

蔗渣液化产物改性环氧树脂的制备和性能研究



CHEN Fan-geng

湛凡更¹, 谢涛², 卢卓敏²

(1. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院广州化学研究所纤维素化学重点实验室, 广东 广州 510650)

摘 要: 将蔗渣在碳酸乙烯酯中以硫酸为催化剂进行快速液化,然后将液化产物与双酚 A 缩水甘油醚混合,或将液化产物与双酚 A 及环氧氯丙烷反应,可制成环氧树脂胶黏剂。该胶黏剂用三乙烯基四胺固化剂固化。讨论了环氧树脂制备方式、液化产物含量和固化剂用量对所得环氧树脂黏合强度及固化物的力学性能的影响,并用 DSC 和 TGA 对环氧树脂固化物的热稳定性进行了表征。发现本实验制备的环氧树脂的黏接剪切强度和热稳定性优于传统的双酚 A 型环氧树脂,用液化产物通过化学改性方法制备的环氧树脂性能优于用共混方法制得的环氧树脂。

关键词: 蔗渣;液化;环氧树脂

中图分类号:TQ323.5

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2007)03-0111-05

Preparation and Performances of Modified Epoxy Resin from Liquefied Bagasse

CHEN Fan-geng¹, XIE Tao², LU Zhuo-min²

(1. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Key Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry, CAS, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Bagasse was rapidly liquefied in ethylene carbonate in the presence of sulfuric acid as catalyst. The liquefied product was used to prepare epoxy resin as adhesive in two ways. One is to mix the liquefied bagasse with diglycidyl ether of bisphenol A and the other is to react the mixture of liquefied bagasse and bisphenol A with epichlorohydrin. The adhesive resin was cured with triethylene tetramine at 100 °C within 2 h. Mechanical properties of the prepared epoxy resin were evaluated, and thermal properties were also studied by differential scanning calorimetry and thermogravimetry. Shearing strength of the cured resin was 22.5 MPa, which was drastically superior to normal epoxy resin. Thermal stability of epoxy resin from liquefied bagasse was also superior to that of blended epoxy resin.

Key words: bagasse; liquefaction; epoxy resin

甘蔗渣是制糖工业的主要副产物,在广东、广西等糖类主产区,蔗渣资源极为丰富。由于制糖剩下的蔗渣纤维较短,木质素含量高,除了少量用于制浆造纸或生产酒精外,大部分被废弃或烧掉,高值化的利用手段较少。同其它许多植物原料一样,蔗渣在合适溶剂和催化剂存在的条件下,可以转化成为液态产物^[1]。该液化产物与其他植物纤维原料液化产物具有相似的结构特征,由于包含了较多可反应官能团,可以预期,它可以像其他植物纤维原料的液化产物那样用来制备高分子材料^[2-4]。环氧树脂是热固性高分子材料中最重要的品种之一。固化的环氧树脂具有良好的化学稳定性、电绝缘性、耐腐蚀性、黏合性和机械强度,现已广泛应用于塑料工业、涂料工业、机械、化工、国防等许多领域^[5-6]。据报道有两种方法可将木质素用于环氧树脂制备中。一种是用木质素与通用环氧树脂共混^[7-8],另一种是用环氧化合物对木质素进行改性^[9-11]。木质素上芳香基团的加入,可以提高环氧树脂的刚性和热性能^[12-13]。但是,由于木质素相对分子质量(M_r)偏高,可反应官能团含量偏低,用木质素制得的环氧树脂的使用性能不够理想。如能适当降低木质素的 M_r 并提高可反应官能团含量,将有助于提高黏接剪切强度^[14-15]。

收稿日期:2006-03-06

基金项目:广东省自然科学基金资助项目(032548)

作者简介:湛凡更(1965-),男,湖南溆浦人,研究员,从事植物纤维资源化学研究。

植物纤维原料的主要成分是纤维素、半纤维素和木质素,通过液化反应适度降解以后,产物含有丰富的羟基,羟值为 220 ~ 330 mg/g。其中大量高活性的木质素降解生成的酚羟基,可以与双酚 A 等多元酚及环氧基团反应,从而制备环氧树脂。本研究将蔗渣在碳酸乙烯酯中的液化产物用两种方法制备环氧树脂黏合剂。一种是将液化产物与双酚 A 缩水甘油醚共混,另一种是将液化产物与双酚 A 混合,再与环氧氯丙烷反应,最后用三乙基胺固化。两种环氧树脂的黏接剪切强度和耐热性均优于传统的双酚 A 型环氧树脂。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

蔗渣为广东斗门制糖厂制糖副产物,经粉碎筛选,取 180 ~ 830 μm 筛分备用。使用前,在 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 24 h; E-44 双酚 A 型环氧树脂,星辰化工无锡树脂厂产品,环氧值 0.0044 mol/g;其他化学试剂均为 AR 或 CP 级。

1.2 环氧树脂的制备

将甘蔗渣加入装有机械搅拌和冷凝装置的三颈烧瓶内,预热至 140 $^{\circ}\text{C}$ 后,加入一定比例的碳酸乙烯酯和浓硫酸催化剂,然后在此温度下回流反应 10 ~ 20 min,即可将蔗渣基本液化。然后用 NaOH 溶液中和反应产物,并用减压蒸馏除去水分。

分别用两种方法由液化产物制备环氧树脂。一是共混法,即将液化产物与 E-44 双酚 A 型环氧树脂按一定比例混合均匀后,室温下放置过夜,该环氧树脂称为 A;二是化学改性法,即将液化产物与双酚 A 按适当比例混合并保持两者用量之和为恒定,溶于适量的甲苯中,加入少量丙三醇和 NaOH,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 1.5 h,再加入过量的环氧氯丙烷,并逐步加入适量的 NaOH,在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 2 h。反应后,经减压蒸馏、洗涤除去过量的环氧氯丙烷,最后得到的环氧树脂是一种高黏度液体,称为环氧树脂 B,用溴化四乙铵法测环氧值^[16]。本实验制得的环氧树脂 A 和 B 的环氧值均在 0.39 ~ 0.43 之间,而 M_r 在 460 ~ 510 之间。分别向两种环氧树脂中加入固化剂三乙基胺,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下固化 2 h 后测定其黏合性能。环氧树脂的红外光谱用液体涂膜法在北京光学仪器厂生产的 WQF-410 红外光谱仪测定。

1.3 环氧树脂的性能测定

用尺寸为 125 mm \times 25 mm \times 2 mm 的不锈钢试片作为黏合基材,施胶面积 12.5 mm \times 25 mm。两片基材施胶后在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下施以 2.50 MPa 压力,热压 2 h 即可。黏合剪切强度用 WE-100 型万能试验机按 GB 7124 - 1986 测定。

拉伸强度、断裂伸长率及拉伸模量按照 GB/T 1040 - 1992 在深圳新三思仪器有限公司生产的 CMT7503 电子万能试验机上测定。试样哑铃形,拉伸速度 5.0 mm/min。

环氧树脂样品固化后,研成粉末。采用 Perkin-Elmer DSC-2C 差示扫描量热仪进行 DSC 分析。使用氮气气氛,温度范围为室温至 300 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

将固化的环氧树脂研成粉末,用 Perkin-Elmer PE-Pyris 热重分析仪进行热重分析。使用氮气气氛。温度范围为室温至 500 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

比较了用不同方法从液化产物制备环氧树脂的性能,研究了液化产物在环氧树脂中的含量、固化剂用量对环氧树脂黏接剪切强度的影响。实验中,除被考察的因素外,其它各项条件均保持不变。所有实验中,固化温度均为 100 $^{\circ}\text{C}$,固化时间为 2 h。

2 结果与讨论

液化产物的组成和结构特性已在作者前一阶段的研究中作了报道^[17]。实验测得液化产物的羟值为 330 mg/g,而酸值为 17.2 mg/g,液化产物包含 M_r 不同的两个级分,其一的 M_w 为 1425,其二为 760。

2.1 液化产物制得的环氧树脂的结构特性

环氧树脂 A 是一种共混产物,故未作红外光谱分析。环氧树脂 B 的红外光谱见图 1。

如图1所示,3300~3500 cm^{-1} 的宽峰说明它是一多羟基体系,其最大吸收位于3390 cm^{-1} ,较液化产物的吸收峰3440 cm^{-1} 向低波数有较大的位移,说明羟基数量有所减少。2931和2962 cm^{-1} 出现代表甲基和亚甲基的吸收峰,1800 cm^{-1} 处的双峰系由未除尽的碳酸乙烯酯的双重酯键偶合产生的,1608、1510和1458 cm^{-1} 出现苯环特征峰,1116 cm^{-1} 出现代表甲氧基的吸收峰,这些都是木质素的特征吸收峰。1040 cm^{-1} 吸收代表脂肪族 C—O 拉伸振动,而1240 cm^{-1} 处的吸收代表芳香族 C—O 拉伸振动。这两个峰表明树脂中不对称醚的存在。915 cm^{-1} 处的峰为链端环氧基的伸展振动。830 cm^{-1} 谱带是对位取代苯环上两个相邻氢原子的面外弯曲振动吸收。

2.2 液化产物含量对环氧树脂固化物黏接剪切强度的影响

液化产物在环氧树脂 A 中的含量对环氧树脂固化物黏接剪切强度的影响见图2。实验中,固化剂的用量为环氧树脂质量的15%。

由图2可知,随着液化产物含量的增加,环氧树脂 A 固化物的黏接剪切强度先增加后降低。环氧树脂 A 中的液化产物质量分数达到25% (即液化产物与环氧树脂 A 的质量比为1:3) 时,其黏接剪切强度达到最大值19 MPa,而E-44环氧树脂固化物的黏接剪切强度仅为6.12 MPa。本实验制备的环氧树脂 A 与 B 的环氧值均与E-44环氧树脂相近,可推断,环氧树脂固化物的黏接剪切强度的提高不是因为环氧值的改变,而是因为液化产物的加入造成的。环氧树脂 B 系由液化产物与双酚 A 混合再与环氧氯丙烷反应制得。通过对液化产物与双酚 A 配比对最终产物黏接剪切强度影响的研究,发现当液化产物与双酚 A 质量比为4:6时,其黏接剪切强度最高,达到22.5 MPa,优于环氧树脂 A,说明用化学改性方法制得的环氧树脂性能优于用物理混合方法制得的环氧树脂。

2.3 固化剂用量对环氧树脂的黏接剪切强度的影响

固化剂三乙基胺用量对环氧树脂固化物的黏接剪切强度的影响见图3。

由图3可以看出,随着固化剂用量的增加,两种环氧树脂固化物的黏接剪切强度均呈现先增大后降低的趋势。这可能是因为增加固化剂用量可以增加环氧树脂的交联密度,从而提高黏接剪切强度,但当固化剂用量达到一定值之后,大部分可反应官能团已经发生反应,交联密度难以继续增加,同时体系中含有大量未反应固化剂,此时黏接剪切强度不增反降。当固化剂用量为环氧树脂15%时,环氧树脂的黏接剪切强度达到最大值。在不同的环氧树脂固化体系中,尽管液化产物的含量在变化,但固化剂的最佳用量均为15%。这可能是因为蔗渣液化产物中由木质素降解所得的酚类化合物起到了与双酚 A 相近的作用,它可以代替一定量的双酚 A 与环氧氯丙烷反应,生成环氧树脂。

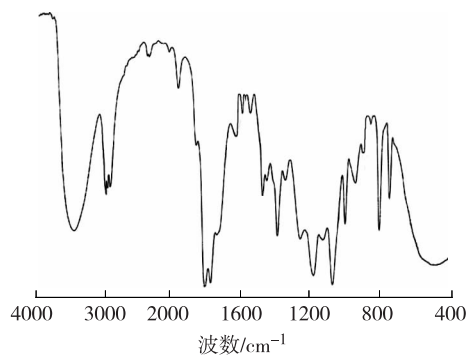


图1 环氧树脂 B 的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectra of epoxy resin B

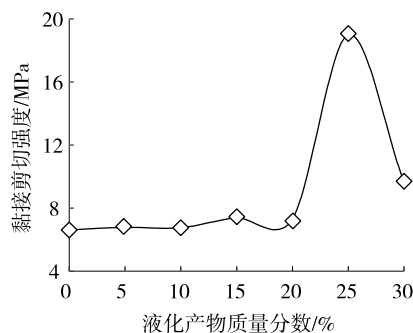
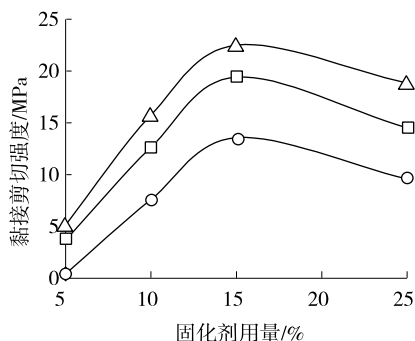


图2 液化产物含量对环氧树脂 A 黏接剪切强度的影响

Fig. 2 Effect of liquefied bagasse dosage on adhesion shear strength of epoxy resin A



环氧树脂 A 的液化产物用量 liquefied bagasse dosage of epoxy resin A:
—○— 35%; —□— 20%; —△— 环氧树脂 B epoxy resin B

图3 固化剂用量对环氧树脂黏接剪切强度的影响

Fig. 3 Effects of curing agent content on adhesion strength of epoxy resin

本实验中,双酚 A 与液化产物的用量之和为一定值,在实验中当液化产物用量改变时,结果并无明显变化,因此可以推测,液化产物在环氧树脂中的功效与双酚 A 相近。

2.4 环氧树脂的力学性能

测量了环氧树脂固化体系的拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量,结果如表 1 所示。表中试样 1 是 E-44 环氧树脂中加入 15% 固化剂的固化产物,试样 2 为液化产物和 E-44 环氧树脂按 1:3 比例混合后加入总量的 15% 固化剂的固化产物,试样 3 为液化产物和双酚 A 按 4:6 比例混合,再按 1.2 节所述方法与环氧氯丙烷反应,最后加入 15% 固化剂的固化产物。3 种环氧树脂均在 100 °C 下固化 2 h,其固化剂均为三乙基胺。

由表 1 数据可知,将蔗渣液化产物用于与环氧氯丙烷反应制备环氧树脂,或者向环氧树脂中加入蔗渣液化产物,都使环氧树脂固化物的拉伸强度和弹性模量提高,而断裂伸长率下降。由图 1 可知,液化产物中含有木质素降解物。这些成分易于发生交联反应,可增加环氧树脂固化体系的刚性。

表 1 环氧树脂的力学性能

Table 1 Mechanical properties of epoxy resins

试样 samples	拉伸强度/MPa tensile strength	断裂伸长率/% breaking elongation	弹性模量/MPa elastic modulus
1	37.19	13.36	224.2
2	46.27	11.92	351.5
3	51.56	10.75	392.6

2.5 环氧树脂的耐热性

高分子材料的耐热性能常用玻璃化转变温度(T_g)来评价。热固性高分子材料的 T_g 与体系的交联密度及高分子链段的刚性有关。本研究用 DSC 考察了所制备的环氧树脂固化体系的 T_g ,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,试样 2 的 T_g 为 223.2 °C,试样 1 不含液化产物,其 T_g 为 111.2 °C;试样 3 的 T_g 为 245.7 °C。可见液化产物的加入可提高环氧树脂的 T_g 。这是由于液化产物中包含木质素降解物,其交联结构提高了环氧树脂体系的交联密度,有助于改善耐热性。试样 3 中液化产物的含量低于试样 2,但其 T_g 高于试样 2,故可知液化产物化学改性法制得的环氧树脂耐热性高于物理混合法制得的环氧树脂。

2.6 环氧树脂固化体系的热稳定性

环氧树脂的 TGA 分析结果如图 5 所示。所用样品的编号与 2.4 节中的样品相同。

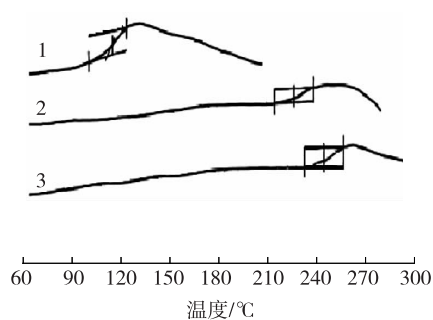


图 4 环氧树脂固化物的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC diagrams of epoxy resins

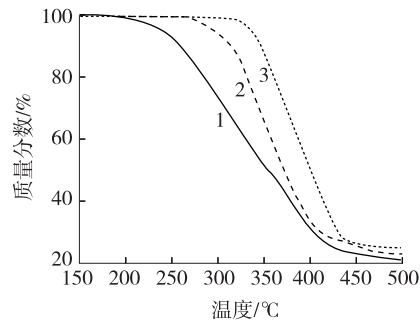


图 5 环氧树脂固化体系的 TGA 曲线

Fig. 5 TGA curves of epoxy resins

由图 5 可以看出,不含液化产物的 E-44 环氧树脂固化体系在 242 °C 失重 5%,到 356 °C 失重 50%;而含有 25% 液化产物的 E-44 环氧树脂固化体系的则在 297 °C 时失重 5%,370 °C 失重 50%;如果是将液化产物与双酚 A 和环氧氯丙烷反应后再用三乙基胺固化,则在 338 °C 时失重 5%,在 402 °C 失重 50%。这可能是由于液化产物中的木质素酚羟基与环氧化物发生反应,使环氧树脂分子中增添了一些高分解温度的芳香环结构以及交联点,从而提高了环氧树脂固化体系的热稳定性。将液化产物与环氧氯丙烷反应,最后得到的环氧树脂热稳定性优于将液化产物与 E-44 环氧树脂共混所得的产物。

3 结论

3.1 用物理共混和化学改性法两种方法可以从蔗渣液化产物制备环氧树脂。第一种方法是将液化产物与双酚 A 缩水甘油醚(即 E-44 双酚 A)按一定比例(以 1:3 为宜)复配,再加入三乙基四胺固化;第二种方法是将蔗渣液化产物和双酚 A 按一定比例混合后(以 4:6 为宜),与环氧氯丙烷在碱性条件下反应,最后用三乙基四胺等固化剂固化。与传统的双酚 A 型环氧树脂相比,含有液化产物的环氧树脂的力学性能有明显改善,化学改性法可以将环氧树脂的剪切强度提高到 22.5 MPa。含有液化产物的环氧树脂,其 T_g 和热分解温度均比不含液化产物的环氧树脂有明显的升高。

3.2 液化产物中由木质素降解所得的酚羟基可与环氧基团反应,提高环氧树脂固化体系的交联密度及固化物中高分子链段的刚性,从而提高环氧树脂固化体系的机械性能和耐热性。

参考文献:

- [1] XIE T, CHEN F. Fast liquefaction of bagasse in ethylene carbonate and preparation of epoxy resin from liquefied product [J]. J Appl Polym Sci, 2005, 98: 1961-1968.
- [2] LEE S H, YOSHIOKA M, SHIRAIISHI N. Preparation and properties of phenolated corn bran (CB) phenol/formaldehyde cocondensed resin [J]. J Appl Polym Sci, 2000, 77(13): 2901-2907.
- [3] LEE S H, YOSHIOKA M, SHIRAIISHI N. Liquefaction of corn bran(CB) in the presence of alcohols and preparation of polyurethane foam from its liquefied polyol [J]. J Appl Polym Sci, 2000, 78(2): 319-325.
- [4] YAO Y G, YOSHIOKA M, SHIRAIISHI N. Rigid polyurethane foams from combined liquefaction mixtures of wood and starch [J]. Mokuzai Gakkaishi, 1995, 41(7): 659-668.
- [5] 焦 剑, 蓝立文, 陈立新. 环氧树脂的增韧 [J]. 化工新型材料, 2000, 28(5): 7-10.
- [6] 朱柳生. 一种新的有机硅改性环氧树脂的研制 [J]. 中国胶粘剂, 1993(6): 8-13.
- [7] FELDMAN D, BANU D, NATASOHN A, et al. Structure-properties relations of thermally cured epoxy resin polyblends [J]. J Appl Polym Sci, 1991, 42: 1537-1550.
- [8] WANG J, BANU D, FELDMAN D. Epoxy-lignin polyblends; effects of various components on adhesive properties [J]. J Adhesion Sci Technol, 1992, 6(5): 587-598.
- [9] SIMIONESCU C I, CAZACU G, MACOUEAU M M. Lignin-epoxy resins. II. Physical and chemical characterization [J]. Cellulose Chem Technol, 1987, 21: 525-534.
- [10] SIMIONESCU C I, RUSAN V, CAZAKU G, et al. Lignin-epoxy resins. 3. Physical and chemical characterization of the solid products [J]. Cellulose Chem Technol, 1990, 24(3): 397-405.
- [11] SIMIONESCU C I, RUSAN V, TURTA K I, et al. Synthesis and characterization of some iron-lignosulfonate-based lignin epoxy resins [J]. Cellulose Chem Technol, 1993, 27: 627-644.
- [12] SIMIONESCU C I, RUSAN V, MACOVEANU M M, et al. Cross-linked lignin-epoxy resins [J]. Cellulose Chem Technol, 1991, 25(5/6): 355-368.
- [13] 赵斌元, 李恒德, 胡克鳌, 等. 木质素基环氧树脂合成及其表征 [J]. 纤维素科学与技术, 2000, 8(4): 19-26.
- [14] KOBAYASHI M, TUKAMOTO K, TOMITA B. Application of liquefied wood to a new resin system-synthesis and properties of liquefied wood/epoxy resins [J]. Holzforschung, 2000, 54(1): 93-97.
- [15] KOBAYASHI M, HATANO Y, TOMITA B. Viscoelastic properties of liquefied wood/epoxy resin and its bond strength [J]. Holzforschung, 2001, 55(6): 667-671.
- [16] GB/T 4612-1984, 环氧化合物环氧当量的测定 [S]. 1984.
- [17] 谢 涛, 谌凡更. 蔗渣在碳酸乙烯酯中的快速液化 [J]. 林产化学与工业, 2005, 25(4): 86-90.