

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.09.003

异氰酸酯指数对过氧酸木质素基聚氨酯薄膜性能的影响^{*}

王治民¹, 杨晓慧^{1,2}, 周永红^{1,2}, 胡立红^{1,2}

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 南京 210042; 2. 江苏强林生物能源材料有限公司, 江苏溧阳 213364)

摘要: 以过氧酸木质素为原料替代 30% 的聚乙二醇 1000, 以 *N,N*-二甲基甲酰胺和丙酮为混合溶剂, 与甲苯二异氰酸酯反应, 采用溶液浇注法制备过氧酸木质素基聚氨酯 (PUR) 薄膜。研究了异氰酸酯指数对薄膜拉伸性能、热稳定性能、玻璃化转变温度 (T_g) 及导热系数的影响。结果表明, 随异氰酸酯指数的增大, 薄膜的拉伸性能先升高后降低、热稳定性能下降但 T_g 升高、导热系数下降即隔热性能提高。当异氰酸酯指数为 1.55 时, PUR 薄膜的拉伸性能达到最佳, 断裂伸长率和拉伸强度分别为 663.97% 和 16.86 MPa, 且具有较高的 T_g 和较好的隔热性能。

关键词: 过氧酸木质素; 聚氨酯薄膜; 拉伸性能; 热稳定性; 导热系数

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)09-0015-04

Effects of Isocyanate Index on Properties of Peroxy-acid Lignin-based Polyurethane Film

Wang Zhimin¹, Yang Xiaohui^{1,2}, Zhou Yonghong^{1,2}, Hu Lihong^{1,2}

(1. Institute of Chemical Industry of Forestry Products, Chinese Academy of Forestry; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Lab. on Forest Chemical Engineering, State Forestry Administration Key Lab of Biomass Energy and Material, Nanjing 210042, China; 2. Jiangsu Qianglin Bio-energy and Bio-materials limited company, Liyang 213364, China)

Abstract: Replacing 30% of polyethylene glycol (PEG) 1000 with peroxy-acid lignin and using toluene diisocyanate (TDI) as raw material, peroxy-acid lignin-based polyurethane films were prepared by solution casting in the mixed solvent of *N,N*-dimethylformamide (DMF) and acetone. Effects of isocyanate index on tensile properties, thermal stability and glass transition temperature (T_g), as well as thermal conductivity of the films were studied. The results show that with increase of the isocyanate index, the tensile properties of the film increase firstly and decrease lastly, the thermal stability declines but T_g rises, the thermal conductivity decreases which means that the thermal insulation property become better. When the isocyanate index is 1.55, the tensile properties of the film reach the maximum, with elongation at break and tensile strength are 663.97% and 16.86 MPa, meanwhile, the film has higher T_g and better thermal insulation property.

Keywords: peroxy-acid lignin; polyurethane film; tensile property; thermal stability; thermal conductivity

木质素是植物界仅次于纤维素的一种丰富的大分子有机物质, 它是由苯丙烷结构单元以一定方式聚合起来的复杂的芳香族聚合物^[1]。经研究证明, 具有大量醇羟基和酚羟基的木质素可以代替聚醚多元醇与异氰酸酯发生亲核加成反应用于制备聚氨酯 (PUR) 材料, 这样不但可以减少对石油产品的依赖性, 提高木质素的附加值, 而且为 PUR 工业降低了成本, 对 PUR 工业的发展以及缓减能源危机都具有十分重要的现实意义和战略意义^[2]。

过氧酸木质素是由 CIMV 公司使用 CIMV 过程从小麦秸秆中分离出的一种低聚合度、高羟基含量的木质素。该过程是将小麦秸秆混合于一种乙酸、甲酸以及水以体积比为 30:55:15 的混合溶剂中在 105℃ 下反应 3.5 h, 之后经过处理得到 50% 的纸浆,

25% 的五碳糖和 25% 的纯度约为 95% 的木质素^[3-4]。过氧酸木质素有和酶解木质素相同的羟基含量, 约为 5 mmol/g, 是碱木质素、木质素磺酸钙等羟基含量的 2~3 倍, 且过氧酸木质素的分散系数较低, 分子量较小, 因此在 DMF 等非水相极性溶剂中的溶解性比较好, 相比传统木质素更适合制备 PUR 薄膜材料。笔者以过氧酸木质素代替部分聚乙二醇 (PEG)1000, 与甲苯二异氰酸酯 (TDI) 反应制备 PUR 薄膜, 研究了异氰酸酯指数 (异氰酸酯基团与多元醇中羟基基团的物质的量之比) 对 PUR 薄膜

^{*} 国家自然科学基金项目 (31200449)

联系人: 周永红, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质化学转化与应用研究

收稿日期: 2013-07-03

拉伸性能、热稳定性能、玻璃化转变温度 (T_g) 及导热系数的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

过氧酸木质素: 数均和重均分子量分别为 1 634 和 2 152, 总的羟基含量是 4.92 mmol/g, 包含 3.92 mmol/g 醇羟基, 法国 Compagnie Industrielle de la Matiere Vegetale 公司;

TDI: 化学纯, 格雷西亚 (成都) 化学技术有限公司;

PEG1000: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

丙酮: 分析纯, 南京化学试剂有限公司;

二甲基甲酰胺 (DMF): 分析纯, 天津市天翌科技开发有限公司。

1.2 主要设备及仪器

真空干燥箱: DZF-6020 型, 上海精宏实验设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet IR 550 型, 美国 Nicolet 公司;

电子万能材料试验机: CMT-4304 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

热重 (TG) 分析仪: TG 209 F1 型, 德国 Netzsch 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Diamond DSC 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

导热系数分析仪: T322 型, 加拿大 C-THERM 公司。

1.3 试样制备

将过氧酸木质素在 50℃ 真空干燥箱内干燥 24 h, 将 PEG1000 在 120℃ 真空干燥箱内干燥 2 h。

称取一定质量的过氧酸木质素溶于 40 mL 丙酮与 60 mL DMF 的混合溶剂中, 并加入一定质量的 PEG1000 在 55℃ 搅拌 0.5 h, 使其充分混合均匀。然后加入一定质量的 TDI, 搅拌, 在 75℃ 下密闭反应 1 h。将反应产物倒入聚四氟乙烯模具中, 将模具置于水平台上, 静置 24 h, 最后在 80℃ 下熟化 8 h 以后取出膜片, 放入真空干燥箱中备用。采用的原材料配比如表 1 所示。

1.4 性能测试与表征

FTIR 分析: 称取一定量 (制备的试样总质量的 1%) 的试样, 将其加入 KBr 中充分研磨、压片, 在常温下进行 32 次扫描, 设定扫描分辨率为 1 cm^{-1} ;

表 1 合成过氧酸木质素基 PUR 薄膜时采用的原材料配比

试样编号	异氰酸酯指数	过氧酸木质素质量分数 ¹⁾ /%
LPU1	1.15	30
LPU2	1.35	30
LPU3	1.55	30
LPU4	1.75	30
LPU5	1.95	30

注: 1) 占过氧酸木质素与 PEG1000 质量总和的百分数。

拉伸性能按 GB/T 528-2009 测试, 试样为哑铃形, 总长度为 100 mm, 狭窄部分长度为 25 mm, 窄平行宽度为 5 mm, 试验速度为 200 mm/min;

TG 分析: 试样用量为 5~10 mg, 采用平坦开放的铂金坩埚, 升温范围为 35~800℃, 升温速率为 20℃/min, 载气种类为氮气;

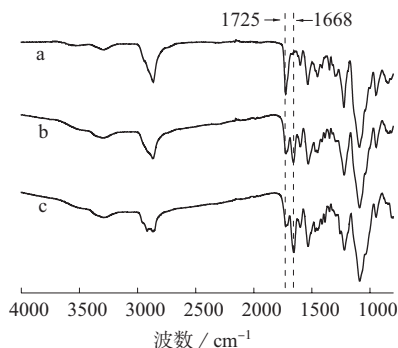
DSC 测试: 试样用量为 2~5 mg, 升温范围为 -60~150℃, 升温速率为 20℃/min, 载气种类为氮气, 载气流量为 20 mL/min, 为避免或尽可能减少试样热历史对 DSC 数据的影响, 在进行 DSC 热分析时, 以第二轮程序升温时获得的数据为准;

导热系数测试: 薄膜的表面平整, 与测试仪的探头贴合, 覆盖探头即可。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 表征

未加过氧酸木质素的纯 PUR 薄膜及试样 LPU3 和 LPU5 的 FTIR 谱图如图 1 所示 (其中, 纯 PUR 薄膜的异氰酸酯指数为 1.55)。



a—未加过氧酸木质素的 PUR; b—LPU3; c—LPU5

图 1 未加过氧酸木质素的 PUR 及试样 LPU3 和 LPU5 的 FTIR 谱图

图 1 中, 1725 cm^{-1} 处为酯羰基 C=O 的伸缩振动峰, 而 1668 cm^{-1} 处为脲中 C=O 的伸缩振动峰。由图 1 可以明显看出, 添加过氧酸木质素后, 酯羰基 C=O 的伸缩振动峰减弱, 即氨基甲酸酯键减少, 而脲中 C=O 的伸缩振动峰增强, 即脲基甲酸酯增多, 且随着异氰酸酯指数的增大, 这种现象进一步得到加强。这可能是因为木质素羟基的活性较低, 导致多余的异氰酸酯基团与氨基甲酸酯反应生成脲

基甲酸酯,而脲基甲酸酯键对 PUR 薄膜的热稳定性影响很大,因此选择适宜的异氰酸酯指数对于过氧酸木质素基 PUR 薄膜的制备具有重要的意义。

2.2 力学性能

图 2 为异氰酸酯指数对过氧酸木质素基 PUR 薄膜拉伸性能的影响。从图 2 可以看出,过氧酸木质素基 PUR 薄膜的拉伸强度和断裂伸长率开始都随着异氰酸酯指数的增大而增大,当异氰酸酯指数达到 1.55 时,拉伸强度和断裂伸长率都达到最大。这可能是由于随着异氰酸酯指数的增大,有更多的异氰酸酯基团和木质素羟基反应,导致 PUR 交联密度增加,形成的薄膜坚韧、有弹性,力学性能高;但随着异氰酸酯指数继续增大,多余的异氰酸酯基团与氨基甲酸酯反应生成越来越多的脲基甲酸酯,导致形成的薄膜变脆,力学性能下降^[5]。

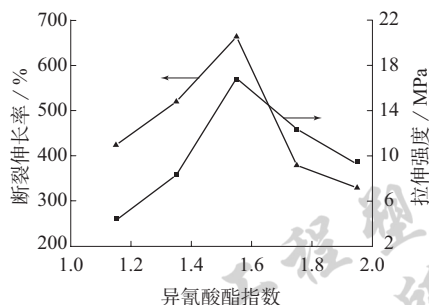


图2 异氰酸酯指数对过氧酸木质素基 PUR 薄膜拉伸性能的影响

2.3 热稳定性能

不同异氰酸酯指数的过氧酸木质素基 PUR 薄膜的 TG 曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着异氰酸酯指数的增大,过氧酸木质素基 PUR 薄膜的初始分解温度逐渐降低,热稳定性能下降,这可能是由于随着异氰酸酯指数的增加,脲基甲酸酯键等不稳定键增加的原因导致。

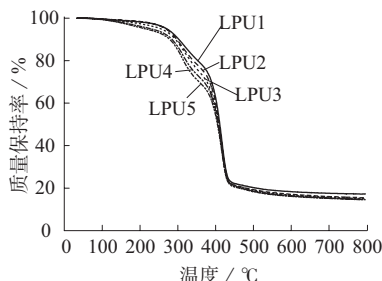


图3 不同异氰酸酯指数的过氧酸木质素基 PUR 薄膜的 TG 曲线

2.4 T_g

在 DSC 曲线上,通过转折线的延线与基线延线的交点得到不同异氰酸酯指数的过氧酸木质素基 PUR 薄膜的 T_g ,如图 4 所示。由图 4 可知,随着异氰酸酯指数的增大,过氧酸木质素基 PUR 薄膜的 T_g

迅速增加,而当异氰酸酯指数超过 1.55 后,薄膜的 T_g 变化不大,基本保持恒定。其主要原因是异氰酸酯指数的增大导致了交联密度的增加,防止软、硬段之间的分离,使相分离限制在一个有限的范围内,从而使过氧酸木质素基 PUR 薄膜的 T_g 迅速增加^[6];而当异氰酸酯指数超过 1.55 后,可能由于交联密度增加缓慢,或基本不变导致了过氧酸木质素基 PUR 薄膜的 T_g 基本稳定。

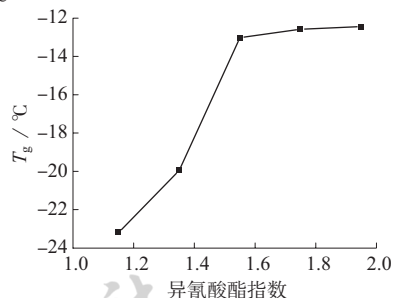


图4 不同异氰酸酯指数的过氧酸木质素基 PUR 薄膜的 T_g

2.5 导热性能分析

近年来, PUR 的隔热研究得到了广泛关注^[7-9],但对 PUR 薄膜的隔热研究甚少。笔者研究了不同异氰酸酯指数的过氧酸木质素基 PUR 薄膜的导热系数,如图 5 所示。从图 5 可以看出,随异氰酸酯指数的增大,过氧酸木质素基 PUR 薄膜的导热系数降低,即薄膜的隔热性能得到提高。当异氰酸酯指数超过 1.55 后,薄膜的导热系数迅速下降,当异氰酸酯指数增加到 1.95 时,薄膜的导热系数相比异氰酸酯指数为 1.15 时降低了 45.8%。

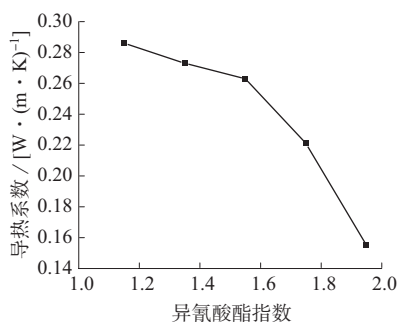


图5 异氰酸酯指数对过氧酸木质素 PUR 薄膜导热系数的影响

3 结论

(1) 用过氧酸木质素替代 30% 的 PEG1000 后,随异氰酸酯指数的增加,过氧酸木质素基 PUR 薄膜的拉伸性能先升高后降低,热稳定性下降, T_g 升高,导热系数下降即隔热性能提高。

(2) 当异氰酸酯指数为 1.55 时,过氧酸木质素基 PUR 薄膜的拉伸性能达到最佳,断裂伸长率和拉伸强度分别为 663.97% 和 16.86 MPa,且具有较高

的 T_g 和较好的隔热性能;继续增加异氰酸酯指数, T_g 基本保持不变,而导热系数迅速下降。

参考文献

- [1] 靳帆. 碱木质素基聚氨酯薄膜制备及其性能表征 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2007.
Jin Fan. The preparation and performance characterization of alkali lignin-based polyurethane film [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2007.
- [2] 邱卫华, 陈洪章. 木质素的结构、功能及高值化利用 [J]. 纤维素科学与技术, 2006, 14(1): 52-59.
Qiu Weihua, Chen Hongzhang. Structure, function and higher value application of lignin [J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2006, 14(1): 52-59.
- [3] Delmas G H, Benjelloun M B, Le B Y, et al. Functionality of wheat straw lignin extracted in organic acid media [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(1): 491-501.
- [4] Delmas M, Lam H Q, Le B Y, et al. A new non-wood pulping process for high silicon content raw materials. Application to rice straw [J]. Appita Journal, 2003, 56(2): 102-106.
- [5] 靳帆, 方桂珍, 刘志明, 等. 麦草碱木质素基聚氨酯薄膜的合成条件

优化 [J]. 东北林业大学学报, 2007(9): 73-74, 77.

- Jin Fan, Fang Guizhen, Liu Zhiming, et al. Optimization of synthetic conditions for lignin-based polyurethane film [J]. Journal of Northeast Forestry University, 2007(9): 73-74, 77.
- [6] Saraf V P, Glasser W G. Engineering plastics from lignin. III. Structure property relationships in solution cast polyurethane films [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1984, 29(5): 1 831-1 841.
- [7] Han M S, Choi S J, Vim J M, et al. Effects of silicone surfactant on the cell size and thermal conductivity of rigid polyurethane foams by environmentally friendly blowing agents [J]. Macromolecular Research, 2009, 17(1): 44-50.
- [8] Kim Y H, Kang M J, Park G P, et al. Effects of liquid-type silane additives and organoclay on the morphology and thermal conductivity of rigid polyisocyanurate-polyurethane foams [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(4): 3 117-3 123.
- [9] Yan Dingxiang, Dai Kun, Xiang Zhidong, et al. Electrical conductivity and major mechanical and thermal properties of carbon nanotube-filled polyurethane foams [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(5): 3 014-3 019.

巴顿菲尔辛辛那提推出全新挤出机组

巴顿菲尔辛辛那提将推出新式紧凑型挤出机组以应对目前窗型材生产中越来越多使用回收料的行业发展趋势。今年 K 展, 巴顿菲尔辛辛那提建材事业部将展示新式组合机组: 将锥形挤出机 conEX63P 背驮式结构安装在 twinEX78-34P 上。由于节省空间且操作简单, 这样的组合具备了成本优势以及体现用户至上的要求。基于两台挤出机都是经实验验证的符合节能标准的设备, 因此新的背驮式解决方案完全能够满足高效节能的所有要求。

当前, 由于经济和生态的原因, 在窗型材生产过程中越来越多地使用回收料。在某些情况下, 这些回收料在使用中超过总质量的 40%, 用于表面不可见的产品, 而所有表面可见的产品的生产仍然使用新料。巴顿菲尔辛辛那提针对此类使用高比例回收料的应用设计开发了 twinEX/conEX 背驮式挤出机组合。两个异向旋转的双螺杆挤出机组可达约 500 kg/h 的挤出量, 如单纯使用平行双螺杆挤出机 twinEX78 塑化产量则为 290 kg/h; 而锥形双螺杆挤出机 conEX63 产量则为 220 kg/h。

得益于共挤机的灵活结构设计, 该设备组合为模具连接提供了最大限度灵活性, 因而模具更换变得简单易操作。挤出机组使用同一个控制柜, 从而节省了成本和空间, 也便于设备运行操作。两台挤出机通过一个共同使用的控制面板来操作, 模具通过一个中央插头来实现, 这样也有助于特殊的设备用户使用。模具可以快速而轻易地连接, 同时也可以排除因错误连接而产生的操作失误。

背驮式解决方案在高效节能方面是目前最完善的方案。

如所有巴顿菲尔辛辛那提挤出机一样, 窗型材生产过程中使用免维护的交流电机以达到最高节能效益。具有自我调节的免维护螺杆芯部温度自动调节系统同样极其节能。绝缘的挤出机机筒大大降低了生产过程中的热量流失和热辐射, 由于温度恒定从而保证了生产工艺稳定性。恒定的温度调节是通过额外的智能功能达到, 如机筒的特殊空气冷却系统, 可防止热量流失并确保温度均匀分布在整个机筒截面的处理单元。

(慧聪网)

高密度聚乙烯塑料管材发展前景预测分析

塑料管材具有性能优异、安全可靠、安装方便、技术成熟、不腐蚀、寿命长等特点, 可广泛应用于室内外给排水、建筑给排水、燃气管、排污管等广阔领域。尤其是高密度聚乙烯 (PE-HD) 塑料管材, 具有耐热、耐老化、力学强度高, 耐环境应力开裂性、抗蠕变性能好, 韧性刚度适当等诸多优点, 其各项技术指标均可达到国际和国家有关标准要求, 与现在使用的钢管相比, 成本可降低 12% 左右, 工作寿命可达 50 年 (钢管一般为 20 年), 而且维护费用低。未来, PE-HD 管将在现今以混凝土管 (水泥管) 和金属管为主导的非民用建筑项目中发挥越来越重要的作用。

在 PE-HD 管的所有应用中, 占据份额较大的是天然气输送, 而在公路和街道建筑用排 / 给水管应用方面所占的份额要小得多。与传统的管材相比, 这种塑料管材的采购成本和安装费用更低。由于 PE-HD 管材比其它类型的管材成本更低、具有良好的抗腐蚀性和更长的使用寿命, 可以预计在不久的将来, 市场对 PE-HD 管材的需求量将会保持持续增长。

(慧聪网)