

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.02.031

环氧大豆油增塑剂的应用及其研究进展^{*}

薛丽丹¹,王肖璟¹,郑睿¹,沈健芬¹,程建敏²

(1. 台州学院材料工程系,浙江台州 318000; 2. 道明光学股份有限公司,浙江永康 321313)

摘要: 环氧大豆油作为常用的辅助增塑剂,拥有价廉、无毒、原料来源广泛等优异的性能,能显著提高材料的柔韧性,起到良好的增塑作用,并能改善材料的缺陷等。同时,通过对环氧基的改性,在植物油基聚合物领域有潜在应用价值,能减少石油化工及煤化工衍生物的依赖,符合绿色环保的要求。根据以上特点,综述其在聚乳酸、紫外光固化涂料、聚氨酯、植物油基泡沫塑料、环氧树脂等聚合物领域的应用及其进展。

关键词: 环氧大豆油;增塑剂;应用

中图分类号: TQ414 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)02-0129-04

Application and Research Progress of Plasticizer Epoxidized Soybean Oil

Xue Lidan¹, Wang Xiaojing¹, Zheng Rui¹, Shen Jianfen¹, Cheng Jianmin²

(1. Department of Materials Engineering, Taizhou University, Taizhou 318000, China; 2. Daoming Optics & Chemical Co. Ltd., Yongkang 321313, China)

Abstract : The epoxy soybean oil is commonly used as assisted plasticizer, which has lots of outstanding properties, such as low price, nontoxic, wide material sources, and so on. It can significantly enhance the flexibility of the material, increase the effect of plasticizing, and can improve the defect of materials, etc. Meanwhile, it has potential applications in the field of plant oil-based polymer through the modification of epoxy group, reducing the dependence on petroleum chemical industry and coal chemical derivatives, according with the requirement of green environmental protection. According to the characteristics mentioned above, the application and research of the epoxy soybean oil in the field of new plant oil-base polymer such as poly(lactic acid), UV curing coatings, polyurethane, plant-oil-based foams, epoxy resin and etc are summarized.

Keywords : epoxidized soybean oil; plasticizer; application

环氧大豆油作为常用的辅助增塑剂,具有价廉,挥发度低,迁移少,稳定性好,耐抽出等优点,占整个增塑剂用量的10%,以增塑剂在美国使用情况为例,目前环氧植物油类增塑剂占增塑剂总消费量第三。其原料天然无毒,被世界卫生组织和联合国粮食与农业组织的专门委员会批准可用于食品、药物、包装行业,同时也被美国食品药品监督管理局批准可用于食品包装材料的增塑剂^[1]。此外,环氧大豆油的环氧基以及柔性长链等结构赋予其广泛的改性基础,由传统的增塑剂和稳定剂行业大大拓展到绿色环保的新兴植物油基聚合物领域,将进一步减少对不可再生的石油化工及煤化工衍生物的依赖,解决环境污染等问题,引起了科研单位和企业界的浓厚兴趣,特别在聚乳酸、紫外光固化涂料、植物油基泡沫塑料、特种聚氨酯和环氧树脂等聚合物行业,有着无可比拟的优越性。笔者就环氧大豆油增塑剂在上述领域的应用和进展进行介绍。

1 聚乳酸

塑料工业的发展,给人类生活带来了便捷,但由于大部

分塑料依赖于不可再生资源并且存在不可生物降解的弊端,给人类带来了严重的环境污染问题。因此人们将发展目光转向环境友好型的可生物降解的材料。聚乳酸作为一种典型的生物可降解塑料,其原料乳酸可以从玉米、甜菜等可再生资源中获取,降低了对石油基材料的依赖。废弃的聚乳酸最终会被自然界中的微生物分解成 CO₂ 和 H₂O,实现生态系统中所谓的碳循环过程^[2]。聚乳酸无毒、无刺激性,其安全性已被美国食品药品监督管理局(FDA)认证,广泛应用于临床免拆手术缝合线、注射用微胶囊、埋植剂以及药物控制释放材料等。然而聚乳酸亲水性差,降低了它与其它物质的生物相容性,昂贵的乳酸及聚合工艺使得聚乳酸的成本较高,降解周期难以控制,强度不能满足要求等一系列问题,限制了它的应用^[3-4]。反应型增塑剂环氧大豆油在改善上述问题中有

^{*} 浙江省科技厅公益技术研究社会发展项目(2013C33007),台州市科技局工业类一般项目(131XCP05)

联系人:郑睿,博士,副教授,从事有机功能高分子材料应用研究

收稿日期:2014-11-20

着至关重要的作用。

邹俊等^[5]利用环氧大豆油的环氧基对乳酸进行改性,使其与乳酸低聚物的羧基在150℃下反应7 h,当环氧大豆油的质量分数为4%时,发现得到聚乳酸-环氧大豆油星型共聚物。该反应与开环聚合法以及直接缩聚法相比,拥有操作简单、生产成本低、分子量较高等优势。得到的共聚物拉伸强度降低,断裂伸长率提高,柔性增加,其粘均分子量最高达17000左右,相对分子量的提高,有利于聚乳酸水解稳定性的增强,能进一步扩大其应用范围,避免材料在储存和使用期内发生降解。尽管环氧大豆油是疏水性的,但在反应中环氧基开环生成了亲水性端羟基,通过静态接触角分析,共聚物聚乳酸-环氧大豆油的接触角减小,亲水性能提高,增加了与其它物质的生物相容性。

为进一步降低聚乳酸的成本,增加与其它通用塑料的市场竞争力,将聚乳酸与价格低廉的淀粉形成复合体系,成为人们研究的焦点。淀粉是一种可降解的天然高分子材料,来源广泛,然而作为一种亲水性聚合物与疏水性的聚乳酸复合在一起时,由于其两者界面结合力差,将会出现严重的孤岛式分离。为改善这种状况,刁华鑫^[6]利用马来酸酐接枝聚合物的方法,用过氧化二异丙苯作为引发剂,将马来酸酐接枝到聚乳酸的主链上,添加反应型增塑剂环氧大豆油,来改善聚乳酸与淀粉之间的相容性以及分散性。添加的马来酸酐接枝聚乳酸和环氧大豆油组成的复合材料由于环氧大豆油的存在,使复合材料的玻璃化转变温度(T_g)降低,同时淀粉与不相容的聚乳酸的黏度比发生变化,复合材料的分散性和均匀性得到提高,两相的接触面积增大,有利于相界面上应力集中的降低及相界面处高分子链段的浸润和相互作用增加,从而使得复合材料的力学性能提高。同时马来酸酐接枝聚乳酸中的酸酐功能基团与反应型增塑剂环氧大豆油的环氧基及淀粉中的羧基发生相互作用力,降低了界面张力。复合材料的价格也因淀粉和环氧大豆油价廉,具有明显的性价比优势,当淀粉占复合材料的50%时,价格的下降幅度达到40%,更有利于聚乳酸在市场应用上的推广。

2 紫外光固化涂料

涂料行业随着国民经济的发展而迅速发展,近年来,该行业因受绿色环保的倡导等因素影响,利润空间一度下滑,竞争日益激烈,不少大型企业纷纷投资开发绿色环保的新型涂料与胶粘剂,以争夺占领高端市场。紫外光固化技术作为一项环保、节能的绿色高端技术,拥有固化速度快、无挥发性溶剂,节能等优点。紫外光固化涂料因其独特的优异性能受到行业的重视。

紫外光固化涂料由低聚物、单体、光引发剂及助剂组成。以环氧丙烯酸消耗为主的低聚物作为其基本骨架,决定

着固化物的物理化学基本性能。使用较多的双酚A型环氧丙烯酸酯因分子刚性大,从而导致固化膜柔性大,脆性高。环氧大豆油丙烯酸酯价廉、黏度小,固化速度快^[7]。解一军等^[8]用半酯法将顺丁烯二酸酐和丙烯酸羟乙酯进行加成,制得一端是羧基,另一端是丙烯酸酯基的物质,同时利用反应型增塑剂环氧大豆油与该物质反应生成环氧大豆油丙烯酸酯光敏预聚物。该半酯分子中的不饱和双键比丙烯酸多一倍,并容易与环氧大豆油进行开环反应,实验证明半酯法合成的环氧大豆油丙烯酸酯光敏涂料比相同配方直接合成的环氧丙烯酸酯光敏涂料固化时间少,同时附着力好,固化硬度适中,具有一定的柔韧性。

另外,赵立那等^[9]在紫外光固化技术基础上,与无污染、低黏度等优点的水性涂料相结合,利用环氧大豆油改性环氧树脂成功制得了UV固化水性环氧大豆油-环氧树脂体系。当环氧大豆油与环氧树脂质量比为1:1时,固化膜性能达到最佳,体系黏度减小,韧性增加,成膜物的力学性能得到提高,光固化速度更快。为了进一步提高拉伸强度与热分解温度,扩大某些特殊领域的应用,再利用甲基三乙氧基硅烷改性UV固化水性环氧大豆油-环氧树脂,使得拉伸强度增大并且热分解温度提高。

3 植物油基泡沫塑料

泡沫塑料拥有密度小,吸收冲击载荷性能好,热导率低,隔热、隔音效果好,比强度高,性能优良,在市场应用领域十分广泛。然而传统泡沫塑料仍以石油基材料为主,废弃品难以自然降解,造成了严重的白色污染。有研究者将环氧植物油引入羟基形成多元醇,与异氰酸酯等当量反应制得聚氨酯泡沫塑料。多元醇作为聚氨酯泡沫塑料的原料之一,其主要仍是煤和石油的下游产品,消耗量随聚氨酯的需求而增加。将环氧植物油改性形成植物油多元醇,缓解了对煤和石油的依赖,同时也有利于后期的降解,但是在反应中对昂贵的异氰酸酯的需求量较大,仍不利于废弃后的生物降解^[10]。近年来,以植物油为原料制得的可生物降解的非异氰酸酯泡沫塑料引起了人们的重视。

吴素平等^[11]将环氧大豆油和丙烯酸在催化剂 N,N -二甲基苯胺的作用下反应制得丙烯酸化环氧大豆油,之后利用自由基反应将丙烯酸化环氧大豆油(ASEO)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚生成大豆油基泡沫塑料。当ASEO与MMA质量比为80/20,泡沫塑料具有最佳的生物降解性能,土埋4个月最大失重率可达30%左右,且随时间的增加失重率增加,然而压缩弹性模量与压缩强度却无法与传统不饱和聚酯泡沫塑料相比,且 T_g 偏低。为此他们利用马来酸酐对环氧大豆油进行官能化改性,提高泡沫塑料的交联密度,成功地提高了 T_g ,且其压缩弹性模量最大。在实验中,他们发现植

物油中的悬垂链对材料起增塑作用,使得该泡沫塑料的韧性极佳。除此之外,吴素平等^[12]在大豆油基泡沫塑料的基础上,以短切剑麻纤维为增强体制得了纤维增强泡沫塑料。剑麻纤维的羟基与 AESO 的羟基形成氢键使泡沫塑料的力学性能增强,且其特殊结构在承载时,体现出较好的增强效果,同时其生物降解性能得到有效的提高。

4 聚氨酯

聚氨酯作为第五大塑料,发展速度极快,产品用途广泛,然而聚氨酯原料异氰酸酯是剧毒类物质,并且异氰酸酯的原料光气毒性更大。为解决这些难题,非异氰酸酯的研究与开发受到重视,近些年来取得了很大成绩,有关环保大豆油型的非异氰酸酯聚氨酯的研究也有较多报道。大豆油型的非异氰酸酯聚氨酯分子中的氢键较传统聚氨酯的弱键提高了其耐化学药品性、耐水解性能和抗渗透性能,且不产生气泡,不会导致材料结构上的缺陷。

王芳等^[13]用环氧大豆油作为原料,以四丁基溴化胺为催化剂,高温、高压下与 CO_2 反应得到棕黄色大豆油环碳酸酯,然后将一定比例与 1,6-乙二胺均匀混合,得到非异氰酸酯聚氨酯。研究发现环氧大豆油在转化为大豆油环碳酸酯后,相对分子量增大,同时黏度也随转化率的增大而增大,极可能是因为生成的高极性环状碳酸酯键的分子作用力较大造成的。马超等^[14]再次利用环氧大豆油作为原料与 CO_2 反应合成大豆油环碳酸酯,并与胺类反应制得非异氰酸酯聚氨酯预聚物,作为环氧树脂 E-51 固化剂制得环氧-非异氰酸酯聚氨酯杂化涂膜。通过实验分析可知,环氧大豆油和反应中生成的氨基甲酸酯键都是柔性链段,从而赋予了涂膜优异的柔韧性,耐冲击性和耐弯曲性。使用二乙烯三胺作为开环剂时,因分子中多一个仲氨基,可以提高体系交联密度从而使其硬度达到 H 级。

水性聚氨酯作为聚氨酯产品之一,在使用过程中有机挥发物含量低,是一种绿色环保型材料,同时它还具有传统溶剂型聚氨酯的优点,广泛用于涂料、胶粘剂领域。然而,却存在粘接强度低,耐水性不好,耐热性能较差等问题。张辉等^[15]利用环氧大豆油作为改性剂,合成改性水性聚氨酯胶粘剂,发现一定含量的环氧大豆油能改变单一的水性聚氨酯耐水性差、粘结强度差等缺点。研究还表明,水性聚氨酯的乳液粒径、耐水性、交联密度等受环氧大豆油的官能度和环氧大豆油在水性聚氨酯中的含量的影响,随其两者的增加而增大,而当环氧大豆油的用量达到一定程度时其预聚体乳化困难,乳液出现不稳定现象。饶舟等^[16]用不同比例的二乙胺将环氧大豆油中的环氧基部分开环,再将部分开环后的环氧大豆油以化学键合的方式接到聚氨酯分子链段中,由于环氧大豆油中的酯键和烷烃链的热稳定性高,体系中添加环氧

基使其刚性增强,添加的 N 原子使其与 H 原子形成氢键,成功地解决了水性聚氨酯的耐热性较差的难题。

5 环氧树脂

环氧树脂本身是一种分子量介于 300~2 000 之间的低分子量化合物,无法单独使用,唯有利用固化剂将环氧树脂中的环氧基团进行开环形成交联网状的热固性树脂之后,才拥有实际使用价值。环氧树脂经固化剂固化后,具有优良的耐磨性、粘接性、低收缩率、低成本等性能,广泛用于建筑、航空、涂料、胶粘剂等行业,固化剂在环氧树脂中的应用显得尤为重要。在固化剂体系中,按固化剂化学结构、用途等可分成较多类型,固化剂的种类繁多,而胺类占据了固化剂 71% 的比例,胺类固化剂用途广、品种多,并且其中的活泼氢可直接与环氧树脂中的环氧基进行开环交联,但是胺类固化剂却有毒性大,固化之后产物脆性大,耐冲击性能差等缺点^[17]。

为克服这些问题,李国荣等^[18]利用氮气保护,用催化剂在 100℃ 高温的条件下,使环氧大豆油与乙二胺的伯氨基反应,减少了胺类使用量,降低体系的毒害作用,合成端氨基环氧固化剂,并对其在改性双酚 A 环氧树脂固化方面进行了研究。根据研究发现,该端氨基环氧固化剂与双酚 A 环氧树脂固化完全后交联密度较高,使得漆膜硬度达到 2H 级。因为增塑剂环氧大豆油分子链的柔性,解决了环氧树脂固化体系脆性大的难题,使其具有优异的韧性、耐冲击性及耐弯曲性。通过在 10% 的 H_2SO_4 溶液的浸泡测试实验,证明了胶膜的耐水、耐化学药品性能优异,改变了大多数环氧树脂固化体系的耐酸性能不理想的状态。

另外,郝娟等^[19]用环氧大豆油作为环氧树脂的增塑剂,成功地制备了改性环氧树脂胶粘剂,并将环氧大豆油与邻苯二甲酸二丁酯增塑剂进行对比,探讨了环氧大豆油对环氧树脂胶粘剂的影响。研究表明,适宜的环氧大豆油中的环氧基参与固化体系形成交联结构,体系的剪切强度增强,柔性长链基团使得体系柔韧性显著提高。同时发现,适宜的环氧大豆油能提高其耐热性,并且与邻苯二甲酸二丁酯增塑剂相比,环氧大豆油的加入能使环氧树脂胶粘剂的耐寒性略有提高,折光率仍保持较好。张斌等^[20]利用环氧大豆油改性后形成低聚物作为环氧树脂的增韧剂。酸酐作为扩链剂与环氧大豆油中的环氧基反应形成低聚物能与环氧树脂较好地互溶。20 份的改性环氧大豆油可使体系表现出较好的稳定性,剪切强度达到最佳,同时常温、高温固化性能优异。

6 结语

综上所述,目前针对环氧大豆油的研究已呈井喷之势,无论是从深度还是广度都极大地丰富了其研究范围和应用价值。环保、安全、价廉的环氧大豆油增塑剂是建设环境友好型社会的有益补充,是石油化工及煤化工衍生品的替代选

择之一,必将成为材料领域的新宠。同时我国作为农业大国,植物油原料极其丰富,若政府在其开发利用上给予相关政策、资金支持,将极大地推动其在国民经济中的地位,对材料领域助剂体系的发展也必将具有跨时代意义。

参考文献

- [1] 李翠翠,等.材料导报,2010,24(5):141-144.
Li Cuicui, et al. Materials Review, 2010, 24(5):141-144.
- [2] 谢台,等.塑料助剂,2011(4):19-23.
Xie Tai, et al. Plastic Additives, 2011(4):19-23.
- [3] Sabir M I, et al. Journal of Materials Science, 2009, 44(21):5 713-5 724.
- [4] Carrasco F, et al. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(2):116-125.
- [5] 邹俊,等.江苏科技大学学报:自然科学版,2012,26(6):607-610.
Zou Jun, et al. Journal of Jiangsu University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2012, 26(6):607-610.
- [6] 刁华鑫.聚乳酸复合材料的制备与性能研究[D].苏州:扬州大学, 2011.
Diao Huaxin. Preparation and performance research of polylactic acid composite material[D]. Suzhou: Yangzhou University, 2011.
- [7] 聂俊,等.涂料工业,2009,39(12):13-16.
Nie Jun, et al. Paint & Coating Industry, 2009, 39(12):13-16.
- [8] 解一军,等.河北工业大学学报,2002,31(2):67-73.
Xie Yijun, et al. Journal of Hebei University of Technology, 2002, 31(2):67-73.
- [9] 赵立那,等.化工新型材料,2013,41(2):155-165.
Zhao Lina, et al. New Chemical Materials, 2013, 41(2):155-165.
- [10] 王红娟.材料导报,2011,25(13):79-82.
Wang Hongjuan. Materials Review, 2011, 25(13):79-82.
- [11] 吴素平,等.材料研究与应用,2010(12):774-779.
Wu Suping, et al. Materials Research and Application, 2010(12):774-779.
- [12] 吴素平,等.剑麻纤维/大豆油树脂基泡沫塑料复合材料[C]//第十四届全国复合材料学术会议论文集(下).北京:中国宇航出版社,2010(12):781-784.
Wu Suping, et al. Sisal fibers reinforced soybean oil-based plastic foam[C]//The 14th national conference on composite materials academic (below). Beijing: China Astronautic Publishing House, 2010(12):781-784.
- [13] 王芳,等.粘接,2012(3):44-47.
Wang Fang, et al. Adhesion in China, 2012(3):44-47.
- [14] 马超,等.涂料工业,2013,43(7):47-51.
Ma Chao, et al. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(7):47-51.
- [15] 张辉,等.化工新型材料,2009,37(5):119-121.
Zhang Hui, et al. New Chemical Materials, 2009, 37(5):119-121.
- [16] 饶舟,等.化工新型材料,2013,41(8):136-138.
Rao Zhou, et al. New Chemical Materials, 2013, 41(8):136-138.
- [17] 黄赤.新型环氧树脂固化剂的合成及应用研究[D].武汉:武汉大学,2012.
Huang Chi. The synthesis and application research of the New epoxy resin curing agent[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2012.
- [18] 李国荣,等.广东化工,2013,40(3):31-32.
Li Guorong, et al. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(3):31-32.
- [19] 郝娟,等.中国胶粘剂,2012,21(6):39-41.
Hao Juan, et al. China Adhesives, 2012, 21(6):39-41.
- [20] 张斌,等.中国胶粘剂,2005,14(9):11-14.
Zhang Bin, et al. China Adhesives, 2005, 14(9):11-14.

吉林聚乳酸企业形成集聚效应

新年伊始,吉林省在全国范围内率先发布《关于落实吉林省禁止生产和销售提供一次性不可降解塑料购物袋、塑料餐具规定的意见》,一场政府主导、企业参与的治理白色污染攻坚战全面打响。打赢“禁塑令”攻坚战,离不开实体产业的支撑。业内人士普遍认为,“限塑令”下,聚乳酸为主的生物可降解材料是替代石油基塑料购物袋、塑料餐具的最主要的选择。吉林省购物袋年消费量3万t左右,一次性塑料餐具年消费量1500万t左右,如果全部替换成生物可降解材料制品,按现有价格,就是一个10亿元以上的市场。

吉林省建立了聚乳酸产业园。产业园负责人表示,目前,产业园内已经有3家投产企业,生物可降解购物袋和1500t一次性塑料餐盒年产能达到1.3万t。近期内,10家落户企业将全部投产,达产后,园区生物可降解塑料袋年产能将达到3万t以上,完全可以满足市场需求。

中科院长春应化所在聚乳酸方面的研究开发,处于国内领先地位,其研究成果在浙江海正集团年产5000t聚乳酸生产线运行3年,效果良好。以玉米为原料,利用先进的生物

技术生产出绿色塑料,进而延长玉米产业链,能解决塑料带来的白色污染问题,节省能源,推进绿色环保事业及社会可持续发展,进一步提升玉米产业的国际竞争力,已成为国家的重大战略需求。

长春大成集团和中粮生化具有较强的玉米加工能力。正是占有天时地利,吉林省聚乳酸可降解企业用最短时间纷纷投产,产品成为“禁塑令”后商家首选。新年过后,包括长春益田生物科技有限公司在内的多家吉林聚乳酸企业,正在源源不断接到订单,市场前景看好。

可降解塑料袋厚度要比以往使用的聚乙烯材质塑料袋厚一些。这种塑料袋不会产生有害物质,是完全绿色健康的材料。正常放置1~2年,塑料袋就开始变脆,在堆肥的条件下塑料袋6个月就可变成二氧化碳和水。目前,可降解塑料袋价格稍微贵点,但随着市场和产能的扩大,成本一定会下降。作为全国首个聚乳酸产业聚集区,世界最大的聚乳酸生产企业NatureWork及BASF等要来投资。全球乳酸及聚乳酸市场预计2020年至少可以达到百万吨以上。保守估计,未来我国将至少有300万t的需求量。(中国化工信息网)