

微纤化纤维素/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯复合材料的制备及性能研究

彭旋华^{1,2}, 陈京环^{1,2*}, 刘金刚^{1,2*}, 赵涛^{1,2,3}, 肖贵华^{1,2,3}, 刘文波³,
许传波³, 杜秀³

(1.中国制浆造纸研究院有限公司, 北京 100102; 2.制浆造纸国家工程实验室, 北京 100102;
3.中轻特种纤维材料有限公司, 河北 廊坊 065001)

摘要: **目的** 以阔叶浆为原料制备改性微纤化纤维素, 并将其用于增强丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)。**方法** 采用共研磨的方式, 以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为研磨助剂和润胀剂, 将阔叶浆解离成微纤化纤维素 (MFC), 再经碳酸化和硬脂酸钠改性后制得硬脂酸钙包覆的微纤化纤维素 (CS-MFC)。然后采用溶剂浇铸法将 CS-MFC 以不同比例添加到 ABS 中, 经双螺杆混合挤出和硫化机压片后制得 CS-MFC/ABS 复合材料, 测定 MFC、CS-MFC 和 CS-MFC/ABS 复合材料的性能。**结果** 氢氧化钙具有显著的助研磨作用, 得到的 CS-MFC 中硬脂酸钙以物理吸附的方式包覆在 MFC 表面, 水接触角由 18.2° 提升到 72.3° 。将 CS-MFC 添加到 ABS 基体中, 当 CS-MFC 的质量分数为 5% 时, 复合材料的拉伸强度达到 38.0 MPa, 增幅为 15.5%; 当 CS-MFC 的质量分数为 10% 时, 复合材料的弹性模量达到 1.72 GPa, 增幅为 5.5%; CS-MFC 对 ABS 的热稳定性影响较小。**结论** 经共研磨及硬脂酸钠改性得到的 CS-MFC 能有效提升 ABS 的拉伸强度和弹性模量, 有利于提高 ABS 的应用性能。

关键词: 微纤化纤维素; 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS); 硬脂酸钠改性; 复合材料

中图分类号: TB33 文献标志码: A 文章编号: 1001-3563(2025)03-0050-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2025.03.007

Preparation and Properties of Microfibrillated Cellulose/ Acrylonitrile-butadiene-styrene Composites

PENG Xuanhua^{1,2}, CHEN Jinghuan^{1,2*}, LIU Jingang^{1,2*}, ZHAO Tao^{1,2,3},
XIAO Guihua^{1,2,3}, LIU Wenbo³, XU Chuanbo³, DU Xiu³

(1. China National Pulp and Paper Research Institute Co., Ltd., Beijing 100102, China;
2. National Engineering Lab for Pulp and Paper, Beijing 100102, China;
3. Sinolight Specialty Fiber Products Co. Ltd., Hebei Langfang 065001, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare modified microfibrillated cellulose from broad-leaved pulp and use it to enhance acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS). The broad-leaved pulp was dissociated into microfibrillated cellulose (MFC) by co-grinding with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as grinding aid and swelling agent, and then modified by carbonization and sodium stearate to obtain calcium stearate-coated microfibrillated cellulose (CS-MFC). Then, CS-MFC was added to ABS in different proportions by solvent casting method, and CS-MFC/ABS composites were prepared by twin-screw mixed extrusion and

vulcanizing machine pressing method. The properties of MFC, CS-MFC and CS-MFC/ABS composites were measured. The calcium hydroxide had a significant grinding aid effect and the calcium stearate in the obtained CS-MFC was coated on the surface of MFC by physical adsorption, and the water contact angle increased from 18.2° to 72.3°. CS-MFC was added to the ABS matrix and when the addition amount of CS-MFC was 5%, the tensile strength of the composite reached 38.0 MPa, an increase of 15.5%. When the addition amount was 10%, the elastic modulus reached 1.72 GPa, an increase of 5.5%. CS-MFC had little effect on the thermal stability of ABS. The CS-MFC obtained by co-grinding and sodium stearate modification can effectively improve the tensile strength and elastic modulus of ABS, which is conducive to improving the application performance of ABS.

KEY WORDS: microfibrillated cellulose; acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS); sodium stearate modification; composite

纤维素作为植物纤维的主要成分,具有天然可再生、可降解的优点,在人们环境保护意识日益增强以及石油基材料资源短缺的背景下,纤维素成为新材料的研究热点之一^[1],其在造纸、纺织和复合材料等领域已有多种用途^[2]。微纤化纤维素(MFC)由纤维素制备而得,具有天然纤维和纳米材料的特点^[3]。近年来,纤维素常作为增强填料被添加到复合材料中,用于提升复合材料的力学性能和热稳定性^[4]。此外,无机填料也是复合材料中的重要部分,可减少复合材料中石油基材料的占比,常用的无机填料有碳酸钙、玻璃纤维和滑石粉等^[5]。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(Acrylonitrile-butadiene-styrene, ABS)是丙烯腈、丁二烯以及苯乙烯3种单体的共聚物,具备3种组分的性能,冲击强度较高、化学稳定性好、电性能良好^[6],因具有优异的加工性能和力学性能,被广泛用于包装、汽车、建筑、家具、机械和仪表工业等领域^[6]。它在160~190℃的温度范围内具有充分流动性,避免了植物纤维在复合材料的加工过程中被烧焦,可作为纤维素复合材料的基体^[7]。例如, Ponsuriyaprakash 等^[8]研究了纤维素纤维增强 ABS 基复合材料的力学性能、热性能和冲击性能。与质量分数为100%的ABS材料相比,质量分数为20%的纤维素纤维和质量分数为80%的ABS聚合物复合材料具有最佳的力学性能和热性能,与基体ABS相比,复合材料的拉伸强度提高了37%。童佳佳^[9]研究了改性纳米CaCO₃在ABS中的应用,确定较适宜的DL-苹果酸改性纳米CaCO₃的质量分数为10%,可综合提升ABS复合材料的冲击强度、断裂伸长率、拉伸强度和弯曲强度。然而,目前关于将纤维与无机填料共同添加到复合材料中的报道较少。因此本文提出,在原料制备过程中使微纤化纤维素与改性碳酸钙相吸附,制备出一种微纤化纤维素与改性碳酸钙复合的填料,并进一步探讨复合填料对复合材料的影响,旨在发掘生物基复合材料在包装、汽车、建筑及家具等领域的应用潜力。

1 实验

1.1 实验原料及设备

主要原料: 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物, 型号 PA-757KF, 苏州新华美塑料有限公司; SMA 相容剂, 型号 XY-12026, 东莞市星原化工有限公司; 阔叶浆, 聚合度约为 1 260, 固含量为 96.4%, 中轻特种纤维材料有限公司; 氢氧化钙, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 硬脂酸钠, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 丙酮, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水, 实验室自制。

主要设备: DHG-9200 鼓式干燥箱, 上海一恒科技有限公司; IT-09B-5 磁力搅拌器, 上海一恒科技有限公司; 03 纸浆标准解离器, 德国 L&W 公司; SIZS-10B 微型双螺杆挤出机, 武汉瑞鸣实验仪器制造有限公司; TG-16W 台式高速离心机, 德国 SIGMA 公司; YG026G-III 电子强力机, 温州方圆仪器有限公司; TENSOR-30 FT-IR 红外光谱仪, 德国布鲁克光谱仪器有限公司; TGA/DSCI 热重分析仪, 瑞士 Mettler Toledo 公司; Mastersizer 2000 马尔文粒度仪, 英国马尔文仪器有限公司; S-3400N 扫描电子显微镜, 日本先端科技股份有限公司; DSA20 接触角测量仪, 德国克吕士仪器有限公司; MKCA6-2J 精细研磨机, 日本增幸产业株式会社; HY-10THB 精密平板硫化机, 上海恒驭仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 MFC 的制备及改性

MFC 的制备: 取 50 g 绝干阔叶浆放入水中浸泡 30 min, 通过解离器疏解 10 min, 再向其中加入 250 g 氢氧化钙, 补充水至 3.5 kg, 搅拌均匀, 浸泡 30 min 后, 使用精细研磨机研磨 3 h, 得到 MFC/Ca(OH)₂ 的悬浮液。

MFC 的改性: 取 12 g MFC/Ca(OH)₂ 悬浮液, 通入 CO₂ 气体, 悬浮液中 Ca(OH)₂ 逐渐形成 CaCO₃, 待

悬浮液 pH 达到中性, 停止通入 CO_2 , 将悬浮液置于 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 、 400 r/min 中水浴搅拌。另取 0.6 g 硬脂酸钠在 50 g 去离子水中搅拌溶解, 完全溶解后将其倒入悬浮液中反应 1 h 。反应结束后使用去离子水和丙酮多次离心洗涤, 得到硬脂酸钙/MFC 复合填料, 记为 CS-MFC。

1.2.2 CS-MFC/ABS 复合材料的制备

首先将 CS-MFC 通过溶剂置换到丙酮当中, 并通过冰水浴超声 40 min , 以保证 CS-MFC 均匀地分散在丙酮中。随后对 CS-MFC 悬浮液进行磁力搅拌以保持其良好的分散, 同时向悬浮液中加入一定量的 ABS, 待 ABS 完全溶解后, 倒入玻璃皿中, 浇铸干燥后得到含有质量分数为 30% 的 CS-MFC 的 ABS 复合薄膜。将复合薄膜剪碎, 放入 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 4 h 备用^[9]。

将干燥后的复合薄膜与 ABS 以及 SMA 相容剂按照一定比例通过双螺杆挤出机熔融共混, 分别制备含 1% CS-MFC、 5% CS-MFC、 10% CS-MFC 以及 10% CS-MFC/ 5% SMA 的 ABS 复合材料, 记为 1、5、10、10/5。挤出机 3 个区域温度分别设置为 180 、 185 、 $190\text{ }^\circ\text{C}$, 主机和进料的螺杆转速分别设定为 50.0 和 49.5 r/min , 循环混炼时间为 15 min , 循环转速为 50 r/min 。混合后将复合材料剪碎, 将不同比例的复合材料各称取 3 g , 使用平板硫化机压成薄片, 平板硫化机上、下夹板均为 $180\text{ }^\circ\text{C}$, 总压力为 6 t , 总压时间为 180 s 。

2 性能表征

2.1 粒径分布测定

采用马尔文激光粒度仪分别对 $\text{MFC}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、CS-MFC 样品进行测试。取适量样品加入检测烧杯中, 使分析软件的激光遮蔽值在 $5\%\sim 15\%$, 随后超声并以 2800 r/min 进行机械搅拌, 分散 1 min 。设置检验条件为折光率 1.5 , 介质为去离子水, 平行扫描测定 3 次, 结果取平均值。记录研磨时间为 1 、 2 、 3 h 的 $\text{MFC}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及 CS-MFC 的粒径。

2.2 红外光谱测试

使用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 对阔叶浆、 $\text{MFC}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及 CS-MFC 的化学结构进行分析。测试之前, 将不同样品干燥粉碎, 采用溴化钾压片法分析其化学结构, 测试范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

2.3 动态接触角测试

使用动态水接触角测量仪对 $\text{MFC}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、CS-MFC 的表面性能进行分析。测试之前, 将 $\text{MFC}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及 CS-MFC 粉末压片, 形成薄片后,

将水滴滴在薄片表面, 借助高速摄像机观察水滴在薄片表面随时间的变化。

2.4 力学性能测试

使用电子强力机测试不同 CS-MFC/ABS 复合材料的力学性能。测试之前, 将复合材料薄片裁剪成宽度为 15 mm 、长度 $>60\text{ mm}$ 的样条, 测试标准参考 GB/T 1040, 测试速度为 20 mm/min , 夹距为 50 mm , 每种样品测试 6 条求取平均值。

弹性模量的计算公式见式 (1)。

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (1)$$

式中: E_t 为弹性模量, GPa; σ_2 为应变值 $\varepsilon_2=0.0025$ 时测量的应力, GPa; σ_1 为应变值 $\varepsilon_1=0.0005$ 时测量的应力, GPa。

2.5 薄膜的微观形态表征

使用扫描电子显微镜 (SEM) 在电压 10 kV 下对不同比例的 CS-MFC/ABS 复合材料的拉伸断面进行观察, 观察前先通过离子溅射仪对复合材料断面进行喷金处理。

2.6 热重分析测试

使用热重分析仪 (TGA) 分别对不同 CS-MFC/ABS 复合材料样品进行测试。分别称取 5 mg 样品于坩埚中, 在 40 mL/min 氮气保护下, 以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率记录样品的热降解曲线, 测试温度范围为 $30\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

3 结果与讨论

3.1 $\text{MFC}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及 CS-MFC 的粒径分析

研磨过程中添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可促进 MFC 的原纤化, 加快研磨速度。一方面, 少量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解于水中, 提供了碱性环境, 纤维素在碱性环境中会发生润胀作用, 更易研磨; 另一方面, 未溶解的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸附在纤维素表面作为研磨介质, 辅助纤维的原纤化^[10], 可极大地缩短研磨时间, 减少能耗, 研磨 3 h 的 $\text{MFC}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液粒径即可达 $4.622\text{ }\mu\text{m}$ 。同时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可为下一步改性提供反应基础, 向 $\text{MFC}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 体系中通入 CO_2 , 碳酸化后, $\text{MFC}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液逐渐转变为 MFC/CaCO_3 悬浮液, 碳酸钙能吸附在 MFC 表面或完全包裹在 MFC 表面, 随后利用硬脂酸钠对 CaCO_3 改性, 最终得到 CS-MFC。在改性过程中, 由于纤维会发生聚集, 悬浮液中的粒径会略微增大但处于微米范围内。其粒径大小如表 1 所示, 粒径分布如图 1 所示。

表 1 不同研磨时间的粒径值
Tab.1 Particle size values for different grinding time

时间/h	样品	$d(0.1)/\mu\text{m}$	$d(0.5)/\mu\text{m}$	$d(0.9)/\mu\text{m}$
1	MFC/Ca(OH) ₂	3.848	6.684	15.749
2	MFC/Ca(OH) ₂	2.273	5.185	10.912
3	MFC/Ca(OH) ₂	2.193	4.622	9.105
3	CS-MFC	3.228	7.515	17.844

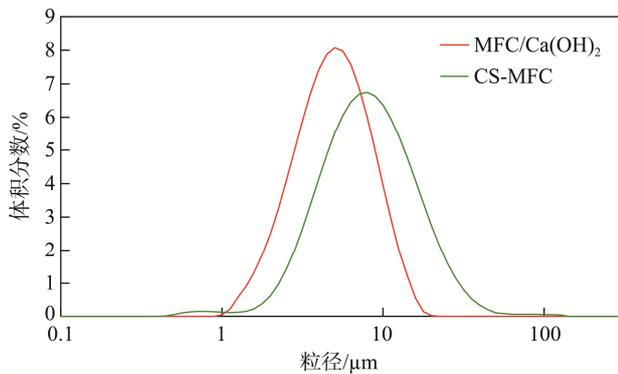


图 1 研磨 3 h 对应的 MFC/Ca(OH)₂ 以及 CS-MFC 的粒径分布图

Fig.1 Particle size distribution of MFC/Ca(OH)₂ and CS-MFC corresponding to grinding for 3 h

3.2 MFC、MFC/Ca(OH)₂ 以及 CS-MFC 的红外分析

MFC、MFC/Ca(OH)₂ 以及 CS-MFC 的 FT-IR 谱图如图 2 所示。由图 2 可知, MFC 的特征峰出现在 3 380 cm⁻¹ (O—H 伸缩振动峰)、2 880 cm⁻¹ (C—H 伸缩振动峰) 以及 1 460 cm⁻¹ (C—H₂ 伸缩振动峰) 处, 这些均为纤维素的特征峰^[11]。CS-MFC 的吸收峰较为强烈, 在 3 420 cm⁻¹ 区域有一个宽峰, 这是由 O—H 伸缩振动引起的, 此区域的纤维素的羟基被硬脂酸钙的特征峰掩蔽; 2 900 cm⁻¹ 区域出现 2 处尖锐吸收峰, 其是由硬脂酸钙碳链中 C—H₂ 的非对称和对称伸缩振动引起的^[12]; 1 790 cm⁻¹ 处出现 C=O 伸缩振动峰, 1 460 cm⁻¹ 处出现较强的 C—H 弯曲振动峰^[13]。870 cm⁻¹ 处出现较为强烈的特征峰, 是由碳酸根中的 C—O 引起的, 表明 MFC 改性后, 仍有游离的碳酸根。FT-IR 谱图显示, 能观察到硬脂酸钙和 MFC 的特征峰, 但没有新的吸收峰出现, 说明硬脂酸钙与 MFC 没有新的化学键形成^[10]。

3.3 水接触角分析

MFC/Ca(OH)₂ 以及 CS-MFC 样品的水接触角如图 3 所示, 由于 MFC、Ca(OH)₂ 表面含有丰富的羟基, MFC/Ca(OH)₂ 表现出固有亲水性, 60 s 时其水接触角为 18.2°; 而经硬脂酸钠改性的 CaCO₃ 表面含有 C₁₇H₃₅COO—, 其含有长烷基链, 极大地提升了 CS-MFC 的疏水性能^[14]。由图 3 可知, 60 s 时 CS-MFC

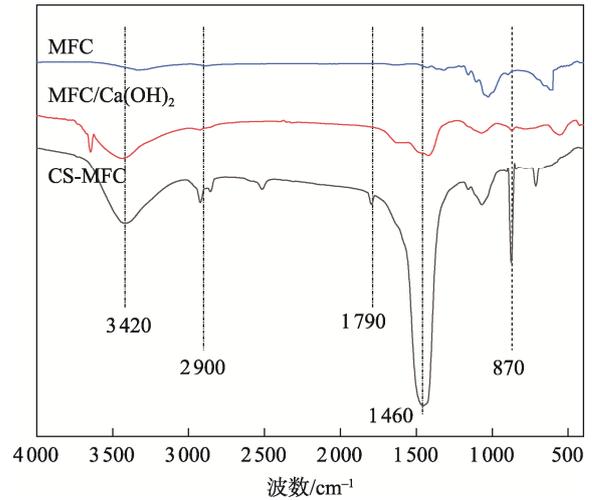


图 2 MFC、MFC/Ca(OH)₂ 以及 CS-MFC 样品的 FT-IR 谱图

Fig.2 FT-IR spectra of MFC, MFC/Ca(OH)₂ and CS-MFC samples

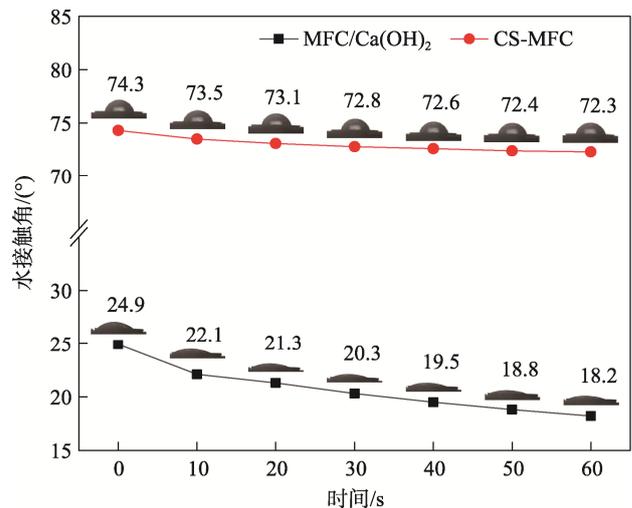


图 3 MFC/Ca(OH)₂ 以及 CS-MFC 的水接触角
Fig.3 Water contact angles of MFC/Ca(OH)₂ and CS-MFC

的水接触角为 72.3°。

3.4 CS-MFC/ABS 复合材料的力学性能分析

以 CS-MFC 为增强复合填料, 探讨不同含量的 CS-MFC 对 ABS 的拉伸强度、断裂伸长率以及弹性模量的影响, 其结果如图 4 所示。

由图 4a 可知, 添加 CS-MFC 可提高 ABS 的拉伸强度, 添加质量分数为 1% 的 CS-MFC 即可将 ABS 的拉伸强度从 32.9 MPa 提升至 36.4 MPa, 当 CS-MFC 的质量分数为 5% 时, ABS 的拉伸强度达到最大值, 为 37.3 MPa, 提升了约 13.4%, 继续增加 CS-MFC 的含量, 会导致 ABS 的拉伸强度下降, 但仍高于纯 ABS 的拉伸强度。其原因可能在于, 当 CS-MFC 含量较低时, 其在 ABS 基体中可均匀分散, 并与 ABS 的界面

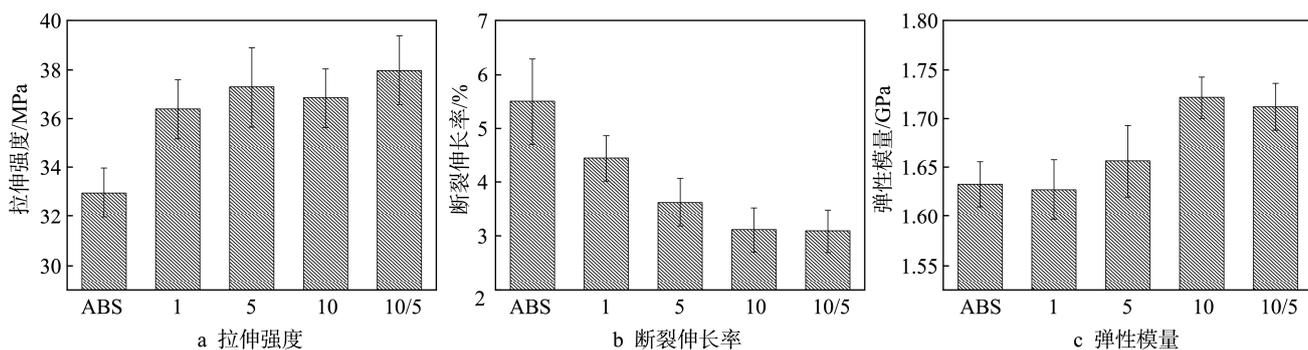


图4 ABS复合材料的力学性能
Fig.4 Mechanical properties of ABS composites

黏结良好,可承担拉伸过程中的应变载荷,进一步提升了ABS的拉伸强度;随着CS-MFC的含量增加,部分CS-MFC发生自身团聚,形成较大的颗粒,其与ABS的界面黏结效果变差,从而使ABS的拉伸强度下降。对此,可添加适量相容剂,提高CS-MFC与ABS的界面结合力,当CS-MFC质量分数为10%、SMA质量分数为5%时,ABS的拉伸强度可提升至38.0 MPa,提升了约15.5%。

由图4b可知,CS-MFC会导致ABS的断裂伸长率急剧下降,这与李思远^[7]、马丽^[15]的研究类似,这可能是因为CS-MFC导致了ABS基体内部的不连续性,不利于能量的传递和扩散,降低了ABS基体的形变能力;另外,CS-MFC的聚集现象会进一步降低复合材料的形变能力。ABS在拉伸断裂过程属于韧性断裂,存在屈服点,随着添加的CS-MFC的含量升高,复合材料的断裂过程逐渐转变为脆性断裂,当添加质量分数为10%的CS-MFC时,复合材料的断裂伸长率为3.1%,降低了约43.6%。

由图4c可知,ABS复合材料的弹性模量随着CS-MFC含量增加而增大,其原因可能与CS-MFC有较高的弹性模量有关,在拉伸过程中不易发生形变,提高了复合材料的弹性模量,这与Cavdar^[2]的研究内容类似。

3.5 CS-MFC/ABS复合材料的断裂面形态分析

通过SEM观察了CS-MFC及添加不同含量CS-MFC的ABS复合材料断裂面微观形貌,如图5所示。

由图5a可知,CS-MFC呈现出颗粒状,进一步证实了MFC被大量的硬脂酸钙包裹,失去了原本的纤维形态。由图5b~e可知,纯ABS的断裂面较为规整且呈现出脊状,说明ABS的韧性较好,断裂过程中会出现屈服现象。随着CS-MFC含量增加,ABS复合材料的断裂面出现较多孔洞,可能与断裂过程中CS-MFC颗粒剥离相关。当添加质量分数为1%的CS-MFC时,未见明显的颗粒,说明CS-MFC与ABS

具有良好的相容性且在ABS基体中分散均匀。当添加质量分数为5%的CS-MFC时,ABS复合材料的断裂面与添加质量分数为1%的CS-MFC的区别较小,进一步说明当CS-MFC含量较低时,其能在ABS基体中均匀分散。然而,当CS-MFC质量分数为5%时会出现少量CS-MFC聚集的现象,其虽未导致复合材料的拉伸强度下降,但使复合材料的韧性降低,这与CS-MFC为刚性物质相关。当CS-MFC的质量分数为10%时,ABS复合材料的断裂面出现较多较大的团聚体,这时CS-MFC难以均匀分散在ABS基体中。由图5f可知,添加质量分数为5%的SMA相容剂后,质量分数为10%的CS-MFC的ABS复合材料断面变得较为平缓,未出现较多CS-MFC的团聚体,表明添加相容剂后,可提升CS-MFC与ABS的界面相容性。

3.6 CS-MFC/ABS复合材料的热降解分析

图6为CS-MFC/ABS复合材料的TGA以及DTG曲线图,由图6可知,不同添加量的CS-MFC并未显著改变ABS复合材料的热分解模式,其在30~800℃仍表现出单一阶段的分解,纤维素的分解主要发生在250~350℃,主要涉及纤维素糖苷键的断裂,且伴随着热分解和脱水反应;ABS分解温度主要发生在390~450℃,而组分中的硬脂酸钙的热分解主要发生在650℃之后。不同CS-MFC含量的ABS复合材料的热降解行为如表2所示。纯ABS热重损失为5%时温度 $T_{d,5\%}$ 为395.1℃,最大分解速率温度 T_{max} 为421.3℃;当CS-MFC质量分数为1%时, $T_{d,5\%}$ 达到397.0℃, T_{max} 达到422.4℃,复合材料的 $T_{d,5\%}$ 和 T_{max} 略微提升,其可能是因为纤维素含量较少时起到了异相成核作用,提升了复合材料的结晶度,从而抑制了复合材料的分解;当CS-MFC质量分数为10%时,复合材料的 $T_{d,5\%}$ 和 T_{max} 均有所降低。其原因可能有2个方面,一方面,纤维素含量较多,其在ABS热分解前已经分解,导致 $T_{d,5\%}$ 有所下降;另一方面,硬脂酸钙影响了复合材料的结晶,促进了复合材料的分解,导致了 $T_{d,5\%}$ 和 T_{max} 的下降。复合材料的残留量会随CS-MFC含量的增加而增大,这是因为其中的硬脂酸钙成分增加,最后沉积的氧化钙变多。

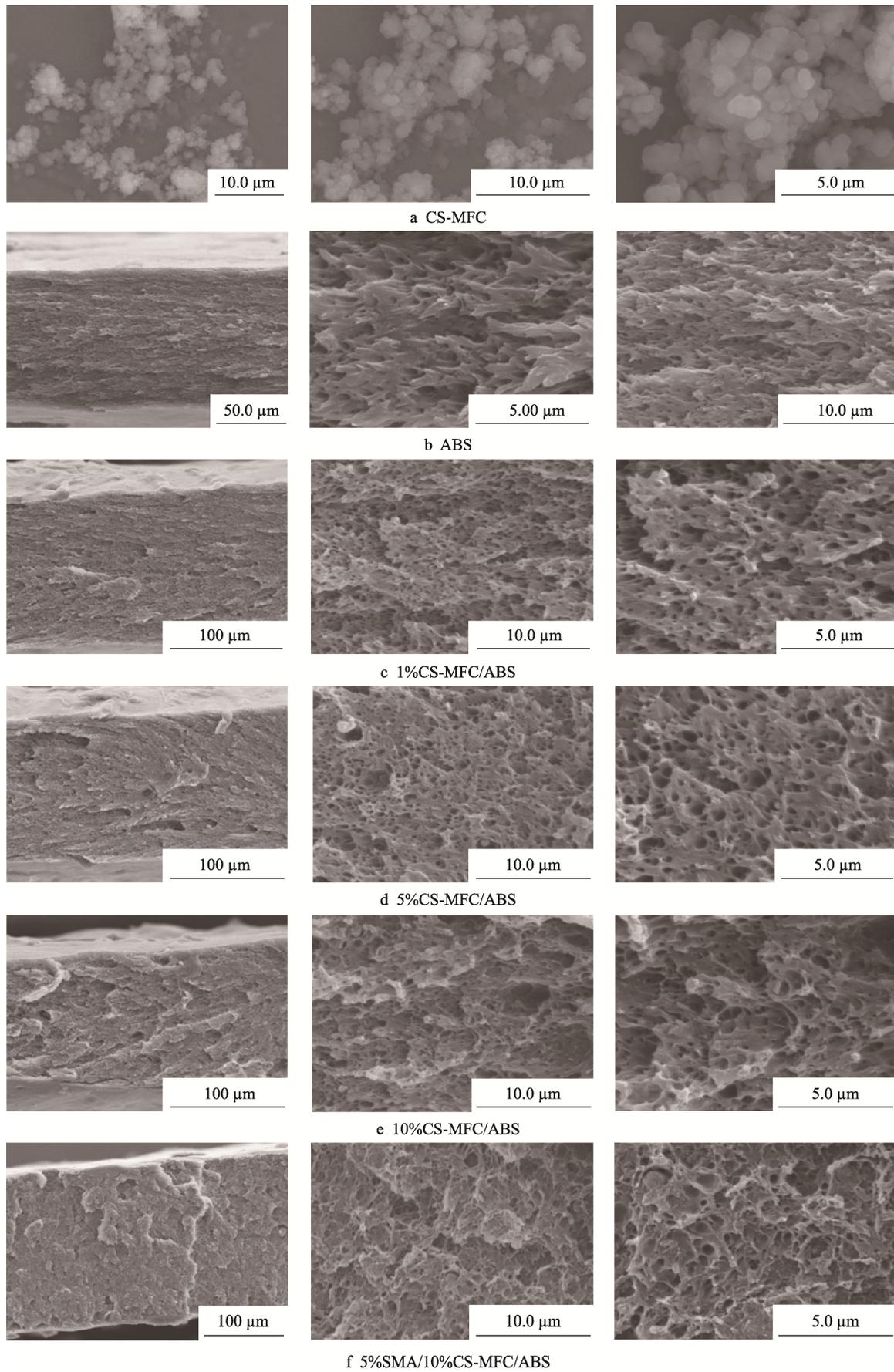


图 5 CS-MFC 及 CDS-MFC/ABS 复合材料断面扫描电镜图
Fig.5 Cross-sectional SEM images of CS-MFC and CDS-MFC/ABS composites

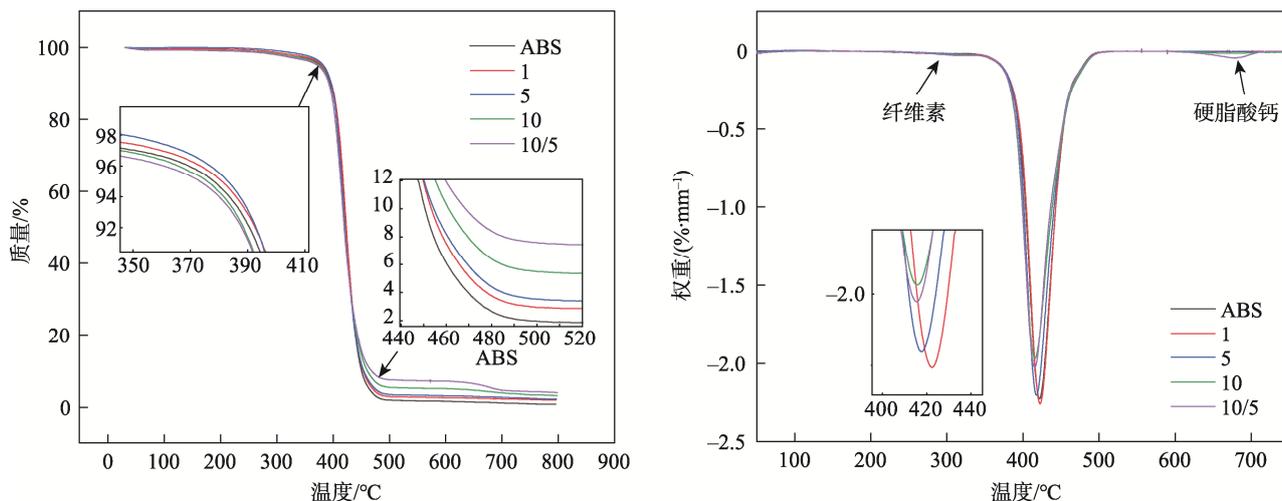


图6 CS-MFC/ABS复合材料的TGA曲线图和DTG曲线图
Fig.6 TGA curves and DTG curves of CS-MFC/ABS composites

表2 不同CS-MFC含量的复合材料热降解行为
Tab.2 Thermal degradation behavior of composites with different CS-MFC contents °C

样品	$T_{d,5\%}$	$T_{d,50\%}$	$T_{d,90\%}$	T_{max}
ABS	395.1	422.6	450.5	421.3
1	397.0	423.5	453.3	422.4
5	396.5	420.9	454.3	418.3
10	392.8	419.9	460.8	415.8
10/5	392.4	419.6	468.3	415.5

4 结论

本文利用氢氧化钙对阔叶浆进行预处理,氢氧化钙作为研磨助剂和润胀剂,缩短了MFC的研磨时间,并为后续硬脂酸钙包覆MFC提供了前提条件。此外,本文对比了CS-MFC与MFC的粒径、水接触角、红外谱图,探讨了不同含量的CS-MFC对ABS复合材料的力学性能、热稳定性能的影响,并对实验结果进行了分析处理,得出以下结论。

1) 将阔叶浆与氢氧化钙共同研磨,成功制备了MFC/Ca(OH)₂悬浮液。

2) 对MFC/Ca(OH)₂悬浮液碳酸化,可在MFC表面沉积CaCO₃,利用硬脂酸钠对CaCO₃的改性,可成功将硬脂酸钙与MFC复合。

3) 随着CS-MFC含量的增加,CS-MFC/ABS复合材料的拉伸强度先升高后降低,弹性模量逐渐增加,断裂伸长率逐渐下降。当CS-MFC质量分数为5%时,复合材料的拉伸强度达到38.0 MPa,增幅为15.5%;当CS-MFC质量分数为10%时,复合材料的弹性模量达到1.72 GPa,增幅为5.5%。CS-MFC对ABS的热稳定影响较小,仅在低含量时,可略微提升ABS的初始热分解温度。

4) 相容剂SMA可改善CS-MFC与ABS的界面结合,促进CS-MFC在ABS基体中的均匀分散,提高CS-MFC/ABS复合材料的拉伸强度。

参考文献:

[1] 侯承宇. 高性能纳米纤维素复合材料的制备及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2023: 1.
HOU C Y. Preparation and Properties of High Performance Nano-cellulose Composites[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2023: 1.

[2] ÇAVDAR S, SEPETCIOGLU H, KARAGÖZ İ. Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Nanocellulose Reinforced ABS Nanocomposites[J]. Cellulose, 2024, 31(16): 9715-9729.

[3] 高艳红, 石瑜, 田超, 等. 微纤化纤维素及其制备技术的研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(1): 232-246.
GAO Y H, SHI Y, TIAN C, et al. Properties and Preparation Progress of Microfibrillated Cellulose: A Review[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(1): 232-246.

[4] 闫承琳, 刘东, 刘子昕, 等. 基于木塑基耗材的增材制造技术研究进展 [J]. 林业工程学报, 2022, 7(4): 22-30.
YAN C L, LIU D, LIU Z X, et al. Research Progress of Additive Manufacturing Technology and Equipment for Wood-plastic Consumables[J]. Journal of Forestry Engineering, 2022, 7(4): 22-30.

[5] SEYEDZAVVAR M, BOĞA C. A Study on the Effects of Internal Architecture on the Mechanical Properties and Mixed-Mode Fracture Behavior of 3D Printed CaCO₃/ABS Nanocomposite Samples[J]. Rapid Prototyping

- Journal, 2022, 29(1): 185-206.
- [6] DESHMUKH D, KULKARNI H, SRIVATS D S, et al. Recycling of Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS): A Review[J]. Polymer Bulletin, 2024, 81(13): 1-38.
- [7] 李思远. 木塑复合材料的制备、结构与性能[D]. 成都: 四川大学, 2004.
LI S Y. Preparation, Structure and Properties of Wood-Plastic Composites[D]. Chengdu: Sichuan University, 2004.
- [8] PONSURIYAPRAKASH S, UDHAYAKUMAR P, PANDIYARAJAN R. Experimental Investigation of ABS Matrix and Cellulose Fiber Reinforced Polymer Composite Materials[J]. Journal of Natural Fibers, 2022, 19(9): 3241-3252.
- [9] 童佳佳. 纳米 CaCO_3 改性及其在塑料中的应用[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
TONG J J. Modification of Nano CaCO_3 and Its Application in Plastics[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2021.
- [10] ZHAO T, CHEN J H, LIU J G, et al. Preparation of Microfibrillated Cellulose by in Situ and One Step Method Using Calcium Hydroxide as Swelling and Grinding Agent[J]. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2024, 39(3): 501-516.
- [11] YE D P. Acrylonitrile Butadiene Styrene Material Is Prepared by Using Acrylonitrile Butadiene Styrene Resin, Alkylated Graphene Oxide or Alkylated Reduced Graphene Oxide, and Nanocellulose/Attapulgite Composite Materials: China, CN202010219242.5[P]. 2020-06-02.
- [12] 黄艳志, 冯郁成, 吴树颖, 等. 硬脂酸- CaCO_3 协同改性对植物纤维/聚乳酸复合材料力学性能的影响[J]. 中国造纸, 2024, 43(4): 130-139.
HUANG Y Z, FENG Y C, WU S Y, et al. Effect of Stearic Acid-Calcium Carbonate Synergistic Modification on the Mechanical Properties of Plant Fiber/Polylactic Acid Composites[J]. China Pulp & Paper, 2024, 43(4): 130-139.
- [13] BLAQUERA A L M, HERRERA M U, MANALO R D, et al. Oil Adsorption Kinetics of Calcium Stearate-Coated Kapok Fibers[J]. Polymers, 2023, 15(2): 452.
- [14] LI K, LI X X, MING A Q, et al. The Influences of Na^+ , Ca^{2+} on the Water-in-Oil Pickering Emulsion Stabilized by Stearic Acid Modified Hydrophobic Calcium Carbonate Particles[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2024, 45(4): 710-719.
- [15] 马丽. 植物纤维/ABS 木塑复合材料的制备、结构与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012: 46-50.
MA L. Preparation, Structure and Properties of Plant Fiber/ABS Composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012: 46-50.