

变废为宝：以有机玻璃废弃物为原料制备高黏合强度的水基黏合剂 ——大学化学综合实验设计

张凌*, 康静

吉林大学化学学院, 长春 130012

摘要: 本文介绍了以有机玻璃废弃物为原料制备高黏合强度的水基黏合剂的实验方法、黏合剂组成分析及黏合性能研究等内容。本实验可以锻炼学生的合成技能, 拓宽学生的化学视野, 培养学生的创新思想。同时, 教师还可以针对本实验涉及的能源和环境问题对学生进行思政教育, 激发学生努力学习, 用专业知识为国效力的决心和使命感。

关键词: 水基黏合剂; 超分子化学; 塑料废弃物的循环再利用; 化学综合实验

中图分类号: G64; O6

Turn Waste into Valuable: Preparation of High-Strength Water-Based Adhesives from Polymethylmethacrylate Wastes: a Comprehensive Chemical Experiments

Ling Zhang*, Jing Kang

College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China.

Abstract: This paper mainly introduced the synthesis method, composition analysis, and bonding performance of high-strength water-based adhesives prepared from polymethylmethacrylate wastes. This experiment can improve students' experimental skills, broaden their chemical perspectives, and cultivate their innovative thinking. Moreover, teachers can also provide students with ideological and political education regarding the energy and environmental issues involved in this experiment, inspiring students to study hard and use their professional knowledge to serve the country with great determination and sense of mission.

Key Words: Water-based adhesive; Supramolecular chemistry; Recycling of plastic waste; Chemistry comprehensive experiment

当今社会, 聚合物材料在人类生产生活的各个方面都发挥着重要的作用。每年大量的石油化工原料被消耗用来生产塑料制品。然而, 这些塑料制品大多用于一次性用品, 造成了巨大的环境污染和资源浪费^[1]。因此, 如何变废为宝, 利用简单且低成本的方法来实现塑料垃圾的再利用, 对构建可持续发展社会具有重要意义。

黏合剂是一种能够方便地将完全分离的固体基底黏合在一起的材料^[2,3]。然而, 目前所开发和使用的聚合物黏合剂大多是溶剂型的, 这类黏合剂在使用和干燥过程中通常会释放出大量的挥发性有机化合物(VOC)或有毒物质, 造成严重的环境和健康问题^[4]。相比之下, 水基黏合剂是以水为分散介质的黏合剂, 其在使用和干燥过程中不会释放VOC及有毒物质, 因而更加安全环保^[3]。然而, 水基

收稿: 2023-06-28; 录用: 2023-10-13; 网络发表: 2023-10-23

*通讯作者, Email: zhanglingchem@jlu.edu.cn

基金资助: 吉林省自然科学基金(20210101123JC)

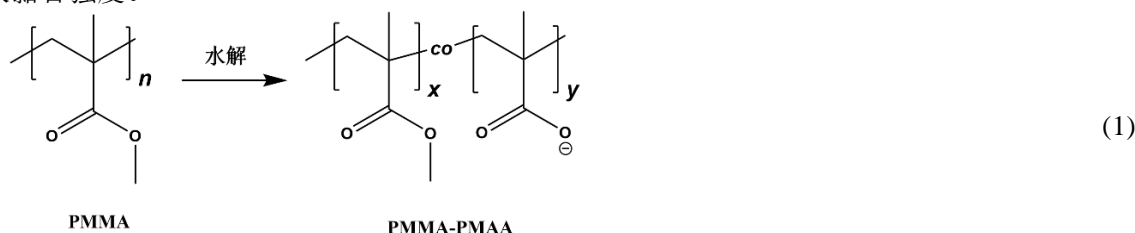
黏合剂的黏合强度通常较低(千帕数量级),这极大地限制了它的应用^[3]。因此,设计和开发高黏合强度的水基黏合剂具有重要意义。在本实验中,我们以有机玻璃废弃物为原料,采用控制其在碱溶液中水解的方法,实现具有高黏合强度的水基黏合剂的制备,并进一步测试黏合剂在各种材料基底表面的黏合强度。

1 实验目的

- (1) 掌握聚酯类聚合物在碱溶液中水解的实验方法及其水解度的调控方法;
- (2) 掌握测试聚合物力学性能的方法;
- (3) 学习超分子作用力的特点及其应用。

2 实验原理

如方程式(1)所示,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中的酯基可以在强碱性环境下发生水解,生成亲水性的羧酸根基团。通过调控水解条件可以控制PMMA的水解度,从而获得具有不同水解度的两亲性嵌段共聚物PMMA-聚甲基丙烯酸(PMMA-PMAA)。对于PMMA-PMAA黏结剂,当其与水混合时,聚合物的疏水性链段可以在疏水-疏水相互作用的驱使下发生聚集,导致聚合物链的高度缠结,从而为黏结剂提供内聚力;另一方面,共聚物中亲水的羧酸基团与基底表面不同官能团间的多种界面超分子相互作用,包括氢键、配位键、范德华力等,为黏结剂提供黏附力。因此,可以通过调控PMMA的水解度控制共聚物中亲、疏水链段的比例,进而可以调控黏结剂中内聚力和黏附力的大小,从而获得最大黏合强度。



3 实验仪器与试剂

仪器:常规玻璃仪器,台秤,加热台,红外光谱仪(VERTEX 80 V,德国Brucker),核磁共振仪(500 MHz, Avance III, 德国Bruker),万能材料试验机(410R250 Tension Instrument, 美国TEST RESOURCES Inc.)。

试剂:PMMA购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;废弃的有机玻璃,可由学生自己收集;甲醇,二氧六环,购买于天津市鑫铂特化工有限公司;氢氧化钾(KOH),购买于天津市光复科技发展有限公司;氢氧化钠(NaOH),购买于国药集团化学试剂有限公司。所有化学试剂均为分析纯,实验时直接使用,不需要进一步处理。

4 实验步骤

以分析纯的PMMA或学生自行收集的有机玻璃废弃物为原料,通过控制水解条件,制备三种具有不同水解度的PMMA-PMAA嵌段共聚物。并进一步通过核磁及红外光谱确定嵌段共聚物的组成;通过搭接剪切实验测试黏结剂的黏合强度;从而摸索出制备具有最佳黏合强度的PMMA-PMAA嵌段共聚物的合成条件。

4.1 制备不同水解度的PMMA-PMAA嵌段共聚物

水解条件1:称取约10 g分析纯的PMMA或10 g有机玻璃废弃物(废弃物需经水及乙醇彻底清洗,除去原料表面污渍后剪成小块)置于250 mL圆底烧瓶中,加入100 mL二氧六环并加热至90 °C使

PMMA完全溶解。将上述溶液冷却至60 °C，并向其中加入KOH的甲醇溶液(8.4 g KOH溶于25 mL甲醇)，升温至90 °C并反应48 h，产物PMMA-PMAA-1可以从溶液中析出。除去上清液并进一步干燥，最终获得粉末状PMMA-PMAA-1 (水解度约为30%左右)。

水解条件2：水解度约为60%的PMMA-PMAA-2的合成方法与上述方法类似，除了采用更大浓度的KOH甲醇溶液(11.2 g KOH溶于30 mL甲醇)外，其余合成步骤与上述完全一致。

水解条件3：为使PMMA的水解度达到90%以上，可采用两步水解法制备具有更大水解度的PMMA-PMAA-3。首先，采用与制备PMMA-PMAA-2完全一致的实验步骤进行第一步水解反应。当产物从碱液中析出后，去除上清液，将产物溶在100 mL 1 mol·L⁻¹的NaOH水溶液中，并在120 °C下回流24 h完成第二步水解反应。将反应后的溶液转移至截留分子量为8000–14000 g·mol⁻¹的透析袋内，置于去离子水中透析三天。并在60 °C下干燥透析袋中的水溶液，最终得到PMMA-PMAA-3粉末。

4.2 黏合性能

可采用金属，包括铁片、铜片、不锈钢片、铝合金片等，木头、塑料等作为黏合基底测试黏合剂的黏合性能。可事先将基底裁成1 cm宽的样条，除木头外，其余基底在施胶前都要用360目的砂纸对基底进行打磨，增大接触面积。然后，取1 g PMMA-PMAA固体并加入0.5 mL去离子水得到黏合剂。如图1所示，控制基底的搭接面积为1 cm×1 cm，并在搭接处涂抹足量的黏合剂，取另一相同基底搭接在施胶处。并在搭接处施加~10 kPa压力，使多余的黏合剂溢出搭接面以外，去除溢出的多余黏合剂，从而保证实验的平行性。制好的样条在室温环境下干燥约3天(也可以利用吹风机加速其干燥过程)。干燥好的样条可在万能材料试验机上定量测试其黏合强度。



图1 搭接实验样品制备的示意图

5 结果表征

5.1 PMMA-PMAA的组成分析

用核磁共振氢谱对不同水解条件下制备的PMMA-PMAA的组成进行定量分析。图2所示的是分析纯的PMMA及其分别经过三种水解条件所制备的PMMA-PMAA嵌段共聚物的核磁谱图。其中峰a和b分别对应于聚合物中亚甲基及酯基上的氢原子的化学位移。对于每一个PMMA-PMAA的核磁谱图，设定峰a的相对积分面积为2，b峰相对于a峰的相对积分面积为N，则PMMA-PMAA中聚甲基丙烯酸甲酯的相对含量为 $N/3 \times 100\%$ ；聚甲基丙烯酸的相对含量(水解度)为 $(1 - N/3) \times 100\%$ 。对于以分析纯的PMMA为原料所制备的三种水解产物PMMA-PMAA-1、PMMA-PMAA-2及PMMA-PMAA-3，经计算其水解度分别为37%、66%、99%。

5.2 PMMA-PMAA的红外分析

可用红外光谱对不同水解条件下制备的PMMA-PMAA的组成进行定性分析。分析纯的PMMA及其分别经过三种水解条件所制备的PMMA-PMAA嵌段共聚物的红外光谱图如图3所示。其中酯基的伸缩振动峰出现在1725 cm⁻¹处；3350和1562 cm⁻¹处的红外吸收峰分别为羧基上—OH和C=O的振动峰。随着水解反应中碱浓度的增加和水解时间的延长，产物PMMA-PMAA-1、PMMA-PMAA-2及PMMA-PMAA-3中酯基在1725 cm⁻¹处的峰的强度逐渐降低，而羧基在3350和1562 cm⁻¹处的峰的强度逐渐升高，证明其水解程度的提高，此结果与核磁共振的结果一致。

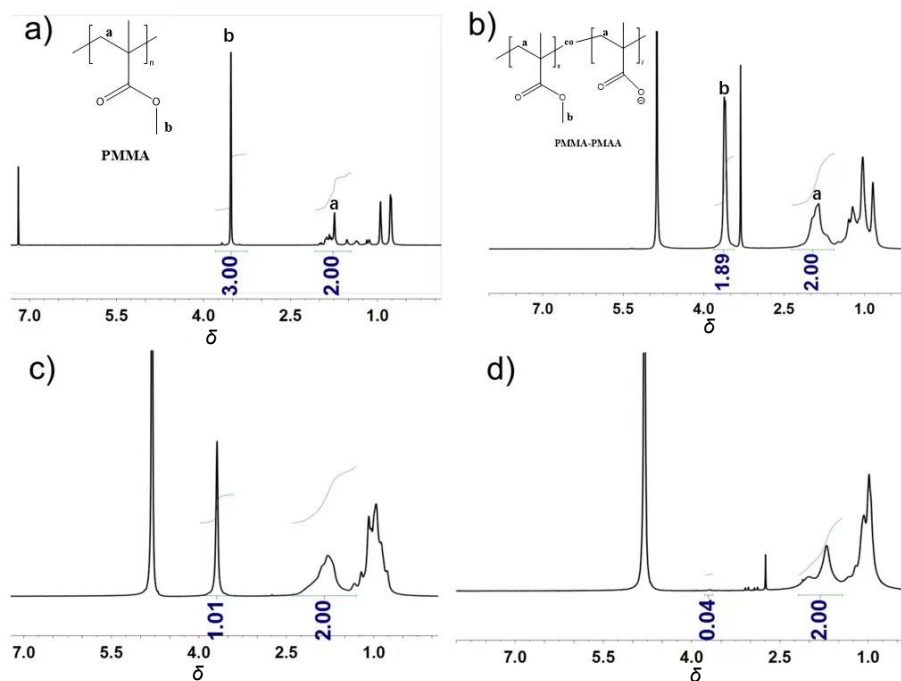


图2 PMMA及其三种水解产物的核磁谱图

(a) PMMA; (b) PMMA-PMAA-1; (c) PMMA-PMAA-2; (d) PMMA-PMAA-3

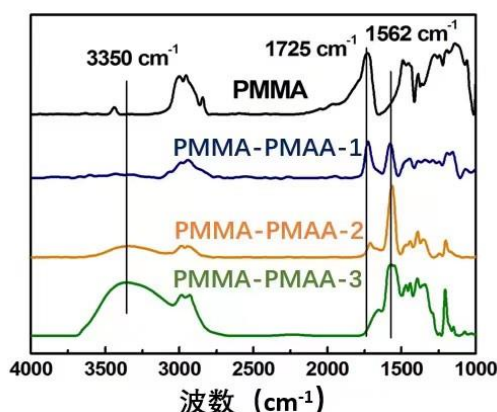


图3 分析纯的PMMA及其三种水解产物的红外光谱图

5.3 PMMA-PMAA的黏合强度分析

利用搭接剪切实验，在万能材料测试机上测试黏结剂的黏合强度。图4a所示的是以分析纯的PMMA为原料，分别经过三种水解条件制备的三种黏合剂在各种材料表面的黏合强度。从图中可见，PMMA-PMAA-2对各种基底均表现出了最大的黏合强度。根据核磁结果，PMMA-PMAA-2中决定黏合剂内聚力的疏水嵌段聚甲基丙烯酸甲酯占34%，决定黏附力的亲水嵌段聚甲基丙烯酸占66%，两者的比例比较均衡且为最佳比例，因此，PMMA-PMAA-2具有最大的黏合强度。如图4b，以PMMA-PMAA-2为黏合剂所黏结的铁片可以轻松提起25 kg的重物(搭接面积为1 cm × 1 cm)。然而，对于PMMA-PMAA-1，其疏水与亲水嵌段比为63 : 37，相对较少的亲水基团使得该黏合剂的表面黏附力明显低于黏合剂的内聚力，因此黏合强度较低。同样地，对于水解度为99%的PMMA-PMAA-3，其内聚力要远小于表面黏附力，因此其黏合强度同样较低。综上，合成PMMA-PMAA-2的水解条件2为制备黏合剂的最佳水解条件。

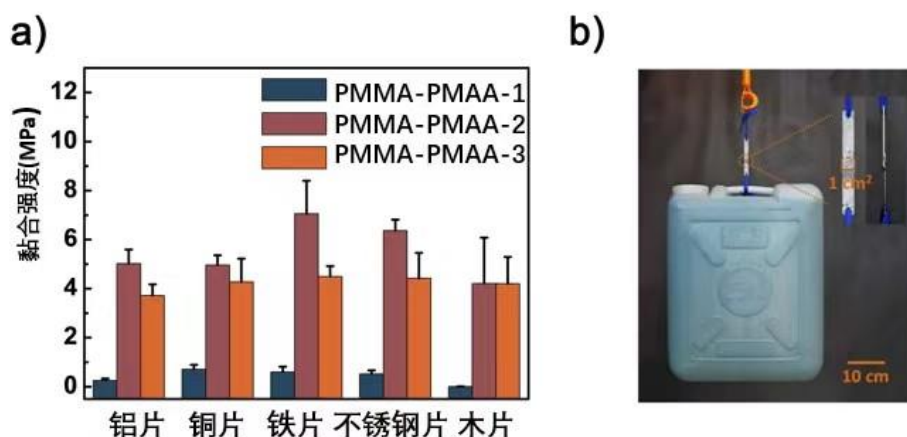


图4 以分析纯的PMMA为原料制备的三种黏结剂的黏合强度

(a) 三种黏结剂在各种基底表面的黏合强度；(b) PMMA-PMAA-2黏结剂黏结铁片后的承重实物照片

以随机收集的三组PMMA废弃物为原料，按照水解条件2的步骤分别水解PMMA废弃物，所得的三组黏合剂的黏合强度如图5所示。其中，以第一组PMMA废弃物为原料制备的黏合剂-W1的黏合强度与以分析纯的PMMA为原料制备的黏合剂的黏合强度最接近，而以第二或第三组废弃物为原料制备的黏合剂的黏合强度稍低，这一方面可能是由于不同PMMA废弃物的分子量不同，而导致其产物的水解度不同而影响其黏合强度；另一方面可能是由于回收的PMMA废弃物发生老化、降解等，而使其组成发生变化而影响其黏合效果。但所获得的水基黏结剂在各种材质基底表面都表现出良好的黏合效果。

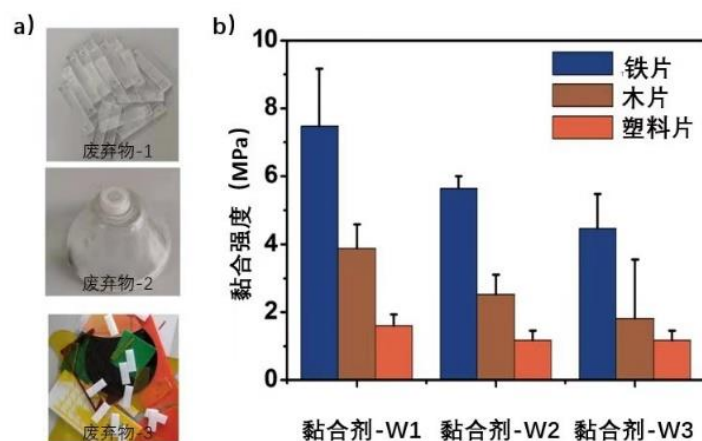


图5 有机玻璃废弃物及分别以其为原料制备的黏结剂的黏合强度

6 实验组织运行建议

(1) 本实验是高分子学科的综合性和实验，涉及化学合成与材料表征等多个环节，建议本科高年级开设。建议学生课前查阅超分子化学的相关书籍及文献，理解超分子作用力的特点及其与共价键的区别，充分理解实验原理，做好预习。

(2) 本实验的反应时间较长，涉及的仪器较多。教师可根据实际条件分几次课完成。建议可分组进行实验，每组2-3名同学，小组同学间可轮换跟踪实验反应，确保实验安全。同时，同组同学间以及不同实验组间可对比所制备的黏合剂的黏合性能，并讨论影响黏合剂黏合强度的因素及优化策略。课后要求学生独立完成实验报告，并对实验结果进行处理和分析，归纳总结。

(3) 本实验可以用分析纯的PMMA或有机玻璃废弃物作为原料制备黏合剂。由于回收的PMMA废弃物可能存在老化、部分降解, 以及分子量不同等问题, 所获得的黏合剂的黏合强度可能会不尽相同。在本论文的结果表征部分, 同时给出了以分析纯的PMMA及随机回收的三组有机玻璃废弃物为原料制备黏合剂的黏合强度结果, 供老师和同学参考。

(4) 可以“白色污染”及“能源危机”为话题开展课程思政, 加强学生对我国能源与环境危机现状的认识, 引导学生从自我做起减少浪费, 爱护环境。并进一步激发学生作为社会栋梁的责任与担当, 激励学生努力学习, 用专业知识解决问题, 为国效力。

7 结语

本文介绍了一个大学化学综合实验——以有机玻璃废弃物为原料制备高黏合强度的水基黏合剂。本实验的内容既包含水基黏合剂的合成方法, 又涉及对高分子材料的组成、结构和性能研究的常用表征方法。通过本实验, 不仅可以锻炼学生的化学合成技能, 还有助于使学生掌握红外、核磁等大型仪器的使用方法及数据分析; 通过对合成条件的摸索, 培养学生的科研思路和化学素养, 全面提升学生的综合能力, 为学生日后工作及科研奠定基础。同时, 本实验的研究内容是针对当今社会存在的能源和环境问题; 且所制备的水基黏合剂绿色环保, 黏合强度高, 是一种实用化的理想黏合材料。通过本实验的教学, 有助于使学生了解目前科研的前沿发展, 激发学生对化学及科研的学习热情和兴趣, 培养学生灵活运用所学知识解决实际问题的能力。

参 考 文 献

- [1] 赵利. 泰州科技, **2011**, No. 6, 26.
- [2] Xiang, Q.; Xiao, F. *Construct. Build. Mater.* **2020**, 235, 117529.
- [3] Li, Z.; Zhou, F.; Li, Z.; Lin, S.; Chen, L.; Liu, L.; Chen, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 25194.
- [4] Liang, X.; Sun, X.; Lu, Q.; Ren, L.; Liu, M.; Su, Y.; Wang, S.; Lu, H.; Gao, B.; Zhao, W. *Atmos. Environ. X* **2021**, 245, 118014.