

文章编号:1673-9981(2010)04-0774-07

大豆油树脂基泡沫塑料

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:用丙烯酸酯化环氧大豆油(AESO)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)经自由基聚合制得一种新型的植物油基泡沫塑料. 对 AESO/MMA 泡沫塑料的压缩性能的各种影响因素进行了细致研究. 结果表明, 所得泡沫塑料的压缩性能取决于 AESO/MMA 的比例及引发剂和促进剂的浓度. AESO 泡沫塑料具有与传统不饱和聚酯泡沫塑料相似的压缩强度, 而且比后者具有更高的韧性, 同时这类植物油基泡沫塑料有着良好的生物降解性.

关键词:丙烯酸酯化环氧大豆油; 泡沫塑料; 压缩力学性能; 生物降解

中图分类号: TQ 645.1

文献标识码: A

可降解高分子材料一直是高分子领域的研究热点之一. 除天然高分子材料外^[1-2], 天然化工原料也引起了人们的关注, 其中植物油来源丰富、价格低廉, 并含有丰富的官能团, 容易进行改性, 是制备涂料、热固性树脂的理想原料. 近年来, 有关大豆油功能化的改性研究十分活跃, 改性大豆油作为热固性树脂, 可成为纤维增强复合材料的基体^[3-12]. 人们利用丙烯酸酯化环氧大豆油与苯乙烯共聚, 制得了与不饱和树脂性能相似的热固性树脂, 并将其进一步制成纤维增强的复合材料, 可作为建筑材料使用^[3,4,13]. 另一方面, 利用植物油制备可生物降解泡沫塑料的研究也开始受到重视, 主要是将植物油及其改性物作为多元醇, 与异氰酸酯反应制备聚氨酯泡沫塑料^[14-15]. 由于异氰酸酯的用量较大, 泡沫塑料中天然植物油的比例不高, 而异氰酸酯的价格昂贵, 致使此类泡沫塑料成本太高, 也不利于废弃后的生物降解. 据作者了解, 有关植物油树脂基泡沫塑料生物降解性的研究很少有报道, 这显然与植物油生物降解塑料的快速发展不适应.

在包装材料领域中, 由于泡沫塑料的广泛应用而导致的环境问题十分突出, 制备可生物降解泡沫塑料的需求也非常迫切. 为此, 针对上述植物油基泡

沫塑料所存在的问题, 以丙烯酸酯化的环氧大豆油为原料, 通过自由基聚合路线, 合成新型可生物降解泡沫塑料, 试图尽量减少合成物质的使用, 降低成本, 简化过程, 提高泡沫塑料的生物降解性. 本文合成了丙烯酸酯化环氧大豆油单体(AESO), 然后与稀释单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚制备泡沫塑料, 探讨了影响这类泡沫塑料机械性能的因素, 并表征了泡沫塑料的热稳定性和生物降解性.

1 实验部分

1.1 主要原料

环氧大豆油(ESO), 环氧当量 246.4、环氧值 \geq 6.5, 新锦龙塑料有限公司产品; 丙烯酸(AR级), 天津市大茂化学试剂厂产品; N,N-二甲基苯胺(CP), 上海三爱思试剂有限公司产品; 甲基丙烯酸甲酯(MMA, AR级), 天津市福晨化学试剂厂产品; 过氧化苯甲酰(BPO, AR级), 广州化学试剂厂产品; N,N-二甲基苯胺(AR级), 汕头光华化学试剂厂产品; 不饱和聚酯树脂(UP, 牌号 191C), 广州福田化学有限公司的产品.

收稿日期: 2010-10-20

作者简介: 吴素平(1978—), 女, 广东新会人, 博士研究生.

1.2 丙烯酸酯化环氧大豆油(AESO)单体的制备

以N,N-二甲基苯胺为催化剂,使ESO和丙烯酸 120°C 下反应8h制得AESO,酸值为57.在产物的FTIR谱中发现:在 1406 cm^{-1} , 985 cm^{-1} 和 810 cm^{-1} 附近新增3个吸收峰,分别对应于丙烯酸基中的 $=\text{C}-\text{H}$ 的面内摇摆振动吸收峰;与ESO相比,AESO在 823 cm^{-1} 附近的吸收峰几乎消失,表明ESO中的环氧基已经大部分被转化.在AESO的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中出现表征丙烯酸基团的3个质子峰(5.8~6.6),而环氧基团相关的质子峰(2.8~3.2)则几乎消失.根据 $^1\text{H-NMR}$ 谱图的各吸收峰的面积可知,ESO分子中约有摩尔分数72%~75%的环氧基转化为丙烯酸基,19%发生共聚合,而7%~10%的环氧基残存,详情见参考文献[16].

1.3 泡沫塑料的制备

往容器中依次加入AESO、稀释单体(MMA)、引发剂(BPO)、发泡剂(碳酸氢钠)、表面活性剂(聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯,吐温80)和促进剂(N,N-二甲基苯胺),在一定的水浴温度下混合均匀,当物料黏度开始明显增加时,加入少量水使其发泡,继续搅拌至物料发白时,将物料倒入模具,放入烘箱中在 100°C 下固化2h,制得AESO/MMA泡沫塑料.按照GB/T16995-1997测定不含发泡剂的树脂体系在发泡温度下的凝胶时间.

用商品化的不饱和聚酯树脂191C作为比较,其中 $m(\text{不饱和聚酯}) : m(\text{稀释单体苯乙烯}) = 70 : 30$,按上述制备AESO泡沫塑料的方法制备不饱和聚酯泡沫塑料.

1.4 泡沫塑料性能测试与表征

按GB6343-86标准测定泡沫塑料的表观密度.按GB 8813-88标准在广州试验机厂的LWK-5型万能试验机上测试泡沫塑料的压缩力学性能,其中压缩速度为 10 mm/min ,采用比压缩应力(压缩应力/密度)表征泡沫塑料的强度.用乙醚在索氏抽提器中抽提样品72h后,由样品失重率测定泡沫塑料中残余单体含量.在氮气气氛下,用美国TA Instruments公司生产的MDSC2910型调制示差扫描量热仪测定泡沫塑料的玻璃化温度,升温速率 10°C/min ,测温范围 $-60\sim+100^{\circ}\text{C}$.

土壤微生物降解实验采用ASTM D5338-92实验室土埋方法.将泡沫样品切成厚约5mm的薄片,烘至恒重,放入装有土壤的广口瓶中,置于 30°C 的

恒温箱内并通氧气,定期取样洗净烘干称重,每种样品重复3次.降解前后泡沫塑料的形貌采用PHIL-IP XL30 FEG型扫描电子显微镜观察.

2 结果与讨论

2.1 AESO/MMA泡沫塑料压缩力学性能

植物油及其改性物多作为多元醇组分,一般与异氰酸酯反应制备聚氨酯泡沫塑料.由于异氰酸酯基与羟基需按等当量配置,故通常异氰酸酯的用量较大,泡沫塑料中天然植物油的比例不高,不利于降低材料成本和提高泡沫塑料的生物降解性.本文利用自由基聚合使丙烯酸化环氧大豆油与甲基丙烯酸甲酯共聚制备泡沫塑料,这样既有利于灵活调节植物油与稀释单体的种类和比例,从而改变泡沫塑料的性能,也有利于降低材料成本和增加其生物降解性.

在BPO为5份和N,N-二甲基苯胺为0.5份固化条件下,研究AESO泡沫塑料的比压缩应力-应变(图1).从图1可见,当控制泡沫塑料的密度为 $0.20\pm 0.01\text{ g/cm}^3$ 时,随稀释单体MMA含量的增加,泡沫塑料的比压缩强度和比压缩模量均逐渐增大.对于MMA含量为10%的体系,其比应力-应变曲线没有出现屈服,而当MMA含量达到20%时,则出现明显的屈服行为,反映出泡沫塑料由软泡向半硬泡的转变.总体上看,各个比例下的泡沫塑料均呈现出良好的高弹性能.一般环氧大豆油分子链上含有4个环氧基团,经丙烯酸酯化改性后,其分子上应含有2个以上的双键,即AESO在树脂体系内起交联剂的作用.但另一方面,大豆油甘油三酯分子中有部分饱和脂肪酸链不能被结合进入固化网络,而且由于不饱和脂肪酸的官能团通常位于分子链的中部,体系内含有大量的悬垂链,这些因素均造成AESO聚合物呈现出柔软性.聚甲基丙烯酸甲酯的玻璃化温度在 100°C 以上,即MMA分子链的刚性远大于大豆油分子中的脂肪酸链.这样也就不难解释随MMA含量的提高,泡沫塑料的压缩性能提高的现象.

泡沫塑料的力学性能与泡沫塑料的泡孔结构和树脂的玻璃化温度密切相关.当体系中MMA的含量逐步增加时,泡沫塑料的玻璃化温度呈现出逐渐上升的趋势,但并没有出现两个玻璃化温度,表明PMMA并没有分相,整个交联体系仍然是均匀的.

从泡孔结构看,随 AESO/MMA 比例的变化,泡孔尺寸及其分布变化不大,这也与各泡沫塑料的密度相近有关.显然,泡沫塑料压缩力学性能主要决定于树脂的组成,而非泡孔结构.

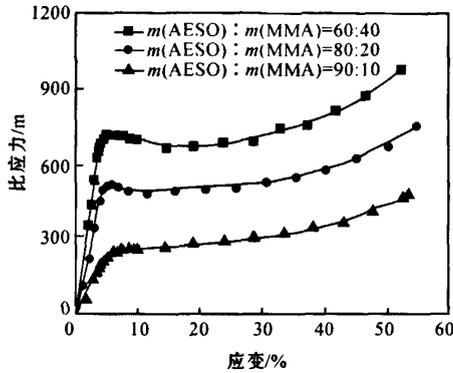


图1 AESO 泡沫塑料的比压缩应力-应变曲线

泡沫塑料的形成过程不仅是热固性树脂的固化过程,而且包含气泡的生成、热量的传递、体系黏度的增加、对气泡的包裹以及气泡中的成分对固化反应的影响等复杂过程.树脂体系中 MMA 的含量越高,树脂的黏度越小,这显然不利于树脂反应初期对气泡的包裹作用.但另一方面,树脂体系黏度的下降有可能增加固化反应速度,使体系更快到达凝胶点.

图2为 AESO 泡沫塑料经抽提后的失重率.从图2可见,随着 MMA 含量的增大,泡沫塑料中单体残留量先减少,后增大,由此证实了上述判断,即稀释单体较多时,体系较快到达凝胶点,致使反应不完全,残留的单体较多.但如果 MMA 的含量较少(即10%),体系的黏度较大,同样不利于 AESO 与 MMA 的充分接触和反应.

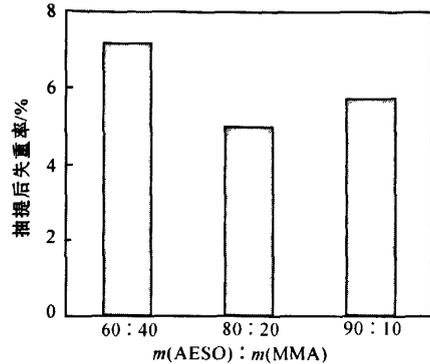


图2 AESO 泡沫塑料经抽提后的失重率

通过测定不含发泡剂的 AESO/MMA 体系的凝胶时间,发现随 MMA 比例的增加,凝胶时间逐渐缩短(表1),与上述分析结果可互相印证.

表1 AESO/MMA 不同比例、BPO 和 N,N-二甲基苯胺用量的对凝胶时间的影响

体系			$T_g/^\circ\text{C}$	凝胶时间/s
$m(\text{AESO}) : m(\text{MMA})$	BPO/份	N,N-二甲基苯胺/份		
90 : 10	5	0.5	37.61	870
80 : 20	5	0.5	47.37	345
60 : 40	5	0.5	54.50	309
80 : 20	2.5	0.5	10.99	535
80 : 20	3	0.5	26.60	445
80 : 20	4	0.5	31.01	365
80 : 20	5	0.5	47.37	345
80 : 20	4	0.4	35.54	469
80 : 20	4	0.5	31.01	365
80 : 20	4	0.6	28.31	325
80 : 20	4	0.8	16.73	225

在 $m(\text{AESO}) : m(\text{MMA}) = 80 : 20$, N,N -二甲基苯胺为 0.5 份和 BPO 变量固化条件下,为验证树脂体系反应程度对泡沫塑料压缩性能的影响,采用不同引发剂浓度,并控制泡沫塑料的密度在 $0.20 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$,其比应力-应变曲线如图 3 所示.从图 3 可见,随 BPO 用量的增大,AESO/MMA 泡沫塑料的比压缩强度和比压缩模量逐渐增大.当 BPO 用量在 3 份以下时,泡沫塑料的比应力-应变曲线不出现屈服行为,而当 BPO 用量达到 4 份,泡沫塑料则表现出明显的屈服现象. AESO 的相对分子质量较大,因此其参与树脂固化反应能力较差.增加引发剂的浓度,可以提高 AESO 与引发自由基或增长自由基接触的几率,有利于 AESO 在发泡过程中更充分的参与反应,形成较完善的网络结构,提高泡沫塑料的

力学性能.图 3 的实验结果表明,BPO 用量为 4 份时泡沫塑料的性能已经达到最佳,继续增加引发剂的用量作用不大.

图 4 为 AESO 泡沫塑料经抽提后的失重率.图 4 的残余单体含量证实了上述推论,即随引发剂含量的增加,残余单体含量减少,表明树脂固化反应的完善程度增加.泡沫塑料的玻璃化温度相应地随 BPO 含量的增加而增加(表 1).值得注意的是,引发剂浓度增大,会加快聚合反应速率,凝胶时间缩短(表 1).过快的聚合反应有可能导致体系过早凝胶,不利于形成完善的网络,只是在 $m(\text{AESO}) : m(\text{MMA}) = 80 : 20$ 的体系中,在试验的引发剂范围内,尚未观察到这种现象.

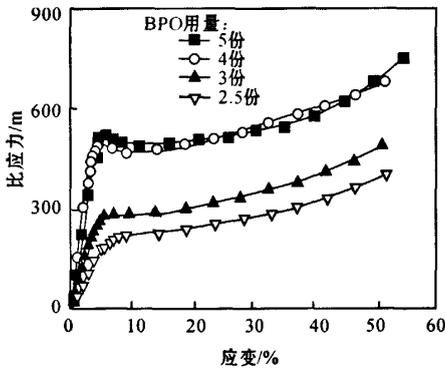


图 3 AESO 泡沫塑料的比压缩应力-应变曲线

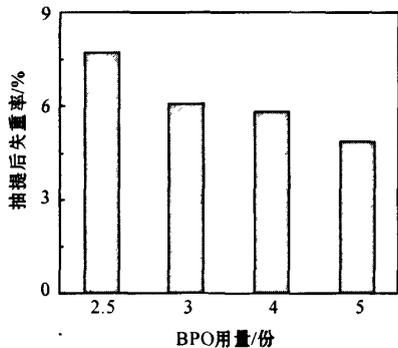


图 4 AESO 泡沫塑料经抽提后的失重率

如果固定引发剂的浓度,而增加促进剂 N,N -二甲基苯胺的用量,则引发速率变快,并导致整个树脂体系的固化速度加快,较早形成凝胶(表 1),反而不利于固化网络结构的完善.在 $m(\text{AESO}) : m(\text{MMA}) = 80 : 20$,4 份的 BPO 和 N,N -二甲基苯胺为变量的固化条件下,研究 AESO 泡沫塑料的比压缩应力-应变(图 5).从图 5 可见,随着促进剂用量的增大,AESO/MMA 泡沫塑料的比压缩强度和比压缩模量逐渐下降,证明了上述观点.与之相应,表 1 中泡沫塑料的玻璃化温度随促进剂含量的增加而下降.从图 6 可见,随着促进剂用量的增大,泡沫塑料中残留单体的含量逐渐增大.然而,实验过程中亦发现如果不使用促进剂,或者促进剂用量太少,使得发泡过程中的固化反应速度太慢,不利于发泡塑料的形成,发泡工艺不稳定.从图 5 可见,促进剂用量为

0.4 和 0.5 份时,AESO/MMA 泡沫塑料的压缩力学性能较接近,但促进剂为 0.5 份时,发泡工艺比 0.4 份时稳定.

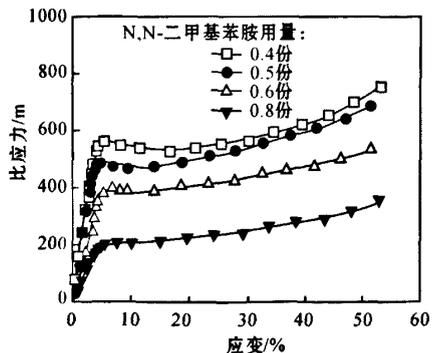


图 5 AESO 泡沫塑料的比压缩应力-应变曲线

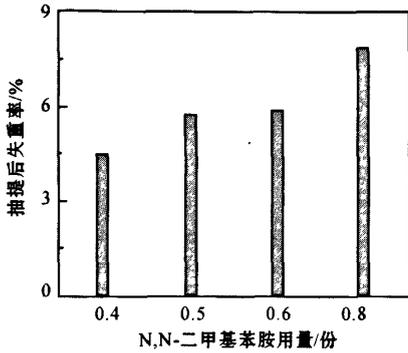


图6 AESO泡沫塑料抽提后的失重率

图7比较了 $m(\text{AESO}) : m(\text{MMA}) = 60 : 40$ 的植物油树脂泡沫塑料与传统不饱和聚酯泡沫塑料的压缩性能。传统不饱和聚酯泡沫塑料显示出硬而脆的性能,当应力超过屈服点后材料即发生破坏。而AESO/MMA泡沫塑料不仅具有与传统不饱和

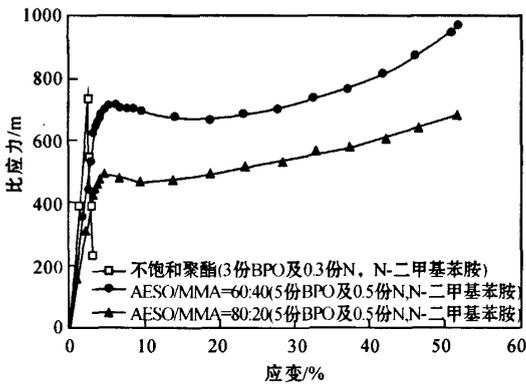


图7 AESO/MMA泡沫塑料与传统不饱和树脂泡沫塑料的比压缩应力-应变曲线

酯泡沫塑料相近的比压缩屈服强度,而且显示出硬而韧的性能,作为包装和建筑材料具有一定的性能优势。

2.2 AESO/MMA泡沫塑料土壤微生物降解性研究

大豆油主要是由各种饱和与不饱和脂肪酸甘油三酯的混合物所构成,其脂肪酸分子容易受到微生物的攻击而降解。图8为AESO/MMA泡沫塑料的土埋法失重与时间的关系,其中0.5份N,N-二甲基苯胺和BPO变量固化。从图8可见,当 $m(\text{AESO}) : m(\text{MMA}) = 80 : 20$ 时,所制得的泡沫塑料在土壤中有良好的生物降解性,各种泡沫塑料的失重率均随着时间的延长而增加,土埋四个月内最大失重率可达28.12%。可注意到,引发剂BPO用量对泡沫塑料的生物降解性有重要影响,引发剂用量越大,树脂的交联网络结构完善程度越高,泡沫塑料的土壤微生物降解性随之下降。

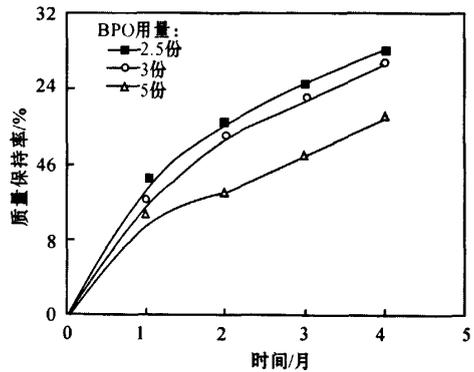


图8 AESO/MMA泡沫塑料的土埋法失重与时间的关系

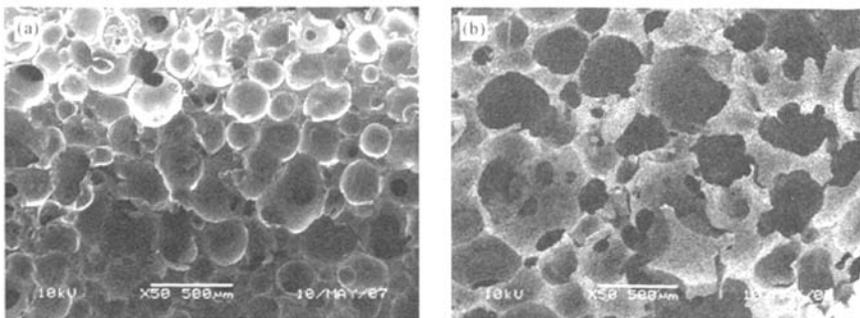


图9 AESO/MMA泡沫塑料的SEM照片,50×
(a) 土埋前;(b) 土埋4个月后

图9为 AESO/MMA 泡沫塑料的 SEM 照片,其中 $m(\text{AESO}) : m(\text{MMA}) = 80 : 20$,采用 5 份 BPO 和 0.5 份 N,N-二甲基苯胺固化.对上述泡沫塑料降解前后的表面形态进行观察后可明显地看出,泡孔结构受到破坏.土埋降解实验前,泡孔结构较规整和连接紧密;土埋降解实验后,泡孔结构发生明显的破损.从图 10 的泡沫塑料土埋降解前后比压缩性能的变化可见,经过土埋 2 个月,泡沫塑料的压缩强度大幅度下降,而且引发剂用量较少的体系压缩性能下降更为明显,这些结果与土埋失重的结果相对应.

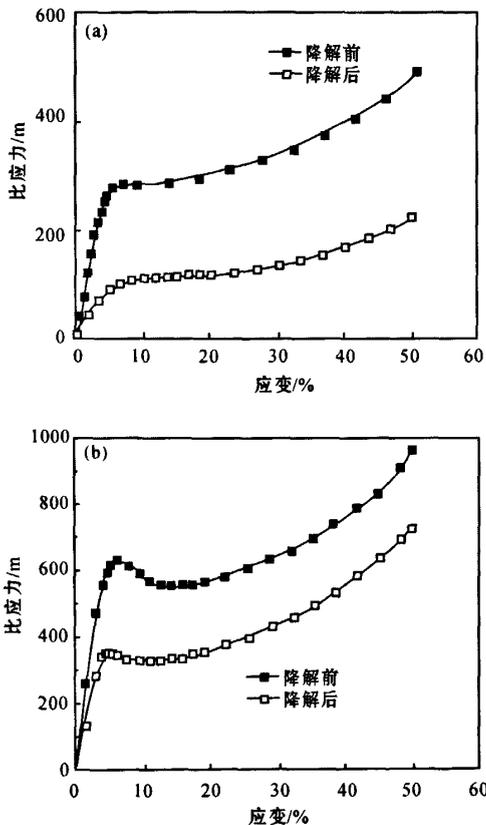


图 10 AESO/MMA(80:20)泡沫塑料土埋降解前后比压缩性能的变化(土埋降解时间 2 个月)

(a) 3 份 BPO; (b) 4 份 BPO 和 0.5 份 N,N-二甲基苯胺.

3 结论

(1)利用丙烯酸酯化环氧大豆油(AESO)与甲

基丙烯酸甲酯(MMA)的自由基共聚合,可制备具有不同力学性能的泡沫塑料,而且 MMA 的含量最低可达 10%. AESO 泡沫塑料具有与传统不饱和聚酯泡沫塑料相似的压缩强度,而且韧性比后者更高,是一种性能优良天然泡沫塑料.

(2)泡沫塑料的压缩性能取决于 AESO/MMA 的比例、引发剂和促进剂的浓度.通过改变 AESO/MMA 的比例、引发剂 BPO 以及促进剂 N,N-二甲基苯胺的用量,可制备一系列从软到硬的泡沫塑料.随着 MMA 含量的增大,泡沫塑料的压缩强度和压缩模量逐渐提高.在保证发泡工艺稳定的前提下,引发剂 BPO 的用量越大,促进剂 N,N-二甲基苯胺的用量越少,泡沫塑料的压缩强度和压缩模量越高. AESO 与 PMMA 分子链柔顺性的差异,以及交联网络结构的完善程度决定了 AESO/MMA 泡沫塑料的压缩力学性能.

(3)AESO/MMA 泡沫塑料具有良好的生物降解性,材料的降解性能受树脂交联网络结构完善程度的影响.

参考文献:

- [1] NETRAVALI A N, CHABBA S. Composites get greener [J]. *Mater Today*, 2003 (4): 22-29.
- [2] MOHANTY A K, MISRAA M, HINRICHSEN G. Bio-fibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview [J]. *Macromol Mater Eng*, 2000, 276/277: 1-24.
- [3] KHOT S N. Synthesis and application of triglyceride based polymers [D]. Ms Thesis: University of Delaware, 1998.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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 polyalkyleneamine curing agents system [J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 85: 2100-2107.
- [7] LIU Z S, ERHAN S Z. You have full text access to this content 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.
- [8] 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.
- [9] GUO A, JAVNI I, PETROVIC Z. Rigid polyurethane foams based on soybean oil [J]. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77: 467-473.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] SHARMA V, KUNDU P P. Addition polymers from natural oils—a review [J]. *Prog Polym Sci*, 2006, 31: 983-1008.
- [13] 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.
- [14] GUO A, CHO Y J, PETROVIC Z S. Non-halogenated soy-based polyols [J]. *J Polym Sci Polym Chem*, 2000, 38: 3900-3910.
- [15] 韩国斌, 刘祖愉, 阎儒峰. 改性蓖麻油基软质聚氨酯泡沫塑料的研究 [J]. *中国塑料*, 1996, 10(2): 29-33.
- [16] 吴素平, 容敏智, 胡静, 等. 丙烯酸化环氧大豆油泡沫塑料的研究 [J]. *中国塑料*, 2006, 20(5): 59-63.

Mechanical performance and biodegradability of the foams derived from soybean oil resin

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

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

Abstract: Plastic foams based on plant oil resin were prepared via radical copolymerization of acrylated epoxidized soybean oil (AESO) and methyl methacrylate (MMA). Effects of AESO/MMA ratio, and dosages of initiator (BPO) and accelerant (N,N-dimethyl aniline) on compression performance of the plastic foams were carefully studied. It was found that the foam properties depend on the content of MMA and network structure of the cured resin. The foams synthesized with higher MMA contents, or cured by higher BPO concentration or lower accelerant concentration exhibited higher compressive resistance. On the whole, the resultant plastic foams possessed compression strength similar to that of conventional unsaturated polyester foam, but higher toughness. Moreover, the plastic foams were proved to be biodegradable during soil burial.

Key words: Acrylated epoxidized soybean oil; plastic foam; compressive properties; biodegradability