

文章编号:1673-9981(2010)04-0781-05

剑麻纤维/大豆油树脂基泡沫塑料复合材料

吴素平, 容敏智, 章明秋, 胡 静

(中山大学聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要:合成了丙烯酸酯化环氧大豆油(AESO),以 AESO 为不饱和树脂基体,以短切剑麻纤维为增强体,制备了一种新型的基于植物资源的环保型纤维增强泡沫塑料.研究了大豆油基不饱和聚酯泡沫塑料的制备方法,考察了引发剂、促进剂以及反应温度等因素对泡沫塑料制备的影响.并在制备 AESO 不饱和聚酯泡沫塑料的基础上,用短切剑麻纤维作为增强材料来提高泡沫塑料的力学性能.研究表明,添加少量剑麻纤维即可明显提高大豆油基不饱和聚酯泡沫塑料的压缩强度.

关键词:环保材料; 剑麻纤维; 丙烯酸酯化环氧大豆油; 纤维增强泡沫塑料

中图分类号: TQ 645.1

文献标识码: A

目前,大部分合成高分子材料采用属不可再生资源的石油为原料,除了在生产过程中产生环境污染外,其废弃物难以自然降解,已给环境带来严重的问题.为此,天然高分子材料的应用已再度引起人们的重视^[1-4].近年来,由于原材料来源丰富、加工便利、价格低廉、以大豆为基础的热塑性塑料和热固性树脂的研究日益引起人们的重视.国外已开展了大量的有关植物油,特别是大豆油功能化的改性研究,其应用目的是作为纤维增强复合材料的基体.目前已成功开发了一些性能较好的大豆油基高分子材料和复合材料,其中美国 Delaware 大学的研究工作最有代表性^[5-13].Kohot 等人用丙烯酸酯化环氧大豆油(AESO)与苯乙烯共聚,制备了与不饱和树脂性

能相似的热固性树脂,并将其进一步制成一系列纤维增强的复合材料,一些纤维增强的丙烯酸酯化环氧大豆油(AESO)树脂基复合材料已应用于建筑材料^[5,6,14].

本工作以丙烯酸酯化环氧大豆油(AESO)为原料制备泡沫塑料. AESO 含有双键和酯基,其结构类似不饱和聚酯(如图 1 所示).本工作研究了 AESO 的固化性能,考察了引发剂、促进剂以及反应温度等因素对泡沫塑料制备的影响,并在制备 AESO 不饱和聚酯泡沫塑料的基础上,用短切剑麻纤维作为增强材料,考察它对这种泡沫塑料的增强效果,以期研究和开发既有生物降解性又有较高强度的泡沫塑料提供依据.

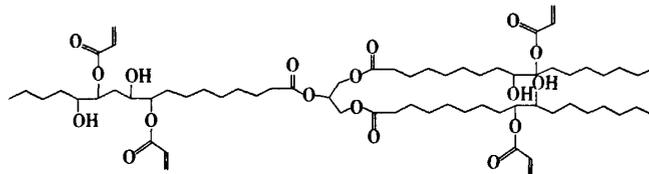


图1 AESO 分子结构

收稿日期:2010-10-20

作者简介:吴素平(1978—),女,广东新会人,博士后.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

丙烯酸酯化环氧大豆油(AESO):由本实验室制备.用N,N-二甲基苯胺作催化剂,使环氧大豆油(ESO)和丙烯酸在搅拌下,在120℃油浴中反应8h制得.经测试,每100克ESO含0.4058mol环氧基,用该方法丙烯酸酯化后,约有73%的环氧基转变为丙烯酸酯基,有5.7%的环氧基没有反应,而有21.3%的环氧基消耗于ESO甘油三酯间的齐聚反应中.

剑麻纤维:由广东省湛江市东方红农场制备,用自来水洗净,烘干,剪成5mm长.

苯乙烯:AR,天津市大茂化学试剂厂;过氧化苯甲酰(BPO):AR,广州化学试剂厂;N,N-二甲基苯胺:AR,汕头光华化学厂;碳酸氢钠:AR,广州化学试剂厂;丙烯酸:AR,天津市大茂化学试剂厂.

1.2 实验方法

1.2.1 AESO固化的研究

研究AESO的固化是为下一步以AESO为原料制备大豆油基不饱和聚酯泡沫塑料做准备.模拟发泡装置,按照一定的配方,往容器中(如塑料杯)中依次加入AESO,交联单体(苯乙烯),引发剂(BPO),促进剂(叔胺),在一定的水浴温度下,用玻棒搅拌充分混合,在通风橱里进行固化反应.往固化装置内放红水温度计,用秒表每20s记录一次反应物温度,直至固化放热完成,温度开始回落.在反应期间不断搅拌反应物料,观察其黏度,记下黏度明显变大时的时间和温度;以及以物料不随玻棒流动为凝胶点,记录其温度和时间.

1.2.2 纤维增强泡沫塑料的制备

按照配方,往容器中(如塑料杯)中加入AESO和剑麻纤维,搅拌均匀,然后再依次加入交联单体(苯乙烯),引发剂(BPO),发泡剂(丙烯酸,碳酸氢钠),OP乳化剂,促进剂(叔胺),把容器置于水浴中,在一定的水浴温度下,用玻棒搅拌充分混合.当物料黏度开始明显增加,且物料温度开始上升时,加入少量水使其开始发泡.此时有大量气泡不断产生,同时物料黏度不断增大,继续搅拌至发泡时,把物料倒入模具(为高型烧杯)中,然后将模具在烘箱(100℃)中放置约3h后取出冷却,按照GB8813-88“硬质泡沫塑料压缩试验方法”的标准,切削、磨制标

准中规定的试样块,制得的试样块为直径约58mm,高(50±1)mm的圆柱体.本实验的样品制作成同一厚度,以便做平行比较.

1.3 纤维增强大豆油基不饱和聚酯泡沫塑料性能测试

表观密度按GB6343-86标准测定;压缩强度按GB8813-88标准测定;并用ZOOM645连续变倍体视显微镜观察泡沫塑料的形貌.

2 结果与讨论

2.1 AESO的固化性能

AESO的结构类似于不饱和聚酯,以其为原料制备的泡沫塑料属热固性泡沫塑料.热固性泡沫塑料的发泡过程是与单体的聚合反应同时进行的.本工作采用的化学发泡剂在反应液中产生CO₂,在搅拌下把气体和溶液迅速混合,使气体均匀分散在溶液中.反应溶液一方面进行气液相混合过程,一方面进行聚合反应过程,使溶液的黏度逐步增加.当它有足够的强度包住气体时,将形成大量气泡.随着聚合反应的继续进行,溶液逐渐失去流动性,使泡沫塑料成型.所以在研究AESO聚合的影响因素时,关注的是它进行聚合反应过程中,黏度开始增加到能包住气体,再到失去流动性,形成凝胶的这段时间.

2.1.1 引发剂的用量对聚合反应的影响

按表1中的配方对AESO进行固化.从表1可看到,引发剂BPO含量越高,从反应开始到黏度增加的时间越短.这是因为引发剂含量越高,产生的游离基增多,活性越高,从而促进体系的交联反应,能在更短时间内使黏度增加到足够的值以包住气体,这是有利于发泡工艺的.另一方面,可注意到,引发剂含量增大,从黏度增加到能包住气体,再到失去流动性而凝固的这段时间间隔明显减少.其原理与前述一致,同样是因为反应加速所致.而这段时间,刚好就是发泡工艺中气泡膨胀的时间,若该时间间隔过短,则会导致发泡不足,泡沫塑料的密度过大,弹性不足.而且,引发剂的用量太多,使聚合反应变得剧烈,会使生成泡沫大而不均匀,这样的结构将导致泡沫塑料力学性能的下降.所以,选择引发剂的用量时,既不能用量太少,使反应的时间过长,甚至是不能聚合.也不能用量太多,而导致泡沫塑料的膨胀不足,甚至气泡还没来得及膨胀就已经固化了,或者

是发泡质量不好.

表1 BPO含量对黏度和凝胶的影响¹⁾

BPO含量/%	黏度增大 开始时间/s	到凝胶时的 时间间隔/s
1	未能聚合	
2	680	40
4	415	20
6	160	2

注:1)配方(用量/份):AESO 70,苯乙烯 30,N,N-二甲基苯胺 0.2;80℃水浴.

2.1.2 促进剂的用量对聚合反应的影响

按表2中的配方对AESO进行固化.由表2得出,促进剂的用量对聚合反应的影响与引发剂的作用大致相同.两者都是需要较适当的用量.另外,促进剂用得太多时候,会对聚合反应产生反作用,促进剂用得太多,消耗的游离基太多,反而使用在聚合的游离基不够,使固化不足.

表2 叔胺含量对黏度和凝胶的影响¹⁾

叔胺含量/份	黏度增大开始时间/s	到凝胶时的时间间隔/s
0.1	1140	60
0.2	415	20
0.4	130	5
0.6	110	3

注:1)配方(用量/份):AESO 70,苯乙烯 30,BPO 4;80℃水浴.

2.1.3 温度对聚合反应的影响

表3是在同一反应配方下观察AESO聚合的情况.可见,随水浴温度升高,聚合反应速度越快,则黏度开始增大的时间越短,但允许发泡膨胀的那段时间也相对减少.这说明温度的影响与引发剂和促进剂用量的影响相似.实际上,BPO引发剂体系属于中温引发体系,它有一个临界分解温度(70℃),反应温度必须超过这个温度,聚合反应才能进行.所以在63℃时,AESO不能聚合.而当反应温度超过了临界温度后,温度越高,反应速度越快,不仅在于引发速度加快,而且在于链增长速度加快.另一方面,反应体系的黏度与温度有关.温度越高,体系的黏度越低,那使黏度增大到能包裹气体需要时间就越长.这两方面的因素是互相竞争的,但从试验结果显示,第一方面的因素是主导因素.

2.2 剑麻纤维增强效果

按表4配方分别制备不含剑麻纤维(1),含1份剑麻纤维(2)和含2份剑麻纤维(3)的泡沫塑料,从图2可见,加入少量剑麻纤维即可明显提高泡沫塑料的压缩强度,其中加入2份剑麻纤维的泡沫塑料的压缩强度大于加入1份剑麻纤维.剑麻纤维含有大量的羟基,而AESO也含有羟基,它们之间能形成氢键,因此剑麻纤维能与AESO泡沫塑料的树脂基体形成较好的界面,确保了应力的传递,提高泡沫塑料的力学性能.

表3 水浴温度对黏度和凝胶的影响¹⁾

水浴温度/℃	黏度增大开始时间/s	黏度增大开始温度/℃	到凝胶时的时间间隔/s	凝胶时的温度/℃
63	未能凝胶			
74	840	72	90	73
78	420	73	20	73
80	400	79	8	79
84	260	82	5	83

注:1)配方(用量/份):AESO 70,苯乙烯 30,BPO 4,N,N-二甲基苯胺 0.2.

表4 剑麻纤维/大豆油树脂基泡沫塑料复合材料配方表

编号	AESO	苯乙烯	BPO	二甲基苯胺	丙烯酸	碳酸氢钠	OP乳化剂	剑麻纤维	密度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
1	80	20	4	0.6	7.2	8.4	2	0	221
2	80	20	4	0.6	7.2	8.4	2	1	212
3	80	20	4	0.6	7.2	8.4	2	2	221

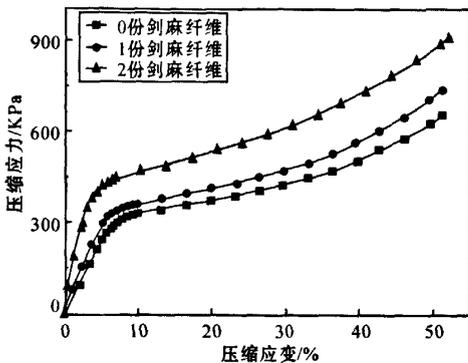


图2 不同剑麻纤维含量的泡沫塑料的应力-应变曲线

当纤维分布于体系中,包有树脂的纤维成为许多泡孔的共同支柱,纤维附近产生的泡孔小且密集,这种结构具有支柱的增强作用,表现在承载时,会在小束轴向形成连同包覆纤维的树脂在内的一个圆形剪切带,增强效果较好。从图3可见,这种结构存在于剑麻纤维增强大豆油基不饱和聚酯泡沫塑料中,因此加入纤维后,泡沫塑料的压缩强度有较大的提高。

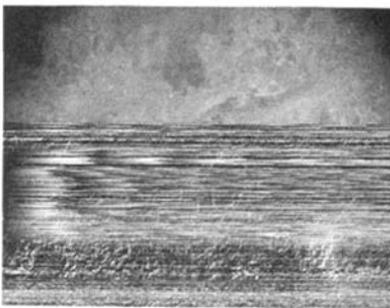


图3 含2份剑麻纤维的大豆油基不饱和聚酯泡沫塑料体视显微镜照片

3 结论

要制备大豆油基不饱和聚酯泡沫塑料,必须选择适当的配方,控制好引发剂和促进剂的用量,控制好反应温度.加入少量5 mm长的剑麻纤维即可明显增强大豆油基不饱和聚酯泡沫塑料的压缩力学性能,与植物纤维复合是提高基于可再生资源的大豆油基不饱和聚酯泡沫塑料的力学性能的有效途径。

参考文献:

- [1] NETRAVALI A N, CHABBA S. Composites get greener [J]. *Mater Today*, 2003 (4): 22-29.
- [2] NICKEL J, RIEDEL U. Activities in biocomposites [J]. *Mater Today*, 2003 (4): 44-48.
- [3] MOHANTY A K, MISRA M, HINRICHSEN G. Bio-fibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview [J]. *Macromol Mater Eng*, 2000, 276/277: 1-24.
- [4] MOHANTY A K, MISRA M, DRZAL L T. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world [J]. *J Polym Envir*, 2002, 10(1/2): 19-26.
- [5] KHOT S N. Synthesis and application of triglyceride based polymers [D]. Delaware: University of Delaware, 1998.
- [6] KHOT S N, LASCALA J J, CAN E, et al. Development and application of triglyceride based polymers and composites [J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82: 703-723.
- [7] ESEN H, KUSEFOGLU S H. Photolytic and free-radical polymerization of cinnamate esters of epoxidized plant oil triglycerides [J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 3882-3888.
- [8] LIU Z S, ERHAN S Z, XU J, et al. Development of soybean oil-based composites by solid freeform fabrication method: epoxidized soybean oil with bis or polyalkylene-amine curing agents system [J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 85: 2100-2107.
- [9] LIU Z S, ERHAN S Z. Conversion of soybean oil into ion exchange resins: Removal of copper (II), nickel

- (II), and cobalt (II) ions from dilute aqueous solution using carboxylate-containing resin[J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 84: 2386-2396.
- [10] EREN T, KÜSEFOĞLU S H, WOOL R P. Polymerization of maleic anhydride-modified plant oils with polyols[J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90: 197-202.
- [11] GUO A, JAVNI I, PETROVIC Z. Rigid polyurethane foams based on soybean oil[J]. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77: 467-473.
- [12] CAN E, KÜSEFOĞLU S H, WOOL R P. Rigid, thermosetting liquid molding resins from renewable resources (I): synthesis and polymerization of soy oil monoglyceride maleates [J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81: 69-77.
- [13] CAN E, KÜSEFOĞLU S H, WOOL R P. Rigid thermosetting liquid molding resins from renewable resources (II): copolymers of soybean oil monoglyceride maleates with neopentyl glycol and bisphenol A maleates [J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83: 972-980.
- [14] DWEIB M A, HU B, DONNELL A O, et al. All natural composite sandwich beams for structural applications [J]. *Compos Struct*, 2004, 63: 47-57.

Sisal fibers reinforced soybean oil-based plastic foam

WU Su-ping, RONG Min-zhi, ZHANG Ming-qiu, HU Jing

(Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: An environmental protection type unsaturated polyester foam has been prepared from acrylated epoxidized soybean oil (AESO). The conditions on the curing of the AESO have been studied. Then the sisal fiber was used as the reinforcement of the foams based on soybean oil. The results showed that small amount of sisal fiber enhanced markedly the compressing strength of the foam plastic.

Key words: environmental protection materials; sisal fiber; acrylated epoxidized soybean oil; fiber reinforced foam