

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.09.022

改性纤维素纳米晶对聚丙烯性能的影响

伍昌维¹, 梁兆华², 李娟³, 胡智³

(1. 贵州省产品质量检验检测院, 贵阳 550014; 2. 贵州轮胎股份有限公司, 贵阳 550003; 3. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014)

摘要:用硅烷偶联剂 KH560 改性了纤维素纳米晶 (CNC), 热失重和红外分析证实了 KH560 接枝在 CNC 表面上。采用差示扫描量热、偏光显微镜研究了 CNC 和硅烷化纤维素纳米晶 (KCNC) 对等规聚丙烯 (iPP) 结晶行为的影响, 并进一步分析了 iPP/CNC 和 iPP/KCNC 复合材料的物理性能和流变性能。研究表明: 硅烷化的 KCNC 在 iPP 基体中分散更为均匀, 相比于 iPP/CNC 复合材料, iPP/KCNC 复合材料的球晶尺寸更细, iPP/KCNC 复合材料的结晶速率、结晶度和结晶温度增加更为明显, 表现出更优异的透明性能。硅烷化改性的 KCNC 还进一步提高了 iPP 的储能模量、耗能模量和力学性能。

关键词: 成核剂; 等规聚丙烯; 纤维素纳米晶; 结晶行为

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)09-0115-05

Effect of Modified Cellulose Nanocrystals on Properties of Isotactic Polypropylene

Wu Changwei¹, Liang Zhaohua², Li Juan³, Hu Zhi³

(1. Guizhou Provincial Product Quality Inspection and Testing Institute, Guiyang 550014, China; 2. Guizhou Tire Co., Ltd., Guiyang 550003, China; 3. ChinaGuizhou Material Industrial Technology Institute, Guiyang 550014, China)

Abstract: The silane coupling agent (KH560) was used to modify the cellulose nanocrystals (CNC). Thermal gravimetric analysis and infrared analysis confirmed that KH560 was grafted on the surface of CNC. Differential scanning calorimetry and polarizing microscopy were used to study the effects of CNC and silanized cellulose nanocrystals (KCNC) on the crystallization behavior of isotactic polypropylene (iPP). The physical properties and rheological properties of iPP/CNC and iPP/KCNC composite materials were further analyzed in this study. The results demonstrate that the silanized KCNC are more uniformly dispersed in the iPP matrix, the spherulite size of the iPP/KCNC composite is more refined, and the crystallization rate, crystallinity and crystallization temperature of the iPP/KCNC composite increase more significantly. iPP/KCNC composite show excellent transparency performance. The silanized KCNC further improve the storage modulus, loss modulus and mechanical properties of iPP.

Keywords: nucleating agent; isotactic polypropylene; cellulose nanocrystal; crystallization behavior

聚丙烯 (PP) 是一种极具商业潜力的通用塑料, 其具有相对密度低、综合力学性能优异、化学稳定性高、耐热性好、容易加工成型等优良特性, PP 注塑、PP 拉丝、PP 纤维、PP 薄膜和 PP 管材被广泛应用于日常生活的方方面面^[1-3]。然而, PP 是一种半结晶高聚物, 在通常生产成型过程中获得的球晶体积大, 制品的透明性低、光泽差, 外观缺少美感, 极大限制了 PP 在透明包装、日用品等应用领域的发展^[4-5]。

在 PP 中加入成核剂是获得透明 PP 有效方法,

常用的 PP 成核剂为有机成核剂和无机成核剂^[6-7]。纤维素纳米晶 (CNC) 是一种环境友好型生物高分子材料, 具有高强度、高模量、可生物降解等优点^[8], 即使很低的用量下也能极大改善复合材料的性能, 因此国内外涌现出大量以 CNC 为增强组分的纳米复合材料的研究^[9-10], 但是将 CNC 作为 PP 成核剂的研究报道较少。由于 CNC 表面存在大量的强极性羟基, 导致其在聚合物基体中因界面相容性差而极易发生团聚现象。因此要将 CNC 应用于聚合物

基金项目: 贵州省科技计划项目 ([2020]4Y223), 贵州省高层次人才项目 ([2019]5630), 贵州省科技计划项目 ([2019]2029)

通信作者: 梁兆华, 硕士研究生, 主要从事聚合物改性方面的研究

收稿日期: 2021-07-05

引用格式: 伍昌维, 梁兆华, 李娟, 等. 改性纤维素纳米晶对聚丙烯性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(9):115-119.

Wu Changwei, Liang Zhaohua, Li Juan, et al. Effect of modified cellulose nanocrystals on properties of isotactic polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(9):115-119.

中,就要对其进行表面处理, CNC 表面修饰常用的方法为氧化、酯化、磺化、异氰酸酯化和硅烷化等共价键化学改性^[11-15]。

笔者利用硅烷偶联剂 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 (KH560) 对 CNC 进行表面改性,得到了硅烷化的纤维素纳米晶 (KCNC),进一步采用熔融共混方法制备了等规 PP (iPP)/KCNC 复合材料,通过一列表征测试方法研究了 iPP/KCNC 复合材料的结晶行为、力学性能、透明性和流变性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

iPP : T30S, 兰州石化公司;

KH560 : 固含量为 97.3%, 湖北邦德化工新材料有限公司;

CNC : 直径 3~10 nm, 桂林奇宏科技有限公司;

冰醋酸: 分析纯, 上海申博化工有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 重庆川东化工(集团)有限公司。

1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆挤出造粒机: TSE40A 型, 南京瑞亚高聚物制备有限公司;

注塑机: CJ80 m3V 型, 震德塑料机械厂有限公司;

微机控制电子万能试验机: WdW210C 型, 上海华龙测试仪器公司;

热失重 (TG) 分析仪: Q50 型, 美国 TA 公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nexus-670 型, 美国 NICOLET 公司;

差式扫描量热 (DSC) 仪: Q10 型, 美国 TA 公司;

偏光显微镜 (POM) : E400 POL 型, 日本尼康公司;

旋转流变仪: MARS 60 型, 德国哈克公司;

雾度仪: WGW 型, 上海精密科学仪器有限公司。

1.3 KCNC 的制备

设定投料比为 CNC 悬浮液中固体的质量与 KH560 比例为 1 : 0.47。配置质量比为 9 : 1 的无水乙醇和蒸馏水混合液于三口烧瓶中, 加入乙酸, 调节混合液的 pH 值 = 4, 称取定量硅烷偶联剂 (KH560) 加入混合液中, 搅拌水解 4 h。将 CNC 悬浮液 (7%, 100 g) 放至三口烧瓶中并预热至 80℃, 在

氮气保护下加入水解的硅烷偶联剂 (KH560) 混合液, 搅拌反应 6 h。反应结束后, 通过离心去除反应溶剂, 得到 KCNC 沉淀 (KCNC-0), 再用无水乙醇多次洗涤产物, 洗涤后产物置于真空冷冻干燥箱中干燥至得到白色的固体粉末, 即 KCNC, 按照洗涤次数将产物标记为: KCNC1-1 ~ KCNC1-5。

1.4 PP 标准样条及色板制备

分别将质量分数为 2% 的 CNC 和 KCNC-5 与 iPP 粒料放于高速混合机中混合 2 min, 混合均匀的物料经双螺杆挤出机挤出温度为: 挤出机温度设置范围 160~210℃, 熔体温度 165℃, 螺杆转速 200 r/min。挤出物料经冷却切粒, 并置于真空干燥箱中干燥 8 h。干燥物料经注塑机注塑成标准样条及标准透明板 (厚度 1 mm) 分别进行力学性能和透明性能试验。

1.5 性能测试

按 GB/T 1040.1-2006 测试复合材料的拉伸性能; 按 GB/T 9341-2000 测试复合材料的弯曲性能; 按 GB/T 2410-2008 测试复合材料的雾度值和透光率。

通过 DSC 仪测试复合材料的结晶行为。称取 5 mg 样品放于样品仓, N₂ 氛围下以 10℃/min 的速度由 30℃ 升温至 220℃, 保温 5 min 消除热历史, 随后以 10℃/min 的速度降温至 30℃, 记录曲线。

样品的结晶度 X_c 由下式得出:

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m 为熔融焓, X_c 为结晶度, ΔH_0 为 209 J/g, 表示 iPP 完全结晶时的结晶热。

通过 TG 分析仪测试硅烷偶联剂接枝前后的 TG 变化。称取 5 mg 样品放于样品仓, N₂ 氛围下, 从室温以 10℃/min 升温至 100℃ 保温 5 min, 去除样品未烘干的水分, 然后以 10℃/min 升温至 650℃, 记录数据。

通过旋转流变仪测试复合材料的流变性能。在 N₂ 氛围下, 160℃ 下以 10 rad/s 振荡频率从 0.02 rad/s 升高到 100 rad/s, 振幅为 5%。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

图 1 是硅烷偶联剂改性前后以及不同洗涤次数下的纤维素纳米晶 TG 曲线。从 TG 曲线可以看出, 洗涤次数对 KH560 接枝 CNC 的接枝效果有影响, KH560 接枝改性后的 CNC 样品随着洗涤的进行,

样品的热失重先大量减少,然后减速变缓,洗涤次数达到 4,5 次时失重率达到一个恒定值不再变化,说明经过无水乙醇的洗涤能够去掉未反应的 KH560,同时证明 KH560 成功接枝到 CNC 上而不是物理吸附。为了进一步证明 KH560 成功接枝到 CNC 上,对 KH560, CNC, KCNC-5 样品做了 FTIR 分析。

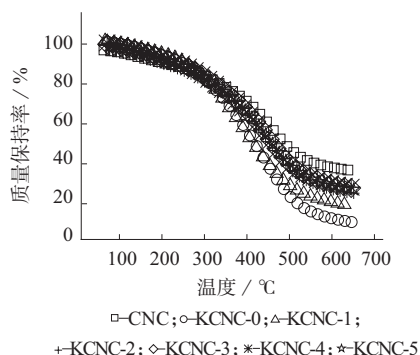


图1 硅烷偶联剂改性前、后 CNC 的热失重曲线

2.2 FTIR 分析

图2为硅烷偶联剂 KH560, CNC 及改性和提纯后的 KCNC-5 样品的 FTIR 谱图。

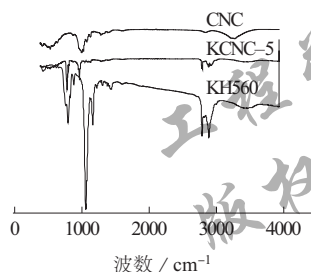


图2 硅烷偶联剂改性前、后 CNC 的 FTIR 曲线

从图2可以看出,与 CNC 相比, KCNC-5 在 700 cm^{-1} 到 827 cm^{-1} 的范围内出现了新的 Si—O—Si 或 Si—O—C 吸收峰, 2945 cm^{-1} 处出现了一 CH_2 —的非对称伸缩振动,在 2840 cm^{-1} 为— CH_2 —的对称伸缩振动,这些特征峰的出现证明了 KH560 对 CNC 的成功改性,并且,经过硅烷偶联剂改性后在 3500 cm^{-1} 处的羟基吸收峰在改性后明显减弱,间接证明了疏水的偶联剂对 CNC 的包覆作用。通过 TG 热失重和红外光谱的分析可以得出多次无水乙醇能够洗掉未反应的 KH560, KH560 能够通过化学键合反应成功接枝到 CNC 上。

2.3 结晶行为

(1) DSC 分析。

表1是纯 iPP, iPP/CNC 和 iPP/KCNC-5 复合材料在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温结晶过程的相关参数。图3是对应的 DSC 结晶曲线。

表1 成核 iPP 的结晶参数

试样编号	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$X_c / \%$	$T_{\text{onset}} - T_c / ^\circ\text{C}$
iPP	76.212	117.85	122.47	36.47	4.62
iPP/CNC	76.628	119.31	123.47	36.66	4.16
iPP/KCNC-5	87.219	127.31	130.98	41.73	3.67

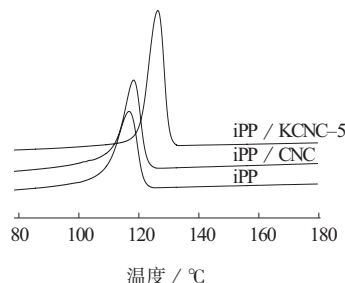


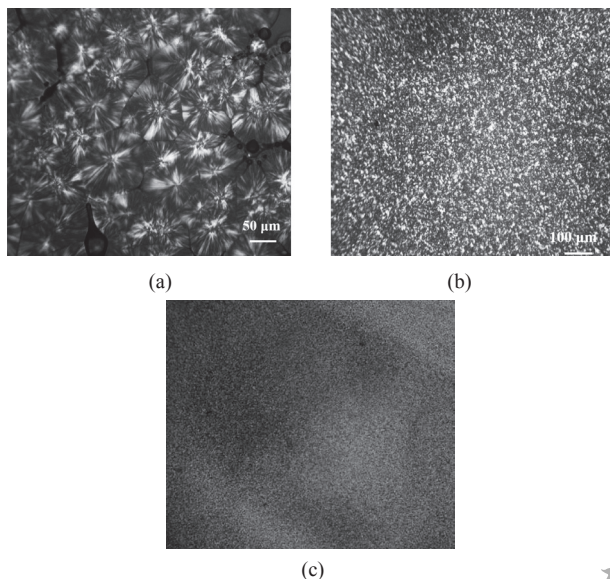
图3 不同 iPP 材料的结晶曲线

材料结晶速率能够用 T_{onset} 与 T_c 间的差值来表示,差值越小表示结晶速率越快。从表1中可以看出, CNC 的加入都在一定程度上促进了 iPP 的结晶, iPP/CNC 和 iPP/KCNC-5 复合材料的结晶温度向高温方向移动, iPP/CNC 的结晶温度比 iPP 的提高了 1.46°C , iPP/KCNC-5 复合材料的结晶温度比 iPP 的提高了 9.46°C , 明显可见加入了硅烷改性的 KCNC-5 对 iPP 的结晶速度和结晶度提高更为明显。这是因为, CNC 的加入在 iPP 基体中起到了异相成核作用, 结晶温度的大幅上升说明成核的异相成核作用得到提升。当 CNC 直接加入时, 在非极性的 iPP 基体中, 未改性的 CNC 之间会因为氢键作用发生团聚, 这种团聚效应导致了异相成核密度小, 异相成核作用弱, 因此 CNC 单独加入对 iPP 的结晶行为影响程度较低。经过硅烷化改性的 KCNC-5, KH560 包覆在 CNC 表面, 增强了 CNC 与 iPP 间的界面相容性, 改善了 CNC 在基体中的分散性, 导致 iPP 中异相成核密度增加, 提高了 iPP 结晶度, 提高了 iPP 的结晶能力。

(2) POM 分析。

为了进一步证明 KCNC 的异相成核作用, 记录了含量为 2% 的 CNC 和 KCNC-5 的成核 iPP 在 125°C 下等温结晶 30 min 的 POM 照片, 如图4所示。图4是 iPP, iPP/CNC 和 iPP/KCNC-5 在 130°C 等温结晶 1 h 后的 POM 照片。从 POM 照片可以看出, 纯 iPP 球晶之间边界清晰, 球晶尺寸大。加入 CNC 后, iPP 的成核方式由均相成核转变为均相和异相成核同时存在的成核方式, 结晶速率加快, iPP 复合材料的球晶尺寸都能明显的减小。特别是经过硅烷化改性和提纯后的 KCNC-5, 其分散有了明显改

善,异相成核密度比起未改性的 CNC 组分显著增加, iPP 球晶晶粒尺寸更细,晶核密度更多,从而 iPP /KCNC-5 的结晶度更高,结晶温度增加,这也和 DSC 数据分析结果一致。



a—纯 iPP ; b—iPP /CNC ; c—iPP /KCNC-5

图 4 不同 iPP 材料的 POM 图片

2.4 力学性能及透明性能

表 2 是 iPP、iPP /CNC 和 iPP /KCNC-5 复合材料的力学性能和透明性能参数。

表 2 不同 iPP 材料的力学性能及透明性对比

试样种类	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模 量 /MPa	透光率 / %	雾度 / %
iPP	33	37.6	1518.7	69.8	34.2
iPP /CNC	34.17	40.7	1599.8	72.0	22.8
iPP /KCNC-5	38.21	45.6	1856.9	76.3	15.6

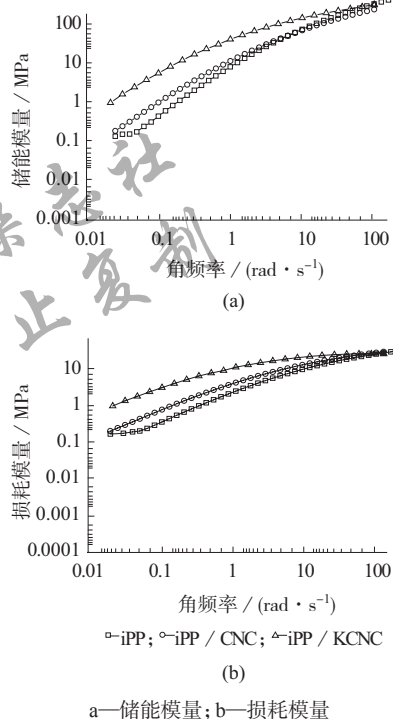
从表 2 可以看出, CNC 的加入都能使 iPP 的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量得到一定程度的改善,未经硅烷偶联剂改性的 CNC 样品,与聚合物基体的相容性极为有限,分散性较差,虽然能起到一定的异相成核作用,但是对 iPP 综合性能的贡献不太理想。在添加量相同的情况下,经过硅烷化的 KCNC-5 对 iPP 拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量的提升效果大幅增加。KCNC-5 的异相成核作用更为明显,球晶晶粒尺寸得到进一步细化, iPP 复合材料的结晶完善程度更高,分子链排列更为规整,因此 iPP /KCNC-5 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量更高。因此,经过硅烷偶联改性是使亲水性纤维素材料在疏水性基质中的良好分散的有效方法之一。

对于透明性方面,添加 2% 的 KCNC-5 时, iPP

的透光率从 69.8% 提高到 76.3%,相比纯 iPP 提高了 9.3%。而雾度从 34.2% 降低到 15.6%,相比纯 iPP 降低了 54.3%。相比于 iPP /CNC 体系, iPP 的透光率从 72.0% 提高到 76.3%,相比 iPP /CNC 体系提高了 6.0%。而雾度从 22.8% 降低到 15.6%,相比 iPP /CNC 体系降低了 31.6%,由于 KCNC-5 对 iPP 球晶起到了细化作用,晶区与非晶区界面处光散射作用弱,材料的透明性能提高。

2.5 流变性能

图 5 是旋转流变测试中不同的 iPP 复合材料储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 随频率变化曲线。



a—储能模量; b—损耗模量

图 5 不同 iPP 复合材料储能模量和损耗模量随频率变化曲线

通常,聚合物材料的流变行为能够反映材料的组成和结构。在动态流变测试中, G' 代表了在剪切作用下聚合物材料因发生弹性变形而产生弹性能量储存,是材料弹性的重要表征。 G'' 则是聚合物材料发生黏性形变产生的黏性耗散。从流变测试中可以看出, iPP /CNC 和 iPP /KCNC-5 复合材料的 G' , G'' 与均较纯 iPP 的增大。这是因为随着 CNC 的加入,高强度的 CNC 分散在 iPP 基体中能够限制 iPP 分子链段的运动能力,分子链之间的缠结程度也相应增加,从而在剪切作用时 iPP 复合材料抵抗弹性变形的能力增强,从而复合材料的 G' 增加,并且分子链在运动中产生的内摩擦作用增加,从而分子链运动的黏性耗散也增加,复合材料的 G'' 增加。另外,

在2%的添加量下,经过硅烷化的KCNC-5与iPP的界面粘结作用更强,分散更为均匀,iPP/KCNC-5复合材料表现出更高的 G' 、 G'' 。

KCNC能够改善CNC在iPP基体中的分散,在iPP中起到异相成核作用,提高了iPP结晶性能、力学性能和透明性,可作为绿色环保的PP成核剂。

3 结论

(1) TG和FTIR证实了在CNC表面上成功接枝了KH560硅烷偶联剂。

(2) 经过提纯硅烷化改性的KCNC起到了异相成核作用,细化了iPP球晶尺寸,从而使iPP复合材料的结晶速率、结晶度和结晶温度增加。球晶的细化使得晶区与非晶区界面处光散射作用弱,提高了iPP的透明性能。

(3) 硅烷化改性的KCNC提高了iPP的 G' 、 G'' ,同时改善了iPP的力学性能。

参考文献

- [1] 邹亮,陶国良,苏为力,等.不同促进剂对PP/PP-g-MAH/脱硫胶粉混合物性能影响[J].工程塑料应用,2020,49(2):147-151.
- Zou liang, Tao Guoliang, Su Weili, et al. Effects of different accelerators on the properties of PP / PP-g-MAH / desulfurized rubber powder blends[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 49(2):147-151.
- [2] Ma Li, Wang Wenyan, Jing Yi, et al. Effect of amide type β nucleating agent on the properties of polypropylene[J]. Indust Catal, 2017, 25(8):72-74.
- [3] Li Juan, Long Lijuan, He Wentao, et al. Crystallization behavior and mechanical properties of nanosilica-reinforced isotactic Polypropylene composites[J]. International Polymer processing Journal of the Polymer processing society, 2015, 30(5):542-547.
- [4] 陈彤,江贵长,张德浩,等.可降解包装材料现状研究与展望[J].塑料工业,2020,4(1):1-6.
- Chen Tong, Jiang Guichang, Zhang Dehao, et al. Research and prospect of degradable packaging materials[J]. China Plastics Industry, 2020, 4(1):1-6.
- [5] Lin Yunyin, Patel R, Cao Jun, et al. Glass like transparent high strength polyethylene films by tuning drawing temperature[J]. Polymer, 2019(171):180-191.
- [6] 高洁,唐冬梅,孙秒,等.聚丙烯酸盐成核剂制备及在聚丙烯中的成核效果[J].工程塑料应用,2020,48(8):139-143.
- Gao Jie, Tang Dongmei, Sun Miao, et al. Preparation of polyacrylate nucleating agent and its nucleation effect in polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8):139-143.
- [7] 万俊峰,杨小波,陈许龙,等.不同成核效果成核剂的应用与研究进展[J].化工矿物与加工,2021,50(4):22-25.
- Wan Junfeng, Ynag Xiaobo, Chen Xulong, et al. Application and research progress of nucleating agents with different nucleation effects[J]. Industrial Minerals & Processing, 2021, 50(4):22-25.
- [8] Wang Jie, Liu Xin, Jin Tao, et al. Preparation of nanocellulose and its potential in reinforced composites:A review[J]. Journal of Biomaterials Science Polymer Edition, 2019, 30(11):1-28.
- [9] 鄢冰玉,唐亚丽,卢立新,等.纳米纤维素在可降解包装材料中的应用[J].包装工程,2017,38(1):19-23.
- Qie Bingyu, Tang Yali, Lu Lixin, et al. Application of nanocellulose in degradable packaging materials[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(1):19-23.
- [10] 周孟娇,杨思彤,贾清秀,等.纤维素纳米晶材料研究进展[J].化工新型材料,2019,47(9):40-44.
- Zhou Mengjiao, Yang Sitong, Jia Qingxiu, et al. Research progress of cellulose nanocrystalline materials[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(9):40-44.
- [11] Fox D M, Rodriguez R S, Devilbiss M N, et al. Simultaneously tailoring surface energies and thermal stabilities of cellulose nanocrystals using ion exchange:effects on polymer composites properties for transportation, infrastructure, and renewable energy applications[J]. Acs Appl Mater Interfaces, 2016, 8(40):27 270-27 281.
- [12] Hao Tao, Lavoine N, Feng Jiang. Reducing end modification on cellulose nanocrystals:strategy, characterization, applications and challenges[J]. Nanoscale Horiz, 2020(5):607-627.
- [13] Bamdad B, Emad O, Afsaneh D M, et al. Mechanical, physical and tribological characterization of nano-cellulose fibers reinforced bio-epoxy composites:An attempt to fabricate and scale the green composite[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 147(8):282-293.
- [14] Zhou Yaxin, Saito T, Bergstrom L, et al. Acid-free preparation of cellulose nanocrystals by TEMPO oxidation and subsequent cavitation[J]. Biomacromolecules, 2018, 19(2):633-639.
- [15] Mishnaevsky J L, Mikkelsen L P, Gaduan A N, et al. Nanocellulose reinforced polymer composites: computational analysis of structure-mechanical properties relationships[J]. Composite Structures, 2019.doi:10.1016/j.compstruct.2019.111024.
- [11] 李登辉,贾义军,陈国军.不同抗氧体系的玻纤增强PA66的热氧化性能[J].工程塑料应用,2020,48(11):106-111.
- Li Denghui, Jia Yijun, Chen Guojun. Thermal oxidative ageing performance of class fiber reinforced PA66 with different antioxidant systems[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(11):106-111.

(上接第102页)

- [10] 茅梦梅.亚磷酸酯类抗氧剂的连续流合成工艺研究及其应用[D].上海:华东理工大学,2019.
- Mao Mengmei. Study and application of continuous flow synthesis process of phosphite antioxidant[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2019.