

农业剩余物纤维-回收塑料复合材料界面 偶联剂的合成及表征



WANG Zhi-ling

王志玲¹, 王正², 任一萍²

(1. 济南大学化学化工学院, 山东 济南 250022; 2. 中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘 要: 以 PAPI 和聚醚多元醇为原料, 合成并表征了麦秸-回收塑料(LDPE)复合材料用界面偶联剂——端异氰酸酯聚氨酯预聚物 PU1 和 PU2, 研究了偶联剂的原料配比、合成步骤、结构性能与复合材料性能之间的关系。FT-IR 光谱证实, PAPI 与聚醚多元醇反应生成了氨基甲酸酯, 生成物分子组成中含游离的异氰酸酯基; GPC 分析表明, PU1 和 PU2 数均相对分子质量(M_n)为 4 370 和 7 230, 分布指数为 2.1 和 2.3; DSC 分析表明, PU1 和 PU2 的 T_g 分别为 -65.5 和 -41.2 °C; 与未使用偶联剂的麦秸-回收 LDPE 复合材料相比较, 2.5% 的 PU1 和 PU2 偶联的相应材料, 物理以及力学性能指标显著提高, 偶联效果 PU1 优于 PU2, PU1 对应材料的性能指标超过 GB/T 4897.7-2003 规定的在潮湿状态下使用的增强结构用板要求。

关键词: 聚氨酯预聚物; 偶联剂; 麦秸-回收 LDPE 复合材料; 物理和力学性能

中图分类号: TQ91

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2007)01-0067-05

Synthesis and Characteristics of Interfacial Coupling Agents for Agro-residues/Recycled Plastics Composite

WANG Zhi-ling¹, WANG Zheng², REN Yi-ping²

(1. The College of Chemistry and Chemical Engineering, Jinan University, Jinan 250022, China;

2. Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: The new interfacial coupling agents, namely polyurethane prepolymer of isocyanate end group (PU) for wheat straw-recycled low density polyethylene(LDPE) composites were synthesized utilizing PAPI and polyether polyols as raw materials. The structure and characteristics of the coupling agents were analyzed by FT-IR spectroscopy, GPC and DSC. The relationship between material ratio and physical and mechanical properties of the prepared composites were evaluated. The results show that urethane is the reacting product and the existence of free isocyanate end group ($-NCO$) of PU, number-average molecular weights (M_n) of PU1 and PU2 are 4 370 and 7 230, distribution indexes are 2.1 and 2.3, T_g are -65.5 and -41.2 °C, respectively. Compared with the composite without coupling agents, the physical and mechanical properties of the composites using PU1 and PU2 are improved significantly, while effect of PU1 is superior to PU2. With 2.5% PU1 coupling agent, the physical and mechanical properties of the composite exceed the standard GB/T 4897.6-2003 used for heavy-duty load-bearing boards in humid conditions.

Key words: polyurethane prepolymer; coupling agents; wheat straw-recycled LDPE composites; physical and mechanical properties

麦秸属一年生农业剩余物纤维生物高分子材料, 1999 年, 我国麦秸资源总量已达到 1.2 亿吨^[1], 且呈逐年增加的趋势; 另一方面, 随塑料工业长足的发展, 2001 年, 我国聚乙烯(PE)表观消费量已达 718.9 万吨, 预计 2010 年, 聚乙烯消费量将突破 1 500.0 万吨^[2]。聚乙烯废弃率一般高达 90% 左右, 而我国目前回收率仅为 5% 左右, 在木材原料资源日渐缺乏的今天, 以麦秸和回收低密度聚乙烯(LDPE)为主体原材料, 通过人造板加工工艺, 制备一种新型高质量的木材替代品——麦秸-回收 LDPE 复合材

收稿日期: 2005-09-19

基金项目: 国家 948 项目基金资助(2001-33)

作者简介: 王志玲(1960-), 女, 山东威海人, 副教授, 博士, 从事胶黏剂化学及新型木基复合材料的研究;

E-mail: chm-wangzl@ujn.edu.cn.

料,对于林业经济以及生态环境的均衡发展均具有重要的意义。麦秸主要是由纤维素、半纤维素和木质素等天然高分子组成的极性材料,而 LDPE 系由低分子单体化学合成的非极性高聚物,麦秸与 LDPE 结构上的差别,导致二者界面相容性差,仅将两种原材料共混复合,两相界面间弱的黏合强度,致使两组分性能特点不能有效互补,因此,改善两相界面的相容性是提高该复合材料物理及力学性能的关键,而向复合体系中引入增强界面相容性的偶联剂是改善该体系综合性能行之有效的重要途径。目前,普遍应用于纤维素纤维材料与塑料复合材料的偶联剂是马来酸酐改性烯炔和硅烷^[3-5],本研究根据复合工艺以及原材料的结构特点,首次设计并合成了端异氰酸酯聚氨酯预聚物偶联剂,并对其结构和性质进行了表征;将该偶联剂与麦秸和回收 LDPE 常温共混、热压复合,制备了一种各项物理力学性能均超过 GB/T 4897.7-2003 规定的在潮湿状态下使用的增强结构用板要求的新型麦秸-回收 LDPE 复合材料,目前尚未见到相关的研究报道。

1 实验

1.1 主要原材料及试剂

麦秸:济南郊区,当年收割;回收 LDPE:塑料薄膜及包装制品,由废品回收站购买。试剂:4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI,工业级),烟台万华聚氨酯股份有限公司;聚氧化乙烯二醇(PED)、聚氧化丙烯三醇(PPT330 和 PPT303),数均相对分子质量(M_n)分别为 700、3000、300,工业级,淄博东大化学有限公司。

1.2 材料复合设备

塑料粉碎机:SCP-160B 型,南通市如皋塑料机械厂;削片机:BX-213 型,德国 VECOPION 公司生产;打磨机:PSKM6330 型,德国 Pallmana 公司生产;平板式热压机:80 t,上海人造板机器厂生产;高速混料机:GH-10DY,北京华新科塑料机械有限公司;万能力学材料试验机:日本岛津(Shimadu)公司;红外线干燥器:上海第二五金厂制造;千分尺:精度 0.01 mm。

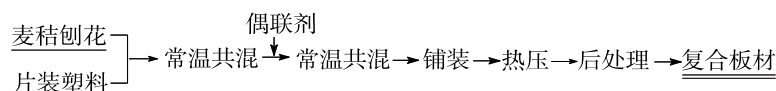
1.3 合成步骤

将聚醚多元醇放入干燥洁净的蒸馏烧瓶内,安装减压蒸馏装置,调真空度为 -0.1 MPa,加热至 $105 \sim 115$ °C,恒温脱水,直至含水量小于 0.01% 或羟值恒定为止。将脱水聚醚多元醇冷却至 40 °C,换减压蒸馏装置为回流装置,通氮保护,启动电动搅拌,加入异氰酸酯,恒温,周期性地取反应物化学滴定或红外光谱检测至 NCO 含量恒定,冷却,出料,密封备用。

1.4 麦秸-回收 LDPE 复合材料的制备

麦秸预处理工艺流程:麦秸→切断→细长刨花→筛分→干燥→干燥麦秸刨花

回收 LDPE 预处理:由废品回收站购买的回收塑料包装袋(回收 LDPE),晾干,用塑料粉碎机磨制成 4 mm 左右的片状碎料,备用。麦秸-回收 LDPE 复合材料制备的工艺流程:



模压板材规格为 $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$,热压温度 180 °C,热压时间 7.7 min ,热压压力 4.0 MPa ,热压后的板材室温陈化 8 d 后进行性能测试,相同工艺因子的板材作 3 次平行试验。

1.5 结构表征及性能测试

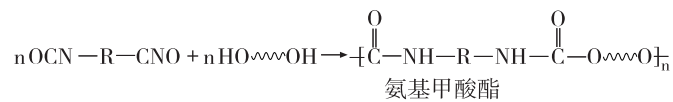
FT-IR 分析:美国 Bio-Rad 公司生产的傅立叶变换红外光谱仪,FT-IR,165;凝胶渗透色谱(GPC):美国 Waters 公司生产的凝胶渗透色谱仪(GPC),ALC-244;差示扫描量热分析(DSC):美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Pyris-6 型差热分析仪(DSC),加热速率为 10 °C/min;异氰酸酯基质量分数 $[w(\text{NCO})]$:二正丁胺法测定^[6];黏度:成都仪器厂生产的 NDJ-1 旋转式黏度计测试, 25 °C,2 号转子;复合板料物理及力学性能测试:均采用 3 次平行试验 9 个样品,测试标准按 GB/T 17657-1999^[7] 和 GB/T 4897.5-2003^[8] 进行。

2 结果和讨论

2.1 偶联剂的分子设计

麦秸具有难以黏接的外表面,外表面角质层中的高级脂肪酯和蜡质是影响黏接的主要原因,考虑到麦秸由表及里,随纤维素、半纤维素以及木质素含量的增加^[9],活性羟基的比例由小增大,因此,本研究选择了端异氰酸酯聚氨酯预聚物(以下称预聚物)作为麦秸-回收 LDPE 复合材料的界面偶联剂,一方面,预聚物分子中高活性的异氰酸酯基(—NCO)可与麦秸单元表面的羟基化学成键,另一方面,该分子中的非极性链段与 LDPE 分子间的相互作用进入 LDPE 的相区,以实现分子中的两链段对两种原材料的“桥梁”作用,降低两相界面自由能,增大两相界面结合强度。

预聚物的合成是异氰酸酯分子中的异氰酸酯基(—NCO)与聚醚多元醇分子中的羟基(—OH)反应生成氨基甲酸酯的过程,反应如下所示:



当 NCO 和 OH 的物质的量之比大于 1,可合成端异氰酸酯聚氨酯预聚物;NCO 和 OH 的物质的量之比小于 1,则合成的是端羟基聚氨酯预聚物,因此,NCO 和 OH 的物质的量之比必须大于 1。

异氰酸酯与水的反应是以上合成反应的副反应,为此,聚醚多元醇在合成前须脱水处理。

2.2 原料的优化

2.2.1 异氰酸酯的选择 PAPI 是木质复合材料常选用的异氰酸酯之一,其分子结构见图 1。

如图 1 所示,二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)一般有 3 种异构体;而 PAPI 是 MDI 与多苯基多亚甲基多异氰酸酯的混合物,一般的 PAPI 含 MDI 为 45% ~ 50%,剩余部分为较高官能度的多苯基多亚甲基多异氰酸酯。将 MDI 和 PAPI 分别应用于麦秸-回收 LDPE 复合材料,探索实验表明,复合材料内结合强度均有改善,但 PAPI 优于 MDI,这可能是因为 PAPI 分子中较高官能度

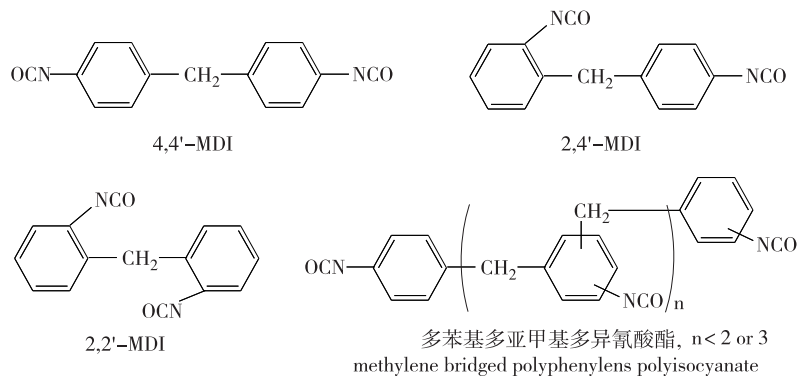


图 1 PAPI 的结构

Fig. 1 PAPI molecular structures

度的一NCO 与麦秸单元表面的羟基反应,生成的网状结构更充分、氢键作用力更大、链段刚性更强,因而,异氰酸酯选择 PAPI。

2.2.2 聚醚多元醇的选择 官能度和 M_n 是聚醚多元醇的重要指标,官能度等于 2,聚醚多元醇与二异氰酸酯可合成线型聚合物;官能度大于 2, M_n 愈小,聚醚多元醇与异氰酸酯合成的预聚物交联密度越高,为此,将 M_n 不等的聚醚二元醇和三元醇复合使用。

2.2.3 预聚物的原料配比 预聚物原料配比的重要指标之一是游离 NCO 的质量分数 $w(\text{NCO})$, $w(\text{NCO})$ 的高低不仅决定了预聚物与麦秸表面羟基反应的能力,而且还影响到预聚物贮存的稳定性以及黏度,而黏度决定了对原材料预处理的施工性。在系列实验的基础上,优化的两种预聚物原料配比以及合成的预聚物部分性能指标见表 1 所示。

由表 1 可看出,将 PAPI 与聚醚二元醇和三元醇反应,随 $w(\text{NCO})$ 的降低以及聚醚三元醇比例的增加,合成预聚物的黏度增加,这与线型结构为主的大分子转变为交联度以及 M_n 更大的网状结构密切相关;实验发现,当聚醚二元醇和三元醇的物质的量之比值小于 2, $w(\text{NCO})$ 小于 7.0%,因分子交联密度

的增加,合成预聚物的黏度已超过 10 000 mPa·s,30 d 后,与空气接触的表层,高活性 NCO 与空气中的水蒸气缓慢反应,已生成一层交联薄膜。

表 1 合成预聚物的原料配比以及部分性质

Table 1 Raw material ratios and physical properties of prepolymers

预聚物 prepolymers	$n(\text{PED}) : n(\text{PPT303}) : n(\text{PED330})$	$w(\text{NCO})/\%$	黏度/(mPa·s) viscosity	外观 appearance
PU1	2.0:0.0:0.8	20.2	385	深棕透明液体 brown transparent liquid
PU2	2.0:0.3:0.7	9.5	2284	深棕透明液体 brown transparent liquid

2.3 预聚物结构表征

图 2 和图 3 分别为合成预聚物 PU1 和 PU2 以及所用的聚醚多元醇的 FT-IR 谱图,3477.6 和 3469.9 cm^{-1} 中强且宽的吸收峰表明多元醇分子中高比例 O—H 以缔合态存在,1099.7 cm^{-1} 强的伸缩振动吸收表明分子中醚键 C—O—C 的存在。

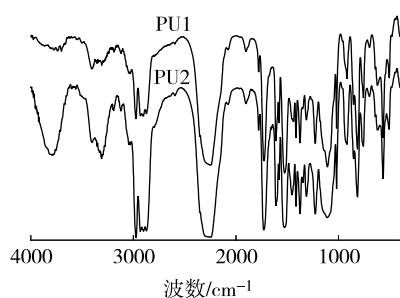


图 2 合成预聚物的 FT-IR 图

Fig. 2 IR spectra of synthesized prepolymers

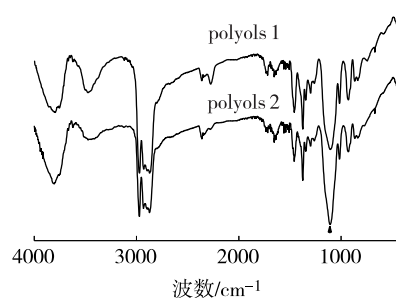


图 3 合成预聚物的多元醇的 FT-IR 图

Fig. 3 IR spectra of polyols for synthesized prepolymers

合成的 PU1 和 PU2 在 3550 ~ 3450 cm^{-1} 未发现 O—H 的伸缩振动吸收,说明多元醇分子中的 O—H 已与—NCO 发生了反应;2275.2 cm^{-1} 是游离的—NCO^[10] 强且宽的伸缩振动吸收,PU1 和 PU2 在 3311.2 cm^{-1} 的特征伸缩吸收,表明生成了 N—H 键并以氢键缔合态存在;1725.7 cm^{-1} 强而尖的特征伸缩振动吸收,表明生成的预聚物分子中以缔合态存在的 C=O,1725.2 cm^{-1} 弱、窄的左肩峰 1776.9 cm^{-1} ,表明预聚物中有少量的游离 C=O;1330 ~ 1050 cm^{-1} 的多重峰表明了 C—O—C 的存在。至此,PAPI 和聚醚多元醇生成的端异氰酸酯聚氨酯(氨基甲酸酯)被证实。

2.4 预聚物相对分子质量及分布

表 2 为 GPC 法测得的预聚物的 M_n 、重均相对分子质量(M_w)以及相对分子质量的分布指数(M_w/M_n)。由表 2 可看出,二种预聚物的 M_w/M_n 在 2.10 ~ 2.30 之间,表明相对分子质量分散度较大,这是因为合成用的 PAPI 是由多苯基多甲基多异氰酸酯与 MDI 混合组成,而聚醚多元醇也是由 M_n 不等的聚醚二元醇和三元醇混合组成。

2.5 预聚物的玻璃化温度

图 4 为预聚物的 DSC 谱图,仅有单峰出现,未出现预想的由于使用了不同种类的聚醚多元醇、向分子中引入了软、硬链段产生的相分离导致的多吸收峰,这是由于聚醚三元醇的引入,与 PAPI 交联混杂生成了网状结构,硬链段分散在软段之中,阻碍了软硬链段的微相分离,形成了共连续的混合相或无相分离区。

PU2 的 T_g 较高,一方面反映了原料中聚醚三元醇的比例增加,生成的网状结构交联度增加,另一方面,反映了生成物中存在数量较多的氨基甲酸酯的刚性链段等结构信息。

表 2 预聚物的相对分子质量及分布指数

Table 2 Relative molecular weights and distribution indexes of prepolymers

预聚物 prepolymers	$w(\text{NCO})/\%$	M_n	M_w	M_w/M_n
PU1	20.2	4.37×10^3	9.17×10^3	2.10
PU2	9.5	7.23×10^3	16.63×10^3	2.30

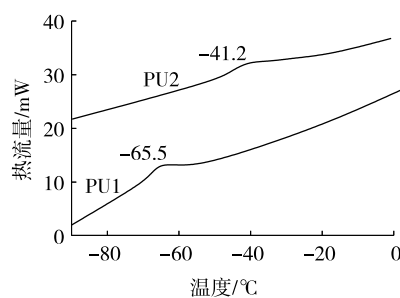


图 4 预聚物的 DSC 谱图

Fig. 4 DSC image of prepolymers

2.6 复合材料的物理及力学性能

表3 麦秸-回收 LDPE 复合材料的物理及力学性能¹⁾

Table 3 Physical and mechanical properties of wheat straw/recycled LDPE composites

项目 items	密度 /(g·cm ⁻³) density	内结合强度/MPa internal bonding strength	2 h 沸水后内结合强度/MPa internal bonding strength after 2 h boiling water treatment	静曲强度/MPa strength of rupture	弹性模量/MPa modulus of elasticity	24 h 吸水厚度 膨胀率/% thickness expansion rate of water absorption for 24 h
GB/T 4897.7-2003 ²⁾	—	≥0.75	≥0.25	≥22	≥3350	≤9
GB/T 4897.6-2003 ³⁾	—	≥0.45	≥0.15	≥18	≥2250	≤11
2.5 % PU1	1.0821	0.8521	0.3428	39.59	4485.30	6.8318
2.5 % PU2	0.9891	0.4810	0.1546	33.45	3984.89	8.0370
不加偶联剂 no coupling agent	0.9852	0.1296	0.0123	11.87	1619.20	37.86

1) 麦秸-回收 LDPE 质量比 80:20 wheat straw-recycled LDPE mass ratio 80:20; 2) 潮湿状态下使用的增强结构用板要求 standard for heavy-duty load-bearing board used under humid condition; 3) 潮湿状态下使用的结构用板要求 standard for load-bearing board used under humid condition

表3为预聚物偶联的复合材料以及不使用偶联剂的复合材料性能对比,由表3可看出,与未用偶联剂相对比,加入2.5%的预聚物偶联的复合材料,各项物理及力学性能均有显著提高,其中,内结合强度增加,高达557.5%,2h沸水后内结合强度增加了2686.9%,24h吸水厚度膨胀率降低了82.0%;PU1与PU2相比较,PU1偶联效果明显优于PU2,2.5%的PU1相应的复合材料,各项性能指标均超过GB/T 4897.7-2003规定的在潮湿状态下使用的增强结构用板要求,且剩余率较大,2.5%的PU2偶联的复合材料,各性能指标均超过GB/T 4897.6-2003规定的在潮湿状态下使用的结构用板要求,这可能是由于PU1对应的 $w(\text{NCO})$ 较高,与麦秸结构单元表面的一OH反应能力更强,另外,PU1的 T_g 较低,与LDPE相容性更好,这对增强偶联剂与LDPE的结合强度是有利的。

3 结论

以多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)和聚醚二元醇及三元醇为原料,合成显著提高麦秸-回收LDPE复合材料物理及力学性能的界面偶联剂是可行的;FT-IR谱图证实,PAPI与聚醚多元醇反应生成了氨基甲酸酯,生成的预聚物分子组成中含高活性的游离-NCO;GPC分析表明,合成的预聚物PU1和PU2的数均相对分子质量(M_n)分别为4300和7300,分布指数为2.10和2.30,DSC分析表明, T_g 分别为-65.5和-41.2℃;2.5%的PU1和PU2偶联的麦秸-回收LDPE复合材料,含NCO较高、 T_g 较低的PU1偶联效果优于PU2,PU1对应材料的各项性能指标超过GB/T 4897.7-2003规定的在潮湿状态下使用的增强结构用板以及结构用板要求。

参考文献:

- [1] 韩鲁佳,闫巧娟,刘向阳,等.中国农作物秸秆资源及其利用现状[J].农业工程学报,2002,18(3):87-91.
- [2] 张燕春.我国废旧聚乙烯的回收及其利用[J].中国资源综合利用,2003(9):8-10.
- [3] OKSMAN K, LINDBERG H. Influence of thermoplastic elastomers on adhesion in polyethylene-wood flour composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 68: 1845-1855.
- [4] QINGXIU L, LAURENT M M. Effectiveness of maleated and acrylic acid-functionalized polyolefin coupling agents for HDPE-wood-flour composites. Journal of Thermo Plastic Composite Materials[J]. 2003, 16(6): 551-564.
- [5] JOHN Z L, QINGLIN W, IOAN N. The influence of maleation on polymer adsorption and fixation, wood surface wettability, and interfacial bonding strength in wood-PVC composites[J]. Wood and Fiber Science, 2002, 34(3): 434-459.
- [6] 张志贤.有机官能团定量分析[M].北京:化学工业出版社,1990:365.
- [7] GB/T 17657-1999,人造板及饰面人造板理化性能试验方法[S].
- [8] GB/T 4897.5-2003,在潮湿状态下使用的结构用板要求[S].
- [9] 刘志明,王逢瑚,苏润洲.麦秆表面形貌及表面元素分析[J].东北林业大学学报,2002,30(2):62-65.
- [10] PRETSCH E.波谱数据表——有机化合物的结构解析[M].荣国斌译,朱士正校.上海:华东理工大学出版社,2002:277-278.