

纤维素微纤气凝胶增强聚合物复合材料研究

吴珍珍 张琳萍* 徐 红 钟 毅 隋晓锋 毛志平

(东华大学生态纺织教育部重点实验室,上海 201620)

摘 要 采用纤维素微纤气凝胶增强聚合物材料的方法,首先制备出乙烯基三甲氧基硅烷改性的纤维素微纤气凝胶(SA),然后将 SA 作为增强聚合物复合材料,主要介绍了两种复合方法,一是直接共混法制备聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合材料;二是原位聚合法制备出聚苯乙烯复合材料,通过软单体丙烯酸正丁酯(BA)来调节复合材料。通过扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、热失重分析和万能材料试验机等手段对复合材料的结构与性能进行表征。结果表明:两种方法制备的复合材料,与纯聚合物相比,热稳定性都有所提高。

关键词 纤维素微纤气凝胶,复合材料,原位聚合,共混法,热稳定性

Study on cellulose microfibril aerogel reinforced polymer composite

Wu Zhenzhen Zhang Linping Xu Hong Zhong Yi Sui Xiaofeng Mao Zhiping

(Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education,
Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract The cellulose microfibrils were used to reinforce polymer composites. Cellulose microfibril aerogel (SA) was modified by vinyl-trimethoxysilane (VTMO). SA aerogels were used as reinforcing polymer composite in two different ways. The first one was direct blending of SA aerogels with poly (methyl methacrylate) (PMMA). The second one was to prepare polystyrene composites by in-situ polymerization, adjusting the composites by soft monomer *n*-butyl acrylate (BA). The structure and property of composites were characterized by SEM, FT-IR, TGA and universal testing machine. The experimental results showed that the thermal stability of the composites prepared by the two methods was higher than that of pure polymer.

Key words cellulose microfibril aerogel, polymer composite, in-situ polymerization, blending method, thermal stability

近年来,纤维素作为增强材料与聚合物制备出高性能的生物质复合材料已有大量的报道。纤维素的种类繁多、来源广泛,研究发现,纤维素微纤丝具有很好的强度和韧性,将其加入到复合材料中拥有很好的增强效果。而且纤维素本身具有生物可降解性,是一种非常好的环保性增强剂^[1-2]。

纤维素作为增强填料已被用于包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、苯乙烯(St)和环氧树脂等许多聚合物体系中^[3-4]。纤维素复合材料的制备方法有很多种,主要有直接共混法、原位聚合法等。在这些制备方法中都要解决纤维素与聚合物相容性的问题,一般采用对纤维素进行疏水改性来改善其与聚合物的界面相容性。另外,研究发现纤维素的三维网络结构可用于制备纤维素复合材料,关于此类研究的文献报道较少。Zhang 等^[5]以三维多孔的纤维素凝

胶作为模板,将甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)和丙烯酸正丁酯(BA)单体在凝胶中进行原位聚合形成一种具有柔性的聚合物复合材料。这种制备方法简单并且制得的复合材料性能优异,为复合材料的制备提供了一种新思路,且纤维素气凝胶具有易加工、高孔隙率和韧性好等特点^[6],因此,可采用一种新的方法以纤维素气凝胶为模板来制备纤维素微纤/聚合物复合材料。

结合两者的优点,本研究主要以硅烷改性的纤维素微纤气凝胶为模板来制备复合材料。首先采用乙烯基三甲氧基硅烷对纤维素微纤气凝胶进行疏水改性来改善纤维素与聚合物的界面性,提高纤维素与聚合物之间的相容性。其次主要探讨了两种复合方法,一是直接共混法制备 PMMA 复合材料;二是原位聚合法制备出聚苯乙烯(PS)复合材料,通过软

作者简介:吴珍珍(1991-),女,硕士,主要研究方向为功能材料与纳米材料的制备与应用。

联系人:张琳萍,博士,副教授。

单体丙烯酸正丁酯来调节复合材料。并采用扫描电镜、热重、红外光谱和拉伸测试对复合材料的性能进行相关测试及表征。

1 实验部分

1.1 试剂

纤维素微纤悬浮液(CF,质量分数为 1.4%),天津浩加纤维素有限公司;乙烯基三甲氧基硅烷(VTMO),浙江沸点化工有限公司;盐酸,平湖化工有限公司;苯乙烯(St)、丙烯酸正丁酯(BA),国药集团化学试剂有限公司;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、偶氮二异丁腈(AIBN),安耐吉化学有限公司;丙酮、无水乙醇,上海云丽经贸有限公司;以上药品均为分析纯试剂。

1.2 样品的制备

1.2.1 制备硅烷化纤维素微纤气凝胶(SA)

称取 0.14g VTMO 加入到 10g 纤维素微纤悬浮液中,用盐酸调节 pH=4,在转速为 500r/min,在 25℃下搅拌 2h,通过冷冻干燥得到改性的 SA。相同实验下,不加 VTMO 得到未改性的 CF。

1.2.2 原位聚合法制备纤维素微纤/PS 复合材料(PBA/PS/SA)

预先用丙酮润湿约 200mg SA,然后将其放入含有引发剂 AIBN(占单体 5%,质量对体积分数)的 10mL 苯乙烯中浸泡 3h,从单体溶液中移出,用滤纸除去表面的单体溶液,油浴升温至 70℃聚合 12h,将反应物浸泡在丙酮溶液里,除去表面以及内部多余的聚合物,室温挥发后再放入鼓风烘箱中 80℃烘干。由于纯 PS 制备的复合材料硬度大,所以加入软单体 BA 来调节其复合材料,所得样品记作 PBA/PS/SA,不同的单体比 BA:St 制得的复合材料记 PBA/PS/SA(BA:St=3:7、7:3、10:0、0:10)。

1.2.3 直接混合法制备纤维素微纤/PMMA 复合材料

配制不同浓度(20、50 和 100mg/mL)PMMA 的丙酮溶液,取 10mL PMMA 溶液放入表面皿中,将约 200mg SA 静置在溶液中,5min 后从表面皿里取出,用滤纸吸取表面多余的溶液,放在通风橱里自然晾干,然后在 80℃的鼓风烘箱中烘干,紧接着在平板硫化机 150℃,5MPa,热压 5min 成膜。得到的复合材料膜的质量记为 m ,SA 占复合材料的比例按式(1)进行计算。

$$M\% = \frac{m_{SA}}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_{SA} 为 SA 的总质量,g; m 为复合材料膜的质量。因此,不同的纤维素微纤含量占复合材料比例表示为 SAM%-PMMA 或 CFM%-PMMA。

1.3 测试与表征

采用红外光谱仪(FT-IR,Spectrum Two 型,美国珀金埃尔默公司)对样品结构进行测试,扫描方式为 4scans/cm;采用扫描电镜(SEM,S-4800 型,日本日立公司)测试样品的微观形貌,工作距离 10mm,电压 15kV,电流 60mA;采用接触角分析仪(DSA30 型,德国 Kruss 公司)测试样品的水接触角,水滴 3 μ L,在样品的不同位置重复测试 3 次,取平均值;采用热重分析仪(TG/DSC,TG209F1 型,德国耐驰仪器有限公司)测试样品的热稳定性,温度 30~900℃;升温速率 10℃/min, N_2 气氛;样品的拉伸测试采用(Stress/Strain,HY-940F 型,上海衡翼精密仪器有限公司)进行,样品尺寸 1mm $\times$ 50mm,跨距 20mm,拉伸速度 10mm/min。

2 结果与讨论

2.1 气凝胶的形貌与结构分析

图 1 为 CF 和 SA 的 FT-IR 谱图。由图可知,CF 和 SA 保持相同的吸收波形,但吸收峰的位置和吸收强度略有差异,表明交联后纤维素结构有所变化。1601 cm^{-1} ($V_{C=C}$)和 1408 cm^{-1} ($V_{=CH_2}$ 和 $V_{=CH}$)等多处特征峰证明了 SA 中乙烯基的存在,因此,乙烯基三甲氧基硅烷已经成功接枝到 SA 上^[7-8]。同时 1276 和 180~690 cm^{-1} 处的吸收峰是由硅的振动峰(V_{Si-C} 、 V_{asSi-C} 、 $V_{asSi-O-Si}$ 和 $V_{sSi-O-Si}$)所引起。因此,说明成功制备出硅烷改性的 SA。同时,由于图中 SA 的水接触角为 160°,说明其疏水效果很显著。而且 SA 放在水中会漂浮起来同样也证实了乙烯基三甲氧基硅烷成功接枝到纤维素气凝胶上^[9]。

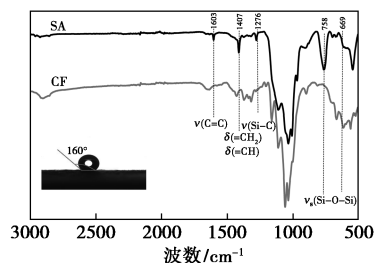


图 1 CF 和 SA 的 FT-IR 谱图(插图为 SA 的水接触角)

CF 和 SA 的 TG 曲线见图 2。由图可知,200~317℃的热降解是由于纤维素中糖苷键的断裂^[10]。硅烷改性的 SA 在质量损失 5%时,其分解温度为 285.7℃,略微高于 CF(253.9℃)。由图还可知,200℃之后,SA 的 TG 曲线都在 CF 上方,这说明

SA 的耐热性比 CF 要强,可以满足共混之后热压温度的要求。

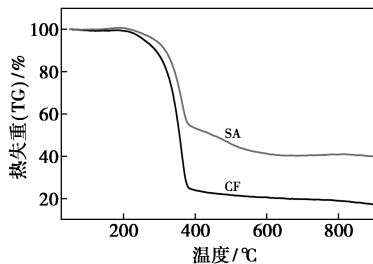


图2 CF和SA的TG曲线图

2.2 原位聚合法制备复合材料的性能分析

图3为SA和PBA/PS/SA复合材料的FT-IR谱图。由图可知,1500 cm^{-1} 左右的吸收峰是苯环骨架的伸缩振动,随着BA:St中St单体量的从10降到0,1500 cm^{-1} 处的峰强逐渐变弱。同时,1750 cm^{-1} 处出现了C=O的伸缩振动,随着BA单体量从0增加到10,该处的吸收振动峰会逐渐增大。这些峰都表明PS和PBA的存在。

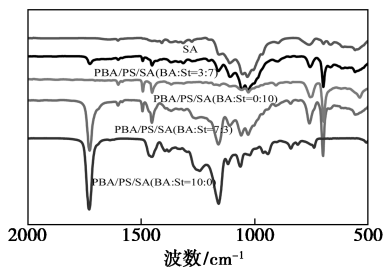


图3 SA和PBA/PS/SA复合材料的FT-IR谱图

图4为SA和PBA/PS/SA(BA:St=0:10)复合材料的SEM图。由图4(a)可知,SA具有许多蜂窝状的多孔结构,纤维直径大概为3 μm 左右,孔径有20 μm ;而从图4(b)可知,原先气凝胶的孔结构被聚合物PS填充,但是可以看到PS并未堵住孔,复合材料还保留了气凝胶的孔结构^[11],因此制得的复合材料仍然具有多孔性。

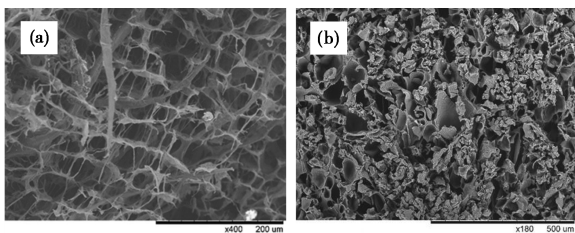


图4 SA(a)和PBA/PS/SA(BA:St=0:10)复合材料(b)的SEM图

SA、PS、PS/BA和PS/BA/SA复合材料的TG和DSC曲线见图5。由图可知,当BA:St=0:10时,降解温度达到390 $^{\circ}\text{C}$ 时,其复合材料的热稳定性

高于纯聚合物。这是因为纤维素微纤的网络结构阻碍了聚合物链的热分解^[5]。采用软硬单体分别为St和BA,得到不同比例的复合材料,发现其降解温度之间没有多大的区别。该复合材料至少达到400 $^{\circ}\text{C}$ 才会急剧分解。这是因为纤维素中的羟基与聚合物BA之间存在氢键作用,提高了复合材料两相之间的相容性^[12]。

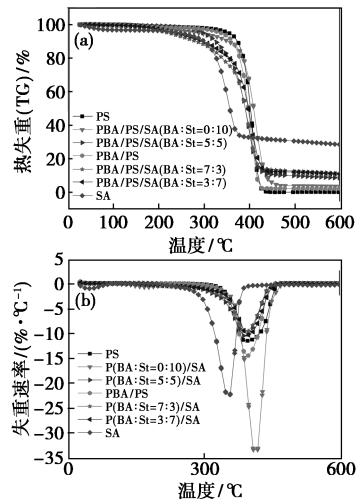


图5 SA、PS、PS/BA和PS/BA/SA复合材料的TG曲线图(a)和DSC曲线图(b)

2.3 直接混合法制备复合材料的性能分析

PMMA、CF 6.6%-PMMA和SA 6.6%-PMMA的TG/DSC曲线见图6。由图可知,未改性以及硅烷改性的气凝胶在质量损失5%时的降解温度分别为331和327 $^{\circ}\text{C}$ 。在358 $^{\circ}\text{C}$ 之后,无论是CF还是SA的复合材料,其分解温度都高于纯PMMA,而且复合材料最大分解温度为396 $^{\circ}\text{C}$,略高于纯PMMA的最大分解温度388 $^{\circ}\text{C}$ 。因此,PMMA/SA的热稳定性得到很大改善。

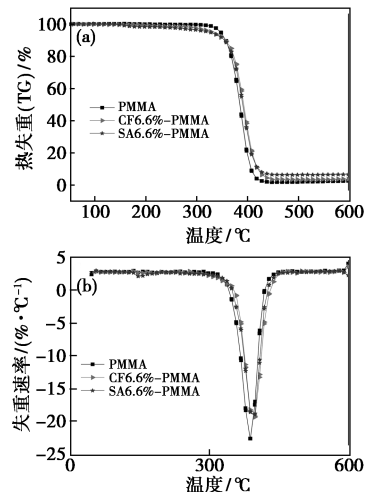


图6 PMMA、CF 6.6%-PMMA和SA 6.6%-PMMA的TG曲线图(a)和DSC曲线图(b)

表 1 列出了 PMMA 和不同含量纤维素的 PMMA/纤维素复合材料的应力-应变数据。由表可知,未改性复合材料的拉伸强度略小于硅烷改性复合材料,因为硅烷改性 SA 可以改善与聚合物的界面性,提高亲水纤维素微纤和疏水聚合物之间的界面粘结,提高纤维素与聚合物之间的粘结作用力,提高两者之间的相容性。随着硅烷改性 SA 气凝胶含量的增加硅烷化纤维素微纤/PMMA 复合材料的机械强度先上升后下降,当 SA 含量为 8% 时,该复合材料的拉伸强度达到最大,约为 31.8MPa,但是,复合材料的断裂伸长率出现了一定程度的下降^[13]。原因是当 SA 含量小于 8% 时,由于硅烷化纤维素微纤的量较少,其与 PMMA 作用的区域小,但当硅烷化纤维素微纤含量过多时,硅烷化的纤维素微纤可能团聚形成大尺度的颗粒,该颗粒由于体积较大与 PMMA 之间难以形成稳定的界面作用,形成的弱界面在外力作用下更容易断裂。同时也可能是过量硅烷偶联剂的自聚合使得表面改性不均匀从而使化学键作用力分布不均匀,同时纳米粒子的团聚也是影响纳米增强复合材料力学强度的又一重要因素^[14]。

表 1 PMMA 和不同含量纤维素的 PMMA/纤维素复合材料的应力-应变数据

样品	拉伸强度/MPa	断裂延伸率/%
PMMA	29.5±0.120	11.7±0.580
CF6.6%-PMMA	26.3±0.190	6.4±0.950
SA6.6%-PMMA	29.6±1.760	8.8±0.290
SA8%-PMMA	31.8±2.460	4.8±0.058
SA13.5%-PMMA	23.3±2.720	8.3±1.290
SA18.3%-PMMA	25.2±0.035	8.1±1.090

3 结论

(1) FT-IR 和接触角分析表明采用纤维素微纤悬浮液经冷冻干燥法制备出硅烷改性的 SA,其疏水性极强,水接触角达到 160°,而且改性后 SA 的耐热性要强于未改性时,可以满足共混之后热压温度的要求。

(2) 以 SA 增强聚合物复合材料,主要采用两种混合方法制备不同的聚合物复合材料。其一,以 SA 为基体,St 单体在其中与乙烯基进行原位聚合,得到 PS 复合材料。研究发现,随着 St:BA 单体比例的增加,其复合材料的硬度比较小,存在孔结构,而且其至少达到 400℃ 才会急剧分解。其二,直接以 SA 为模板,与 PMMA 配成的溶液共混,然后采用热压法制备复合材料。这种方法制备的复合材料

膜表面平滑,可以看到聚合物分布在纤维素微纤周围,而且复合材料在 358℃ 之后的热稳定性比纯 PMMA 好。研究表明,加入纤维素含量为 8% 时,其拉伸强度最大达到 31.8MPa。

因此,无论采用哪种方法制备复合材料,其热稳定性都有所提高。

参考文献

- [1] 李勃,陈文帅,于海鹏,等.纤维素纳米纤维增强聚合物复合材料研究进展[J].林业科学,2013,49(8):126-131.
- [2] 唐杰斌,赵传山.纤维素微纤的制备及应用[J].华东纸业,2008,39(5):10-12.
- [3] Canché-Escamilla G, Rodriguez-Laviada J, Cauich-Cupul J I, et al. Flexural, impact and compressive properties of a rigid-thermoplastic matrix/cellulose fiber reinforced composites[J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2002, 33(4):539-549.
- [4] Lu J, Askeland P, Drzal L T. Surface modification of microfibillated cellulose for epoxy composite applications[J]. Polymer, 2008, 49(5):1285-1296.
- [5] Shi Z, Huang J, Zhang L N, et al. Three-dimensional nanoporous cellulose gels as a flexible reinforcement matrix for polymer nanocomposites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(41):22990-22998.
- [6] 马书荣,米勤勇,余坚,等.基于纤维素的气凝胶材料[J].化学进展,2014,26(5):796-809.
- [7] Smitha S, Shajesh P, Mukundan P, et al. Antiwetting silica-gelatin nanohybrid and transparent nano coatings synthesised through an aqueous sol-gel process[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007, 42(2):157-163.
- [8] Zaharescu M, Jitianu A, Braileanu A, et al. Ageing effect on the SiO₂-based inorganic-organic hybrid materials[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001, 64(2):689-696.
- [9] 王非,陈晓红,胡子君,等.疏水 SiO₂ 气凝胶的制备及表征[J].硅酸盐通报,2008,27(6):1235-1239.
- [10] Kiziltas E E, Kiziltas A, Bollin S C, et al. Preparation and characterization of transparent PMMA-cellulose-based nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 127:381-389.
- [11] Keplinger T, Cabane E, Chanana M, et al. A versatile strategy for grafting polymers to wood cell walls[J]. Acta Biomater, 2015, 11:256-263.
- [12] Dong H, Strawhecker K E, Snyder J F, et al. Cellulose nanocrystals as a reinforcing material for electrospun poly(methyl methacrylate) fibers: formation, properties and nanomechanical characterization[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(4):2488-2495.
- [13] Roohani M, Habibi Y, Belgacem N M, et al. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(8):2489-2498.
- [14] 王璇. 纳米纤维素改性聚乳酸复合材料及增容机理研究[D]. 北京:北京林业大学,2016.