

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.03.025

纤维素纳米晶对聚酯发泡及力学性能的影响

陈佑立

(武汉理工大学化学工程学院, 武汉 430070)

摘要:从棉短绒中提取的纤维素纳米晶(CNs)对聚丁二酸丁二酯(PBS)进行改性,研究了CNs对PBS/CNs复合材料发泡性能和力学性能的影响。结果表明,CNs在PBS材料发泡过程中具有成核剂的作用,当CNs的质量分数为5%时,PBS/CNs复合发泡材料泡孔密度增加至 9.6×10^5 个/ cm^3 ,泡孔直径降低为131 μm 。PBS/CNs复合发泡材料弯曲强度由5.8 MPa升至6.4 MPa,弯曲弹性模量由221 MPa上升至306 MPa。

关键词:聚丁二酸丁二酯;纤维素纳米晶;发泡材料

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)03-0104-05

Study on Impact of Cellulose Nanocrystal on Polyester Foam Material and Its Mechanical Properties

Chen Youli

(College of Wuhan University of Technology of Chemical Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Polybutylene succinate(PBS) foam material was modified by cellulose nanocrystal(CNs) extracted from cotton linters, the impact of CNs on its foamabilities and mechanical properties was investigated. The results show that CNs play an important role as nucleating agents, when mass fraction of CNs is 5%, it can reduce its average pore diameter and increase the cell density to 131 μm and 9.6×10^5 cell/ cm^3 , respectively. When the content of CNs is 5%, the blending strength and blending modulus of PBS/CNs foam material increase from 5.8 MPa to 6.4 MPa and 221 MPa to 306 MPa.

Keywords: poly(butylene succinate); cellulose nanocrystals; foam material

传统发泡塑料包括聚氯乙烯^[1],聚烯烃^[2],聚苯乙烯(PS)^[3]和聚氨酯(PUR)^[4],由于存在大量的气泡的缘故,这些发泡塑料具有一系列独特的性能,如低成本、低密度、低热导率、高比强度,良好的隔音性能和优越的缓冲性能,被广泛地应用于隔热、吸附、缓冲及包装材料。然而,大量使用这些传统塑料会造成石油资源逐渐枯竭,并且带来的环境问题也日益突出。聚丁二酸丁二酯(PBS)是完全可生物降解的聚合物,可通过1,4-丁二醇和丁二酸之间的缩聚反应合成得到,也可通过含有纤维素、葡萄糖、果糖乳糖等可再生农作物产物,经生物发酵等途径实现绿色循环生产而制备。因此,PBS发泡材料的最大优势在于其具有生物可降解性和可循环性,并能够缓解石油等能源危机^[5]。

纤维素纳米晶(CNs)是一种普遍存在于植物和动物中独特而丰富的可再生资源,具有高比表面积、低密度和高力学强度等优点,其杨氏模量基于理论计算可达到167.5 GPa,已经接近了铁的模量(200 GPa)^[6-7]。这些特性使CNs成为一种优异的增强塑料力学性能的纳米填料,在复合材料领域得到

了广泛的应用^[8-9]。更重要的是在发泡过程中,分散于聚合物基质的纳米填料能够发挥成核剂的作用,即在降低泡孔孔径的同时,还能够增加泡孔密度^[10-11],其中常用作为成核剂的无机纳米填料包括纳米碳酸钙^[12]和纳米二氧化硅^[13]。另外,天然高分子纳米填料如碳纳米纤维^[14]、碳纳米管^[15]也能够作为成核剂改性PBS泡沫材料。笔者通过硫酸酸解法从棉短绒中提取具有高结晶性,纳米尺度的CNs,并将其融入PBS泡沫材料中,以提高PBS泡沫材料的发泡性能和力学性能,并进一步探讨CNs的改性作用机理以及最佳配比。另外棉短绒的成本相对PBS材料成本低廉,可以降低生产成本,因此具有进行研发的价值。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBS:工业纯,吹塑级,安庆和兴化工有限责任公司;

棉短绒:湖北化工纤维集团有限公司;

联系人:陈佑立,硕士,主要从事生物质材料加工成型研究工作
收稿日期:2014-01-02

氨水、硫酸、氧化锌: 分析纯, 上海国药化工有限公司;

偶氮二甲酰胺发泡剂 (AC): 海瑞特化工有限责任公司。

1.2 主要设备与仪器

密炼机: SU-70 型, 广州苏研科技公司;

热压机: 769-24B 型, 天津科奇公司;

热压机: R-302 型, 武汉启恩发展有限责任公司;

通用力学测试机: CMT6503 型, 美特斯工业系统 (中国) 公司;

透射电镜: H-7000FA 型, 日本东京 Hitachi 公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D/max-2500 型, 日本 RIGAKU 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): X-650 型, 日本东京 Hatachi 公司。

1.3 制备方法

通过硫酸水解棉短绒以实现 CNs 的提取。其具体过程如下: 将 20 g 的棉短绒分散于 175 mL, 35% 的硫酸溶液中, 并在 100 r/min, 60℃ 的条件下持续搅拌 6 h, 完成水洗后, 将所提取的 CNs 悬浮液进行反复离心地水洗至 pH 值为 6~7, 并在水洗的过程中滴加少量的稀释后氨水溶液 (1%)。中和后的 CNs 悬浮液在蒸馏水中透析 24 h, 经过冷冻干燥后即可制备出 CNs。

将提取所得的 CNs 与 PBS 粒料在密炼机中进行熔融复合, 其具体过程如下: 首先将密炼机预热至 120℃, 并以 78 r/min 进行转动。将 PBS 粒料与一定量的 CNs, 0.75 g 助发泡剂 ZnO, 3.75 g 发泡剂 AC 预混后加入密炼机中, 并熔融搅拌 10 min。熔融复合后的混合物在热压机中在 170℃ 下模压成型与发泡 10 min, 制备出 PBS/CNs 复合发泡材料。

1.4 性能测试

透射电镜测试: 在 75 kV 下进行测试, 将少量的 CNs 粉末分散于蒸馏水中, 然后通过 2%(w/v) 醋酸铀的乙醇溶液进行染色。

XRD 测试: 在常温下, 采用波长 $\lambda=0.154$ nm 的光谱进行衍射, 其角度范围为 $2\theta=3\sim70^\circ$, 并以 0.02° 的间隔进行扫描, 其结晶度系数通过公式 (1) 进行计算^[16]:

$$I_c = 1 - \frac{I_1}{I_2} \quad (1)$$

弯曲性能分析: 弯曲试样根据 GB/T8812-2007 制备, 弯曲速率为 1 mm/min, 最大弯曲应变为 3.51%。

SEM 形貌分析: 测试样在液氮中深冷 3 h 后, 对断裂面进行真空喷金后, 观测泡沫材料的孔径大小和孔结构, 以及 CNs 的分散形态。

2 结果与讨论

2.1 CNs 的表征

图 1 为通过硫酸酸解法从棉短绒中提取的 CNs 的透射电镜图。从图 1 可以看出, CNs 呈现针叶状结构, 经过测量分析, 其平均几何尺寸为, 长: (260.1 ± 47.8) nm, 宽: (30.9 ± 6.2) nm。

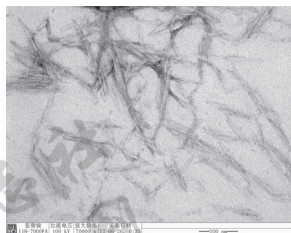


图 1 CNs 透射电镜图

图 2 为 CNs 的 XRD 图谱。从图 2 可以看出, 所提取的 CNs 为纤维素 I 型, 其中 2θ 角的结晶峰值分别位于 14.2° , 16.4° , 22.8° , 33.4° , 分别对应于 (101), (110), (200) 和 (004) 晶面^[17]。根据公式 (1) 计算得出 CNs 的结晶度系数为 84.35%, 证明了所提取的纤维素具有结晶结构和纳米形貌, 与之前文献报道的结果一致^[6,17]。图 3 为 CNs 的化学结构式。

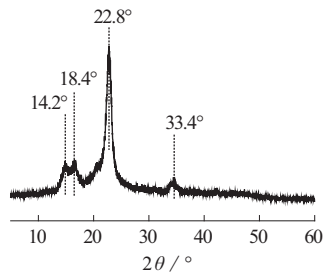


图 2 CNs 的 XRD 图谱

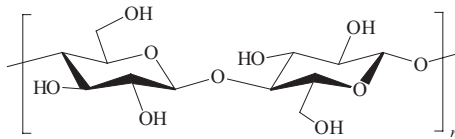


图 3 CNs 的化学结构式

从图 3 可以看出, CNs 在 C-2, C-3 和 C-6 位上分别具有羟基官能团, 由于羟基上的分子间氢键的作用, 使得 CNs 添加后会在基质中容易发生团聚, 而剪切力作用会在一定程度上破坏 CNs 分子间的氢键, 从而使 CNs 在 PBS 基质中具有良好的分

散性,因此需要控制 CNs 的含量以保证其能够具有良好的分散性。

2.2 发泡材料表观性能测试

图 4 为不同 CNs 含量所对应 PBS 发泡材料的断裂面 SEM 图。

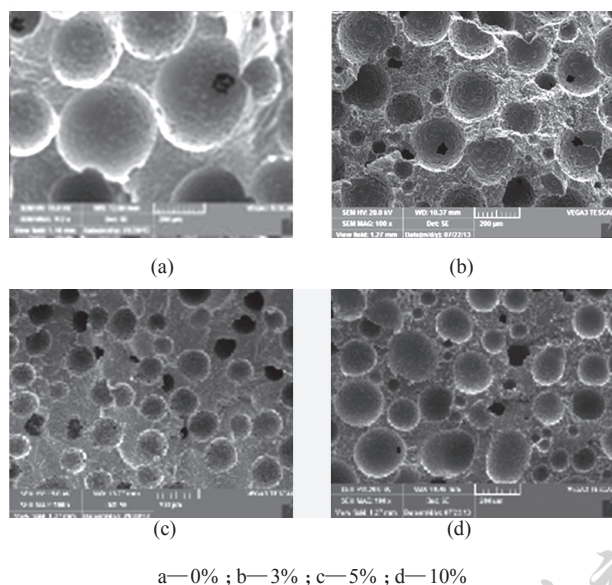


图 4 不同 CNs 含量的 PBS 泡沫材料断裂面 SEM 图 ($\times 100$)

从图 4 可以明显看出,所制备的发泡材料具有椭圆形的泡孔形貌。根据界面成核理论^[18],在发泡聚合物熔体中,在固相粒子与聚合物熔体的界面上,由于气体分子对固相界面的润湿性,在固液界面上形成气泡所需克服的自由能垒大大降低,因此气体优先在固液界面上成核,即异相成核。而根据固-液非均相成核的热力学理论,结合润湿功原理^[19],固体质点被气相润湿的能力越强,则润湿角 θ 越小,少量气体一旦依附于质点表面,便能稳定而形成气泡核,因此 θ 角越小越有利于非均相成核。而聚合物的固体质点,只要不被气体完全润湿,或多或少都有利于气体成核。

利用 image-pro8.0 软件对不同 CNs 含量的 PBS/CNs 复合发泡材料 SEM 图进行统计分析,平均孔径和泡孔密度统计结果如图 5 和图 6 所示。图 5 为 CNs 质量分数对泡孔孔径的影响,图 6 为 CNs 的质量分数对泡孔密度的影响。

当 CNs 的质量分数由 0% 增加至 5% 时,其对应的泡孔密度逐渐由 4.2×10^5 个/ cm^3 上升至 9.6×10^5 个/ cm^3 。而其平均泡孔孔径逐渐由 $274 \mu\text{m}$ 降低为 $131 \mu\text{m}$,除此之外, PBS/CNs 复合发泡材料的孔径分布比未添加 CNs 的 PBS 发泡材料更加均匀。这说明 CNs 因其特有的纳米尺寸,

也具有与碳纳米管^[15],碳纤维^[14]类似的发泡成核性能,少量的 CNs 可在熔融剪切力的作用下均匀分散于 PBS 基质中,而 CNs 在发泡过程中起到了异相成核的作用,增加了泡孔成核点,能够促使 PBS 发泡材料泡孔孔径减小,泡孔密度增大。然而 CNs 质量分数超过 5% 时,继续增加 CNs 的含量并没有减小发泡材料平均孔径,由于高含量的 CNs 容易发生团聚,没有发挥出增加泡孔成核点的效果,反而造成了孔径分布的不均匀性,导致了泡孔密度降低。从图 4 可以看到,对于不含有 CNs 的 PBS 发泡材料,其断裂面较为平整,而当 CNs 的质量分数小于 5% 时,可以看到 CNs 在基质中的分布为白色颗粒状,说明 CNs 在低含量下具有良好的分散性。而当 CNs 的质量分数为 10% 时,可以看到 CNs 界面处表现为大量白色的聚集态,说明当 CNs 的质量分数达到 10% 时会引发团聚,进而影响到 CNs 作为成核剂的效果,因此 CNs 的质量分数为 5% 时泡孔密度最大,泡孔孔径最小。

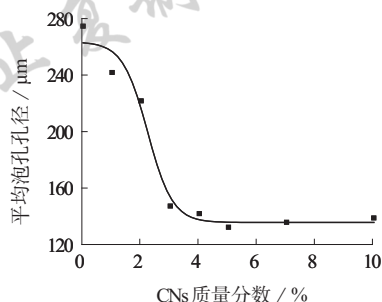


图 5 CNs 的质量分数对泡孔孔径的影响

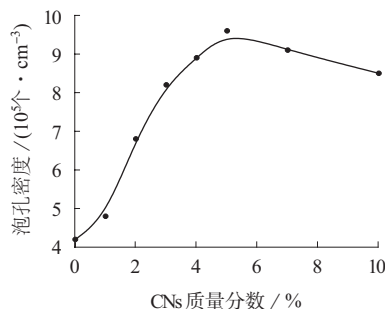


图 6 CNs 的质量分数对泡孔密度的影响

2.3 发泡材料弯曲性能测试

图 7 和图 8 分别为 PBS/CNs 复合发泡与未发泡材料的弯曲强度、PBS/CNs 复合发泡与未发泡材料的弯曲弹性模量随 CNs 质量分数的变化曲线。

从图 7 和图 8 可以看出, PBS/CNs 复合未发泡材料的弯曲强度和弯曲弹性模量随着 CNs 的含量升高而逐渐增加,这是由于具有刚性的 CNs 纳米粒子在聚合物基质中发挥出应力传递的作用,从而增强了 PBS 材料的刚性,当 CNs 的质量分数达到

10% 时,弯曲强度由未添加 CNs 时的 9.2 MPa 上升至 14.4 MPa,而弯曲弹性模量则相应地由 427 MPa 升高至 720 MPa。对于 PBS/CNs 复合发泡材料, CNs 除了可以作为刚性粒子对材料的力学性能进行增强,还能够作为发泡成核剂,实现减小泡孔孔径、提高泡孔孔径均匀性的优势,因而 PBS 发泡材料中的 CNs 由 0% 增加到 5% 时,弯曲强度由 5.2 MPa 上升至 7.0 MPa,而相应的弯曲弹性模量由 221 MPa 上升至 317 MPa。经过对比,由于泡孔的存在减小了发泡材料的有效受力面积,进而导致发泡材料的弯曲强度和弯曲弹性模量低于未发泡材料。当 CNs 质量分数小于 5% 时,由于其能够在剪切力的作用下具有较好的分散性,因此 PBS/CNs 复合发泡材料的弯曲强度和弯曲弹性模量能够明显增加,然而当 CNs 的质量分数超过 5% 时,由于在一定程度上发生团聚,会导致 PBS/CNs 复合发泡材料中出现并泡现象或大泡孔,进而引发应力缺陷,因此 PBS/CNs 复合发泡材料的弯曲强度出现下降,而 CNs 的质量分数超过 7% 时,弯曲弹性模量也略有下降。

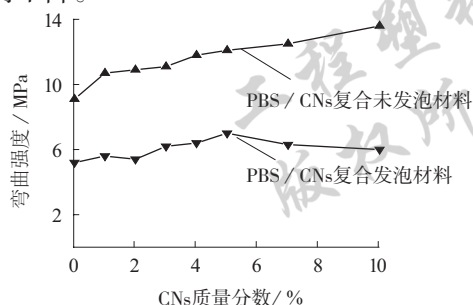


图 7 PBS/CNs 复合发泡与未发泡材料的弯曲强度

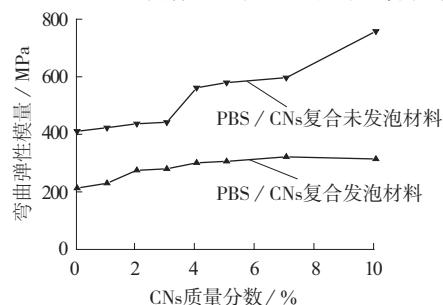


图 8 PBS/CNs 复合发泡与未发泡材料的弯曲弹性模量

3 结论

(1) CNs 是一种刚性填料,具有增强聚合物强度与刚性的作用,而前提是其需要具有良好的分散性,根据 SEM 图,当 CNs 的质量分数小于 5% 时,其在 PBS 基质中具有良好的分散性。

(2) 分散性良好的 CNs 可以在 PBS 基质中起到成核剂的作用,降低发泡材料的泡孔直径,提高泡

孔密度,当 CNs 质量分数超过 5% 后对发泡材料的平均孔径和泡孔密度影响不大,这是因为高含量的 CNs 容易发生团聚,没有发挥出增加泡孔成核点的效果。

(3) 在 0~10% 范围内,随着 CNs 质量分数的增加, PBS/CNs 复合未发泡材料的弯曲强度逐渐增加,对于 PBS/CNs 复合发泡材料,当 CNs 含量较少时(质量分数小于 5%),弯曲强度会随着 CNs 的含量增加而增加,然而当 CNs 的质量分数高于 5% 时,继续增加 CNs 的含量不能够使弯曲强度下降。这是由于 CNs 发生团聚后导致部分泡孔出现并泡和大泡孔现象所引发的应力缺陷所导致的。

参考文献

- [1] Wu Q, Zhou N, Zhang J. Effect of processing parameters and vibrating field on poly (vinyl chloride) microcellular foam morphology[J]. Polym Plast Technol Eng, 2009(48):851-859.
- [2] Rodriguez M, Hidalgo F, Solorzano E, et al. Measuring the time evolution of the gas pressure in closed cell polyolefin foams produced by compression moulding[J]. Polym Test, 2008(28):188-195.
- [3] Kaemmerlen A, Vo C, Asllanaj F. Radiative properties of extruded polystyrene foams: Predictive model and experimental results[J]. J Quant Spectrosc Radiat Transfer, 2010(111):865-877.
- [4] 胡文峰, 朱明, 朱永飞, 等. 环保聚氨酯泡沫塑料发泡剂研究进展[J]. 应用化工, 200, 35:375-378.
Hu Wengfeng, Zhu Ming, Zhu Yongfei, et al. The study of the foaming agents of eco-friendly polyurethane foamed plastic[J]. Applied Chemical Industry, 2006, 35:375-378.
- [5] 张维季, 君晖, 赵剑. 生物质基聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2010, 38:1-5.
Zhang Weiji, Jun Hui, Zhao Jian. The research development of the application of Bio-based poly(butylene succinate)[J]. New Chemical Materials, 2010, 38:1-5.
- [6] Lin N, Huang J, Dufresne A. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review[J]. NSEC, 2012(4):3 274-3 294.
- [7] Ramires E, Dufresne A. A review of cellulose nanocrystals and nanocomposites[J]. Nanocomposites Tappi J, 2011(10):9-16.
- [8] Habibi Y, Lucia L, Rojas O. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly and applications[J]. Chem Rev, 2010(110):3 479-3 500.
- [9] Kohler R, Nebel K. Cellulose-Nanocomposites: Towards high performance composite materials[J]. Macromolecules, 2007(224):97-106.
- [10] Lee L James, Zeng Changchun, Cao Xia, et al. Polymer nanocomposite foams[J]. Compos. Sci. Technol, 2005(6):2 344-2 363.
- [11] Giannelis E. Polymer layered silicate nanocomposites[J]. Adv

- Mater, 1996(1):29-35.
- [12] 戴欣, 尚庆坤, 李诗春, 等. 改性纳米 CaCO_3 /PE-g-MAH / HDPE 复合塑料拉伸性能研究 [J]. 高分子科学学报, 2007, 23:340-343.
- Dai Xin, Shang Qingkun, Li Shichun, et al. The study of the tensile strength of modified nano CaCO_3 /PE-g-MAH / HDPE composite plastic [J]. Journal of Molecular Science, 2007, 23:340-343.
- [13] 曹太山, 何力, 张纯, 等. 纳米 SiO_2 对聚丙烯微孔发泡行为的影响研究 [J]. 贵州科学, 2009, 27:54-57.
- Cao Taishan, He Li, Zhang Chun, et al. The macromolecular foaming property of polypropylene reinforced by Nano SiO_2 [J]. Guizhou Science, 2009, 27:54-57.
- [14] Lim S, Lee S, Jang S, et al. Fabrication and physical characterization of biodegradable poly(butylene succinate) / carbon nanofiber nanocomposite foams [J]. J Macromol Sci Phys, 2010(5):100-110.
- [15] Lim S, Lee S, Jang S, et al. Synthetic aliphatic biodegradable poly(butylene succinate) / MWNT nanocomposite foams and their physical characteristics [J]. J Macromol Sci Phys, 2011(50):1 171-1 184.
- [16] Gilles S, Frederique H, Gilles P. Dispersibility and emulsion-stabilizing effect of cellulosenanowhiskers esterified by vinyl acetate and vinyl cinnamate [J]. Biomacromolecules, 2013(14) : 2 937-2 944.
- [17] Etzale E, Julien B, Violette D. Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly(lactide)based bionanocomposites [J]. Eur Polym J, 2013(49) : 3 144-3 154.
- [18] Blander M. Bubble nucleation in liquids [J]. Adv Colloid Interface Sci, 1979(10):1-32.
- [19] Ward C, Johnson W, Venter R, et al. Heterogeneous bubble nucleation and conditions for growth in a liquid-gas system of constant mass and volume [J]. J Appl Polym Sci, 1983(54):1 833-1 843.

“G 树脂”获评国家重点新产品

不久前,上海石化开发的“G 树脂”取得国家科技部、国家商务部、国家质检总局、国家环保总局四部委共同颁发的 2013 年度国家重点新产品证书。

“G 树脂”为丙烯 / 1-丁烯无规共聚系列产品,是北京化工研究院、上海石化等单位“产销研”合作承担的中国石化“十条龙”重点科技攻关项目。该项目开发了丙烯 / 1-丁烯无规共聚技术,在聚丙烯环管工业生产装置上实现了连续稳定应用,填补了国产技术的空白;开发了系列化牌号的丙烯 / 1-丁烯无规共聚透明树脂,2012 年投入工业化生产,填补了该类产品的国内空白并取得多项专利。该成果 2012 年荣获中国石化科技进步一等奖。

与乙烯-丙烯无规共聚产品相比,“G 树脂”具有更好的透明度和抗冲击性能、更高的刚性和耐热性能,正己烷提取物远低于国家现行标准,具有更好的安全卫生性能,是名副其实的环境友好型绿色产品。(慧聪网)

2013 年我国钛白粉产量首破 200 万 t

据国家化工行业生产力促进中心钛白粉分中心统计,2013 年,全国钛白粉总产量首次突破 200 万 t,达到 215.5 万 t,同比增 14%。

2013 年全国钛白粉行业的显著特点是两降一增。其中金红石型为 142.01 万 t,占钛白粉总产量的 65.9%,比上年下降 4 个百分点;锐钛型为 51.4 万 t,占钛白粉总产量的 23.9%,比上年下降 0.9 个百分点;非颜料级和特种钛白为 22.09 万 t,占钛白粉总产量的 10.3%,比上年增加 5 个百分点。

钛白粉分中心表示,2013 年钛白粉产品结构变化是高档次产品比例下降,低档次产品比例上升,但整个钛白粉产品总量还是上升明显,市场竞争激烈。主要原因是由于国家环保产业政策越来越严格,火电厂脱销项目在当年推进较快,

使得脱销钛白市场呈现需求放大,业内也纷纷调整产品结构,看好并新上脱销钛白生产线,致使非颜料级和特种钛白产量逐步上升,销量也在不断增大。(慧聪网)

2014 年我国塑料管道行业可能将重新洗牌

在不锈钢水管争分市场的压力下,在媒体、消费者和行业大形势各方面合力影响下,2014 年我国塑料管道行业可能将重新洗牌,形成另一种格局。

尽管得益于方兴未艾的城市化进程,未来几年我国塑料管道市场前景可期。不过,不锈钢水管业也在奋力分一杯羹。据媒体报道,在刚落幕的 2014 年首届上海市绿色家居博览会上,德国“林可”不锈钢水管订单量以成倍数高于参展的各家塑料 PPR 管道订单总量。塑料水管普遍有易老化、易爆裂、滋生细菌等缺点,而不锈钢管道耐腐蚀、强度高,能够耐地面下沉和地震,寿命至少为 70 年,比塑料管等代用管材更经济。另有报道指出,新加坡、韩国等国在推广使用不锈钢水管,70% 以上德国家庭和 90% 以上的日本家庭已经选用不锈钢管道。如果数据属实,我国塑料管道行业是否应该相当具有危机感?

其次,我国塑料管道行业的潜规则已经令人发指。1 月 21 日,央视曝光了江苏省吴江七都镇部分厂家使用有毒回收塑料生产自来水管的违法乱象。这一报道,惊醒了消费者一直沉睡的关于“自来水管可能影响自身健康”的意识,未来购房、装修时对管道品牌的选择将成为越来越重要的指标,不合格甚至有有毒水管将逐渐丧失市场。

再次,目前我国塑料管道行业产能严重过剩,业内企业之间的竞争异常激烈。2013 年浙江、山东等地一些传统劣质塑料管集中生产区域,出现了倒闭潮。今年这一趋势仍将持续。巨大的商机将会集中到有品牌、有实力、有创新能力、有道德底线的企业身上。(慧聪网)