

蓖麻油-大豆油酯交换产物增韧改性环氧树脂的研究

宋禹泉¹, 张 续¹, 陈 芝¹, 姚 明¹, 张 均², 姜志国^{1*}

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029;

2. 惠州北化工产学研基地有限公司, 广东 惠州 516000)

摘要:利用随机酯交换反应制备一系列改性蓖麻油,并研究其配方及用量对环氧树脂的增韧效果。通过扫描电镜、力学性能、热学性能测试发现,蓖麻油与大豆油按照 100:35 的质量比制备的改性蓖麻油对环氧树脂的增韧效果最佳,加入树脂质量 10% 的该改性蓖麻油,固化物的综合性能最优。固化物冲击强度提高 80.3%,达到 35.7 kJ/m²,拉伸强度为 75.3 MPa,热失重温度为 335.0℃,玻璃化转变温度为 103.2℃。

关键词:环氧树脂;蓖麻油;增韧;耐冲击;酯交换

中图分类号:TQ323.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)02-0198-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.02.038

Study on toughening epoxy resin by transesterification products between castor oil and soybean oil

SONG Yu-quan¹, ZHANG Xu¹, CHEN Zhi¹, YAO Ming¹, ZHANG Jun², JIANG Zhi-guo^{1*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Huizhou BUCT Production, Learning and Research Base Co., Ltd., Huizhou 516000, China)

Abstract: A series of modified castor oil is prepared by means of random transesterification reaction, and influences of its formulation and content on its toughening effect to epoxy resin is researched. It is found through scanning electron microscopy, mechanical property test and thermal property tests that the modified castor oil prepared by blending castor oil and soybean oil at a ratio of 100:35 has the best toughening effect on epoxy resin, and the cured epoxy resin will have the best comprehensive performance if the adding mass of such modified castor oil is 10% that of epoxy resin. The impact strength of cured epoxy resin increases by 80.3% to 35.7 kJ/m², the tensile strength is 75.3 MPa, the weight loss temperature is 335.0℃, and the glass transition temperature is 103.2℃.

Key words: epoxy resin; castor oil; toughening; impact resistance; transesterification

环氧树脂优异的电绝缘性能、力学性能、粘接性能及化学稳定性,在工业上常被用于制备电气绝缘器件、耐热复合材料、涂料及粘合剂。环氧树脂的工业化生产已有 70 余年,应用遍及化工、能源、机械等工业的各个领域。除了具备众多优点,环氧树脂的缺点也较为明显。当环氧树脂固化后,体系高度交联,宏观往往表现出很高的力学性能,与此同时,环氧树脂固化后体系变脆、韧性较低,在受到外部冲击时引发裂纹,进而导致开裂。因此提高环氧树脂的韧性始终是一个亟待解决的课题。

近年来,化石资源日渐枯竭,人们对可再生资源增韧环氧树脂的关注度逐渐上升,增韧方法也层出不穷。近 10 年来,利用植物油及其衍生物^[1-4]、木质素^[5-7]、单宁酸^[8-9]及腰果酚^[10-12]等一系列柔性材料增韧环氧树脂的研究频有报道。其中,蓖麻油是一种具备柔性脂肪酸链的生物基多元醇,不仅具备生物基材料不依赖石油产业链的优点,还具备聚酯多元醇的黏度低、来源广泛等特点。在环氧树脂

固化过程中,蓖麻油内的羟基能与酸酐类固化剂反应,最终通过化学键的方式接入到环氧网络。但由于蓖麻油与环氧树脂相容性较好,固化后为均相体系,因此纯蓖麻油对环氧树脂的增韧效果不佳。Sudha^[13]曾将蓖麻油的双键环氧化改性后引入到环氧树脂体系内,利用其柔性的脂肪酸链达到对环氧树脂增韧的效果,最终力学性能与韧性均有提高。

笔者采用与环氧树脂相容性较差的大豆油对蓖麻油进行随机酯交换反应,由于反应物均为甘油三酯,因此随机酯交换仅改变甘油三酯链上的脂肪酸分布比例^[14],反应后产物在保留柔性的脂肪酸链及部分羟基的同时,改变了与环氧树脂体系的相容性,使其在环氧树脂固化过程中脂肪酸链可以析出形成微相分离,增强界面性能,达到了增韧的目的。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料如表 1 所示。

收稿日期:2020-04-16;修回日期:2020-12-20

作者简介:宋禹泉(1995-),男,硕士研究生,研究方向为环氧树脂及聚氨酯的合成与改性, songyuquansongyu@163.com;姜志国(1965-),男,博士,副教授,研究方向为聚氨酯功能材料,通讯联系人, jiangking@vip.sina.com。

表1 实验原料

原料名称	原料规格	生产厂家
双酚 A 型环氧树脂(EP)	工业级	天津科丰高新技术有限公司
甲基四氢(MTHPA)	工业级	北京北化工程技术有限公司
邻苯二甲酸酐		
二甲基苄胺(BDMA)	分析纯	亨斯迈先进化工材料有限公司
蓖麻油(C.O.)	工业级	天津科丰高新技术有限公司
大豆油(S.O.)	食品级	益海嘉里金龙鱼粮油食品股份有限公司
钛酸四丁酯(TBT)	分析纯	国药集团化学试剂北京有限公司

1.2 实验设备

实验设备如表2所示。

表2 实验设备

设备	型号	生产厂家
集热式磁力搅拌器	DF-101S	上海力辰仪器科技有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9023A	上海一恒科技有限公司
差示扫描量热仪	TA Q100	美国 TA 公司
热重分析仪	TGA Q50	美国 TA 公司
万能材料试验机	XWW-20A	济南新时代试金仪器有限公司
冲击试验仪	CHARPY X CJ-4	承德金建检测设备有限公司
模具	—	成都华益精密模具制造有限公司

1.3 改性蓖麻油的合成

在放有磁力转子的三口瓶内加入一定量的蓖麻油与大豆油;将三口瓶置于 110℃ 油浴锅内,连接真空泵脱水 1 h;恢复至常压,升温至 180℃ 通氮气 30 min;加入 0.3 g 钛酸四丁酯,继续反应 5 h;冷却至室温,收集改性后的蓖麻油。其中,改性蓖麻油的酯交换度等于配方中大豆油的摩尔比。根据原料中蓖麻油与大豆油的用量,将改性蓖麻油样品记作 S-0~S-70,具体数据如表3所示。

表3 改性蓖麻油的配方

样品	蓖麻油质量/g	大豆油质量/g	酯交换度/%
S-0	100	0	0
S-10	100	10	9.6
S-20	100	20	17.4
S-25	100	25	20.9
S-30	100	30	24.1
S-35	100	35	27.0
S-40	100	40	29.7
S-45	100	45	32.2
S-50	100	50	34.6
S-60	100	60	38.8
S-70	100	70	42.5

1.4 环氧树脂的固化

将环氧树脂、固化剂甲基四氢邻苯二甲酸酐、促进剂二甲基苄胺按照 100:85:0.5 的质量比例混合后,加入一定量的改性蓖麻油,利用高速搅拌机进行充分搅拌后,脱泡并浇注于硅胶模具内,按照 70℃/3 h+140℃/3 h 的条件置于烘箱内固化。

1.5 测试表征

1.5.1 冲击强度测试

按照国标 GB/T 2567—2008 中所述的方法制备无缺口冲击样条并使用冲击试验仪测试。

1.5.2 拉伸强度测试

按照国标 GB/T 2657—2008 中所述的方法制备哑铃型样条,并将其装载到万能材料试验机中进行拉伸强度测试,其中拉伸速率为 2 mm/min。

1.5.3 DSC 测试

取 5~10 mg 的固化物样品放于 DSC 中的小坩埚内,并将其密封,在 N₂ 气氛保护下,由 25~300℃ 对样品进行扫描,升温速率为 10℃/min。

1.5.4 热失重分析

取 5~10 mg 固化物样品放于 TGA 中的小坩埚内,在 N₂ 气氛保护下,由室温升至 800℃ 并对样品的质量损失进行测试,升温速率为 10℃/min。

1.5.5 扫描电镜分析

将固化后样品液氮脆断,对断面表面喷金,在扫描电压 15 kV 下进行扫描电镜分析。

2 结果与讨论

2.1 改性蓖麻油酯交换度对固化物力学性能的影响

S 系列改性蓖麻油的酯交换度对环氧树脂固化物冲击强度与拉伸强度的影响如图 1 所示。

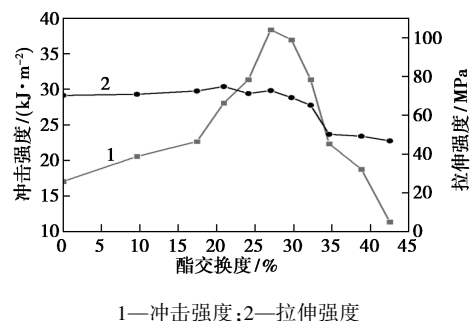


图1 改性蓖麻油酯交换度对环氧树脂固化物冲击强度与拉伸强度的影响

未加入 S 系列改性蓖麻油的环氧树脂冲击强度为 19.8 kJ/m²,拉伸强度为 76.84 MPa。其中改性蓖麻油质量为树脂质量的 20%,由图 1 中可以看出,当加

入纯蓖麻油(S-0)时,固化物冲击强度由 19.8 kJ/m² 降至 17.1 kJ/m²; 拉伸强度由 76.84 MPa 降至 70.3 MPa, 固化物整体力学性能下降。原因是蓖麻油与环氧树脂体系相容性良好, 固化时以共价键的方式接入环氧树脂主体结构中, 固化后二者形成均相结构, 无法起到增韧效果。另外, 固化物内蓖麻油中较长的脂肪酸柔性链会降低体系的交联密度, 进而力学性能下降。

随着改性蓖麻油酯交换度的上升, 甘油三酯链上的大豆油脂脂肪酸的比例上升, 而大豆油脂脂肪酸与环氧树脂体系不相容, 固化时以分散相形式析出, 形成海岛结构, 而甘油三酯链上相容性较好的蓖麻油脂肪酸以共价键形式接入环氧体系, 分散相与连续相之间形成良好的界面相互作用, 起到增韧效果, 同时拉伸强度小幅上升。当酯交换度为 27.0% (即 S-35) 时, 固化物冲击强度达到最高值 38.4 kJ/m², 拉伸强度为 72.8 MPa; 继续提高酯交换度, 冲击强度与拉伸强度开始下降。这是因为甘油三酯链上大豆油脂脂肪酸的比例持续增高, 与环氧树脂体系不相容的成分增多, 固化物虽仍具有海岛结构, 但分散相与连续相之间的相互作用开始减弱, 形成界面分离。在受到外界冲击时无法有效将能量传递于分散相, 增韧效果下降。同时, 分散相部分成为固化物中的缺陷, 拉伸强度也大幅下降。因此, 当酯交换度为 27% (即 S-35) 时, 改性蓖麻油增韧效果最佳。

2.2 改性蓖麻油酯交换度对固化物断面形貌的影响

不同酯交换度的改性蓖麻油增韧环氧树脂固化物的断面扫描电镜图如图 2 所示。

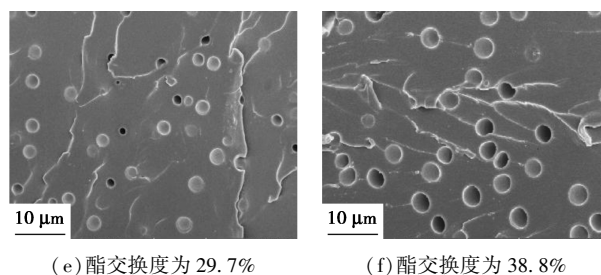
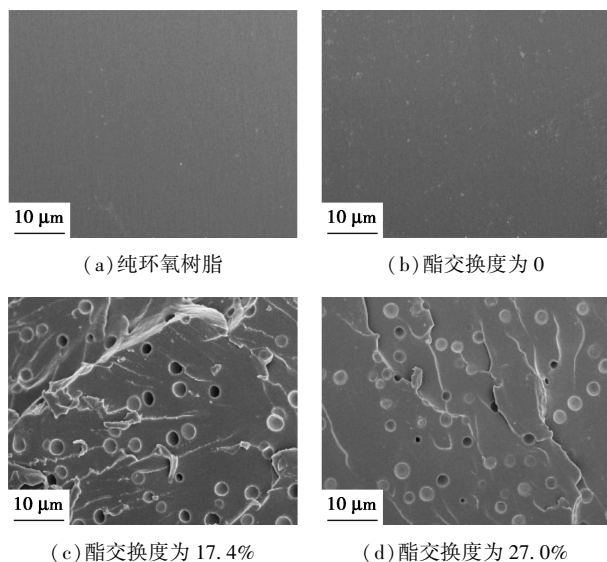


图 2 改性蓖麻油增韧环氧树脂固化物的电镜图

由图 2(a)、图 2(b) 中可以看出, 纯环氧树脂固化物、加入纯蓖麻油的环氧树脂固化物在扫描电镜下几乎无区别, 均为均相体系, 且断面光滑, 表现为脆性断裂。由图 2(c) 中可以看出, 加入酯交换度 17.4% 的改性蓖麻油的环氧树脂固化物中出现明显的海岛结构, 其中作为“海岛”分散相结构的尺寸为 1.5~3.5 μm, 整个断裂面粗糙且出现断裂纹, 表现为韧性断裂。由图 2(d) 中可以看出, 当酯交换度为 27.0% 时, 海岛结构数量小幅增加, 尺寸减小为 1.0~2.0 μm, 此时具有最佳的增韧效果, 断面表现为韧性断裂。由图 2(e) 中可以看出, 当酯交换度升高为 29.7% 时, 海岛结构数量减少, 尺寸上升为 1.0~3.0 μm, 对应冲击强度小幅下降, 断面表现为韧性断裂。由图 2(f) 中可以看出, 当酯交换度升高为 38.8% 时, 海岛结构数量大幅减少, 尺寸增大为 2.5~4.5 μm, 与连续相部分相互作用力较弱, 已成为树脂体系的内部缺陷, 对应冲击强度、拉伸强度均低于纯环氧树脂。

2.3 改性蓖麻油用量对固化物力学性能的影响

环氧树脂体系加入酯交换度为 27.0% 的改性蓖麻油 (即 S-35) 时具有最高的冲击强度。改性蓖麻油用量对冲击强度、拉伸强度的影响如图 3 所示。

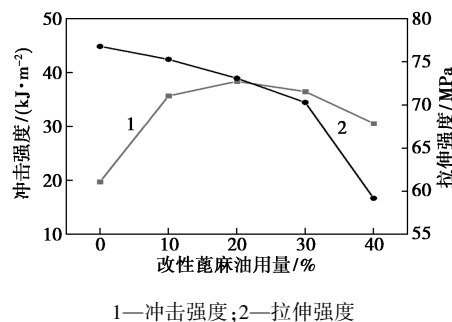


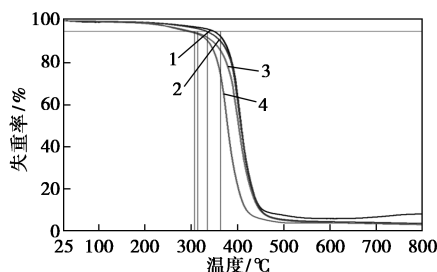
图 3 改性蓖麻油用量对环氧树脂固化物冲击强度与拉伸强度的影响

由图 3 中可以看出, 随着改性蓖麻油用量由 0 升高到树脂质量的 30%, 拉伸强度由 76.8 MPa 下降为 70.3 MPa, 这是因为改性蓖麻油内大量的脂肪

酸链柔性结构会稀释环氧树脂的交联密度,用量越多,交联密度越低,因此拉伸强度下降。当改性蓖麻油用量由30%达到40%时,过量的改性蓖麻油甚至使环氧树脂内部分子的相互作用力减弱,起到增塑剂的作用,拉伸强度大幅下降至59.2 MPa。而冲击强度随着用量的升高表现出先上升后下降的趋势,当改性蓖麻油用量由0升高为20%时,冲击强度由19.8 kJ/m²升高至38.4 kJ/m²,进一步增加改性蓖麻油用量到40%,体系不再增韧而表现为增塑作用,冲击强度下降为30.6 kJ/m²。

2.4 改性蓖麻油用量对固化物热稳定性的影响

添加树脂质量0、10%、20%、30%的改性蓖麻油(酯交换度27%)对环氧树脂固化物热稳定性的影响如图4所示。



1—0;2—10%;3—20%;4—30%

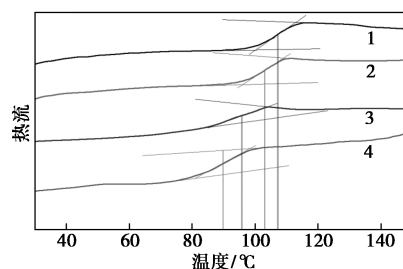
图4 不同改性蓖麻油用量的固化物热失重曲线

由图4中可以看出,随着改性蓖麻油质量分数的提高,环氧树脂固化物的热失重温度(失重5%的温度)逐渐降低,其中改性蓖麻油用量为10%的固化物热失重温度为335℃,与纯环氧树脂固化物相比仅下降15.7℃;而改性蓖麻油用量为20%、30%的固化物热失重温度分别下降50.9、59.4℃,表明改性蓖麻油用量过多显著降低了固化物的热稳定性。当温度达到350℃时,改性蓖麻油内双键氧化,生成小分子挥发物,质量减少,因此固化物内改性蓖麻油用量越高,双键越多,体系失重越高。另外,改性蓖麻油用量为30%的固化物最速热失重温度低于其他,原因与过量改性蓖麻油增塑体系有关。

2.5 改性蓖麻油用量对固化物玻璃化转变温度的影响

添加树脂质量分数分别为0、10%、20%、30%的改性蓖麻油(酯交换度27%)对环氧树脂固化物玻璃化转变温度的影响如图5所示。

由图5中可以看出,添加改性蓖麻油的环氧树脂固化物与未添加改性蓖麻油的环氧树脂固化物均为单一的玻璃化转变区域,表明改性蓖麻油与环氧树脂体系相容性良好。随着改性蓖麻油用量从0提



1—0;2—10%;3—20%;4—30%

图5 不同改性蓖麻油用量的固化物非等温DSC扫描曲线

高到树脂质量的30%,固化物玻璃化转变温度从纯环氧树脂的106.3℃下降为89.7℃,其原因与2.3中拉伸强度下降的原因相同,改性蓖麻油内大量的脂肪酸链柔性结构稀释环氧树脂的交联密度,且用量越多,交联密度越低,因此在宏观上表现为玻璃化转变温度的下降。

2.6 改性蓖麻油用量的确定

S-35改性蓖麻油用量对固化物性能的影响如表4所示。其中改性蓖麻油S-35用量为树脂质量10%时,固化物的综合性能最优,固化物冲击强度为35.7 kJ/m²,拉伸强度为75.3 MPa,热失重温度为335.0℃,玻璃化转变温度为103.2℃。与纯环氧树脂固化物相比,冲击强度提高80.3%,拉伸强度降低2.0%,热失重温度降低4.3%,玻璃化转变温度降低2.9%。

表4 不同改性蓖麻油质量分数的固化物性能数据

S-35 用量/ %	冲击强度/ (kJ·m ⁻²)	拉伸强度/ MPa	热失重 温度/℃	玻璃化转变 温度/℃
0	19.8	76.8	350.7	106.3
10	35.7	75.3	335.0	103.2
20	38.4	72.8	299.8	95.8
30	36.5	70.3	291.3	89.7

3 结论

采用蓖麻油与大豆油随机酯交换反应制备改性蓖麻油并对环氧树脂进行增韧改性,结论如下:

(1)在力学性能测试及扫描电镜分析(SEM)中发现,当固定改性蓖麻油用量为树脂质量的20%时,以蓖麻油与大豆油质量比100:35制备出的改性蓖麻油(即S-35)与环氧树脂具有最适中的相容性,增韧效果最佳,其中冲击强度由纯环氧树脂的19.8 kJ/m²提高至38.4 kJ/m²;拉伸强度由76.84

MPa 略下降为 72.8 MPa。

(2) 通过调整改性蓖麻油 S-35 的用量发现,随着用量的提升,固化物拉伸强度、热失重温度、玻璃化转变温度下降,冲击强度先上升后下降。其中改性蓖麻油 S-35 用量为环氧树脂质量的 20% 时,固化物的冲击强度达到最高值 38.4 kJ/m²,但用量为 10% 时的固化物综合性能最优,具有最佳的增韧效果,冲击强度达到 35.7 kJ/m²,提高了 80.3%,拉伸强度为 75.3 MPa,热失重温度为 335.0℃,玻璃化转变温度为 103.2℃。

参考文献

- [1] Sahoo S K, Mohanty S, Nayak S K. Synthesis and characterization of bio-based epoxy blends from renewable resource based epoxidized soybean oil as reactive diluent[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2015, 33(1): 137-152.
- [2] Park S J, Jin F L, Lee J R. Thermal and mechanical properties of tetrafunctional epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil[J]. Materials Science & Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, 2004, A374(1-2): 109-114.
- [3] Chen Yan, Yang Liting, Wu Jiahui, et al. Thermal and mechanical properties of epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 113(2): 939-945.
- [4] Jin F L, Park S J. Impact-strength improvement of epoxy resins reinforced with a biodegradable polymer[J]. Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, 2008, A478(1-2): 402-405.
- [5] Liu Wanshuang, Zhou Rui, Goh H L S, et al. From waste to functional additive: Toughening epoxy resin with lignin[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(8): 5810-5817.
- [6] Sun Gang, Sun Hongguang, Liu Yu, et al. Comparative study on the curing kinetics and mechanism of a lignin-based-epoxy/anhydride resin system[J]. Polymer, 2007, 48(1): 330-337.
- [7] Mansouri N E, Yuan Q, Huang F. Synthesis and characterization of kraft lignin based epoxy resins BioResources [J]. Bioresources, 2011, 6(3): 2492-2503.
- [8] Fei Xiaoma, Wei Wei, Zhao Fangqiao, et al. Efficient toughening of epoxy-anhydride thermosets with a biobased tannic acid derivative [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(1): 596-603.
- [9] Fei Xiaoma, Zhao Fangqiao, Wei Wei, et al. Tannic acid as a bio-based modifier of epoxy/anhydride thermosets[J]. Polymers, 2016, 8(9): 314-325.
- [10] Wang X, Zhou S, Guo W W, et al. Renewable cardanol-based phosphate as a flame retardant toughening agent for epoxy resins [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(4): 3409-3416.
- [11] Chen Jie, Nie Xiaolan, Liu Zengshe, et al. Synthesis and application of polyepoxide cardanol glycidyl ether as biobased polyepoxide reactive diluent for epoxy resin[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(6): 1164-1171.
- [12] Darroman E, Durand N, Boutevin B, et al. Improved cardanol derived epoxy coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 91: 9-16.
- [13] Sudha G S, Kalita H, Mohanty S, et al. Biobased epoxy blends from epoxidized castor oil: Effect on mechanical, thermal, and morphological properties[J]. Macromolecular Research, 2017, 25(5): 420-430.
- [14] Ahmadi L, Wright A J, Marangon A G. Structural and mechanical behavior of tristearin/triolein-rich mixtures and the modification achieved by interesterification [J]. Food Biophysics, 2009, 4(2): 64-76. ■
- [15] naphthol at boron-doped diamond electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 507(1): 206-214.
- [16] 樊鹏跃, 崔建国, 李玲. pH 对高铁酸钾辅助聚合氯化铝去除废水中 Cu²⁺ 的影响研究[J]. 环境污染与防治, 2014, 36(3): 78-81.
- [17] 王国华, 李晨光, 孙晓, 等. 高铁酸钾强化 PAC 去除景观水体中藻类的研究[J]. 中国给水排水, 2010, (9): 90-92.
- [18] 程爽. 高铁酸钾的制备及预氧化强化混凝效果研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2017.
- [19] Zhang Z C. The flocculation mechanism and treatment of oily wastewater by flocculation [J]. Water Science and Technology, 2017, 76(10): 2630-2637.
- [20] 陈国炜, 徐得潜, 张之源. 絮凝沉淀法处理宣纸黑液的研究[J]. 工业用水与废水, 2001, (5): 26-28.
- [21] Michaud P A, Panizza M, Ouattara L, et al. Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2003, 33(2): 151-154.
- [22] Panizza M, Michaud P A, Cerisola G, et al. Anodic oxidation of 2-

(上接第 197 页)

- [23] 耿榕, 赵国华, 刘梅川, 等. 掺硼金刚石膜电极表面产生羟基自由基的原位 ESR 研究[J]. 物理化学学报, 2010, (6): 43-48.
- [24] Carlos A Martínez-Huitle, Sergio Ferro. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes[J]. Chemical Society Reviews, 2006, 35: 1324-1340.
- [25] 徐正超, 刘阳, 王世琦, 等. 吸附-电化学法组合工艺处理废乳化液[J]. 化工环保, 2019, 39(4): 408-412.
- [26] 蒋彬, 吴浩汀. 氨吹脱/投炭 SBR 处理垃圾渗滤液[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2007, (5): 822-825.
- [27] 蒋绍阶, 刘静, 盛贵尚. 掺硼金刚石薄膜电极电化学氧化垃圾渗滤液实验研究[J]. 水处理技术, 2014, 40(10): 16-19, 23.
- [28] 胡靖源, 马莉, 朱成武, 等. 微观结构与降解温度对掺硼金刚石薄膜电极电氧化降解活性橙 X-GN 染料废水的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(11): 27-35.
- [29] 孙萍萍, 隋欣. 电化学氧化技术处理有机废水的研究[J]. 当代化工, 2015, (11): 2625-2628. ■