

竹纸浆纤维增强聚丁二酸丁二醇酯的非等温结晶动力学

张桂新¹, 任佳伟¹, 王婷兰^{1*}, 郭卫红^{1,2}

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 特种功能高分子材料及其相关技术教育部重点实验室,
上海 200237; 2. 安徽省石油化工新材料协同创新中心, 安徽 安庆 246011)

摘要: 竹纸浆纤维(BPF)作为一种生物纤维, 具有良好的生物降解性, 将其与聚丁二酸丁二醇酯(PBS)制得BPF-PBS生物质复合材料, 并用差示扫描量热法(DSC)研究了BPF-PBS的非等温结晶动力学, 用Liu方程分析研究了复合材料的非等温结晶动力学参数。结果表明:Liu方程能够较好地表现BPF-PBS的非等温结晶过程。结晶速率随着冷却速率的增大而提高,BPF的加入缩短了结晶时间, 提高了结晶度及结晶温度。碱溶液处理BPF可以增加PBS的结晶活化点, 提高结晶度。

关键词: 竹纸浆纤维; 聚丁二酸丁二醇酯; 非等温结晶动力学

中图分类号: TQ31 文献标志码: A 文章编号: 1008-9357(2015)04-0393-05

Non-isothermal Crystallization Kinetics of Bamboo Pulp Fiber Reinforced Poly(butylene succinate)

ZHANG Gui-xin¹, REN Jia-wei¹, WANG Ting-lan¹, GUO Wei-hong^{1,2}

(1. Key Laboratory for Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Anhui Collaborative Innovation Center for Petrochemical New Materials, Anqing 246011, Anhui, China)

Abstract: Bamboo pulp fiber (BPF), as a kind of biological fiber, had good biodegradability. The non-isothermal crystallization kinetics of BPF reinforced poly (butylenes succinate) (PBS) were studied using differential scanning calorimetry (DSC), and Liu equation was used to determine the non-isothermal crystallization kinetic parameters of BPF-PBS bio-composite. Results show that Liu equation can well describe the non-isothermal crystallization process of BPF-PBS bio-composite. The crystallization rate increases significantly with the increase of cooling rate. The higher content of BPF used in the BPF-PBS bio-composite lead to higher crystallinity and crystallization temperature, but lower crystallization rate. Besides, the alkali treated BPF could result in higher crystallinity.

Key words: bamboo pulp fiber; poly (butylenes succinate); non-isothermal crystallization kinetic

竹纸浆纤维(BPF)作为一种生物纤维, 具有良好的生物降解性, 且BPF经过特殊制浆处理, 碳化温度高, 果胶等小分子含量少^[1-2]。在结晶聚合物聚丁二酸丁二醇酯(PBS)中高度填充BPF, 对PBS结晶度、结晶速率、结晶温度以及晶体结构、晶体尺寸等造成影响^[3], 从而影响其熔融行为, 更会影响最终成品的使用性能^[4-5]。因此, 研究竹纸浆纤维增强PBS生物质复合材料(BPF-PBS)的结晶行为和结晶形态具有理论和实

收稿日期: 2015-10-12

基金项目: 上海市产学研合作项目(沪 CXY-2014-023); 江苏省科技成果转化项目(SBA2014010034); 江苏省国际合作项目(BZ2013010)

作者简介: 张桂新(1978-), 男, 山东淄博人, 博士, 主要研究方向为生物质材料及其反应加工。E-mail: gxzhang@ecust.edu.cn

通信联系人: 郭卫红, E-mail: guoweihsong@ecust.edu.cn

践双重意义^[6-7]。此外,聚合物通常是在非等温条件下加工成型的,因此通过研究聚合物的非等温结晶动力学能够更深层次地研究其结晶过程,计算得出结晶的各种参数,对于加工成型工艺的选择和性能优异材料的制备具有一定的指导作用^[8]。

差示扫描量热法(DSC)是研究聚合物结晶的较为简单有效的方法,通常可用作聚合物非等温结晶动力学的研究,其中比较常见的方法有:Ozawa 方程^[9]、Jeziorny 方程^[10]和 Liu 方程^[11]。本实验通过 DSC 研究 BPF-PBS 的结晶行为,分析了在 PBS 的热行为在竹纤维增强前后发生的变化,并通过 Liu 方程考察了 BPF-PBS 的非等温结晶动力学。

1 实验部分

1.1 原料

PBS:型号 100,日本三菱化工有限公司;BPF:上海三森纸业贸易有限公司;氢氧化钠:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 试样制备

将定量、经过干燥处理的 BPF 浸渍于质量分数为 10% NaOH 水溶液中 8 h。取出后,用去离子水洗净 NaOH。80 °C 干燥约 36 h 除去水分后,得到 BPF-NaOH。

平行双螺杆挤出机各段温度设定为:130、140、140、150、150、160、165 °C,口模温度为 165 °C,将原料按一定配方混合均匀,将混合均匀的物料彻底干燥后加入料筒中,挤出速率定为 180 r/min,挤出切粒,制得注塑级粒料。粒料置于注塑机中分别注塑成样品 BPF30/PBS($m_{\text{BPF}}/m_{\text{PBS}} = 30/70$),BPF40/PBS($m_{\text{BPF}}/m_{\text{PBS}} = 40/60$),BPF40/PBS/NaOH($m_{\text{BPF-NaOH}}/m_{\text{PBS}} = 40/60$),用于测试。

1.3 DSC 测试

采用差示扫描量热仪(NETZSCH DSC PC 200,德国耐驰)研究合金的结晶行为。取试样 5~10 mg,首先升温到 150 °C 后恒温 5 min,升温速率为 10 °C/min,消除热历史后再以不同的降温速率降至室温,降温速率(φ)分别为 1、2.5、5、10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 BPF-PBS 的非等温结晶行为

图 1 是 BPF-PBS 在不同降温速率下的 DSC 曲线。由图可以看出,随着降温速率的提高,BPF-PBS 的起始结晶温度(T_0)和结晶温度(T_c)都随之降低,这是因为降温速率的提高致使 PBS 链段排列堆砌的时间缩短,阻碍了 PBS 晶核的形成,导致 T_0 较低。而在快速降温过程中,PBS 链段没有足够时间生成更多的晶体又导致 T_c 降低。

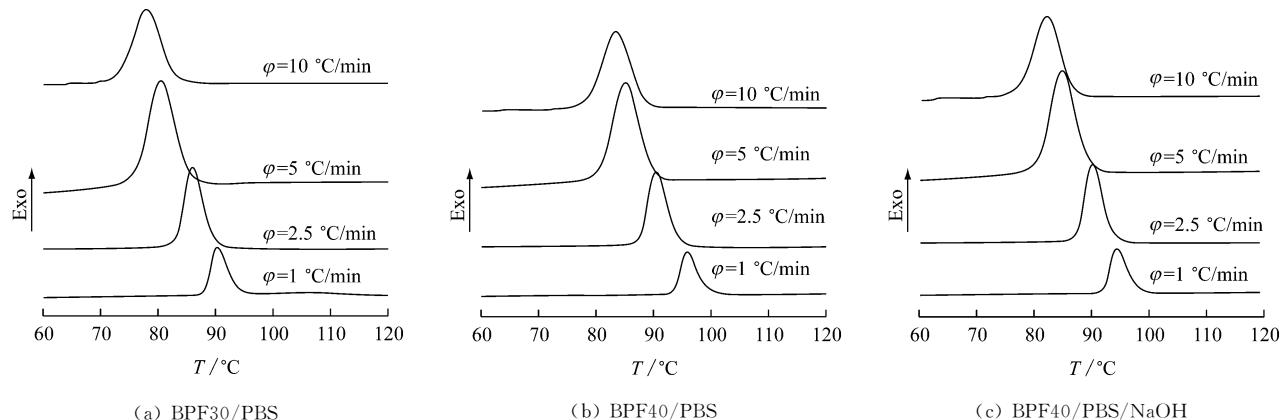


图 1 BPF-PBS 的非等温结晶 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves for the non-isothermal crystallization of BPF-PBS

非等温结晶过程中,释放的能量和相对结晶度(X_t)有一定的数量关系,因此通过热流对温度的积分(公式(1))得到 X_t ^[12]:

$$X_t = \frac{\int_{T_0}^T (dH_c/dT) dT}{\int_{T_\infty}^{T_0} (dH_c/dT) dT} \quad (1)$$

其中: T_∞ 为结晶结束时的温度; dH_c 是在每个无穷小的温度区间 dT 内结晶释放的热焓值; dH_c/dT 代表放热速率。

图2是在不同降温速率下BPF-PBS的相对结晶度对温度的曲线。由图可看出,随着降温速率的增加,曲线向低温方向移动。在相同温度下,对于降温速率较慢的体系,PBS已进入到结晶后期,而降温速率较快的体系,PBS才刚刚开始结晶。因此,非等温结晶过程中,BPF-PBS复合材料在不同降温速率时所对应的PBS结晶过程处于不同的阶段。

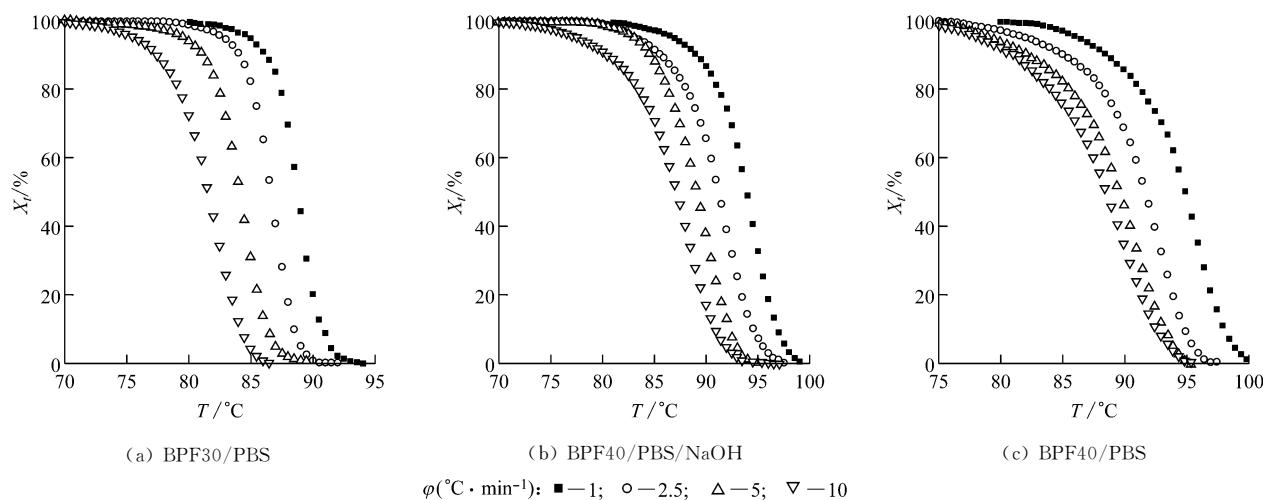


图2 BPF-PBS 非等温结晶的相对结晶度与温度的曲线

Fig. 2 Plots of the non-isothermal crystallization process of BPF-PBS (relative crystallinity vs time)

通过把温度转化为时间,从而得到温度与时间的对应关系^[13], $t = \frac{T_0 - T}{\varphi}$ (其中: T 是结晶时间为 t 时的温度)。

图3是BPF-PBS中PBS相对结晶度与时间的关系曲线,从图中能够看出,随着降温速率从2.5 °C/min

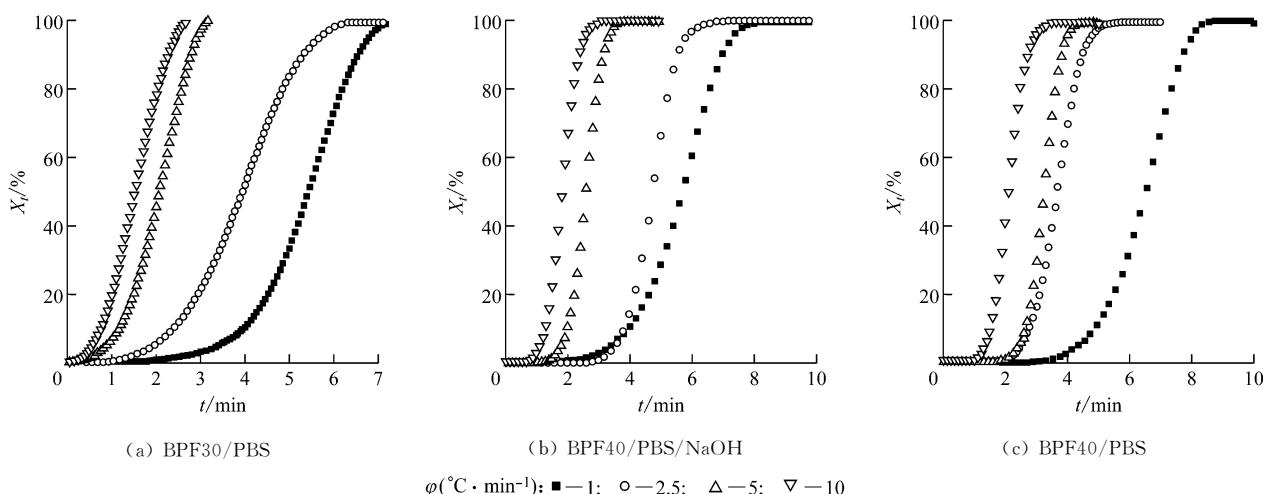


图3 非等温结晶过程中 BPF-PBS 相对结晶度与时间的曲线

Fig. 3 Plots of relative crystallinity vs time of BPF-PBS in the process of non-isothermal crystallization

增加到 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, PBS的总结晶时间减少。比较BPF40/PBS和BPF40/PBS/NaOH两种复合材料可知,后者PBS结晶时间减小的程度更大,表明相容性更好的体系中BPF起到的异相成核作用更加显著,而比较不同BPF含量的BPF-PBS可知,两者结晶时间减小的程度接近。

2.2 Liu方程表征BPF-PBS的非等温结晶行为

由于Ozawa方程存在缺陷,Liu等还通过联立Avrami^[14]和Ozawa方程得到 $\lg \varphi = \lg F(T) - \alpha \lg t$ (其中: $F(T) = [K(T)/k]^{1/m}$, $F(T)$ 为动力学参数,表示单位结晶时间内达到一定结晶度所需的降温速率,结晶速率与 $F(T)$ 的大小成反比; $\alpha = n/m$,即Avrami指数n与Ozawa指数m的比值),下面利用Liu方程继续考察了BPF-PBS的非等温结晶动力学。

图4是3种BPF-PBS在不同相对结晶度下 $\lg \varphi$ 对 $\lg t$ 的曲线。此时3条曲线均可以拟合成平行的直线,由此表明Liu方程能描述BPF-PBS的非等温结晶动力学。通过直线的斜率和截距可分别计算出 α 以及 $F(T)$,见表1。由于通常情况下Avrami指数m要稍大于Ozawa指数n,因此 α 均大于1。此外,对于不同的体系,随着相对结晶度由20%提高到80%, α 基本不变,表明BPF-PBS中PBS的成核方式在结晶过程中保持不变,但 $F(T)$ 随着相对结晶度的增加而增大,表明PBS的结晶速率降低。同时,BPF40/PBS的 $F(T)$ 比BPF40/PBS/NaOH高,这是由于后者体系中BPF在碱液的处理下活化点变多,提高了相容性,因而略提高了结晶速率^[15]。

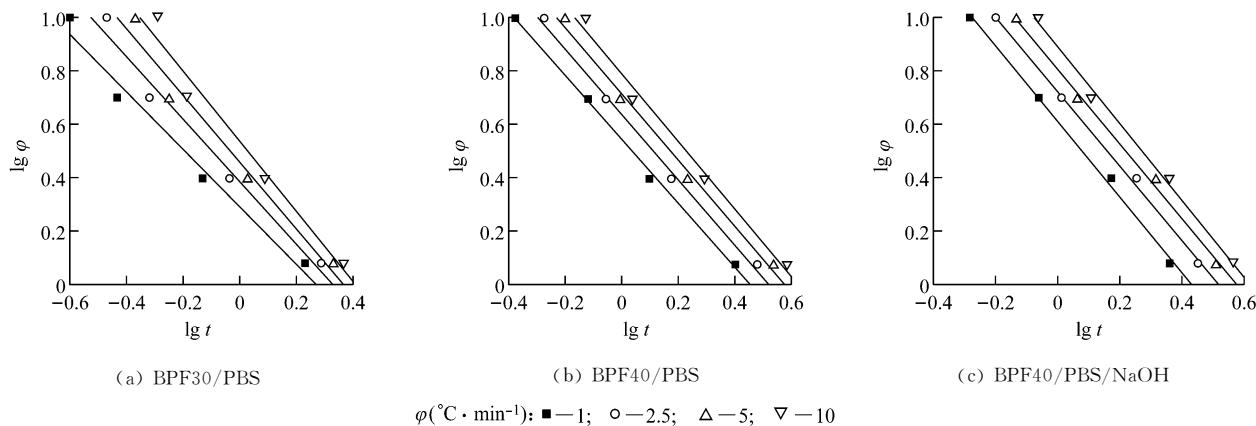


图4 非等温结晶过程中BPF-PBS的 $\lg \varphi$ 对 $\lg t$ 的曲线

Fig. 4 Plots of $\lg \varphi$ vs $\lg t$ for the non-isothermal crystallization of BPF-PBS

表1由Liu方程得到的BPF-PBS的非等温结晶动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for the nonisothermal crystallization process of BPF-PBS blends based on Liu method

Sample	$F(T)$				α			
	$X_t = 20\%$	$X_t = 40\%$	$X_t = 60\%$	$X_t = 80\%$	$X_t = 20\%$	$X_t = 40\%$	$X_t = 60\%$	$X_t = 80\%$
BPF30/PBS	1.95	2.40	2.88	3.47	1.09	1.16	1.24	1.31
BPF40/PBS	3.46	4.37	5.13	6.26	1.19	1.22	1.23	1.26
BPF40/PBS/NaOH	3.33	4.20	5.19	5.86	1.38	1.39	1.41	1.42

3 结 论

(1) 随着BPF含量的增加,BPF-PBS的结晶度和结晶温度增加,结晶速率下降,碱溶液处理BPF可以使结晶温度略降低,结晶度略增大。

(2) 由于PBS在结晶后期存在球晶碰撞及二次结晶,根据Liu方程所作的图能拟合成平行的直线,表明BPF-PBS的非等温结晶动力学符合Liu方程。

参考文献:

- [1] 李正嘉. 纤维素纤维[J]. 化纤文摘, 2014, 43(1): 3.
- [2] Liu Dan, Qi Zhiguo, Zhang Yang, et al. Poly(butylenes succinate) (PBS) /ionic liquid plasticized starch blends: Preparation, characterization, and properties[J]. Starch, 2015, 67(9-10): 802-809.
- [3] 马莹, 杨琴, 蒋文伟. 合成聚丁二酸丁二醇酯的热力学分析[J]. 石油化工, 2014, 43(3): 293-298.
- [4] Oksman K, Skrifvars M, Selin J F. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(9): 1317-1324.
- [5] 赵永青, 陈福泉, 陈荣源, 等. 木薯渣/聚丁二酸丁二醇酯全降解复合材料的制备与力学性能[J]. 塑料工业, 2014, 42(6): 117-120.
- [6] 王艳玲, 戚嵘嵘, 刘林波, 等. 聚乳酸基本塑复合材料的相容性研究[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(1): 20-23.
- [7] Lei Yu, Wu Qiang. Wood plastic composites based on microfibrillar blends of high density polyethylene/poly(ethylene terephthalate)[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(10): 3665-3671.
- [8] 解肖鹏, 汪鹏, 黄嘉荣, 等. 天然高分子/聚丁二酸丁二醇酯共混物研究进展[J]. 化学研究与应用, 2015, 27(9): 1225-1231.
- [9] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization [J]. Polymer, 1971, 12(3): 150-156.
- [10] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate) determined by DSC [J]. Polymer, 1978, 19(10): 1142-1144.
- [11] Liu Tianxi, Mo Zhishen, Wang Shanger, et al. Non-isothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone) [J]. Polymer Engineering and Science, 1997, 37(3): 568-575.
- [12] Liu H, Wu Q, Zhang Q. Preparation and properties of banana fiber-reinforced composites based on high density polyethylene(HDPE)/nylon-6 blends [J]. Bioresource Technology, 2010, 100(23): 6088-6097.
- [13] Zhang Long, Zhang Xingyuan, Wu Lijun, et al. Effect of alkane chain segment length on the crystallization kinetics of nylon 1010, 1013 and 1014 [J]. Polymer International, 2014, 63(9): 1650-1657.
- [14] Avrami M. Kinetic of phase change: II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei [J]. Journal of Chemical Physics, 1940, 8(2): 212-217.
- [15] Mandelken L. Crystallization of Polymer [M]. New York, USA: Mc-Graw Hill, 1964.



欢迎订阅
《功能高分子学报》

地址:上海市梅陇路 130 号华东理工大学 436 信箱

邮编:200237

联系电话:021-64253005

邮发代号:4-629