

可生物降解的大豆油基泡沫塑料的研究*

容敏智 吴素平 胡静 章明秋

聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室

中山大学材料科学研究所 广州 510275

关键词：环境友好材料、环氧大豆油、泡沫塑料、合成、性能研究

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]。大豆油主要是各种饱和与不饱和脂肪酸甘油三酯的混合物（每个分子含 3 - 4 个双键），很早就用作醇酸树脂涂料的原料。但是，利用植物油中天然存在的双键，通过自由基反应以得到高分子量的聚合物并不容易，因为这些不饱和双键的反应活性较差，所以植物油往往只是用于涂料等薄层材料，或者作为材料的一个改性组分，而不能成为材料的主体。为此，国外近年来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，其目的是要作为纤维增强复合材料的基体而应用^[2-4]。我国有丰富的大豆油资源，但在利用大豆油制备可生物降解材料方面开展的研究工作不多。虽然环氧大豆油的生产已经工业化，但其主要用途只局限于作为聚氯乙烯、硫化橡胶的增塑剂。

鉴于此，我们拟利用可再生资源 - 环氧大豆油 (ESO) 为原料制备可生物降解的大豆油基泡沫塑料，目的是为解决白色污染开辟新的途径。本文报导此工作中的一部分，即将环氧大豆油经过丙烯酸酯功能化改性而成为树脂基体 (AESO)，再发泡成型，制备出可完全生物降解的天然高分子泡沫材料，以期替代传统的泡沫塑料。将研究大豆油基天然高分子的改性方法、反应机理及其对材料的分子结构、化学物理性能的影响，探讨泡沫材料的制备机理和对不同泡沫结构的控制方法。

1、环氧大豆油的丙烯酸酯化研究

分别以 N,N-二甲基苄胺 ($\phi\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 和三乙烯二胺 ($\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) 为催化剂，使环氧大豆油 (ESO) 和丙烯酸在 120 °C 下反应一定时间制得。每隔一定时间取出少量反应样品，降温以终止反应，测定酸值。部分样品提纯后进行 ¹H NMR 分析，以确定产物结构和反应程度，并利用 FTIR 谱分析证实环氧大豆油的丙烯酸酯化反应。

在 ESO 的丙烯酸酯化反应中，作为亲核试剂的丙烯酸，本身对反应有弱的酸催化作用。但在这类型的酯化反应中，通常加入碱催化剂以加快反应速度。在酯化反应过程中，有相当一部分的环氧基相互之间会发生反应，形成甘油三酯的低聚物。这主要是由于在叔胺的作用下，环氧基或羟基可形成亲核性很强的烷氧负离子，并引发 ESO 的环氧基开环，按阴离子逐步聚合机理形成甘油三酯的低聚物

* 广东省自然科学基金重点项目资助 (04105494)。

[3]。环氧基的丙烯酸酯化反应之所以比较复杂，正是因为碱催化的丙烯酸酯化过程中会有烷氧负离子产生。

由图 1 可见，ESO 的丙烯酸酯化反应初期生成丙烯酸酯基的速度较快，但反应进行 2h 以后，生成丙烯酸酯基的速度变慢，这与反应后期反应物浓度减小相关。与此相对应，在反应初期，酸值均下降较快，到反应后期变慢（图 2）。从酸值变化曲线可知，用 N,N-二甲基苯胺和三乙烯二胺为催化剂时，反应进行 8h 后已基本结束。

随着反应时间的进行，所得的 AESO 的 ^1H NMR 谱图的吸收峰的数目、位置基本一致，说明在反应过程中，AESO 的碳架结构基本不变，副反应主要是产生甘油三酯低聚物。FTIR 谱图分析证实了丙烯酸已与 ESO 的环氧键反应生成丙烯酸酯基。本工作还表明，在相同的反应条件下，两种催化剂的作用效果基本一致。以下制备泡沫塑料时，选用 AESO 的性能为，原料 ESO 每 100 克含 0.4058 mol 环氧基，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。

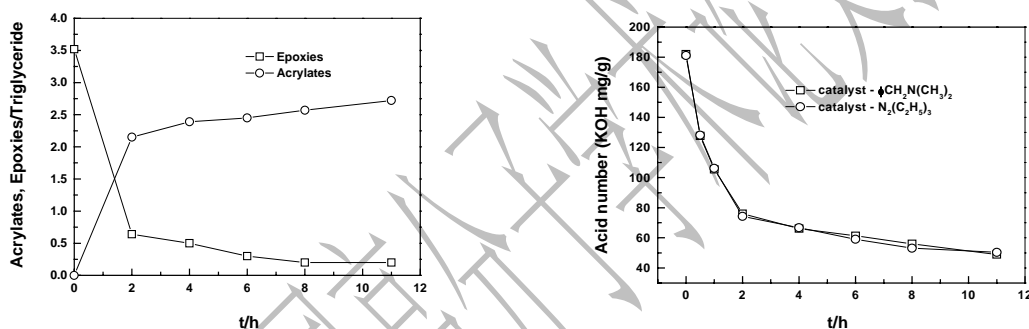


Fig.1 The content changes of acrylates and epoxides with reaction time during AESO synthesis (Catalyst: $\phi\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$)

Fig.2 The change of acid number with reaction time during AESO synthesis

2、AESO 泡沫塑料的制备与性能影响因素

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。本工作采用化学发泡剂在反应液中产生 CO_2 ，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。具体制备过程：往容器中依次加入 AESO (AESO : 交联单体 = 60 : 40)，交联单体 (St、MMA、St/MMA=1:1)，中温固化剂过氧化苯甲酰 (BPO) 或室温固化剂过氧化环己酮 (CHP)，发泡剂 (丙烯酸和碳酸氢钠)，硅泡沫稳定剂，促进剂 (叔胺、环烷酸钴)，在一定的水浴温度下，搅拌混合。当物料粘度开始明显增加时，加入少量水使其发泡，继续搅拌至物料发白时，把物料倒入模具，放入烘箱 (100) 中固化约 2 小时。泡沫塑料的表现密度按 GB6343-86 标准测定，然后求泡沫塑料的膨胀率；压缩强度按 GB 8813-88 标准测定。

AESO 用这两种引发剂聚合的泡沫塑料均属于高发泡塑料，BPO 系列的膨胀

率总是比 CHP 系列大 (图 3 (a))。可能的原因为: BPO 固化体系的反应温度比 CHP 系列高, 物料的粘度相应地较小, 所以气体膨胀和扩散较容易。另外, 交联单体的不同将引起聚合物的粘弹性的变化, 也会影响泡沫塑料的膨胀率。虽然 PMMA 与 PS 的 T_g 差别不大, 但考虑到 PS 分子链中的刚性苯环, 含 MMA 体系的膨胀率较大是合理的。至于混合单体的情况, 除了需要考虑共聚物的粘弹性, 还要考虑聚合速度的变化, 尚需深入研究。

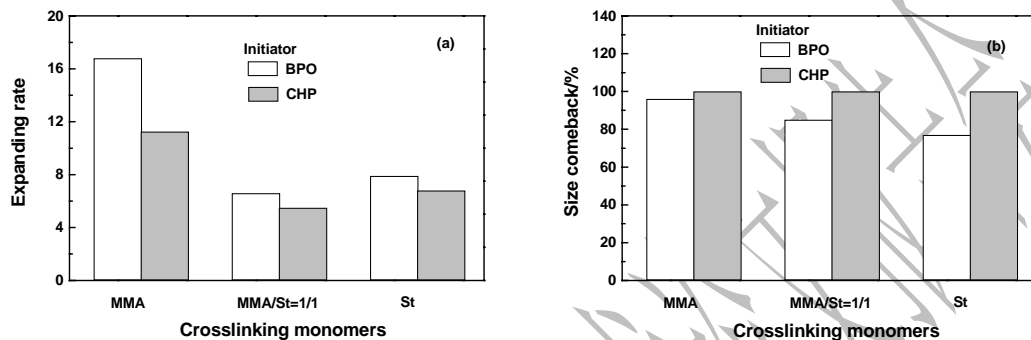


Fig.3 The influence of initiator and crosslinking monomers on the expanding rate (a) and size comeback (b) of AESO foams after compressing at 50% strain

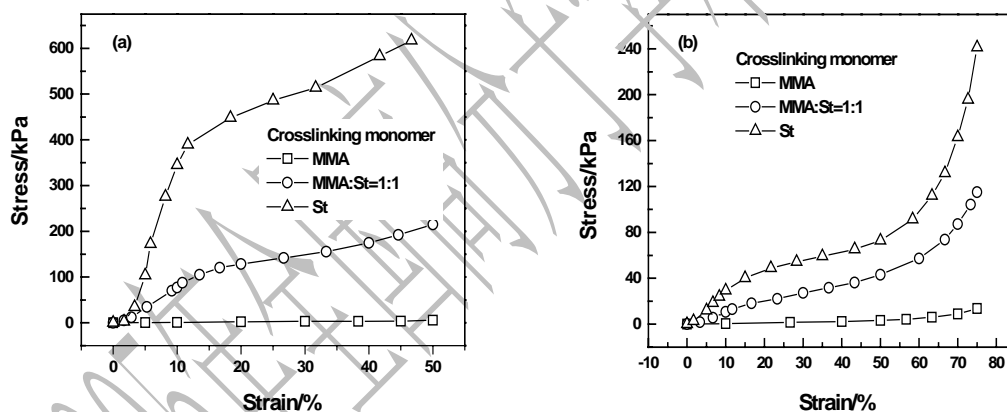


Fig.4 The stress-strain curves of AESO foams, initiators: (a) BPO; (b) CHP

从图 4 中看到, 交联单体对泡沫塑料的压缩性能有明显的影响。在相同应变下泡沫塑料的应力随交联单体为苯乙烯、苯乙烯与 MMA 等量混合、纯 MMA 的次序依次降低。而且, 泡沫塑料的模量 (曲线斜率) 也按这个次序依次降低。说明苯乙烯的确表现出比 MMA 刚性大, 由其所构成的泡沫塑料刚性也较大。换言之, 可以通过调节交联单体的分子结构来控制泡沫塑料的软硬度。

从图 5 看到, 引发剂对泡沫塑料的压缩性能也有重要影响。BPO 引发体系的压缩模量和压缩强度都比 CHP 引发体系的大。BPO 引发的泡沫塑料类似硬质泡沫, CHP 引发制得的泡沫塑料比较软、回弹性好。通常泡沫塑料的软硬与交链密度密切

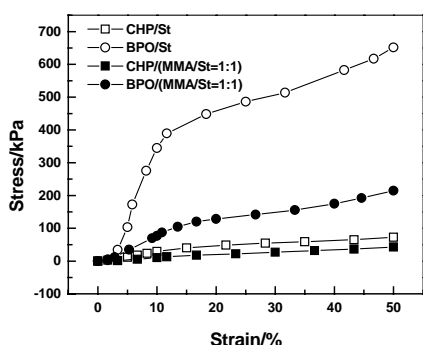


Fig.5 The stress-strain curves of AESO foams

形变可完全恢复。

相关，交链密度大对应于硬质泡沫塑料，而交链密度小对应于软质泡沫塑料。从发泡过程中可观察到用 BPO 引发体系，固化过程反应较剧烈，放出大量的热；而用 CHP 引发体系，固化过程较平稳，没有出现大量放热现象，说明用 BPO 引发体系制得的泡沫塑料固化程度较高，因而其呈现硬质泡沫塑料行为。CHP 引发的软泡沫塑料经压缩 50% 后，尺寸能完全恢复（图 3 (b)），而 BPO 引发的硬泡沫塑料经压缩 50% 后，其尺寸不能完全恢复。此现象与这两个体系的应力-应变行为相对应。即交联密度较大的硬泡沫塑料在形变过程中，结构受到破坏。而交联密度小的泡沫塑料形变过程中，结构保持，

参考文献

- [1] A. K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen, *Macromol. Mater. Eng.*, 2000, 276/277: 1
- [2] S. N. Khot, J. J. Lascaia, E. Can, S. S. Morye, G. I. Williams, G. R. Palmese, S. H. Kusefoglou, R. P. Wool, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 82: 703
- [3] H. Esen, S. H. Kusefoglou, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 89: 3882
- [4] A. Guo, I. Javni, Z. Petrovic, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, 77: 467

Study on Biodegradable Foams Based on Epoxidized Soybean Oil

RONG Min Zhi, WU Su Ping, HU Jing, ZHANG Ming Qiu

Key Laboratory for Polymeric Composite & Functional Materials of Ministry of Education of China, Zhongshan University

Materials Science Institute of Zhongshan University, Guangzhou 510275

Abstract

The biodegradable foams have been prepared from acrylated epoxidized soybean oil (AESO). The reaction mechanism and molecular structure changes were revealed by ^1H NMR and FTIR analysis. AESO foams were prepared using normal thermosetting foams synthesis procedure. The influence of the initiators and crosslinking monomers on the properties of the foam were presented in detail.

Key words: Biodegradable foams Acrylated epoxidized soybean oil Synthesis mechanism Foam properties