

文章编号:1673-9981(2010)04-0771-03

蓖麻油树脂基泡沫塑料

王红娟, 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:本工作以蓖麻油为主要原料,利用其分子中的羟基与马来酸酐反应,合成了马来酸蓖麻油酯(MACO),然后以MACO为不饱和树脂基体、苯乙烯(St)为稀释单体、碳酸盐为发泡剂,制备了蓖麻油树脂基泡沫塑料,研究了MACO/St质量比对所制备泡沫塑料压缩性能的影响,并用土埋法考察了其降解性能.结果表明,所制备的泡沫塑料的压缩强度在15~270 KPa之间,压缩模量在0.3~6.5 MPa之间,随着分子链呈刚性的稀释单体苯乙烯含量的增加,泡沫塑料的压缩性能明显提高;土埋法实验结果表明,所制备的MACO/St系列泡沫塑料在自然土壤条件均可缓慢降解,随着泡沫体中MACO含量增大,降解速度增加,当 $m(\text{MACO}) : m(\text{St}) = 9 : 1$ 时制备的泡沫塑料的降解速度最快,在相同降解时间下,失重率最大.

关键词:蓖麻油; 马来酸蓖麻油酯; 泡沫塑料; 压缩性能; 降解性能

中图分类号: TQ328.1

文献标识码: A

近年来,随着环境污染和能源危机的出现,利用植物油代替部分石油基原料来制备高分子材料成为学者们研究的热点^[1].蓖麻油作为一种天然的多羟基化合物,具有典型的不饱和脂肪酸甘油三酯结构.被广泛应用于胶粘剂、涂料、化妆品、油墨、聚氨酯等工业中^[2].作为一种可再生资源,蓖麻油基化合物具有潜在的生物降解性能.蓖麻油常被用作多元醇组分,与异氰酸酯反应生成聚氨酯弹性体、半硬质泡沫、或制备互穿聚合物网络^[3].虽然,利用蓖麻油制备聚氨酯泡沫塑料的研究广泛^[4-5],但这种方法需要较多的异氰酸酯,成本较高,蓖麻油的含量较低,不利于泡沫塑料的生物降解.

本文利用蓖麻油分子链上的羟基与马来酸酐(MA)发生酯化反应,从而在其分子链上引入活性双键.含有活性双键的改性蓖麻油(MACO)可以与乙烯基稀释单体发生共聚合反应,生成高分子材料,并可进一步通过发泡和固化工艺制备泡沫塑料.所制备的泡沫材料属于不饱和聚酯泡沫塑料范畴,MACO与稀释单体的比例易于调节,便于控制泡沫塑料的性能.本工作探索了上述设想的可行性,制备

了蓖麻油树脂基泡沫塑料,研究了稀释单体苯乙烯含量变化对泡沫塑料的力学性能的影响,并用土埋法对材料的降解性能进行了研究.探索利用可再生资源制备可降解高分子泡沫塑料的新途径.

马来酸酐改性蓖麻油(MACO)是由摩尔比为2.5:1的马来酸酐和蓖麻油在120℃反应5~6 h制备得到.产物的酸值约为118 mg KOH/g,表观黏度为7580 mPa·s,反应产物直接用来制备泡沫塑料.

蓖麻油树脂基泡沫塑料的制备:按配方称取计量的MACO、交联单体苯乙烯(St)、引发剂过氧化苯甲酰(BPO)、发泡剂、泡沫稳定剂加入到塑料烧杯中搅拌均匀后,加入促进剂,放到65℃水域温度下继续搅拌几分钟后加入计量的水,在高速搅拌下搅至发泡后,迅速倒入经预热的开口模具中自由发泡,当泡沫上升结束后,放入120℃烘箱中熟化2 h,制得蓖麻油不饱和聚酯泡沫塑料.

所制备泡沫塑料的压缩性能参照GB 8813-88“硬质泡沫塑料压缩试验方法”,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.用扫描电镜(SEM)观察泡沫塑料的微观形态.

收稿日期:2010-10-20

作者简介:王红娟(1975—),女,四川南充人,博士.

泡沫塑料的降解性能采用自然土埋法,以失重率表示降解程度。

蓖麻油的改性原理和产物(MACO)结构如图1

所示,通过马来酸酐与蓖麻油的半酯化反应在蓖麻油分子中接入了可反应双键,其结构类似于不饱和聚酯,可与稀释单体共聚生成高分子材料。

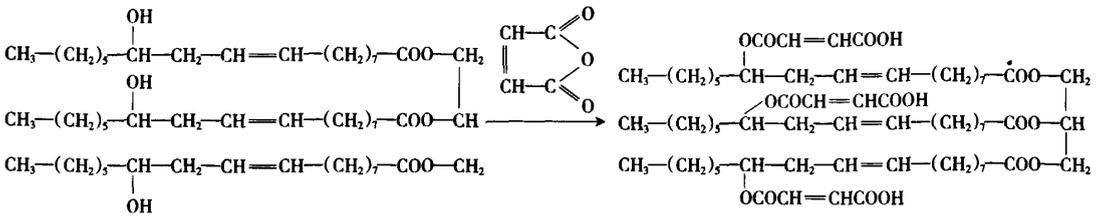


图1 马来酸酐与蓖麻油反应的示意图

MACO/St 泡沫塑料是在图2所示的反应(1)和(2)同时发生的情况下制备的。MACO在自由基引发下与苯乙烯发生共聚,在共聚体系开始凝胶时,加入水,体系中潜在的羧基与碳酸盐反应产生CO₂气体,并随体系黏度的逐渐增大和固化成型而成为泡沫塑料。

通过改变MACO与St的质量配比,所制备的密度为(0.20±0.05) g/cm³的系列泡沫塑料的压缩应力-应变曲线如图3所示。当MACO含量较高时,应力-应变曲线比较平缓,且应力较低。随着苯乙

烯含量的增大,应变前期(≤8%)的曲线斜率,即压缩模量逐渐增大,表明泡沫塑料的硬度逐渐增大。但总体说来,四种单体配比下制备的泡沫塑料均属于软质泡沫,这是由于MACO本身属于柔性的分子结构,且每摩尔甘油三酯分子只含有大约2.1 mol马来酸乙烯基单体,可用来聚合的交联点少。因此,所制备的泡沫塑料总体说来压缩强度不高。在类似的材料密度下,随着刚性的交联单体苯乙烯含量的增大,基体的硬度增大,相应得到的泡沫塑料的压缩强度增大和压缩模量逐渐增大。

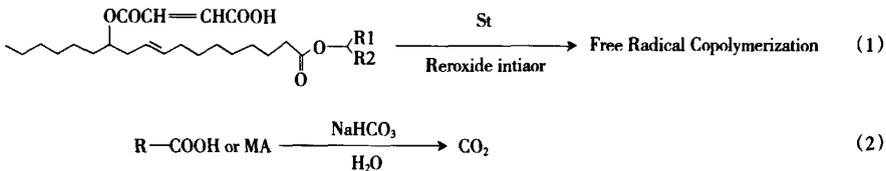


图2 泡沫塑料制备过程的示意图

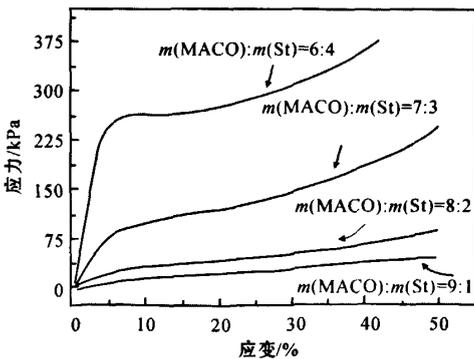


图3 不同苯乙烯含量的泡沫塑料的压缩应力-应变曲线

以 $m(\text{MACO}) : m(\text{St}) = 8 : 2$ 所制备的泡沫塑料的微观形态如图4所示。由图4可知,泡沫塑料的泡孔为开孔结构,其形状以圆形为主,其平均孔径约320 μm。

所制备系列MACO泡沫塑料的土埋法降解试验结果如图5所示,从中可以看出所制备的泡沫塑料在自然条件下都具有一定的降解性能,随着泡沫体中MACO含量的增大,降解速度加快。这是由于MACO泡沫体中含有甘油三酯结构,马来酸酯官能团,且含有羧基和部分未反应的双键,这些结构易于水解,并进一步与微生物作用分解成CO₂和H₂O。随St含量增大,泡沫体中所含的易降解结构的平均

含量降低,因而降解速度减小.

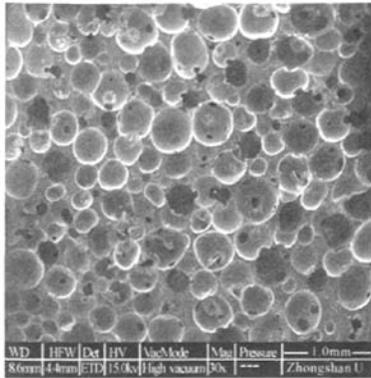


图4 泡沫塑料 SEM 照片

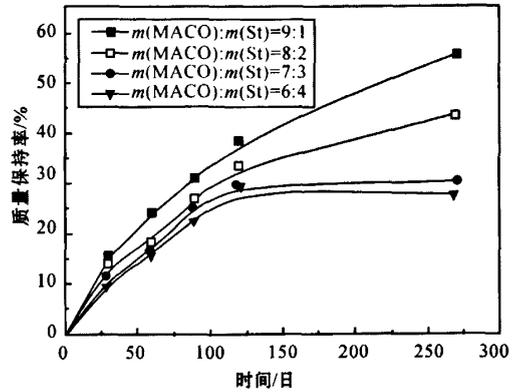


图5 泡沫塑料的土埋法失重与时间的关系

综上所述,采用 MACO 与苯乙烯在不同单体配比下制备不饱和聚酯泡沫塑料时,随着苯乙烯含量的增大,材料的压缩强度和模量明显增加,逐步由软质泡沫的性能向硬质泡沫塑料的性能过渡. 所制备的泡沫塑料的泡孔为开孔结构,其形状以圆形为主. 土埋实验结果表明,所制备的 MACO 系列泡沫塑料都具有一定的降解性能,随着苯乙烯含量的增大,泡沫塑料的降解速度减慢,失重率降低.

参考文献:

[1] SHARMA V, KUNDU P P. Addition polymers from natural oils-a review[J]. Progress in Polymer Science, 2006, 31: 983.

[2] OGUNNIYI D S. Castor oil: a vital industrial raw material[J]. Bioresource Technology, 2006, 97: 1086.
 [3] TRAN N B, VIALLE J, PHAM Q T. Castor oil-based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil-nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups[J]. Polymer, 1997, 38: 2467.
 [4] EHRILICH A, SMITH M K, PLATTON, T C. Castor polyols for urethane foams[J]. Journal of America Oil Chemists' Society, 1959, 36: 149.
 [5] YEADON D A, MCSHERRY W F, GOLDBLATT L A. Preparations and properties of castor-oil-urethane foams[J]. Journal of America Oil Chemists' Society, 1959, 36:16.

Preparation and characterization of maleate castor oil foams

WANG Hong-juan, RONG Min-zhi, ZHANG Ming-qi, HU Jing

(Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: In order to produce plastic foams from renewable resource, maleate castor oil (MACO) was prepared through castor oil (CO) reaction with maleic anhydride at 120°C and the bio-foam was successfully produced from MACO by means of radical copolymerization with styrene (St). By changing the St contents, flexible foam and semi-rigid foams can be obtained. The potential biodegradability of MACO/St foams was assessed by weight loss of burial in soil, and the result shows the foam with more MACO content has higher weight loss, and good degradation property.

Key words: castor oil; maleate castor oil; plastic foam; compressive properties; degradation