

## 马来酸酐和丙烯酸改性环氧大豆油基泡沫塑料\*

吴素平<sup>1,2</sup> 容敏智<sup>1\*\*</sup> 章明秋<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室 中山大学化学与工程学院材料科学研究所 广州 510275)

(<sup>2</sup>五邑大学化学与环境工程学院 江门 529020)

**摘 要** 利用马来酸酐(MA)和丙烯酸(AA)对环氧大豆油进行双重改性,制得马来酸酐-丙烯酸改性环氧大豆油树脂(MA-AESO),从而在大豆油分子上引入更多的双键和极性基团. MA-AESO 与苯乙烯(St)通过自由基共聚合可制得环境友好型泡沫塑料,其机械性能比单独用丙烯酸改性环氧大豆油树脂(AESO)基泡沫塑料有明显的提高,归因于分子链中较大的双键和极性基团提高了泡沫塑料的交联密度,故而在含有较多植物油成分的情况下达到与传统石油基硬质不饱和聚酯泡沫塑料机械性能相当的目的. 实验室模拟土埋实验证明,MA-AESO 树脂基泡沫塑料因含有更多的可降解基团,其生物降解性优于 AESO 树脂基泡沫塑料.

**关键词** 环氧大豆油, 马来酸酐和丙烯酸双重改性, 泡沫塑料, 力学性能, 生物降解

近年来,由于环境和能源危机的加剧,高分子材料的“绿色化”成为高分子材料的发展趋势<sup>[1,2]</sup>. 泡沫塑料作为高分子材料的重要组成部分,在包装、建筑、家具和交通运输等领域有广泛应用,但目前大多数的泡沫塑料属于不可降解材料,其废弃物占据大量的空间,因此发展新型生物可降解泡沫塑料的需求十分迫切<sup>[3]</sup>. 早期这方面的研究侧重于制备天然纤维增强淀粉基泡沫塑料,应用于快餐等食品包装<sup>[4-6]</sup>. 随着植物油基高分子材料发展,人们开始注意到,利用植物油不但可以制备具有优良力学性能的高分子材料<sup>[7-10]</sup>,而且可以进一步发展成为以植物油为基本原料的可生物降解泡沫塑料. 目前,此类泡沫塑料多以植物油为多元醇组分与异氰酸酯反应制备聚氨酯泡沫塑料. 由于羟基与异氰酸酯基按摩尔比 1:1 反应,因此异氰酸酯的用量较大,不利于降低产品成本,而且泡沫塑料中天然植物油的比例不高,不利于生物降解<sup>[11-15]</sup>.

有鉴于此,我们将植物油改性为类似不饱和聚酯树脂,利用与稀释单体(苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯)的自由基共聚合,制备出丙烯酸化环氧大豆油(AESO)泡沫塑料<sup>[16-19]</sup>,以及马来酸化蓖麻油(MACO)泡沫塑料<sup>[20-22]</sup>. 然而,由于植物油甘油三酯分子链较为柔顺,如果要制备硬性的材

料,需要加入较多合成单体,不利于材料的降解. 因此,本工作希望通过对 AESO 进一步改性,研制出一种机械性能和传统硬质不饱和聚酯泡沫塑料相当,而且植物油的含量较高、并具有与 AESO 树脂基泡沫塑料相似或更好生物降解性的新型大豆油树脂基泡沫塑料.

在制备 AESO 时,丙烯酸和环氧大豆油(ESO)的环氧基反应,生成丙烯酸酯基的同时也生成了等量的羟基,通常还有少量部分环氧基残留,因此可以利用所得 AESO 中的羟基和环氧基对其作进一步的功能化改性. Wool 等<sup>[23,24]</sup>分别用异氰酸酯(PAPI)、六氢苯二甲酸酐和马来酸酐对 AESO 进行了功能化改性,发现均能提高 AESO 树脂基聚合物的模量,但只有利用马来酸酐进行改性所得 AESO 树脂基聚合物的玻璃化温度有明显提高,且其模量最大,这和马来酸酐本身含有双键,能提高 AESO 树脂基聚合物的交联密度有关. 随后,他们采用马来酸酐(MA)与 AESO 的羟基进行反应,制备出马来酸酐-丙烯酸改性环氧大豆油(MA-AESO),发现材料的最终性能相同甚至更好. MA-AESO 主要应用在光固化涂料领域或作为片材模塑料树脂基体,但至今并没有关于利用 MA-AESO 制备泡沫塑料的研究. 由于泡沫塑料对树脂基体和制备工艺均有其特殊要求,为此,本工

\* 2013-10-10 收稿,2013-11-20 修稿;广东省高等学校科技创新重点项目(项目号 cxzd1001)和广东省科技计划项目(项目号 2010A011300004,2011A091102001)资助.

\*\* 通讯联系人,E-mail:cesrmz@mail.sysu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13356

作利用马来酸酐和 AESO 的羟基反应对 AESO 进行改性,然后按自由基共聚合方法制备了泡沫塑料,探讨了 MA-AESO 树脂基泡沫塑料的物理性能和制备条件的相关性. 研究表明,与 AESO 泡沫塑料相比,MA-AESO 树脂基泡沫塑料可以在较高大豆油树脂含量下,表现出与传统石油基硬质不饱和聚酯泡沫塑料相当的力学性能,而且该泡沫塑料的生物降解性能更好.

## 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;丙烯酸,AR,天津市大茂化学试剂厂;*N,N*-二甲基苄胺,CP,上海三爱思试剂有限公司;*N,N*-二甲基苄胺,AR,汕头光华化学试剂厂;马来酸酐(MA),AR,天津市大茂化学试剂厂;苯乙烯(St),AR,天津市大茂化学试剂厂;过氧化苯甲酰(BPO),AR,广州化学试剂厂;碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ ),AR,广州化学试剂厂.

### 1.2 马来酸酐-丙烯酸改性环氧大豆油(MA-AESO)的合成

将按照参考文献[16]制备的 AESO(不经提纯)加入装有温度计、机械搅拌和回流冷凝管的四口烧瓶中升温至 70 °C,按 MA 和 AESO 摩尔比

$$\text{MA 的酯化率} = \frac{\text{反应体系平均每克样品中已发生酯化反应 MA 的 mol 数}}{\text{反应前反应体系平均每克样品所含 MA 的 mol 数}} \times 100\%$$

$$= \frac{\text{反应前体系的酸值} - \text{反应后体系的酸值}}{\frac{56.11 \times 1000}{m_{\text{MA}}} \times 100\%} \times 100\% \quad (1)$$

$$= \frac{\text{反应前体系的酸值} - \text{反应后体系的酸值}}{(m_{\text{MA}} + m_{\text{AESO}}) \times 98} \times 100\%$$

式中  $m_{\text{MA}}$  为反应前加入的 MA 的质量, g;  $m_{\text{AESO}}$  为反应前加入的 AESO 的质量, g; 98 为 MA 的分子量.

### 1.4 泡沫塑料的制备

往容器中依次加入改性环氧大豆油树脂(MA-AESO),稀释单体(St),引发剂(BPO),发泡剂( $\text{NaHCO}_3$ ),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*-二甲基苄胺);搅拌均匀后,将容器置于 75 °C 的水浴温度下继续搅拌,当物料黏度开始明显增加时,加入少量水(约 5 phr)使其发泡,继续搅拌物料至发白,将物料倒入开口模具中自由发泡,当泡沫上升结束后,放入烘箱(100 °C)中后固化 2 h,制得大豆

2:1 的比例加入马来酸酐(质量比为 100:16.17),同时加入对苯二酚作为阻聚剂,并加入 AESO 质量的 2% *N,N*-二甲基苄胺作催化剂,将反应体系升温至 80 °C 进行反应,通过酸值的测定来控制反应程度. 反应产物不经提纯,直接用来制备泡沫塑料.

### 1.3 MA-AESO 的表征

采用 Nicolet 公司的 Nexus 670 型傅立叶红外光谱分析仪对改性环氧大豆油进行红外光谱表征. 以带有 TMS 内标的氘代氯仿为溶剂,对 AESO 和 MA-AESO 的进行  $^1\text{H-NMR}$  分析(美国 VARIAN 公司产 Mercury-Plus 300 型核磁共振波谱仪). 反应体系酸值的测定是在 MA-AESO 的合成过程中,定时从反应瓶中取约 1 g 样品,放入 250 mL 锥形瓶中,精确称取其质量. 然后加入 20 mL 甲苯,再加入 5 mL 水,反复振荡后,放入 55 °C 水浴中加热 30 min,取出后冷却至室温,以酚酞为指示剂,用 KOH-乙醇标准溶液滴定,滴定至粉红色持续 30 s 不退色,酸值以 mgKOH/g 表征. 通过所测得的样品的酸值,可以求得反应体系中 MA 的酯化率,将全部 MA 转化为马来酸半酯基定义为 MA 的酯化率达到 100%,若全部 MA 转化为马来酸酯基,则 MA 的酯化率为 200%,反应体系的 MA 的酯化率按以下式(1)计算:

油树脂基泡沫塑料. 通过改变发泡剂的用量来控制泡沫塑料的密度;调整改性环氧大豆油树脂/稀释单体的比例、引发剂和促进剂的用量,考察其对泡沫塑料性能的影响. 作为对比,采用牌号为 191C 商品化的不饱和聚酯树脂(其中的不饱和聚酯与稀释单体苯乙烯的质量比约为 70/30),按上述制备大豆油树脂基泡沫塑料同样的方法制备传统不饱和聚酯泡沫塑料.

### 1.5 泡沫塑料性能测试与表征

压缩性能按 GB 8813-88 标准测定,从发泡样品中切取带侧面结皮的圆柱体,其直径约为  $(42.0 \pm 1)$  mm,高度为  $(36.0 \pm 1)$  mm. 采用广州试验机厂的 LWK-5 型电子万能试验机进行压缩

性能的测试,加载速度为 10 mm/min. 用试样的质量除以其体积,得到样品的密度. 当泡沫塑料样品在压缩试验过程中发生屈服时,用屈服点的应力表征压缩强度;当泡沫塑料样品在压缩试验过程中没有发生屈服时,用 10% 应变时的应力表征压缩强度. 压缩模量取应力-应变曲线起始部分直线的斜率来表示. 由于泡沫塑料的力学性能和泡沫塑料的表观密度有很大关系,因此,本文用比压缩强度(即压应力除以密度)和比压缩模量表征泡沫塑料的压缩性能<sup>[16]</sup>. 泡沫塑料中的残余单体用索氏抽提器抽提 72 h 后测定. 采用美国 TA Instruments 公司 MDSC2910 型调制示差扫描量热仪测定大豆油树脂基泡沫塑料的玻璃化温度  $T_g$ . 用美国 Bruker 公司 BRUKER EQUINOX 55 型傅立叶转换红外光谱仪测定降解前后泡沫塑料的红外光谱图,把样品粉末干燥后,研磨至 150  $\mu\text{m}$ , KBr 压片透射测试.

土壤微生物降解实验是将泡沫样品切成厚约 5 mm 的薄片,烘至恒重后,贴标签标记. 每种样品重复 3 个. 按照样品 1 g、土壤 72 g、有机肥料 8 g、营养土 24 g、水 50 g 的比例把土壤、有机肥料、营养土和水搅拌均匀,并放入 1 L 广口瓶中,泡沫样品埋入其中,盖上带两通玻璃管的橡胶塞,通湿氧气. 反应装置放在 30  $^{\circ}\text{C}$  的烘箱恒温. 定期取样洗净烘干称重. 采用 PHILIP XL30 FEG 型扫描电子显微镜(SEM),观察泡沫样品进行土壤微生物降解实验前后的形貌.

## 2 结果与讨论

### 2.1 马来酸酐-丙烯酸改性环氧大豆油(MA-AESO)的研究

本工作合成的 MA-AESO 因拟用于制备泡沫塑料,其黏度不宜太大,才能方便发泡工艺的进行. 因此,有必要选用合适的反应条件来制备 MA-AESO,并研究催化剂的用量对 MA-AESO 合成反应的影响,以优化 MA-AESO 的产物结构. 所采用的 AESO 中每个甘油三酯约含有 2.87 个丙烯酸酯基,同时约有 0.28 个环氧基残留. 由于丙烯酸和 AESO 的环氧基反应,生成丙烯酸酯基的同时也生成了等量的羟基,因此所制备的 AESO 中每个甘油三酯分子约含有 2.87 个羟基. 为此,本工作按 AESO/MA 的摩尔比为 1/2(质量比为 100/16.17)的比例加入 MA,对 AESO 作进一步的改性, AESO 中的羟基和残留的少量环氧基和 MA

反应,生成马来酸半酯(图 1,路线 A),从而在甘油三酯分子上引入更多双键和极性基团(酯基和羧基). 另一方面,生成的马来酸半酯基上的羧基能与其它 AESO 分子上的羟基或环氧基继续反应,形成甘油三酯低聚物(图 1,路线 B),这会使改性环氧大豆油树脂的黏度明显提高,甚至可能引起凝胶,不利于泡沫塑料的加工成型. 为抑制甘油三酯低聚物的生成,在合成 MA-AESO 时,采用 80  $^{\circ}\text{C}$  的反应温度,并加入 *N,N*-二甲基苄胺作催化剂.

用 2 wt% 的 *N,N*-二甲基苄胺作催化剂,反应 1.5 h,所得反应产物的 MA 酯化率已达到 90.5%,此时由于甘油三酯分子中引入较多极性基团,其黏度已较大,继续反应,黏度会由于有更多甘油三酯低聚物的生成而继续增大,不利于泡沫塑料的成型,因此取 1.5 h 时的反应产物作为后续制备泡沫塑料的改性环氧大豆油树脂原料.

上述反应得到的 MA-AESO 的 FTIR 谱图如图 2 所示. 与 AESO 相比,MA-AESO 的 FTIR 谱图中—OH 的伸缩振动吸收峰(3469  $\text{cm}^{-1}$ )明显减弱,C=O 的伸缩振动吸收峰(1740  $\text{cm}^{-1}$ )和 C=C 的伸缩振动吸收峰(1635  $\text{cm}^{-1}$ )明显增强,这是因为 AESO 中的羟基和环氧基与 MA 反应生成马来酸半酯或马来酸酯,在这个过程中,羟基被消耗,AESO 的甘油三酯分子中引入了更多的双键和酯基. 在 MA-AESO 的 FTIR 谱图中没有观察到环状酸酐的特征吸收峰(即 1779  $\text{cm}^{-1}$  和 1849  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰,由酸酐的一对 C=O 的伸缩振动产生<sup>[24]</sup>),可以说明大部分 MA 已与 AESO 发生了反应.

对合成的 MA-AESO 进行了  $^1\text{H-NMR}$  分析(图 3). 与 AESO 相比,MA-AESO 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图新增两个吸收峰( $\delta = 7.03$  (8) 和 6.32 (7)),其中  $\delta = 7.03$  处的吸收峰是 MA 上的氢原子的特征吸收峰, $\delta = 6.32$  处的吸收峰是马来酸半酯或马来酸酯中的双键的氢原子的特征吸收峰<sup>[23]</sup>,由此可以证明合成的 MA-AESO 分子链上含有马来酸半酯基或马来酸酯基,并有少量 MA 残留. 此外,MA-AESO 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图的其它吸收峰的位置和数目与 AESO 基本一致,说明 AESO 与 MA 反应生成的 MA-AESO 的分子结构与预期的一致,只是在分子中引入马来酸半酯基或马来酸酯基,仍保留了甘油三酯的分子结构. MA-AESO 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图在  $\delta = 6.90$  处没有明显的吸收峰,说明

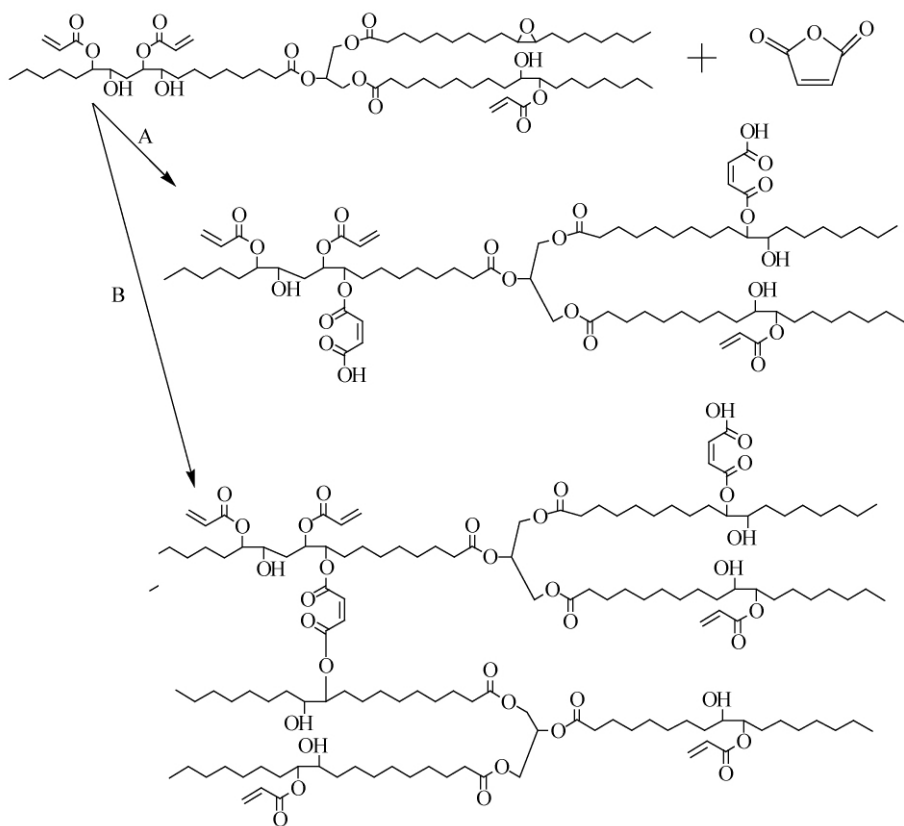


Fig. 1 Schematic illustration of synthesis of maleated acrylated epoxidized soybean oil (MA-AESO):

(A) maleated reaction and (B) oligomerization reaction

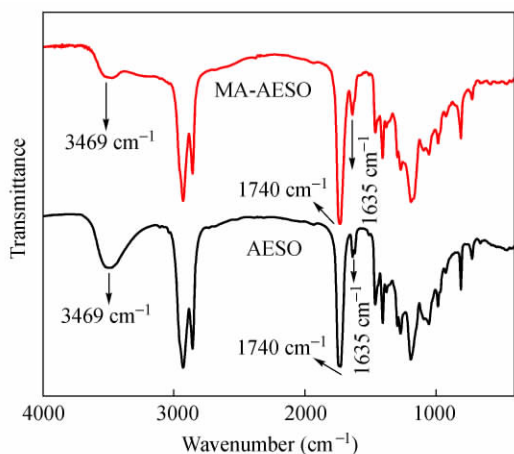


Fig. 2 FTIR spectra of AESO and MA-AESO (catalyst: 2 wt%  $\phi\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , 80 °C, 1.5 h)

在 80 °C 的反应温度下,马来酸半酯或马来酸酯没有发生转化为富马酸半酯或富马酸酯的异构化反应<sup>[20]</sup>.

从图 3 还可以估算出 MA-AESO 中每个甘油三酯所含的马来酸半酯基和马来酸酯基的数目  $N_{\text{maleate}}$ <sup>[23]</sup>. 由于马来酸半酯基和马来酸酯基中双键的氢原子的吸收峰和丙烯酸酯基双键的氢原子

的吸收峰重叠,都在 5.8 ~ 6.6 区域,因此  $N_{\text{maleate}}$  按式(2)计算:

$$N_{\text{maleate}} = \frac{1}{2} \left( \frac{A_{5.8-6.6}}{A_{\text{proton}}} - 2.87 \times 3 \right) \quad (2)$$

其中  $A_{5.8-6.6}$  是 <sup>1</sup>H-NMR 谱图中  $\delta = 5.8 \sim 6.6$  区域的吸收峰的面积;  $A_{\text{proton}}$  是单个氢原子对应的吸收面积,由甘油三酯的内标吸收峰(—CH<sub>3</sub> 的吸收峰( $\delta = 0.9$ ))的峰面积除以该吸收峰的氢原子的数目求得; 2.87 是原 AESO 中每个甘油三酯所含丙烯酸酯基的数目, 3 是每个丙烯酸酯基双键中氢原子的数目; 式(2)中的系数 1/2 对应于马来酸半酯基或马来酸酯基的双键含有 2 个氢原子. 对于用 2 wt% 的 *N,N*-二甲基苄胺作催化剂反应 1.5 h 所得的 MA-AESO, 根据其 <sup>1</sup>H-NMR 谱图和式(2), 可计算出该 MA-AESO 分子中每个甘油三酯所含马来酸半酯基和马来酸酯基的数目为 1.74. 加上原有的丙烯酸酯基, MA-AESO 中每个甘油三酯含有 4.61 个活泼双键. 根据 MA 吸收峰( $\delta = 7.03$ )的面积, 并与作为内标的吸收峰的面积作比较, 可求得相对每个甘油三酯分子, 反应产物中有 0.26 个 MA 残留, 即 MA 的残留率为 13%.

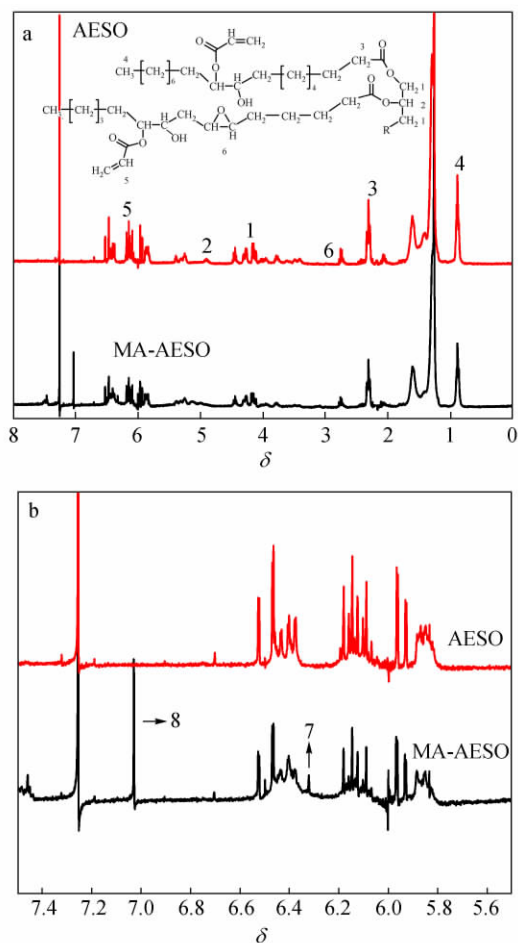


Fig. 3  $^1\text{H-NMR}$  spectra of AESO (catalyst: 0.2 wt%  $\phi\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , 120  $^\circ\text{C}$ , 8 h) and MA-AESO (catalyst: 2 wt%  $\phi\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , 80  $^\circ\text{C}$ , 1.5 h): (a) full spectra and (b) partially enlarged view of (a)

另一方面,根据酸值可知 MA 的酯化率为 90.5%,而反应前 MA 贡献的酸值为 200%,则反应产物中残留的 MA 和马来酸半酯基贡献的总酸值为 109.5%;由  $^1\text{H-NMR}$  谱图计算出 MA 有 13% 残留,即残留 MA 贡献的酸值为 26%,可求得马来酸半酯基贡献的酸值为 83.5%,说明 MA 有 83.5% 转化为马来酸半酯基,13% 残留,而 3.5% 转化为马来酸酯基。

## 2.2 MA-AESO/St 泡沫塑料的压缩性能

随着 St 含量的增大,MA-AESO/St 泡沫塑料的比压缩强度和比压缩模量逐渐增大(图 4),归因于聚苯乙烯分子链刚硬特性的贡献。在 St 含量为 10% 时,MA-AESO/St 泡沫塑料在压缩试验过程中已开始出现屈服现象,随着 St 含量的逐步增大,其屈服现象越来越明显。随着 St 含量的增大,MA-AESO/St 泡沫塑料在强度增大的同时其脆性

也增大,当 St 含量为 30% 和 40% 时,在压缩过程中 MA-AESO/St 泡沫塑料出现屈服点后即发生破坏。而对于 AESO/St 泡沫塑料<sup>[16]</sup>,在 St 含量为 40% 以下,即使压缩应变达到 50% 时,宏观上仍没有出现明显的破坏现象。这是因为,MA-AESO/St 泡沫塑料的交联密度比 AESO/St 泡沫塑料大,交联密度增加,分子链的活动受到约束的程度也增加,受外力作用时,材料的变形能力较差,容易发生脆性破坏。

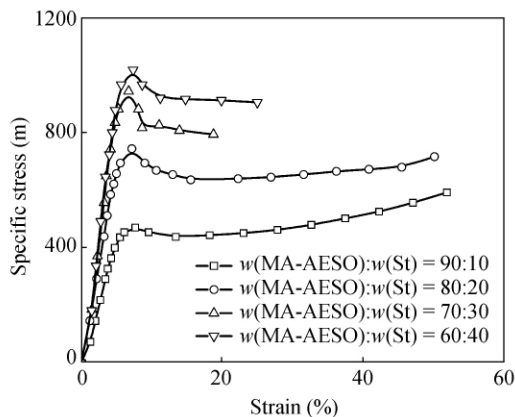


Fig. 4 Typical specific compressive stress-strain curves of MA-AESO/St foams cured with 4 phr BPO and 0.4 phr *N,N*-dimethyl aniline at various MA-AESO/St weight ratios (density =  $(0.200 \pm 0.005)$  g/cm<sup>3</sup>)

从图 5 可见,在相同 St 含量下,与 AESO/St 泡沫塑料相比,MA-AESO/St 泡沫塑料的压缩强度和压缩模量显著提高。这是因为 MA-AESO 中引入了更多的双键和极性基团(羧基和酯基),从而提高了泡沫塑料树脂基体的交联密度和氢键作用强度。当改性大豆油树脂的含量为 80% 时,与 AESO/St 泡沫塑料相比,MA-AESO/St 泡沫塑料的比压缩强度提高了 69.5%,比压缩模量提高了 50%。 $w(\text{MA-AESO})/w(\text{St}) = 80/20$  的泡沫塑料的比压缩强度约为  $w(\text{AESO})/w(\text{St}) = 60/40$  的泡沫塑料的比压缩强度的 89%。可见,对 AESO 进一步改性,引入更多双键和极性基团,可以使泡沫塑料在保持较高压缩性能的同时,明显提高改性大豆油树脂含量。

当 St 含量在 30% 以内,MA-AESO/St 泡沫塑料的比压缩强度和比压缩模量与 St 的含量基本呈线性关系,当 St 含量为 40% 时,比压缩强度和比压缩模量偏离线性关系。随着 St 含量的增大,树脂固化网络中苯环刚性结构含量增大,这有利于提高泡沫塑料的压缩强度和压缩模量;但另一

方面,随着 St 含量的增大,MA-AESO 含量减少,即多官能团单体的含量减少,使树脂固化网络的交联密度下降,这会使 MA-AESO/St 泡沫塑料的压缩强度和压缩模量下降,两方面因素共同作用的结果,使 MA-AESO/St 泡沫塑料的比压缩强度和比压缩模量在 St 含量较高时,偏离线性增长关系.而对于 AESO/St 泡沫塑料,其比压缩强度与 St 含量呈线性关系的范围更广,这种线性关系在 St 含量为 40% 以内均符合,这可能和 AESO 中双键含量较少,AESO 含量对大豆油树脂基泡沫塑料交联密度的影响程度不如 MA-AESO 有关.

随着 St 含量的增大,MA-AESO/St 泡沫塑料和 AESO/St 泡沫塑料的比压缩模量的差别逐渐减小,这是因为弹性模量反映了材料的刚度,St 的苯环结构对泡沫塑料的刚度有重要影响.随着 St 含量的增大,St 对大豆油树脂基泡沫塑料性能的影响也随之增大,同时改性大豆油的含量减少,由 MA-AESO 和 AESO 结构不同所造成的两种泡沫塑料性能的差别也会缩小.

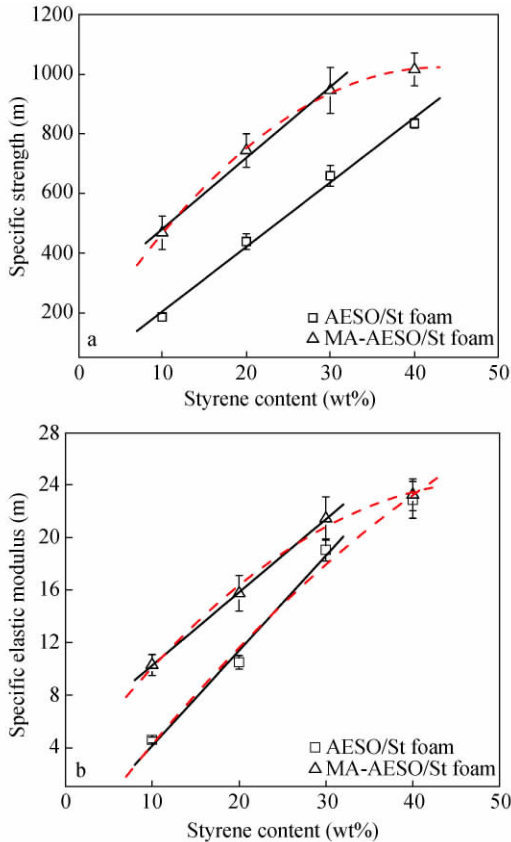


Fig. 5 Specific strength (a) and modulus (b) of MA-AESO/St and AESO/St foams as a function of styrene content  
The foams were cured with 4 phr BPO and 0.4 phr *N,N*-dimethyl aniline (density:  $(0.200 \pm 0.005) \text{ g/cm}^3$ ).

我们进一步对 MA-AESO/St 泡沫塑料进行抽提实验,以了解 MA-AESO/St 泡沫塑料树脂基体的固化反应程度(图 6).结果表明,MA-AESO/St 泡沫塑料中残留单体的含量比 AESO/St 泡沫塑料大,当 St 的含量分别为 40 wt%、30 wt%、20 wt% 和 10 wt% 时,MA-AESO/St 泡沫塑料中的残留单体含量比 AESO/St 泡沫塑料的残留单体含量分别多 1.22 wt%、1.18 wt%、0.26 wt% 和 0.84 wt%. MA-AESO/St 泡沫塑料中的残留单体的含量较大,是由于 MA-AESO/St 黏度较大和泡沫塑料固化成型过程中凝胶时间较短所致.一般情况下,残留单体作为增塑剂会使材料的韧性提高,刚性下降,即 MA-AESO/St 泡沫塑料中的残留单体会使其压缩强度和压缩模量下降.但图 5 表明,虽然 MA-AESO/St 泡沫塑料中的残留单体的含量比 AESO/St 泡沫塑料大,但其比压缩强度和比压缩模量还是明显高于 AESO/St 泡沫塑料,说明在交联密度和氢键作用程度明显提高的情况下,残留单体的增塑作用对泡沫塑料的压缩性能的负面影响没有表现出来.

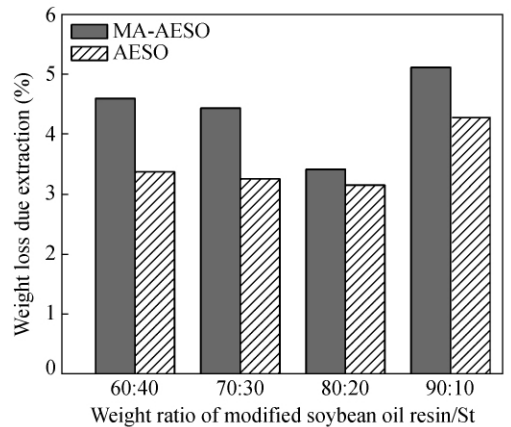


Fig. 6 Weight loss of MA-AESO/St and AESO/St foams due to extraction

The foams were cured with 4 phr BPO and 0.4 phr *N,N*-dimethyl aniline at various modified soybean oil resin/St ratios.

图 7 进一步表明引发剂 BPO 用量对 MA-AESO/St 泡沫塑料的压缩性能有重要的影响.当 BPO 用量为 2 phr 时,MA-AESO/St 泡沫塑料的比应力-应变曲线不出现屈服行为,而当 BPO 用量提高到 3 phr,MA-AESO/St 泡沫塑料在压缩过程中出现了明显的屈服. MA-AESO/St 泡沫塑料的比压缩强度和比压缩模量随着 BPO 用量的增大而增大,在 BPO 用量为 4 phr 时达到最大值;BPO

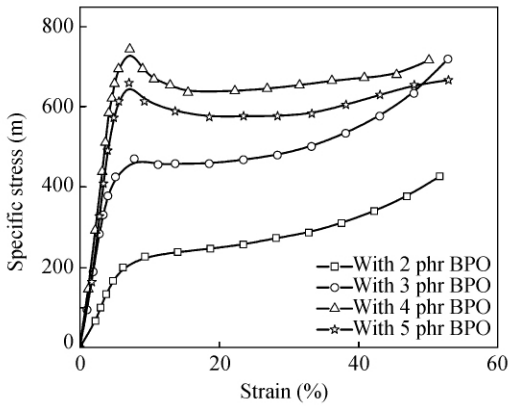


Fig. 7 Typical specific compressive stress-strain curves of MA-AESO/St foams cured with 0.4 phr *N,N*-dimethyl aniline and different dosages of BPO ( $w(\text{MA-AESO})/w(\text{St}) = 80/20$ , density =  $(0.200 \pm 0.005) \text{ g/cm}^3$ )

用量继续增加到 5 phr, 其压缩强度和压缩模量略为下降. MA-AESO 的分子量较大, 因此参与树脂固化反应能力较差, 增加引发剂的浓度, 可以提高 MA-AESO 与引发自由基或增长自由基接触的几率, 有利于 MA-AESO 在发泡过程中更充分地参与反应, 形成更完善的网络结构; 另一方面, MA-AESO 的马来酸半酯基和马来酸酯基中的双键反应活性不高, 体系中 BPO 浓度较高时, 体系初始反应产生的反应热较大, 能提高体系的温度, 从而有利于 MA-AESO 在发泡过程中更充分地参与反应, 形成更完善的网络结构. 这是 BPO 浓度增大能提高 MA-AESO/St 泡沫塑料的比压缩强度和比压缩模量的主要原因.

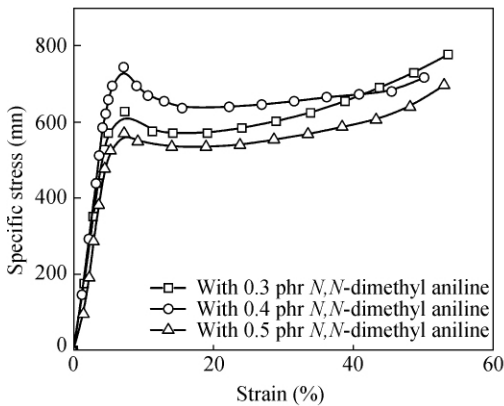


Fig. 8 Typical specific compressive stress-strain curves of MA-AESO/St foams cured with 4 phr BPO and different dosages of *N,N*-dimethyl aniline ( $w(\text{MA-AESO})/w(\text{St}) = 80/20$ , density =  $(0.200 \pm 0.005) \text{ g/cm}^3$ )

固定引发剂的用量, 改变促进剂 *N,N*-二甲基苯胺的用量, 对 MA-AESO/St 泡沫塑料的压缩性

能也有影响, 但 MA-AESO/St 泡沫塑料的促进剂用量的可变范围较小. 当促进剂用量大于 0.5 phr 时, 所形成的泡沫塑料有较多缺陷, 当促进剂用量小于 0.3 phr 时, 泡沫塑料较难成型. 从图 8 可见, 随着促进剂 *N,N*-二甲基苯胺用量的增大, MA-AESO/St 泡沫塑料的比压缩强度和比压缩模量呈现先增大后减小的趋势. 当促进剂用量为 0.4 phr 时, 泡沫塑料的比压缩强度和比压缩模量达到最大值. 这和 MA-AESO 的结构有关. MA-AESO 的马来酸半酯基和马来酸酯基中的双键反应活性不高, MA-AESO 黏度较大. 增加促进剂的浓度, 能加快引发剂 BPO 的分解和反应, 使体系的反应热增大, 从而提高体系的温度, 体系温度的提高有利于马来酸半酯基和马来酸酯基中的双键参加反应的几率提高, 使 MA-AESO 在发泡过程中更充分地参与反应; 并且由于 MA-AESO 黏度较大, MA-AESO/St ( $w(\text{MA-AESO})/w(\text{St}) = 80/20$ ) 体系的黏度也较大, 反应后期, 会有部分 St 未能参加反应. 如果提高体系温度, MA-AESO 的马来酸半酯基和马来酸酯基的转化率增大, 同时能使反应后期 St 的转化率增大. 因此, 适当增加促进剂的浓度能使泡沫塑料的 MA-AESO 和 St 更加充分反应, 进一步完善网络结构, 有利于 MA-AESO/St 泡沫塑料压缩强度和压缩模量的提高.

当 MA-AESO 与 St 的质量比不同时, 所得泡沫塑料的泡孔结构有所不同 (图 9). 随着 St 含量的增大, MA-AESO/St 泡沫塑料的平均泡孔尺寸逐渐增大, 这是由 St 含量增大使树脂体系黏度减小, 气泡较易膨胀所引起的. 当泡沫塑料的密度相近时, 平均泡孔尺寸较大, 则其平均泡壁厚度较大, 从而有利于提高泡沫材料的性能. 但对于 MA-AESO/St 泡沫塑料, 影响其力学性能的主要因素还是树脂的组成.

通过控制发泡剂的用量, 我们制得了一系列不同密度和不同 MA-AESO/St 比例的泡沫塑料, 同时研究了 MA-AESO/St 泡沫塑料的密度和压缩性能之间的关系 (图 10). 在  $0.13 \sim 0.26 \text{ g/cm}^3$  的密度范围内, 不同 St 含量的 MA-AESO/St 泡沫塑料的压缩强度和压缩弹性模量与密度基本成线性关系. MA-AESO/St 泡沫塑料的压缩强度和压缩弹性模量随着密度的增大而增大. 随着 St 含量的增大, MA-AESO/St 泡沫塑料的压缩强度受密度影响的程度加大, 在 St 的含量为 30% 以内, 随着 St 含量的增大, MA-AESO/St 泡沫塑料的压缩

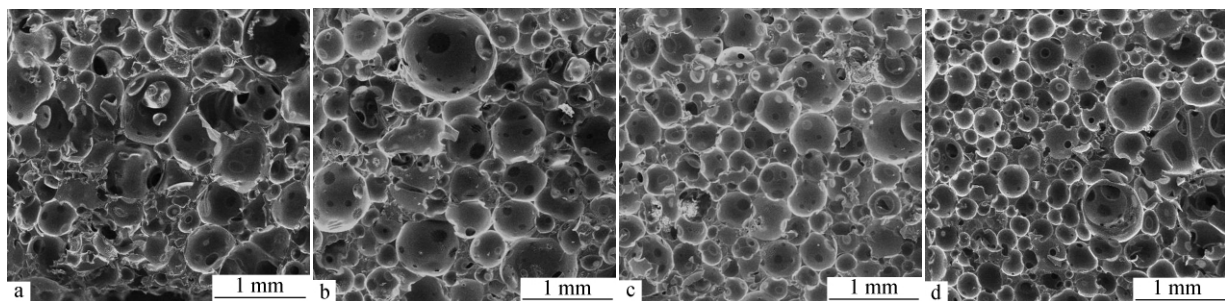


Fig. 9 Typical surface micrographs of MA-AESO/St foams cured with 4 phr BPO and 0.4 phr *N,N*-dimethyl aniline at various MA-AESO/St weight ratios (density =  $0.200 \pm 0.005 \text{ g/cm}^3$ ): (a)  $w(\text{MA-AESO})/w(\text{St}) = 60/40$ ,  $d = (650 \pm 64) \mu\text{m}$ , (b)  $w(\text{MA-AESO})/w(\text{St}) = 70/30$ ,  $d = (614 \pm 64) \mu\text{m}$ , (c)  $w(\text{MA-AESO})/w(\text{St}) = 80/20$ ,  $d = (470 \pm 35) \mu\text{m}$ , (d)  $w(\text{MA-AESO})/w(\text{St}) = 90/10$ ,  $d = (363 \pm 48) \mu\text{m}$

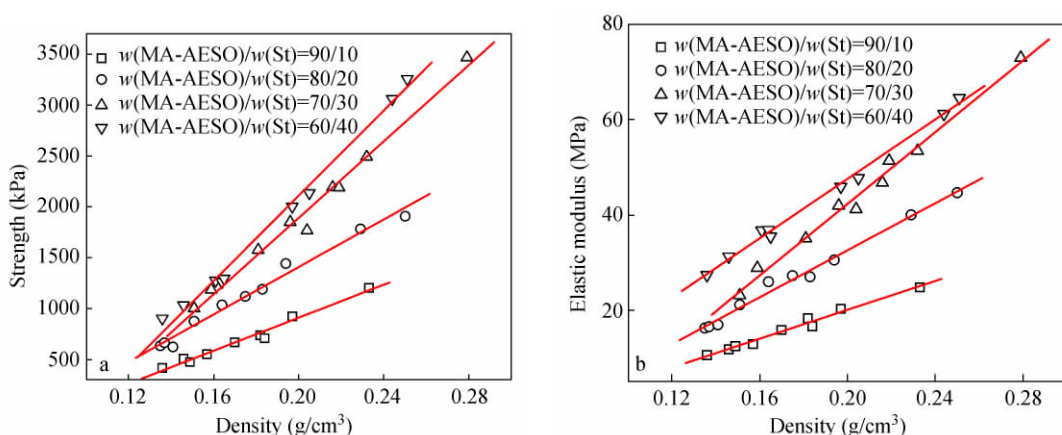


Fig. 10 Influence of sample density on (a) compressive strength and (b) modulus of MA-AESO/St foams cured with 4 phr BPO and 0.4 phr *N,N*-dimethyl aniline at various MA-AESO/St weight ratios

模量受密度影响的程度也加大。

MA-AESO/St 泡沫塑料与传统石油基不饱和聚酯泡沫塑料性能的比较见图 11。当 St 含量为 30% 时, MA-AESO/St 泡沫塑料的比压缩强度明

显高于传统不饱和聚酯泡沫塑料, 当 St 含量进一步降为 20% 时, MA-AESO/St 泡沫塑料的韧性明显增大, 虽然其比压缩强度有所下降, 但也和传统不饱和聚酯泡沫塑料的比压缩强度相当。可见, 对 AESO 进一步改性, 引入更多双键和极性基团制得 MA-AESO, 以此为树脂原料, 可在保持改性大豆油树脂含量较高的情况下制得压缩性能和传统不饱和聚酯泡沫塑料相当的泡沫塑料。

### 2.3 泡沫塑料土壤微生物降解性研究

上述研究表明, 当 MA-AESO 含量达到 80%, MA-AESO/St 泡沫塑料的压缩强度与传统的石油基不饱和聚酯泡沫塑料相当。那么, 这种材料的生物降解性显然是值得关注的重要问题。在实验室模拟土埋试验中, MA-AESO/St 泡沫塑料的失重率随时间变化的曲线如图 12 所示。可见, 随着土埋时间的增长, MA-AESO/St 泡沫塑料的失重率持续增加, 表明 MA-AESO/St 泡沫塑料具有良好的生物降解性。进一步, 随着 MA-AESO 含量的增

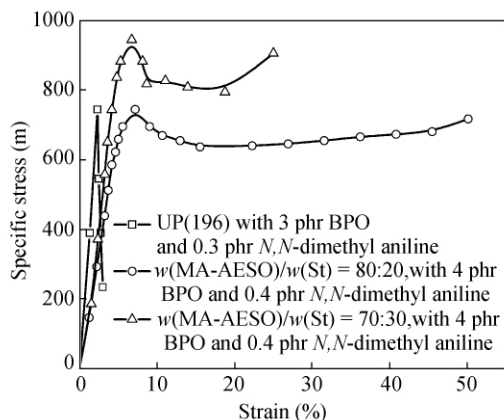


Fig. 11 Comparison of specific compressive stress-strain curves between MA-AESO/St foams and conventional UP foams

大,泡沫塑料的失重率增大,表明 MA-AESO/St 泡沫塑料的生物降解性主要来自 MA-AESO 的贡献,即天然植物油中可降解基团的贡献。

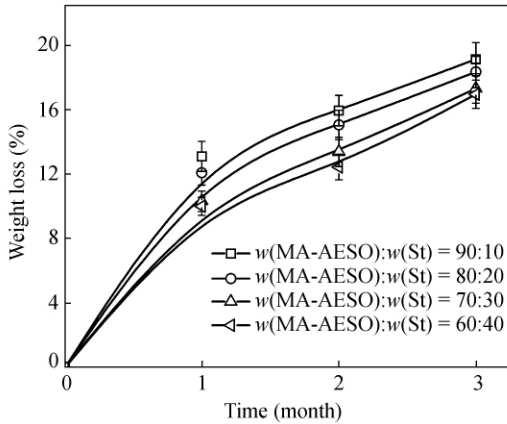


Fig. 12 Time dependence of soil burial biodegradation induced weight loss of MA-AESO/St foams cured with 4 phr BPO and 0.4 phr *N,N*-dimethyl aniline at various MA-AESO/St weight ratios (density =  $(0.20 \pm 0.01) \text{ g/cm}^3$ )

图 13 表明,经过 3 个月的实验室模拟土埋试验,在 St 含量为 20% ~ 40% 的范围内,MA-AESO/St 泡沫塑料的失重率大于 St 含量相同的 AESO/St 泡沫塑料. 由于 MA-AESO 含有更多的双键,因此 MA-AESO/St 泡沫塑料树脂基体的交联密度比 AESO/St 泡沫塑料大. 一般情况下,交联密度增大,会使泡沫塑料的生物降解性下降. 但对于 MA-AESO/St 泡沫塑料,一方面,由于在甘油三酯分子上引入马来酸半酯基和马来酸酯基,使泡沫塑料的树脂基体含有更多的酯基和羧基,有利于提高泡沫塑料的生物降解性;另一方面,MA-

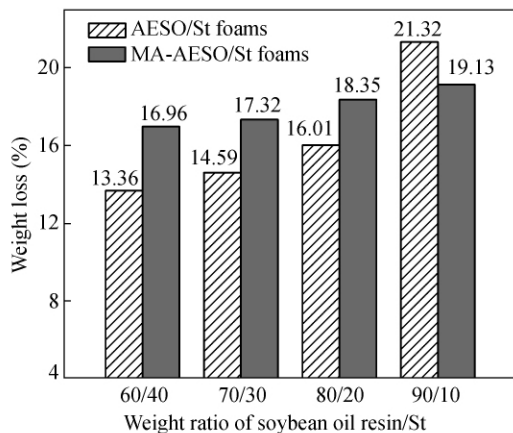


Fig. 13 Weight loss of MA-AESO/St and AESO/St foams after soil burial for 3 months in soil burial biodegradation (The foams were cured with 4phr BPO and 0.4 phr *N,N*-dimethyl aniline; density =  $(0.20 \pm 0.01) \text{ g/cm}^3$ )

AESO/St 泡沫塑料含有略多的残留单体,残留单体易于生物降解并能促进整个材料的生物降解,这也有利于提高泡沫塑料的生物降解性. 上述两方面因素对泡沫塑料生物降解性均起到了促进作用,并超过了交联密度上升对泡沫塑料生物降解性的削弱作用,致使 St 含量为 20% ~ 40% 时,MA-AESO/St 泡沫塑料的生物降解性优于 AESO/St 泡沫塑料. 随着 St 含量的下降,MA-AESO/St 泡沫塑料和 AESO/St 泡沫塑料失重率的差别缩小,说明随着改性大豆油含量的增大,大豆油树脂基泡沫塑料的交联密度增大,交联密度对泡沫塑料生物降解性能的影响也随之增大,并造成了在 St 含量为 10% 时,AESO/St 泡沫塑料的失重率反而高于 MA-AESO/St 泡沫塑料的现象。

图 14 展现了实验室模拟土埋试验前后 MA-AESO/St 泡沫塑料表面的微观结构变化,在进行实验室模拟土埋试验前,MA-AESO/St 泡沫塑料的泡孔结构较规整和连接紧密;经过 3 个月的实验室模拟土埋试验后,MA-AESO/St 泡沫塑料表面的泡孔结构发生了明显的腐蚀和破损,泡孔的边缘变得模糊不清. 这也证明了 MA-AESO/St 泡沫塑料具有生物降解性. 图 14 还表明,在生物降解实验后, $w(\text{MA-AESO})/w(\text{St}) = 60/40$  的泡沫塑料表面泡孔结构的破坏程度不如  $w(\text{MA-AESO})/w(\text{St}) = 80/20$  的泡沫塑料,这也为 MA-AESO 含量较高时 MA-AESO/St 泡沫塑料具有更好的生物降解性提供了直观证据。

### 3 结论

利用 MA 与 AESO 中的羟基反应,可在甘油三酯分子上引入马来酸半酯基,制得 MA-AESO. 每个甘油三酯含有 4.61 个活泼双键,该 MA-AESO 树脂适于制备泡沫塑料。

以 MA-AESO 为树脂原料制备的泡沫塑料,由于 MA-AESO 的甘油三酯分子中含有更多的双键和极性基团,可提高树脂固化网络的交联密度和氢键作用强度,从而有效提高泡沫塑料的机械强度. 在 St 含量相同时,MA-AESO/St 泡沫塑料的比压缩强度和比压缩模量明显高于 AESO/St 泡沫塑料. MA-AESO 含量高达 80% 的 MA-AESO/St 泡沫塑料的比压缩强度和传统不饱和聚酯泡沫塑料相当. MA-AESO/St 的比例、引发剂和促进剂的浓度均对 MA-AESO/St 泡沫塑料的机械性能有明显的影响。

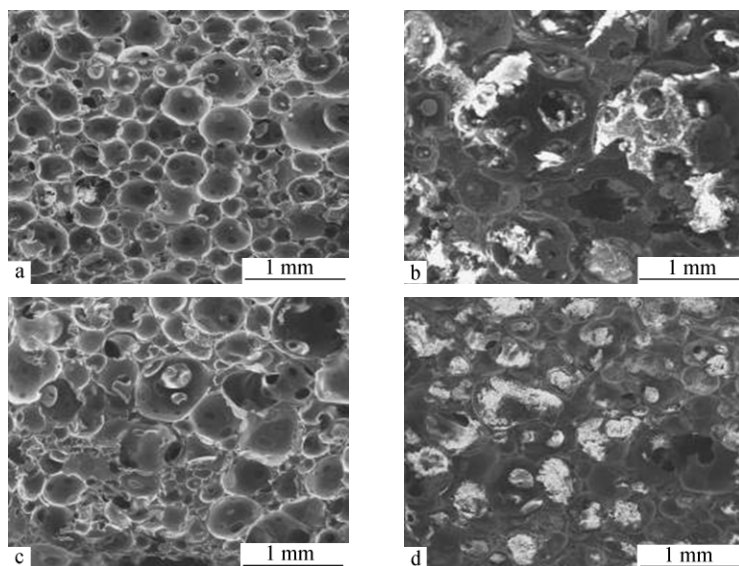


Fig. 14 Soil burial biodegradation induced variation in morphologies of MA-AESO/St foams cured with 4 phr BPO and 0.4 phr *N,N*-dimethyl aniline (density =  $(0.20 \pm 0.01) \text{ g/cm}^3$ ): (a)  $w(\text{MA-AESO})/w(\text{St})$  80/20 foam before soil burial, (b)  $w(\text{MA-AESO})/w(\text{St})$  80/20 foam after soil burial for 3 months, (c)  $w(\text{MA-AESO})/w(\text{St})$  60/40 foam before soil burial, (d)  $w(\text{MA-AESO})/w(\text{St})$  60/40 foam after soil burial for 3 months

大豆油树脂基泡沫塑料的生物降解性和改性大豆油树脂的组成和结构有关,在对大豆油进行 MA 和 AESO 的双重化学改性时,在甘油三酯分子上引入容易生物降解的基团,有利于提高基于

大豆油的聚合物材料的生物降解性,当 St 含量相同时,虽然 MA-AESO/St 泡沫塑料的交联密度更大,但因为 MA-AESO 的甘油三酯分子上含有更多的酯基,所以其生物降解性更好。

## REFERENCES

- Mohanty A K, Misra M, Hinrichsen G. *Macromol Mater Eng*, 2000, 276/277: 1 ~ 24
- Li Y, Mai Y W, Ye L. *Compos Sci Tech*, 2000, 60: 2037 ~ 2055
- Bonnaillie L M, Wool R P. *J Appl Polym Sci*, 2007, 105: 1042 ~ 1052
- Zhou Jian(周建), Luo Xuegang(罗学刚). *Mater Rev(材料导报)*, 2006, 20(10): 64 ~ 67
- Salgado P R, Schmidt V C, Ortiz S E M. *J Food Eng*, 2008, 85: 435 ~ 443
- Shogren R L, Lawton J W, Tiefenbacher K F. *Ind Crop Prod*, 2002, 16: 69 ~ 79
- Khot S N, Lascala J J, Can E, Morye S S, Williams G I, Palmese G R, Kusefloglu S H, Wool R P. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82: 703 ~ 723
- Sharma V, Kundu P P. *Prog Polym Sci*, 2006, 31: 982 ~ 1008
- Dweib M A, Hu B, Shenton H W, Wool R P. *Compos Struct*, 2006, 74: 379 ~ 388
- Dweib M A, Hu B, Donnell A O, Shenton H W, Wool R P. *Compos Struct*, 2004, 63: 147 ~ 157
- Baser S A, Khakhar D V. *Cell Polym*, 1993, 12(5): 390 ~ 401
- Guo A, Javni I, Petrovic Z. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77: 467 ~ 473
- Petrovic Z S, Guo A, Zhang W. *J Polym Sci Polym Chem*, 2000, 38: 4062 ~ 4069
- Zlatanic A, Lava C, Zhang W, Petrovic Z S. *J Polym Sci Polym Phys*, 2004, 42: 809 ~ 819
- Badri K H, Ahmad S H, Zakaria S. *J Mater Sci Lett*, 2000, 19: 1355 ~ 1356
- Wu Suping(吴素平), Rong Minzhi(容敏智), Zhang Mingqiu(章明秋). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (10): 993 ~ 998
- Wu S P, Qiu J F, Rong M Z, Zhang M Q, Zhang L Y. *Polym Int*, 2009, 58: 403 ~ 411
- Qiu J F, Zhang M Q, Rong M Z, Wu S P, Karger-Kocsis J. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 2533 ~ 2542
- Xie P, Liu H, Qiu S J, Rong M Z, Zhang M Q, Lu Z Y, Wu S P. *Green Chem*, DOI:10.1039/C3GC41506F
- Wang H J, Rong M Z, Zhang M Q, Hu J, Tibor C. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 615 ~ 623
- Wang H J, Rong M Z, Zhang M Q, Tibor C. *Compos Interface*, 2008, 15: 95 ~ 110
- Hu Jing(胡静), Rong Teng(容腾), Rong Minzhi(容敏智), Zhang Mingqiu(章明秋). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2014, (2):

276 ~ 285

23 Lu J, Khot S, Wool R P. *Polymer*, 2005, 46: 71 ~ 8024 Lu J, Wool R P. *Compos Sci Tech*, 2008, 68: 1025 ~ 1033

## Plastic Foams Based on Soybean Oil Resin Modified by Maleic Anhydride and Acrylic Acid

Su-ping Wu<sup>1, 2</sup>, Min-zhi Rong<sup>1\*</sup>, Ming-qiu Zhang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory for Polymeric Composite & Functional Materials of Ministry of Education of China, Materials Science Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275

<sup>2</sup>College of Chemical and Environmental Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529020

**Abstract** In order to improve mechanical properties of the foams made by acrylated epoxidized soybean oil (AESO), AESO was further modified with maleic anhydride (MA) to yield another polymerizable resin (MA-AESO) in this work. Accordingly, more double bonds were attached to triglycerides of the soybean oil. Then, the MA-AESO resin was copolymerized with diluent monomer styrene (St) to produce biodegradable MA-AESO foams. Meanwhile, cell structure and compressive properties of the foams prepared at different ratios of MA-AESO/St and curing conditions were characterized. In addition, biodegradability of the forms was investigated by soil burial test. It was found that the foams had higher compressive property than AESO foams, because the former contained more double bonds in triglycerides of the soybean oil, which increased cross-linking density of the foams. Thus, environmental-friendly foams with mechanical performance comparable to traditional petroleum based stiff unsaturated polyester foam plastics can be obtained even at high proportions of the vegetable oil component. In spite of having high cross-linking density, weight loss due to soil burial biodegradation of MA-AESO foams was higher than that of AESO foams, which may be related to the increased amount of ester groups in MA-AESO molecules.

**Keywords** Epoxidized soybean oil, Modification with maleic anhydride and acrylic acid, Plastic foam, Mechanical properties, Biodegradability

\* Corresponding author: Min-zhi Rong, E-mail: cesrmz@mail.sysu.edu.cn