

摘要

聚碳酸亚丙酯 (PPC) 是由二氧化碳和环氧丙烷聚合而成的一种生物可降解高分子材料, 它的合成利用了造成“温室效应”的二氧化碳, 其推广应用对环境保护有着重大的意义。但是 PPC 较差的力学性能和热性能在很大程度上限制了其使用。本文通过与有机化蒙脱土 (OMMT) 和有机化累托石 (OREC) 熔融共混的方法, 制备了 PPC/OMMT 和 PPC/OREC 纳米复合材料。

关于 PPC/层状硅酸盐纳米复合材料的老化和降解的研究尚未见报道。本文通过加速老化实验, 研究了 PPC/OMMT 和 PPC/OREC 纳米复合材料的热氧老化性能; 通过加速生物降解实验, 研究了 PPC/OMMT 和 PPC/OREC 纳米复合材料的生物降解性能; 在不同温度下研究了 PPC/OREC 纳米复合材料的胺解性能。

热氧老化实验结果表明: 有机粘土可以改善 PPC 的热氧老化性能; PPC/OMMT 和 PPC/OREC 复合材料对力学性能的保留率明显高于纯 PPC。这归因于 OMMT 和 OREC 的层状结构, 这种层状结构在老化时有效的阻碍了氧气向试样内部扩散。

生物降解实验结果表明: 有机粘土对 PPC 生物降解的影响因粘土含量的不同而变化。当粘土含量较高时, 粘土可促进 PPC 的降解; 而当含量较低时, 粘土又会减缓 PPC 的降解。

胺解实验结果表明, OREC 可加速 PPC 的胺解。温度或是 OREC 都可影响薄片胺解的模式。常温下, PPC 薄片的降解在其内部和表面同时发生; 低温或有 OREC 存在时, 降解主要在薄片表面进行。这跟 NH_3 能否通过薄片表面渗透到内部有关。

关键词: 聚碳酸亚丙酯, 纳米复合材料, 热氧老化, 生物降解, 胺解

ABSTRACT

Poly(propylene carbonate) (PPC) is a biodegradable polymeric material which is co-polymerized from carbon dioxide and propylene oxide. Since carbon dioxide is a known greenhouse gas, the application of PPC is significant on the environmental protection. But poor properties such as thermal stability and mechanical property exhibited by PPC have limited its practical application. In this paper, (PPC)/organoPHilic montmorillonite (OMMT) and (PPC)/organoPHilic rectorite (OREC) nanocomposites were prepared by a melt blending method .

Study concerning the aging and degradation of PPC is never reported. In this paper, the thermal oxidative aging of PPC/OMMT and PPC/OREC nanocomposites was investigated by the accelerated aging test; biodegradation of PPC/OMMT and PPC/OREC nanocomposites was investigated by the accelerated degradation test; and amidolysis of PPC/OREC nanocomposites was investigated at different temperature.

The results of thermal oxidative aging showed that the aging properties of PPC were obviously improved by adding OMMT and OREC. The retention of mechanical properties of PPC/OMMT and PPC/OREC nanocomposites were higher than that of pure PPC after thermal oxidative aging. The improvement can be attributed to the layered structure of OMMT and OREC which acts as barriers, reducing oxygen diffusion through the samples during the aging.

The results of biodegradation showed that the effect of OMMT and OREC on degradation was dependent on the content of the clay. The clay accelerated the degradation while the content of the clay was higher; and depressed the degradation while the content was lower.

The results of amidolysis showed that OREC accelerates the degradation of PPC. At the room temperature, the films of pure PPC were amidolysed on the surface and inside; with the presence of OREC or at a lower temperature, amidolysis would

process mainly on the surface of the films. It was dependent on the possibility that NH_3 penetrates the films from surface to inside.

Keywords: poly(propylene carbonate), nanocomposite, thermal oxidative aging, biodegradation, amidolysis

独创性声明

本人声明，所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表的和撰写过的研究成果，也不包含为获得武汉理工大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生签名：刘恩冉 日期：2007.6

关于论文使用授权的说明

本人完全了解武汉理工大学关于保留、使用学位论文的规定，即学校有权保留、送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩影或其他复制手段保存论文。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

研究生签名：刘恩冉 导师签名：李刚 日期：2007.6

第1章 绪论

1.1 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料及其研究进展

常用的层状硅酸盐包括蒙脱土、累托石、蛭石、高岭土和皂土等具有层状结构的无机天然矿物，这种硅酸盐资源丰富，价廉易得，是聚合物工业中常用的填料^[1]。针对层状硅酸盐特殊的层状结构，利用表面改性和纳米复合技术可使层状硅酸盐全部或部分以单晶层状态分布于聚合物基质中，提高聚合物基体的各项性能，实现层状硅酸盐由传统的体积填料向功能填料的转化，同时层状硅酸盐片层的刚性、不透性和纳米尺寸效应赋予聚合物以新的功能，在力学性能、热稳性、导电性、阻隔性能等诸多方面得到提高和改善^[2]。早在六十年代，Blumstein就利用插层聚合法制备了聚乙烯基树脂/蒙脱土纳米复合材料；直到1987年日本丰田公司报导了尼龙6/层状硅酸盐纳米复合材料的优异性能，PLS纳米复合材料才引起各国的广泛关注^[3]。目前，PLS纳米复合材料得到较多的研究和应用，并由此制备出一批具有特殊性能的新型材料^[4]。

1.1.1 PLS 纳米复合材料的制备

PLS纳米复合材料的制备根据复合的过程的不同，可以将插层复合分为两大类^[5]：

(1) 单体原位聚合

聚合物单体先分散，插层进入层状硅酸盐片层中，然后原位聚合，利用聚合时放出的大量热克服硅酸盐片层间的库仑力，使其剥离，从而使硅酸盐片层与聚合物基体以纳米尺度相复合。

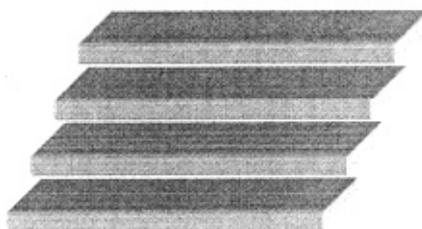
(2) 聚合物插层

聚合物以熔融、溶液或乳液状态与层状硅酸盐混合，利用力化学或热力化学作用使层状硅酸盐剥离成纳米尺度的片层并均匀分散在聚合物基体中。由于单体或聚合物插入了层状硅酸盐片层之间，使得粘土的层间距增大，片层之间的作用力减小，当小到一定的程度，硅酸盐的层状结构也就不复存在，而被剥离成单元片层，单元片层均匀分散在聚合物基体中，便实现了高分子与粘土类

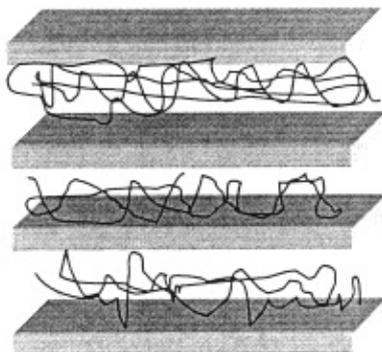
层状硅酸盐在纳米尺度上的复合，制备出性能优异的纳米复合材料。

1.1.2 PLS 纳米复合材料的结构

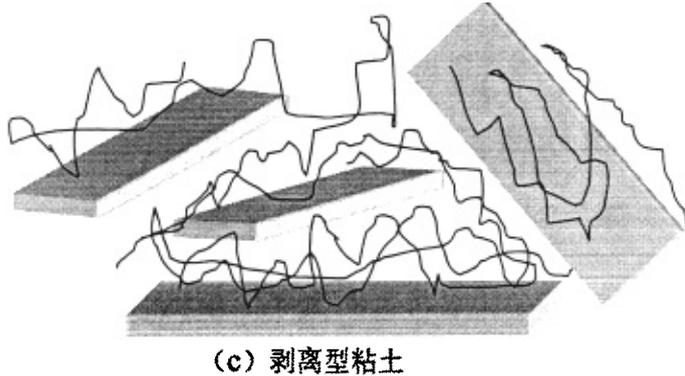
经插层剂处理的粘土的结构和表面性质发生了变化，在聚合物中的形态也发生了相应的变化。图1-1中给出了PLS纳米复合材料和PLS复合材料的不同的结构：其中曲线代表聚合物基体，片状物代表粘土的片层断面。图a为未经处理的粘土在聚合物中的分散形态，可见粘土以聚集态分散于聚合物基体中，和聚合物接触的面积小，不能达到有机的结合。图b为插层型纳米复合材料的结构示意图，聚合物插层进入粘土片层间，粘土层间距虽有所增大，但片层仍保持原来的有序结构，限制了高分子链的运动。而图c剥离型纳米复合材料中粘土的片层结构完全被打乱，以单元片层形态无规则分散在聚合物基体中，粘土片层和聚合物实现了纳米尺度的均匀混合，不但使得接触面积大大增大，而且高分子链仍可以在层外空间自由运动。不同的结构使得它们具有不同的性能，有着不同的用途：插层型纳米复合材料可作为各向异性的功能材料；而剥离型纳米复合材料具有很强的增强效应，是理想的强韧性材料。



(a) 未处理粘土



(b) 插层型粘土



(c) 剥离型粘土

图1-1 聚合物/粘土纳米复合材料的结构示意图

1.1.3 PLS 纳米复合材料的性能

作为结构材料，聚合物/粘土纳米复合材料的物理力学性能与常规聚合物基复合材料相比，具有如下优点^[6]：

(1) 比传统聚合物体系质量轻，只需质量分数很少的填料即具有很高的强度韧性及阻隔性能。

(2) PLS纳米复合材料具有优良的热稳定性和尺寸稳定性。

(3) 力学性能有望优于纤维增强聚合物体系，因为层状硅酸盐可以在二维方向上起到增强作用，无需特殊的层压处理。

(4) 纳米复合材料膜因硅酸盐片层平面取向，因此有优异的阻隔性能，有可能取代聚合物金属箔复合，且容易回收。

1.1.4 PLS 纳米复合材料的应用及前景

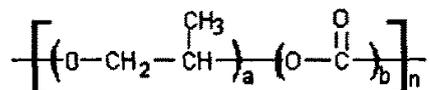
PLS纳米复合材料具有一般工程塑料所不具备的优异性能，属于高科技新型材料。由于纳米粒子尺寸小于可见光波长，纳米塑料显示出良好的透明度和较高的光泽度。部分材料的耐磨性是黄铜的27倍、钢铁的7倍。聚合物/粘土纳米复合材料具有优异的综合性能和广阔的应用前景，可以广泛应用于航空、通讯、食品包装等领域^[7]。在未来的20年，纳米级复合材料的使用将对汽车生产产生重要影响，这种技术所带来的性能提高将导致许多汽车部件的更新换代。与一般微观复合材料相比，含有少量粘土的纳米塑料表现出优异的综合性能，因此，它们比常规填充复合材料要轻。良好的性能组合、简单的加工工艺和低廉的价格使得纳米塑料在各种高性能管材、汽车及机械零部件、电子和电器部件等领域中有广泛的应用前景。同时，具有优异阻隔性能的纳米塑料在食品特别是啤

酒罐装、肉类和奶酪制品的包装材料市场上潜力巨大。

1.2 聚碳酸亚丙酯/层状硅酸盐纳米复合材料研究进展

1.2.1 生物可降解聚碳酸亚丙酯

聚碳酸亚丙酯（PPC）是二氧化碳与环氧丙烷在一定的催化剂引发下通过阴离子配位聚合而得到的均聚物。二氧化碳的利用，既能减轻地球温室效应，还能摆脱对日益减少的石油产品的依赖，是一种极有发展前途的新一代高分子材料。PPC是生物可降解的材料，它可在某种程度上缓解“白色污染”问题，是一种绿色环保材料。PPC的结构如下所示：



1.2.2 聚碳酸亚丙酯/层状硅酸盐纳米复合材料

聚碳酸亚丙酯（PPC）为生物可降解塑料，但由于对热敏感，加之较差的力学性能，限制了它的使用范围。利用PPC制备PLS纳米复合材料，可以明显改善PPC的力学性能和热性能。有关累托石改性聚碳酸亚丙酯的研究显示，累托石提高了PPC的热分解温度，试样在达到5%失重时的温度比纯PPC提高了25~30℃。而通过此种方法PPC的力学性能也得到了很大的提高，拉伸强度提高了22.86%，抗冲击强度则提高了48.58%^[6]。另有研究表明，经有机化蒙脱土改性后，PPC的热性能有了很可观的改善^[9]。

1.3 高分子材料及PLS纳米复合材料的热氧老化研究概述

高分子材料的老化，是指高分子材料或制品在加工、贮存或使用过程中，由于受热、光、氧等外界因素的影响使其发生物理或化学变化，使性能逐渐下降的现象。

随着材料老化的进行，常伴有一些外观表现，如长时间贮存的高分子材料变软、发粘、出现斑点等。因材料的品种不同，制品所处的老化环境不同，它们的老化现象的外观表现也是多种多样的，最常见的外观变化是：变软、发粘、变硬、变脆、龟裂、发霉、失光、变色、粉化等。随着外观的变化，制品的实用性能逐渐变坏，常表现为强度降低、弹性消失、电绝缘性下降和耐磨性降低

等。无论是外观变化还是性能变化，其实只是因为材料在老化过程中发生了结构变化。经研究表明，高分子材料在老化过程中分子结构可以发生如下几种类型的变化：①分子链降解；②分子链之间产生交联；③主链或侧链的改性。因材料品种及老化条件的不同，材料分子结构的变化也不一样，外观的表现也不尽相同。

1.3.1 老化的原因

高分子材料老化的原因，分为内因和外因。内因主要是材料本身的结构状态和配合体系中各组分的性质、比例等。外因是指外界的环境因素包括物理因素、化学因素和生物因素等。

1.3.1.1 内部因素

高聚物材料的老化内因来自以下几个方面：

(1)高聚物本身分子结构上存在的一些弱点

高分子是由许许多多相同的链节组成，而高聚物的稳定性取决于其链节结构，这也是不同高分子材料其老化的难易程度亦不同的根本原因。高聚物链结构中的内容包括不规则结构(常称为主链的弱点)、分子量、分子量分布、支化度、主体规整度等。其中，不规则结构如支链、双键、端基等，对材料的老化影响很大。弱点在外因的作用下，会成为材料的起始活性中心，导致老化的发生发展。如支链和双键是聚乙烯链结构上的主要弱点，它们的存在也是聚乙烯容易老化的主要原因。

(2)制造过程中引进高聚物中的一些新弱点

在聚合、后处理和成型加工过程中，高聚物因受到热、空气和机械力的作用，分子结构中还会产生一些氧化结构(如羰基、过氧化物等)，它们是新的老化弱点，对高聚物的稳定性有重要影响。

(3)其他组分存在的一些弱点

在生产过程中，根据不同的用途，常需添加其他助剂，如增塑剂、填充剂、润滑剂、固化剂等。若选用不当，有些也会促进高分子材料的老化。

1.3.1.2 外部因素

外界环境中能使聚合物老化的因素很多，最重要的是氧。在一定的温度条件下，聚合物发生氧化，许多聚合物在相当低的温度下就能大量发生氧化。与

氧的反应是大多数聚合物材料在使用条件下劣化破坏的主要原因，其中也包括作为氧的形态之一的臭氧对聚合物成分的作用。

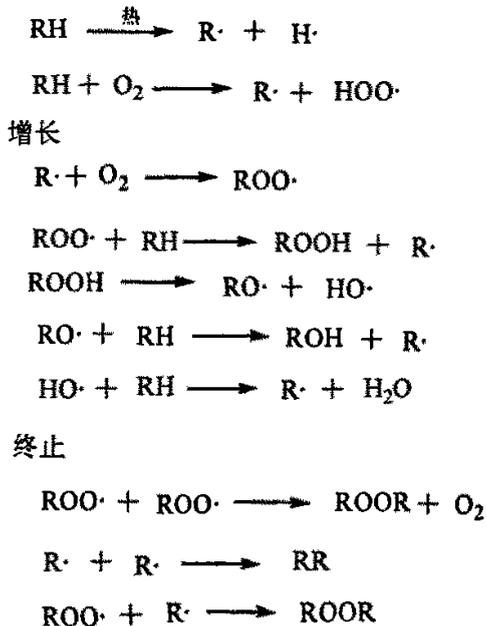
热是促使聚合物老化的又一重要因素。聚合物对某些能量形式的吸收能够引发或加速其劣化反应，热能的吸收是聚合物在真空或惰性环境中热解的主要因素。热能无论在有无化学反应物存在的条件下，都能促使聚合物氧化反应的进行。各种类型的聚合物的老化与温度都有着很强的依赖关系。

太阳光也是影响高聚物材料老化的主要外因之一。紫外线对许多高分子材料的破坏性很大，它能切断许多高聚物的分子链或者引发其发生光氧化反应。而红外线对高聚物亦起重要影响，因为材料吸收红外线后转变为热能，热能够加速材料的老化。

在外界环境中，水对加速材料的老化也起着重要作用，其表现形式为降水、潮湿、凝露等。在分子结构中含有可水解基团(如酰胺基、酯基、缩聚基等)的高聚物，在水的作用下，往往会发生水解反应，若这类基团在大分子的主链上，水解反应的结果将导致断链，引起物理力学性能的下降。

1.3.2 热氧老化反应的机理

热氧老化反应是自由基连锁反应，反应是自动催化过程，氢过氧化物的形成与累积起到了自动催化作用。自由基连锁反应最终以链降解或交联而终止。



1.3.3 PLS 纳米复合材料热氧老化的研究

PLS纳米复合材料的老化的报道表明^[10-17]层状硅酸盐的加入明显提高高分子材料的稳定性。在 高分子材料老化过程中,层状硅酸盐的层状结构能够有效的阻碍氧气向材料的里层扩散,从而延缓了材料的热老化,改善了材料的老化性能。另外,由于层状硅酸盐的层状结构对材料的保护作用,材料的热性能也明显改善,热降解温度和分解温度明显高于纯高分子材料。

1.4 高分子材料及 PLS 纳米复合材料生物降解性的研究概述

1.4.1 高分子材料生物降解测试标准

生物降解性高分子材料的发展历史还比较短,对其降解性的试验评价尚缺乏统一的标准。1990年以来关于生物降解塑料的国际会议每年在美国、欧洲、日本三地举行^[18]。国际标准化组织(ISO)和一些国家相关机构分别建立了一些模拟自然条件的标准,如已发布的五个ISO国际标准、美国的ASTM、日本的JISK、德国的DIN标准等^[19]。ISO、ASTM、JISK,这三个标准均为需氧条件下的测试标准,而在厌氧条件下塑料生物降解性的评价方法尚处于标准化草案阶段。我国目前除已制定的包装用降解聚烯烃薄膜(GB/T2461-1999)、一次性可降解餐饮具降解性能试验方法(GB/T18006.2-1999)等少数几个标准外,其它相关标准还处于研究阶段。

1.4.2 试验评价方法

1.4.2.1 土埋试验法

土埋法可分为室外和室内两种。此法是将塑料在自然界的土壤或人工制备的标准土壤中埋藏一定时间后取出,通过测定试样失重或借助现代化分析手段,如显微镜、SEM、FTIR、NMR、X-射线衍射、光电子能谱(XPS)等观测试样孔洞、脆裂等外观的变化以及试样结构、分子量及其分布的变化等来评价塑料的生物降解性。室外试验由于受环境温度、湿度等因素的影响,重复性差;室内试验若不对微生物另加培养则周期较长。尽管土埋法存在种种弊端,但其操

作简单，过程接近自然降解，因而仍被广泛用作塑料生物降解性的评价方法[20-22]。

1.4.2.2 特定酶降解试验法

此法是在一定温度下，将试样加到一定PH值的特定酶溶液中，通过测定一定时间内溶液中总碳量或生化需氧量（BOD）的增加或CO₂的释放量等来评价试样的生物降解性。最近几年，越来越多的研究者采用测定CO₂释放量作为塑料生物降解性的评价方法^[23]，由于CO₂释放量可直接反映微生物分解的代谢终产物，其定量意义较强。李云政等人^[24]通过间接测定CO₂释放量建立了一种在可控条件下测定塑料生物降解性的评价方法，为我国相关标准的确定奠定了一定的基础，但此法的缺点是不能追踪试验过程的降解中间产物。

1.4.2.3 生物体内试验法

用于医学的生物降解材料要求具有生物相容性，使用后可逐渐自行消失，这就需要进行生物体内的降解试验。方法是将试样植入动物体内，定期取出，观察重量、结构、分子量及其分布等的变化来确定材料在生物体内的降解情况^[25]。

1.4.2.4 力学性能试验法

通过测定塑料样品在试验前后力学性能的变化，如测定其伸长率、拉伸强度、冲击强度等的变化，并与非降解塑料样品作对比来评价塑料的生物降解性能。

除上述试验评价方法外，还有Petri培养皿法、放射性同位素示踪法等，在实际应用中通常根据具体情况选取上述几种方法综合运用。

1.4.3 生物降解机理

1.4.3.1 生物降解的机理

聚合物的生物降解是指在生物(主要指真菌、细菌等)作用下，聚合物发生降解、同化的过程。生物降解主要取决于聚合物分子的大小和结构、微生物的种类以及环境因素。高分子材料的生物降解通常是指以化学方式进行的，即在微生物活性(有酶参与)的作用下，酶进入聚合物的活性位置并渗透至聚合物的作用

点后,使聚合物发生水解反应从而使聚合物的大分子骨架结构发生断裂,成为小的链段,并最终断裂成稳定的小分子产物,完成降解过程。聚合物能保持一定的湿度是其可进行生物降解的首要 and 必要的条件^[26]。

聚合物的降解机理十分复杂,一般认为生物降解并非单一机理,是复杂的生物物理、生物化学作用,同时伴有其他的物理化学作用,如水解、氧化等,生物作用与物理作用相互促进,具有协同效应。根据高分子的性质和所处的环境条件,高分子生物降解有两种不同的机理^[27]。第一种是生物或非生物水解而后发生生物同化吸收,称为水解-生物降解。这是杂链高分子如纤维素、淀粉及脂肪族聚酯生物降解的主要过程。通常过氧化反应对这类高分子降解发挥辅助作用,光氧化反应可加速水解-生物降解。水解-生物降解高分子适用于生物医用材料、化妆品及个人卫生用品的处理而不适用于农用薄膜或包装薄膜的降解。第二种机理是过氧化反应而后伴随小分子产物的生物同化吸收,称为氧化-生物降解,这种机理尤其适用于碳链高分子。非生物过氧化反应及随后的生物降解反应可通过所用的合适抗氧剂得到严格控制。

1.4.3.2 生物降解作用方式

生物降解是材料被细菌、真菌等作用消化吸收过程,大致有三种作用方式^[28]:

- (1)生物的物理作用:由于生物细胞的生长而使物质发生机械性的损坏;
- (2)生物的化学作用:微生物对聚合物的作用而产生新的物质;
- (3)酶的直接作用:微生物侵蚀部分导致塑料分裂或氧化崩解。

1.4.3.3 生物降解过程

微生物可以分解主链上含有酯键的脂肪族高分子,还能分解脂肪族聚酰胺。微生物对敏感材料的降解作用是通过生物合成所产生的称作酶的蛋白质来完成的。这些酶蛋白质可以着落在细胞壁上,或存在于细胞的原生质中。有些酶能潜在周围的环境中,有些留在细胞内,只能在细胞被溶解或破碎时才能释放出来。微生物利用高分子的方式有两种:一是微生物释放到周围介质中,将底物分解为同化分子;二是微生物与高分子材料必须密切地接触以使细胞表面的酶发挥作用^[29]。

1.4.3.4 影响生物降解因素

- (1)分子量及其分布对生物降解的影响

相对分子质量对高聚物的生物降解性有很大的影响。这是由于聚合物的降解都是由端基开始的，相对分子质量高的聚合物因为端基数目少，降解速度较低。除此之外，相对分子质量分布宽的聚合物以及相对分子质量低的低聚物都比相对分子质量高的聚合物更易于降解。

(2)链结构对生物降解的影响

若聚合物的主链含有易水解键，如酯键、肽键、脲键、氨酯键等，则较易被生物降解。直链高分子比支链高分子、交联高分子易于生物降解，具有侧链的化合物难降解。而柔软的链结构也容易被生物降解。如脂肪族的聚酯较容易生物降解，而对苯二甲酸乙二酯(PET)等硬链的芳香聚酯则是生物惰性的。主链的柔顺性越大，降解的速度也就越大。典型的例子是添加增塑剂的软质PVC的生物降解性一般要大于不加增塑剂的硬质PVC。

(3)功能团对生物降解的影响

含有亲水基团如NH, COOH, CHO, COOC, OH等的亲水性高分子可保持一定的湿度，比疏水性的高分子易于生物降解。而同时含有亲水性和疏水性的链段的聚合物比只有一种链段结构的聚合物更容易被生物降解。已经有大量的实验^[27,30,31]证明将PE经过紫外光照射处理后，羰基、双键和氢过氧化物的浓度增加十分明显，加快了降解的速度。

(4)聚合物的形态结构对生物降解的影响

对于晶态聚合物，生物降解性与它的结晶度和晶型有关，特别是结晶度，对降解行为有很大的影响，对聚[(R)3 羟基丁酸]膜的酶降解研究^[32]表明，降解速率随着结晶度的增大而急剧下降，非晶区的降解速率约是结晶区的20倍。结晶区的降解，是从片晶的边缘而不是内部开始的。对于非晶态聚合物，生物降解性与它的玻璃化温度有关，非晶态聚合物比晶态聚合物较易被生物降解。

(5)碳氮比对生物降解性的影响

碳氮比一般指用作微生物碳源的碳源素的量与用作微生物氮源的氮源素的量的比值。碳氮比不仅影响菌体的生长，而且影响微生物的代谢途径，影响产物的积累。有实验证明，在木质素降解酶的体系中增加氮源的浓度抑制酶活，而增加碳水化合物的浓度却增加酶活。这说明降解的能力是与培养基中碳氮比有关。而与碳氮的绝对含量是无关的。

(6)温度对生物降解性的影响

在一定的温度范围内，随着温度的上升，微生物的代谢活动旺盛，生长加快，对材料的降解效果也明显；而温度继续上升，细胞内的物质如蛋白质和酶

等对温度比较敏感, 逐渐丧失活性, 这样对降解造成不利影响。因此, 选择适宜的温度有利于生物降解。

(7) PH值对微生物降解的影响

微生物只有在适合的PH值条件下才能迅速生长, 代谢旺盛。一般来说, 细菌适合生长在微碱性条件下, 可在有氧或无氧条件下生长; 而真菌宜生长在酸性环境中, 为好氧型。细菌的适宜PH值为7.0~7.6, 放线菌的适宜PH值为7.5~8.5, 而霉菌的适宜PH值在4.0~5.8之间。一般菌体生长的最适PH高于最适降解PH值, 有些降解酶对PH值很敏感, 所以需要在培养基中给予足够的缓冲液来控制PH值。

1.4.4 生物可降解材料及 PLS 纳米复合材料生物降解性的研究

PPC的生物降解实验^[33]表明, 土壤埋藏的PPC膜在降解到60d时比沉浸在缓冲溶液中的膜质量损失增加得更慢。而在缓冲溶液中沉浸的膜在最初的两个月中质量损失增加的很快, 达到4.59%。吸水实验也同样显示在缓冲溶液中的PPC膜比土壤埋藏测试中吸水性更强。PPC/细化玉米淀粉共混物在培养液中的生物降解实验表明^[34], PPC/细化玉米淀粉共混物有着非常好的生物降解性能, 在14d内降解度达到了41.21%, 远大于纯PPC的5.43%的生物降解度。而在城市垃圾中, PPC/淀粉的生物降解实验表明^[35], 在PPC中引入淀粉, 能提高PPC的降解性能。这是由于淀粉降解后在样品表面及内部形成了大量的孔洞及通道, 有利于微生物包括能降解PPC的微生物附着在样品表面及内部, 从而加快了降解。

关于PPC/层状硅酸盐纳米复合材料的生物降解性能的研究未见报道。Sinha Ray等人^[36,37]在堆肥条件下, 研究了聚乳酸/层状硅酸盐纳米复合材料的生物降解性。他们采用不同类型的有机改性蒙脱土合成了PLA纳米复合材料, 结果表明复合材料的生物降解性能与纯PLA相比都有了很大提高。

另有报道表明, 加入有机改性过的硅酸盐后聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的生物降解能力被提高^[38,39]。降解实验是在堆肥和土埋两种情况下进行的。在堆肥实验中, 复合材料的试样较早的出现了裂纹, 这更有利于实验变成小的碎片从而分散在堆肥环境, 以更快的速度被降解。通过对不同类型的有机改性蒙脱土合成的PBS纳米复合材料生物降解能力的对比, 得出有机改性蒙脱土时所用季铵盐的表面活化作用可以促进复合材料的降解。而在土埋实验中, 由于硅酸盐的存在, 复合材料更容易被土壤中的菌类侵蚀, 表现出较快的降解速度。

聚己内酯(PCL)及其硅酸盐纳米复合材料的生物降解实验表明^[40],层状硅酸盐可以加快PCL的降解速度。作者认为这可能是由于层状硅酸盐中存在的一些活性点使得材料的降解速度加快。

Lee等人^[41]在研究脂肪族聚酯的堆肥实验时发现,加入层状硅酸盐后,聚酯的生物降解能力下降了,他们归因于层状硅酸盐的层状结构,因为这种“栅栏”似的结构阻碍了降解的进行。

1.5 高分子材料的胺解的研究状况

高分子材料的胺解反应是发生在分子链上的亲核取代反应,材料能胺解的前提是主链中要含有羰基,这样 NH_3 才可以攻击高分子链并在羰基上发生亲核取代反应,生成酰胺基团。Baozhong Li 等人^[42]研究了聚碳酸亚丙酯(PPC)、聚己内酯(PCL)和聚交酯(PL)材料的胺解情况。他们首先把这三种高分子材料溶解于四氢呋喃或二氧六环溶液中,然后将溶液与过量氨水配成混合溶液,进行胺解实验。三种材料胺解的产物的红外光谱中都可观察到酰胺基团的振动峰,这也印证了胺解的发生。未见其它高分子材料或PLS纳米复合材料胺解的报道。

1.6 本文的研究目的和主要研究内容

聚碳酸亚丙酯(PPC)是一种生物可降解高分子材料,但其较差的力学性能和热性能在很大程度上限制了它的应用。本文通过与有机化蒙脱土(OMMT)和有机化累托石(OREC)熔融共混的方法,制备了PPC/OMMT和PPC/OREC纳米复合材料。

高分子材料及其制品在加工、贮存或使用过程中的老化会造成材料的性能下降甚至丧失,因此提高材料的老化性能是非常必要的;而高分子材料废弃物又会造成环境污染,生物可降解材料的使用可以减小对环境的污染,若能通过改性提高可降解材料的降解速度,将会有很大的环保意义。关于PPC/层状硅酸盐纳米复合材料的老化和降解的研究尚未见报道。本文研究了PPC/OMMT和PPC/OREC纳米复合材料的热氧老化性能、生物降解性能和胺解性能。主要研究内容如下:

- (1) PPC/OMMT和PPC/OREC纳米复合材料的制备;
- (2) PPC/OMMT和PPC/OREC纳米复合材料热氧老化性能的研究;
- (3) PPC/OMMT和PPC/OREC纳米复合材料生物降解性的研究;
- (4) PPC/OREC纳米复合材料胺解性能的研究。

第2章 PPC/OMMT和PPC/OREC纳米复合材料的 制备与力学性能的研究

2.1 概述

利用层状硅酸盐的特殊结构,通过层间表面改性使聚合物嵌入硅酸盐的纳米级层间,形成一种有机-无机纳米复合材料。这种纳米复合材料可将无机材料的刚性、尺寸稳定性、热稳定性与聚合物的加工流动性结合起来,获得性能优良的复合材料。

目前制备插层型纳米复合材料的方法主要是熔融插层法。熔融插层法制备工艺简便,应用最为普遍。但熔融插层必须采用有机改性粘土或者借助于辅助插层剂的作用才能完成。本文采用有机化蒙脱土以及有机化累托石制备了PPC/有机粘土纳米复合材料。

2.2 实验部分

2.2.1 实验原料

PPC: 内蒙古蒙西技术开发有限责任公司生产;

有机化蒙脱土(OMMT): 插层剂为十八烷基三甲基溴化铵, 自制;

有机化累托石(OREC): 插层剂为十八烷基二甲基苄基溴化铵, 湖北名流累托石科技股份有限公司提供。

2.2.2 复合材料的制备

将PPC粉料与有机化层状硅酸盐按一定比例掺混均匀。将混合好的物料在德国HAAKE公司产的PolyLab RC300P型转矩流变仪中混炼10min, 辊温为110℃左右, 转速为40n/min。

将所得熔融料按要求厚度叠放入模具中, 在宁海佳力德机械厂XLB-D-630型平板硫化机上于110℃下预热10min, 然后加压至10MPa, 保压10min, 室温冷却即得所需片材。

2.2.3 XRD 试验

采用德国西门子公司, D8-advance型X射线衍射仪。测试条件: Cu K α ($\lambda=0.154$ nm), 扫描范围 $2\theta=1.7^\circ\sim 60^\circ$, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$;

2.2.4 力学性能的测定

用制样机将所得片材制成标准的拉伸测试所用样。采用深圳市新三思计量技术有限公司CMT4204型拉力试验机, 室温下进行拉伸测试。拉伸速度设为 $50\text{mm}/\text{min}$ 。每个试样取5个样进行测试, 记录下其拉伸强度及断裂伸长率的平均值。

2.3 结果与讨论

2.3.1 XRD 分析

图2-1为OMMT与含有6% OMMT的复合材料的XRD衍射图。从图中可以看到, 二者分别在 $2\theta = 2.42^\circ$ 和 $2\theta = 2.05^\circ$ 出现了明显的特征衍射峰, 根据布拉格公式可知它们所对应的层间距分别为 3.65nm 和 4.30nm 。在复合材料中, OMMT的层间距明显增大, 这说明熔融共混过程中, PPC材料进入了OMMT层间, 形成了插层型的PPC/OMMT纳米复合材料。

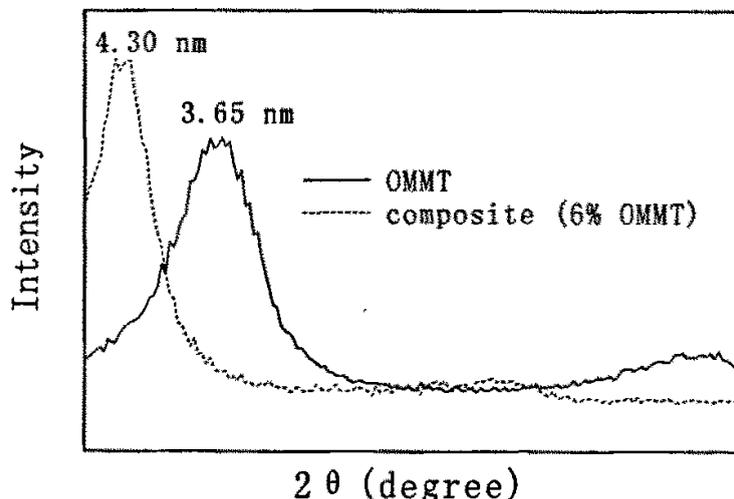


图 2-1 插层前后OMMT的XRD曲线

图2-2为OREC与10%OREC复合材料的XRD衍射图。二者分别在 $2\theta = 2.28^\circ$ 和 $2\theta = 1.9^\circ$ 处出现了明显的特征衍射峰。与上面的分析相似，这说明熔融共混后的PPC/OREC复合材料是插层型的纳米复合材料。

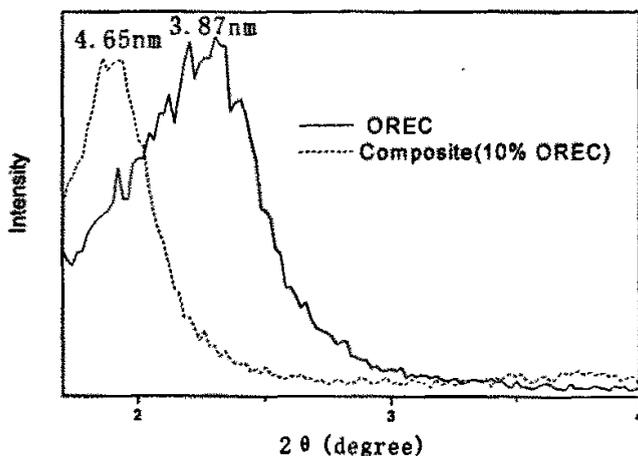


图 2-2 插层前后OREC的XRD曲线

2.3.2 有机粘土含量对 PPC 拉伸强度的影响

图2-3描述的是不同的OMMT、OREC含量与PPC/OMMT、PPC/OREC纳米复合材料的拉伸强度之间的关系。

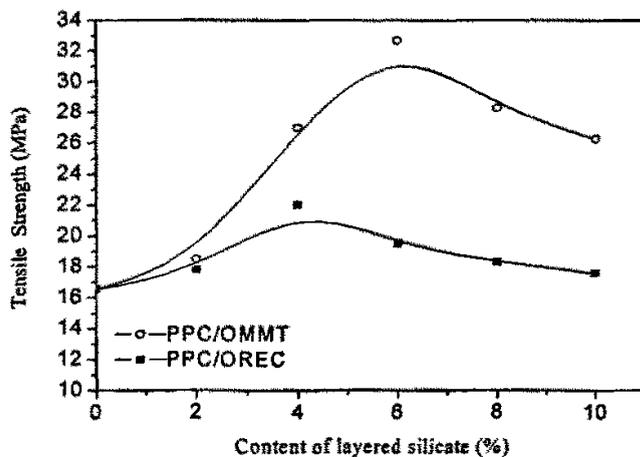


图 2-3 拉伸强度随有机粘土含量的变化

由图2-3可以看出，PPC/OMMT以及PPC/OREC复合材料的拉伸强度均高于纯PPC材料。这是由于OMMT和OREC材料的加入，形成了插层型的PPC/有机粘

土纳米复合材料。粘土片层与PPC之间较强的表面与界面力使得材料内部结合力增加，材料的拉伸强度也因此提高。

在PPC/OMMT复合材料中，当OMMT的含量为6%时，材料的拉伸强度达到最高，约为纯PPC强度的2倍；而对于PPC/OREC复合材料，材料的拉伸强度的最高值出现在OREC的含量为4%时，与纯PPC相比，强度约提高了33%。随着粘土含量的增大，PPC和粘土的相容性变差，粘土在PPC中分散不均匀，加之粘土本身的团聚，复合材料的拉伸强度又逐渐下降。

值得注意的是，粘土含量相同时，PPC/OMMT复合材料的强度明显高于PPC/OREC材料。这取决于很多因素：粘土在PPC基体中的分散情况、PPC和粘土的相容性以及PPC在粘土中的插层情况等。

2.3.3 有机粘土含量对 PPC 断裂伸长率的影响

图2-4所示是不同粘土含量下复合材料的断裂伸长率的情况。可以看出，有机粘土的加入明显降低了材料的断裂伸长率，而且随着OMMT和OREC含量的增加，材料的断裂伸长率继续下降。在PPC/OMMT复合材料及PPC/OREC复合材料中，由于材料中强的表面与界面效应，使得PPC与层状硅酸盐的片层之间有很大的结合力，PPC分子链的运动也因此受到限制，材料的断裂伸长率自然会有所下降。两种复合材料相比，在相同的粘土含量下，后者的断裂伸长率要高于前者。

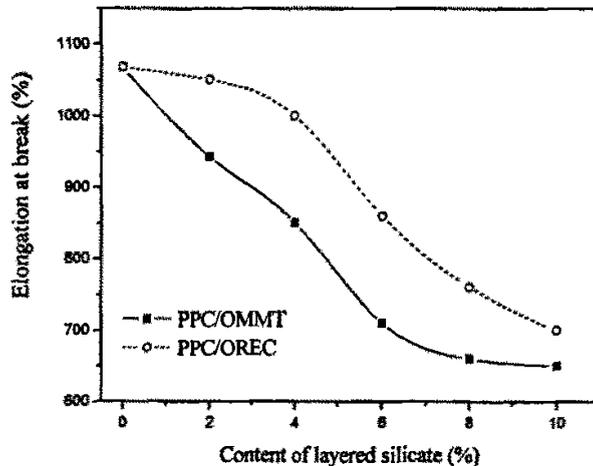


图 2-4 断裂伸长率随有机粘土含量的变化

2.4 小结

1. 通过熔融插层的方法制备了 PPC/OMMT 和 PPC/OREC 复合材料。XRD 显示其为插层型的纳米复合材料。

2. OMMT 和 OREC 与 PPC 之间较强的表面与界面力使得材料内部结合力增加，材料的拉伸强度明显提高。比之纯 PPC，两种复合材料的拉伸强度分别提高了 100% (6%OMMT) 和 33% (4%OREC)。

第3章 PPC/OMMT 复合材料和 PPC/OREC 复合材料热氧老化性能的研究

3.1 引言

有关PLS纳米复合材料老化的报道中，大部分都基于DTA，TG和DSC等手段，考察材料的热稳定性，如热失重、特征温度等。但PPC及其PLS纳米复合材料老化后的力学性能尚未见报道。本文研究了PPC/OMMT 和PPC/OREC纳米复合材料的热氧老化性能，考察了老化后材料的力学性能的保留率的情况，并讨论了有机粘土对PPC热氧老化性能的影响。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料

PPC片材，PPC/OMMT和PPC/OREC复合材料片材（2.2.2中所得）。

3.2.2 实验方法

采用上海实验仪器总厂生产的401-A 型老化试验箱。将PPC/OMMT及PPC/OREC纳米复合材料片材置于老化试验箱，温度调至75℃，进行热氧老化实验。在规定的时段将片材取出，切成标准的拉伸测试样，进行测试。

3.2.3 力学性能的测试

测试方法同2.2.4中所描述。

3.3 结果与讨论

3.3.1 PPC/OMMT 纳米复合材料的热氧老化

图3-1和图3-2分别是PPC/OMMT纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率随热氧老化时间的变化情况。可以看出，随着老化的进行，各种试样的拉伸强度

及断裂伸长率逐渐下降。这是由于老化过程中，在氧气和热的共同作用下，高分子链不断被切断所致。

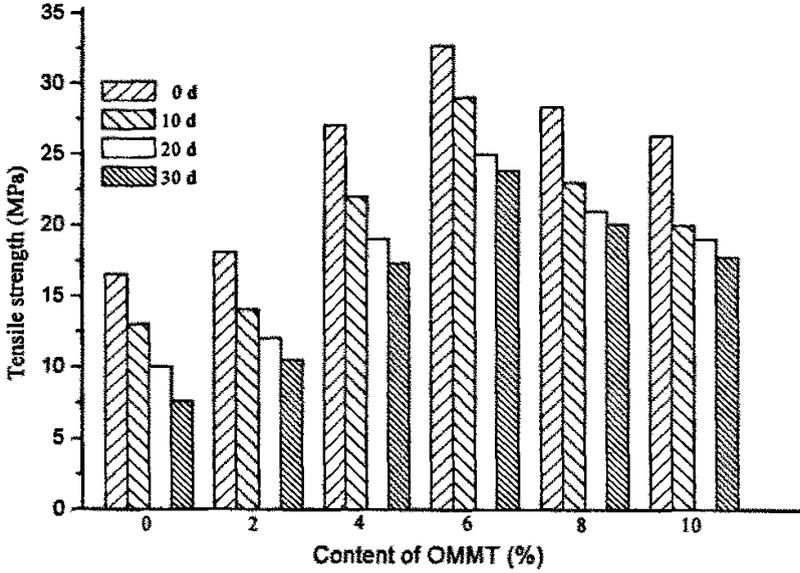


图3-1 PPC/OMMT复合材料在不同老化时间的拉伸强度

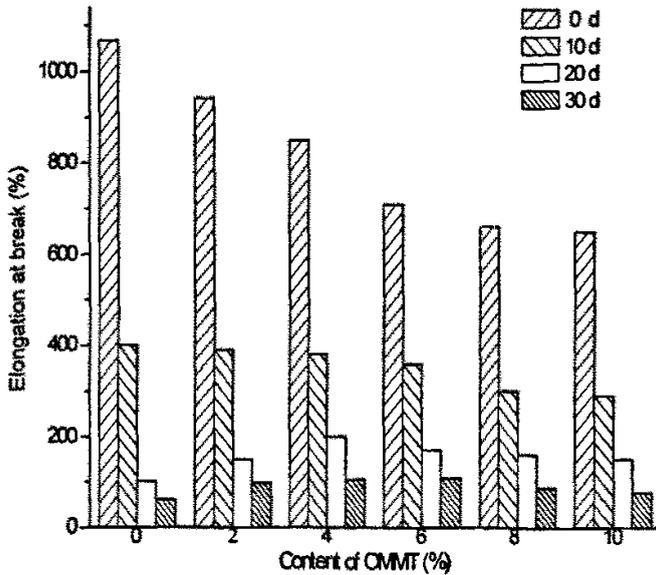


图3-2 PPC/OMMT复合材料在不同老化时间的断裂伸长率

比之拉伸性能，材料的断裂伸长率对热氧老化显得更加敏感。第10d时，PPC

和6%OMMT复合材料的拉伸强度分别下降了21%和11%，而其断裂伸长率则分别下降了63%和49%。图3-3所示是材料对力学性能的保留率。可以看出，断裂伸长率的损失明显比拉伸强度严重，但有趣的是，二者保留率曲线的变化趋势十分相似。随着OMMT含量的增加，试样拉伸性能的保留率先增加然后又逐渐降低。值得注意的是，加入OMMT后试样对性能的保留率明显高于纯PPC，这是由于在热氧老化过程中OMMT的层状结构有效的阻碍了氧气向试样内层的侵入，从而抑制了材料的老化。当OMMT的质量分数为6%时，试样对性能的保留率达到最高。这种含量下，OMMT在PPC基体中分散均匀，对材料的老化性能的改善效果最明显。随着OMMT含量的增大，粘土在PPC基体中的分散变得不均匀，材料抗热氧老化的能力变差。

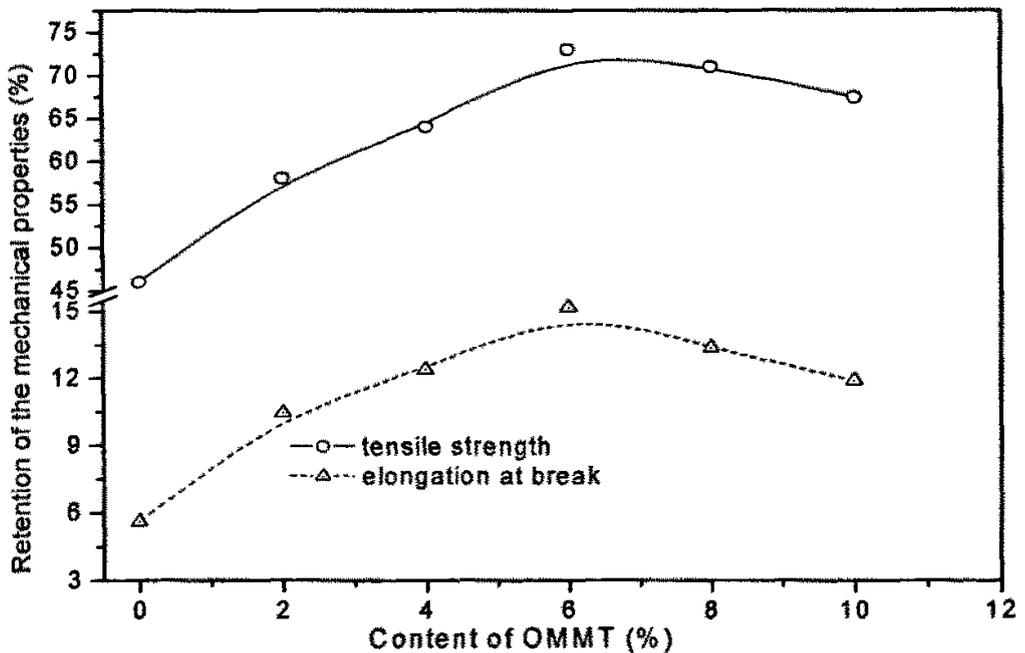


图3-3 PPC/OMMT复合材料对力学性能的保留率

3.3.2 PPC/OREC 纳米复合材料的热氧老化

图3-4和图3-5是PPC/OREC复合材料的拉伸强度和断裂伸长率随热氧老化时间的变化情况。可以看出，各种试样的拉伸强度及断裂伸长率随着老化的进行逐渐下降，这是因为在老化过程中PPC分子链被切断所致。

材料的断裂伸长率对热氧老化显得更加敏感。第10d时，PPC和4%OREC复合材料的拉伸强度分别下降了21%和14%，而其断裂伸长率则分别下降了63%和56%。图3-6所示是材料对力学性能的保留率。可以看出，PPC/OREC纳米复合材料的热氧老化情形与PPC/OMMT纳米复合材料相似。

与PPC/OMMT复合材料不同的是，当OREC的质量分数为4%时，试样对性能的保留率达到最高。在这种含量下，OREC在PPC基体中分散均匀，对材料的老化性能的改善效果最明显。OREC改善PPC老化性能的原因与OMMT相似，由于OREC的层状结构有效的阻碍了氧气向试样内层的侵入，从而抑制了材料的老化。

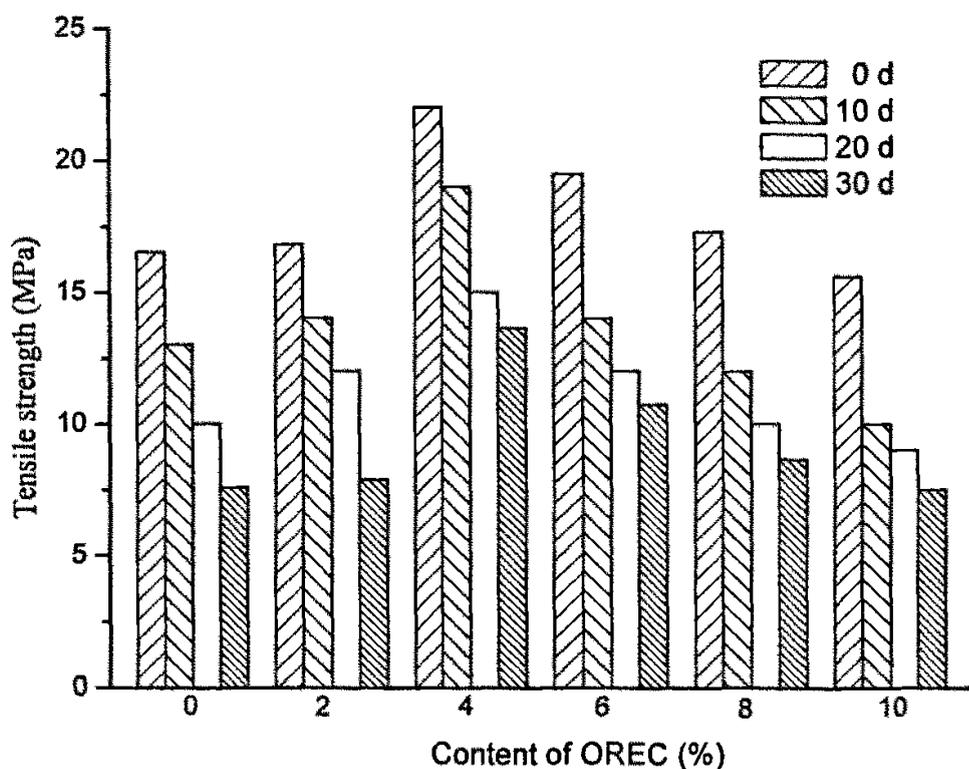


图3-4 PPC/OREC复合材料在不同老化时间的拉伸强度

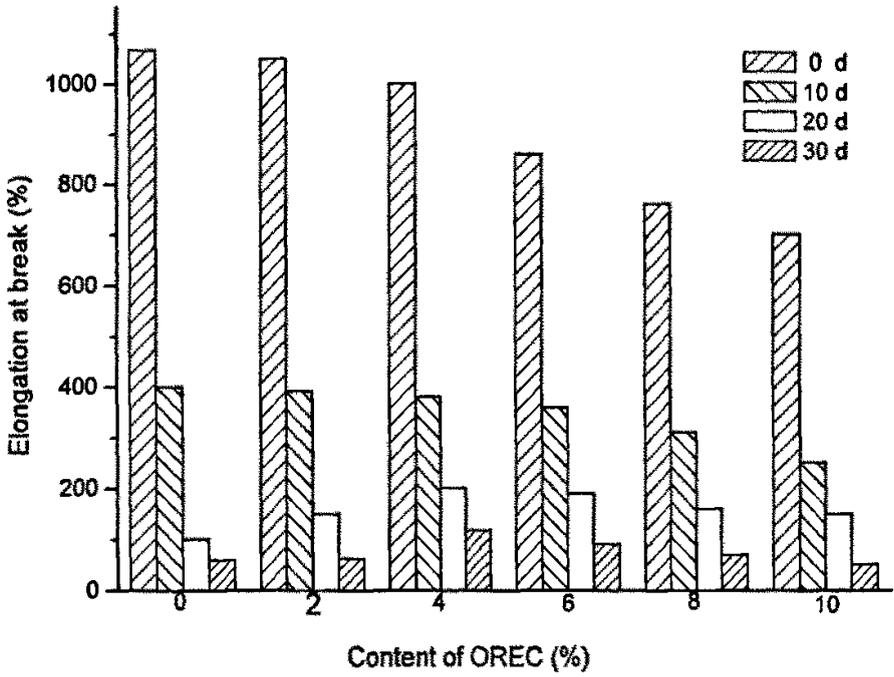


图3-5 PPC/OREC复合材料在不同老化时间的断裂伸长率

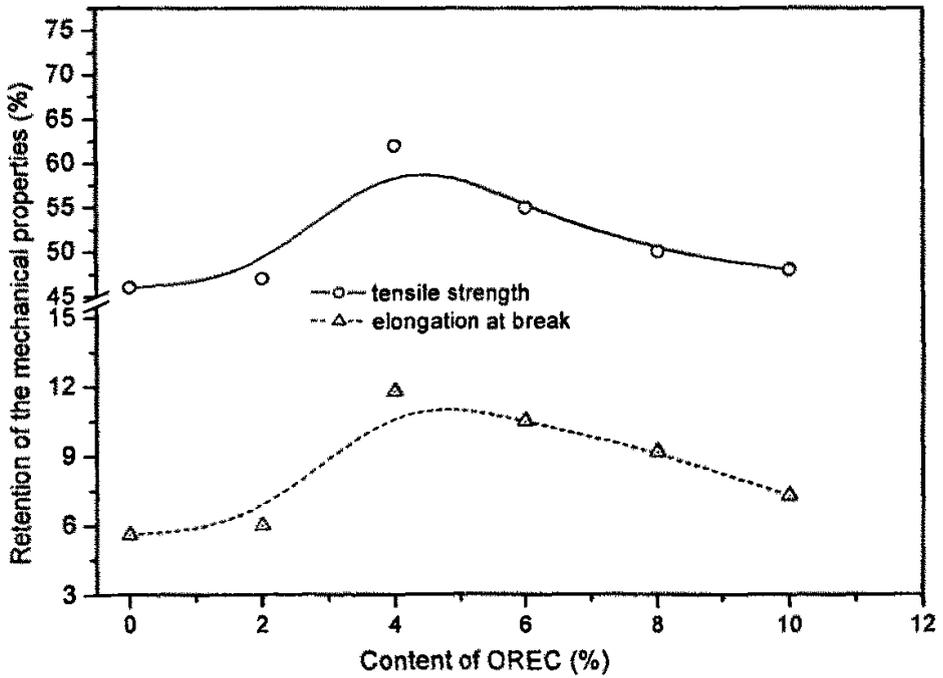


图3-6 PPC/OREC复合材料对力学性能的保留率

3.3.3 OMMT 与 OREC 对 PPC 热氧老化影响的比较

图3-7是PPC/OMMT复合材料和PPC/OREC复合材料对力学性能的保留率。可以看出,PPC/OMMT复合材料对力学性能的保留率明显高于PPC/OREC复合材料。OMMT对PPC抗热氧老化性能的改善优于OREC。

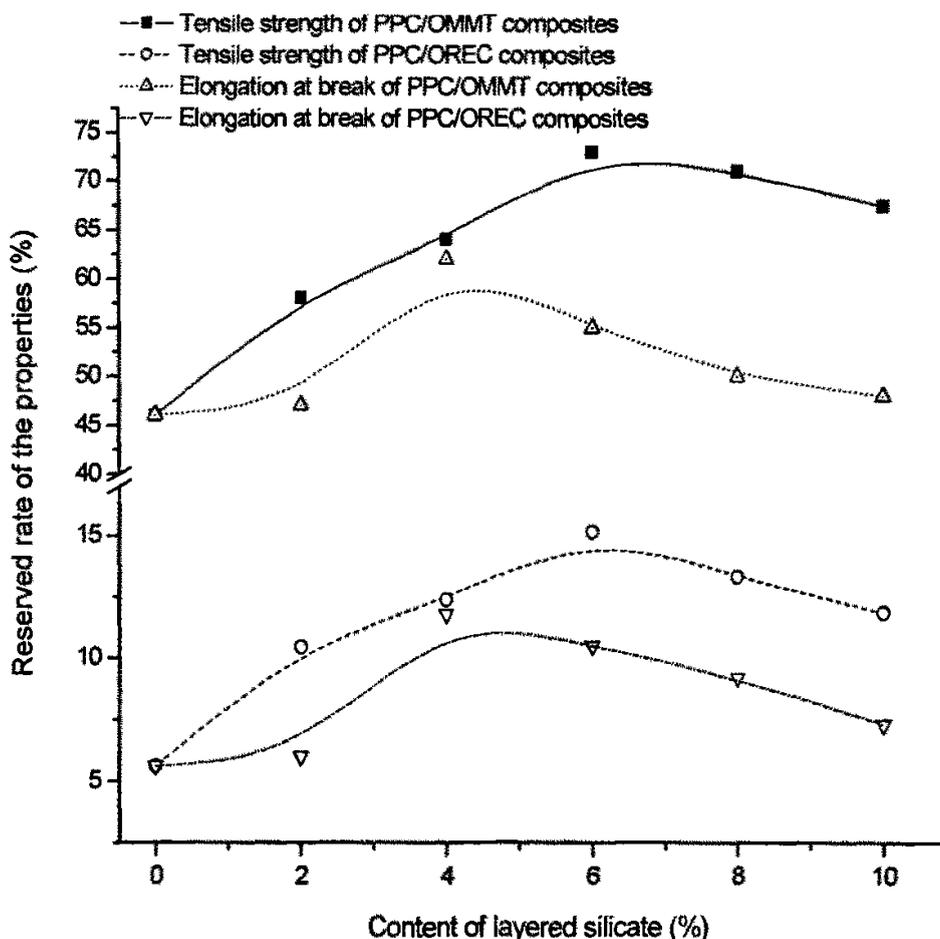


图3-7 PPC/OMMT复合材料和PPC/OREC复合材料对力学性能的保留率

3.4 小结

1. OMMT和OREC可以改善PPC的热氧老化性能,复合材料对力学性能的保

留率明显高于纯PPC。这是由于有机粘土的层状结构有效的阻碍了氧气向试样内层的侵入，从而抑制了材料的热氧老化。

2. OMMT对PPC热氧老化性能的改善效果优于OREC。OMMT含量为6%和OREC含量为4%时，复合材料的热氧老化性能最好。前者对拉伸强度和断裂伸长率的保留率分别为：73%和15%，后者为62%和12%。

第4章 PPC/OMMT 复合材料和 PPC/OREC 复合材料的生物降解性的研究

4.1 引言

塑料在自然界的生物降解实际上是由土壤、湖水或河水等中所存在的微生物作用下进行的。若要客观地反映塑料在自然界生物降解的实际情况,这就要求实验评价时应该以土壤、湖水或河水等作为接种源,使实验过程中塑料接触到的微生物种类与塑料被抛弃后在自然界中接触到的微生物种类基本上保持一致。而且在实验中,可以通过控制各种实验条件(诸如温度、湿度等)来加速材料的降解,以缩短实验时间。本实验通过PPC材料及其PLS纳米复合材料的薄片在降解过程中的宏观变化、失重情况等(质量保留率)研究了材料的生物降解性能。

4.2 实验部分

4.2.1 实验原料

PPC薄片,复合材料薄片(2.2.2中所得);

土壤:取自武汉南湖湖畔,主要是由垃圾残渣或其它有机物经生物降解而形成的一种有机土壤。

4.2.2 实验方法

由于常温下PPC的生物降解比较缓慢^[33],本文采取提高温度的方法以加速降解,来模拟材料在自然环境条件下的生物降解性。

首先将制备好的片材剪成 $2 \times 2 \text{cm}^2$ 大小的薄片。取每种试样的薄片50g放入适量土壤中^[43],混合均匀,置入玻璃容器中,将容器密闭。把容器置于调温调湿箱(上海市实验仪器厂302A型),调温至45℃。实验过程中,每24h向容器内注入一定量蒸馏水,用来补充蒸发的水分。

每隔一段时间将薄片从土壤中取出、充分洗涤,然后在真空干燥箱(上海赛欧实验设备有限公司6030型)中于30℃下真空干燥48小时。将干燥好的薄片称重(精确至0.001g),并用数码相机记录下薄片表面及形貌的变化。

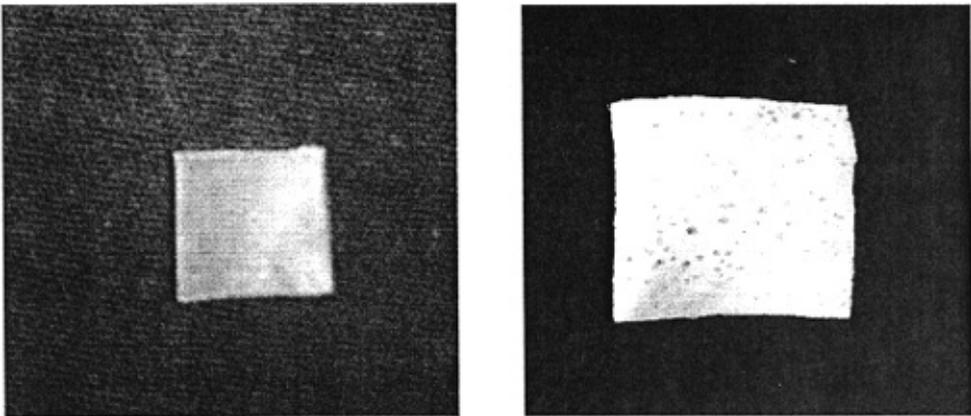
降解过程中，所用薄片逐渐崩解、分裂成碎片。每次取出材料洗涤、干燥后，已崩解成零星碎片的部分不进行称重。

4.3 结果与讨论

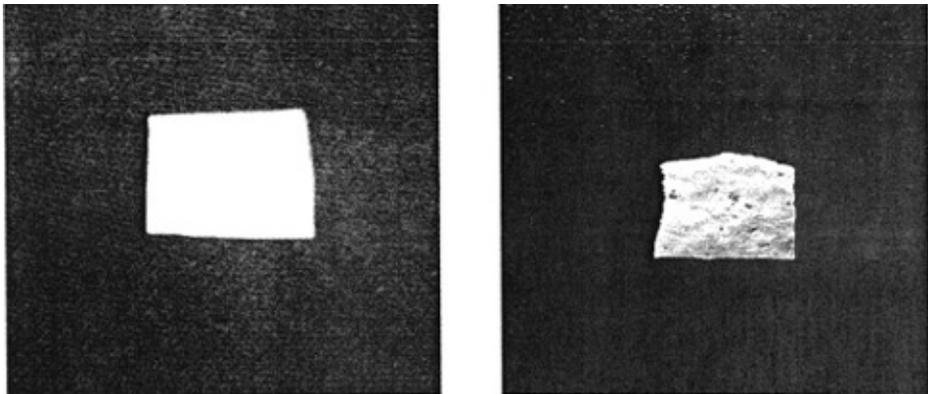
4.3.1 PPC/OMMT 纳米复合材料的生物降解性能

4.3.1.1 降解过程中薄片的表面与形貌变化

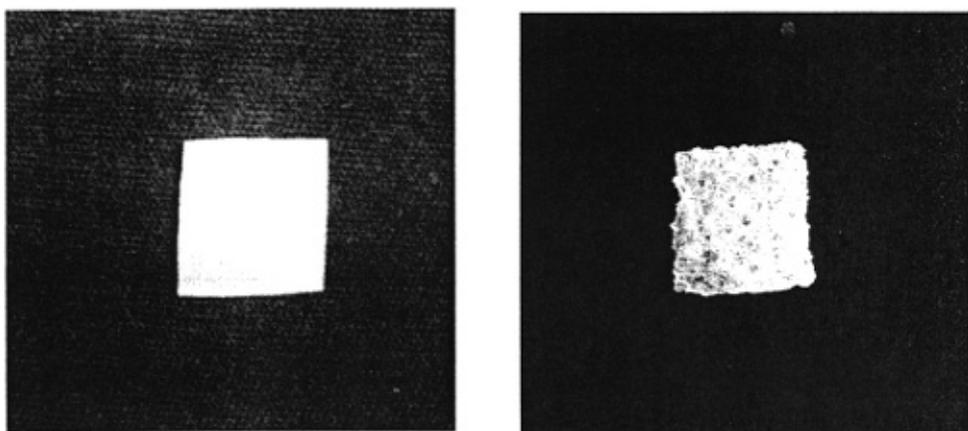
图4-1反映的是降解20d时薄片的宏观变化情况。跟未降解时的薄片相比，降解20d后的薄片表面出现了很多凹凸不平，原本光洁的表面变得“坑坑洼洼”了。



(a) PPC



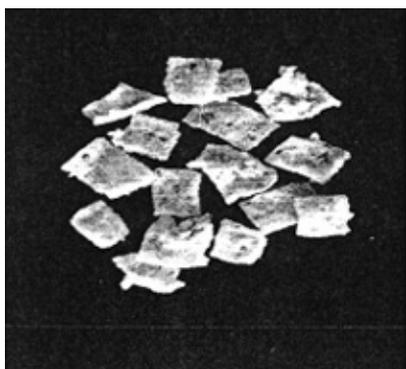
(b) 6%OMMT复合材料



(c) 10%OMMT复合材料

图 4-1 降解0d (左) 与20d (右) 时的薄片

由图4-1可以看出，薄片表面有被侵蚀的现象，以10% OMMT复合材料的薄片最为严重。随着实验的进行，薄片表面继续被侵蚀，其形状也有了一定翘曲，图4-2是降解40d时薄片的照片。



(a) PPC



(b) 6%OMMT复合材料

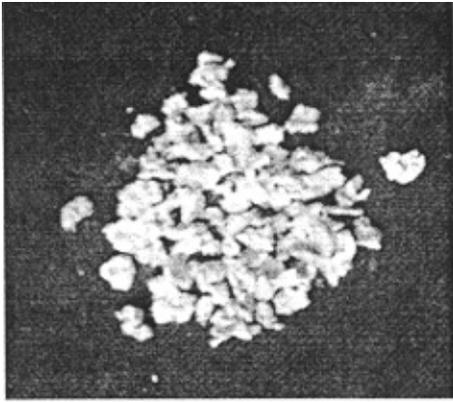


(c) 10%OMMT复合材料

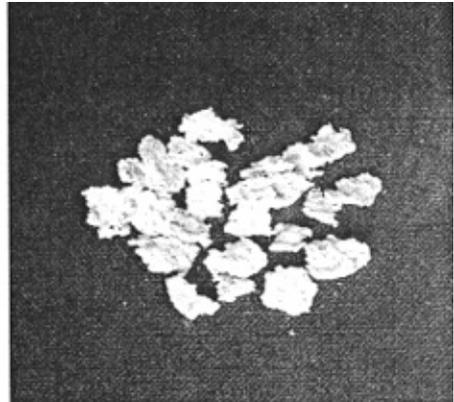
图 4-2 降解40d时的薄片

从图4-2中可以看出,比之20d时,薄片表面凹凸不平的程度继续加重,而且薄片的表面有孔洞出现,10%OMMT复合材料的薄片最为明显。而且孔洞一直延伸到薄片的内部,这说明降解在薄片的内部也有发生。10%OMMT材料的薄片有崩解成小碎片的现象。小碎片的出现,使得薄片与土壤的接触面积变大,这也使得生物降解的速度进一步加快。相对来说,6%OMMT材料的薄片变化最小,仅仅表现为表面的凹凸不平程度加重。

材料的生物降解过程是薄片逐渐崩解成小碎片、分散到土壤中的过程。120d时,各种试样的降解程度明显加深,图4-3是降解120d时薄片的照片,可以看出,原本形状规则的薄片已经崩解为很多小的碎片。从薄片崩解的情况看,10%OMMT试样的薄片降解程度最为严重,而6%OMMT试样的薄片降解程度最轻。



(a) PPC



(b) 6%OMMT复合材料



(c) 10%OMMT复合材料

图4-3 降解120d时的薄片

4.3.1.2 降解过程中材料的质量变化

图4-4是PPC/OMMT复合材料的质量保留率随降解时间的变化情况。前20d中,试样的质量变化很小,直到40d时才有了一定的变化。前40d中材料降解缓慢,是降解反应的适应期。在这段时期内,材料逐渐适应土壤中的分解物,如菌类、微生物、腐殖质等。在60-80d中,各种试样的质量都出现了大幅度的下降。拿10%OMMT复合材料来说,在此期间质量损失25%,占总质量损失量的38.4%。这段时间是降解的快速反应期。80d以后各试样质量缓慢减小,降解处于迟滞阶段。至120d时,各种试样所剩质量依次为:6%OMMT > 4%OMMT > 8%OMMT > 2%OMMT > PPC > 10%OMMT。

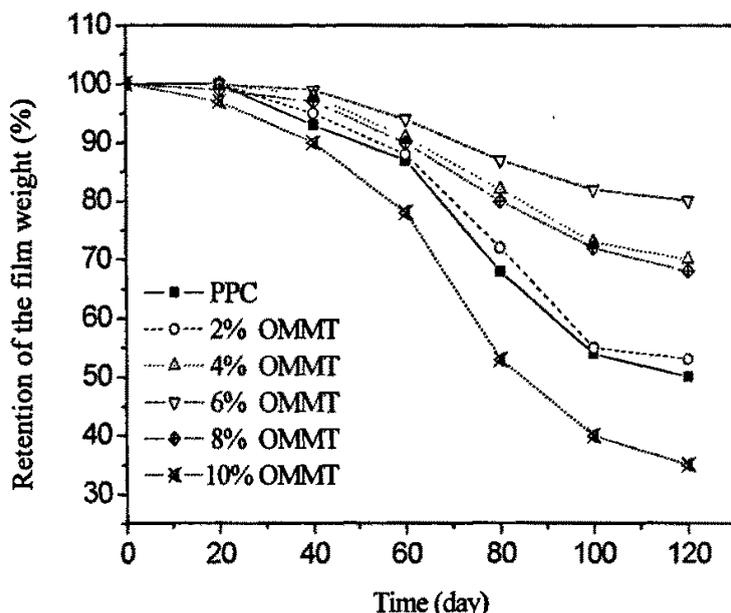


图4-4 PPC/OMMT复合材料的质量保留率随降解时间的变化

4.3.1.3 降解过程中材料的质量保留率随OMMT含量的变化

图4-5所示是40d和120d时PPC/OMMT复合材料的质量保留率的情况。由图可以看出,OMMT对PPC生物降解的影响因OMMT含量的不同而变化。当OMMT的含量小于6%时,OMMT减缓了PPC的生物降解,而且随着OMMT含量的增大减缓作用变强。当含量为6%时,减缓作用达到最强,实验结束时6%OMMT复合材料的剩余质量还为80%。而当含量大于6%时,减缓作用逐渐减弱。至含量为10%时,粘土对PPC生物降解的作用转变为促进,实验结束时10%OMMT复合材料的剩余质量为35%,远低于PPC材料的50%。

OMMT对PPC生物降解的影响是两方面的。一方面：由于OMMT的存在，复合材料更容易被土壤中的菌类侵蚀，表现出较快的降解速度^[38, 39]；另外，OMMT中的一些活性点、改性粘土时所用季铵盐的表面活化作用，也可促进PPC的降解。另一方面：OMMT的层状结构象“栅栏”似的阻碍微生物和菌类的侵入，这在某些程度上又减缓了PPC的降解。当OMMT的含量较小时，OMMT和PPC表现出很好的相容性，OMMT在PPC中的分散比较均匀，此时OMMT对PPC的生物降解主要表现出减缓的作用。而当OMMT的含量较大时，由于OMMT和PPC相容性变差，OMMT在PPC中的分散不均匀，加之OMMT本身的团聚，使得OMMT对降解的减缓作用变弱，而主要表现为对降解的促进作用。OMMT对PPC降解的影响是两个方面的共同作用的结果，最终的作用表现为促进还是减缓，取决于哪个方面的作用占主导地位。

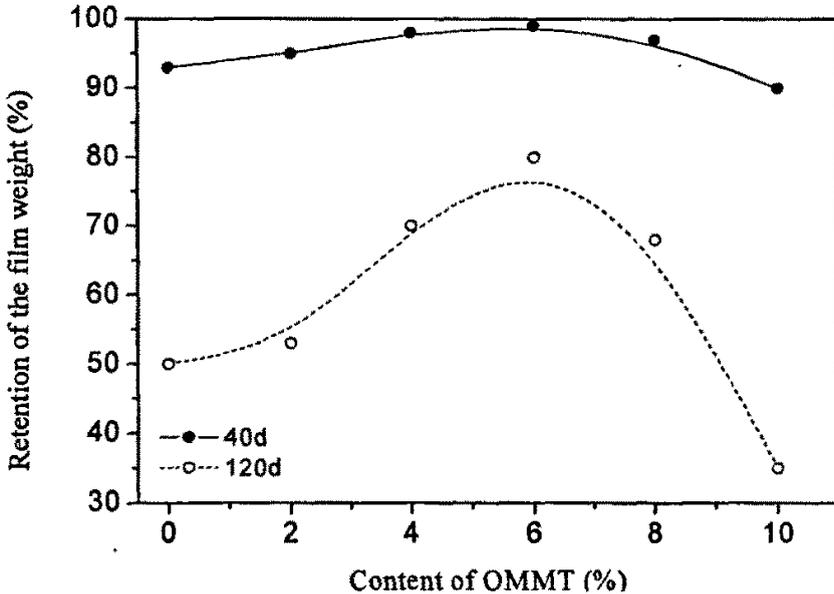
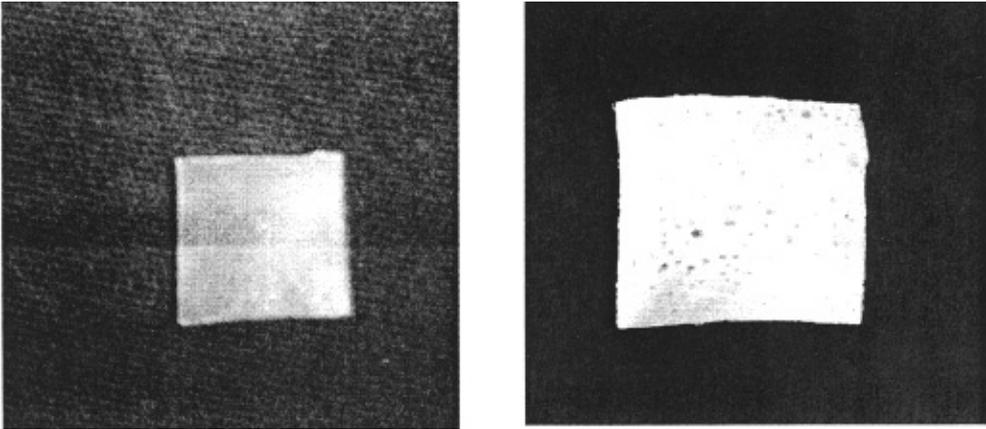


图4-5 40d及120d时PPC/OMMT复合材料的质量保留率随OMMT含量的变化

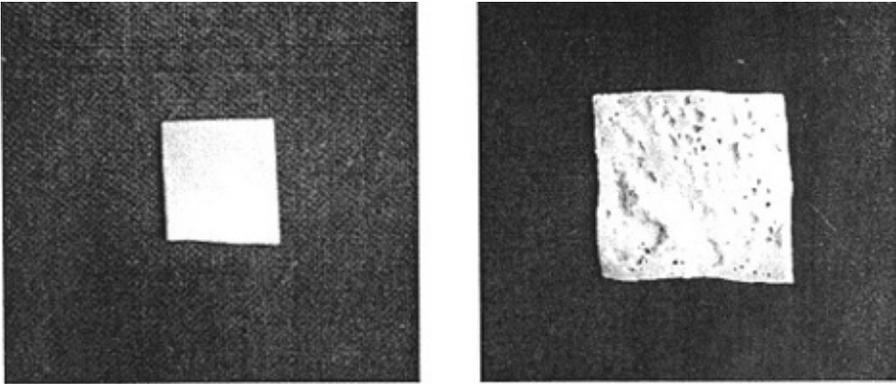
4.3.2 PPC/OREC 纳米复合材料的生物降解性能

4.3.2.1 降解过程中薄片的表面与形貌变化

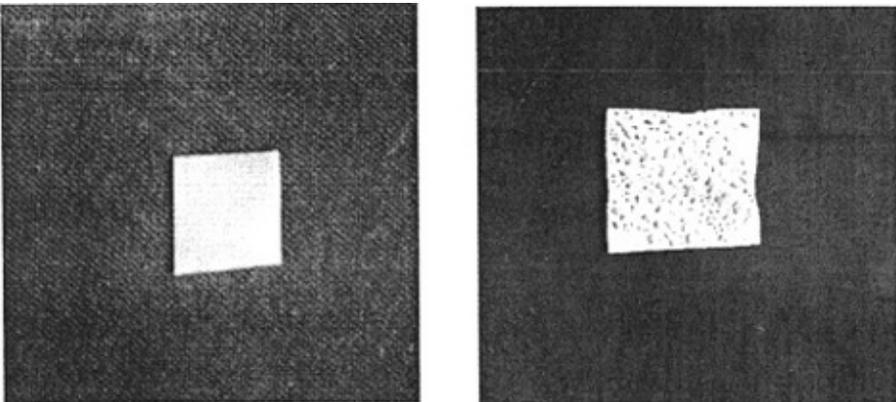
图4-6反映的是降解20d时薄片的宏观变化情况。可以看出，薄片的表面开始出现凹凸不平。



(a) PPC



(b) 4%OREC复合材料



(c) 10%OREC复合材料

图4-6 降解0d (左) 与20d (右) 的薄片

由图看出，薄片表面被侵蚀，而且以10% OREC复合材料薄片的最为严重。相比之下，4%OREC复合材料薄片的表面变化最小，表面相对光洁。随着降解

程度的加深，薄片的表面和形貌也有了进一步的变化。图4-7是降解40d时薄片的照片。

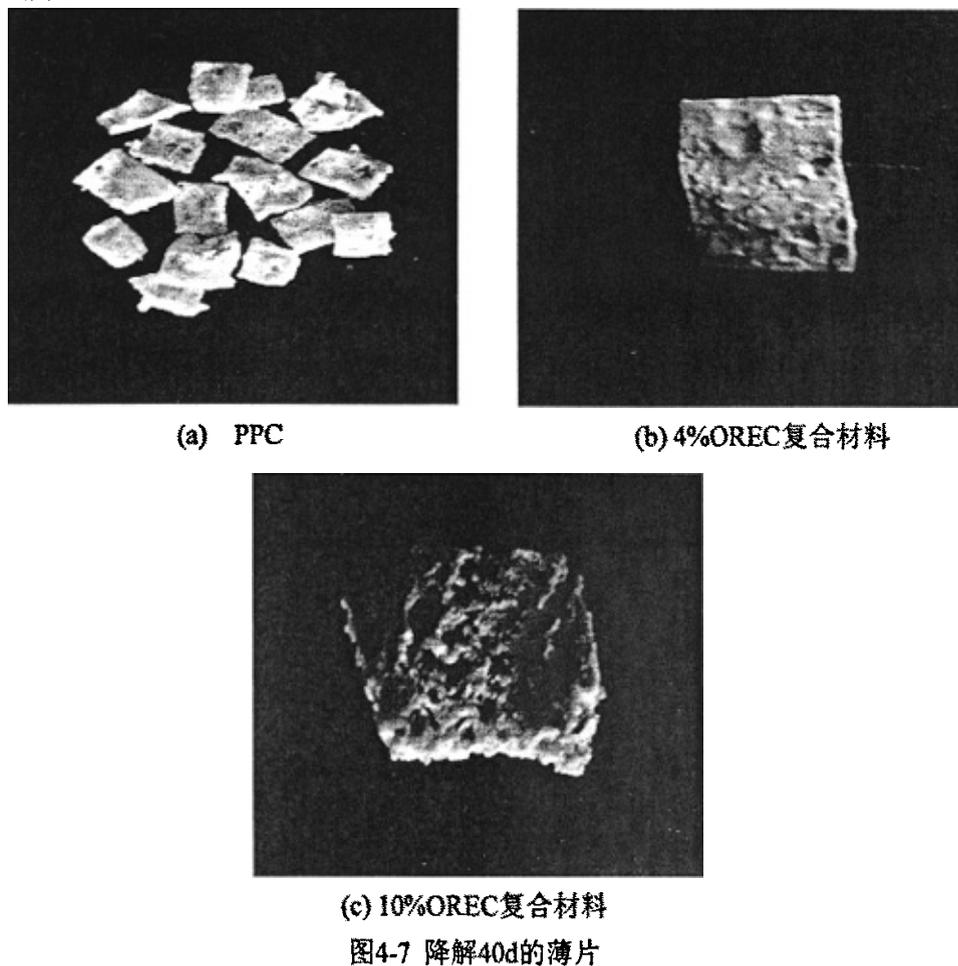
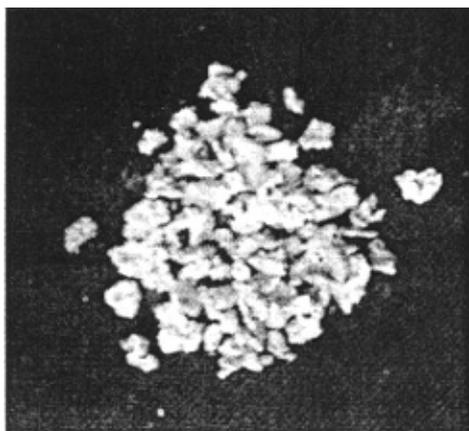


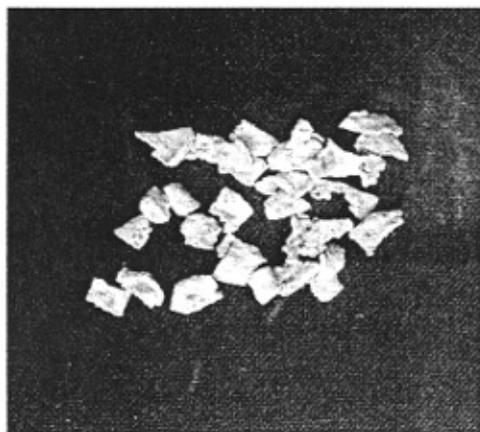
图4-7 降解40d的薄片

降解到40d时，10%OREC复合材料的薄片形貌发生了很大的变化。表面变得更加凹凸不平而且有大量的孔洞贯穿于薄片。薄片由原来的密实的结构变成了内部充满孔洞的中空结构，这也印证了在薄片的内部和表面同时有生物降解的发生。

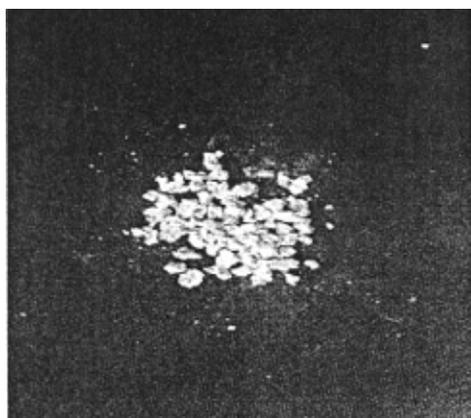
120d时，各试样薄片的降解程度加深，以10%OREC复合材料的降解最严重，而4%OREC复合材料的降解程度最轻。图4-8是120d时薄片的相片。



(a) PPC



(b) 4%OREC复合材料



(c) 10%OREC复合材料

图4-8 降解120d时的薄片

4.3.2.2 降解过程中材料的质量变化

20d时, 6%, 8%, 10%试样的质量已经有了一定的变化。直到40d时PPC, 2%和4%的试样才开始有一定的变化。材料的降解主要发生在20-100d期间, 100d以后各种试样的质量损失变化缓慢。至实验结束, 各种试样所剩质量依次为: 4%OREC > 2%OREC > PPC > 6%OREC > 8%OREC > 10%OREC。

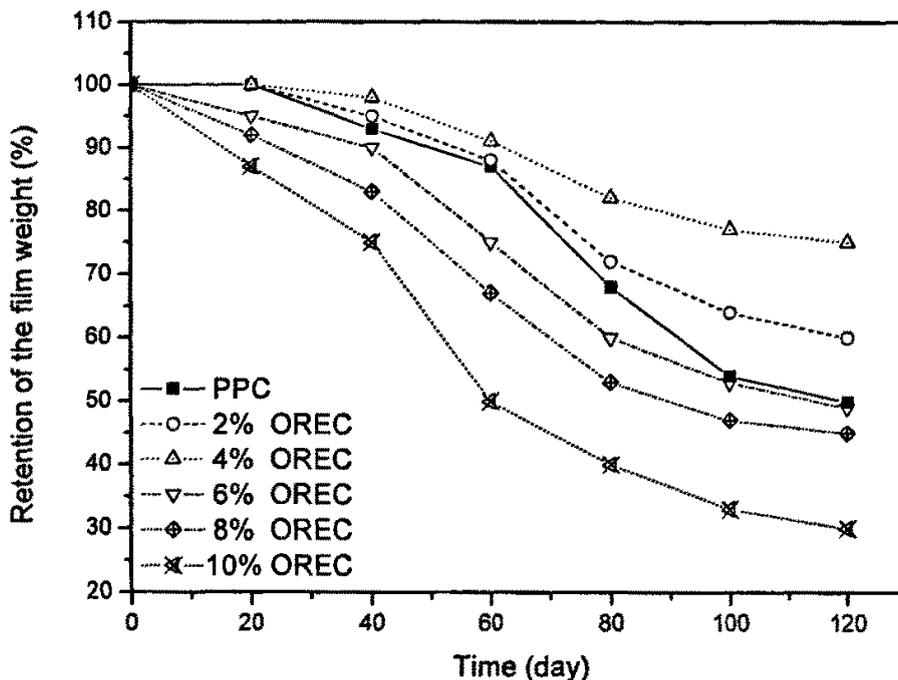


图4-9 PPC/OREC复合材料的质量保留率随时间的变化

4.3.2.3 降解中材料的质量保留率随OREC含量的变化

图4-10所示是40d和120d时PPC/OREC复合材料的质量保留率的情况。由图可以看出，OREC对PPC生物降解的影响与OMMT相似，因含量的不同而变化。当OREC的含量小于4%时，OREC减缓了PPC的生物降解，而且随着OREC含量的增大减缓作用变强；当含量大于4%时，减缓作用逐渐减弱，OREC对降解的影响转变为促进作用。实验结束时，10%OREC复合材料的剩余质量为30%，远低于PPC材料的50%。

与OMMT相似，OREC对PPC生物降解的影响也是两方面的。一方面：由于OREC的存在，复合材料更容易被土壤中的菌类侵蚀，表现出较快的降解速度^[38-39]；另外，OREC中的一些活性点、改性粘土时所用季铵盐的表面活化作用，也可促进PPC的降解。另一方面：OREC的层状结构象“栅栏”似的阻碍微生物和菌类的侵入，这在某些程度上又减缓了PPC的降解。OREC对PPC降解的影响是两个方面共同作用的结果，最终的作用表现为促进还是减缓，取决于哪个方面的作用占主导地位。

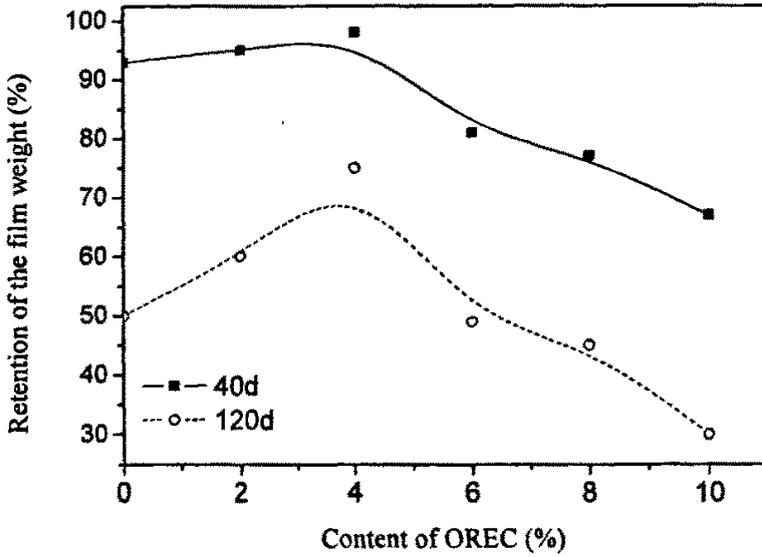


图4-10 40d及120d时PPC/OREC复合材料的质量保留率随OREC含量的变化

4.3.3 OMMT 与 OREC 对 PPC 生物降解影响的对比

图4-11描述的是40d时PPC/OMMT复合材料和PPC/OREC复合材料的质量保留率的情况。可以看出，同种有机粘土含量下，PPC/OREC材料的质量保留率明显低于PPC/OMMT材料。这说明PPC/OREC材料比PPC/OMMT材料更容易生物降解，在较短的时间内就可发生较大程度上的降解。

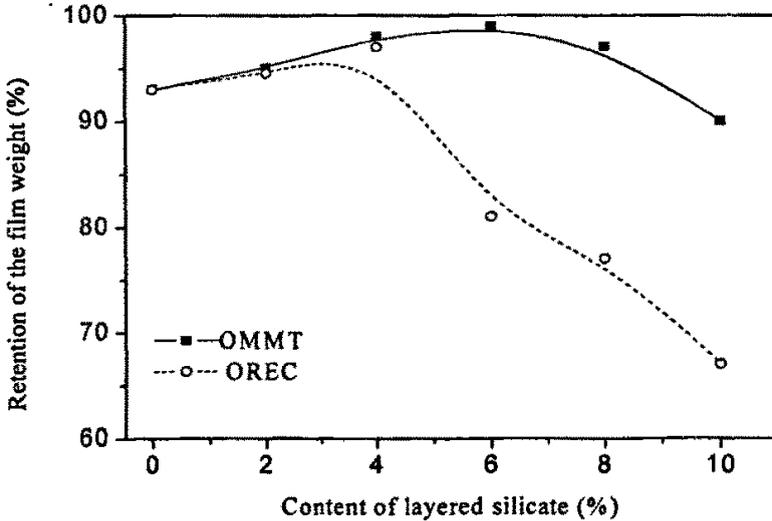


图4-11 40d时PPC/OMMT复合材料和PPC/OREC复合材料的质量保留率

图4-12描述的是120d时PPC/OMMT复合材料和PPC/OREC复合材料的质量保留率的情况。从图中可以看出，无论是OMMT还是OREC，随着含量的增长，对PPC的生物降解都呈现出先减缓后促进的趋势。与同等含量的OMMT相比，当含量低于4%时，OREC对PPC的降解表现出强的减缓作用，而当含量高于4%时，OREC对PPC的降解有着明显的促进作用。而且在高含量下，OREC的促进作用比OMMT更为明显。反应最终，降解程度最大的是10%OREC复合材料，其剩余质量比同含量下OMMT复合材料低5%。

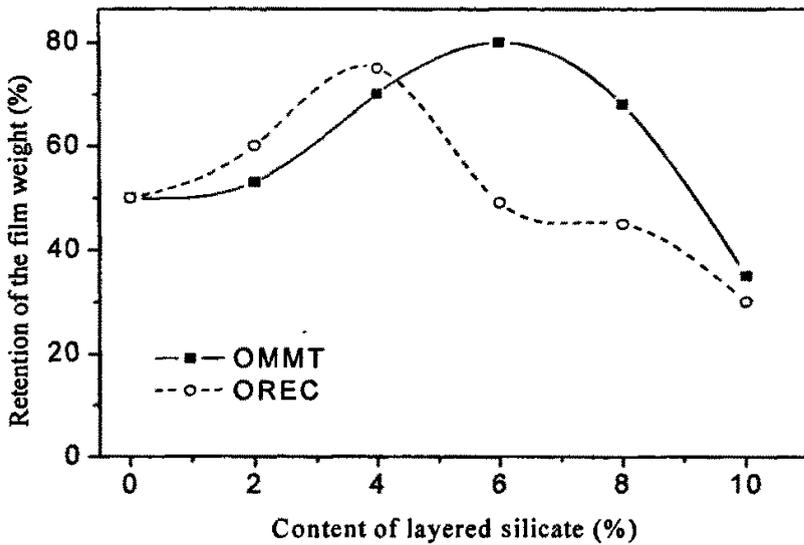


图4-12 120d时PPC/OMMT材料与PPC/OREC材料质量保留率

4.4 小结

1. 从薄片的表面和形貌观察，材料的生物降解经历了一个过程：表面被侵蚀直至出现贯穿于薄片内部的孔洞，然后薄片崩解成较小的碎片，这些碎片再经降解会崩解成更小的碎片、分散到土壤里。两种复合材料中，以10%OMMT和10%OREC的薄片崩解程度最深，而6%OMMT和4%OREC薄片的崩解程度明显低于其它试样。

2. 从试样的质量变化来看，OMMT或OREC对PPC生物降解的影响因粘土含量的不同而变化。当粘土含量较高时，粘土可促进PPC的降解；而当含量较低时，粘土又会减缓PPC的降解。这跟从薄片的表面和形貌观察而得的结果很一致。

3. 与OMMT相比, OREC在低含量时($\leq 4\%$)比较明显地减缓了PPC的生物降解; 而当含量高于4%时OREC对PPC的生物降解表现出强的促进作用。OREC在较低的含量下(6%)就可对PPC的降解表现出促进作用, 而PPC/OMMT复合材料只有当OMMT的含量为10%时才表现出促进作用。粘土含量 $\geq 6\%$ 时, OREC促进PPC生物降解的能力优于OMMT。

第5章 PPC/OREC 纳米复合材料的胺解

5.1 引言

PPC是可降解材料，经过生物降解可以使PPC材料或其制品溶于土壤或者其他介质（如酶溶液等），减少了高分子材料对环境的污染，这有很重大的环保意义。有关研究表明，PPC胺解可生成酰胺类产物。若可重新利用PPC胺解而得的酰胺类材料，不仅达到了环保的目的而且做到了废旧料的再利用，这对资源和环境都有着重要的意义。本文研究了不同温度和不同粘土含量下PPC/OREC纳米复合材料的胺解。

5.2 实验部分

5.2.1 实验原料与试剂

PPC薄片，PPC/OREC复合材料薄片；（2.2.2中所得）

氨水：25%，河南东大化工有限公司；

氮，氮-二甲基甲酰胺（DMF）：上海化学试剂有限公司。

5.2.2 实验方法

本实验通过试样在降解过程中的质量保留率来衡量试样的胺解程度。实验分别在25℃和0℃下进行。先将各种试样的片材剪成大小为 $1\times 1\text{cm}^2$ 的薄片，取每种试样20g浸于适量氨水中。实验在密闭的玻璃容器中进行，每隔一定时间将薄片取出，用蒸馏水反复洗涤，然后于30℃下干燥48h，再对各种试样进行称重（精确到0.001g）。

胺解产生的低聚物释放到氨水中，利用减压蒸馏的方法将产物从氨水中提取出来，用于红外光谱和特性粘度的测试。

5.2.3 红外光谱测试

傅立叶变换红外光谱仪，Nicolet-5DX型，扫描范围 $4000-400\text{cm}^{-1}$ 。采用KBr

压片的方法进行测试，测试标本为PPC，PPC胺解产物以及复合材料胺解产物。

5.2.4 特性粘度 $[\eta]$ 测试

5.2.4.1 溶液的配制^[44,45]

分别称取0.5g PPC和胺解产物（精确至0.0001g）样品，用DMF溶解后，经3号砂芯漏斗过滤，转移到50mL容量瓶中，将该容量瓶置于乌氏粘度计测定仪的（宁波海曙天恒仪器厂WSN-1型）恒温水浴中（ $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ ），用溶剂稀释至刻度。

5.2.4.2 溶剂和样品溶液流过时间的测定

用移液管准确移取10mL经过3号砂芯漏斗过滤的溶液至乌氏粘度计中（ $\Phi=0.5\sim 0.6\text{mm}$ ），恒温10min后测定其流过时间 t 。重复以上操作5次，误差不超过0.3s，舍去最大和最小值，取剩下的3个数的平均值作为溶液的流过时间 t 。用体积稀释法得到不同浓度 ρ 下（至少5种）样品溶液的流过时间 t 。从粘度计中取出样品溶液，用纯溶剂将粘度计清洗5次，测定纯溶剂的流过时间 t_0 。

5.2.4.3 特性粘度 $[\eta]$ 的确定

用所得的 t 和 t_0 值求出不同浓度 ρ 下样品溶液的相对粘度 η_r 和增比粘度 η_{sp} 。用 η_{sp}/ρ 与 $\ln\eta_r/\rho$ 作两条直线，外推至纵坐标，截距即为特性粘度 $[\eta]$ 。

5.2.5 XRD 测试方法

同2.2.3中测试方法。

5.3 结果与讨论

5.3.1 OREC 对 PPC 胺解的影响

5.3.1.1 25℃下的胺解实验

图5-1是PPC/OREC纳米复合材料在前9d的质量变化情况。25℃，胺解1d的各试样质量变化不是很大，但到第3d时，试样的质量明显下降，10%OREC试样的质量下降最为严重，到第9d时其剩余质量约为原来质量的50%。

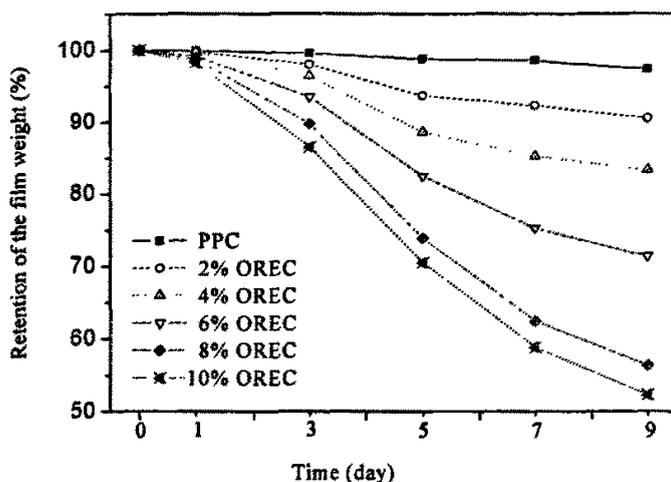


图5-1 PPC/OREC复合材料的质量保留率随降解时间的变化

由图可以看出，OREC的加入明显加速了PPC的胺解，而且随着OREC含量的增大PPC降解的速度变快。

比之PPC，OREC更容易亲水，这使得复合材料比纯PPC更容易遭到 NH_3 的攻击，因此加快了PPC的降解。除此之外，OREC中存在的一些活性点以及有机改性累托石时所用季铵盐的表面活化作用都可以加速PPC的降解。

5.3.1.2 0°C下的胺解实验

图5-2是PPC/OREC复合材料的质量保留率随降解时间的变化。0°C下，各种试样的质量在15d时才有一定的变化。由图可以看出，此曲线与25°C下胺解的曲线（图5-1）十分相似：OREC的加入明显加速了PPC的胺解，而且随着OREC含量的增大PPC降解的速度变快。

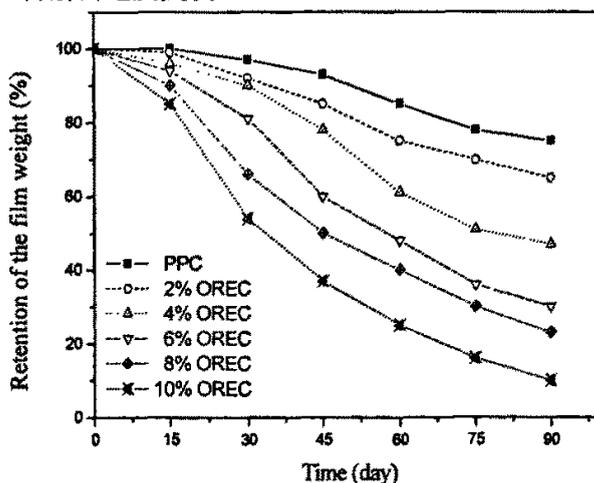


图5-2 PPC/OREC复合材料的质量保留率随降解时间的变化

5.3.2 红外光谱分析

图5-3是PPC与胺解产物的红外光谱图。由图可以看出，胺解产物中 1230 cm^{-1} 处(醚键)的振动峰明显减弱，这说明在胺解的过程中PPC分子链中的醚键断裂。而在胺解产物的光谱中出现了新的振动峰(3360 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} and 1620 cm^{-1})，这些峰的出现说明了酰胺基团的生成。

PPC胺解产物与10%OREC材料对应产物，二者的红外光谱十分相似，可知OREC的加入只是加快了胺解的速度，对胺解的机理没有影响。

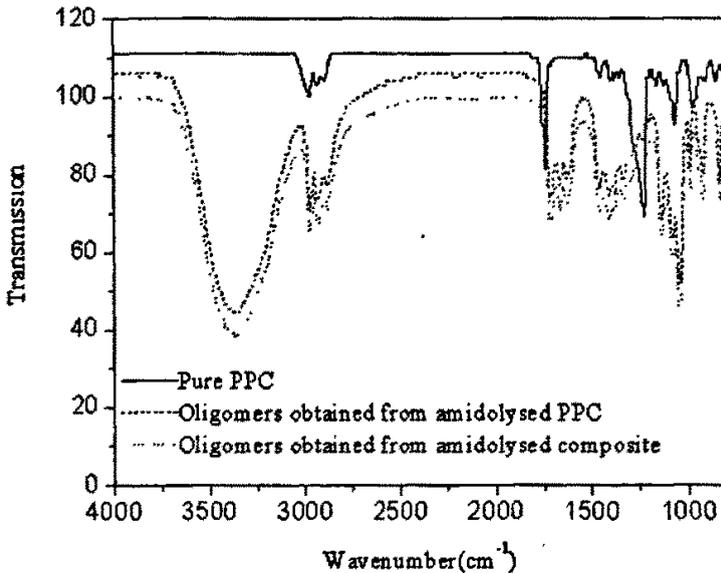


图5-3 PPC与胺解产物的红外光谱

5.3.3 特性粘度 $[\eta]$ 分析

图5-4是不同胺解时间下，PPC的胺解产物和10%OREC复合材料的胺解产物的特性粘度 $[\eta]$ 。胺解过程中，两种产物的特性粘度 $[\eta]$ 都呈现出逐渐下降的趋势，这也印证了胺解的发生。

另外，10%OREC复合材料所对应的 $[\eta]$ 略高于PPC所对应 $[\eta]$ 。这可能是由于OREC的加入，加速了薄片的崩解，复合材料中的PPC还未充分胺解，但是薄片已经崩解成小的颗粒分散到氨水中去了。

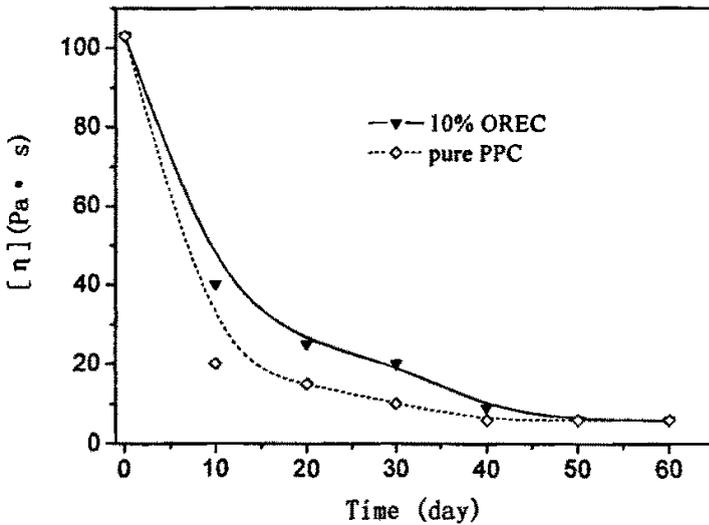


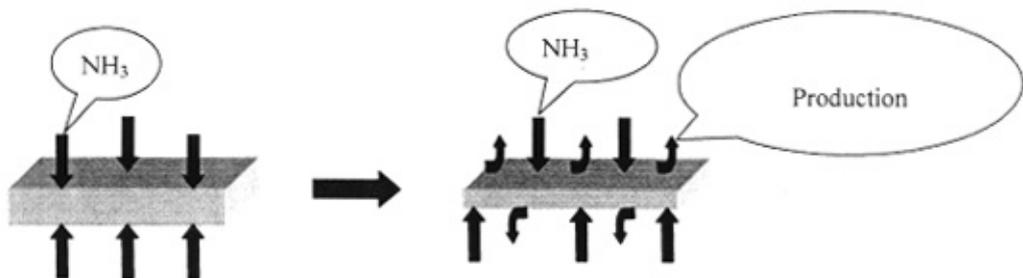
图5-4 不同胺解时间PPC胺解产物和10%OREC复合材料胺解产物的 $[\eta]$

5.3.4 降解模式

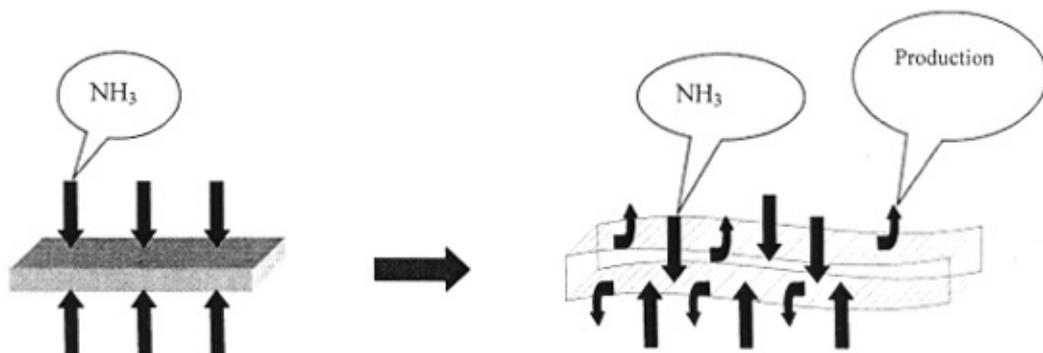
实验中，薄片的降解出现了两种模式：第一种，随着胺解的进行，薄片尺寸逐渐减小，如图5-5(a)所示；而在另一种模式中，随着胺解的进行，薄片体积膨胀，而且有油状液体从薄片的内部流出，如图5-5(b)所示。第一种模式出现在25℃下PPC/OREC薄片以及0℃下所有薄片的胺解实验中。而在25℃下PPC薄片的胺解中明显呈现出第二种模式。

薄片的胺解模式与PPC分子链运动的活跃程度有关。在PPC/OREC材料中，由于PPC分子链运动受到OREC层状结构的限制，运动比较缓慢，因而分子链间的空隙比较小， NH_3 很难进入薄片的内部，胺解主要在薄片的表面进行。胺解过程中产生的低聚物，以及从复合材料中脱离出来的OREC不断的分散到 NH_3 中，薄片的尺寸逐渐变小。0℃下胺解的各种薄片，PPC分子链运动也会由于过低的温度而变得比较缓慢，其胺解也是这种模式。

与此形成对比的是，在25℃下，PPC分子链运动比较活泼，分子链间有足够的空隙可供 NH_3 渗透到薄片的内部，胺解在薄片的表面和内部同时进行。胺解中，PPC分子链逐渐被切断，继而有小分子生成，这种小分子释放到氨水中去，薄片中的PPC逐渐减少。随着PPC的不断减少，薄片中的PPC分子链由原来的紧密排列变为疏松排列，原来“卷曲”的分子链也“伸长”了，薄片的体积也因此增大。



(a) 薄片尺寸逐渐减小



(b) 薄片尺寸逐渐增大

图5-5 胺解的模式

5.3.5 胺解后的 OREC 与原始 OREC 层间距的比较

图5-6是胺解后OREC与原始OREC的XRD曲线，可以看出，二者的XRD曲线几乎是重叠的，也就是说胺解后OREC的层间距与原始的层间距相同，OREC的层间已没有PPC。这说明插层在OREC层间的PPC，可被完全胺解成低聚物释放到溶液中去。

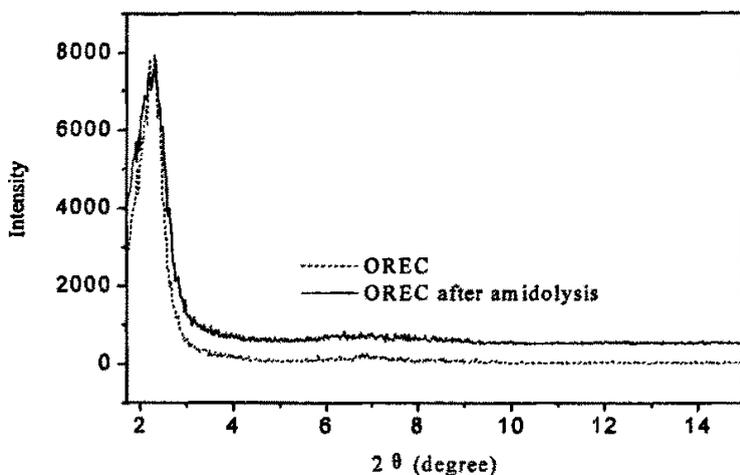


图5-6 胺解后OREC与原始OREC的XRD曲线

5.4 小结

1. OREC可明显加速PPC的胺解,而且随着OREC含量的增大PPC的胺解速度变快。OREC的加入并不影响胺解的最终产物。

2. 胺解中产物的特性粘度 $[\eta]$ 逐渐下降,印证了降解的发生;而通过产物的红外光谱可以确定酰胺基团的生成。

3. 薄片的胺解模式取决于PPC分子链间是否有足够的空隙供 NH_3 渗透到薄片的内部。若链间的空隙较大, NH_3 可以通过链间空隙进入薄片的内部,这样胺解就在薄片的表面和内部同时进行;相反地,若链间空隙小, NH_3 不能进入薄片的内部,胺解主要在薄片的表面进行。

第6章 结论

本文通过熔融共混的方法制备了插层型的PPC/OMMT和PPC/OREC纳米复合材料,研究了复合材料的热氧老化性能、生物降解性能和胺解性能。主要结论如下:

1. 热氧老化实验结果表明,复合材料对力学性能的保留率高于纯PPC材料。加入有机粘土后,粘土的层状结构有效的阻碍了氧气向薄片的内部扩散,因而改善了材料的老化性能。OMMT对PPC热氧老化性能的改善效果优于OREC。PPC/OMMT复合材料和PPC/OREC复合材料对拉伸强度和断裂伸长率保留率的最高值,分别出现在6%OMMT(73%, 15%)和4%OREC(62%, 11.8%),高于纯PPC的(46%, 5.6%)。

2. 生物降解实验结果表明,OMMT或OREC对PPC生物降解的影响因粘土含量的不同而变化。当粘土含量较高时,粘土可促进PPC的降解;而当含量较低时,粘土又会减缓PPC的降解。粘土对PPC生物降解的影响是两方面的。一方面:由于粘土的存在,复合材料更容易被土壤中的菌类侵蚀,表现出较快的降解速度;另外,粘土中的一些活性点、改性粘土时所用季铵盐的表面活化作用,也可促进PPC的降解。另一方面:粘土的层状结构象“栅栏”似的阻碍微生物和菌类的侵入,这在某些程度上又减缓了PPC的降解。粘土对PPC降解的影响是两个方面共同作用的结果,最终的作用表现为促进还是减缓,取决于哪个方面的作用占主导地位。

PPC/OMMT复合材料和PPC/OREC复合材料中降解最严重的分别为10%OMMT和10%OREC的试样,其质量保留率分别为:30%, 35%。

3. PPC/OREC复合材料的胺解实验表明,OREC的加入明显提高了PPC的胺解速度。比之PPC,OREC更容易亲水,这使得复合材料比纯PPC更容易遭到 NH_3 的攻击,因此加速了PPC的降解;除此之外,OREC中存在的一些活性点以及有机改性累托石时所用季铵盐的表面活化作用都可以加速PPC的降解。

低温或有OREC存在的条件下,薄片的胺解主要在表面进行;而25℃下,PPC薄片的胺解在表面和内部同时进行。这主要取决于PPC分子链间是否有足够的空隙供 NH_3 透过薄片表面而渗透到薄片内部。低温下或有OREC存在时,PPC分子链运动不活跃,链间空隙很小, NH_3 不能通过薄片表面而渗透到薄片的

内部，因而胺解主要在薄片表面进行；而 25℃下，PPC 分子链运动十分活跃，链间空隙很大，NH₃ 可以渗透到薄片的内部，从而使薄片的内部和表面同时发生胺解。

参考文献

- [1] 纳米材料与纳米科技发展态势. 2006年第3期
- [2] Nanocomposites the latest developments *Plastics Additives & Compounding* 2000, 34~36
- [3] Peter C, Thomas J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview *Applied Clay Science* 1999, 15:11~29
- [4] Michael A., Philippe D., Polymer-layered silicate nanocomposites preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering* 2000, 28:1~63
- [5] 舒中俊, 刘晓辉, 漆宗能. 聚合物/粘土纳米复合材料研究. *中国塑料*, 2000, 14(3):1~12
- [6] 吴人洁. 复合材料. 天津大学出版社, 2000, 12:298
- [7] 漆宗能. 纳米塑料[J]. *石化技术与应用*, 2001, 19(5):336~339
- [8] WAN Chun-jie, YU Jian-ying, SHI Xiao-jian, et al. Preparation of poly(propylene carbonate)/organoPHilic rectorite nanocomposites via direct melt intercalation. *Trans. nonferrous met. Soc. china*, 2006, 16:508~511
- [9] Wang Yiqing, Zhang Hui Feng. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 96:324~328
- [10] Marco Zanetti, Pierangiola Bracco, Luigi Costa. Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites. *Polym Degrad Stab*, 2004, 85:657~665
- [11] Diagne M, Guèye M, Vidal L, et al. Thermal stability and fire retardant performance of PHoto-oxidized nanocomposites of polypropylene-graft-maleic anhydride/clay. *Polym Degrad Stab*, 2005, 89:418~426
- [12] Huaili Qin, Quansheng Su, Shimin Zhanga, et al. Thermal stability and flammability of polyamide 66/montmorillonite Nanocomposites. *Polym Degrad Stab*, 2003, 44:7533~7538
- [13] Florêncio G., Ramos Filho, Tomás Jeferson A, et al. Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. *Polym Degrad Stab* 2005, 89:383~392
- [14] Peeterbroeck S, Alexandre M, Jérôme R, et al. Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites: Effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties. *Polym Degrad Stab* 2005, 90:288~294
- [15] Zanetti M, Camino G, Thomann R, et al. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites. *Polymer*, 2001, 42:4501~4507
- [16] Lijuan Zhao, Jiang Li, Shaoyun Guo, et al. Ultrasonic Ultrasonic oscillations induced morphology and property development of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 2006, 47:2460~2469
- [17] Du L C., Qu B J. Structural characterization and thermal oxidation properties of LLDPE/MgAl-LDH nanocomposites [J]. *Mater Chem*. 2006, 16 (16): 1549-1554
- [18] 奇俊. 解密生物降解[J]. *中国科技信息*, 2002, 10:54~55
- [19] 翁云宣. 国内外生物降解材料标准现状[J]. *中国塑料*, 2002, 16(4):70~74
- [20] 张培娜, 黄荣发, 王彬芳. 改性脂肪族聚酯的生物降解性研究[J]. *华东理工大学学报* 2001, 27 (1): 64~67
- [21] 方俊, 黄荣发, 郭红梅等. 脂肪族聚酯及共聚酯的生物降解性研究[J]. *功能高分子学报*, 2003, 16(2):191~196

- [22] 张东平, 吴岳英, 夏春娟. 淀粉-丙烯酸接枝共聚物的生物降解性研究[J]. 上海大学学报 (自然科学版), 2002, 8(3):261~263
- [23] Uwe S, Peter R, Helmut S, et al. Development and evaluation of an online CO₂ evolution test and multicomponent biodegradation test system [J]. Applied and environmental microbiology, 2004, 70(8):4621~4628
- [24] 李云政, 蔡博伟, 朱鹤孙等. 在可控条件下测定塑料生物降解性的试验评价方法[J]. 塑料, 1999, 28(3):43~48
- [25] PMS, PMM, GND, et al. Biodegradation studies of rosinbased polymers [J]. Drug development and industrial PHarmacy, 2003, 29(6):669~677
- [26] 王琳霞. 生物降解高分子材料. 塑料科技, 2002, 1:37~41
- [27] 王兴云, 王雨民. 可光降解聚乙烯薄膜的研究. 中国纺织大学学报, 1998, 24:34~36
- [28] 戈进杰. 生物降解高分子材料及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2002, 19~20
- [29] 王继虎. 淀粉与铁盐对聚乙烯降解特性的影响研究. 广西: 广西大学, 2003
- [30] 郭金山, 贺建梅, 吴靖嘉. 聚乙烯薄膜光降解研究过程及其降解物特性的研究. 中国塑料, 1995, 9:64~71
- [31] 陈文瑛. 谈谈淀粉/聚乙烯(PE)降解塑料的前途. 塑料包装, 1998, 8:6~10
- [32] 殷敬华, 莫志深. 现代高分子物理学. 北京: 北京科学出版社, 2001, 382~407
- [33] DU Long-chao, MENG Yue-zhong. Synthesis and Degradation Behavior of Poly(propylene carbonate) Derived from Carbon Dioxide and Propylene Oxide. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, Suppl, 2003, 42:5~7
- [34] 于昊, 李立, 王鸿志等. 完全生物降解材料聚丙烯碳酸酯/玉米淀粉共混物的研究. 沈阳化工学院学报, 2005, 19:188~192
- [35] 陆夏莲, 葛祥才, 孟跃中. 据碳酸亚丙酯/淀粉在城市垃圾中生物降解性能研究. 中山大学学报, 2005, 44:37~4439
- [36] Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, et al. New polylactide/layered silicate nanocomposites: 5. Designing of materials with desired properties. Polymer 2003, 44: 6633~6646
- [37] Sinha Ray S, Okamoto M. Biodegradable polylactide/layered silicate nanocomposites: open a new dimension for plastics and composites. Macromol Rapid Commun 2003, 24:815~840
- [38] Sinha Ray S, Okamoto K, Okamoto M. Structure-property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites. Macromolecules 2003, 36:2355~2367
- [39] Okamoto K, Sinha Ray S, Okamoto M. New poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites: 2. Effect of organically modified layered silicates on morphology, materials properties, melt rheology, and biodegradability. J Polym Sci Part B: Polym Phys 2003, 41:3160~3170
- [40] Tetto J A, Steeves D M, Welsh E A, et al. Biodegradable poly(ϵ -caprolactone) /clay nanocomposites. ANTEC, 1999, 1628~1632
- [41] Lee S R, Park H M, Lim H L, et al. Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites. Polymer 2002, 43:2495~2500
- [42] Baozhong Li, Jiayan Yu, Jaehwon Jung, et al. Amidolysis of some biodegradable polymers. Polym Degrad Stab 1999, 65:161~163

- [43] ISO 14855 塑料材料在控制堆肥环境下最终需氧生物降解度及崩解性测定法-二氧化碳释出量分析法. GB/T 19277-2003/ISO 14855, 1999
- [44] 李琳, 谭桂莲, 苏春梅. 粘度法测定聚乙烯醇相对分子质量的实验改进. 大学化学, 2006, 21 (4): 53~55
- [45] 周传佩. 物理化学实验. 北京: 中国医药科技出版社, 1999

致 谢

本论文是在导师余剑英教授悉心指导下完成的。从论文的选题、研究方案的调整与制定、技术难关的攻克，到论文的撰写，整个过程都得到了余教授的精心指导和帮助。一直以来，余老师在学习、生活和工作上都给予了我极大的关怀和教诲。余老师渊博的学识、严谨的治学态度和宽厚待人的品格使我受益匪浅。余老师不仅是我学习上的导师，更是我的人生导师，老师不懈奋斗的精神和平易近人的态度无不对我今后的工作和生活产生深刻的影响。借此机会，谨向余老师致以衷心的感谢和深深的敬意。

武汉理工大学材料科学与工程学院的高山俊教授对本篇论文的工作一直非常关心，给予了很多的指点和帮助，在此深表谢意。

实验室的万春杰博士对本篇论文的工作给了很多指导和帮助，在此深表感谢。

实验室的丛培良博士、曾旋、南文焕、汪林、况栋梁、郭金明、柯鑫、雅重庆、杨伟、程松波、刘学亮以及其他成员，都给了我很大的支持与帮助，一并谢过。

最后，谨以此文献给一直默默支持我的亲人和朋友们。

刘恩冉

2007年5月

附录

1. 硕士研究生在学期间公开发表的学术论文

- (1) Yu Jian-ying, Liu En-ran, Wan Chun-jie, Nan Wen-huan. Thermal oxidative aging of biodegradable poly(propylene carbonate)/organophilic montmorillonite nanocomposites. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, Suppl*,2007.46:338~339
- (2) Yu Jian-ying, Nan Wen-huan, Wan Chun-jie, Liu En-ran. Preparation and properties of biodegradable Poly(propylene carbonate)/ montmorillonite nanocomposites. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, Suppl*,2007.46:371~372
- (3) Wan Chunjie, Yu Jianying, Nan Wenhuan, Liu Enran. Microstructure, thermal and mechanical properties of a novel poly (propylene carbonate)/organophilic-rectorite nanocomposites. *Composites Science and Technology* (in press)
- (4) 万春杰, 余剑英, 刘恩冉, 南文唤. 熔融插层法制备累托石/聚碳酸亚丙酯纳米复合材料的研究. *化工时刊*, 2006.9(9):17~22
- (5) 万春杰, 余剑英, 刘恩冉, 南文唤. 碱处理对苧麻 / 聚碳酸亚丙酯复合材料的影响. 全国首届青年复合材料学术交流会论文集[C]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2007.208~212
- (6) 万春杰, 余剑英, 南文唤, 刘恩冉. 苧麻/聚碳酸亚丙酯复合材料力学性能的研究. *武汉理工大学学报*, 2007.29(3): 9~11
- (7) 万春杰, 余剑英, 南文唤, 刘恩冉. 苧麻纤维增强聚碳酸亚丙酯复合材料的工艺与性能研究. *化学与生物工程*, 2006.23(8):18~20

2. 硕士研究生在学期间参与的科研项目

国家自然科学基金资助项目 (50573036) .