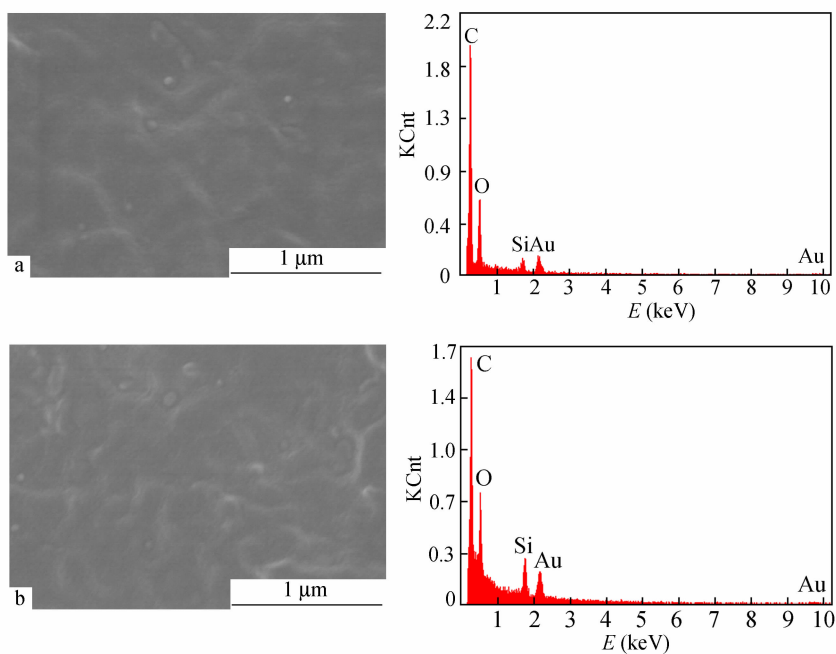


Fig. 1 SEM-EDX images of (a) PBS1 and (b) PBS5 nanocomposites

异丁基 POSS 的衍射峰接近^[11]. PBS/POSS 复合材料在 8.0° 附近出现 POSS 的衍射特征峰,且随 POSS 含量增加衍射峰显著增强,表明氨丙基取代异丁基后的 POSS 分子具有较强的结晶能力,在复合材料中能够以晶体形式存在.这种在聚合物基体中形成 POSS 纳米晶的现象在 PLA/POSS 和 PCL/POSS 纳米复合材料中都能观察到^[10-21].

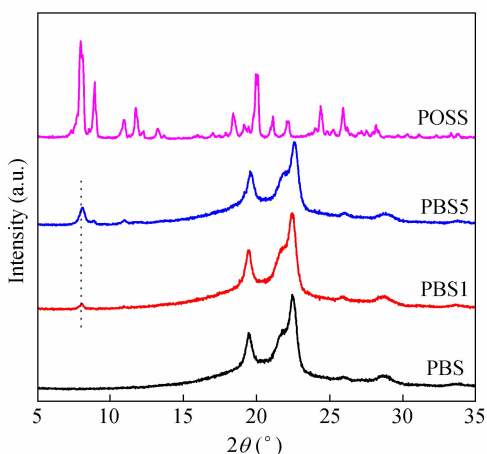


Fig. 2 XRD patterns of POSS, PBS and PBS/POSS nanocomposites

2.2 POSS 对 PBS 结晶行为的影响

聚合物的熔融结晶行为对聚合物加工有着重要的指导意义,而纳米粒子的加入对聚合物熔融结晶行为有着重要的影响.通常纳米粒子的加入具有成核作用,提高聚合物的结晶温度 (T_c),缩

短聚合物加工成型的热处理时间.我们用示差扫描量热仪 (DSC) 研究了加入 POSS 对 PBS 熔融结晶行为的影响. POSS、PBS 及其复合材料的非等温结晶的曲线如图 3(a) 所示,相应的热力学参数总结于表 1 中.随着 POSS 含量的提高, PBS 的熔融结晶温度逐渐降低,说明与预期的无机填料加入一般促进基体结晶相反, POSS 不但没有促进 PBS 结晶,反而阻碍了结晶.结晶高分子的结晶过程包括晶核形成和晶粒生长两个步骤,所以结晶速度包含成核速度和晶体生长速度:(1) DSC 测得 POSS 的结晶温度和熔融温度分别为 39.9°C 和 56.1°C ,均低于相应的 PBS 结晶和熔融温度.成核剂一般要求结晶和熔融温度均高于基体,以便在基体熔融结晶之前结晶形成晶体提供成核点.有研究表明长径比大的碳纳米管之类填料的成核效果好,而长径比小的 POSS (长径比 = 1) 的成核效果较差^[27].(2) POSS 分子上的氨基与 PBS 链段上的羰基形成分子间氢键作用, POSS 的笼型结构起物理交联点作用,在 PBS/POSS 纳米复合材料中形成三维网络结构,限制了 PBS 链段的运动,抑制了 PBS 的结晶,在 DSC 测定中表现结晶放热滞后, POM 测定球晶生长速率变小.在 PCL/单宁酸 (TA), PCL/八氨苯基 POSS 和 PCL/三硅羟基苯基 POSS 共混体系研究中出现类似现象^[21, 28], TA 和 POSS 的加入降低了 PCL 的结晶速率,其原因为 TA 和 POSS 分子中存在较多的羟

基或氨基,与 PCL 的羰基形成较强的氢键作用,抑制了 PCL 的结晶.

PBS 和 PBS/POSS 非等温结晶后的熔融曲线呈现相似的多重熔融行为(图 3(b)),在主熔融峰(T_m)前出现一个结晶放热峰(T_{exo}).这是由于冷却过程中结晶温度较低,初级结晶形成的片晶

厚度较薄,晶体不完善,在升温过程中通过熔融-再结晶形成较完善的晶体,均出现在 105 °C 左右,属于典型熔融一再结晶一再熔融机理^[7].不同含量 POSS 加入量的 PBS 熔融行为的差别在于熔融再结晶放热峰(T_{exo})出现的温度的高低,与其在冷却过程中结晶峰是对应的,出现的顺序也一致.

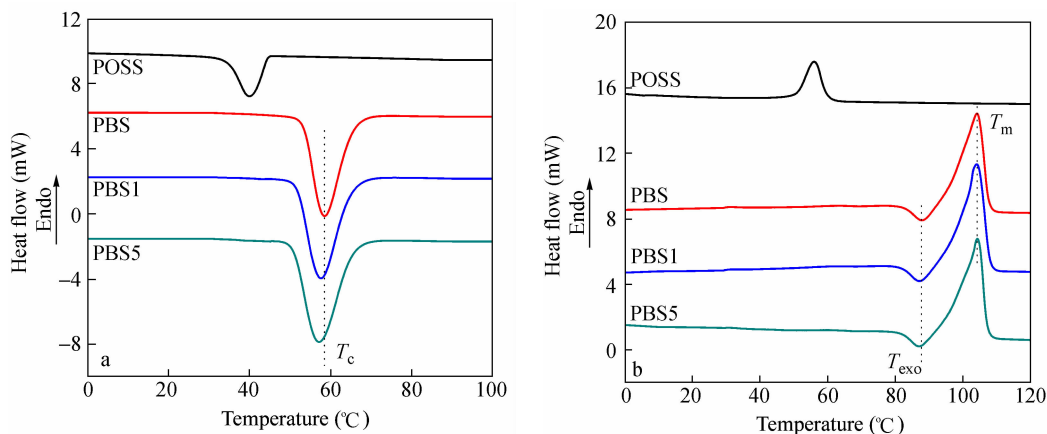


Fig. 3 (a) DSC cooling curves and (b) sequent melting curves of nonisothermal crystallization of PBS and PBS/POSS nanocomposites at cooling or heating rate of 10 K/min

Table 1 Parameters of nonisothermal and isothermal crystallizations of PBS/POSS nanocomposites

Sample	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_{exo} (°C)	n	k (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
POSS	39.9	18.3	56.1	17.7	—	—	—	—
PBS	58.6	59.7	104.1	58.4	87.8	2.21	0.0076	7.87
PBS1	57.1	57.5	104.0	55.6	87.0	2.23	0.0058	8.71
PBS5	56.7	53.8	104.1	52.1	86.8	2.30	0.0039	9.66

我们进而研究了 POSS 对 PBS 等温结晶行为的影响,选取 80 °C 对 PBS 及其复合材料进行了等温结晶测试如图 4.从图 4(a)可以看出随着 POSS 的加入和含量增加,等温结晶所用的时间逐渐延长.等温结晶动力学分析表明符合 Avrami 方程(图 4(b)),呈现良好的线性关系,所得热力学

参数也总结在表 1 中.可以看出 PBS 及其 POSS 纳米复合材料的 n 值均在 2.2 ~ 2.3 之间,说明 POSS 纳米粒子的加入并没有改变 PBS 的结晶机理. k 值逐渐变小,说明结晶速率变慢,与相应的半结晶时间($t_{1/2}$)变化趋势一致.上述研究结果表明 POSS 对 PBS 非等温结晶和等温结晶行为的影

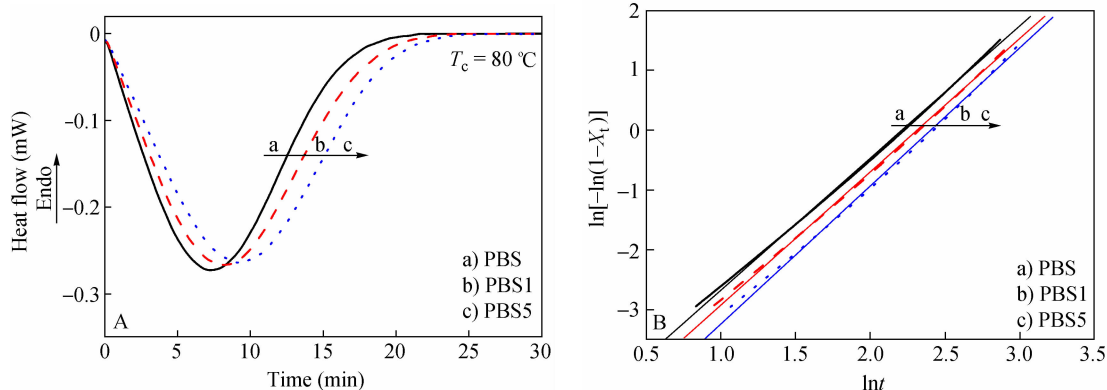


Fig. 4 (a) DSC thermograms and (b) Avrami plots of $\ln[-\ln(1-X_t)]$ versus $\ln t$ for PBS and PBS/POSS nanocomposites of isothermal crystallization at 80 °C

响是一致的,也说明 POSS 一方面成核作用很弱,另一方面阻碍了分子链段运动,抑制了晶体生长速率,因此在总体上表现为阻碍结晶。

2.3 球晶形态与球晶生长速率

采用热台偏光显微镜来观察 PBS、PBS1 和 PBS5 的球晶形态和尺寸,测量 PBS 的球晶生长速率. 图 5 所示在相同的等温结晶温度(80 °C)和 3 个不同的时间点(4 min, 7 min 和 30 min 结晶完

成)拍摄的多个球晶形态,可以观察到大小差不多的双折射环带球晶形态结构,说明 POSS 的加入不影响球晶形态,推断 POSS 应被排除在球晶片晶结构之外. 利用 POM 分析处理软件,每个试样选取 3~5 个球晶测量不同拍照时间下的球晶半径,以 80 °C 为例,球晶半径的平均值和时间的线性函数关系如图 6 所示,计算球晶生长速率。

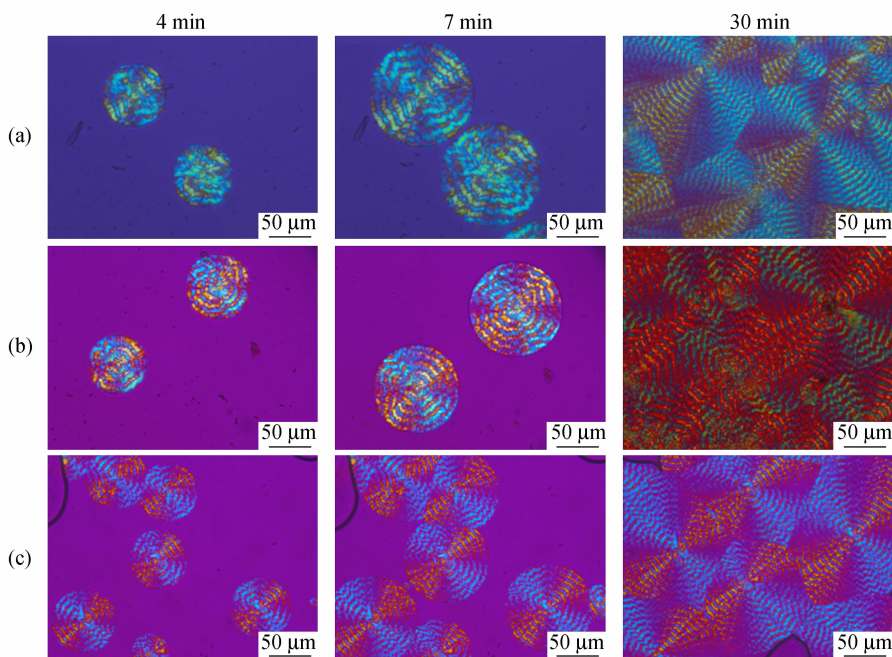


Fig. 5 POM images of (a) PBS, (b) PBS1 and (c) PBS5 nanocomposites isothermally crystallized at 80 °C for indicated crystallization times

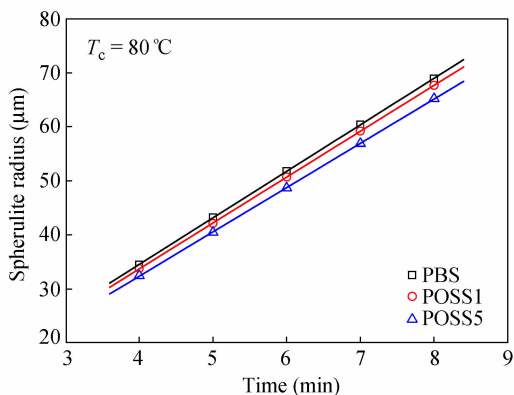


Fig. 6 Spherulite radius versus time of PBS and PBS/POSS nanocomposites during isothermal crystallization at 80 °C

实验测得 80 °C 时 PBS、PBS1 和 PBS5 的球晶生长速率依次为: $(8.60 \pm 0.02) \mu\text{m}/\text{min}$, $(8.48 \pm 0.02) \mu\text{m}/\text{min}$, $(8.18 \pm 0.03) \mu\text{m}/\text{min}$. 随着 POSS 含量的增加, PBS 的球晶生长速率逐

渐下降,这说明 POSS 的加入阻碍了 PBS 链段的运动,抑制了 PBS 的球晶生长. 此前王珂^[29]报道聚丙烯-硫酸钡(PP-BaSO₄)之间强的界面作用阻碍了 PP 结晶,降低了球晶生长速率,近来邱兆斌

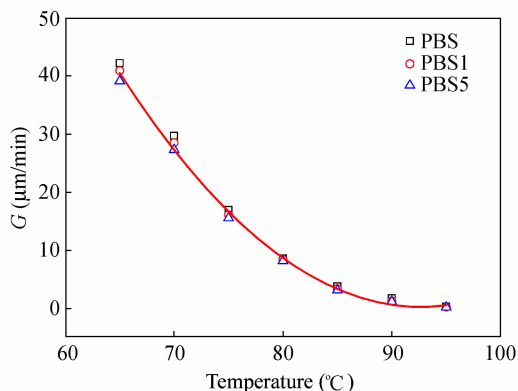


Fig. 7 Spherulite grow rate of PBS and PBS/POSS nanocomposites at various crystallization temperatures

等发现八氨苯基 POSS 和单宁酸 (TA) 均降低了 PCL 的球晶生长速率^[28]. 图 7 显示 60 °C 到 90 °C 结晶温度范围内的球晶生长速率 (G), 可以看出对于所有样品的 G 均随结晶温度升高而降低, 表明是成核控制的增长. 在低温下 G 较大, 清楚地看到随着 POSS 的增加, G 下降明显. 这也证实了前面非等温结晶和等温结晶实验结果的推测, 即

Table 2 Mechanical properties of PBS/POSS nanocomposites

Sample	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)	Elongation at break (%)
PBS	32.5 ± 0.6	423 ± 9.0	208 ± 9.5
PBS1	34.7 ± 0.5	573 ± 7.5	104 ± 7.8
PBS5	31.6 ± 0.7	487 ± 8.5	42 ± 8.2

可以看出, (1) POSS 的加入对 PBS 的力学性能没有显著增强作用. 有研究表明填料的增强作用依赖于填料的形状、粒子大小、聚集尺寸、长径比、表面特性和分散程度^[30]. 其中原因主要是低含量 POSS 在 PBS 基体中分散地很均匀, 高含量 POSS 容易发生团聚, 产生缺陷, 影响了载荷的传递, 反而降低材料的力学性能. POSS 的长径比太小也是增强效果不显著的一个原因^[31], 另外结晶度和球晶大小对结晶性聚合物复合材料的力学性能有着重要影响, 前面 DSC 和 POM 结果表明 POSS 的成核作用很小, 而球晶生长速率降低的有限, 最终形成球晶形态和大小没有显著差别. (2) POSS 的加入显著提高了 PBS 的杨氏模量, PBS1 和 PBS5 的杨氏模量分别为 573 MPa 和 487 MPa, 相对于纯 PBS (423 MPa) 分别提高了 35%、15%. (3) 随着 POSS 含量增加, 复合材料的断裂伸长率逐步降低, 这可能因为在拉伸屈服的阶段, PBS 分子链逐渐取向排列, 将 POSS 粒子排挤到一起, 最后造成缺陷导致断裂^[31].

进而研究了 POSS 对 PBS 的动态力学性能的影响, 分析温度对 PBS 及其复合材料的储能模量 (E') 的影响. 从图 8 (a) 中可以看出, 在低温下 (-50 °C), PBS、PBS1 和 PBS5 的模量分别为 2930 MPa、3980 MPa 和 3580 MPa, 分别提高了 36%、22%, 原因如前述加入过多的 POSS 容易团聚造成缺陷导致模量反而出现下降. 低温下 PBS 的分子链链段不能运动, 且相对结晶完全, 因此储能模量较高. 在室温 (25 °C), PBS、PBS1 和 PBS5 的模量分别为 413 MPa、570 MPa 和 512 MPa, 分别提高了 38%、24%. 这时因为温度在 PBS 的 T_g

PBS 分子链上的羰基与 POSS 的氨基之间的存在较强的氢键作用.

2.4 POSS 对 PBS 力学性能的影响

采用万能试验机对 PBS/POSS 纳米复合材料进行了拉伸实验, 拉伸强度、杨氏模量、断裂伸长率结果见表 2.

以上, PBS 无定形区的链段可以运动, 因此储能模量较低, 这时 POSS 对 PBS 的链段的限制作用较明显, 提高 PBS 的储能模量的百分比相对明显.

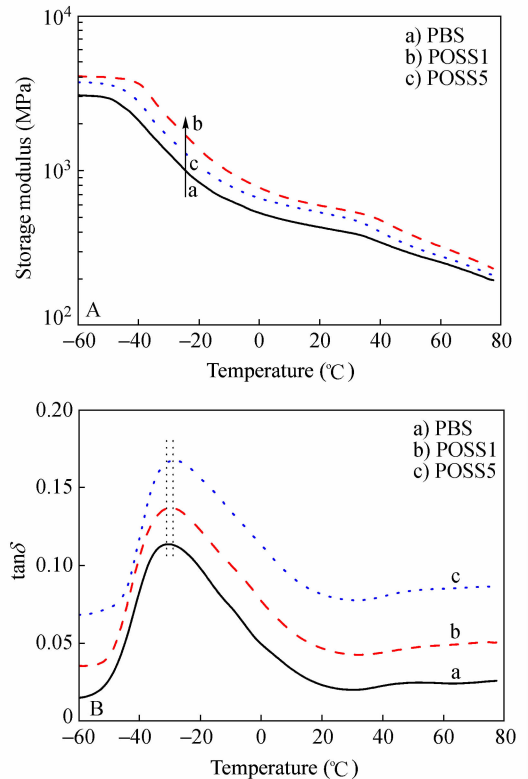


Fig. 8 Temperature dependences of (A) storage modulus and (B) $\tan\delta$ of PBS and PBS/POSS nanocomposites

损耗因子 ($\tan\delta$) 可反映填料对复合材料玻璃化转变温度 (T_g) 的影响. 填料促进还是限制聚合物分子运动, 对聚合物 T_g 的影响没有统一的规律. 有研究表明 PEO 的加入使 PBS 的 T_g 下降^[32,33], 而二氧化硅、碳纳米管和石墨烯使得

PBS 的 T_g 上升^[4,34,35], 也有文献认为填料对 T_g 没有影响或影响很小^[6, 36,37]. 图 8 (b) 显示 PBS/POSS 纳米复合材料的损耗因子随温度的变化. 可以看出, 随 POSS 含量的增加, 损耗因子最大峰对应的温度逐渐升高, 从纯 PBS 的 $-30.6\text{ }^\circ\text{C}$ 上升到 PBS1 的 $-29.8\text{ }^\circ\text{C}$, PBS5 的 $-28.3\text{ }^\circ\text{C}$. 这是因为随着 POSS 的加入, POSS 纳米粒子表面的氨基与 PBS 的酯基形成了氢键相互作用, 同时 POSS 的笼型结构起到了物理交联点的作用, 使 PBS 不定形区链段的运动受限, 导致 PBS 玻璃化转变温度升高^[21, 22].

2.5 POSS 对 PBS 热稳定性的影响

无机纳米粒子的加入会对聚合物基体的热稳定性产生一定的影响, 有研究表明 POSS 的引入会与聚合物分子或聚合物降解产物间产生相互作用, 从而提高聚合物的热稳定性, 有一定的阻燃作用^[23]. POSS 对 PBS 基体热稳定性的影响如图 9

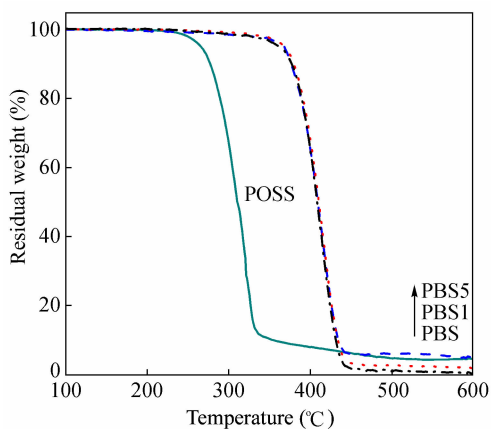


Fig. 9 TGA thermograms for PBS, POSS and PBS/POSS nanocomposites

所示, POSS 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 就开始分解, 比 PBS 分解温度低了约 $100\text{ }^\circ\text{C}$. 一般将材料质量损失 5% 的温度定义为降解温度, PBS、PBS1 和 PBS5 的降解温度分别为 $362\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $367\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $368\text{ }^\circ\text{C}$, 说明 PBS 的热稳定性几乎不受热稳定性差的 POSS 的影响, POSS 分解产物对 PBS 热降解分子链断裂无催化作用, 不影响 PBS 的热稳定性. 降解温度小幅升高, 也佐证了 POSS 和 PBS 之间存在比较强的相互作用力.

3 结论

采用溶液共混法制备了 PBS/POSS 纳米复合材料, 显示 POSS 能够很好地分散在 PBS 基体中, 呈球状颗粒, 表面包覆有基体分子, 尺寸在 $50\sim 100\text{ nm}$ 之间. POSS 的加入不影响 PBS 的晶型, POSS 在基体中以晶体形式存在. DSC 测试显示 POSS 的加入降低了非等温结晶温度, 延长了等温结晶时间, 表明 POSS 的成核能力很弱, 且 POSS 的加入阻碍了 PBS 链段的运动, 降低了 PBS 的球晶生长速率. POSS 提高了 PBS 的杨氏模量和储能模量, 增强效果不显著, 降低了 PBS 的断裂伸长率, 提高了 PBS 的玻璃化转变温度. POSS 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 就开始分解, 分解温度低于 PBS, 但分解产物不影响基体 PBS 的热稳定性. 研究结果表明 POSS 分子上的氨基与 PBS 链段上的羰基形成较强的分子间氢键作用, 加之 POSS 的笼型结构起物理交联点作用, 在 PBS/POSS 纳米复合材料中形成三维网络结构, 是限制 PBS 链段的运动和抑制 PBS 的结晶的主要原因.

REFERENCES

- 1 Xu Yongxiang(徐永祥), Xu Jun(徐军), Sun Yuanbi(孙元碧), Liu Dehua(刘德华), Guo Baohua(郭宝华), Xie Xuming(谢续明). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (8): 1001 ~ 1006
- 2 Xu J, Guo B-H. *Biotechnology Journal*. 2010, 5: 1149 ~ 1163
- 3 Ray SS, Okamoto K, Okamoto M. *Macromolecules*, 2003, 36: 2355 ~ 2367
- 4 Luo Faliang(罗发亮), Zhang Xiuqin(张秀芹), Li Rongbo(李荣波), Fu Dongsheng(傅东升), Gan Zhihua(甘志华), Ji Junhui(季君辉), Wang Dujin(王笃金). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (10): 1043 ~ 1049
- 5 Tang Yixiang(唐义祥), Lou Baiyang(楼白杨), Liang Duoping(梁多平). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (5): 516 ~ 521
- 6 Wei Z, Chen G, Shi Y, Song P, Zhan M, Zhang W. *J Polym Res*, 2012, 19: Article No. 9930
- 7 Zhan M, Chen G, Wei Z, Shi Y, Zhang W. *Chinese J Polym Sci*, 2013, 31: 187 ~ 200
- 8 Wu J, Mather P T. *Polymer Reviews*, 2009, 49: 25 ~ 63
- 9 Kuo S, Chang F. *Prog Polym Sci*, 2011, 36: 1649 ~ 1696
- 10 Pan H, Qiu Z. *Macromolecules*, 2010, 43: 1499 ~ 1506
- 11 Qiu Z, Pan H. *Compos Sci Technol*, 2010, 70: 1089 ~ 1094
- 12 Turan D, Sirin H, Ozkoc G. *J Appl Polym Sci*, 2011, 121: 1067 ~ 1075
- 13 Yu J, Qiu Z. *Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 890 ~ 897
- 14 Yu J, Qiu Z. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 12579 ~ 12586
- 15 Yu J, Qiu Z. *Thermochim Acta*, 2011, 519: 90 ~ 95
- 16 Song L, Xuan S, Wang X, Hu Y. *Thermochim Acta*, 2012, 527: 1 ~ 7
- 17 Liu Y, Yang X, Zhang W, Zheng S. *Polymer*, 2006, 47: 6814 ~ 6825
- 18 Ni Y, Zheng S. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2007, 45: 2201 ~ 2214
- 19 Pan H, Yu J, Qiu Z. *Polym Eng Sci*, 2011, 51: 2159 ~ 2165
- 20 Guan W, Qiu Z. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 3203 ~ 3208
- 21 Lee KS, Chang Y W. *Polym Int*, 2013, 62: 64 ~ 70
- 22 Zhou W, Yuan S, Tan L, Chen Y, Huang Y. *Polym Eng Sci*, 2012, 52: 2063 ~ 2070
- 23 Wang X, Hu Y, Song L, Yang H, Yu B, Kandola B, Deli D. *Thermochim Acta*, 2012, 543: 156 ~ 164
- 24 Shih R S, Lu C H, Kuo S W, Chang F C. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 12855 ~ 12862
- 25 Nurkhamidah S, Woo E M, Huang I H, Su C C. *Colloid Polym Sci*, 2011, 289: 1563 ~ 1578
- 26 Luo Faliang(罗发亮), Zhang Xiuqin(张秀芹), Gan Zhihua(甘志华), Ji Junhui(季君辉), Wang Dujin(王笃金). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (2): 132 ~ 138
- 27 Miltner H E, Watzeels N, Gotzen N A, Goffin A L, Duquesne E, Benali S, Ruelle B, Peeterbroeck S, Dubois P, Goderis B, Van Assche G, Rahier H, Van Mele B. *Polymer*, 2012, 53: 1494 ~ 1506
- 28 Liang Y, Yang F, Qiu Z. *J Appl Polym Sci*, 2012, 124: 4409 ~ 4415
- 29 Wang K, Wu J S, Zeng H M. *Eur Polym J*, 2003, 39: 1647 ~ 1652
- 30 Chan C M, Wu JS, Li J X, Cheung Y K. *Polymer*, 2002, 43: 2981 ~ 2992
- 31 Ning N, Yin Q, Luo F, Zhang Q, Du R, Fu Q. *Polymer*, 2007, 48: 7374 ~ 7384
- 32 He Y, Zhu B, Kai W H, Inoue Y. *Macromolecules*, 2004, 37: 3337 ~ 3345
- 33 He Y, Zhu B, Kai W H, Inoue Y. *Macromolecules*, 2004, 37: 8050 ~ 8056
- 34 Shih Y F, Chen L S, Jeng R J. *Polymer*, 2008, 49: 4602 ~ 4611
- 35 Wang X, Yang H, Song L, Hu Y, Xing W, Lu H. *Compos Sci Technol*, 2011, 72: 1 ~ 6
- 36 Chen G X, Kim E S, Yoon J S. *J Appl Polym Sci*, 2005, 98: 1727 ~ 1732
- 37 Song L, Qiu Z. *Polym Adv Technol*, 2011, 22: 1642 ~ 1649

RETARDED CRYSTALLIZATION IN POLY(BUTYLENE SUCCINATE)/ POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANES NANOCOMPOSITES

Zhi-yong Wei^{1,2}, Cheng Zhou², Ping Song¹, Guang-yi Chen¹, Mei-qiu Zhan³,
Ji-cai Liang^{1,3}, Wan-xi Zhang^{1,3}

(¹ School of Automotive Engineering, Faculty of Vehicle Engineering and Mechanics, State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

(² Liaoning Key Laboratory of Polymer Science and Engineering, Dalian 116024)

(³ School of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract The poly(butylene succinate) (PBS) and aminopropylisobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) nanocomposites were prepared by solution-casting method. The effects of POSS on the microstructure, crystal structure, crystallization behavior, spherulitic morphology and spherulite grow rate, mechanical properties and thermal stability of PBS/POSS nanocomposites were investigated with various techniques. Scanning electron microscope measurements revealed that POSS particles were well-dispersed uniformly on the nanoscale in the PBS matrix and had a good interfacial interaction with PBS chains. Wide-angle X-ray diffraction patterns showed that the POSS molecules are able to crystallize in PBS matrix, but do not affect the crystalline structure of PBS matrix. Differential scanning calorimetry results indicated that the incorporation of POSS particles into PBS matrix, unexpectedly, decreased the crystallization temperature during nonisothermal melt crystallization and prolonged the crystallization time during isothermal crystallization. The nucleation effect of such POSS on the crystallization of PBS is extraordinarily limited; furthermore, it hindered the motion of PBS chains and decelerated the spherulite growth rate, as confirmed by polarized optical microscopy. Mechanical properties were evaluated by Instron and dynamic mechanical analysis. The Young's modulus and storage modulus of the nanocomposites were enhanced relative to PBS by the addition of POSS, however, the tensile strength was not much improved and the elongation at break was reduced for the nanocomposites. Glass transition temperature (T_g) of the PBS/POSS nanocomposites increased slightly with increasing POSS content, which indicated that the molecular mobility of amorphous PBS chains was constrained in the nanocomposites. The above results indicated that the retarded crystallization of PBS and the variation of mechanical properties of the nanocomposites in the presence of POSS were ascribed to the stronger hydrogen-bonding interactions between the POSS molecules and the PBS matrix as well as the network formation based on the POSS physical crosslinking points in the PBS/POSS nanocomposites.

Keywords Poly(butylene succinate), Polyhedral oligomeric silsesquioxanes, Nanocomposites, Retarded crystallization