

可降解纤维素树脂的初步探索

文章军, 钱生球

(中国科学技术大学应用化学系, 安徽 合肥 230026)

摘要:以常见的几种无机盐作添加物加到粗纤维中配制成粗纤维复合材料, 经高温、高压处理加工制成了可降解塑料制品. 测定了其在模具中的上升高度及抗拉强度. 在处理过程中发现能产生氨的弱酸铵盐水溶液, 具有很强的破坏纤维素有规结构的能力, 可增加其塑性, 制品的抗拉强度相当或优于常见的两种树脂制品的抗拉强度.

关键词:纤维素; 可降解塑料; 无机盐; 热塑性; 多聚糖

中图分类号: TQ352; O636.1⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2001)03-0312-03

1 前言

由化学合成高分子材料生产的塑料制品的广泛使用造成的“白色污染”对人类的生存环境构成了极大的危害, 为此, 寻找和开发可降解替代材料成为目前科技工作者无法回避的任务, 于是人们将目光投向了天然高分子聚合物上, 如纤维素、淀粉等. 由于淀粉的化学纯度易提高, 加工性能优越, 来源充足, 降解完全, 所以对淀粉的研发正方兴未艾, 展现出诱人的前景^[1-5]. 我国的生物降解塑料的研究也几乎全部集中在淀粉填充型生物降解塑料和光降解塑料的研究工作上^[6]. 纯纤维素同样加工性能优良, 降解完全, 在国外已开发出许多共混型^[7-11]、改性型^[12]、共聚型^[13]产品, 但粗纤维素纯化困难, 在纯化过程中污染严重; 同时大量秸秆纤维由于未找到应有的用武之地而焚烧或直接还田, 所以研究和开发以粗纤维素为原料的塑料制品是优先选择的方向之一. 为此, 需寻找合适的加工条件和工艺, 提高来源不同的粗纤维素的加工性能. 本文对采用热压和添加无机盐的方法来改变以粗纤维素为基材的可降解树脂的塑性进行了初步探索.

2 实验

2.1 材料、试剂及设备

实验材料及试剂:小麦秸秆, 洗净晾干后粉碎, 过30目筛; 碳酸铵、草酸铵、氯化铵、30%氨水, 均为化学纯; 酚醛塑料粉, R121, 天津树脂厂生产; 聚乙烯, 粉末成型用, 公称密度0.95, 熔体指数0.4, 上海塑料一厂生产.

实验设备:液压机床, YX-45吨, 工作介质最大压力320 kg/cm², 油压下压式, 合肥液压机床厂制造; 内腔镀铬的固定式模具, 电加热, 自动控温, 合肥江淮仪表厂制造; 多功能电子拉伸机, 济南自动化研究所研制.

2.2 实验方法

热塑性纤维复合材料预制物的制备:将麦秸秆粉末1000 g, 加入由20 g 铵盐和180 g 水配成的溶液中, 搅拌混合, 制成混合预制物.

热压成型:每模称取30 g 预制混合物, 加入液压机床的模具内腔, 在(150±5)°C及150 kg/cm²压力下, 压制30 s, 排气40 s, 再压制30 s后泄压, 取出试样; 用同样方法制备酚醛塑料粉和聚乙烯粉的试样作为对照.

收稿日期: 2000-10-24, 修回日期: 2000-12-27

作者简介: 文章军(1969-), 男, 湖南省益阳市人, 硕士研究生, 从事农副产品与生物资源的研究开发与加工工作.

3 结果

在模具中直接测量试样物料上升高度作为塑性指标,即上升越高,塑性越好.取下筒状试样,在其上剪取一片(3 cm × 5 cm)放在多功能电子拉伸机上测定其抗拉强度,结果如表 1 所示.

表 1 各种预制物成型后在模具中的上升高度与抗拉强度

Table 1 Rising height and tensile strength in a mould after shaping of all kinds of preparatives			
No.	Additives or materials	Rising heights (cm)	Tensile strength (kg/cm ²)
1	10% ammonium carbonate water solution	10.0	61.2
2	10% ammonium oxalate water solution	9.3	52.4
3	10% ammonium chloride water solution	7.4	27.7
4	Contrast test (no ammonium salts)	2.3	Shapelessness
5	Phenolaldehyde resin powder	10.0	58.5
6	PE powder	10.0	17.9

4 讨论

4.1 热塑性纤维素的热压可塑性能

粗纤维素多聚糖直接作为塑料使用是困难的,因为纤维素具有高度结晶性,缺少塑性,即使在碳化温度或石墨化温度下也不熔化;在一般溶剂中不溶解,难以消晶;纤维素是富含羟基的线形高分子,其内部或分子之间可以形成大量的氢键(见图 1),纤维素的刚性与这种多氢键结构密切相关;与纤维素伴生的木质素是纤维素之间天然的粘合剂,增强了纤维素的刚性强度.

氨与水一样都是无机小分子,具有很强的氢键形成能力.尽管纤维素在木质素包裹或联接下构造造成坚固有序的刚性结构,但在(150±5)°C 及 150 kg/cm² 的条件下,氨和水的流动性和穿透力很强,不仅可使纤维素无定形区润胀,而且可渗透到纤维素的结晶区中心;随着氨和水的穿透、流动,氢键不断形成和断裂,因此,在高温高压条件下,能分解产生氨的弱酸盐水溶液,具有强的破坏和形成氢键的能力,破坏纤维素原有的坚固有序结构,使其无序度大大增加,从而可塑性增加,同时铵盐分解产生的 CO₂ 或 HCl 气体对于破坏纤维素的坚固有序结构也不容忽视.从物料在模具中上升的高度来看,CO₂ 具有更强的破坏效果.而且在此高温高压条件下,木质素也可流变,可使纤维素重新定位分布.

为了证实上述推测,将富含纤维素的纯麦草粉浸渍氨水,经过同样的处理得到了几乎类似的结果(上升高度 7.6 cm, 抗拉强度 27.5 kg/cm²),显然氨水可使纤维素分子间的氢键破坏,从而纤维素可相对移动.氢键的破坏使麦草粉具有塑性,在压力下容易成型并具有高密度,在氨蒸发后,氢键在新的位置上得以重新形成.压缩物将保持被压制形状,成为一种均匀的固体制品.

4.2 热塑性纤维素抗拉强度的分析

通过氨水浸渍或加入能产生氨的弱酸盐水溶液破坏纤维素中的氢键而增加其塑性,实际上并未或很少断裂纤维素的主链结构,只是将原有的氢键打破,从而在纤维素分子内部、纤维素分子之间及纤维素分子与氨、水之间重新形成氢键.随着水蒸气、氨气的挥发,原有氢键仅仅进行了重新分布排列.从表可知,用碳酸铵和草酸铵作添加物时试样抗拉强度明显大于氯化铵作添加物时的抗拉强度,同热固性酚醛树脂模塑粉试样相当,比热塑性聚乙烯树脂试样强很多.

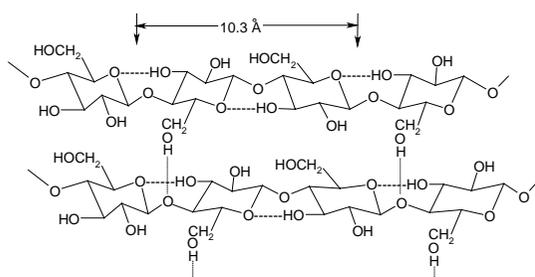


图 1 纤维素 β -葡萄糖糖键和氢键的结构示意图
Fig.1 Schematic structure of β -glucose bonds and hydrogen bonds in cellulose

试样的抗拉强度与无序度、纤维交联网络化程度、交联网络化过程中所形成的价键(或称力)数及强度成正相关。3种铵盐与麦秸秆粉末混合,在高温高压下铵盐分解后产生的氨和水一起参与了纤维素中氢键的断裂和重新成键过程,使其无序度增加,网络化程度也随之增加。不仅如此,部分未分解的铵盐正负离子都有参与氢键破坏和形成的倾向,同时,正负离子的渗入实质上是大量离子间静电力的介入。草酸铵、碳酸铵的 $C_2O_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 离子比氯化铵的 Cl^- 离子对氢键的影响可能更强,离子间静电力更大,加入氯化铵所引起的无序度变化、交联网络化程度变化不如前二者强,因此,实验 1, 2 的结果不仅在流动性上而且在抗拉强度上都明显好于实验 3 的结果。

热固性酚醛树脂模型粉在热固化之前随着升温加压具有很好的流动性,在热固化过程中,随着新的很强的大量碳—碳键的形成,交联网络化程度明显增加,因此在模具中上升的高度和抗拉强度也相当高。聚乙烯是热塑性的,线形分子间是分子范德华力维系,其强度远小于氢键、静电力与碳—碳键,因此在模具中上升的高度相当高,但抗拉强度很小。

4.3 纤维素多聚糖树脂

由于链上富有羟基(单个残糖基上有 C_2 , C_3 , C_6 3 个羟基),这些能形成氢键的基团降低了制品的耐水性,为增加其耐水性能,可适当添加交联剂与羟基反应,减少分子中的羟基数。但作为一次性塑料制品,为加快其降解,不宜将羟基彻底交联化,可权衡制品性能与降解要求加入适当适量的交联剂。

采用粗纤维素直接作为塑料制品的主要原料在国内外鲜见。本文对热压与无机盐改变粗纤维素塑性的事实提出了一些理论推测,许多问题有待进一步证实。可以预料,随着这些问题的解决,以粗纤维素为基质的生物降解材料必然会较大部分地替代化学合成的高分子材料。

参考文献:

- [1] 邱清华, 田林, 喻继文, 等. 全淀粉热塑性塑料研究进展 [J]. 现代化工, 1999, 19(2): 15-17.
- [2] 高建平, 于九皋, 王为. 完全生物可降解热塑性淀粉复合材料 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(13): 93-95.
- [3] 张元琴, 黄勇. 国内外降解塑料的研究进展 [J]. 化学世界, 1999, 40(1): 3-7.
- [4] 高建平, 王为. 淀粉基生物降解塑料材料 [J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(4): 16-20.
- [5] 邱威扬, 喻继文, 陈云, 等. 全淀粉热塑性塑料的研制 [J]. 塑料工业, 1998, 26(4): 106-108.
- [6] 张元琴, 黄勇. 以纤维素材料为基质的生物降解材料的研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(5): 25-28.
- [7] Nishiyama M. Development of Biodegradable Plastics Cellulose-Chitosan [J]. Kogyo Zairyo, 1991, 39(8): 27-29 (Japan).
- [8] Nishiyama M, Hosokawa J, Suzuki T, et al. Manufacture of Chitosan-Cellulose Films [P]. JP: 04 201 419. 1992-07-22.
- [9] Nishiyama M, Hosokawa J, Yoshihara K, et al. Investigation of on Research for Degradable Plastics. Chapter 3. Development of Biodegradable Plastics [R]. Shikoku Kogyo Gijutsu Kenkyusho Kenkyu Hokoku, 1994, (26): 32-78 (Japan).
- [10] Nishiyama M. Biodegradable Plastics Derived from Cellulose and Chitosan [J]. Kami Pa Gikyoshi, 1995, 49(4): 671-685 (Japan).
- [11] Nishiyama M, Hosokawa J, Yoshihara K, et al. Preparation of Biodegradable Films [P]. JP: 0459 830. 1992-02-26.
- [12] Schroeter J. Biodegradable Polysaccharide Blends [P]. EP: 551 125. 1993-07-14.
- [13] Capps CI. Manufacture of Expanded Lightweight Cellulosic Foamed Product from Rice Hulls [P]. US Pat.: 5 133 834. 1992-07-28.

Preliminary Exploration of Degradable Crude Cellulose Resin

WEN Zhang-jun, QIAN Sheng-qiu

(Applied Chemistry Department, University of Science & Technology, Hefei, Anhui 230026, China)

Abstract: Crude cellulose composite was prepared by adding commonly-used inorganic salts in crude cellulose and processed into cellulose-based degradable plastics at the conditions of high temperature and high pressure. Rising height and tensile strength of the plastics were determined in a mould. The experiments proved that ammonium salts of weak acids that can be decomposed into ammonia had a strong ability to break up well-ordered structure of cellulose in the course of processing and enhance its plasticity. The tensile strength of products sample was equal to or superior to those of two often-used resins.

Key words: cellulose; degradable plastics; inorganic salt; thermoplasticity; polysaccharide