

偶联剂改性废纸/PETG 生物复合材料

黄丽婕¹, 张晓晓¹, 徐铭梓², 陈杰², 郑莹莹¹, 刘鑫³, 黄崇杏¹

(1.广西大学, 南宁 530004; 2.广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室, 南宁 530004;
3.齐鲁工业大学, 济南 250353)

摘要: 目的 制备可生物降解的偶联剂改性废纸/PETG 木塑复合材料, 并检测其各方面的性能。方法 分别采用偶联剂 KH550, KH560 和 KH570 对废纸粉进行改性处理, 并与 PETG 制备木塑生物复合材料, 通过傅里叶变换红外光谱、力学性能检测、吸水性能分析、扫描电镜和热重分析, 研究偶联剂的加入对材料结构、力学性能、吸水性、微观形貌和热稳定性的影响。结果 KH550 对复合材料性能的增强效果最好, 当 KH550 质量分数为 1% 时, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度达到峰值, 分别提高了 32.8% 和 13.7%。结论 偶联剂能明显改善复合材料的力学性能和热稳定性, 降低其吸水率, 在包装领域具有很好的应用前景。

关键词: 偶联剂; 生物复合材料; 废纸; PETG

中图分类号: TB484.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2017)19-0068-06

Waste Paper/PETG Biocomposite Modified by Coupling Agent

HUANG Li-jie¹, ZHANG Xiao-xiao¹, XU Ming-zhi², CHEN Jie², ZHENG Ying-ying¹,
LIU Xin³, HUANG Chong-xing¹

(1.Guangxi University, Nanning 530004, China; 2.Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, Nanning 530004, China; 3.Qilu University of Technology, Jinan 250353, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare biodegradable waste paper/PETG wood-plastic composites modified by coupling agent and test their properties. The coupling agents KH550, KH560 and KH570 were used to modify the waste paper powder, and then the wood-plastic biocomposite were prepared with PETG. The effects of the addition of coupling agent on the structure, mechanical properties, water absorption, microstructure and thermal stability were studied by Fourier transform infrared spectroscopy, mechanical property detection, water absorption analysis, scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis. KH550 had the best enhancement effect on the properties of the composites. When the mass fraction of KH550 was 1%, the tensile strength and flexural strength of the composites reached their peak values, increased by 32.8% and 13.7%, respectively. The coupling agent can significantly improve the mechanical properties and thermal stability of the composite and reduce its water absorption, so it has a good application prospect in the packaging field.

KEY WORDS: coupling agent; biocomposite; waste paper; PETG

木塑复合材料是一类利用植物纤维与塑料通过共混复合而制备的高性能复合材料, 同时具备塑料与植物纤维的优点^[1]。木塑复合材料的原材料来源非常广泛, 除了常见的各种木材纤维, 许多废弃植物纤维

材料, 如各类树叶、果壳、蔗渣、竹子、秸秆等也纷纷被开发, 用于制备木塑复合材料。将废弃植物材料重新利用, 赋予其更高的使用价值, 远优于传统的掩埋和焚烧的处理方式, 更加绿色环保^[2—5]。木塑复合

收稿日期: 2017-04-14

基金项目: 制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室开放基金 (KF201628); 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室开放基金 (ZR201602)

作者简介: 黄丽婕 (1983—), 女, 博士, 广西大学副研究员, 主要研究方向为可再生资源利用与环境保护。

材料的出现,为很多废纸和植物原料提供了全新的利用途径,已经开发的应用领域有建筑、装修、汽车装饰等,但仍有很大的市场空间,其前景非常值得关注^[6]。

我国人口基数大,每年的消费品消耗量和废弃物产出量都十分巨大,其中,包装产生的废弃物占很大的比例^[7]。目前,中国在纸制品进出口上的份额已经处于世界前列,且文化纸、包装纸等各类纸品消耗量仍在以每年10%的速度增长^[8]。在废纸回收量和利用效率上,我国与发达国家有着相当大的差距^[9-11]。将废纸采用有效的方式重新利用,不仅可以提高废弃物的利用价值,增加其附加值,还可以减少环境污染,保护有限的森林资源,以更低的成本生产高利用价值的物品,降低产品定价,从而获得更高的销量和利润^[12]。

偶联剂是一种具有双面特性的塑料制备辅助试剂,同时拥有极性基团和非极性基团,其中的极性基团与植物纤维组分结合,非极性基团与塑料基体结合^[13]。偶联剂在复合材料中主要是起到类似桥梁的作用,在复合材料的制备过程中加入偶联剂,可使性质相差较大的两种材料紧密结合^[14-15]。利用包装废纸箱与聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己二甲醇酯(PETG)制备木塑复合材料,并使用不同的偶联剂对其进行改性,利用废纸废物,降低成本,制得高性能的复合材料,且不会生成任何有毒或污染性气体,完全绿色环保。

1 实验

1.1 材料和仪器

主要材料:废弃纸箱,自行收集;PETG塑料颗粒(GN071),美国伊士曼;硅烷偶联剂(KH550,KH560,KH570),济南兴飞隆化工;无水乙醇,分析纯,天津致远化学试剂公司。

主要仪器:分析天平,BSA224S型,赛多利斯(北京)公司;电热鼓风干燥箱,101-1型,北京科伟永兴仪器有限公司;高速混合机,SHR-10A型,张家港市亿利机械有限公司;平板硫化机,XLB25-D型,青岛金润琪橡胶机械有限公司;电子万能材料试验机,3367型,美国英斯特朗公司;粉碎机,德国FRITSCH公司;傅里叶变换红外光谱,FTIR-7600型,澳洲Lambda公司;同步热分析仪,ZRY-2P型,上海精科公司。

1.2 方法

1.2.1 复合材料的制备

按照蒸馏水和无水乙醇体积比为1:9来配制乙醇水溶液。按照废纸粉质量的1%,2%和3%分别称取硅烷偶联剂KH550,KH560和KH570。将硅烷偶联剂分别溶解到配制好的乙醇水溶液中,用冰醋酸调节pH值至4~5,随后将烧杯口用密封袋密封,置于

常温下预水解90 min。将废纸粉放入偶联剂-乙醇水溶液中,搅拌混合2 h,随后自然风干一夜,待乙醇完全挥发后,在105 °C下烘干处理6 h,冷却至室温,装入密封袋备用。

将改性过的废纸粉过60~80目筛,与PETG塑料颗粒一起放入高速混合机混合10 min,改性废纸粉的质量分数均为10%。称取相同质量的混合物放入模具中,使用平板硫化机在热压温度为190 °C,热压压力为10 MPa,热压时间为10 min的条件下将其压制成型。热压完成后冷压10 min,冷却后脱模,将样品放入密封袋中静置24 h后备用。

1.2.2 改性废纸粉 FTIR 分析

使用傅里叶变换红外光谱仪分析添加偶联剂的改性废纸粉,观察其特征峰变化,扫描范围为400~4000 cm⁻¹。

1.2.3 复合材料力学性能测试

利用电子万能材料试验机对制备的改性废纸粉/PETG复合材料进行力学性能测试。拉伸强度按照GB/T 1040.2—2006《塑料拉伸性能的测定》进行测试,拉伸速率为10 mm/min,每种样品至少重复测量5次,取平均值;弯曲强度按照GB/T 1449—2005《纤维增强塑料弯曲性能试验方法》进行测试,夹头下降速率为2 mm/min,每种样品至少重复测量3次,取平均值。

1.2.4 复合材料吸水性能分析

1) 单一吸水性测试。测试前先将制得的木塑复合材料在105 °C下烘干至质量恒定,冷却至室温。将样品放入蒸馏水中浸泡24 h,随后取出样品,用滤纸将表面水分擦干,用分析天平进行称量。吸水率按照以下公式计算: $C = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$ 。其中C为复合材料的吸水率(%);m₁为试样浸泡前的质量(g);m₂为试样浸泡后的质量(g)。每种样品在相同实验条件下测量3组,取平均值。

2) 吸水率随浸泡时间的变化。将复合材料分别浸泡12,24,36,48,60,72 h,取出后擦干表面水分进行称量,探究复合材料吸水率随浸泡时间延长的变化规律。

3) 吸水性对复合材料力学性能的影响。将样品分别浸泡12,24,36,48,60,72 h后,取出擦干表面水分,测试其拉伸强度和弯曲强度,研究浸泡时间对复合材料力学性能的影响。

1.2.5 复合材料微观形貌

取复合材料样条,置于65 °C烘箱中烘干6 h后,将断面表面喷金,通过扫描电镜观察断面形貌特征和废纸粉与PETG的结合状态。

1.2.6 复合材料热性能分析

使用粉碎机将复合材料粉碎, 过100目筛, 随后在105℃的烘箱中干燥6 h。使用同步热分析仪对复合材料进行热稳定性测试, 温度范围为25~500℃, 升温速率为5, 10, 15℃/min, 气氛为氮气, 流量为20 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 改性废纸粉的红外光谱分析

改性和未改性废纸粉的红外光谱见图1。添加偶联剂后, 在1426 cm⁻¹附近—CH₂—的剪切振动峰和2911 cm⁻¹附近的饱和烷基中CH伸缩振动特征峰都发生了变化。此外, 废纸粉在3000~3700 cm⁻¹左右的羟基伸缩振动峰宽度和峰值均有所减小, 这说明偶联剂的加入, 减少了废纸纤维中羟基的含量, 复合材料的吸水性也会随之下降, 这与后文复合材料吸水性测试的结果基本一致。1080 cm⁻¹是Si—O—CH₂CH₃基团的特征峰, 1108 cm⁻¹代表Si—O—Si弯曲振动峰, 这些特征峰的出现表明偶联剂已成功添加到废纸粉中。

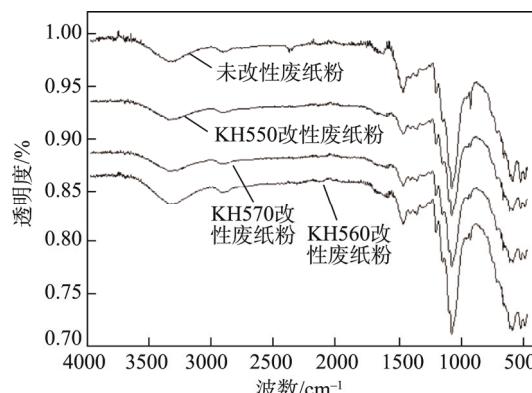


图1 改性和未改性废纸粉的红外光谱

Fig.1 The FTIR of modified and unmodified waste paper powder

2.2 复合材料的力学性能测试

使用KH550硅烷偶联剂制备废纸/PETG木塑复合材料, 探究复合材料力学性能随偶联剂添加量增加的变化情况, 见图2。可以看出, 添加了一定量的KH550偶联剂后, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度均有不同程度的增加, KH550偶联剂质量分数为1%时, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度达到最高, 若继续增加KH550偶联剂的添加量, 偶联剂自身水解后会发生交联反应, 从而使复合材料力学性能降低。

未添加偶联剂和添加质量分数为1%的KH550, KH560和KH570的废纸/PETG复合材料的力学强度见图3。可以看出, 添加3种偶联剂对复合材料的拉伸强度和弯曲强度均有所提升, 其中添加KH550偶联剂的效果最好, 复合材料的拉伸强度从31.36 MPa增加到41.67 MPa, 提高了32.8%, 弯曲强度从86.47

MPa增加到98.31 MPa, 提高了13.7%。硅烷偶联剂可以通过与废纸纤维的羟基反应, 形成硅烷键, 降低

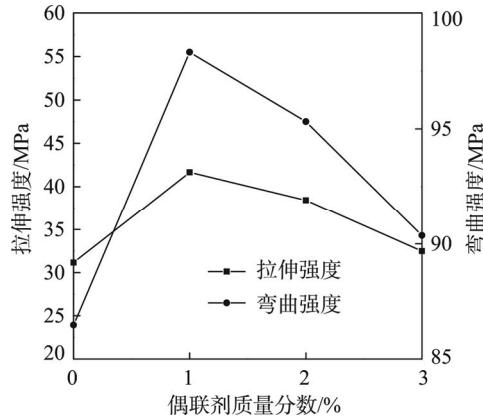


图2 复合材料力学性能随偶联剂添加量的变化情况

Fig.2 The change of the mechanical property of the composites with the addition of coupling agent

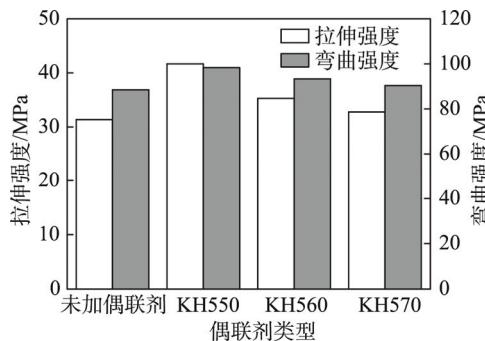


图3 添加不同种类偶联剂的木塑复合材料的力学强度

Fig.3 The mechanical strength of wood-plastic composites with different types of coupling agents

废纸纤维表面极性, 减少废纸纤维的团聚现象, 使废纸粉在复合材料中分布得更为分散和均匀, 复合材料各组分粘结更加密切, 小缝隙和孔洞减少, 避免受力时出现应力集中现象。此外, 废纸粉表面极性降低还可以减轻废纸粉与PETG之间的不相容性, 增强废纸纤维和PETG之间的粘结性, 从而使两者的结合更为紧密, 能承受更强的外力, 不易发生撕裂和断裂。

2.3 复合材料吸水性能分析

未添加偶联剂和添加质量分数为1%的KH550, KH560和KH570的复合材料在蒸馏水中浸泡24 h后的吸水率见图4。可以看出, 三者的吸水率都在0.8%以下, 均小于未添加偶联剂的复合材料。这主要是因为添加偶联剂后, 复合材料中废纸纤维的羟基与偶联剂发生反应的数量减少, 亲水性降低。3种偶联剂中, 添加KH550的废纸/PETG木塑复合材料的吸水率最低。

浸泡不同时间后, 未加偶联剂和添加质量分数为1%的KH550偶联剂的木塑复合材料吸水情况见表1。可以得到, 添加偶联剂KH550后, 木塑复合材料吸水率随着浸泡时间的增加而逐渐增加, 但增长速度很

快就减缓。对比未添加偶联剂的木塑复合材料, 添加偶联剂的木塑复合材料浸泡后吸水率增长速度较慢,

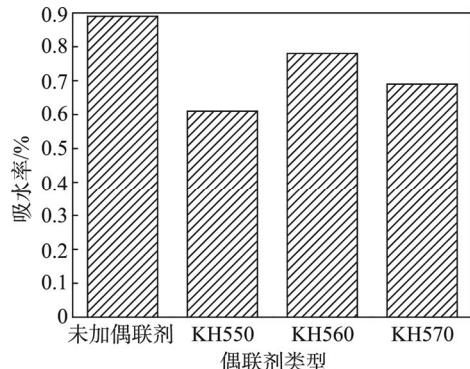


图 4 添加不同偶联剂的复合材料的吸水性

Fig.4 Water absorption of composites with different coupling agents

表 1 复合材料性能随时间的变化情况
Tab.1 The change of properties of composites with the time

时间/h	未添加偶联剂			KH550 质量分数为 1%		
	吸水率/%	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	吸水率/%	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa
	0	30.47	87.16	41.67	98.31	
12	0.68	26.34	81.46	0.525	39.14	94.78
24	0.91	24.76	74.34	0.61	37.6	92.64
36	1.09	23.68	70.13	0.661	36.64	91.61
48	1.2	23.12	69.14	0.68	36.47	91.05
60	1.25	22.62	68.3	0.7	36.01	90.64
72	1.26	22.34	67.13	0.7	35.88	90.21

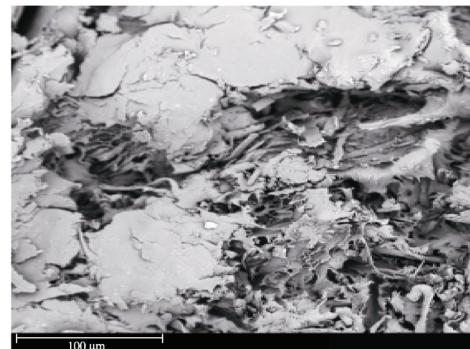
浸泡 72 h 后的吸水率仍较低, 说明偶联剂的添加使得木塑复合材料的吸水性大大降低。

由表 1 可以看出, 无论是否添加偶联剂, 复合材料在水中浸泡的时间越长, 其力学强度越差, 但不同的是, 不添加偶联剂的木塑复合材料浸泡后力学性能下降速度较快, 最终下降的幅度也较大。偶联剂的添加减缓了木塑复合材料吸水后力学性能损失的速度, 使制得的木塑复合材料可以适应更多变的应用场景, 如制备户外设施和液体容器等。

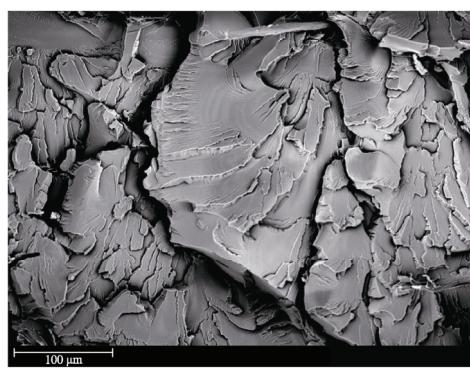
2.4 复合材料微观形貌

未添加偶联剂和添加偶联剂 (KH550, KH560, KH570) 的废纸粉/PETG 木塑复合材料断面见图 5。可以看出, 添加偶联剂后的木塑复合材料拉伸断面相比未添加偶联剂的复合材料断面要更为平整光滑, 孔洞结构和裂缝明显减少, 废纸纤维未见明显团聚现象, 裸露在外的纤维很少, 基本都被包覆在塑料基体中, 断面呈现均匀统一的形貌。这些现象都表明添加偶联剂后, 废纸粉在 PETG 中的分散性明显得到提高, 两者间的粘结性增强, 废纸粉与 PETG 间的界面

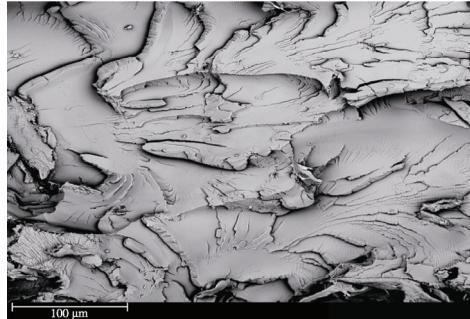
相容性得到改善, 这也从侧面为复合材料力学性能的提高提供了解释。



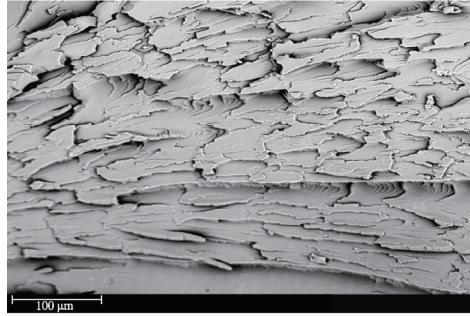
a 未改性



b KH550 改性



c KH560 改性



d KH570 改性

图 5 未改性和改性后的废纸粉/PETG 复合材料断面
Fig.5 The sections of unmodified and modified waste paper powder/PETG composites

2.5 复合材料热性能分析

添加质量分数为 1% 的 KH550 偶联剂的复合材料

TG 曲线见图 6。可知随着升温速率的增加,复合材料的 TG 曲线逐渐右移,起始分解温度和最终分解温度略微增加,但最终的质量损失率基本保持一致。

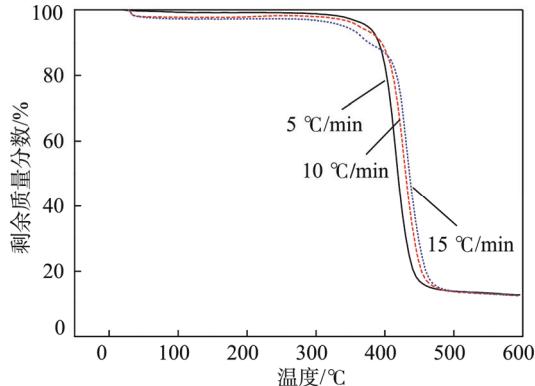


图 6 添加偶联剂的废纸粉/PETG 复合材料 TG 曲线

Fig.6 The TG curve of waste paper powder/PETG composites added with coupling agent

未改性和添加质量分数为 1% 的 KH550 偶联剂改性废纸粉制备的木塑复合材料的热重对比见图 7, 两者升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。可以看出, 使用 KH550 偶联剂改性的复合材料的起始分解温度比未改性的高, 整体的质量损失曲线右移, 最终的质量损失率更低, 这都说明经过改性后的废纸粉与 PETG 制备的复合材料热稳定性得到了提高。

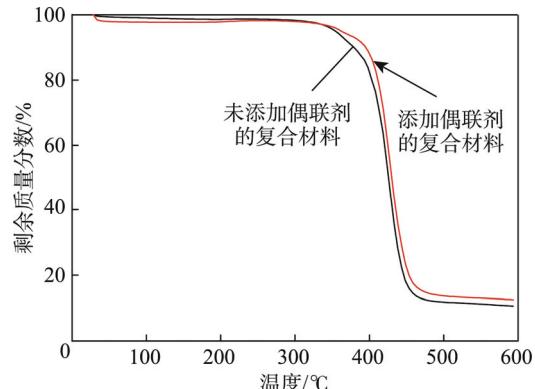


图 7 复合材料的 TG 曲线

Fig.7 TG curve of composites

3 结语

1) 在 3 种不同型号的硅烷偶联剂中, 添加 KH550 可使废纸粉/PETG 木塑复合材料的各项性能达到最佳, 最佳添加质量分数为废纸粉质量的 1%。在该工艺条件下, 复合材料的拉伸强度从 31.36 MPa 增加到 41.67 MPa , 提高了 32.8%, 弯曲强度从 86.47 MPa 增加到 98.31 MPa , 提高了 13.7%。

2) 添加偶联剂后, 复合材料的吸水性明显降低, 同时复合材料吸水后力学强度保留得较好。经 FTIR 分析发现, 加入不同偶联剂后, 废纸粉中的羟基数量减少, 这是废纸粉吸水性下降的主要原因。

3) 观察 SEM 图像, 发现添加硅烷偶联剂后, 废纸粉/PETG 木塑复合材料中纤维团聚现象明显减轻, 断面纤维拔出现象减少, 废纸纤维被 PETG 包覆在内, 废纸粉与 PETG 之间的界面相容性提高。

4) 添加 KH550 偶联剂后, 复合材料的热分解温度升高, 总的质量损失率降低, 说明偶联剂的加入提高了复合材料的热稳定性。

参考文献:

- [1] 戴璐, 肖德荣. 木塑复合材料在卫浴家具中的现状与趋势[J]. 美与时代, 2015(3): 79—80.
DAI Lu, XIAO De-rong. The Present Situation and Trend of Wood-plastic Composites in Bathroom Furniture[J]. Beauty and the Times, 2015(3): 79—80.
- [2] 杨仲秋, 赵孝文, 王刚毅, 等. 木塑复合材料研究进展[J]. 黑龙江科学, 2013, 4(6): 70—72.
YANG Zhong-qiu, ZHAO Xiao-wen, WANG Gang-yi, et al. The Study on the Progress of Wood-plastic Composites[J]. Heilongjiang Science, 2013, 4(6): 70—72.
- [3] KENGKHETKIT N, AMORNSAKCHAI T. A New Approach to "Greening" Plastic Composites Using Pineapple Leaf Waste for Performance and Cost Effectiveness[J]. Materials & Design, 2014, 55: 292—299.
- [4] 杨舒宇, 徐鼐, 庞素娟. PLA/椰壳纤维阻燃复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料科技, 2015, 43(1): 69—73.
YANG Shu-yu, XU Nai, PANG Su-juan. A Study of Preparation and Properties of PLA /Coconut Fiber Flame Retardant Composites[J]. Plastics Technology, 2015, 43(1): 69—73.
- [5] SOUCY J, KOUBAA A, MIGNEAULT S, et al. The Potential of Paper Mill Sludge for Wood-plastic Composites[J]. Industrial Crops & Products, 2014, 54(2): 248—256.
- [6] QIANG T, YU D, ZHANG A, et al. Life Cycle Assessment on Polylactide-based Wood Plastic Composites Toughened with Olyhydroxyalkanoates[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 66(3): 139—145.
- [7] 林华. 中外资本“纸上谈兵”[J]. 国际市场, 2004(1): 16—17.
LIN Hua. Chinese and Foreign Capital "on Paper"[J]. International Market, 2004(1): 16—17.
- [8] 郭萌. 2016 年 1—6 月我国废纸和新闻纸进出口情况简析[J]. 造纸信息, 2016(9): 23—24.
GUO Meng. Brief Introduction to the Import and Export of Waste Paper and Newsprint in China from January to June in 2016[J]. Papermaking Information, 2016(9): 23—24.
- [9] 宋庆丽. 中国制浆造纸行业存在的问题及原料进口策略[J]. 对外经贸实务, 2014(6): 28—30.
SONG Qing-li. There are Some Problems in China's Pulp and Paper Industry and Import Strategy of Raw Materials[J]. Foreign Trade Practice, 2014(6): 28—30.

- [10] 侯庆喜, 刘苇, 洪义梅. 我国废纸回收利用情况及发展趋势[J]. 中华纸业, 2008, 29(14): 10—14.
HOU Qing-xi, LIU Wei, HONG Yi-mei. Recycling Situation and Development Trend of Waste Paper in China[J]. China Paper Industry, 2008, 29(14): 10—14.
- [11] 潘仲全. 试论废纸回收再生与森林资源及环境保护[J]. 中国林业产业, 2016(4): 105.
PAN Zhong-quan. Discussion on Recycling of Waste Paper and Forest Resources and Environmental Protection[J]. China Forestry Industry, 2016(4): 105.
- [12] 卞琼, 刘明华. 废纸的资源化利用研究[J]. 华东纸业, 2014(1): 16.
BIAN Qiong, LIU Ming-hua. Study on Resource Utilization of Waste Paper[J]. East China Paper Industry, 2014(1): 16.
- [13] ZHANG H. Effect of a Novel Coupling Agent, Alkyl Ketene Dimer, on the Mechanical Properties of Wood-plastic Composites[J]. Materials & Design, 2014 (1): 130—134.
- [14] 盛雨峰, 温变英, 胡笑千. 硅烷偶联剂对聚乳酸/甘蔗渣复合材料力学性能的影响[J]. 中国塑料, 2012(1): 87—92.
SHENG Yu-feng, WEN Bian-ying, HU Xiao-qian. Effect of Silane Coupling Agent on Mechanical Properties of Polylactic Acid/Bagasse Composites[J]. China Plastics, 2012(1): 87—92.
- [15] 宋永明, 李春桃, 王伟宏, 等. 硅烷偶联剂对木粉/HDPE 复合材料力学与吸水性能的影响[J]. 林业科学, 2011, 47(6): 122—127.
SONG Yong-ming, LI Chun-tao, WANG Wei-hong, et al. Effect of Silane Coupling Agent on Mechanical and Water Absorption Properties of Wood Flour/HDPE Composites[J]. Forestry Science, 2011, 47(6): 122—127.

《图像防伪技术》特色栏目征稿函

现代科技的高速发展和假冒伪造活动的日益猖獗, 促进了各种防伪技术的发展。防伪技术的发展是与其他相关学科和技术的发展紧密相连、密切相关的, 在其融入了先进技术成果的同时, 也成为多学科科技成果的组合和综合应用的结晶。防伪技术难以复制和仿制, 本身价格合理, 易于检验, 在一定时限内可不被第三者成功复制, 从而保护企业品牌、保护市场、保护广大消费者合法权益。

鉴于此, 本刊拟围绕“图像防伪技术”这一主线, 作系列的专项报道。本刊编辑部特邀请该领域的专家为本栏目撰写稿件, 以期进一步提升本刊的学术质量和影响力。稿件以研究论文为主, 也可为综述性研究, 请通过网站投稿, 编辑部将快速处理并优先发表。

编辑部电话: 023-68792294 网址: www.packjour.com

《包装工程》编辑部