

环氧脂肪酸甲酯增塑剂对乙酰木粉基复合材料性能的影响

谢振华¹, 金立维^{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, 江苏南京210042; 2. 中国林业科学研究院 林业新技术研究所, 北京100091)

摘要: 利用熔融挤出的方法制得乙酰化木粉(AWF)/低密度聚乙烯(LDPE)复合材料, 在制备过程中将3种环氧脂肪酸甲酯增塑剂添加到复合材料中, 对复合材料的力学性能、吸水率、接触角及表面能、增塑剂热迁移、热机械性能和动态热机械性能进行了研究。结果表明: 随着增塑剂质量分数的增加, 材料的力学性能不断下降, 但整体来说添加1号增塑剂的材料力学强度最高; 同时该材料具有最低的吸水率, 接触角测试也能验证其界面极性最小。在85℃及100 min内1号增塑剂的热迁移常数相比最小, 但随着时间的延长3号增塑剂在材料中的保留最好。TMA结果显示, 随着温度的增大材料的膨胀加剧, 添加3号增塑剂的复合材料相比具有最大的线膨胀系数。

关键词: 生物基增塑剂; 乙酰化木粉; 低密度聚乙烯; 环氧脂肪酸甲酯; 性能

中图分类号: TQ325.1; TQ414.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)06-0092-05

Effect of epoxy fatty acid methyl ester plasticizers on properties of acetylated wood flour based composites

XIE Zhen-hua¹, JIN Li-wei^{1,2*}

(1. Institute of Chemical Industry of Forestry Products, CAF, National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization, Key and Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA, Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China; 2. Institute of Forest New Technology, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: Composites of acetylated wood flour (AWF) and low-density polyethylene (LDPE) are produced by melt extrusion. Three kinds of epoxy fatty acid methyl esters are added in the process of preparation. Tensile strength, hydrophobic, contact angle and surface energy, thermal migration of plasticizers, thermal mechanical properties and dynamic mechanical properties of the obtained composites are studied. The result shows that tensile strength decreases with increasing concentration of plasticizers. However, the composites added No. 1 plasticizer shows highest tensile strength and best hydrophobic properties. No. 1 plasticizer has minimum migration rate at 85℃ in 100 minutes, but No. 3 plasticizer retains best in the composites after 3 500 minutes. The result of thermal mechanical properties exhibits that the expansion of composites intensifies by increasing temperature, and composites added No. 3 plasticizer shows highest coefficient of linear expansion.

Key words: biological based plasticizer; acetylated wood flour; LDPE; epoxy fatty acid methyl ester; properties

以天然可再生资源为原料的生物基增塑剂, 由于具有可生物降解性、无毒、可再生等优点日益受到广泛关注。环氧脂肪酸甲酯(EFAME)是一种新型无毒的增塑剂, 通常以生物柴油及废弃油脂生产中的脂肪酸甲酯为主要原料, 与双氧水在酸的催化下通过环氧化反应制得。具有与基础材料相容性好, 挥发性低, 迁移性小, 制品韧性优良, 无毒无味, 光和热的稳定性好等优点, 可用于部分替代邻苯二甲酸酯类增塑剂, 不仅可以减少石油基增塑剂的生产及使用, 而且可以提高对废弃油脂等物质的回收利用^[1-5]。

笔者通过对杨木粉进行乙酰化改性处理得到乙酰化木粉(AWF)^[6-8], 利用其与低密度聚乙烯

(LDPE)通过熔融挤出的方法制备得到了复合材料。为减小乙酰化木粉的刚性, 改善共混材料的塑性及加工性能, 在材料制备过程中加入了3种环氧脂肪酸甲酯增塑剂, 研究了增塑剂对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

杨木粉: 粒径为0.13~0.34 mm, 长径比为3.01~10.94, 江苏嘉景复合材料有限公司提供; 乙酸酐: 分析纯, 购于上海凌峰化学试剂有限公司; 高氯酸: 分析纯, 购于上海金鹿化工有限公司; 冰醋酸: 分析纯, 购于南京化学试剂有限公司; 低密度聚乙烯

收稿日期: 2014-01-17

基金项目: 生物基塑料增塑剂应用技术与示范(2012BAD32B03)

作者简介: 谢振华(1989-), 男, 硕士生, 主要从事生物质材料的研究, xiezhenhuafd@163.com; 金立维(1973-), 男, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 主要从事生物质材料与水性胶黏剂的研究, 通讯联系人, liwei-jin@163.com。

(LDPE):1816H,熔融指数为1.55 g/10 min,扬子石化-巴斯夫有限责任公司生产。

1.2 主要仪器与设备

微量混合挤出仪,Minilab II型,微量注射成型机,MiniJet II型,Thermo Scientific公司生产;微机控制电子万能试验机,CMT4000型,深圳新三思材料检测有限公司生产;接触角测量仪:DSA100型,德国Kruss公司生产;热机械分析仪:Q400型,美国TA公司生产;动态机械热分析仪,Q800型,美国TA公司生产。

1.3 复合材料的制备

1.3.1 乙酰化木粉的合成

将杨木粉在105℃烘箱中烘干12 h,使其含水率<1%。称取10 g木粉,加入四口烧瓶中,并同时加入80 g冰醋酸,保证木粉充分浸润,然后升温至40℃搅拌活化2 h。之后将1.25 g高氯酸和40 g乙酸酐配成溶液在50℃下滴加到四口烧瓶中,0.5 h内滴完。反应2 h后得到粗产品,加入一定量的水静置沉淀。对粗产品进行抽滤,反复洗涤直到滤液为澄清状态且pH在5.5左右,将滤出物在105℃的烘箱内干燥12 h即得乙酰化木粉。

1.3.2 复合材料及试样的制备

将AWF及LDPE在105℃烘箱中烘干12 h,使含水率控制在1%以内。材料的共混挤出过程在miniLab II上进行,螺杆转速为100 r/min。AWF与LDPE的质量比为1:1,增塑剂的质量分数分别为2%、5%、10%、15%、20%(相对于共混物总质量),制得AWF基共混材料(挤出温度为140℃),然后以粉碎机破碎挤出物重复挤出一遍确保混合均匀,在MiniJet II中注射成型试样。

1.4 性能测试与表征

力学性能测试:按GB/T 1040.1—2006标准测定材料的拉伸强度。样条的宽度为3.18 mm,厚度为3.18 mm,标距为7.62 mm,拉伸测试速度为10 mm/min,测试温度为室温。每组复合材料样品

制备5个平行试样。

吸水性能测试:每组复合材料样品制取3个直径为(25.00±0.20) mm,厚度为(1.80±0.20) mm的圆形试样。于45℃干燥24 h后,放入有变色硅胶的干燥器冷却。称取初始质量(m_0),然后将样品浸入25℃水中,一定时间后取出,用滤纸吸去试样表面附着的水分并称质量(m_1),吸水率为:

$$\text{吸水率} = [(m_1 - m_0) / m_0] \times 100\%$$

接触角测试:将10 μL蒸馏水滴在样片表面,以座滴法确定曲面基线并计算接触角与表面自由能。

增塑剂的热迁移测试:选用1.50 mm×20.00 mm的圆片试样3枚,干燥器中放置2 h,逐个称重,精确到0.000 1 g。将圆片放入烘箱中于(85±2)℃恒温一定时间后取出,干燥器中冷却至室温,用无水乙醇擦拭表面,称重至0.000 1 g。增塑剂迁移损失率为:

$$M = [(M_1 - M_0) / M_0] \times 100\%$$

其中, M 为迁移损失率, M_0 和 M_1 分别为称量前后试样的质量。

热机械分析:在-50~130℃温度范围内进行测试,升温速率为10℃/min,测试样品的线膨胀系数随温度的变化。

动态热机械分析:实验在双悬臂模式下进行测试,升温速率为3℃/min,在-100~100℃温度范围内测试样品的储能模量 E' 及损耗因子 $\tan \delta$ 随温度的变化。

2 结果与讨论

2.1 增塑剂对材料力学性能的影响

所使用的3种增塑剂及其代号分别是:1-环氧脂肪酸甲酯(以橡胶籽油为原料与双氧水通过环氧化制备得到)^[4],2-环氧脂肪酸甲酯(环氧值比1高),3-环氧二聚脂肪酸甲酯(以生物柴油的副产物二聚酸为原料,经酯化和环氧化反应制备得到)。不同质量分数的增塑剂对复合材料的力学性能的影响如图1所示。

的制备与性能[J].弹性体,2007,17(2):42-45.

[4] 王僧山,胡光政,丁运生,等. LDPE/MVQ并用胶的组份对其热老化性能的影响[J].电线电缆,2007(2):36-37.

[5] 刘伟,王向东.高熔体强度聚丙烯/低密度聚乙烯共混体系的挤出发泡行为研究[J].工程塑料应用,2011,39(10):78-83.

[6] Jana R N, Nando G B, Khashtgir D. Compatibilised blends of LDPE and PDMS rubber as effective cable insulants[J]. Plastics Rubber and Composites, 2003, 32(1): 11-19.

[7] 胡文军,陈宏,张凯,等.孔隙度对开孔硅橡胶泡沫材料性能的影响[J].橡胶工业,1998,45(11):647-651. ■

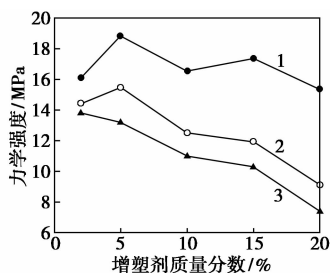
(上接第91页)

参考文献

[1] 苏江林,韦力达,王川行,等.相容剂对LDPE/MVQ并用胶热老化性能的影响[J].塑料制造,2009,9:71-73.

[2] 丁运生,张效敏,胡光政,等.制备工艺对LDPE/MVQ-SiO₂并用胶性能影响的研究[J].合肥工业大学学报:自然科学版,2007,8(30):981-983.

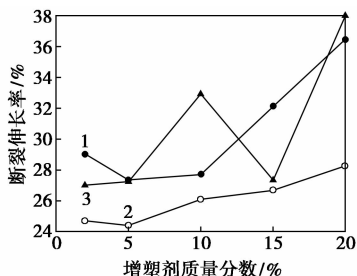
[3] 冯雪雁,章永化,陈丽,等. VMQ/LLDPE动态硫化热塑性弹性体



1—环氧脂肪酸甲酯;2—环氧脂肪酸甲酯(环氧值比 1 高);
3—环氧二聚脂肪酸甲酯

图 1 增塑剂质量分数对复合材料力学性能的影响

由图 1 可看出,当增塑剂质量分数在 2% ~ 5% 时,1 号和 2 号增塑剂使材料的力学性能出现一定的提高。低质量分数的增塑剂的加入能在一定程度上提高木粉的塑性,减小木粉之间的空隙,从而使 LDPE 与 AWF 的结合更加紧密,材料的力学强度增加。但是随着增塑剂质量分数超过 5% 后,材料的塑性提高使力学强度不断下降。总体来说,添加 1 号增塑剂的复合材料具有最高的力学强度。增塑剂质量分数对复合材料断裂伸长率的影响如图 2 所示。由图 2 可看出,随着增塑剂质量分数的不断增加,材料在拉伸过程中的断裂伸长率呈现增大的趋势,这是因为增塑剂的加入使共混材料中 LDPE 分子链之间的滑动变得容易。



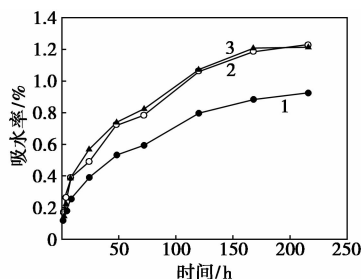
1—环氧脂肪酸甲酯;2—环氧脂肪酸甲酯(环氧值比 1 高);
3—环氧二聚脂肪酸甲酯

图 2 增塑剂质量分数对复合材料断裂伸长率的影响

2.2 增塑剂对复合材料的吸水率的影响

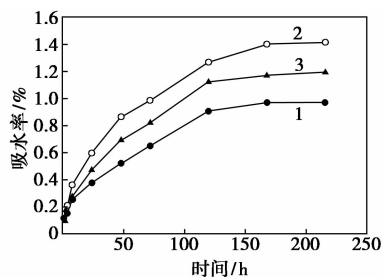
添加增塑剂质量分数分别为 5% 和 15% 的复合材料的吸水率分别如图 3 和图 4 所示。

由图 3 和图 4 可知,随着时间的延长,复合材料的吸水率不断增大,时间超过 120 h 后吸水率的增加逐渐减小,至 150 h 后趋于平缓。由于 2 号增塑剂的环氧值高于 1 号,其较强的极性导致材料的吸水率都高于添加 1 号增塑剂的共混材料。对比图 3 和图 4 发现,添加质量分数为 5% 的 2 号及 3 号增塑



1—环氧脂肪酸甲酯;2—环氧脂肪酸甲酯(环氧值比 1 高);
3—环氧二聚脂肪酸甲酯

图 3 添加 5% 增塑剂的复合材料的吸水率



1—环氧脂肪酸甲酯;2—环氧脂肪酸甲酯(环氧值比 1 高);
3—环氧二聚脂肪酸甲酯

图 4 添加 15% 增塑剂的复合材料的吸水率

剂的复合材料的吸水率十分接近,但当增塑剂的质量分数为 15% 时,添加 2 号增塑剂的复合材料的吸水率最高。这是由于增塑剂的质量分数较高时,其较强的极性对材料吸水率的影响愈加显著。

2.3 增塑剂对材料的接触角及表面能的影响

添加质量分数分别为 5% 和 15% 增塑剂后复合材料的接触角和表面能分别如表 1 和表 2 所示。

表 1 添加质量分数为 5% 增塑剂的复合材料的接触角及表面能

序号	水		二甲亚砆		甘油	
	接触角/°	表面能/(mN·m ⁻¹)	接触角/°	表面能/(mN·m ⁻¹)	接触角/°	表面能/(mN·m ⁻¹)
1	101.25	22.28	62.66	25.51	86.23	23.50
2	90.59	26.86	49.23	31.29	87.25	25.10
3	90.51	28.91	47.74	31.91	83.27	26.33

表 2 添加质量分数为 15% 增塑剂的复合材料的接触角及表面能

序号	水		二甲亚砆		甘油	
	接触角/°	表面能/(mN·m ⁻¹)	接触角/°	表面能/(mN·m ⁻¹)	接触角/°	表面能/(mN·m ⁻¹)
1	96.91	25.12	44.45	33.25	85.70	25.97
2	79.82	35.59	39.97	35.02	70.76	34.50
3	79.84	35.58	32.14	37.87	68.57	35.75

从表1和表2可看出,添加1号增塑剂的材料接触角比添加2号和3号增塑剂的材料接触角更大,接触角越大,表明材料的界面极性越小。同时,添加2号和3号增塑剂的材料接触角相差不大,这与复合材料的吸水率结果具有一致的趋势。随着增塑剂质量分数的增加,材料的接触角减小,由于所使用的3种增塑剂都是具有一定极性的酯类化合物,其质量分数的增大使得共混材料界面的亲水性得到提高。以水为介质测得的接触角的图片如图5所示。

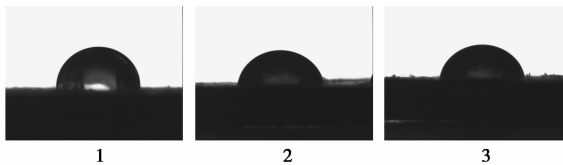
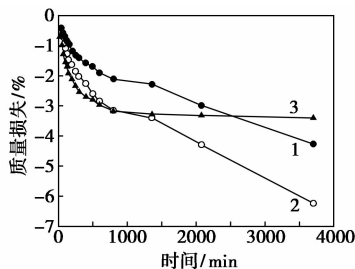


图5 添加质量分数为15%增塑剂的复合材料的接触角图片

2.4 复合材料中增塑剂的热迁移

添加15%增塑剂的共混材料在85℃下的质量损失随时间的变化如图6所示。



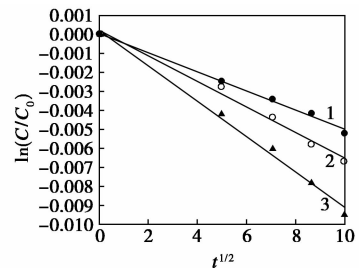
1—环氧树脂酸甲酯;2—环氧树脂酸甲酯(环氧值比1高);
3—环氧二聚脂肪酸甲酯

图6 添加15%增塑剂的复合材料在85℃下的质量损失率

由图6可知,共混材料的质量损失随着时间的延长而逐渐增大,这主要是增塑剂在热环境中的迁移及挥发所致。通过比较发现,在1360min内1号增塑剂的质量损失最小。3号增塑剂的质量损失在750min后基本不变,而另2种增塑剂在1360min之后质量损失较大,这是由于1号和2号增塑剂的相对分子质量较小,在高温下从材料的内部不断往表面迁移。同时3号增塑剂由于其二聚体的结构与共混材料缠绕更紧密,在受热时不易脱离共混材料,长时间在材料中的保持较好。共混材料中的增塑剂在100min内迁移较快,之后速率减缓,遵循第一动力学守恒定律^[9-10],其方程为:

$$\ln(C/C_0) = -K\sqrt{t}$$

其中, C 为残存的增塑剂共混材料质量分数, C_0 为初始增塑剂共混材料质量分数, K 为迁移常数, t 为迁移时间。以 $\ln(C/C_0)$ 对 \sqrt{t} 进行线性拟合,结果见图7和表3。



1—环氧树脂酸甲酯;2—环氧树脂酸甲酯(环氧值比1高);
3—环氧二聚脂肪酸甲酯

图7 增塑剂在复合材料中迁移动力学研究

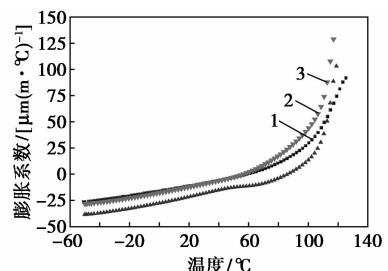
表3 复合材料在85℃下的热迁移动力学研究参数

样品	拟合方程	迁移常数 K	相关系数 R^2
1	$Y = 5.05 \times 10^{-5} - 5.02 \times 10^{-4} X$	5.021×10^{-4}	0.9925
2	$Y = 2.24 \times 10^{-4} - 6.73 \times 10^{-4} X$	6.73×10^{-4}	0.9861
3	$Y = 2.28 \times 10^{-4} - 9.32 \times 10^{-4} X$	9.32×10^{-4}	0.9901

由于拟合的相关系数 R^2 都 >0.98 ,可知增塑剂在100min内的热迁移行为遵循第一动力学定律。由图7可知,添加1号增塑剂的共混材料具有最小的迁移速率常数,这表明高温下单位时间内LDPE共混材料中增塑剂质量分数降低的程度最小,在100min内材料自身的保持较好。

2.5 复合材料的TMA测试

添加5%增塑剂的材料线膨胀系数随温度的变化如图8所示。由图8可知,随着温度的升高,材料的线膨胀系数逐渐升高。在温度为-30~10℃时,3种材料的线膨胀系数分别为138.2、152.3、162.8 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{℃}$,加入1号增塑剂的共混材料的膨胀系数最小,另2种材料的膨胀系数相差不大,这是



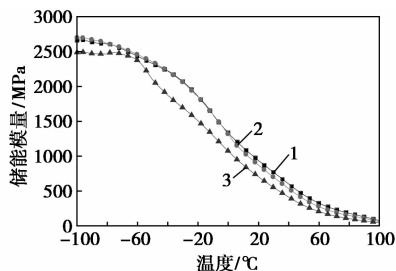
1—环氧树脂酸甲酯;2—环氧树脂酸甲酯(环氧值比1高);
3—环氧二聚脂肪酸甲酯

图8 添加5%增塑剂的复合材料线膨胀系数与温度的关系

由于 1 号增塑剂的相对分子质量和分子结构相对较小,在材料受热的情况下对温度的响应较小,使材料的膨胀程度不及另 2 种材料。在温度为 100 ~ 110℃ 时,3 种材料的线膨胀系数分别为 1 967、4 693、5 739 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$,由于第 3 种增塑剂的分子结构最大,其较大的分子结构与 LDPE 发生缠绕,在高温的条件下对复合材料热膨胀影响最大,线膨胀系数急剧增大。

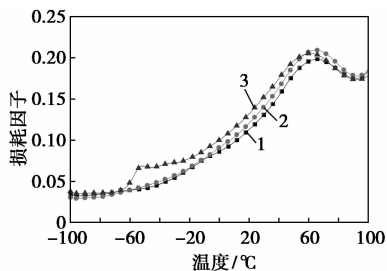
2.6 复合材料的 DMA 测试

材料的储能模量和损耗因子与温度的关系分别如图 9、图 10 所示。



1—环氧脂肪酸甲酯;2—环氧脂肪酸甲酯(环氧值比 1 高);
3—环氧二聚脂肪酸甲酯

图 9 添加 5% 增塑剂的复合材料的
储能模量与温度的关系



1—环氧脂肪酸甲酯;2—环氧脂肪酸甲酯(环氧值比 1 高);
3—环氧二聚脂肪酸甲酯

图 10 添加 5% 增塑剂的复合材料的
损耗因子与温度的关系

由图 9 可看出,随着温度的升高,材料的储能模量不断下降。这是由于温度的升高使得 LDPE 分子链的运动逐渐加剧,材料的刚性降低。对比 3 种材料可看出,添加 1 号和 2 号增塑剂的材料储能模量大致相当,但添加 3 号增塑剂的材料储能模量在 -100 ~ 40℃ 相比要更低一些。同时发现其损耗因子在 -50℃ 左右出现 1 个峰。这是由于 3 号增塑剂的分子结构和相对分子质量较大,材料中的 LDPE 受其缠绕影响发生次级转变。由图 10 可知,随着温度的升高,材料的损耗因子不断增大。损耗因子都在温度为 65℃ 左右出现 1 个峰,这是共混材

料中 LDPE 的分子链的运动模式发生改变,由橡胶过渡到高弹态,从图中可知增塑剂的加入对 LDPE 的分子链的运动模式基本没有影响。

3 结论

采用熔融共挤出工艺制备了 AWF/LDPE 复合材料,在材料制备过程中加入了 3 种增塑剂。随着增塑剂质量分数的增加,材料的力学性能呈现下降的趋势,而断裂伸长率逐渐增大,总体而言加入 1 号增塑剂的材料力学性能最高。添加 1 号增塑剂的共混材料具有最低的吸水率,添加 15% 的 2 号增塑剂的材料吸水率最高,接触角的测试也能验证添加 1 号增塑剂的材料界面极性最小。1 号增塑剂在 85℃ 下具有最小的热迁移系数,但 3 号增塑剂在材料中的保留最好。随着温度的升高,共混材料的热膨胀系数不断增大,但加入 3 号增塑剂使得材料的线膨胀系数最大。随着温度的升高,共混材料的储能模量逐渐降低,损耗因子不断增大,3 号增塑剂使得复合材料中的 LDPE 在 -50℃ 左右出现次级转变。

参考文献

- [1] 钱伯章,朱建芳.增塑剂的国内外发展现状[J].橡塑资源利用,2011,(4):18-22.
- [2] Karmalm P,Hjertberg T,Jansson A,et al. Thermal stability of poly(vinyl chloride) with epoxidised soybean oil as primary plasticizer[J]. Polymer Degradation and Stability,2009,94(12):2275-2281.
- [3] 米楨,聂小安,等.腰果酚基乙酸酯的合成及增塑性能研究[J].林产化学与工业,2013,33(5):45-49.
- [4] 陈洁,蒋剑春,聂小安,等.环氧脂肪酸甲酯增塑剂的研制及应用[J].现代化工,2013,33(3):54-57.
- [5] 左迎峰,顾继友,谭海彦,等.复合增塑剂种类对玉米淀粉塑化性能的影响[J].功能材料,2013,44(9):1365-1368.
- [6] Wechsler A,Hiziroglu S. Some of the properties of wood-plastic composites[J]. Building and Environment,2007,42(7):2637-2644.
- [7] Bledzki A K,Mamun A A,et al. The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites[J]. Express Polymer Letters,2008,2(6):413-422.
- [8] Jebrane M,Pichavant F,Sèbe G. A comparative study on the acetylation of wood by reaction with vinyl acetate and acetic anhydride[J]. Carbohydrate Polymers,2011,83(2):339-345.
- [9] Zhang J F,Zheng Q,Yang Y Q,et al. High-density polyethylene/carbon black conductive composites. I. Effect of CB surface modification on its resistivity-temperature behavior[J]. Journal of Applied Polymer Science,2002,83(14):3112-3116.
- [10] Sinclair R G. The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry,1996,33(5):585-597. ■