

科研与开发

非异氰酸酯法大豆油基泡沫材料的研究

唐辉, 韩静, 束嘉秀, 王亚明, 袁新兵

(昆明理工大学生物与化学工程学院, 云南昆明 650224)

摘要:以丙烯酸酯化环氧大豆油及改性偶氮二甲酰胺为起始原料,在自由基引发下模塑固化发泡制备出新型大豆油基泡沫材料,该方法不依赖异氰酸酯原料。研究了发泡体系的热分解特性、泡沫材料的固化度、压缩性能及泡孔形态。

关键词:丙烯酸酯化环氧大豆油;自由基固化;偶氮二甲酰胺;泡沫材料

中图分类号:TQ328.06

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)12-0030-04

Study on soybean oil-based foaming materials prepared by non-isocyanate method

TANG Hui, HAN Jing, SHU Jia-xiu, WANG Ya-ming, YUAN Xin-bing

(Faculty of Biological and Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: With acrylated epoxidized soybean oil (AESO) and modified azoformamide (MAC) as starting materials, a new soybean oil-based foam was prepared successfully by radical mould curing. And this method doesn't need to introduce isocyanates. The heating decomposition of foaming system, curing degree, compression properties and cell morphology of formed foaming materials were investigated by using Soxhlet extractor, material test system and SEM.

Key words: acrylated epoxidized soybean oil; radical curing; azoformamide; foaming material

对石油等矿物原料的依赖造成不可再生资源的急剧消耗,温室气体和难降解固体废弃物的排放又引发了严重的环境问题,因此与可再生植物原料制造新产品的相关技术的研究越来越受到重视^[1-2]。植物油在可再生植物原料中占有重要的地位,1998年全球的植物油的年产量已达到1.01亿t,但只有1400万t用于非食品领域的工业应用,将植物油进行化学改性后作为化工原料可进一步拓展自然界的合成能力,其市场潜力巨大^[2]。目前以植物油为原料制造聚合物泡沫材料的工作鲜见报道^[3-5],美国Biobased Chemicals LLC公司用大豆油生产了一种双组分聚氨酯半硬质泡沫材料(biobased 501),可现场喷涂为建筑提供密封和隔热施工^[5-6],但其问题是泡沫材料制备工艺单一,通常需辅以异氰酸酯。笔者以官能化植物油丙烯酸酯化环氧大豆油(AESO)直接制备植物油基泡沫材料并对其性能与结构进行研究,试图开拓一条不依赖异氰酸酯原料制造植物油基泡沫材料的路线。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

食品级转基因大豆油,市售品,酸值(KOH)0.5

mg/g,碘值107.5 g/100 g;丙烯酸,化学纯试剂;低温自由基引发剂和高温自由基引发剂分别为过氧化苯甲酰和过氧化二枯基(即过氧化二异丙苯),均为化学纯;发泡剂偶氮二甲酰胺(AC)、活化剂分别为三乙醇胺、醋酸锌及尿素,均为市售工业品。

1.2 丙烯酸酯化环氧大豆油的制备

参照文献[7-10]制备环氧大豆油(ESO)(环氧值为0.38 mol/100 g,碘值11.7 g/100 g)及丙烯酸酯化环氧大豆油(AESO)(环氧值0.12 mol/100 g,碘值66.2 g/100 g)。

1.3 AESO大豆油发泡材料的制备

AESO的自由基固化:取AESO按不同的配比加入自由基引发剂,充分混匀后放入模具,置于烘箱中,加热并记录固化温度和时间。

AC发泡体系热分解参数的测定:按HG 2-1187-78测定发泡体系的起始分解温度和发气量。

AESO泡沫材料的制备:取AESO按不同的配比加入自由基引发剂、AC及活性剂,于40~50℃充分混匀后倒入模具,置于烘箱中加热固化发泡1 h。

1.4 AESO泡沫材料性能的测定

采用索氏抽提法测定固化度,抽提溶剂为丙酮,抽提时间8 h。

收稿日期:2006-08-29

基金项目:国家自然科学基金(20264002)资助;云南省自然科学基金(2001B0009M)资助

作者简介:唐辉(1963-),男,硕士,副教授,主要从事天然高分子及多组分、多相高分子材料领域的研究工作,thz9017@163.com。

按 GB 6343—1986、SG 252—1982 及 GB 8813—1988 的方法测定泡沫材料的密度、回弹率和压缩强度等性能,压缩试验机为 810 Material Test System (MTS)。

泡沫材料经切片后固定于样品台上,真空镀金后用 KYKY 1000G 型扫描电镜观察并拍照,加速电压 20 kV,束流 8 mA。

2 结果与讨论

大豆油不饱和脂肪酸含量较高,每个大豆油分子通常含有 4.6(据实测为 3.7)个双键^[10],但其所含双键的聚合活性较低,未改性大豆油难以固化也无法生成任何形式的泡沫材料^[11]。有研究将大豆油的环氧化产物(ESO)通过环氧开环反应引入羟基制得大豆油多元醇,进而可制得大豆油基聚氨酯泡沫材料^[11-12]。另外,利用环氧化大豆油与丙烯酸发生取代反应制取丙烯酸酯化环氧大豆油(AESO),可在每个大豆油分子上引入 3~4 个丙烯酸酯单元,可改善其聚合活性并用于制取模量和玻璃化温度各异的聚合物。

2.1 AESO 的自由基固化

要将 AESO 用于泡沫材料的制备首先要考察其固化情况。从表 1 的结果来看,热分解温度不同的自由基引发剂都能使 AESO 固化,但固化温度和固化效果差异很大。高温引发剂过氧化二枯基比低温引发剂过氧化苯甲酰的固化温度高,固化性能较优。后面的研究中均选用过氧化二枯基。

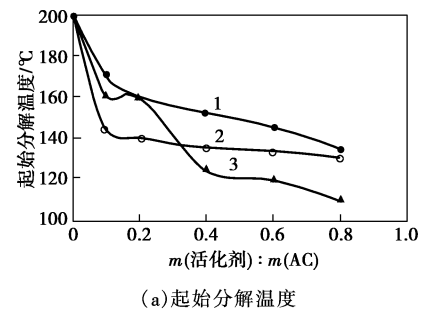
表 1 自由基引发剂对 AESO 固化的影响

引发剂	引发剂质量分数/%	起始固化温度/℃	固化现象
过氧化苯甲酰	1	约 98	AESO 在 98℃ 变黏稠,在 200℃ 仍未完全固化
	5	约 85	AESO 在 85℃ 变黏稠,在 93℃ 完全固化
过氧化二枯基	1	约 130	AESO 在 130℃ 变黏稠,在 144℃ 完全固化
	5	约 126	AESO 在 126℃ 变黏稠,在 130℃ 完全固化

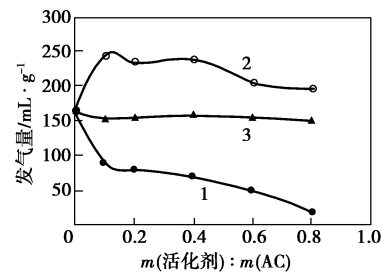
2.2 活性剂对 AC 发泡体系热分解特性的影响

从表 1 可知过氧化二枯基对 AESO 的适于固化温度为 140℃ 或稍高。纯 AC 的分解发气温度在 200℃ 以上,若不对其进行改性,AESO 的固化和发泡

将不能同步进行,也就得不到性能良好的泡沫材料。为此,在 AC 发泡剂中引入活性剂组成 3 种改性 AC 发泡体系。图 1 揭示了活性剂对 AC 发泡体系热分解特性的影响规律。引入活性剂后 AC 的起始热分解温度显著降低,从 200℃ 可降到 140℃ 甚至更低。活性剂对 AC 发气量的影响则因活性剂种类而异。



(a) 起始分解温度



(b) 发气量

1—三乙醇胺/AC;2—醋酸锌/AC;3—尿素/AC

图 1 活化剂用量对发泡体系起始分解温度和发气量的影响

2.3 AESO 泡沫材料的性能

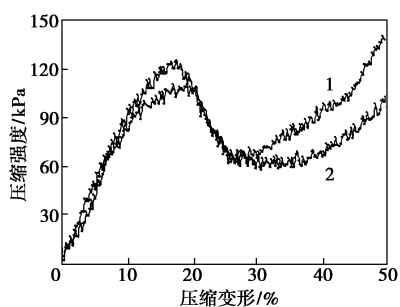
从表 2 可以看出,在过氧化二枯基的引发下 AESO 泡沫材料的固化度都能达到 90% 以上,固化反应不受发泡体系的影响,所得 AESO 泡沫材料的密度明显小于纯 AESO 树脂的密度。随着引发剂用量的增加,AESO 泡沫材料的密度呈平缓上升趋势,原因是引发剂用量增加使固化速度和程度加大,限制了 AESO 的发泡。泡沫材料孔隙率的变化也表现出对应的规律。AESO 泡沫材料的回弹率有较大差异,在引发剂质量分数为 1%~2% 时各体系的回弹率达最大值。由于软质聚氨酯泡沫塑料的回弹率一般要求 ≥ 20 ,因而体系 2 和体系 3 的回弹率均与之相当。

在引发剂用量为 2.5% 时,体系 2、体系 3、体系 1 的压缩强度(压缩变形 50%)分别可达到 941.9、674.1、98.2 kPa。对体系 1,引发剂用量从 2.5% 增加到 5% 时,压缩强度从 98.2 kPa 增加到了 139.7 kPa(见图 2)。且随着压缩变形的增加,压缩应力呈现先增加后减小然后再增加的变化规律。该体系中

表 2 AESO 泡沫材料的典型性能^①

发泡体系	引发剂过氧化二 枯基用量/%	固化度/%	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		孔隙率 $\theta^{\text{②}}$ /%	回弹性	压缩强度/Pa
			ρ_N	ρ_F			
体系 1: $m(\text{乙醇胺}):m(\text{AC}) = 0.5:1$	0.5	91.4	0.892	0.278	68.9	9.6	—
	1.0	91.8	0.908	0.258	71.6	11.7	—
	2.5	92.5	1.000	0.298	70.5	8.5	98.2
	3.5	93.1	1.021	0.319	68.8	7.4	—
	5.0	93.7	1.068	0.429	59.8	10.4	139.7
体系 2: $m(\text{醋酸锌}):m(\text{AC}) = 0.25:1$	0.5	92.5	0.892	0.460	48.5	11.0	476.7
	1.0	93.1	0.908	0.446	50.9	17.1	450.5
	2.5	93.9	1.000	0.472	53.4	23.1	940.9
	3.5	94.3	1.021	0.501	50.9	12.8	1200.1
	5.0	94.7	1.068	0.447	58.1	13.6	1735.5
体系 3: $m(\text{尿素}):m(\text{AC}) = 0.25:1$	0.5	91.7	0.892	0.284	68.2	12.8	—
	1.0	92.3	0.908	0.291	67.9	18.8	338.0
	2.5	93.0	1.000	0.366	63.8	9.5	674.1
	3.5	93.3	1.021	0.373	63.5	17.2	667.7
	5.0	93.7	1.068	0.406	62.0	17.1	719.4

注:①AC 用量为 AESO 质量的 30%, 185℃ 固化 1 h; ②用固化的纯 AESO 树脂密度(ρ_N)及所得泡沫材料的密度(ρ_F), 按 $\theta = 1 - \rho_F/\rho_N$ 计算而得。

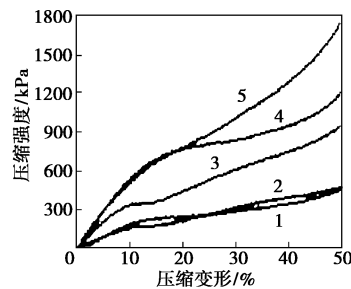


过氧化二枯基用量/%: 1—5.0; 2—2.5
AC 用量为 AESO 质量的 30%, $m(\text{乙醇胺}):m(\text{AC}) = 0.5:1$,
185℃ 固化 1 h

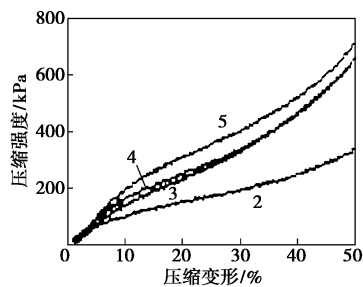
图 2 过氧化二枯基用量对乙醇胺/AC 发泡体系压缩性能的影响

存在异常大尺寸泡孔可以解释这一规律: 当压缩变形较小时, 大尺寸泡孔没有被破坏, 则压缩应力呈现单调增加的趋势; 当变形超过一定限度后大尺寸泡孔被破坏, 压缩应力出现急剧下降; 随压缩变形进一步加大, 已塌陷的大尺寸泡孔被压碎固体物质填充, 其密度变大后又能承受较大的应力。引发剂用量对体系 2 泡沫材料压缩强度的影响比较大, 当引发剂用量从 0.5% 增加到 5.0% 时, 压缩强度从 476.7 kPa 增加到了 1735.5 kPa (图 3)。与此类似, 体系 3 泡沫材料压缩强度也随引发剂用量的增加而增加, 当引发剂用量从 1.0% 增加到 2.5% 时, 压缩强度从

338.0 kPa 增加到 674.1 kPa (图 3)。与体系 2 不同, 体系 3 在引发剂用量较少时, 引发剂用量的微小增加就会引起泡沫材料压缩强度较大幅度地增加。



(a) 醋酸锌/AC 发泡体系



(b) 尿素/AC 发泡体系

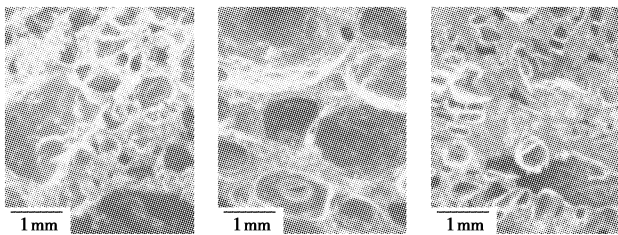
过氧化二枯基用量/%: 1—0.5; 2—1.0; 3—2.5; 4—3.5; 5—5.0
AC 用量为 AESO 质量的 30%, $m(\text{活化剂}):m(\text{AC}) = 0.2:1$,
185℃ 固化 1 h

图 3 引发剂过氧化二枯基用量对压缩性能的影响

根据上述结果,可以发现采用2种方法可调整 AESO 泡沫材料的压缩性能:①选用不同的发泡体系,按体系1→体系3→体系2的顺序,AESO 泡沫材料的压缩强度呈明显变大的规律;②调整引发剂用量,随固化剂用量的增加,压缩强度呈平稳且有规律的增加。按照 SG 标准,硬质聚氯乙烯泡沫板材和聚苯乙烯泡沫包装材料的压缩强度指标分别为 ≥ 10 kPa 及 ≥ 15 kPa,因此可认为 AESO 泡沫材料的抗压性能表现良好。但缺点是所得泡沫材料的密度明显大于典型的商品化石油基树脂的泡沫材料,这需要进一步研究。

2.4 植物油泡沫材料泡孔形态的 SEM 研究

图4和图5给出了 AESO 泡沫材料切片的 SEM 照片,从中可以清晰地观察到泡沫材料的泡孔尺寸介于 0.1~1.0 mm 之间,泡孔兼有开孔和闭孔特征。体系1泡孔尺寸较小,发泡倍率较大,泡孔均匀性差,可观察到异常大孔,泡孔多为开孔结构,这直接影响了泡沫材料的压缩性能。体系2泡孔尺寸相对较大,泡孔均匀,未观察到异常大孔,泡孔多为闭孔结构,其压缩性能相对较好。体系3泡孔尺寸、发泡均匀性及开闭孔状况介于体系1和体系3之间。上述结果充分揭示了 AESO 泡沫材料的压缩性能与泡孔结构之间的关系:泡孔尺寸适当、泡孔均匀有利于泡沫材料压缩性能的改善。



(a)体系1 (b)体系2 (c)体系3

引发剂过氧化二枯基和 AC 的用量分别为 AESO 质量的 2.5% 和 30%, 185℃ 固化 1 h

图4 AESO 泡沫材料的 SEM 照片

图5的结果还清晰地揭示了引发剂用量对泡沫材料泡孔形态的影响:①泡孔尺寸随引发剂用量的增加而变小,这是因为引发剂用量增加使 AESO 固化速度和程度加大,AESO 树脂的黏度快速增加并彻底固化,抑制了泡孔的进一步扩大;②随引发剂用量增加泡孔尺寸变得均匀,原因是引发剂用量增加后 AESO 的黏度迅速增加并彻底固化使孔壁的扩张固定下,不会因进一步的发泡导致孔壁破裂引起泡孔贯穿形成异常大孔,这也可以解释在相应条件下闭孔结构较多的实验结果。

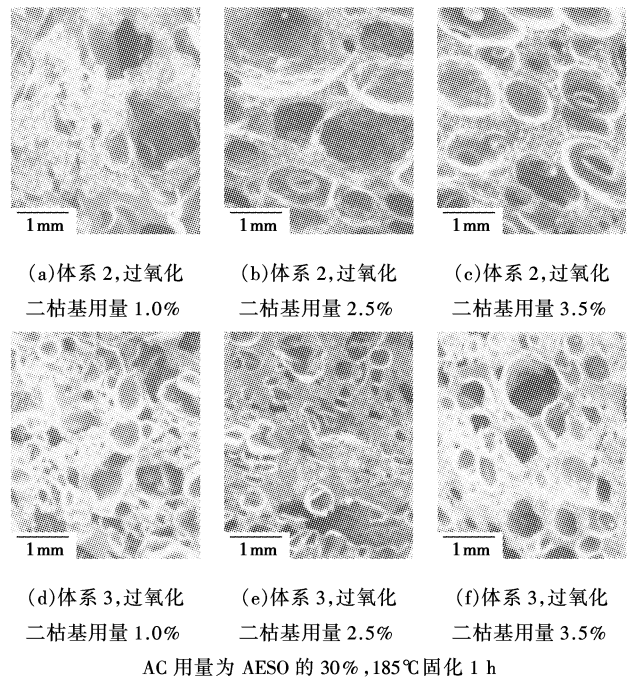


图5 过氧化二枯基对泡孔形态的影响

3 结语

以丙烯酸酯化环氧化大豆油及改性偶氮二甲酰胺为起始原料,通过在自由基引发模塑固化发泡工艺可以制备出一类不依赖于异氰酸酯原料的新型大豆油基泡沫材料。该类泡沫材料压缩性能和回弹性能良好,但密度稍大(发泡倍率较低),SEM 结果揭示了该泡沫材料泡孔兼有开孔和闭孔特征,适当的泡孔尺寸及均匀的泡孔分布有利于该类泡沫材料压缩性能的改善。

(感谢 2006 届本科毕业生李艳平和云南师范大学分析测试中心刘剑虹老师。)

参考文献

- [1] Bruce E D. "Greening" the chemical industry: research and development priorities for biobased industrial product[J]. J Chemical Technology and Biotechnology, 2003, 78: 1093 - 1103.
- [2] Karlheinz H. Fats and oils as oleochemical raw materials[J]. Pure Appl Chem, 2000, 72(7): 1255 - 1264.
- [3] Reed D. Renewable raw materials-an important basis for urethane chemistry[J]. Act Natural Urethane Technology, 1997, 14: 20 - 24.
- [4] Tuannoor M. Effect of additives on palm-based polyurethane foams[J]. J Oil Palm Research, 2001, 13(2): 7 - 15.
- [5] Chemical Market Reporter Group. Dow collaborates on castor oil-based plastics and chemicals[J]. Chemical Market Report, 2001, 260(16): 14.
- [6] Anonymous. Biobased 501: Soy-based foam insulation cut costs, seals better and it's "Green"[J]. Automated Builder, 2003, 40(11): 38 - 39.

(下转第 35 页)

1.2 原料汽油的性质

为与工业生产更加接近,实验直接采用江苏鲸鯉化工有限公司提供的 FCC 汽油。与直馏汽油相比,FCC 汽油噻吩类化合物含量较多,硫醇类化合物较少,更难脱硫。燃灯法测得该原料油总含硫量为 9.3×10^{-4} (质量分数),由中石化石油化工科学研究院测定了其硫分布规律,结果见表 2。

表 2 FCC 汽油中硫化物种类分析

硫化物	质量浓度 (以硫计)/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	硫化物	质量浓度 (以硫计)/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
硫化氢	20.2	C ₆ 硫醚	14.8
甲硫醇	15.6	2,3-二甲基噻吩	91.5
乙硫醇	2.1	3,4-二甲基噻吩	39.9
二甲硫醚	4.9	2-丙基噻吩	7.4
叔丁硫醇	2.1	3-丙基噻吩	10.8
正丙硫醇	7.1	2-甲基-5-乙基噻吩	13.4
噻吩	63.5	4-甲基-2-乙基噻吩	65.3
异丁硫醇	1.4	2-甲基-4-乙基噻吩	51.9
硫醚	3.2	C ₇ 硫醚	1.2
2-甲基噻吩	86.2	3-甲基-4-乙基噻吩	9.8
3-甲基噻吩	119.3	2,3,5-三甲基噻吩	4.6
C ₅ 硫醇、硫醚	1.0	C ₇ 硫醇	2.8
四氢噻吩	31.2	2,3,4-三甲基噻吩	49.6
2-甲基四氢噻吩	29.1	C ₄ 噻吩	146.5
2 或 3-乙基噻吩	57.1	C ₈ 硫醇	9.5
2,5-二甲基噻吩	29.7	C ₈ 硫醚	3.0
C ₆ 硫醇	23.2	苯并噻吩	44.0
2,4-二甲基噻吩	76.0	甲基苯并噻吩	7.4

1.3 固定床吸附脱硫性能评价装置

脱硫剂的评价,采用固定床动态实验,固定床吸附反应器由天津大学北洋化工设备公司生产,反应器直径 8 mm,长 30 cm,汽油由上而下由计量泵 (Series II HPLC Pump,美国 Suntek Science Instrument

Co.Ltd 生产)打入反应器。

为了实验简便准确,初期对脱硫剂的脱硫性能评价,采用一定质量的脱硫剂、一定时间内出口油品的硫含量来表示,相同质量的脱硫剂、相同操作条件下,出口浓度越低则脱硫效果越好。对效果好的脱硫剂进一步评价,则采用单位质量的脱硫剂能处理的汽油量来表示。

1.4 汽油硫含量分析方法

总硫含量测定:BSY-119 硫含量测定仪(燃灯法)GB/T 380,DTC 大连温度控制仪表厂制造;WK-2D 微库仑综合分析仪,江苏江分电分析仪器有限公司制造。

硫分布测定:GC-FPD 法,上海海欣色谱 GC-950,安捷伦公司 HP-5ms(30 m × 25 mm × 25 μm)毛细管柱。

1.5 脱硫剂制备及活化方法

本实验对鄂尔多斯半焦进行了多种方法的活化改性:高压水热活化(GY)、硝酸化学活化(XS)、高温煅烧(DS)、增湿(煅烧时)(ZS)、加氧(煅烧时)(JY),等体积浸渍法在半焦上负载一定量的硝酸铜、硝酸锌或硝酸铁,并对以上方法进行组合,分别制得一系列脱硫剂(下文以代码表示),然后在固定床上考察其脱硫效果,见图 1。

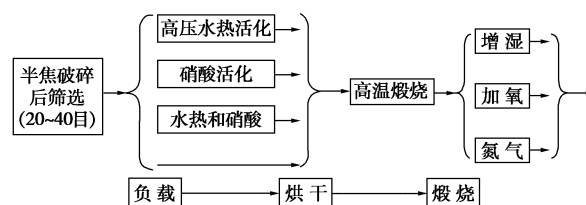


图 1 脱硫剂制备工艺流程

高压水热活化,即在高压反应釜中加入原料、氧化剂和相应体积的水,加热到 270 $^{\circ}\text{C}$,釜内压力达到 50 MPa,在此压力和温度下反应一定的时间。

硝酸活化,即原料和一定体积、浓度的硝酸,在 85 $^{\circ}\text{C}$ 下回流。

(上接第 33 页)

- [7] Petrovic Z S, Zlatanovic A, Lava C C. Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids: kinetics and side reactions[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2002, 104(5): 293 - 299.
- [8] Park S J, Jin F L, Lee J R. Synthesis and thermal properties of epoxidized vegetable oil[J]. Macromol Rapid Commun, 2004, 25: 724 - 727.
- [9] LU J, Shrikant K, Richard W. New sheet molding compound resins from

soybean oil[J]. Polymer, 2005, 46: 71 - 80.

- [10] Shrikant N K, John J L, Erde C, et al. Development and application of triglyceride-based polymer and composites[J]. J Applid Polymer Sci, 2001, 82: 703 - 723.
- [11] Jacob J, Mrinal B, Robert B T. Characterization of polyurethane foams from soybean oil[J]. J Applid Polymer Sci, 2002, 86: 3097 - 3107.
- [12] Guo A, Petrovic Z S, Cho Y J. Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols[J]. J Polymer Science A: Polym Chem, 2000, 38(21): 3900 - 3910. ■