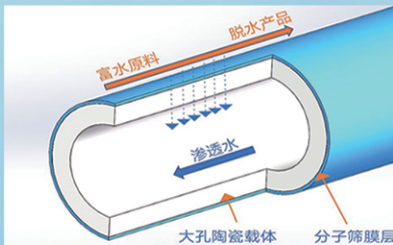
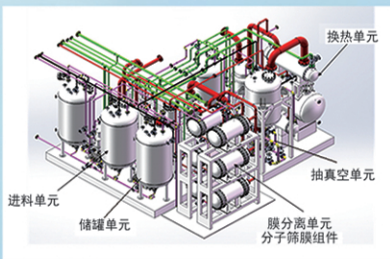




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



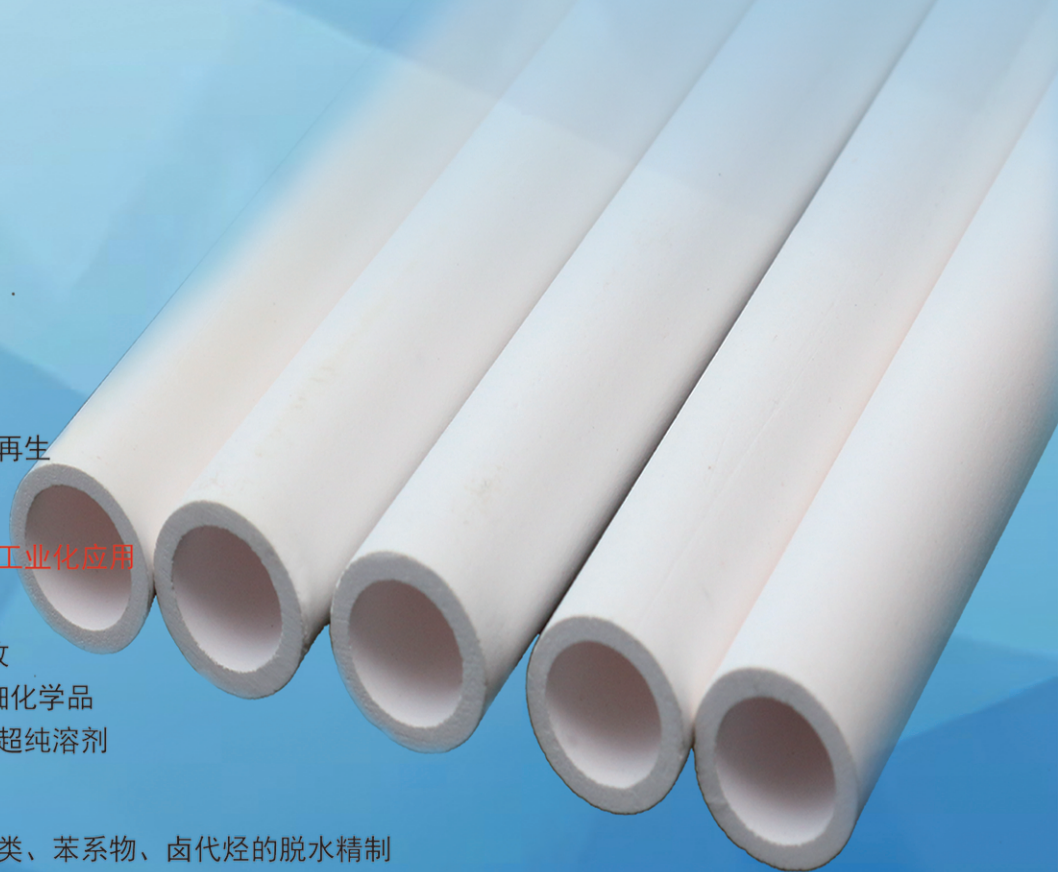
网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

国家自然科学基金二等奖 成果转化
IChemE全球 创新产品冠军
微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先
共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



可膨胀石墨-改性稻草纤维@PBAT 发泡珠粒复合材料的制备与性能

何寅坤¹, 邵亮^{1*}, 刘美玲¹, 姬占有^{1*}, 马建中², 王文琪³

[1. 陕西科技大学 化学与化工学院 陕西省轻工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 中国皮革和制鞋工业研究院(晋江)有限公司, 福建 晋江 362200]

摘要: 稻草纤维 (RSF) 经磷酸和三聚氰胺改性得到了改性稻草纤维 (MPRSF), 其与可膨胀石墨 (EG) 进行球磨制备了界面焊料 (EG-MPRSF)。采用超临界二氧化碳 (scCO₂) 和微波烧结成型技术制备了 EG-MPRSF@聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯 (PBAT) 发泡珠粒复合材料。采用 FTIR、XPS、SEM、EDS、TGA 对样品进行了表征, 通过硬度、回弹性和压缩强度测试、极限氧指数测试、垂直燃烧等级测试和锥形量热仪测试, 考察了 EG-MPRSF 含量 (以 PBAT 发泡珠粒质量计, 下同) 对 EG-MPRSF@PBAT 发泡珠粒复合材料力学性能、阻燃性能的影响。结果表明, EG-MPRSF@PBAT 发泡珠粒复合材料烧结后能保留 PBAT 发泡珠粒原有的泡孔结构, 其硬度、回弹性和压缩强度均有较大的提升, 且具有阻燃性能。当 EG-MPRSF 含量为 0.20% 时, 制备的 EG-MPRSF@PBAT 发泡珠粒复合材料压缩强度、回弹性和硬度分别比 PBAT 发泡珠粒提升 77.8%、16.7% 和 45.2%, 烟气生成速率和总烟释放量分别下降 14.9% 和 24.8%, 热释放总量降低 17.1%。

关键词: 聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯; 超临界二氧化碳; 稻草纤维; 微波烧结; 发泡材料; 阻燃性能; 功能材料

中图分类号: TQ328; TB332 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 01-0103-09

Preparation and properties of expandable graphite-modified straw fiber@PBAT foamed bead composites

HE Yinkun¹, SHAO Liang^{1*}, LIU Meiling¹, JI Zhanyou^{1*}, MA Jianzhong², WANG Wenqi³

[1. Shaanxi Key Laboratory of Light Chemical Auxiliaries for Industry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. China Leather and Shoe Industry Research Institute (Jinjiang) Co., Ltd., Jinjiang 362200, Fujian, China]

Abstract: Rice straw fiber modified with phosphoric acid and melamine (MPRSF) was ball-milled with expandable graphite (EG) to prepare interfacial solder (EG-MPRSF), and EG-MPRSF@poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) foamed bead composites were then synthesized by supercritical carbon dioxide (scCO₂) and microwave sintering technology. The samples were characterized by FTIR, XPS, SEM, EDS and TGA. The effects of EG-MPRSF content (based on the mass of PBAT foamed bead, the same below) on the mechanical properties and flame retardant properties of EG-MPRSF@PBAT foamed bead composites were analyzed by hardness, resilience and compressive strength test, limiting oxygen index test, vertical combustion grade test and cone calorimeter test. The results showed that the EG-MPRSF@PBAT foamed bead composites, retaining the original cell structure of PBAT foamed bead after sintering, exhibited

收稿日期: 2024-01-23; 定用日期: 2024-03-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240083

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52373039); 国家自然科学基金青年项目 (22208202); 西安市科技计划项目 (22GXFW0001); 陕西省教育厅服务地方科研计划项目 (23JC018); 共建泉州市特技能人才创新实验室项目 (CLFJ202203290001)

作者简介: 何寅坤 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 210812095@sust.edu.cn. 联系人: 邵亮 (1983—), 男, 教授, E-mail: shaoliang@sust.edu.cn; 姬占有 (1990—), 男, 副教授, E-mail: jizhanyou@sust.edu.cn.

great improvement in hardness, resilience and compressive strength, and displayed flame-retardant properties. When the content of EG-MPRSF was 0.20%, the compressive strength, resilience and hardness of the EG-MPRSF@PBAT foamed bead composites were 77.8%, 16.7% and 45.2% higher than those of PBAT foamed bead, respectively, while the smoke production rate and total smoke production decreased by 14.9% and 24.8%, respectively, and the total heat release decreased by 17.1%.

Key words: poly(butylene adipate-co-terephthalate); supercritical carbon dioxide; rice straw fiber; microwave sintering; foamed materials; flame retardant properties; functional materials

塑料泡沫制品在给人们生活带来巨大便利的同时,不可避免地带来一定的白色污染^[1-2],而聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)是一种环境友好的高分子材料,具有良好的可生物降解性与力学性能,在包装材料、生物医用、航空航天和体育休闲等领域得到越来越广泛的应用^[3]。因此,利用PBAT来开发具有良好性能的复合发泡材料具有现实意义。超临界二氧化碳(scCO₂)发泡技术具有无毒、可循环利用、发泡成核能力强等优点,有利于增强发泡材料的韧性、回弹性、冲击强度和保温性能^[4]。传统挤出工艺中PBAT熔体强度低,填料添加量高,在PBAT基体中难以分散均匀。研究发现,可通过表面包覆的方式降低填料在聚合物基体中的添加量,获得一种具有隔离结构的复合材料,解决传统挤出工艺填料添加量高的难题^[5-7]。

微波烧结是一种实现材料致密化的方法,利用微波特有的波段与材料的基本细微结构耦合而产生热量,可对不同物相进行选择加热,实现材料中大区域的零梯度均匀加热^[8-10],具有升温速度快、能源利用高等优点。通常使用碳材料包覆材料表面以达到定向加热的目的。XIE等^[11]通过微波辅助发泡和烧结技术,制备了具有隔离导电网络的微孔聚苯乙烯/碳纳米管(PS/CNT)复合泡沫,通过改变CNT含量和辐照参数,可以调整复合泡沫的多孔结构、导电性和力学性能。MA等^[12]将MXene包覆在聚丙烯(PP)颗粒表面,采用微波烧结制备了具有优异的电磁屏蔽和燃烧防滴落性能的PP基复合材料。YANG等^[13]将水涂覆在可膨胀聚苯乙烯珠粒(EPS)表面,在微波烧结时充当界面焊料,所制备的复合材料具有优异的力学性能,其抗拉强度达2.3 MPa。XIE等^[14]使用固态剪切铣削将废弃铝制包装(APPW)与可膨胀石墨(EG)粉碎共混,利用EG作微波烧结的界面焊料,当EG填充率为17.5%时,烧结的复合材料具有优异的电磁屏蔽与导热性能。

EG作为常见的碳材料,具有一定的微波吸波特性和,可作为一种“焊料”,局部熔化和焊接聚合物基体^[15],同时也是一种绿色环保型阻燃剂,被广泛应用于阻燃高分子复合材料中。稻草纤维(RSF)是一种天然高分子聚合物,具有可再生、产量高、成

本低的特点^[16],可对其进行适当改性,添加氮、磷等元素提升其阻燃性能^[17-18]。ZHENG等^[19]通过使用磷酸、三聚氰胺等改性羟乙基纤维素与EG协同作用提升PP复合材料阻燃性能,所制备的复合材料极限氧指数(LOI)达31.5%。因此,EG与氨基、磷基阻燃剂协同阻燃是提升聚合物材料阻燃性能的有效方法。

本文拟通过在RSF上引入磷酸和三聚氰胺基团来制备改性稻草纤维(MPRSF),并采用scCO₂和微波烧结成型技术制备EG-MPRSF@PBAT发泡珠粒复合材料。考察复合发泡材料的微观结构、物理性能、力学性能和阻燃性能。以期所制备的复合材料可以部分取代一次性塑料泡沫制品,应用于减震包装材料、建筑节能保温材料、汽车等领域。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

RSF(主要成分纤维素质量分数约为35%,半纤维素质量分数约为17%,木质素质量分数约为10%),工业品,连云港苏锐秸秆加工厂;PBAT,工业品,德国巴斯夫有限公司;磷酸,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;三聚氰胺(MEL),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;无水乙醇,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;EG,分析纯,西安道生化工科技有限公司。

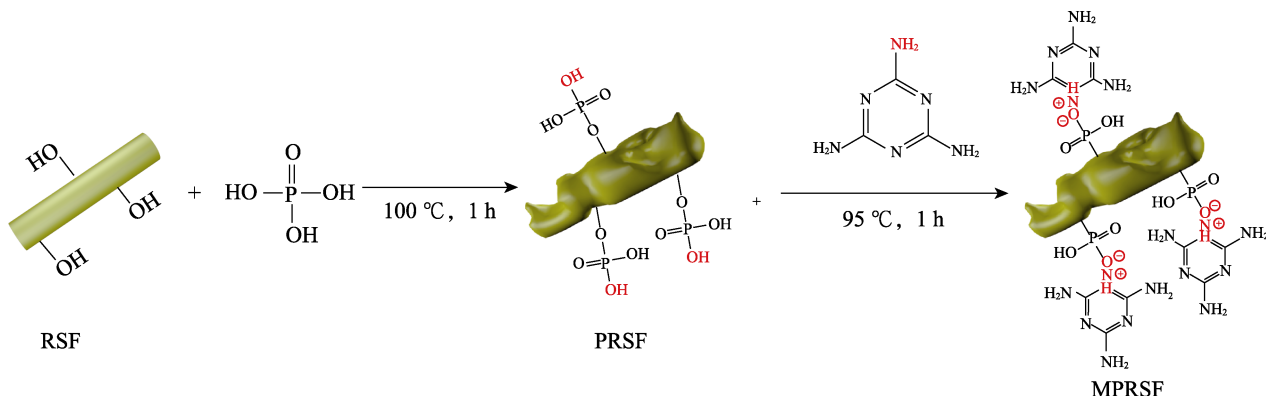
WZGF-500 mL微型高压反应釜,西安泰康生物科技有限公司;2ZB-2L20A型双柱塞泵,北京星达科技发展有限公司;ZY6243锥形量热仪,德国Phoenix Contact公司;Q500型热重分析仪(TGA),美国TA Instruments公司;XYC-75型氧指数测定仪,承德市金建检测仪器有限公司;CZF-3型垂直水平燃烧测定仪,北京中航时代仪器公司;TCXQM型行星球磨机,长沙天创粉末科技有限公司;DHG-9075A型鼓风干燥烘箱,上海一恒科学仪器有限公司;Q45+EDAX型扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司;ETM-103C型微机控制电子万能试验机,深圳万测试验设备有限公司;KD20C-CF家用微波炉,广东美的微波炉制造有限公司;GT-7042-V1型

回弹性测试仪、ASKER-A 型硬度计, 中国台湾高铁检测仪器有限公司; YTD-C016 型比重天平, 泉州市亚泰斯仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 MPRSF 纤维的制备

将 60 g 的 RSF 充分浸润至 90 mL 磷酸中, 后转移至 100 mL 内衬聚四氟乙烯的高温高压釜中, 在 100 °C 下反应 1 h。反应结束后, 冷却至室温, 用



100 mL 去离子水超声分散, 得到磷酸化稻草纤维 (PRSF) 分散液。将 40 g 三聚氰胺溶解于 200 mL 去离子水中, 转移至 500 mL 三口烧瓶中, 当温度升至 95 °C 时, 缓慢加入 PRSF 分散液并搅拌 1 h。反应结束后, 趁热抽滤, 并用去离子水洗涤 3 次, 无水乙醇洗涤 5 次, 于 80 °C 鼓风干燥烘箱干燥 4 h 后过 300 目筛, 获得灰褐色 MPRSF 约 75 g。MPRSF 的制备过程如下所示。

1.2.2 界面焊料的制备

将干燥后的 MPRSF 与 EG 按质量比 9 : 1 投入 100 mL 内衬聚四氟乙烯研磨罐中, 罐中 MPRSF 与 EG 共 10 g, 玛瑙球分别为: 6 个 12 mm 直径的玛瑙球、12 个直径 10 mm 的玛瑙球和 18 个直径 6 mm 的玛瑙球。在行星球磨机中以 480 r/min 的转速研磨 30 min, 得到界面焊料 EG-MPRSF。

1.2.3 PBAT 发泡珠粒的制备

将 30 g 的 PBAT 投入 500 mL 微型高压反应釜中, 调节反应釜温度, 并向其中注入 scCO₂, 恒温恒压保持 4 h 后, 快速泄压, 获得 PBAT 发泡珠粒。考察不同饱和温度 (75、80、85、90、95 °C) 和饱和压力 (10、13、16 MPa) 对 PBAT 发泡珠粒的密度和发泡倍率的影响。

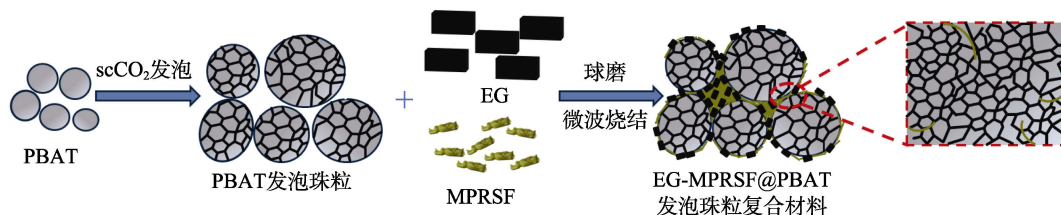
1.2.4 EG-MPRSF@PBAT 发泡珠粒的制备

将 10 g 的 PBAT 发泡珠粒投入 100 mL 内衬聚四氟乙烯球磨罐中, 随后加入一定质量分数 (0.05%~

0.25%, 以 PBAT 发泡珠粒质量计, 下同) 的 EG-MPRSF 界面焊料, 在行星球磨机中以 480 r/min 的转速研磨 30 min, 得到 EG-MPRSF 包覆的 PBAT (EG-MPRSF@PBAT) 发泡珠粒, 分别记为 0.05%~0.25% EG-MPRSF@PBAT。

1.2.5 EG-MPRSF@PBAT 发泡珠粒复合材料的制备

采用微波辅助烧结成型技术制备 EG-MPRSF@PBAT 发泡珠粒复合材料。将约 1.5 g 的 EG-MPRSF@PBAT 发泡珠粒或纯 PBAT 发泡珠粒 (0EG-MPRSF@PBAT) 填充到外径为 40 mm、内径和高度均为 30 mm 的空心圆柱型聚四氟乙烯模具中, 并将模具放置于微波炉的中心, 在 630 W 下辐射 30 s, 在模具上使用 2 MPa 的压缩应力将表面微波辐射后的复合珠粒立即模塑成 EG-MPRSF@PBAT 发泡珠粒复合材料或纯 PBAT 发泡珠粒材料。其制备过程如下所示。除特别说明, 下文中的 EG-MPRSF@PBAT 发泡珠粒复合材料简称为发泡复合材料。



1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法, 扫描波数范围 4000~500 cm⁻¹, 分辨率 4.0 cm⁻¹。SEM 测试: 加速

电压 3.0 kV, 电流 10 μA。TGA 测试: 称取约 10 mg 样品置于坩埚中, 升温速率为 10 °C/min, 温度范围为 25~700 °C, 氮气流量为 60 mL/min。密度测试:

参照 GB/T 6343—2009《泡沫塑料及橡胶 表观密度的测定》，使用比重天平进行材料密度测量，取 5 次平行实验数据。拉伸性能测试：参照 GB/T 1040.3—2006《塑料 拉伸性能的测定 第 3 部分：薄膜和薄片的试验条件》，利用裁刀制备实验样品条 6 个，测试拉伸速率 100 mm/min。发泡倍率测试：参照 GB/T 6343—2009《泡沫塑料及橡胶 表观密度的测定》，使用比重天平进行测试。回弹性测试：参照 GB/T 6670—2008《软质泡沫聚合材料 落球法回弹性能的测定》，使用回弹性测试仪对发泡复合材料的回弹性进行检测。压缩强度测试：参照 GB/T 20467—2006《软质泡沫聚合材料 模压和挤出海绵胶制品成品的压缩性能试验》，压缩速率 (5.0 ± 0.1) mm/min，载荷 3000 N。硬度测试：根据 HG-T 2489—2007《鞋用微孔材料硬度试验方法》，使用硬度计对发泡复合材料的硬度进行测试。LOI 测试：参照 GB/T 2406.2—2009《塑料 用氧指数法测定燃烧行为 第 2 部分：室温试验》，使用氧指数测定仪对发泡复合材料的 LOI 进行测试。垂直燃烧等级测试：参照 GB/T 2408—2021《塑料 燃烧性能的测定 水平法和垂直法》对发泡复合材料的燃烧等级进行测定。锥形量热仪测试：参照 GB/T 16172—2007《建筑材料热释放速率试验方法》，气体流量为 (0.024 ± 0.002) m³/s，试样尺寸 100 mm×100 mm×10 mm，锥盆与试样表面之间的距离为 25 mm，使用铝箔纸包裹锥盆（厚度 0.02 mm），以防止试样与试样托直接接触。

2 结果与讨论

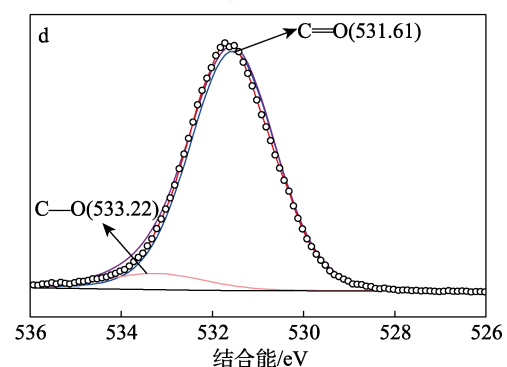
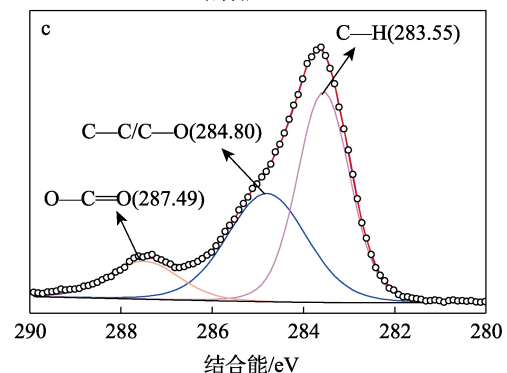
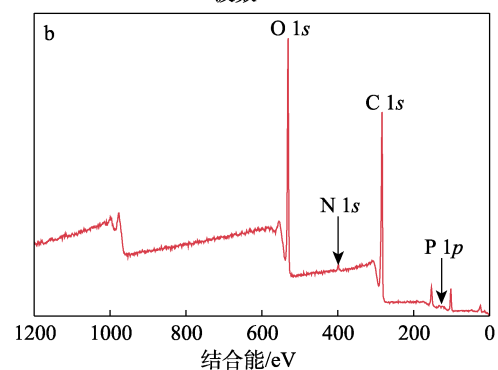
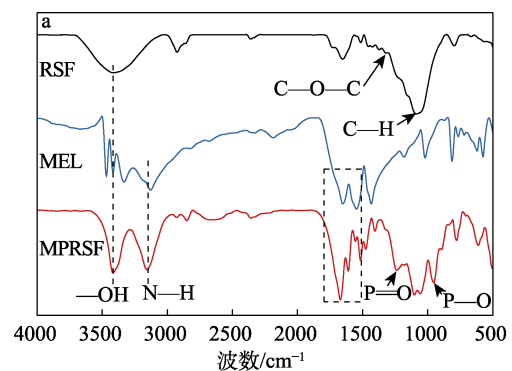
2.1 MPRSF 的表征和测试

2.1.1 FTIR 和 XPS 分析

图 1a 为 MPRSF 的 FTIR 谱图。从图 1a 可以看出，RSF 的 FTIR 谱图中，1068、1387 和 3413 cm⁻¹ 处峰分别归属于纤维素、半纤维素和木质素分子结构中的 C—H、C—O—C 和—OH 的伸缩振动；2923 和 2856 cm⁻¹ 处峰归属于—CH₂ 和—CH 的伸缩振动。MPRSF 的 FTIR 谱图中，1095、1400 和 3409 cm⁻¹ 对应于 RSF 的特征峰，3145 cm⁻¹ 处峰归属于聚磷酸铵中 N—H 键的伸缩振动；1400、1515 和 1670 cm⁻¹ 处峰是由三聚氰胺的三嗪环中—C=N—键的伸缩振动引起的；1250 和 957 cm⁻¹ 处峰分别归属于 P=O 键的伸缩振动和 P—O 键的不对称伸缩振动^[18-19]。

图 1b~f 为 MPRSF 的 XPS 谱图。从 MPRSF 的 XPS 总谱可以看出，结合能 531.90、398.92、284.80 和 132.93 eV 处峰分别对应于 O 1s、N 1s、C 1s 和 P 2p；从 C 1s 高分辨 XPS 谱图可以看出，结合能 287.49、284.80 和 283.55 eV 处峰分别对应于 O—

C=O、C—C/C—O 和 C—H；从 O 1s 高分辨 XPS 谱图可以看出，结合能 531.61 和 533.22 eV 处峰归属于 C=O 和 C—O，对应于 MPRSF 中的磷酸盐结构和羟基；从 N 1s 高分辨 XPS 谱图可以看出，结合能 398.92 eV 处峰为 sp² 杂化键（C—N—C），结合能 401.73 eV 处峰归因于三聚氰胺中的氨基（—NH₂），表明三聚氰胺已成功接枝到 RSF 上，成功制备了 MPRSF。从 P 2p 高分辨 XPS 谱图可以看出，结合能 132.93 eV 处峰为 MPRSF 中的磷酸酯结构（—PO₃）。



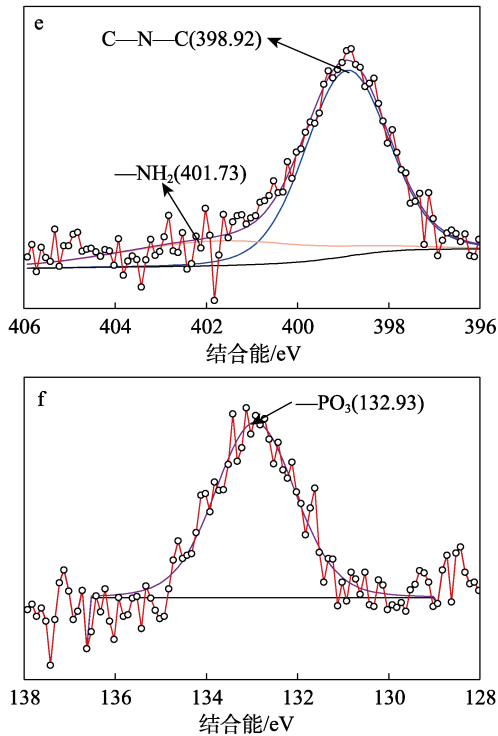
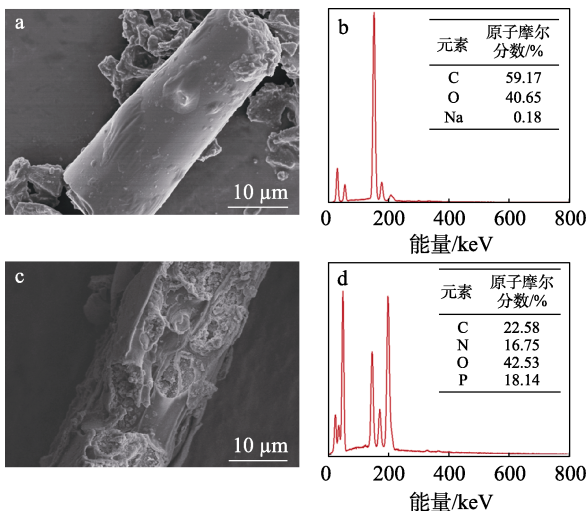


图 1 MPRSF 的 FTIR 谱图 (a)、XPS 总谱 (b); MPRSF 的 C 1s (c)、O 1s (d)、N 1s (e) 和 P 2p (f) 的高分辨 XPS 谱图

Fig. 1 FTIR spectrum (a) and XPS full spectrum (b) of MPRSF; High resolution XPS spectra of C 1s (c), O 1s (d), N 1s (e) and P 2p (f) of MPRSF

2.1.2 SEM 和 EDS 分析

RSF 与 MPRSF 的 SEM 和 EDS 表面元素分析结果见图 2。



a、b—RSF; c、d—MPRSF

图 2 RSF、MPRSF 的 SEM 图 (a、c) 和 EDS 表面元素分析 (b、d)

Fig. 2 SEM images (a, c) and EDS surface element analysis (b, d) of RSF and MPRSF

从图 2a、c 可以看出, RSF 表面相对光滑, 而经过磷酸和三聚氰胺改性后的 MPRSF 微观表面变

得粗糙, 这是因为, 磷酸与 RSF 表面的纤维素进行反应, 形成了磷酸酯化合物^[20-21], 增加了与三聚氰胺反应的活性位点, 致使三聚氰胺形成结晶状物质。

从图 2b、d 可以看出, 与 RSF 相比, MPRSF 表面 N、O 和 P 元素摩尔分数增加, C 元素摩尔分数降低, 表明磷酸和三聚氰胺通过化学反应被引入到 RSF 结构中。

综合 MPRSF 的表征结果, 表明磷酸和三聚氰胺成功地改性了 RSF。

2.1.3 TG 分析

图 3 为 RSF 与 MPRSF 的 TG 测试结果。

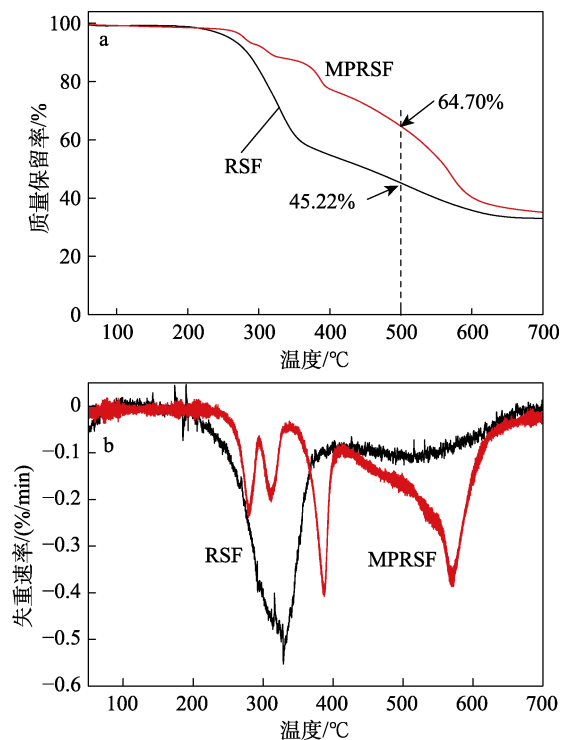


图 3 RSF 和 MPRSF 的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线
Fig. 3 TG (a) and DTG (b) curves of RSF and MPRSF

从图 3 可以看出, RSF 的失重峰值为 205.7 和 327.2 °C, 分别为半纤维素和纤维素的质量损失。这是因为, RSF 主要由纤维素、半纤维素和木质素组成, 半纤维素具有不规则的非晶结构, 其热稳定性较差^[22]。当 RSF 经磷酸和三聚氰胺改性后, MPRSF 的初始分解温度为 265.20 °C, 最大失重峰值为 384.95 °C, 500 °C 的残留率从 RSF 的 45.22% 提升至 64.70%, 因此, MPRSF 具有较强的成炭能力, 从而为提高 PBAT 复合珠粒发泡材料的阻燃性提供了可行性。MPRSF 的热解分为两步: 首先, 三聚氰胺在 225~325 °C 之间分解, 释放惰性气体^[19]; 然后, MPRSF 进一步分解, 导致磷酸和 RSF 之间的热化学相互作用, 最终生成致密残渣, 而纤维素和半纤维素的分解峰出现在 310.8 °C, 表明 MPRSF

中纤维素和半纤维素的热稳定性明显提高。

2.2 制备 PBAT 发泡珠粒的影响因素

图 4 为饱和温度和饱和压力对 PBAT 发泡珠粒的密度、发泡倍率的影响。

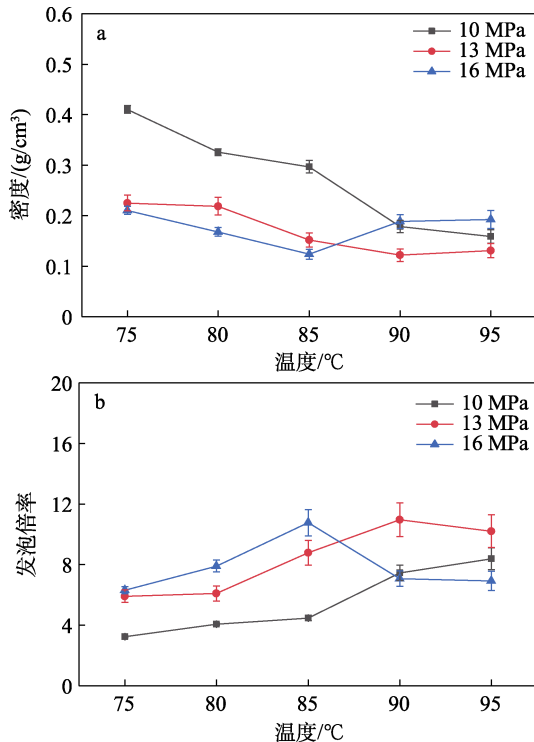


图 4 饱和温度和饱和压力对 PBAT 发泡珠粒密度 (a) 和发泡倍率 (b) 的影响

Fig. 4 Effects of saturation temperature and saturation pressure on density (a) and expansion ratio (b) of PBAT foamed beads

从图 4 可以看出, 在饱和压力 ≤ 13 MPa 时, 随着饱和温度的升高, PBAT 发泡珠粒的密度呈现下降趋势, 发泡倍率呈现上升趋势。这是因为, 温度的升高使泡孔生长过程中的阻力变小, 材料内部溶解的 CO_2 交换速率加快, 更易形成大泡孔; 随着饱和压力的提升, 在高温高压下, PBAT 内部溶解的 CO_2 含量急剧增加, CO_2 对材料的塑化作用增强, 促进泡孔生长。但在饱和压力 > 13 MPa 或饱和温度 > 90 °C 后, 泡孔发生坍塌与破裂, 导致发泡珠粒密度增大, 发泡倍率降低。因此, 选择饱和温度为 90 °C、饱和压力为 13 MPa 的 PBAT 发泡珠粒用于制备 EG-MPRSF@PBAT 发泡珠粒复合材料。

2.3 发泡复合材料的表征和性能

2.3.1 形貌分析

图 5 为不同 EG-MPRSF 质量分数的 EG-MPRSF@PBAT 制备的发泡复合材料的 SEM 图, 虚线标注处为 EG-MPRSF@PBAT 烧结界面。

从图 5 可以看出, 纯 PBAT 珠粒烧结后, 界面处的泡孔结构出现坍塌 (图 5a), 这是因为, 微波

作用于 PBAT 珠粒基体, 使 PBAT 珠粒基体受热软化, 导致泡孔坍塌^[11,22]; 当添加 EG-MPRSF 界面焊料时, 烧结效果较好, 烧结痕迹明显, EG-MPRSF@PBAT 之间黏结紧实, 泡孔未坍塌 (图 5b~f); EG-MPRSF 能填充相邻 PBAT 发泡珠粒之间的界面, 强化界面连接处, 增强黏结强度, 从而形成具有隔离结构的复合材料 (图 5d、e); 但以 0.25% EG-MPRSF@PBAT 制备的发泡复合材料出现填料堆积, 进而影响相邻发泡珠粒的黏结效果 (图 5f)。

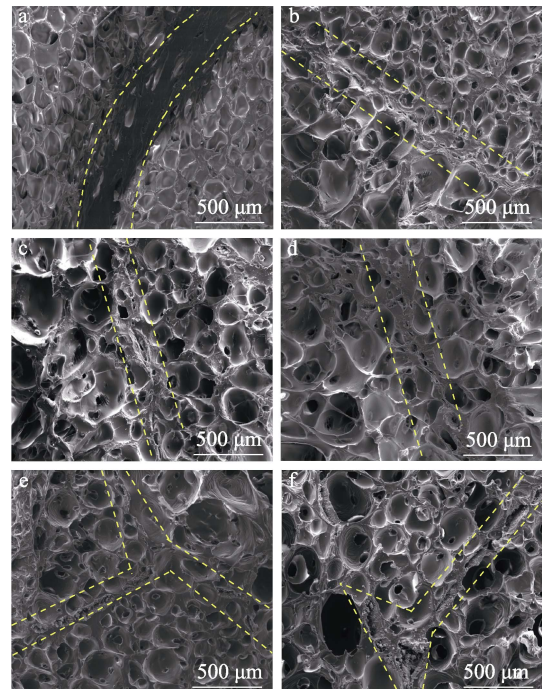


图 5 不同 EG-MPRSF 质量分数的 EG-MPRSF@PBAT 制备的发泡复合材料的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of EG-MPRSF@PBAT foaming composites prepared with different mass fractions of EG-MPRSF

图 6 为发泡复合材料界面区域示意图。

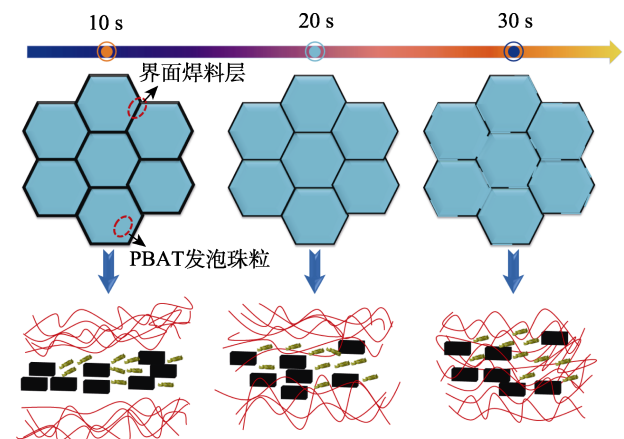


图 6 发泡复合材料的界面区域示意图

Fig. 6 Schematic diagram of interfacial regions of foamed composites

从图 6 可以看出, 界面焊料充当了 EG-MPRSF@PBAT 发泡珠粒界面处的“黏合剂”, 微波烧结过程中界面焊料在 PBAT 发泡珠粒界面处产生局部热量, 引起 PBAT 聚合物链段的移动和纠缠, 同时熔融 PBAT 发泡珠粒表面, 使得相邻发泡珠粒的界面处完成黏接, 从而提升发泡复合材料的黏接强度。

2.3.2 物理性能分析

图 7 为不同 EG-MPRSF 质量分数的 EG-MPRSF@PBAT 制备的发泡复合材料的物性。

从图 7a 可以看出, 纯 PBAT 发泡珠粒 (0 EG-MPRSF@PBAT) 制备的发泡复合材料的密度为 0.44 g/cm³, 硬度为 42 邵氏 A; 比较来看, 0.20% EG-MPRSF@PBAT 制备的发泡复合材料密度降低至 0.41 g/cm³, 硬度提升了 45.2% (61 邵氏 A)。这是因为, 随着界面处焊料质量分数的增加, 烧结黏结紧密程度增加, 局部烧结密度提升, 导致发泡复合材料的硬度与密度提升。

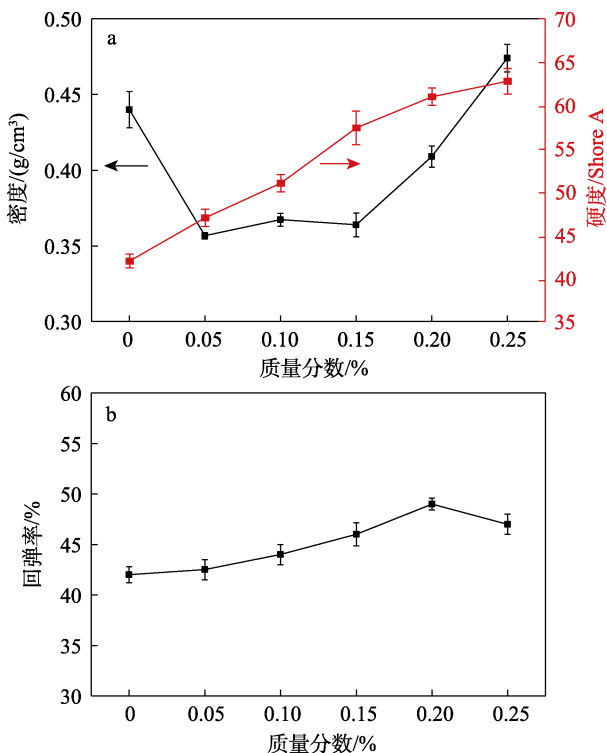


图 7 EG-MPRSF 含量对发泡复合材料的密度和硬度 (a)、回弹率 (b) 的影响

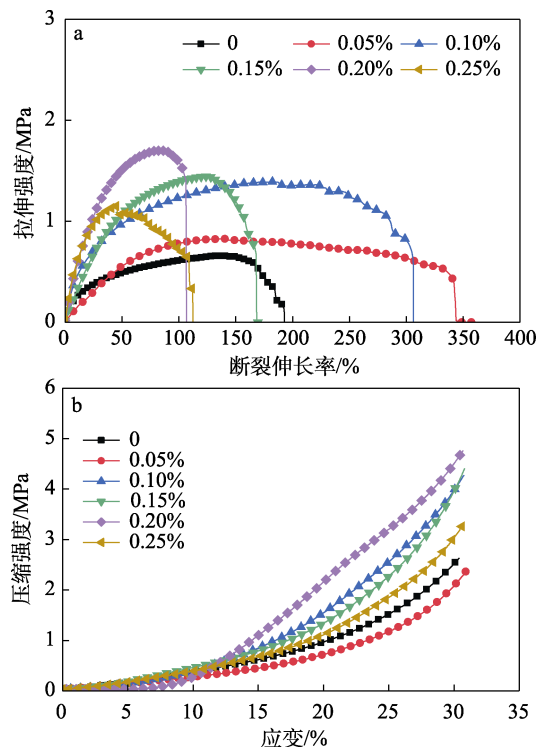
Fig. 7 Effects of EG-MPRSF content on density and hardness (a) and resilience (b) of foamed composites

从图 7b 可以看出, 随着 EG-MPRSF 质量分数的增加, EG-MPRSF@PBAT 制备的发泡复合材料的回弹率呈现先增加后减小的趋势。以 0.20% EG-MPRSF@PBAT 制备的发泡复合材料的回弹率最

高, 为 49%, 较纯 PBAT 发泡材料提升 16.7%。这是因为, EG-MPRSF 质量分数为 0.20%能增加发泡复合材料的刚性, 对外界压力的抵抗作用明显大于其他 EG-MPRSF 质量分数的 EG-MPRSF@PBAT 的抵抗作用, 同时由于较好地保留了 PBAT 发泡材料的泡孔结构, 当受到外界压力时, 泡孔壁形变恢复; 而 EG-MPRSF 质量分数增加至 0.25%时, 0.25% EG-MPRSF@PBAT 发泡珠粒界面处出现填料堆积, 影响发泡复合材料应力的传递^[23-24]。

2.3.3 力学性能分析

图 8a 为发泡复合材料的应力-应变曲线。从图 8a 可以看出, 使用界面焊料 EG-MPRSF 后, 发泡复合材料的拉伸强度明显增加。这是因为, PBAT 发泡珠粒表面包覆界面焊料后, 相邻发泡珠粒之间的黏接性提升, 增强了基体强度; 随着 EG-MPRSF 质量分数的增加 (0.05%~0.25%), 发泡复合材料断裂伸长率持续下降。这是因为, EG-MPRSF 质量分数的增加使 EG 作为热点, 在微波场中诱导界面熔融, 导致相邻发泡珠粒之间的链段缠结, 因而焊接处强度大于泡孔壁强度。但是, EG-MPRSF 质量分数增加至 0.25%时, 0.25% EG-MPRSF@PBAT 发泡珠粒复合材料表面快速升温导致相邻泡孔之间未完全黏接, 同时发生界面焊料堆积, 进而影响材料的力学性能。



a—应力-应变曲线; b—30%压缩曲线

图 8 EG-MPRSF 含量对发泡复合材料的力学性能的影响
Fig. 8 Effect of EG-MPRSF content on mechanical properties of foamed composites

图 8b 为发泡复合材料压缩 30%的曲线。从图 8b 可以看出, EG-MPRSF 的加入对发泡复合材料的压缩强度大致起到了增强作用。EG-MPRSF 质量分数 0.20%的 EG-MPRSF@PBAT 增强效果最好, 发泡复合材料压缩强度从 2.7 MPa (纯 PBAT 发泡材料) 增加到 4.8 MPa, 提升 77.8%, 这是因为, EG-MPRSF 在 PBAT 发泡材料的泡孔壁中起到“桥梁”的作用^[25]传递应力, 从而大幅度提升体系的压缩强度。但是, EG-MPRSF 质量分数增加至 0.25%时, 0.25% EG-MPRSF@PBAT 发泡珠粒在微波场中诱导界面熔融, 相邻发泡珠粒之间发生链扩散和缠结, 团聚的界面填料在界面区域重新排列和分散, 减弱了发泡复合材料压缩状态下的应力传递, 从而导致其抗压性能降低^[26-27]。

2.3.4 阻燃性能分析

图 9 为发泡复合材料的 LOI 测试结果。

从图 9 可以看出, 纯 PBAT 发泡材料是一种 LOI 仅为 19%的易燃材料, 未能通过垂直燃烧测试 (UL-94)。当包覆 EG-MPRSF 界面焊料后, 发泡复合材料的 LOI 随着 EG-MPRSF 质量分数的增加而增大, 当 EG-MPRSF 的质量分数为 0.20%和 0.25%时, 发泡复合材料的 LOI 分别提升至 23.5%和 24.2%, 均能达到 V-1 等级。这是因为, 在燃烧过程中 EG 与 MPRSF 协同作用, 提升发泡复合材料的阻燃性能, 即 MPRSF 燃烧时, 其磷基捕获气相自由基、氨基释放惰性气体, 同时 EG 受热膨胀形成绝热层, 延缓了发泡复合材料进一步燃烧, 提升其阻燃性能。

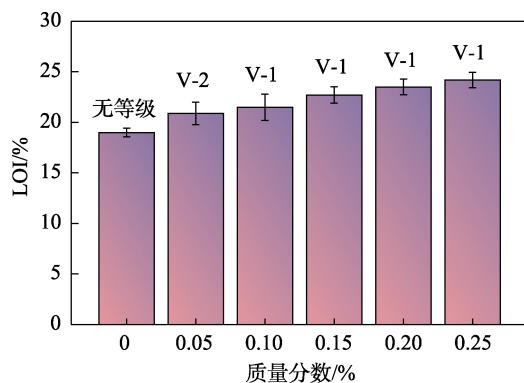


图 9 EG-MPRSF 含量对发泡复合材料阻燃性能的影响
Fig. 9 Effect of EG-MPRSF content on flame retardancy of foamed composites

表 1 为发泡复合材料的点燃时间 (TTI)、热释放率峰值 (PHRR)、热释放总量 (THR)、总烟释放量 (TSP) 数据。

从表 1 可以看出, 纯 PBAT 发泡材料的 TTI 为 63 s, 即其从开始受热到燃烧这一过程为 63 s; 添加 EG-MPRSF 制备的发泡复合材料的 TTI (53~56 s) 稍低。这是因为, 经 scCO₂ 发泡后, 发泡复合材料

的表观密度降低, 与氧气的接触面积增大, 导致点火时间的差异较小, 同时界面焊料中 MPRSF 的降解温度较低, 要比 PBAT 发泡珠粒先分解, 产生惰性气体。

表 1 发泡复合材料的锥形量热仪分析结果
Table 1 Cone calorimeter results for foamed composites

样品 ^①	TTI/s	PHRR/(kW/m ²)	THR/(MJ/m ²)	TSP/m ²
PBAT	63	970.013	64.274	5.256
0.05% EG-MPRSF	55	842.908	59.479	4.350
0.10% EG-MPRSF	56	856.792	58.777	3.988
0.15% EG-MPRSF	56	845.439	56.766	3.998
0.20% EG-MPRSF	54	784.668	53.293	3.953
0.25% EG-MPRSF	53	788.105	59.393	3.944

①以系列发泡珠粒制备的发泡复合材料。

图 10 为发泡复合材料热释放速率 (HRR) 和烟气生成速率 (SPR) 的测试结果。

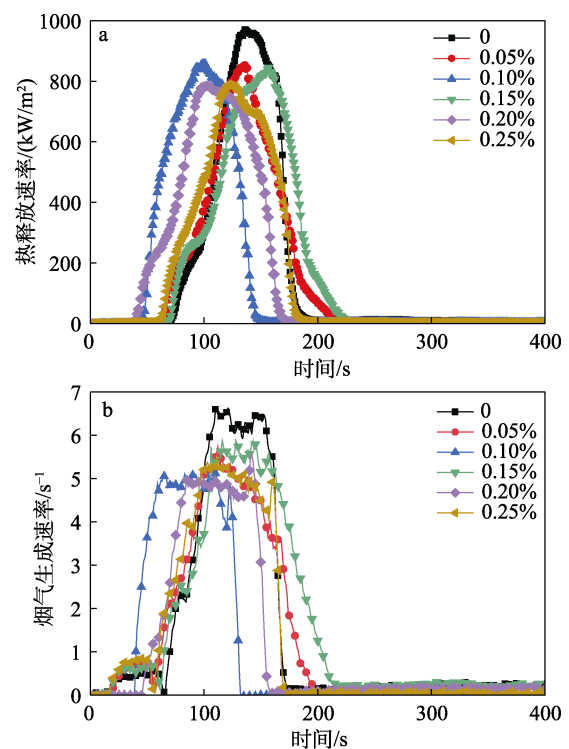


图 10 EG-MPRSF 含量对发泡复合材料的热释放速率 (a) 和产烟速率 (b) 的影响
Fig. 10 Effects of EG-MPRSF content on heat release rate (a) and smoke production rate (b) of foamed composites

HRR 是表征火灾强度最重要的性能参数, 从图 10 可以看出, 与纯 PBAT 发泡材料相比, 发泡复合材料的 HRR 均有明显降低, 当 EG-MPRSF 质量分数为 0.20%时, 制备的发泡复合材料 PHRR 降低 19.1%, THR 降低 17.1%; 从图 10b 的复合材料燃烧

过程中的产烟速率可以看出, 纯 PBAT 发泡珠粒的产烟速率快, 其 SPR 峰值为 $6.7 \text{ m}^2/\text{s}$, TSP 达 5.256 m^2 , 而包覆了 EG-MPRSF 界面焊料的 PBAT 发泡复合材料产烟速率慢, 尤其是在 EG-MPRSF 质量分数 0.20% 时, SPR 峰值降低至 $5.7 \text{ m}^2/\text{s}$, TSP 降低至 3.953 m^2 , 与纯 PBAT 发泡材料相比, 烟气生成速率下降 14.9%, 总烟释放量下降 24.8%, 这是因为, 添加 EG 在燃烧时形成了膨胀保护炭层^[25], 该炭层能隔热绝氧, 有效减少燃烧过程中的热质交换, 提高复合材料阻燃性能。MPRSF 的含磷部分(酸源)在燃烧过程中进行热降解, 产生 $\text{PO}\cdot$ 与 $\text{HPO}\cdot$, 捕获气相中的 $\text{H}\cdot$ 与 $\text{HO}\cdot$ ^[28-29], 防止材料内部进一步燃烧, 而氮源(三聚氰胺部分)在高温时会降解释放出不可燃气体, 如 NH_3 、 H_2O 等, 通过不可燃气体稀释作用抑制泡沫材料的燃烧过程。在酸源、气源和碳源的协同作用下^[30], 赋予复合材料更高的阻燃性能。

3 结论

以 scCO_2 发泡 PBAT 珠粒为载体, 通过结构设计成功制备了 EG-MPRSF 界面焊料, 以机械球磨的方式制备了由界面焊料包覆的 PBAT 复合发泡珠粒, 最终通过微波辅助烧结制备了 EG-MPRSF@PBAT 发泡珠粒复合材料, 随着烧结焊料质量分数的增加, 所产生的热量软化和熔化了 PBAT 发泡珠粒的界面区域, 在界面区域发生了链扩散和纠缠, 通过这种方式, 发泡复合材料被赋予了一定的机械性能。具体结论如下:

(1) RSF 经磷酸和三聚氰胺改性后的 MPRSF 表面粗糙, 有利于附着在 PBAT 发泡珠粒表面, 同时在阻燃体系中可作为酸源、成炭剂和气源。

(2) 当 EG-MPRSF 质量分数为 0.20% 时, 0.20% EG-MPRSF@PBAT 制备的发泡复合材料的性能较好, 压缩强度为 4.8 MPa , 密度为 0.41 g/cm^3 , 同时相较纯 PBAT 制备的发泡复合材料的 THR 下降 17.1%, TSP 下降 24.8%。

参考文献:

- LI Y T, ZHANG Z Y, WANG W M, *et al.* Ultra-fast degradable PBAT/PBS foams of high performance in compression and thermal insulation made from environment-friendly supercritical foaming[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2022, 181: 105512.
- YANG H L, XU G H, LI J T, *et al.* Fabrication of bio-based biodegradable poly(lactic acid) (PLA) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) composite foams for highly efficient oil-water separation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 257: 128750.
- LIU T Y (刘天祎), LIANG B (梁兵), LONG J P (龙佳朋). Synthesis and application of a biodegradable PBAT composite compatibilizer[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 598-603.
- WANG Z Z, WANG G L, XU Z R, *et al.* Structure-tunable poly (butylene adipate-co-terephthalate) foams with enhanced mechanical performance derived by microcellular foaming with carbon dioxide as blowing agents[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2023, 72: 102495.
- ZHAO W, ZHAO H B, CHENG J B, *et al.* A green, durable and effective flame-retardant coating for expandable polystyrene foams[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440: 135807.
- MA Z L, WEI A J, MA J Z, *et al.* Lightweight, compressible and electrically conductive polyurethane sponges coated with synergistic multiwalled carbon nanotubes and graphene for piezoresistive sensors[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(15): 7116-7126.
- ZHANG Z H (张志豪). Surface modification of intumescent flame-retardant systems and synergists and their application in polypropylene[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2023.
- FENG D, WANG Q Q, XU D W, *et al.* Microwave assisted sinter molding of polyetherimide/carbon nanotubes composites with segregated structure for high-performance EMI shielding applications[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 182: 107753.
- WANG J W, SUN Q H, LI J Y, *et al.* Polymer-based nanocomposites: Role of interface for effective microwave absorption[J]. *Materials Today Physics*, 2023, 31: 100981.
- AKINWEKOMI A D, LAW W C, TANG C Y, *et al.* Rapid microwave sintering of carbon nanotube-filled AZ61 magnesium alloy composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 93: 302-309.
- XIE Y P, LI Z, TANG J H, *et al.* Microwave-assisted foaming and sintering to prepare lightweight high-strength polystyrene/carbon nanotube composite foams with an ultralow percolation threshold[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(30): 9702-9711.
- MA W J, CAI W R, CHEN W H, *et al.* Microwave-induced segregated composite network with MXene as interfacial solder for ultra-efficient electromagnetic interference shielding and anti-dripping[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131699.
- YANG J R, CHEN Z, XU D W, *et al.* Enhanced interfacial adhesion of polystyrene bead foams by microwave sintering for microplastics reduction[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(24): 8812-8820.
- XIE Y P, LI P, TANG J H, *et al.* Highly thermally conductive and superior electromagnetic interference shielding composites via *in situ* microwave-assisted reduction/exfoliation of expandable graphite[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 149: 106517.
- HU S X, GU J, JIANG F, *et al.* Holistic rice straw nanocellulose and hemicelluloses/lignin composite films[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(3): 728-737.
- BANGER S P, WHITESIDE W S, KAJLA P, *et al.* Value addition of rice straw cellulose fibers as a reinforcer in packaging applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 243: 125320.
- HE J Z, LIU Y H, WU C Y, *et al.* Pre-oxidation of cellulose controlled by the nitrogen-phosphorus compound catalyst to prepare fibers with ultra-high flame retardancy[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 195: 116355.
- JIANG D M, JIANG D, LYU S C, *et al.* Effect of flame-retardant rice straw fibers on properties of fiber cement-based composites at high temperatures[J]. *Journal of Building Engineering*, 2021, 44: 102923.
- ZHENG Z H, LIU Y H, DAI B Y, *et al.* Fabrication of cellulose-based halogen-free flame retardant and its synergistic effect with expandable graphite in polypropylene[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 213: 257-265.
- MAMMA D, CHRISTASKOPOULOS P. Biotransformation of citrus by-products into value added products[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2014, 5(4): 529-549.