

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710028315.7

[51] Int. Cl.

C08L 67/08 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08K 5/43 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年9月2日

[11] 授权公告号 CN 100535050C

[22] 申请日 2007.5.29

[21] 申请号 200710028315.7

[73] 专利权人 中山大学

地址 510275 广东省广州市新港西路 135 号

[72] 发明人 容敏智 王红娟 章明秋

[56] 参考文献

CN1123805A 1996.6.5

CN1362452A 2002.8.7

US6235916B1 2001.5.22

US6727314B2 2004.4.27

US6225485B1 2001.5.1

审查员 肖 威

[74] 专利代理机构 广州粤高专利代理有限公司
代理人 陈 卫

权利要求书 3 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

一种蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料及其制备方法。它由如下重量份数的组分反应得到：改性蓖麻油树脂 100，乙烯基单体 5~60，发泡剂 1~15，泡沫稳定剂 0.5~5，引发剂 0.5~10，促进剂 0~10，水 0~15，交联单体 0~5。本发明在蓖麻油的分子链上引入活性双键，含有活性双键的改性蓖麻油与传统不饱和聚酯树脂的性质相似，可制备蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料，该泡沫塑料具有完全生物降解性能。本发明所制备的泡沫塑料具有较高的性价比，密度在 $0.1\text{g/cm}^3 \sim 0.4\text{g/cm}^3$ 之间，25%应变时压缩强度在 10kPa~900kPa 之间，具有柔性或半硬质泡沫塑料的特征，可用于包装材料，家具材料或作为汽车减震泡沫塑料等。

1.一种蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料，其特征在于由如下重量份数的组分反应得到：

改性蓖麻油树脂	100
乙烯基单体	5~60
发泡剂	1~15
泡沫稳定剂	0.5~5
引发剂	0.5~10
促进剂	0~10
水	0~15
交联单体	0~5；

所述改性蓖麻油树脂为马来酸酐改性蓖麻油树脂、丙烯酸改性蓖麻油树脂或马来酸半酯改性蓖麻油树脂；

所述马来酸酐改性蓖麻油树脂的制备方法为：将马来酸酐和蓖麻油按摩尔比 2.5：1 加入装有温度计、机械搅拌和回流冷凝管的四口瓶中，加入质量百分比为 0~1%的催化剂 N,N 二甲基苄胺，加热至 80℃~120℃反应 5~9 小时，即可得到马来酸酐改性蓖麻油树脂；

所述丙烯酸改性蓖麻油树脂的制备方法为：将丙烯酸和蓖麻油按摩尔比 2~3：1 加入装有温度计、机械搅拌和分水器的三口瓶中，加入质量百分比为 0.5~1%的酸催化剂和质量百分比为 0.2%的对苯二酚，再加入环状烃溶剂，于回流温度下反应 9~12 小时，产物旋转蒸发除去溶剂后得到丙烯酸改性蓖麻油树脂；所述环状烃溶剂为甲苯、

苯或二甲苯；所述酸催化剂为盐酸、硫酸或对甲苯磺酸；

所述马来酸半酯改性蓖麻油树脂的制备方法为：将马来酸酐与丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟乙酯按摩尔比 1: 1 混合后，加入质量百分比为 0.2%的对苯二酚，在搅拌下于 80~100℃反应 5~6 小时，得到马来酸半酯；将马来酸半酯和蓖麻油按摩尔比 2~3: 1 加入装有温度计、机械搅拌和分水器的三口瓶中，加入质量百分比为 0.5~1%酸催化剂，再加入环状烃溶剂，于回流温度下反应 9~12 小时，产物旋转蒸发除去溶剂后得到马来酸半酯改性蓖麻油树脂，所述环状烃溶剂为甲苯、苯或二甲苯；所述酸催化剂为盐酸、硫酸或对甲苯磺酸；

所述乙烯基单体为甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸羟乙酯中的一种或几种的混合物；

所述交联单体为季戊四醇三丙烯酸酯、二乙烯基苯、乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基三丙烯酸酯中的一种或几种的混合物。

2.如权利要求 1 所述的泡沫塑料，其特征在于，所述发泡剂为碳酸盐或磺酰肼或其混合物；所述碳酸盐为碳酸铵、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钙或碳酸钡；所述磺酰肼为苯磺酰肼或甲苯磺酰肼。

3.如权利要求 1 所述的泡沫塑料，其特征在于，所述泡沫稳定剂为烷基酚聚氧乙烯醚或聚氧乙烯去水山梨醇单油酸酯或其混合物。

4.如权利要求 1 所述的泡沫塑料，其特征在于，所述引发剂为异丙苯过氧化氢、过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰、过氧化甲乙酮或过氧化环酮中的一种或几种的混合物。

5.如权利要求1所述的泡沫塑料,其特征在于,所述促进剂为8%环烷酸钴或10% N,N-二甲基苯胺苯乙烯溶液或其混合物。

6.权利要求1所述泡沫塑料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

将各组分按比例加入到容器中搅拌均匀;当以碳酸盐为发泡剂时,将上述混合液加热至30~80℃,搅拌后加入水,随后高速搅拌至混合液发白后,迅速倒入经预热的开口模具中发泡,当泡沫成型后,放入100℃~130℃烘箱中熟化1~4小时,制得蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料;当以磺酰肼为发泡剂时,将上述混合液加热至90℃~120℃下高速搅拌至发白后,转入经过预热的开口模具中发泡,当泡沫上升结束后,放入100~130℃烘箱中熟化1~4小时,制得蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料。

一种蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种泡沫塑料，具体的说，涉及一种蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料及其制备方法。

技术背景

泡沫塑料作为一种重要的高分子材料，已广泛应用于包装、电器、家具、汽车等各领域。传统泡沫塑料多以石油基产品为主要原料来制备，其在自然条件下难降解，是造成白色污染的主要原因之一。为此，以可生物降解泡沫塑料替代石油基泡沫塑料是未来的发展趋势。近年来利用植物油代替部分石油原料来制备高分子材料的研究很多，其中以植物油（如蓖麻油和大豆油等）为主要原料制备可降解泡沫塑料的方法为解决上述问题提供了可行的途径。

蓖麻油作为一种天然的多羟基化合物，具有典型的不饱和脂肪酸甘油三酯结构。以往的研究已经证实，由蓖麻油所制备的聚氨酯泡沫塑料具有生物降解性。然而，这种方法主要是利用蓖麻油分子中的羟基，与合成化合物异氰酸酯反应，制备聚氨酯半硬质泡沫塑料。由于羟基与异氰酸酯按摩尔比1:1反应，因此异氰酸酯的用量较大，泡沫塑料中天然植物油的比例不高，不利于降低产品成本，也不利于泡沫塑料的生物降解性。鉴此，有必要开发新型蓖麻油泡沫塑料及其制备技术。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术存在的不足，提供一种可完全生物降解的蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料。

本发明的另一个目的是提供上述蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料的制备方法。

为了实现上述目的，本发明的蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料是由如下重量份数的组分反应得到：

改性蓖麻油树脂	100
乙烯基单体	5~60
发泡剂	1~15
泡沫稳定剂	0.5~5
引发剂	0.5~10
促进剂	0~10
水	0~15
交联单体	0~5

在上述泡沫塑料中，所述改性蓖麻油树脂是指利用酸酐或含有不饱和双键的羧酸改性蓖麻油，从而在蓖麻油中引入活性双键，制备出改性蓖麻油树脂（类似不饱和聚酯）。本发明的改性蓖麻油树脂优选马来酸酐改性蓖麻油树脂、丙烯酸改性蓖麻油树脂或马来酸半酯改性蓖麻油树脂。所述马来酸酐改性蓖麻油树脂的制备方法为：将马来酸酐和蓖麻油按摩尔比 2.5：1 加入装有温度计、机械搅拌和回流冷凝管的四口瓶中，加入质量百分比为 0~1% 的催化剂 N,N 二甲基苄胺，

加热至 80℃~120℃反应 5~9 小时，即可得到马来酸酐改性蓖麻油树脂；

所述丙烯酸改性蓖麻油树脂的制备方法为：将丙烯酸和蓖麻油按摩尔比 2~3: 1 加入装有温度计、机械搅拌和分水器的三口瓶中，加入质量百分比为 0.5~1%的酸催化剂和质量百分比为 0.2%的对苯二酚，再加入环状烃溶剂，于回流温度下，回流反应 9~12 小时，产物旋转蒸发除去溶剂后得到丙烯酸改性蓖麻油树脂；所述环状烃溶剂为甲苯、苯或二甲苯；所述酸催化剂为盐酸、硫酸或对甲苯磺酸；

所述马来酸半酯改性蓖麻油树脂的制备方法为：将马来酸酐与丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟乙酯按摩尔比 1: 1 混合后，加入质量百分比为 0.2%的对苯二酚，在搅拌下于 80~100℃反应 5~6 小时，得到马来酸半酯；将马来酸半酯和蓖麻油按摩尔比 2~3: 1 加入装有温度计、机械搅拌和分水器的三口瓶中，加入质量百分比为 0.5~1%酸催化剂，再加入环状烃溶剂，于回流温度下，回流反应 9~12 小时，产物旋转蒸发除去溶剂后得到马来酸半酯改性蓖麻油树脂；所述环状烃溶剂为甲苯、苯或二甲苯；所述酸催化剂为盐酸、硫酸或对甲苯磺酸。

在上述泡沫塑料中，所述乙烯基单体优选甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸羟乙酯中的一种或几种的混合物。

在上述泡沫塑料中，所述发泡剂优选碳酸盐或磺酰肼或其混合物；所述碳酸盐为碳酸铵、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钙或碳酸钡；所

述磺酰肼为苯磺酰肼或甲苯磺酰肼。

在上述泡沫塑料中，所述泡沫稳定剂优选烷基酚聚氧乙烯醚（OP）或聚氧乙烯去水山梨醇单油酸酯（吐温 80）或其混合物。

在上述泡沫塑料中，所述引发剂优选异丙苯过氧化氢、过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰、过氧化甲乙酮或过氧化环己酮中的一种或几种的混合物。

在上述泡沫塑料中，所述促进剂优选 8% 环烷酸钴 (Co^{2+} 含量 8%) 或 10% N,N-二甲基苯胺苯乙烯溶液或其混合物。

在上述泡沫塑料中，所述交联单体优选季戊四醇三丙烯酸酯、二乙烯基苯、乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基三丙烯酸酯中的一种或几种的混合物。

上述泡沫塑料的制备方法，包括以下步骤：

将各组分按比例加入到容器中搅拌均匀；当以碳酸盐为发泡剂时，将上述混合液加热至 30~80℃，搅拌后加入水，随后高速搅拌至混合液发白后，迅速倒入经预热的开口模具中发泡，当泡沫成型后，放入 100℃~130℃ 烘箱中熟化 1~4 小时，制得蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料；当以磺酰肼为发泡剂时，将上述混合液加热至 90℃~120℃ 下高速搅拌至发白后，转入经过预热的开口模具中发泡，当泡沫上升结束后，放入 100~130℃ 烘箱中熟化 1~4 小时，制得蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

1. 蓖麻油中所含不饱和脂肪酸分子结构上的双键活性低，很难与

其他单体发生聚合反应。但蓖麻油分子链上的羟基容易与酸酐（如马来酸酐）发生酯化反应，也可以在催化剂作用下与羧酸（如丙烯酸，马来酸半酯等）发生酯化反应，从而在其分子链上引入活性双键。含有活性双键的改性蓖麻油，与传统不饱和聚酯树脂的性质相似，可以与价廉的乙烯基稀释单体发生聚合反应，生成高分子材料，并进一步通过发泡和固化工艺制备蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料。蓖麻油为可再生资源，改性蓖麻油具有完全生物降解性能，由其制备的蓖麻油不饱和树脂型泡沫塑料同样具有完全生物降解性能。

2. 本发明所制备的泡沫塑料具有较高的性价比。以往以蓖麻油为原料制备聚氨酯泡沫塑料时，由于使用大量的异氰酸酯，而异氰酸酯价格昂贵，生产成本较高。但本发明制备泡沫塑料所需原料的价格均较低，而且稀释单体的种类较多，可根据需要灵活调整泡沫塑料的软硬程度。

3. 本发明所制备的泡沫塑料密度在 $0.1\text{g/cm}^3 \sim 0.4\text{g/cm}^3$ 之间，25% 应变时压缩强度在 $10\text{kPa} \sim 900\text{kPa}$ 之间，具有柔性或半硬质泡沫塑料的特征，可用于包装材料，家具材料或作为汽车减震泡沫塑料等。

4. 本发明所制备的泡沫材料属于不饱和聚酯型泡沫塑料范畴，该泡沫塑料具备类似传统的以石油为基础的泡沫塑料的物理、机械性能，同时具有低成本、可生物降解、植物油含量高等优异特性。

具体实施方式

以下份数是指重量份数。

实施例 1:

取 100 份蓖麻油, 26.5 份马来酸酐加入装有温度计、机械搅拌和回流冷凝管的四口瓶中, 油浴加热至 120℃ 反应 6 小时, 测量反应体系的酸值为 118mgKOH/g。停止加热, 让反应产物自然冷却到室温, 得到马来酸酐改性蓖麻油树脂。在 30℃ 下测得其表观粘度为 6850mPa.s。

实施例 2:

取 100 份蓖麻油, 26.5 份马来酸酐, 0.2 份 N,N 二甲基苄胺, 加入装有温度计、机械搅拌和回流冷凝管的四口瓶中, 油浴加热至 90℃ 反应 9 小时, 测量反应体系的酸值为 115mgKOH/g, 停止加热, 让反应产物自然冷却到室温, 得到马来酸酐改性蓖麻油树脂。在 30℃ 下测得其表观粘度为 4850mPa.s。

实施例 3:

取 100 份丙烯酸羟乙酯, 84.5 份马来酸酐, 0.369 份对苯二酚, 加入装有温度计、机械搅拌和回流冷凝管的三口瓶中, 油浴加热至 90℃ 反应 6 小时。得到马来酸半酯, 产物酸值为 290 mgKOH/g。

实施例 4:

取实施例 3 所制备马来酸半酯 100 份, 蓖麻油 184 份, 对甲苯磺酸 1.5 分, 甲苯 200 份, 加入装有温度计, 机械搅拌和分水器的三口

瓶中，于 112℃ 反应 11 小时。产物旋转蒸发除去溶剂，得到马来酸半酯改性蓖麻油树脂，其酸值为 28.3 mgKOH/g。在 30℃ 下测得其表观粘度为 4100mPa.s。

实施例 5:

取 100 份蓖麻油，丙烯酸 20 份，对甲苯磺酸 0.7 份，对苯二酚 0.24 份，二甲苯 90 份，加入装有温度计，机械搅拌和分水器的三口瓶中，于 145℃ 反应 10 小时。产物旋转蒸发除去溶剂，得到丙烯酸改性蓖麻油树脂，其酸值为 36mgKOH/g。在 30℃ 下测得其表观粘度为 3200mPa.s。

实施例 6:

取实施例 1 所制备马来酸酐改性蓖麻油树脂 100 份，苯乙烯 10 份，碳酸钠 5 份，过氧化苯甲酰 3 份，泡沫稳定剂 (OP-10) 2 份，3 份 10% 的 N,N-二甲基苯胺苯乙烯溶液置于烧杯中，搅拌均匀后，置于水域中加热至 50℃，在体系中加入 10 份水，高速搅拌至发白后，迅速倒入已经预热至 50℃ 的模具中自由发泡。泡沫上升结束后，放入 120 °C 烘箱中后固化 2 小时即得改性蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料，其性能见表 1。

实施例 7:

取实施例 1 所制备的马来酸酐改性蓖麻油树脂 100 份，苯乙烯

25份，碳酸钠5份，过氧化苯甲酰3份，泡沫稳定剂(OP-10)2份，3份10%的N,N-二甲基苯胺苯乙烯溶液置于烧杯中，搅拌均匀后，置于水域中加热至50℃，在体系中加入10份水，高速搅拌至发白后，迅速倒入已经预热至50℃的模具中自由发泡。泡沫上升结束后，放入120℃烘箱中后固化2小时即得改性蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料，其性能见表1。

实施例8:

取实施例1所制备马来酸酐改性蓖麻油树脂100份，苯乙烯50份，碳酸钙7份，过氧化苯甲酰5份，泡沫稳定剂(OP-10)3份，置于烧杯中，搅拌均匀后，置于水域中加热至75℃，在体系中加入10份水，高速搅拌至发白后，迅速倒入已经预热至75℃的模具中自由发泡。泡沫上升结束后，放入120℃烘箱中后固化2小时即得改性蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料，其性能见表1。

实施例9:

取实施例2所制备马来酸酐改性蓖麻油树脂100份，甲基丙烯酸甲酯50份，碳酸氢钠7份，过氧化苯甲酰5份，泡沫稳定剂(OP-10)4份，5份10%的N,N-二甲基苯胺苯乙烯溶液置于烧杯中，搅拌均匀后，置于水域中加热至70℃，在体系中加入10份水，高速搅拌至发白后，迅速倒入已经预热至70℃的模具中自由发泡。泡沫上升结束后，放入120℃度烘箱中后固化2小时即得改性蓖麻油不饱和聚酯型

泡沫塑料，其性能见表 1。

实施例 10:

取实施例 2 所制备马来酸酐改性蓖麻油树脂 100 份，苯乙烯 50 份，碳酸氢钠 5 份，过氧化甲乙酮 6 份，泡沫稳定剂（OP-10）3 份，5 份环烷酸钴置于烧杯中，搅拌均匀后，置于水域中加热至 40℃，在体系中加入 5 份水，高速搅拌至发白后，迅速倒入已经预热至 40℃ 的模具中自由发泡。泡沫上升结束后，放入 120℃烘箱中后固化 2 小时即得改性蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料，其性能见表 1。

实施例 11:

取实施例 4 所制备马来酸半酯改性蓖麻油树脂 100 份，苯乙烯 25 份，碳酸氢钠 2 份，过氧化环己酮糊 6 份，泡沫稳定剂（OP-10）3 份，4 份环烷酸钴，2 份 10%的 N,N-二甲基苯胺苯乙烯溶液置于烧杯中，搅拌均匀，置于水域中加热至 35℃后，在体系中加入 5 份水，高速搅拌至发白后，迅速倒入已经预热至 40℃的模具中自由发泡。泡沫上升结束后，放入 120℃烘箱中后固化 2 小时即得改性蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料，其性能见表 1。

实施例 12:

取实施例 1 所制备马来酸酐改性蓖麻油树脂 100 份，苯乙烯 50 份，季戊四醇三丙烯酸酯 4 份，碳酸氢钠 0.5 份，苯磺酰肼 5 份，异

丙苯过氧化氢 3 份，泡沫稳定剂（吐温-80）3 份，1 份 10%的 N,N-二甲基苯胺苯乙烯溶液置于烧杯中，搅拌均匀后，将烧杯置于油域中加热至 105℃，高速搅拌至发白后，迅速倒入已经预热至 105℃的模具中自由发泡。泡沫上升结束后，放入 120℃烘箱中后固化 2 小时即得改性蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料，其性能见表 1。

实施例 13:

取实施例 4 所制备马来酸半酯改性蓖麻油树脂 100 份，苯乙烯 20 份，碳酸钠 4 份，过氧化苯甲酰 4 份，泡沫稳定剂（OP-10）2 份，3 份 10%的 N,N-二甲基苯胺苯乙烯溶液置于烧杯中，搅拌均匀后，置于水域中加热至 66℃后，在体系中加入 6 份水，高速搅拌至发白后，迅速倒入已经预热至 70℃的模具中自由发泡。泡沫上升结束后，放入 120℃烘箱中后固化 2 小时即得改性蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料，其性能见表 1。

实施例 14:

取实施例 5 所制备丙烯酸改性蓖麻油树脂 100 份，苯乙烯 20 份，碳酸钠 5 份，过氧化苯甲酰 3 份，泡沫稳定剂（吐温-80）2 份，5 份 10%的 N,N-二甲基苯胺苯乙烯溶液置于烧杯中，搅拌均匀后，置于水域中加热至 66℃后，在体系中加入 6 份水，高速搅拌至发白后，迅速倒入已经预热至 70℃的模具中自由发泡。泡沫上升结束后，放入 120℃烘箱中后固化 2 小时即得改性蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料，

其性能见表 1。

表 1: 改性蓖麻油不饱和聚酯型泡沫塑料的力学性能和降解性能

实施例	密度(g/cm ³)	压缩模量 (MPa)	10%应变 压缩强度 (kPa)	25%应变 压缩强度 (kPa)	土埋 90 天 失重率 (%)
6	0.191	0.29	13.4	26.2	31.62
7	0.2	0.43	32.1	47.5	23.81
8	0.196	1.7	95	121.54	13.1
9	0.121	0.18	9.2	15.3	16.2
10	0.165	1.31	78.2	99.54	12.8
11	0.376	8.74	634	741.2	21.85
12	0.296	5.9	265.3	282	13.58
13	0.213	0.85	58.72	89	25.83
14	0.16	0.58	41	69.65	27.12

注：失重率 (%) = (1 - 土埋后泡沫塑料的重量 / 土埋前泡沫塑料的重量) × 100