

摘 要

聚氨酯泡沫塑料应用日趋广泛。聚醚多元醇由于受到石油资源不可再生的限制,使植物油多元醇受到越来越多的关注。因此本论文选择了非食用植物油酸为原料,合成植物油多元醇并制备聚氨酯泡沫塑料。

首先研究了植物油环氧化工艺。研究了各种因素对环氧化的影响;最佳工艺:大豆油: H_2O_2 :甲酸为1:0.25:0.05(w/w/w);催化剂硫酸0.1~0.2%(大豆油)(w);相转移稳定剂助剂A0.2~0.3%(大豆油)(w);55~60℃反应4h,得到环氧大豆油;环氧值为6.5%,酸值小于0.2mgKOH/g,碘值为5.5gI₂/100g;环氧硬脂酸环氧值为2.56%。

本文还研究了植物油多元醇的合成及发泡工艺。分析了各种因素对产品性能的影响。采用环氧硬脂酸为原料,0.5%特殊催化剂M,环氧硬脂酸:甘油=1:1.8(摩尔比),最佳工艺:由60℃到230℃反应8h,合成出粘度为5200mPa.s,羟值为450mgKOH/g的植物油酸多元醇;采用60份该多元醇、40份聚醚4110及其它助剂,发出的泡沫能满足一般硬泡的质量要求;90%植物油酸多元醇泡沫能够符合QB/T3806-1999《建筑物隔热用硬质聚氨酯泡沫塑料》质量标准。

(注:本论文为江苏省农业科技攻关项目“以农林产品生产低成本聚氨酯泡沫材料”资助课题,项目编号:BE2006334)

关键词:植物油多元醇;聚氨酯泡沫塑料;环氧化植物油;大豆油;植物油酸

Abstract

The application of polyurethane foam is gradually extensive. Because the traditional polyether polyols are limited by the unrenewable of petroleum resource, the vegetable oil polyols were got more and more attention. So we choose the vegetable oleic acid which can not be eaten as the raw material, to synthesize vegetable oil polyols and use this to make polyurethane foams.

This article first studied the technology of epoxidized vegetable oil. It researched the effect of many factors on the technology of epoxidized. The optimal technology is: soybean oil: H₂O₂: formic acid is 1: 0.25: 0.05 (w / w / w); the catalyst is sulphuric acid (0.1% ~ 0.2% of soybean oil); the stabilizing agent is agent A (0.2% ~ 0.3% of soybean oil), react in 55 ~ 60°C for 4 h, then washed and decompression distilled and dehydrate. The epoxy value of epoxy soybean oil is 6.5%, its acid value is less than 0.2 mgKOH/g, its iodine value is 5.5 gI/100g; the epoxy value of epoxy stearic acid is 2.56%.

This article also studied the synthesis of vegetable oil polyols and the technology of foaming. It analyzed the effect of many kinds of factors on the performance of products. The raw material is epoxy stearic acid, selecting the special catalyst M which is 0.5% of all raw materials; based on epoxy stearic acid : glycerine =1: 1.8 (mole of ratio), the reaction was from 60°C to 230°C for 8 h, synthesized vegetable oleic acid polyol with the viscosity of 5200 mPa.s, the hydroxyl value is 450 mgKOH/g. The vegetable oleic acid polyol assemble material is consist of 60 part vegetable oleic acid polyol, 40 part polyether 4110 and other agents. The assemble material is mixed with MDI to make rigid foam. This foam can be used as general rigid foam. The foam of 90% vegetable oleic acid polyol can satisfy the request of QB/T 3806-1999 «The rigid polyurethane foam used for heat insulation of building» .

(This article was the Jiangsu brain storm project “manufacturing the low cost polyurethane foam by farm products”, the project number is BE2006334)

Keyword: Vegetable oil polyols; polyurethane foam; epoxidized vegetable oil; soybean oil; vegetable oleic acid

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下进行的研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经特别注明引用的内容和致谢的地方外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式注明并表示感谢。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者(本人签名): 陈文婷 2009年6月1日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解南京林业大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版(中国科学技术信息研究所；国家图书馆等)，允许论文被查阅和借阅。本人授权南京林业大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以汇编和综合为学校的科技成果，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文全部或部分内容。

保密，在____年解密后适用本授权书。本学位论文属于不保密.

(请在以上方框内打“√”)

学位论文作者(本人签名): 陈文婷 2009年6月1日

指导教师(本人签名): 杨xx 2009年6月1日

致 谢

本论文是在导师林中祥教授的精心指导下完成的。林老师是我最尊敬的学者，也正是这个原因，我选择了林老师作为导师。我非常感谢林老师愿意教导我。在研究生三年中，林老师不仅教给了我科研的方法，更教给了我一种态度：严谨的态度。对待工作、学习、生活，这使我受益匪浅。林老师对我来说是老师、是长辈、是朋友。我很庆幸我的生命中能有这样一位老师教导我完成研究生的学业。感谢您，林老师！

特别感谢本课题组的付云涛师兄一直以来对我的帮助！

感谢精细化工组毛连山、杨云、朱新宝、季永新、朱凯、费宝丽六位老师！

感谢本课题组研究生王宇、周波、张曙光、陈林、王忠华、何琴玲、杨华新、陈泳、周志、徐艳梅、曹玉斌、严德志、胡佳，本科生褚洁、窦坤祥、沈裕等同学在论文期间给我的帮助！

感谢何滨师兄、陈涛、段德坤、耿银星、罗振扬老师、何明老师、皮成忠老师、沈志明、索建设、邱志平、陈玉娟、唐循文、袁中博对论文的指导和产品的评价！

最后，特别感谢我的爸爸妈妈。谢谢你们一直陪伴在我身旁，让我完整的完成了我的学业！谢谢你们！

陈文婷

二〇〇九年六月

第一章 绪论

1.1 本文的研究目的意义和主要内容

聚氨酯是由异氰酸酯与多元醇反应而制成的一种具有氨基甲酸酯链段重复结构单元的聚合物。聚氨酯制品分为发泡制品和非发泡制品两大类,发泡制品有软质、硬质、半硬质聚氨酯泡沫塑料;非发泡制品包括涂料、粘合剂、合成皮革、弹性体和弹性纤维等。聚氨酯材料性能优异,用途广泛,制品种类多,其中尤以聚氨酯泡沫塑料的用途最为广泛^[1]。

随着人们对环保意识的提高和石油资源危机加剧,以油脂作为化工产品的原料来源的重要性逐渐被人们所认识。尽管当前精细化工产品是以石油为基料占据了领先地位,但随着石油资源的减少,加上油脂化学品原料取之天然可再生、可生物降解、对环境更友好的特点,可以预计以油脂为基料的化工、精细化工产品将上升到重要的地位^[2]。特别是 70 年代石油危机后,人们觉察到,能源和有机化工原料完全依附于不可再生的石油资源的危险性。因为这种资源无法再生,石油化工产品难以生物降解,石油炼制和石油化学工业生产三废污染严重。为了摆脱对石油资源的依赖,化学界曾经在理论和实际生产上寻找新的出路。人们认为,有机化学的原料还应回到生物体这一最可靠的基础上来。目前公认的也是唯一可以再生的石油替代品是天然油脂,而天然油脂中又以植物油最为理想^[3-4]。

本论文选择了天然油脂中非食用植物油酸作为原料,合成植物油多元醇,并由此多元醇制备聚氨酯泡沫塑料。该项目选用的植物油酸是从下脚料中提取得到的,成本低,来源广,并且具有不与人类争夺食物,资源循环利用的重要意义。

这项研究还未有报道。主要研究了植物油酸多元醇合成的工艺条件以及由植物油酸多元醇制备聚氨酯泡沫塑料的发泡工艺。为工业推广提供研究基础。本论文为江苏省农业科技攻关项目“以农林产品生产低成本聚氨酯泡沫材料”资助课题,项目编号:BE2006334。

1.2 植物油多元醇的合成与应用研究进展

1.2.1 植物油的应用研究进展

植物油主要由脂肪酸甘油酯组成。天然油脂的主要成分为甘油三酸酯,其中三个酰基可以由不同的脂肪酸提供。植物油中的脂肪酸主要是饱和的和饱和的C₁₆和C₁₈脂肪酸^[5]。其结构式为图1-1。

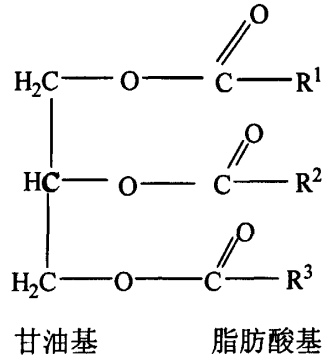


图1-1 天然油脂的结构

Fig.1-1 Configuration of natural oil

式中 R^1 、 R^2 、 R^3 分别代表组成脂肪酸分子的烃基。组成油脂分子中的甘油部分是恒定不变的，其分子量是41，占油脂总量的4%~6%；而脂肪基部分，随脂肪酸的成分不同而变化，其分子量自650至970，占油脂总重量的94%~96%。

典型的脂肪酸有含一个双键的油酸($C_{17}H_{33}COOH$)、含两个双键的亚油酸($C_{17}H_{31}COOH$)、含三个双键的亚麻酸($C_{17}H_{29}COOH$) 和不含饱和双键的硬脂酸($C_{17}H_{35}COOH$)。脂肪酸的结构和种类对其各种性能有决定性作用^[6]。表1-1 列出了几种植物油的组成结构。

表 1-1 常用天然油脂主要组成及物化常数^[7]

Table1-1.The composing and physical chemistry constant of natural oil

油脂	皂化值/ (mgKOH/g)	碘值/ (mgI ₂ /g)	肉豆 蔻酸	棕榈酸	主要高级脂肪酸含量 (%)			
					硬脂酸	油酸	亚油酸	其它
牛脂	192~200	35~59	3~7	30	20	45	2	
羊脂	192~195	33~46	5	24	30	36	3	
猪脂	195~200	50~77	3	28.2	11.9	47.5	6	
鱼油	165~195	110~190		17				不饱和酸 72
蓖麻油	176~186	83~87			2	8.6	3.5	芥酸 50
菜籽油	168~178	94~106	0.5		1.6	20.2	14.5	亚麻酸 27
棉籽油	189~198	99~113		21	2	33	43.5	
米糠油	183~192	100~108		12.3	1.8	41	36.7	花生酸 3.6
蚕蛹油	190~195	130~180		4	3.5	12		
豆油	189~195	105~130		6.5	4.2	32	50	
花生油	186~196	86~105		7	5	60	23	
橄榄油	185~206	79~85				72.2		

植物油中的3个酰基通常来源于碳原子为14~22的脂肪酸。多数植物脂肪酸为不饱和脂肪酸,它们的双键位置通常在9位或10位碳,亚油酸和亚麻酸另外有12或13位双键,亚麻酸在15或16位碳上还有双键,这些双键多为非共轭,聚合活性较低。大多数植物油的结构差异仅仅在不饱和度和不饱和键的共轭程度,它们的化学性质相近,特别是常用的亚麻油、大豆油、玉米油、菜籽油等化学改性机理基本一致。

生产和贸易的主要品种为大豆、大豆油及棕榈油。我国既是世界上主要的油料、植物油生产国,又是最大的消费国和进口国。20世纪90年代以来,世界油料、植物油的生产 and 贸易呈持续增长的态势。1990~2003年期间,世界主要油料生产量增长了70%,贸易量增长了137%;植物油生产量增长了59%,贸易量增长了106%。油料及植物油国际贸易的增长速度远远超出其生产的增长速度。油料、植物油的生产 and 出口主要集中在少数人均土地资源丰富的国家,这些国家的新增产量主要用于中国、印度等人口大国的消费 and 进口,今后随着贸易自由化的进一步发展,世界油料及植物油贸易仍将保持快速增长的趋势^[8]。

全球主要油料作物的种植面积(正常年景)2千万公顷左右,总产量约2.17亿吨~2.19亿吨,其中大豆1.16亿吨左右,油菜籽3800万吨~4200万吨,花生3200万吨,葵花籽2500万吨~3000万吨,其他300万吨左右。大豆产量占总产量的55%~59%,是世界进出口贸易大宗油料作物;油菜籽占16%;花生占12%左右;葵花籽占10%左右;其他占5%~7%。1996~2000年的四年间,世界大豆和油菜籽产量呈增长趋势,总产量分别为15000万吨和4000万吨左右;其中大豆以美国、巴西、阿根廷和中国为主产国、油菜籽以中国、欧共体、印度、加拿大和澳大利亚为主产国,这五个国家和地区油菜籽产量占世界总产量的70%左右^[9]。

我国植物资源丰富,产油植物有400余种,主要有花生、油菜、芝麻、向日葵、芥籽、棉、大豆、蓖麻等草本产油植物以及油茶、油桐、乌桕、油棕、小桐子、光皮树等木本产油植物。油菜主要产区在长江流域,是我国产量最大的油料作物,油菜籽含30%~40%的油。棉花是我国主要农作物,主要产于河南、河北及江苏、湖北,其次是四川、山东、湖南及浙江等省,棉籽油也是我国重要食用油之一,棉籽含17%~23%的油。大豆主要以东北松辽平原和华北黄淮平原最为集中。大豆籽粒中含油量一般为18~20%,主要成分是不饱和脂肪酸。蓖麻在我国20余个省、自治区、直辖市均有蓖麻种植,种植极为分散。比较集中的东北和华北地区,如内蒙古、吉林、辽宁、山西等省、自治区。种子含油率在50%以上,籽仁含油率高达70%,油份的蓖麻酸含量近90%。蓖麻油的用途很广,但主要是工业用油。油茶广泛分布在南方14个省、区,茶籽仁含油43%~59%;油桐遍布南方各省,桐籽仁含油62%。乌桕产地有10多个省、区,其籽含油43.3%~55.5%^[10]。

近年来,利用天然植物油脂资源代替和部分代替石油生产化工产品,已在各个领域蓬勃发展起来。因为地球上的植物体,品种极其丰富,而且能胜任作为化学基础原料的就有若干种^[11],并且它们都是可以再生的天然油脂品种,同时还可以利用现代的科学方法,选育新的更多品种,可以生产各种分子结构的油脂,满足化工生产需要^[12]。

植物油是聚合物材料合成最有希望的石油替代原料之一,成为近年来的研究热点^[13]。

1.2.2 植物油酸的主要性能

植物油酸的分子式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ，化学名为顺-9-十八碳烯酸。物化性质为常温下为浅黄色透明油状液体，熔点 13.4°C ，比重0.8905，不溶于水，可溶于乙醇、汽油等有机溶剂，氢化时转变为硬脂酸，具有有机羧酸的一般化学性质及不饱和双键的化学性能。包含产品为棉油酸、菜油酸、豆油酸。广泛用于塑料增塑剂、工程塑料、合成纤维、尼龙8及9、合成洗涤剂、洗涤皂、油漆、油墨、蜡纸、复写纸、圆珠笔油等的原料，纺织油剂添加剂，木材防腐添加剂，原油回收添加剂，破乳剂等。生产合成农药乳化剂，纺织印染助剂，各类油酸皂以及金属切削液的基础原料。也可作矿物浮选剂，脱膜剂等。表1-2列出了植物油酸的各项性能参数。

表 1-2 植物油酸性能参数

Table1-2.The specification of vegetable-oil acids

序号	项目	指标
1	皂化值 (mg KOH/g)	200
2	碘值 (g I ₂ /100g)	139
3	酸值 (mg KOH/g)	195-201
4	水分 (%)	≤0.5
5	凝固点 (°C)	17
6	色泽 (Fe-Co)	2

执行标准 Q/320925YYL002-2006

本论文对植物油酸原料的选择也进行了研究和比较。选择的植物油酸主要生产厂家有：江苏永林油脂化工有限公司、四川西普化工股份有限公司、山东齐鑫能源科技发展有限公司。其中四川西普化工股份有限公司的油酸质量最好，货源稳定，但是价格较高，接近进口油酸价格；山东齐鑫能源科技发展有限公司的植物油酸价格最便宜，但质量不稳定，不利于工业生产；江苏永林油脂化工有限公司的植物油酸价格适中，质量货源稳定。因此选择了江苏永林油脂化工有限公司的植物油酸。

植物油酸中主要包括油酸和亚油酸，油酸含量在80%左右。

1.2.3 以植物油为原料合成多元醇的研究进展

植物油是人们最早用于制备低聚多元醇原料之一，使用较多的有大豆油、棕榈油、菜

籽油等，其中大豆油和棕榈油基低聚多元醇在美国和马来西亚等国家已经实现工业化生产。采用此类低聚多元醇制备的聚氨酯泡沫塑料特别是硬质泡沫塑料的性能与普通聚氨酯泡沫接近。

由于植物油当中含有大量不饱和脂肪酸甘油酯，这些不饱和脂肪酸甘油酯是由油酸、亚油酸和亚麻酸等不饱和酸与甘油结合而成。它们本身是不含有羟基的，一般是通过将植物油分子链上的不饱和双键进行环氧化或臭氧化处理，然后在催化剂作用下与醇或酸等带有活性氢的化合物进行羟基化反应引入羟基结构，制备出具有一定官能度和相对分子质量的多元醇。

与石油类聚醚相比，植物油多元醇具有以下优点：

(1)全球范围内植物油的价格更为稳定。虽然气候条件会为其带来震荡，但在农业经济全球化的综合下，所受影响也就不那么大了。

(2)制造植物油多元醇所耗能源较少，由此排放二氧化碳量也更低。初步生物圈分析数据表明，与石油类多元醇相比，植物油多元醇总体能源消耗降低 23%，非可再生资源消耗降低 61%，向大气排放温室气体减少 36%^[14]。有明显的经济效益和社会效益。

植物油多元醇的缺点也有。目前第一代植物油多元醇可以应用到软泡生产，但是因为受其加工过程和物理特性的限制，还不能完全替代石化类多元醇。硬泡和 CASE（浆料、粘合剂、密封剂和弹性体）方面的应用则需要更高水平的合成技术^[14]。

Petricic 等^[15]在较低的温度下(10℃左右)用过氧乙酸或过氧化对苯甲酸与大豆油(或其它种类的植物油)反应，制备了环氧化大豆油，然后将该环氧化大豆油在氟硼酸等催化剂的作用下与过量甲醇或异丙醇等小分子官能度醇反应，制备出含有羟基的低聚多元醇。

Kluth 等^[16,17]利用从环氧化大豆油中提取的环氧化脂肪酸三甘油酯与小分子醇之间的羟基化反应制备低聚多元醇，然后利用该低聚多元醇与少量的异氰酸酯反应得到异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体。

与上述工艺不同的是，Rutzen 等^[18]采用小分子羧酸(甲酸或乙酸)在过量羧酸盐的体系中与环氧化植物油反应，然后在较高的温度和压力下被氢气还原，得到具有不同官能度的植物油基低聚多元醇。

Hu 等^[19]研究了利用菜籽油制成多元醇，首先用过氧酸使其结构中的双键羟基化，再与三乙醇胺醇解得到高羟值的菜籽油多元醇。

Werner 等^[20]引用丁醇与环氧化菜籽油进行加成，作为合成开孔聚氨酯泡沫塑料多元醇的一部分。

Petrovic 等^[21]直接利用含不饱和双键的植物油进行氧化处理得到它们的臭氧化物，然后在氢化锂铝或硼氢化钠的催化作用下还原得到多元醇，几乎所有的羟基均为伯羟基，具有较高的反应活性，可制备出性能优良的硬质聚氨酯泡沫塑料。

也有利用其它途径将多羟基化合物引入植物油分子中制备聚氨酯泡沫。Badri 等^[22,23]把高官能度的多羟基化合物引入棕榈油结构中制成多元醇，合成的硬质聚氨酯泡沫塑料具有很好的压缩强度。其和山梨醇组成的混合体系进行发泡，泡沫具有较好的尺寸稳定性、热绝缘性和压缩强度。

植物油制备多元醇的另外途径是直接进行醇解或酯交换得到不同羟值、官能度和相对分子质量的酯多元醇。天然农副产品蓖麻油是一种含多个羟基的化合物,通过加入乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇甚至低相对分子质量聚醚多元醇进行醇解和酯交换,可得到不同羟值、官能度和相对分子质量的蓖麻油衍生物^[24,25]。

Trowell 等^[26]采用马来酸酐和妥尔油脂肪酸之间的反应产物与芳香族聚酯多元醇(特别是二甲基对苯二甲酸系聚酯多元醇)之间进行酯化或酯交换反应,得到植物油基低聚多元醇。另外 Peter 等^[27]用三甘醇酯化菜籽油制得聚酯多元醇。还有桐油^[28]、腰果油改性多元醇用于聚氨酯泡沫塑料的合成。

1.2.4 植物油基聚氨酯的国内外生产概况

植物油基聚氨酯是由植物油多元醇与异氰酸酯共聚而成,被誉为聚氨酯发展中最重要的一项技术创新之一。植物油多元醇是植物油双键经化学改性引入羟基制备获得,它的价格便低、官能度高,聚合产品的理化性能优异。植物油基聚氨酯材料不但机械性能可与相应石油基材料媲美,而且耐热分解与热氧化性能更佳,生产成本更低。因此,在欧美市场的销售量以每年 30% 快速增长,在北美洲,聚氨酯工业对植物油多元醇的年需求约为 6 万吨,全球年需求量约为 15 万吨,广泛用于制作各种涂料、泡沫聚氨酯塑料、快速成型材料和纤维增强复合材料,其应用领域涉及包装材料、绝缘材料、汽车、农用拖拉机以及高速公路、桥梁和铁路的相关设备^[29]。

目前的聚氨酯产品用的原料多元醇合成工艺主要有三种,一种是以多元醇或有机胺为起始剂通过与环氧乙烷及环氧丙烷的聚合物,称为聚醚多元醇(简称为 PPG);另一种是聚酯多元醇;第三种是改性接枝聚醚多元醇,是以 PPG 为基础,然后用乙烯基单体在多元醇中经本体聚合反应而制得,称为聚合物多元醇(简称为 POP),常与 PPG 配合使用。这三种产品都是石油的下游产品,由于石油资源的不可再生性和日渐短缺,这些产品的价格较高。另外国内环氧乙烷的生产能力有限,需要进口,购买不便,直接影响到产品的生产。寻求一种新的资源,使的产品更经济、环保,同时减少对石化产品的依赖,是人类研究多元醇的一个方向^[30]。

在不可再生资源逐渐减少的情况下,人们也开始将寻找可再生资源作为聚氨酯行业的发展方向,把植物运用在聚氨酯的生产过程中。具备环保和资源可再生性等特点的植物油多元醇正在被越来越多的受到关注和应用,近年来国外少数公司充分利用价格比较廉价的植物油如大豆油、棕榈油为原料,开发了一系列植物油多元醇,代替石油化工资源的聚醚多元醇。

植物油基聚氨酯按照多元醇的合成方法不同,主要可分为以下几类:

(1)环氧开环多元醇聚氨酯。以环氧植物油开环反应制备植物油多元醇,它的特点是全部为仲羟基,官能度较高,如大豆油多元醇的羟基官能度可以达到 4.1~4.5。多数植物油脂肪酸羟基化位置在 9 或 10 位碳,而亚麻酸的羟基则主要位于 12 或 13 位碳,这些主链内部羟基的反应活性较弱,但聚合物内部有较长的悬吊链,因而韧性较强^[31]。

(2)过渡金属催化羰基化法。植物油双键在铑或钴配合物的催化氧化作用下，发生羰基化反应而生成一个支链醛基，并同时在 Raney-Ni 的催化下还原为多元醇。产物羟基主要为支链伯羟基。铑配合物催化剂产生的多元醇的羟基官能度为 4.1，比钴催化产物高 50%，因而获得的聚氨酯树脂的玻璃化温度、杨氏模量更高，主要用作硬质塑料。钴催化聚氨酯则为弹性体，可替代橡胶产品。相对环氧开环法，羰基化聚氨酯的玻璃化温度与抗张强度略低，断裂伸长率明显提高^[32]。

(3)臭氧化法。臭氧氧化法直接将植物油双键切断而产生伯羟基。臭氧法的双键转化率高达 97%以上，这种切断氧化方式决定其多元醇产物的官能度只有 2.5~2.8，但因为端位伯羟基的聚合活性更强，聚合反应转化率接近定量，因而生成的聚氨酯仍然保持了较高的交联度和较好的机械性能，主要用作橡胶替代产品。相对于其他羟基化方法，臭氧氧化法制备的聚氨酯产品具有更高的热稳定性^[33]。

(4)非异氰酸酯聚氨酯。二氧化碳以四丁基溴化铵为催化剂，在常压和 100 °C 条件下，可与环氧大豆油反应定量地生成具有五元环的大豆油碳酸酯，具有官能度大于 2 的五元环碳酸酯能够与脂肪族多元胺进行加成聚合反应，生成 β -2 羟基聚氨酯。这种聚合物的特点是反应选择性与产率都很高，可以在水、醇或酯的存在下正常反应^[34]，目前这种工艺仍然处于实验室研究阶段。

国外厂家近期的研究方向主要是以价格更加低廉的大豆油、菜籽油等半干性油制备性质更加优异聚氨酯材料^[35,36]。美国堪萨斯州 Pittsburg 州立大学的研究人员在美国联合大豆委员会资助下，以环氧大豆油为原料，成功的制备了高羟值、而分子量和粘度适中的大豆油多元醇，并制备了用于冰箱绝热、住宅嵌板及用于门的隔热隔音的聚氨酯硬泡。研究人员开发了几种大豆油多元醇为原料的电子灌封材料，其绝缘性能比常规树脂的好。这类大豆油多元醇还可以用于涂料、胶粘剂、表面活性剂及润滑剂。从环保的角度来说，因为含有大豆油的聚氨酯泡沫体系可从再生资源制得，对环境友好。美国 Vertellus 特性材料公司(Vertelles, Performance, Materials Inc)新近引进一条为 Polycin(GR)系列多元醇的生产线。Polycinor 天然多元醇完全取自蓖麻油，是第一批用于聚氨酯行业的全天然可再生多元醇，专门面向涂料，胶粘剂填缝剂和弹性体(CASE)市场供货。Vertellus 特性材料公司特性材料部经理 Laurence.Slovin 表示：“Polycinor 系列产品的生产让我们很兴奋，这代表我们公司在环境兼容性领域的重要地位。我们的产品一直都在利用当前市场的环保趋势创造利润”。

目前，我国植物油多元醇还处于起步阶段，相比其他已经发展时间较长的国家来说，还处于很不成熟的阶段，并且下游的应用领域还有待进一步的拓展和开发。但由于缺乏国家优惠政策的支持，发展的速度可能并不尽人意，但可以肯定的是，随着应用领域的越加广泛，随着产品性能的不断优化提高，植物油多元醇在未来将获得更大的发展空间。

国内的植物类多元醇生产公司也有上海、江西、山东等数家。如江西中科合臣化工有限公司的多元醇装置，其产品以转基因大豆为原料的工艺路线为国内首创，替代以石油为原料的传统工艺，目前已批量生产，装置产量为 2 万吨/年。随着石油原料的不断紧张，其市场前景越来越广阔。主要应用：硬泡、冰箱、管道、太阳能、屋面和外墙喷涂及粘合

剂行业。

植物油多元醇在国内的普及并不广泛,目前所知的已经实现工业化的主要有蓖麻油和大豆油多元醇,棕榈油多元醇在目前主要在马来西亚应用。国内只有少量厂家用天然蓖麻油为原料生产聚氨酯,受蓖麻油羟基官能度低的限制,这种聚氨酯产品的交联度小,机械性能较差。国内多家科研单位通过脱羧腰果壳油、醇解等改性方法,制备出硬度、柔韧性、冲击强度、附着力和耐水性较好的水性聚氨酯涂料并逐渐产业化。国内植物油基聚氨酯普遍采用价格较贵的干性油或蓖麻油,应用也只限涂料产品,降低成本和拓宽产品应用领域是未来我国植物油基聚氨酯的主要发展方向^[37~39]。

近几十年来,硬质聚氨酯泡沫塑料的产量年增长速度十分惊人,这主要是由于它具有许多引人注目的特点所决定的。硬质聚氨酯泡沫塑料具有重量轻、比强度高、尺寸稳定性好的优点,而且绝热性能极佳^[40]。作为制备硬质聚氨酯泡沫塑料的主要原料之一,多元醇聚合物,其品种、结构对泡沫体的生产和性能影响很大。目前主要品种是聚酯多元醇和聚醚多元醇。聚醚多元醇仍以环氧丙烷开环生成的产物为主,其品种的变化主要是采用低分子量醇类化合物为起始剂,如丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇、甘露醇、蔗糖等,制备高官能度 2~8 的各种聚醚品种^[41]。聚酯多元醇主要以苯酐聚酯为主,用来部分代替聚醚多元醇。

20 世纪 80 年代后期由于环保问题以天然产物及其衍生物等可再生资源为基础的聚合物重新获得了关注。植物油是可再生资源,其供应量不会枯竭,来源也比较广泛,是较好的石油的替代品。

近年来,国外少数公司充分利用价格比较低廉的大豆油、棕榈油为原料,开发了一系列植物油多元醇,代替石油化工资源的聚醚多元醇,主要用于聚氨酯硬泡的原料。国外生产厂家主要有马来西亚 Maskimi 多元醇公司、德国拜耳等^[42]。美国堪萨斯州 Pittsburg 州立大学的研究人员在美国联合大豆委员会资助下,以环氧大豆油为原料,成功的制备了高羟值、而分子量和粘度适中的大豆油多元醇,并由他制备了用于冰箱绝热、住宅嵌板及用于门的隔热隔音的聚氨酯硬泡。

国内由于植物油多元醇技术起步较晚,相比于其他已经发展时间较长的国家来说,还处于很不成熟的阶段。并且在应用领域表现出一些缺陷,主要应用在对泡沫要求不高的板材和喷涂方面,导致市场方面表现不够突出。近几年来国内有多个研究机构进行了相关的开发研究,也有数家企业开始进行生产,但是一般都是以较低的百分比与传统的聚醚多元醇进行混用,且在要求越高的应用领域中所添加的百分比越小。国内生产厂家主要集中在上海和山东。上海高维实业有限公司及上海中科合臣公司共同投资的国内首家万吨植物油聚醚多元醇装置,已进入规模化生产阶段;山东莱州金田化工有限公司也和北京化工大学合作,开发一系列的植物油多元醇产品。

第二章 植物油环氧化工艺的研究

根据文献报道,以环氧植物油开环反应制备植物油多元醇,它的特点是全部为仲羟基,官能度、羟值较高,如大豆油多元醇的羟值可以达到 420mgKOH/g。多数植物油脂脂肪酸羟基化位置在 9 或 10 位碳,由该类多元醇发出的硬泡性能比较好。而且聚合物内部有较长的悬吊链,因而韧性较强。所以本项目前位研究生主要研究了由大豆油合成环氧大豆油,再将环氧大豆油开环合成多元醇,从而制备聚氨酯硬泡的路线。为配合前位研究生的科研,本论文先研究了大豆油环氧化反应条件与工艺。

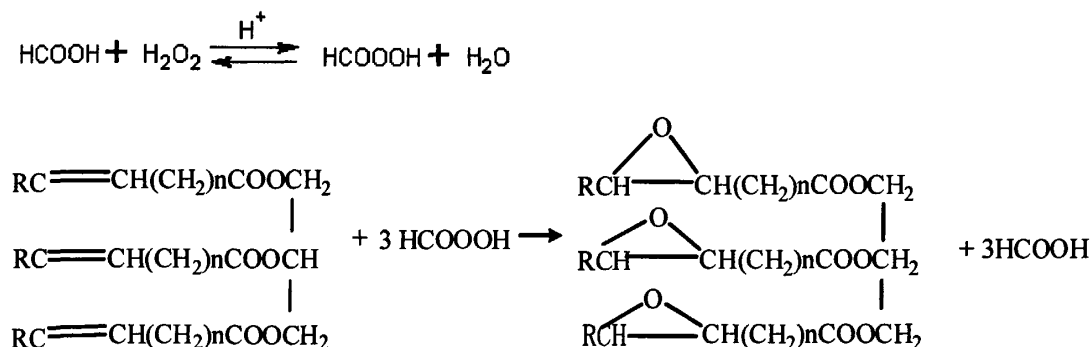
因为大豆油为食用油,本课题组又选择了植物油酸作为原料,并对植物油酸环氧化工艺进行了研究。

环氧大豆油生产方法主要有溶剂法和无溶剂法两种。溶剂法由于所用溶剂为苯,环境易受污染,且生产流程长、设备多、三废处理量大、产品质量差、因此基本被淘汰。无溶剂法生产流程短、反应温度低、反应时间短、副产物少、产品质量高、热稳定性明显提高,环氧基的热稳定性(环氧值的保留率)由溶剂法工艺的 60%~80% 提高到 95% 以上,劳动环境得到改善,现已基本代替溶剂法的生产工艺^[43]。

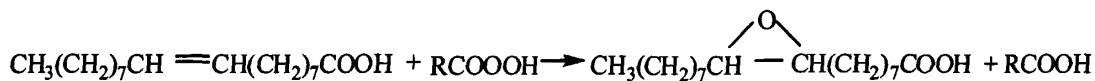
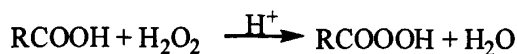
在无溶剂法环氧大豆油的合成过程中,有加入无机强酸或强酸性阳离子交换树脂作催化剂和不加催化剂的两种方法。选用无机强酸如硫酸作催化剂,可以促进过氧有机酸的生成,但硫酸也有促进环氧大豆油中环氧基开环的作用,而且用硫酸作催化剂,粗产品色泽较深,着色程度几乎与硫酸用量成正比,所以硫酸用量一定要适量。采用强酸性阳离子交换树脂作环氧化反应的催化剂,产品颜色要浅得多,用树脂作催化剂,树脂必须严格进行处理,存在着成本高、工艺操作复杂、路线较长的缺点。以有机酸作催化剂,不再另外加入催化剂,粗成品的色泽较浅,酸值下降,环氧值、透明度都有所提高^[44-46]。

通过研究比较,本课题组选择了大豆油在甲酸和过氧化氢作用下,加适量硫酸作为催化剂,进行环氧化反应。分别对环氧化反应时间、反应温度、甲酸用量、双氧水用量以及后处理进行了研究。

环氧化反应原理如下:
大豆油环氧化



植物油酸环氧化



这里 R 为 -H、-CH₃、-C₆H₅、-CH₃(CH₂)_nC₆H₅。

2.1 实验部分

2.1.1 实验原料

名称	级别	来源
大豆油	工业级	南京志东化工有限公司
植物油酸	工业级	江苏永林油脂化工有限公司
甲酸 (88%)	工业级	上海九亿化学试剂有限公司
双氧水 (50%)	工业级	南京志东化工有限公司
浓硫酸 (95%-98%)	分析纯	上海化学试剂有限公司
助剂 A	分析纯	南京化学试剂有限公司
氢氧化钠	分析纯	上海中试化工公司
碳酸氢钠	分析纯	上海九亿化学试剂有限公司
丙酮	分析纯	上海中试化工公司
盐酸 (36%-38%)	分析纯	上海中试化工公司
无水乙醇 (≥99.7%)	分析纯	上海中试化工公司
酚酞 (HGB 3039-59)		
甲酚红(邻位甲酚磺钛)(HGB 3084-59)		
百里香酚蓝 (HG 3-1223-79)		
薄层层析硅胶	化学纯	青岛海洋化工有限公司
乙酸乙酯	分析纯	上海中试化工公司
石油醚 60-90 度	分析纯	上海中试化工公司
乙醚	分析纯	上海中试化工公司
醋酸	分析纯	上海中试化工公司
正丁醇	分析纯	上海化学试剂有限公司

大豆油的物性：皂化值为 188~195 mg KOH/g，碘值为 120~137 g I₂/100g，凝固点为 -18~-15℃，总脂肪酸含量为 94.96%，脂肪酸平均相对分子质量为 290；

植物油酸的物性：皂化值为 200 mg KOH/g，碘值为 139 g I₂/100g，酸值为 195~201 mg

KOH/g, 水分 \leq 0.5%, 凝固点为 17℃。

2.1.2 实验仪器

250ml 四口烧瓶, 500ml 四口烧瓶, 1000ml 四口烧瓶, 聚四氟乙烯搅拌棒, 球形冷凝管, 直形冷凝管, 150 ℃温度计, 300 ℃温度计, 蒸馏接头, 接引管, 250ml 分液漏斗, 500ml 分液漏斗, 1000ml 分液漏斗, 碱式滴定管, 1000ml 容量瓶, 250ml 锥形瓶若干, 烧杯, 安全瓶, 2ml、10ml、20ml、50ml 移液管, 强力恒速搅拌器, 恒温水浴锅, DW-2 型调温电热碗, 循环水式多用真空泵。

2.1.3 实验装置图

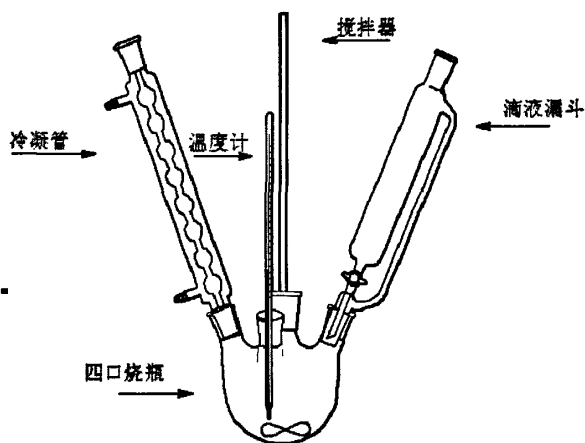


图 2-1 植物油环氧化反应装置图

Fig. 2-1 Setting drawing of epoxidized vegetable oil

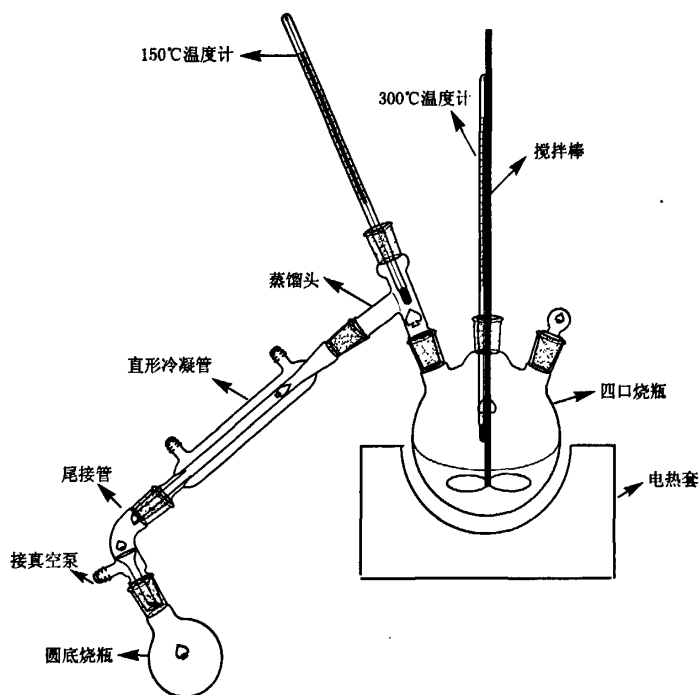


图 2-2 环氧化后处理装置图

Fig. 2-2 Setting drawing of post treatment of epoxy

2.1.4 实验步骤

在四口烧瓶中按原料配比加入植物油、甲酸、浓硫酸、助剂 A，搅拌控制转速 300 r/min，水浴加热到 45℃ 时，开始滴加双氧水，双氧水滴加完毕后，保温一定的时间，转速 200 r/min，保温结束后，将反应物倒入分液漏斗，静置分层；

用与粗品相同量热水进行水洗，水洗 5 次左右可以至 pH=5~6，再用 0.1% 浓度的氢氧化钠进行碱洗，用量为粗品的二分之一，（可根据不同的条件增加或减少其浓度范围，碱洗有时是用饱和的碳酸氢钠溶液），碱洗完后再进行水洗，水洗至 pH=7，转速为 200 r/min，搅拌时间为 10 min，静置分层 5 min 后放掉下层水层。

将水洗过后的物料在 35~120℃ 减压蒸馏脱水 1h 得到产品，真空度 0.1 MPa，转速为 200 r/min。

2.1.5 分析方法

2.1.5.1 环氧值的测定

环氧值的测定方法参照 GB/T 1677-79

精确称取试样约 0.5~1 g（准确至 0.0002 g），置于 250 ml 磨口锥形瓶中，精确加入

盐酸-丙酮溶液 20 ml，密封。摇匀后放置暗处，静止 30 min。加入百酚红和百里香酚蓝的混合指示液 5 滴，用 0.15 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至紫蓝色（氢氧化钠溶液滴定前需标定），同时做空白试验。

环氧值 X 按下式计算：

$$X = \frac{\left[V - \left(V_1 - \frac{V_2}{G} \times W \right) \right] \times 0.016}{W} \times 100$$

式中：V—空白试验消耗氢氧化钠标准溶液的用量，ml；

V₁—试样试验消耗氢氧化钠标准溶液的用量，ml；

V₂—试样中测定酸值消耗氢氧化钠标准溶液的用量，ml；

W—试样重量用量，g；

G—测定酸值时试样的重量，g；

0.016—氧的毫克当量。

试样酸值小于 0.5 mgKOH/g 时， $\left(\frac{V_2}{G} \times W \right)$ 项可忽略不计。

2.1.5.2 酸值的测定

酸值的测定方法参照 HG/T 2708-95

按下表中规定，称取适量的试样（精确至 0.2 mg）于锥形瓶中，加入 20~30 ml 甲苯-乙醇混合液，摇动锥形瓶使试样完全溶解，必要时可加热。加 10 滴酚酞指示液，用氢氧化钠乙醇标准溶液滴定至微红色保持 30 s 不褪色即为终止。同时作空白试验。

酸值/(mgKOH/g)	称样量/g
0~0.5	15~10
0.5~1.0	10~5
1.0~2.0	5~2
2.0~5.0	2~1

酸值 X 按下式计算：

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 56.1}{m}$$

式中：X—酸值，mgKOH/g；

V_1 —滴定试样时氢氧化钾乙醇标准滴定溶液的用量, ml;

V_2 —空白试验时氢氧化钾乙醇标准滴定溶液的用量, ml;

c —氢氧化钾乙醇标准滴定溶液的浓度, mol/L;

m —试样的质量, g;

56.1—氢氧化钾的摩尔质量, g/mol。

测定结果以两次平行测定的算术平均值表示, 并保留两位有效数字。

两次结果以平行测定的算术平均值表示, 并保留两位有效数字。

酸值, mgKOH/g	允许差, mgKOH/g
≤ 1	0.05
> 1	0.10

2.1.5.3 碘值的测定

碘值的测定方法参照GB/T 5532—1995

碘值定义: 每100g样品吸收碘的克数 (mg)。

碘值按下式计算:

$$\text{碘价 (I}\cdot\text{V)} = \frac{12.69 c (V_1 - V_2)}{m}$$

式中: c —硫代硫酸钠溶液的标定浓度, mol/L;

V_1 —空白试验所用硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml;

V_2 —测定所用硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml;

m —试样的质量, g。

2.1.5.4 羟值的测定

羟值的测定方法参照 HG/T 2709-95

按表中规定, 称取适量的试样 (精确至 0.2 mg) 于锥形瓶中, 加入 25 ml 乙酸酐吡啶溶液, 迅速安装好回流冷凝管, 慢慢摇动锥形瓶, 使试样完全溶解。将锥形瓶浸到油浴中, 使试样液面位于油浴的油下面, 于 $115 \pm 5^\circ\text{C}$ 恒温回流 1 h。

将锥形瓶提出油面, 从冷凝管顶部加入 10 ml 水, 然后再将锥形瓶浸到油浴中反应 10 min, 并不断摇动。取出回流装置, 冷至室温, 再从冷凝管顶部加入 15 ml 正丁醇冲洗冷凝管内壁和锥形瓶, 加 10 滴酚酞指示液, 用氢氧化钾乙醇标准滴定溶液滴定至微红色保持 30 s 不褪色为终点。同时作空白试验, 要求试样所消耗的标准溶液体积大于空白试验所消耗溶液体积的四分之三。

羟值 (mgKOH/g)	称样量 (g)
20~40	8~6
40~60	6~4
60~80	4~3
80~120	3~2
120~200	2~1

羟值按下式计算：

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 56.1}{m}$$

式中：x₁ — 羟值，mgKOH/g；

V₁ — 空白试验时氢氧化钾乙醇标准滴定溶液的用量，ml；

V₂ — 滴定试验时氢氧化钾乙醇标准滴定溶液的用量，ml；

C — 氢氧化钾乙醇标准滴定溶液的的浓度，mol/L；

M — 试样的质量，g；

56.1 — 氢氧化钾的摩尔质量，g/mol；

X₂ — 聚酯多元醇的酸值，mgKOH/g。

测定结果以平行测定两个结果的算术平均值表示，精确到小数点后第二位。羟值大于 80 mgKOH/g 时，精确到小数点后第一位。

2.1.5.5 薄层色谱分析

用硅胶 GF254 与 CMCNa（羧甲基纤维素钠的溶液）制备薄层板^[47]。根据样品中各组分的极性、溶解度和吸附剂的活性选择展开剂^[48]。薄层板的显色条件为：将样品和原料用一定的溶剂配成约 1% 的溶液，在同一块薄层板上点样。待溶剂挥发完后，将薄层板放在展开槽中展开后放在红外灯下烘干。采用紫外灯和碘瓶显色相结合的方法显色。

2.1.5.6 红外光谱的测定

美国 Nicolet 360 型傅立叶红外光谱仪，采用 KBr 压片法测定。

2.2 结果与讨论

2.2.1 大豆油环氧化产品合成

大豆油中的脂肪酸主要组成为：油酸 15%~30%，亚油酸 43%~56%，亚麻酸 5%~9%，棕榈酸 7%~11%，硬脂酸 2%~6%。其中绝大部分为不饱和脂肪酸。环氧化反应是

油脂中双键与过氧酸发生的环化反应，大豆油碘值为120~141 gI₂/100g^[49]。

环氧化反应中反应温度、反应时间、甲酸用量、双氧水用量都会对环氧大豆油的质量造成影响；另外催化剂的用量、后处理工艺也会对产品稳定性造成影响。环氧值高低是环氧大豆油质量的考察指标。

2.2.1.1 反应温度的影响

提高环氧化反应温度，有利于提高反应速率和环氧化反应选择性，但反应温度过高，则会导致反应体系中过氧酸分解加剧，使环氧键生成反应速率降低，副反应加剧，产品质量变差^[50]。因此，反应温度有一最佳值。

表 2-1 反应温度对大豆油环氧化结果的影响

Table 2-1 The influence of reaction temperature for the result of epoxidized soybean oil

原料配比 (质量比)	反应时间 (h)	温度范围 (°C)	样品编号	分析结果	
				环氧值 (%)	酸值 (mgKOH/g)
大豆油: H ₂ O ₂ : 甲酸=1: 0.25: 0.05	反应 3, 保 温 1	45~50	ESO/J080416	5.62	0.20
		50~55	ESO/J080418	6.04	0.23
		55~60	ESO/J080517	6.50	0.20
		60~65	ESO/J080422	6.09	0.12
		65~70	ESO/J080424	6.03	0.18

根据实验发现，环氧化反应温度不宜高。温度过高过氧化物分解，易发生爆炸，而且双氧水也易分解失效，同时还会发生副反应使环氧值、碘值和收率均下降。若反应温度过低，反应进行缓慢，不利于环氧化反应的进行。

在环氧化反应后期，如果反应温度过高，反应时间过长，这时的 H⁺浓度也较大（过氧甲酸分解为甲酸的原因），会产生副产物或中间产物，由于副产物的存在，导致假性环氧值很高，同时引起产品颜色加深^[51]。因此，环氧化反应控制温度十分重要。一般来讲，双氧水可在 45℃左右开始滴加，控制滴加速度，温度升高不应超过 2℃，而后稍稍平稳升温，宜在 55~60℃保持一定时间。

2.2.1.2 反应时间的影响

反应时间对反应有一定影响，随着反应时间的增加，产品的环氧值随之增加。反应时间并非越长越好，在保证环氧值满足要求的条件下，尽可能缩短反应时间，以降低操作成本。所以我们研究了在相同的反应温度下 55~60℃，比较不同的反应时间对产品的影响。

表 2-2 反应时间对大豆油环氧化结果的影响

Table 2-2 The influence of reaction time on the result of epoxidized soybean oil

原料配比 (质量比)	反应时间 (h)	样品编号	分析结果	
			环氧值 (%)	酸值 (mgKOH/g)
大豆油: H ₂ O ₂ : 甲酸 =1: 0.25: 0.05	反应 1, 保温 1	ESO/J080425	5.76	0.18
大豆油: H ₂ O ₂ : 甲酸 =1: 0.25: 0.05	反应 2, 保温 1	ESO/J080426	6.02	0.18
大豆油: H ₂ O ₂ : 甲酸 =1: 0.25: 0.05	反应 3, 保温 1	ESO/J080517	6.50	0.20
大豆油: H ₂ O ₂ : 甲酸 =1: 0.25: 0.05	反应 4, 保温 1	ESO/J080428	6.10	0.24
大豆油: H ₂ O ₂ : 甲酸 =1: 0.25: 0.05	反应 5, 保温 1	ESO/J080429	6.07	0.18

由实验结果发现, 如果反应时间短, 环氧化反应进行不完全; 反应时间过长, 会导致副反应发生, 影响产品的收率和产品质量。本组实验中, 其他反应条件都不变的情况下, 反应 3 h, 保温 1 h 得出的环氧大豆油的结果是最佳的。

2.2.1.3 甲酸用量的影响

环氧化反应过程中, 甲酸起转移活性氧作用, 可循环使用, 因而用量可以远低于化学计量数。我们研究了在相同的反应温度: 55~60℃, 相同的反应时间: 滴加双氧水 3 h, 保温 1 h 的工艺条件下, 比较不同的大豆油: H₂O₂: 甲酸的配比反应得到的产品质量。

表 2-3 甲酸用量对大豆油环氧化结果的影响

Table 2-3 The influence of formic acid for the result of epoxidized soybean oil

原料配比 (质量比)	反应时间 (h)	样品编号	分析结果	
			环氧值 (%)	酸值 (mgKOH/g)
大豆油: H ₂ O ₂ : 甲酸=1: 0.25: 0.03		ESO/J080404	5.46	0.24
大豆油: H ₂ O ₂ : 甲酸=1: 0.25: 0.04	滴加	ESO/J080407	6.31	0.23
大豆油: H ₂ O ₂ : 甲酸=1: 0.25: 0.05	双氧水 3,	ESO/J080517	6.50	0.24
大豆油: H ₂ O ₂ : 甲酸=1: 0.25: 0.06	保温 1	ESO/J0804010	6.38	0.12
大豆油: H ₂ O ₂ : 甲酸=1: 0.25: 0.07		ESO/J0804011	6.24	0.24

由实验发现, 随甲酸用量增加, 反应时间缩短, 环氧值上升, 但超过一定值后, 环氧值开始下降, 甲酸用量过多, 则导致生成的环氧化物与甲酸发生的开环副反应加剧, 环氧值下降。在本组实验里, 其他反应条件都不变, 原料质量比为大豆油: H_2O_2 : 甲酸=1: 0.25: 0.05, 甲酸按这个比例得出的实验结果是最佳的。

2.2.1.4 双氧水用量的影响

双氧水是形成过氧酸的关键原料, 因此它的用量多少直接影响氧化的效果。在反应过程中, 甲酸与双氧水的对比对反应的影响很大。若甲酸过量, 双氧水偏少, 会使过氧酸量不足, 环氧化能力下降; 若双氧水过量, 可以使反应向过氧酸一方移动, 能保证在环氧过程中有充足的过氧酸存在, 有利于环氧反应进行。但双氧水不能过量太多, 若过量太多则易产生副反应, 同时会造成浪费。因此我们研究了在相同的反应温度: $55\sim 60^\circ C$, 相同的反应时间: 滴加双氧水 3 h, 保温 1 h, 甲酸用量相同的工艺条件下, 不同的双氧水比例对反应结果的影响。

表 2-4 双氧水用量对大豆油环氧化结果的影响

Table 2-4 The influence of hydrogen peroxide for the result of epoxidized soybean oil

原料配比 (质量比)	反应 时间 (h)	样品编号	分析结果	
			环氧值 (%)	酸值 (mgKOH/g)
大豆油: H_2O_2 : 甲酸=1: 0.200: 0.05	反应 3, 保温 1	ESO/J0803019	6.01	0.12
大豆油: H_2O_2 : 甲酸=1: 0.225: 0.05		ESO/J0803021	6.18	0.24
大豆油: H_2O_2 : 甲酸=1: 0.250: 0.05		ESO/J080517	6.50	0.20
大豆油: H_2O_2 : 甲酸=1: 0.275: 0.05		ESO/J0803023	6.21	0.24
大豆油: H_2O_2 : 甲酸=1: 0.300: 0.05		ESO/J0803025	6.02	0.12

由实验发现, 随双氧水用量的增加, 环氧值上升, 但当双氧水用量增加到一定程度时, 效果不再明显, 会导致体系中水份增加, 使生成的环氧化物与水发生开环副反应加剧, 环氧值下降。其他条件都不变, 大豆油: H_2O_2 : 甲酸=1: 0.25: 0.05, 从实验结果来看, 双氧水按这个比例得出的产品是最佳的。

2.2.1.5 其他因素的影响

(1) 催化剂的影响

实验中采用硫酸作为催化剂, 硫酸的用量对反应有一定的影响, 随着硫酸用量的增加, 产品的环氧值亦会增加, 碘值会下降, 但硫酸用量再继续增加时, 产品的环氧值会出现下降的趋势, 所以硫酸用量要适宜。实验中硫酸与大豆油比例通常为硫酸用量是大豆油用量

的 0.1~0.2%。

(2) 搅拌的影响

环氧化反应搅拌的速度过快或过慢都会影响环氧化反应的速度和环氧化反应进行的效率。一般来说，在反应初期，搅拌要稍快些，而在反应后期，搅拌要稍缓些。实验中，反应时搅拌速度为 300 r/min,保温时搅拌速度为 200 r/min, 在后处理时，水洗过程和蒸馏过程中搅拌速度一般控制在 200 r/min 左右。

(3) 环氧化反应后处理的影响

为了中和环氧油中的残酸，一般采用氢氧化钠碱洗，所用碱量由产品酸值决定，如果碱量过大，易发生乳化现象。

在实验条件相同的情况下，对粗产品用 0.1%浓度的氢氧化钠中和后再水洗和只水洗的两种情况下进行比较，根据表中数据可知，反应后的粗产品先用稀碱液中和至中性，然后再水洗，所得产品的环氧值要高，相反，不用碱液中和，直接水洗至中性，得出的产品环氧值要低。

2.2.1.6 薄层色谱分析

环氧油是一类不饱和油脂中双键转化为环氧键所得产物的总称。环氧脂肪酸的分离可通过适当的展开剂进行。经研究后确认，石油醚—乙醚（75：25 体积比）具有很好的分离性能。同时依据不饱和双键斑点的相对大小也可以初步判断油脂环氧化反应的完成程度，因为随着环氧化反应的进行，油脂中的不饱和脂肪酸逐渐降低，不饱和双键斑点量相对减少^[52]。

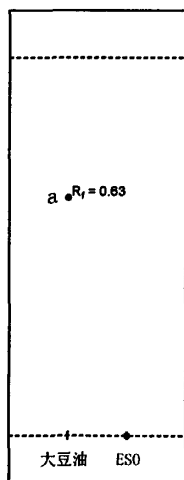


图 2-3 环氧大豆油薄层色谱分析

Fig. 2-3 TLC of epoxidized soybean oil

大豆油环氧化反应薄层色谱分析是将大豆油、环氧大豆油配成 1% 乙酸乙酯溶液，展开剂为：石油醚：乙醚=3：1。由薄层色谱可见，a 点为大豆油不饱和双键点， $R_f=0.63$ 。

而在环氧大豆油中这个点已经消失,说明大豆油的不饱和双键已经全部反应完;环氧大豆油在薄层板起点线上还有一个点未展开,我们认为是生成的环氧化产物的点。

2.2.1.7 红外光谱分析

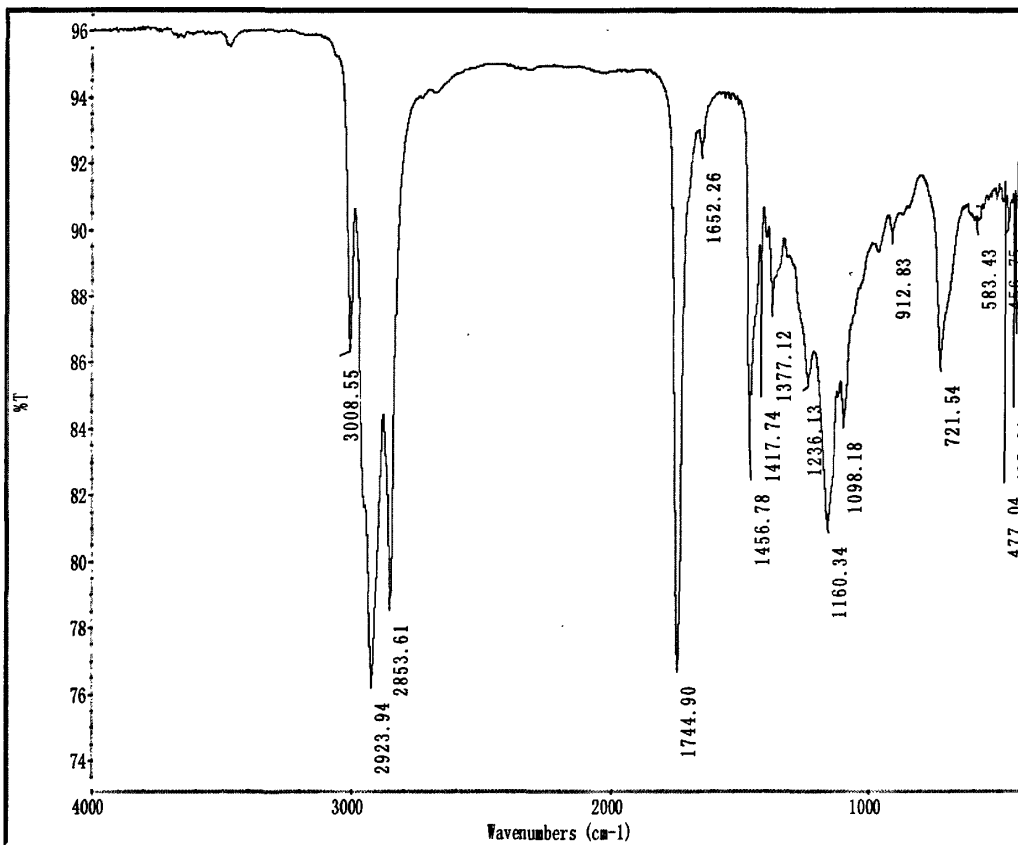


图 2-4 大豆油红外光谱

Fig. 2-4 The infrared spectrum of soybean oil

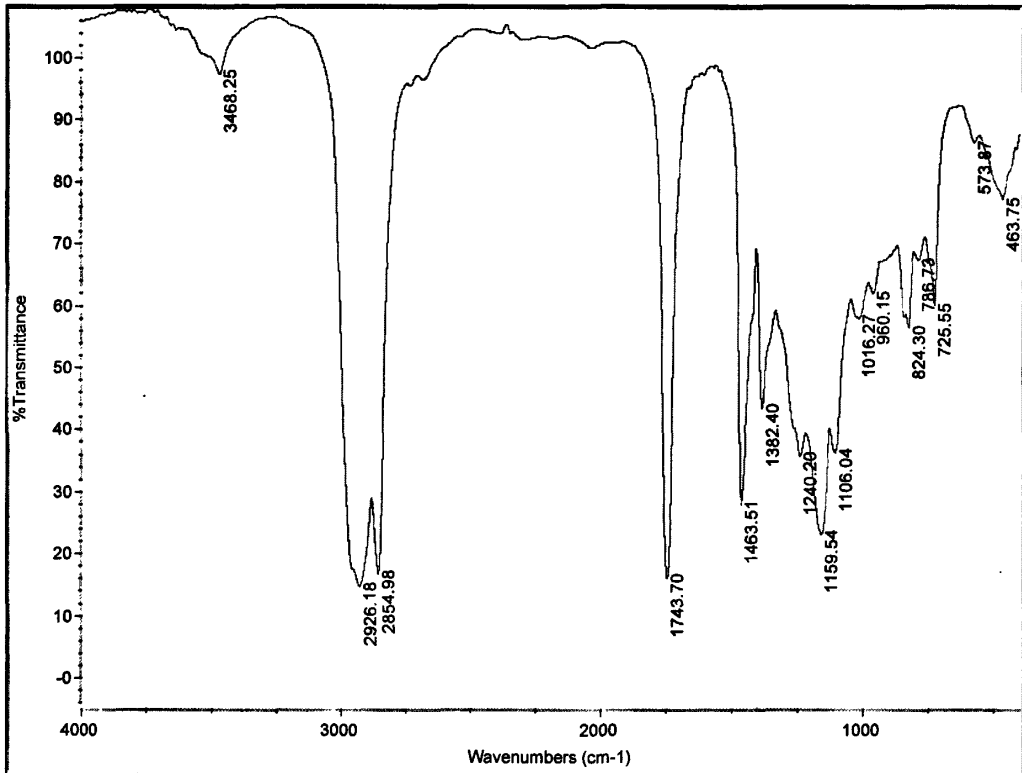


图 2-5 环氧大豆油红外光谱

Fig. 2-5 The infrared spectrum of epoxy soybean oil

由红外谱图分析可得，在原料大豆油的红外光谱图中， 3008.55 cm^{-1} 为 C=C 双键上的 C-H 的伸缩振动吸收峰， 1652.26 cm^{-1} 为 C=C 双键上的 C-C 的伸缩振动吸收峰；在 830 cm^{-1} 处无吸收峰，说明大豆油中无环氧键。在产品的红外光谱图中，在 3008.55 cm^{-1} 和 1652.26 cm^{-1} 处无吸收峰，说明大豆油中的 C=C 双键已经被反应掉；在 824.30 cm^{-1} 处的吸收峰为环氧键的伸缩振动吸收峰。通过以上表征，可以说明大豆油经过环氧化后生成了环氧大豆油。

2.2.2 植物油酸环氧化产品合成

植物油酸环氧化合成工艺与环氧大豆油合成工艺相似。经实验得到最佳配比为：植物油酸：双氧水：甲酸 = 1：0.25：0.05（质量比）。植物油酸环氧化工艺与大豆油环氧化工艺不同的是反应温度和后处理工艺根据产物结构的不同有所变化。环氧油酸环氧值为 2.6%，比环氧大豆油环氧值 6.0% 小，是因为植物油酸环氧化过程中，大部分环氧基被油酸中的羧基开环生成羟基，这也是有利于我们下一步多元醇合成反应的。

2.2.2.1 反应温度的影响

为了研究适合合成植物油酸多元醇的环氧植物油酸,我们对植物油酸环氧化反应温度进行了实验研究。分别选择了 55~60 °C, 60~65 °C, 65~70°C, 70~75°C, 75~80°C 这五个温度段进行了实验。实验结果发现: 在 55~60°C 反应的环氧植物油酸环氧值为 2.0%, 在 60~65°C 反应的环氧化植物油酸环氧值为 2.2%, 这两类环氧植物油酸不饱和双键环氧化不彻底, 由此合成的多元醇羟值一般在 400 mgKOH/g 左右, 发出的泡沫尺寸稳定性不好; 在 65~70 °C 反应的环氧化植物油酸环氧值为 2.6%, 产品稳定性较高, 环氧化更充分, 由此合成的多元醇羟值一般在 450 mgKOH/g 左右, 发出的泡沫尺寸稳定性较好。在 70~80 °C 和 75~80 °C 反应的环氧化植物油酸副反应较多, 无法进行后续反应。所以, 植物油酸环氧化最佳反应温度为 65~70 °C。

2.2.2.2 后处理工艺的影响

因为油酸的羧基用碱洗会中和得到羧酸盐, 所以我们不用碱洗工艺, 采用了只水洗工艺。实验结果发现环氧植物油酸水洗极易分层, 而且 pH 值可以很快水洗为中性。分析可能是因为油酸相对分子质量是大豆油的三分之一, 结构更简单, 所以水洗更易分层。

2.2.2.3 薄层色谱分析

油酸环氧化薄层色谱分析是将油酸、环氧油酸配成 1% 乙醇溶液; 展开剂为: 丙酮: 正丁醇=4: 1 (加两滴醋酸)。薄层色谱情况如下图所示:

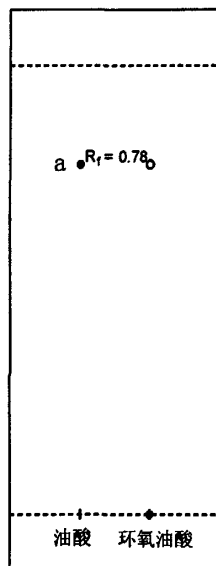


图 2-6 环氧植物油酸薄层色谱分析

Fig. 2-6 TLC of epoxidized vegetable oleic acid

由薄层色谱可见，a 点为含双键的植物油的点， $R_f=0.78$ 。而在环氧植物油酸中这个点还有微量，说明植物油酸的不饱和双键大部分已经反应完，但还有少量植物油酸没有反应；环氧植物油酸在薄层板起点线上还有一个点未展开，我们认为是生成的环氧化产物的点。

2.2.2.4 红外光谱分析

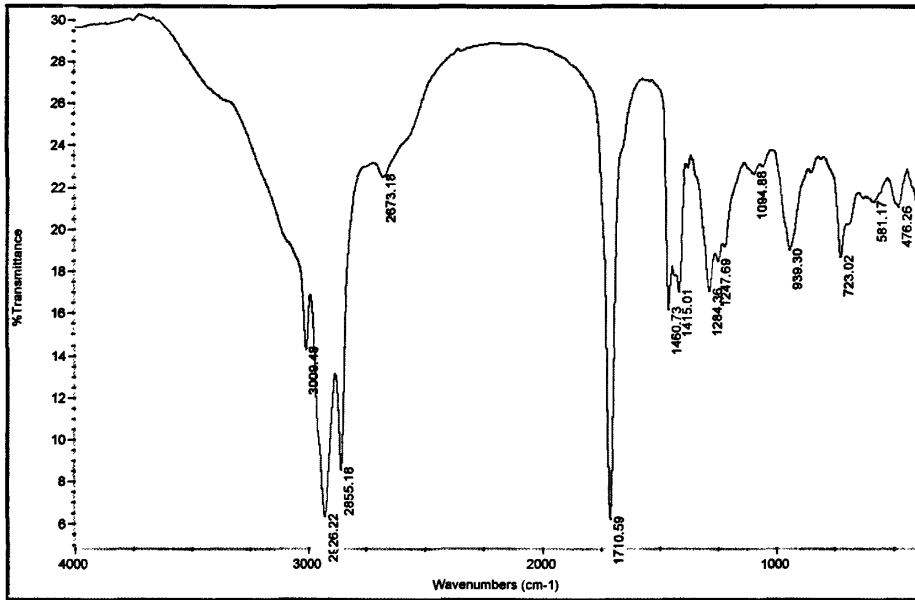


图 2-7 油酸红外光谱

Fig. 2-7 The infrared spectrum of oleic acid

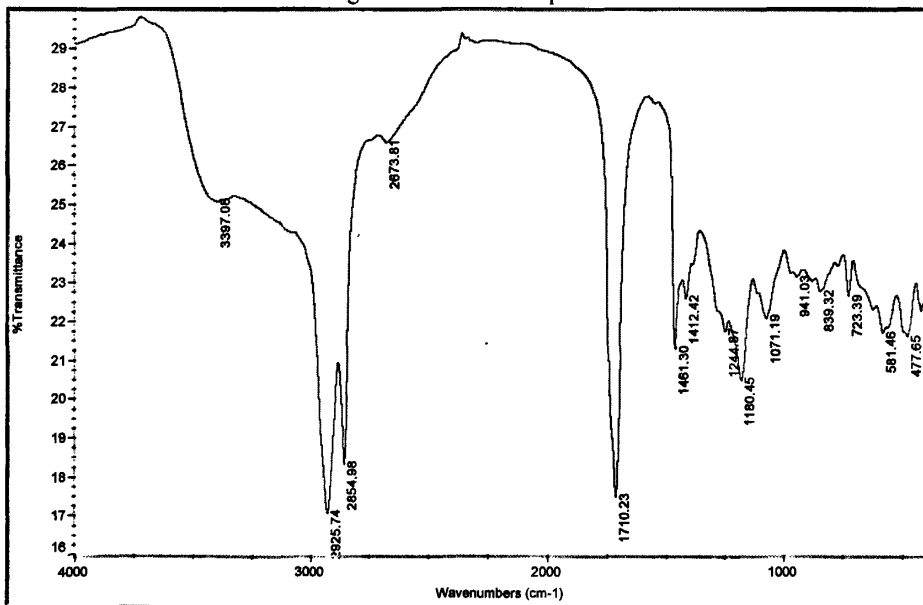


图 2-8 环氧硬脂酸红外光谱

Fig. 2-8 The infrared spectrum of epoxidized stearic acid

环氧硬脂酸红外分析：在原料油酸的红外光谱图 2-7 中， 3009.48 cm^{-1} 处有特征吸收峰，这是 C=C 双键上的 C-H 的伸缩振动吸收峰；在环氧硬脂酸红外图 2-8 中这个峰已经没有了； 1244.87 cm^{-1} 为环氧化生成的 C-O-C 键伸缩振动产生的峰； 941.03 cm^{-1} 和 839.32 cm^{-1} 为环氧环的三元环醚的特征峰；说明油酸的双键已经进行了环氧化； 3397.08 cm^{-1} 为羟基峰，是由环氧环部分开环后形成的； 1710.23 cm^{-1} 为油酸的羧基峰。

2.2.3 环氧植物油主要质量指标

2.2.3.1 环氧大豆油的主要质量指标

环氧大豆油的环氧值都在 6.5% 左右；大豆油要求无杂质且酸值 $\leq 0.1\text{ mgKOH/g}$ ，实验中测得的环氧大豆油的酸值比较小，一般都在 0.2 mgKOH/g 左右。碱洗时，必须在测定粗产品酸值基础上，确定碱的用量，碱用量不得超过理论值的 1.2 倍；水洗时，确保水的 pH 值在 6.5~7.8 范围，同时避免水洗的水将杂质带到产品中。标准中规定环氧大豆油碘值 $< 6.0\text{ gI}_2/100\text{g}$ ，我们合成的环氧大豆油碘值为 $5.5\text{ gI}_2/100\text{g}$ 。环氧大豆油的色泽和透明度也是反应环氧大豆油质量的一个重要的指标，一般环氧大豆油的色泽越淡越好，透明度越大越好。根据上述反应原料配比和工艺条件所得出的产品，颜色为淡黄色，比较透明。环氧大豆油的粘度为 $325\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

2.2.3.2 环氧植物油酸的主要质量指标

环氧硬脂酸的环氧值为 2.56%。粘度为 $1740\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。产物为淡黄色透明油状物。

2.3 本章小结

通过详细研究植物油环氧化工艺，得到以下结论：

(1) 大豆油环氧化最佳工艺配方：大豆油： H_2O_2 ：甲酸为 1：0.25：0.05 (w / w / w)；催化剂：硫酸 0.1~0.2% (大豆油) (w)；相转移稳定剂：助剂 A 0.2~0.3% (大豆油) (w)；反应温度为 55~60℃；反应时间为滴加双氧水 3 h，保温 1 h；后处理工艺为水洗、碱洗、水洗、减压蒸馏；得到环氧大豆油环氧值为 6.5% 左右，酸值为 0.2 mgKOH/g 左右，碘值为 $5.5\text{ gI}_2/100\text{g}$ ，粘度为 $325\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

(2) 植物油酸环氧化最佳工艺配方：植物油酸环氧化工艺与大豆油环氧化工艺相似，不同之处在反应温度为 65~70℃，后处理采用只水洗工艺。环氧硬脂酸环氧值为 2.56%，粘度为 $1740\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。环氧硬脂酸产物是一个部分为环氧化，部分环氧化后又开环的混合物，产物偏酸性，利于下一步多元醇合成反应。

第三章 植物油多元醇的合成及发泡工艺的研究

植物油又可分为食用植物油与非食用植物油,在我国,食用植物油在烹调领域需求量大,且其供应价格也超出塑料工业可承受范围。因此用食用油为原料制备植物油多元醇不仅成本高,而且还在和人类争夺食物;相比之下,非食用植物油价格较低,资源丰富。因此本课题选用了非食用的植物油酸作为原料进行植物油多元醇的合成。植物油酸广泛存在于各种植物油中,来源广泛,成本低。而且选用的植物油酸是从下脚料中提取得到的,成本更低,具有良好的经济效益和社会效益。而且到目前还没有专利及文献报道。本章主要讨论了植物油酸多元醇的合成以及由植物油酸多元醇制备硬质聚氨酯泡沫塑料发泡工艺的研究。

3.1 实验部分

3.1.1 实验原料

名称	级别	来源	备注
环氧化植物油酸		实验室合成	
丙三醇	分析纯	上海久亿化学试剂有限公司	
催化剂 M		自制	酸性催化剂
钛酸四丁酯	化学纯	上海凌峰化学试剂有限公司	
氢氧化钾	化学纯	国药集团化学试剂有限公司	
粗 MDI	工业级	烟台万华聚氨酯股份有限公司	PM-200
HS-3505、HR-450P	工业级	可利亚多元醇(南京)有限公司	羟值: 450(mgKOH/g) 官能度: 8、6.7
N450、N4110	工业级	江苏钟山化工有限公司	羟值: 450(mgKOH/g)、 430(mgKOH/g) 官能度: 3、4
N635、N835	工业级	江苏钟山化工有限公司	羟值: 500(mgKOH/g)、 400(mgKOH/g) 官能度: 4.5、4.2
二甲基环己胺	工业级	上海雨田化工有限公司	
五甲基二乙烯三胺	工业级	上海雨田化工有限公司	
A1	工业级	上海雨田化工有限公司	70%双(二甲胺基乙基) 醚的二丙二醇溶液
A33	工业级	上海雨田化工有限公司	33%三乙烯二胺的二 丙二醇溶液
NMR-2	工业级	上海雨田化工有限公司	

3.1.2 实验仪器

名称	来源
JJ2000 电子天平	常熟市双杰测试仪器厂
FA2104N 电子天平	上海精科天平厂
电热套 PTHW 型	巩义市英峪予华仪器厂
NDJ-79 旋转粘度计	上海昌吉地质仪器有限公司
电热鼓风干燥箱 101A-2B	上海实验仪器有限公司
磁力搅拌器	美国莱伯泰有限公司中国北京分公司
数显恒温水浴锅 HH-2	国华电器有限公司
秒表	上海金雀第二手表厂
DL30000 型电子拉力试验机	中国科学院长春科新公司试验仪器研究所
DRK113 压缩实验仪	济南德瑞克仪器有限公司
YDR-IV 型工程材料参数测试仪	江苏省化工研究所
傅立叶红外光谱仪	美国尼高力公司
光学显微镜型号 XSP-17CE	上海长方光学仪器有限公司

3.1.3 植物油酸多元醇的合成

在装有蒸馏头, 温度计, 搅拌棒的四口烧瓶中, 加入一定量的环氧植物油酸与甘油以及催化剂, 开动搅拌器, 加热到 60 °C, 缓慢升温, 在 120 °C 到 230 °C 之间反应一段时间。反应结束降温至 120 °C, 在 0.095~0.1 MPa 的真空度下减压脱水 1 h。最后降温至 60 °C 出料。

3.1.4 植物油酸多元醇性能的检测

3.1.4.1 酸值的测定

检测方法同 2.1.6.2。

3.1.4.2 环氧值的测定

检测方法同 2.1.6.1。

3.1.4.3 羟值的测定

检测方法同 2.1.6.4。

3.1.4.4 粘度的测定

植物油酸多元醇的粘度测定方法参照 GB/T 12008.8—92

将适量无机械杂质的试样置于内径不小于 70 mm，高度不低于 130 mm 的烧杯中，除去空气泡。盖上表面皿，放在 25 ± 0.1 °C 恒温水浴中，间歇搅拌试样（但勿引入气泡）直至试样温度达到均匀恒定。根据试样粘度选择适当的转子和转速，使用由小到大的转子和由慢到快的转速，以使指针读数在刻度盘上 20~90 格之间。在 25 ± 0.1 °C 恒定 10 min 后，松开粘度计控制杆，开启马达使转子连续旋转，待指针稳定后，按下指针控制杆，同时关闭马达，读取刻度盘上的读数至一位小数。同一试样在同一转速下必须重复两次读数。在第一次读数后重新操作，读取第二次读数。

试样的粘度按下式计算：

$$\eta = K \cdot a$$

式中： η —试样的粘度，mPa·s；

K —仪器系数，mPa·s；

a —粘度计刻度盘上两次读数的算术平均值。

两次读数与 a 之差不能大于平均值的 3%。

3.1.4.5 不饱和度的测定

植物油酸多元醇中不饱和度的测定方法参照 GB/T 12008.7—92

用移液管吸取 50 ml 乙酸汞—甲醇溶液置入锥形瓶中。称取 25~30 g 试样（精确至 0.1g），加入该锥形瓶中。塞好瓶塞，摇匀后于室温下放置 30 min，并不时摇动。加入 8~10g 溴化钠，摇匀，加 1 ml 酚酞指示液，立即用氢氧化钾—甲醇标准滴定溶液滴定至粉红色并保持 15 s 为终点，记下消耗的标准滴定溶液的体积 V_4 。作空白试验，记下消耗的标准滴定溶液的体积 V_0 。

试样的不饱和度按下式计算：

$$u = \frac{(V_4 - V_0) \times C}{m_2} \cdot A$$

式中： u —试样的不饱和度，mol/kg；

V_4 —试样滴定是氢氧化钾—甲醇标准滴定溶液的体积，ml；

V_0 —空白试验时氢氧化钾—甲醇标准滴定溶液的体积，ml；

c—氢氧化钾—甲醇标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

m₂—试样的质量，g；

A—试样中酸性物质的浓度，mol/kg。

试样中酸性物质的浓度按下式计算：

$$A = \frac{V_3 \cdot C}{m_1}$$

式中：V₃—滴定试样中酸性物质时的氢氧化钾—甲醇标准滴定溶液的体积，ml；

C—氢氧化钾—甲醇标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

m₁—测定试样中酸性物质时所用的试样的质量，g。

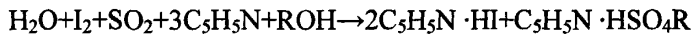
测定结果以平行测定两个结果的算术平均值表示。

3.1.4.6 水分含量的测定

植物油酸多元醇中水分含量测定方法参照 GB12009.6—89

由于体系中水分的含量对反应机理、反应过程都有很大的影响，必须控制反应体系的水分含量，首先应对已脱水处理的原材料水分进行分析。

(1)基本原理：碘(I₂)氧化二氧化硫(SO₂)需要定量的水。卡尔·费休试剂含有碘、二氧化硫、吡啶及甲醇。其中吡啶的作用是中和氧化还原反应生成的酸，甲醇的作用是与不稳定的中间产物C₅H₅N·SO₃反应生成稳定物，否则该中间体能与水产生副反应，消耗掉一部分水，干扰测定。该法测定水分的总反应式为：



(2)试剂：无水甲醇；蒸馏水；卡尔·费休试剂：甲乙双组分、无吡啶型(使用前按1:1的体积混合均匀)。

(3)主要仪器：卡尔·费休水分测定仪；5 微升进样器；分析天平；扁型称量瓶；干燥器。

(4)测试步骤：准确称取 5g 左右的样品，置于滴定瓶中，用移液管取 10.0ml 吡啶，使样品溶解均匀，用卡尔·费休试剂滴定；并作空白试验。卡尔·费休试剂具有碘的棕色时，逐滴滴加到含水的溶液中时，棕色立即褪去，当溶液开始出现棕色时，即表示试剂过量，此时到达滴定终点。

(5)水分(即样品中水的质量分数，以%计)的计算式如下：

$$\omega = \frac{(V_s - V_o) \times f}{m_s} \times 100\%$$

式中：ω—为样品中水的质量分数，%；

V_o—滴定样品所消耗的卡尔·费休试剂体积，ml；

V_s—空白滴定所消耗的卡尔·费休试剂体积，ml；

f—水系数，即单位卡尔·费休试剂相当于水的质量 mg/ml

该法属非水滴定法，所用容器须干燥处理，滴定在密闭体系进行，防止空气中水分的干扰。卡尔·费休试剂必须密闭保存。

3.1.4.7 小分子多元醇含量的测定

称取 80~100 g 的植物油酸多元醇置于锥形瓶中，用 200 ml 的甲苯溶解，然后置于分液漏斗中。用 40 ml 蒸馏水洗涤 3 次，分出水层，将有机层转移到蒸馏瓶中。蒸出甲苯，称量剩余多元醇的质量。

小分子多元醇百分含量为：

$$m = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \times 100\%$$

公式中：m-小分子多元醇百分含量；

V_0 -未处理前的多元醇的质量，g；

V_1 -处理后的多元醇的质量，g。

3.1.4.8 多元醇分子量及平均官能度的测定

多元醇分子量的测定采用 GPC(凝胶渗透色谱法)。实验条件：

柱温：25 °C

溶剂：THF (HPLC)

流速：1 mL/min

HPLC 泵：Waters515

检测器：RI: Wyatt Optilab rEX

色谱柱：HR3,HR4 和 HR5 Styragel 色谱柱 三根串联

标样：PS ($\overline{M}_w = 900 \sim 1.74 \times 10^6 \text{g/mol}, D < 1.1$)

分子量与官能度之间存在这样的关系：

$$n = \frac{A \cdot X}{56100}$$

式中：n—多元醇官能度；

A—多元醇分子量，g/mol；

X—多元醇羟值，mgKOH/g。

3.1.4.9 植物油多元醇结构分析方法

分析用仪器及分析条件如下：

红外光谱分析：美国 Nicolet 360 型傅立叶红外光谱仪，将液体涂复在 KBr 片上测定；

核磁共振光谱分析（氢谱）：BRUCK 核磁共振仪，300K，AV-300，以氘代氯仿为溶剂；

3.1.5 硬质聚氨酯泡沫的制备

3.1.5.1 实验步骤

在塑料烧杯中按计算好的量称取除粗 MDI 之外的其它原料（最后称发泡剂 141B, 因为 141 B 的挥发性很强），将其搅拌均匀（白料），用另外一个烧杯称粗 MDI（黑料），称完后将黑料迅速倒入装白料的烧杯，用 A02-7112 型三相异步电动机高速搅拌后倒入发泡模具（模具中套一层报纸或者塑料袋，便于泡沫的取出），记录乳白时间、拉丝时间、不粘手时间，称量装粗 MDI 的烧杯，计算并记录粗 MDI 的用量。待泡沫熟化 24 h 后测其性能。

3.1.5.2 粗 MDI 用量的计算方法

在聚氨酯泡沫塑料配方设计或表达时通常以100质量份多元醇为基准，配方其余组分则一般表示为“份/100份”，或直接表示为多少份。

按配方中的含羟基及水的用量，可计算需消耗的多异氰酸酯的用量。异氰酸酯用量还可以用异氰酸酯指数来表示，若计算异氰酸酯正好与活泼氢基团完全反应，则异氰酸酯指数为1，若异氰酸酯指数为1.05，则表示异氰酸酯过量5%^[52]。

聚氨酯泡沫塑料基本配方中一般含聚醚(或酯)多元醇、水、物理发泡剂、泡沫稳定剂、催化剂及异氰酸酯等。可根据文献资料、技术开发及经验等多方面因素，制定配方中各组分的品种及用量。在确定多元醇、催化剂、发泡剂及匀泡剂等用量后，需计算异氰酸酯组分的用量。在本研究中选用的多异氰酸酯为粗MDI,多元醇为植物油酸多元醇和石油聚醚多元醇，则计算式为：

$$W = \left(\frac{\sum(Q_{\text{多元醇}} \times m)}{56100} + \frac{Q_{\text{水}}}{9} \right) \times \frac{42}{0.30} \times R$$

式中：W—所需粗MDI的份数；

$Q_{\text{多元醇}}$ —多元醇的份数；

$Q_{\text{水}}$ —水的份数；

m—多元醇的羟值；

42—粗MDI中NCO的摩尔质量；

0.30—粗MDI中的NCO的质量分数；

R—异氰酸酯指数。

3.1.6 硬质聚氨酯泡沫性能检测

3.1.6.1 密度的测定

密度的测定方法参照 GB/T 6343-1995

测量试样的尺寸，称重试样，精确到 0.5%，由式（1）计算表观（体积）密度，取其平均值，并精确至 0.1kg/m³。

$$\rho_a = \frac{m}{V} \times 10^6 \quad (1)$$

式中： ρ_a —表观（体积）密度（表观总密度、表观芯密度、体积密度），kg/m³；

m —试样的质量，g；

v —试样的体积，mm³。

密度低于 30kg/m³ 闭孔泡沫材料的表观密度，应用式（2）计算：

$$\rho_a = \frac{m + m_a}{V} \times 10^6 \quad (2)$$

式中： ρ_a —表观（体积）密度（表观总密度、表观芯密度、体积密度），kg/m³；

m —试样的质量，g；

m_a —排除空气的质量，g；

v —试样的体积，mm³。

注： m_a 指在常压下和一定温度时的空气密度（g/mm³）乘以试样体积（mm³）。

3.1.6.2 尺寸稳定性的测定

尺寸稳定性的测定方法参照 GB/T 8811-1988

按 GB 6342 中规定的方法，测定每个试样三个不同位置的长度（L₁,L₂,L₃），宽度（W₁,W₂,W₃）及五个不同点的厚度（T₁,T₂,T₃,T₄,T₅）。如图所示：

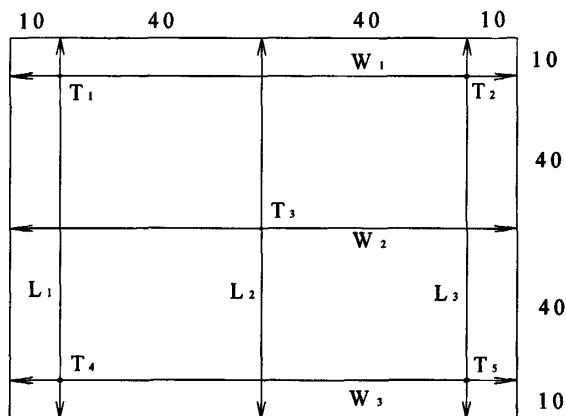


图 3-1 测定试样尺寸位置

Fig.3-1 The determination position of test specimen

从以下条件中选择试验条件或按有关规定进行试验:

-55±3℃	70±2℃
-25±3℃	85±2℃
-10±3℃	100±3℃
0±3℃	110±3℃
23±2℃	125±3℃
40±2℃	150±3℃

当选择相对湿度 90%~100%时, 使用如下条件:

40±2℃	70±2℃
-------	-------

调节试验箱内温度、湿度至选定条件的试验条件, 将试样水平放置于箱内金属网或多孔上, 试样间隔至少 25mm, 鼓风以保持空气循环。试样不能受加热元件的直接辐射。20±1h 后, 取出试样。在温度 23±2℃、相对湿度 45%~55%的条件下放置 1h, 按以上规定测定试样尺寸, 并且测检查试样。再将试样置于选定的试验条件下。总时间 48±2h 后, 重复以上操作。如果需要, 可将总时间延长为 7 天和 28 天, 然后重复以上操作。

按如下公式计算尺寸变化率:

$$\varepsilon_L (\%) = \frac{L_t - L_0}{L_0} \times 100 \quad (1)$$

$$\varepsilon_w (\%) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

$$\varepsilon_T (\%) = \frac{T_t - T_0}{T_0} \times 100 \quad (3)$$

式中: ε_L , ε_w , ε_T —分别为试样的长度、宽度和厚度的尺寸变化率, %;

L_0 , W_0 , T_0 —分别为试样试验前的平均长度、宽度和厚度, mm;

L_t , W_t , T_t —分别为试样试验后的平均长度、宽度和厚度, mm。

3.1.6.3 压缩强度的测定

压缩强度的测定方法参照 GB/T 8813-1988

按照 GB 6342 所规定的方法测定试样的尺寸, 然后将试样置于压缩试验机两平板的中央, 活动板以恒定的速率压缩试样。

相对形变至少要达到 10%。

按下式计算压缩强度 σ_m (kPa):

$$\sigma_m = \frac{F_m}{S_0} \times 10^3$$

式中: σ_m —压缩强度, kPa;

F_m —最大压缩力, N;
 S_0 —试样横截面初始面积, mm^2 。

3.1.6.4 导热系数的测定

导热系数的测定方法参照 GB/T 3399-1982

按照 GB/T 10294-88 标准执行。把尺寸稳定的泡沫切成长 $100 \pm 1 \text{ mm}$; 宽 $100 \pm 1 \text{ mm}$; 厚度 $15 \pm 1 \text{ mm}$ 的标准样, 4 块为一组进行测试。打开导热系数仪器, 将待测的泡沫装入测试平台, 预热 30 min, 调节参数, 达到测试条件按测试键进行测试。测试完毕按打印键自动输出数据, 重复几组实验求平均值。实验完毕, 仪器复位, 关闭仪器。

3.1.6.5 泡孔结构分析

采用上海长方 XSP-17CE 光学显微镜。对于泡沫, 用切刀切取 $0.5 \sim 1 \text{ mm}$ 无明显空洞的泡沫薄片, 置于显微镜下, 让光线透过泡沫。以左手按逆时针方向转动调节器, 使镜台缓慢地上升至物镜距泡沫片约 5 毫米处, 进行观察拍摄。

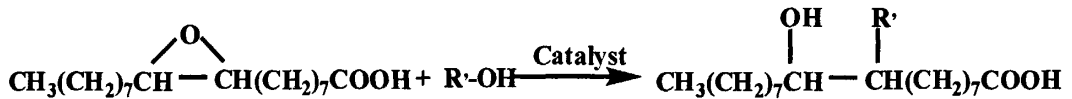
3.2 结果与讨论

3.2.1 植物油酸多元醇的合成

3.2.1.1 植物油酸多元醇合成的反应原理

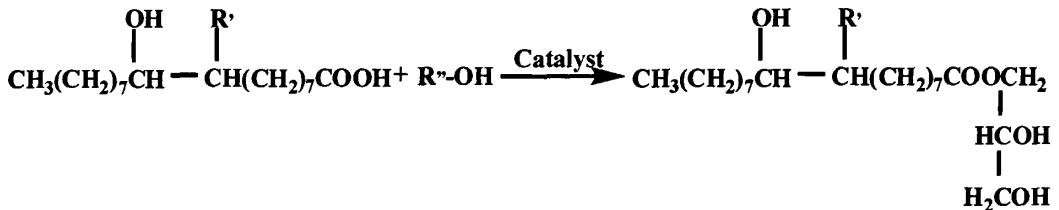
植物油酸多元醇合成包括两步反应:

(1) 开环反应



这里 $\text{R}'\text{-OH}$ 为多元醇及醇胺。

(2) 酯化反应



这里 $\text{R}''\text{-OH}$ 为丙三醇。

3.2.1.2 含活泼氢的亲核剂对多元醇性能的影响

环氧硬脂酸与含活泼氢的亲核剂在催化剂存在下发生开环酯化反应,所述亲核剂是醇或醇胺。因为多元醇可以增加产物的羟值,这样就可以提高聚氨酯泡沫的交联密度,从而提高聚氨酯泡沫的尺寸稳定性。因此反应所使用的醇可以是丙三醇、二甘醇、乙二醇、丙二醇或 1, 4-丁二醇;醇胺可以是三异丙醇胺、三乙醇胺、甲基二乙醇胺或甲基二异丙醇胺。

醇优选丙三醇、二甘醇、乙二醇。由乙二醇合成的多元醇羟值较低,发出的泡沫容易收缩,所以乙二醇不适合此反应。

二甘醇与环氧硬脂酸发生开环酯化反应生成的多元醇粘度较低,但是羟值低,相对官能度也低,所以容易收缩,另外大量未参与反应的二甘醇也会导致泡沫收缩。

甘油与环氧硬脂酸发生开环酯化反应生成的多元醇粘度为 5200 mPa.s,相对官能度较高,由此甘油合成的植物油酸多元醇发出的泡沫尺寸稳定性较好。

脂肪胺优选二乙醇胺和/或三乙醇胺,但由于二乙醇胺和三乙醇胺价格较贵(2.8~3万/吨),而且实验效果都不是很好,容易分层,所以二乙醇胺和三乙醇胺不适合此反应。

因此,本课题选择了甘油作为亲核剂进行植物油酸多元醇合成反应。

3.2.1.3 原料配比对多元醇性能的影响

本课题选择了不同的环氧硬脂酸:甘油的原料配比进行了实验,结果如表 3-1:

表 3-1 原料配比对多元醇性能的影响

Table3-1 Effects of proportion on polyols

环氧硬脂酸:甘油 /(mol:mol)	酸值 /(mgKOH/g)	羟值 /(mgKOH/g)	粘度 /(mPa.s)	产品外观	发泡情况 (100%发泡)
1.0:1.4	5.0	380	3000	不分层	收缩比较严重
1.0:1.6	4.1	397	3800	不分层	收缩
1.0:1.8	2.3	450	5200	不分层	尺寸稳定性较好
1.0:2.0	/	/	/	分层	/
1.0:2.2	/	/	/	分层	/

由表 3-1 可知:当环氧硬脂酸:甘油/(mol:mol)=1.0: 1.4 时,多元醇酸值偏高,说明环氧硬脂酸还有部分羧基未酯化,也说明甘油量不够,而由此多元醇发出的泡沫收缩也比较严重。所以决定将甘油量加至 1.6 mol。

当环氧硬脂酸:甘油/(mol:mol)=1.0: 1.6 时,多元醇酸值有所下降,羟值增大,产品粘度增大,但是多元醇发出的泡沫还有收缩现象,说明还有部分环氧硬脂酸未与甘油反应,再增加甘油量。

当环氧硬脂酸:甘油/(mol:mol)=1.0: 1.8 时, 多元醇酸值降为 2.3 mgKOH/g, 羟值为 450 mgKOH/g, 粘度为 5200 mPa.s。由此多元醇发出的泡沫基本不收缩, 尺寸稳定性较好。

当环氧硬脂酸:甘油/(mol:mol)>2.0 时, 多元醇分层, 说明甘油过量。

因此, 得到的最佳原料配比为: 环氧硬脂酸:甘油/(mol:mol)=1.0: 1.8。

3.2.1.4 催化剂对多元醇性能的影响

在环氧油酸:甘油/(mol:mol)=1.0: 1.8 最佳原料配比的基础上, 又研究了不同催化剂对多元醇性能的影响。

选择了钛酸四丁酯、四异丙基钛酸酯、对甲苯磺酸和自制催化剂 M 进行了研究比较。实验结果如表 3-2:

表 3-2 不同催化剂对多元醇性能的影响

Table 3-2 Effects of different catalysts on polyols

催化剂	多元醇粘度/(mPa.s)	多元醇外观
钛酸四丁酯	7000	有白色颗粒沉淀
四异丙基钛酸酯	8000	有白色颗粒沉淀
钛酸四丁酯+四异丙基钛酸酯	8000	有白色颗粒沉淀
对甲苯磺酸	>10000	比较均匀
M	5200	比较均匀

由表 3-2 可知: 由钛酸四丁酯和四异丙基钛酸酯作为催化剂制得的多元醇粘度均较高, 而且多元醇中有白色颗粒沉淀物, 可能是催化剂对水比较敏感, 遇水会在多元醇里形成白色颗粒沉淀, 所以这两种催化剂不适合。

由对甲苯磺酸作为催化剂制得的多元醇粘度太高, 分析可能是对甲苯磺酸催化剂作用太强, 使得反应中发生很多副反应, 所以对甲苯磺酸也不适合。

由自制酸性催化剂 M 制得的多元醇粘度适中, 产品比较均匀。所以决定用自制催化剂 M 作为合成植物油酸多元醇的催化剂。

3.2.1.5 反应温度对多元醇性能的影响

由本课题组之前的实验发现, 多元醇合成在 60 °C 左右就有反应发生, 当温度超过 230 °C 时会发生很多副反应。所以决定研究植物油酸多元醇合成在 60~230 °C 范围内的反应。实验情况如表 3-3:

表 3-3 反应温度对多元醇性能的影响

Table 3-3 Effects of reaction temperature on polyols

反应温度(°C)	多元醇外观	多元醇粘度/(mPa.s)	发泡情况
60~120	分层, 颜色较浅	2500	泡沫收缩比较严重
120~230	未分层, 颜色较深	8000	泡沫尺寸稳定性较好
60~230	未分层, 颜色较浅	5200	泡沫尺寸稳定性较好

实验结果发现: 在 60~120 °C 反应得到的多元醇有分层现象, 说明反应不完全, 温度偏低, 在低温过程反应, 可能会有部分小分子的亲核剂没有接上去, 导致多元醇官能度比较低, 以致泡沫收缩比较严重, 多元醇分层也验证了有部分小分子亲核剂没有反应完全。在 120~230 °C 反应得到的多元醇粘度较大, 由此多元醇发出的泡沫尺寸稳定性较好; 如果只在高温反应, 虽然最后发泡泡沫尺寸稳定性较好, 但是由于小分子的亲核剂在升温过程中没能很好的接在植物油的环氧基上, 导致最后高温反应时发生错综复杂的反应, 分子结构不规整, 部分发生了聚合, 从而粘度比较高。在 60~230 °C 缓慢升温反应得到的多元醇粘度适中, 由此多元醇发出的泡沫尺寸稳定性较好。所以得出的最佳反应温度为由 60~230 °C 缓慢升温反应。

3.2.1.6 反应时间对多元醇性能的影响

选择了反应 5 h, 6 h, 7 h, 8 h, 9 h, 10 h, 11 h 进行了实验, 实验结果如下: 反应从 5 h 到 7 h, 多元醇酸值由 5.1 mgKOH/g 降到 2.4 mgKOH/g, 多元醇羟值、粘度增大; 当反应进行 8 h 时, 多元醇酸值降到 2.3 mgKOH/g, 羟值为 450mgKOH/g, 粘度为 5200mPa.s; 当反应时间继续增长时, 多元醇酸值、羟值变化很小, 粘度更大, 产品色泽越来越深。因此我们判断植物油酸多元醇合成最佳反应时间为 8 h。

3.2.1.7 小分子多元醇含量的分析

本反应中的小分子多元醇为甘油, 如果多元醇产品中甘油量多了, 会使泡沫起粉, 而且会使多元醇的平均官能度降低, 从而影响泡沫的尺寸稳定性。

依照 3.1.4.7 所述的方法, 取 90 g 样品做分析, 甲苯溶解并水洗后得到 88.6 g 植物油多元醇, 则产品中未参与反应的小分子多元醇含量为:

$$N_{\text{小分子多元醇含量}} = \frac{81.1 - 79.7}{81.1} \times 100\% = 1.7\%$$

原料中, 环氧油酸:甘油=1: 1.8 (mol), 催化剂占总质量的 0.5%。环氧油酸理论分子量为 292.8, 甘油分子量为 92。则原料中各组分质量分别为: 环氧油酸 400 g, 甘油 226.2 g, 催化剂 3.16 g, 则原料中甘油含量为:

$$N_{\text{小分子多元醇含量}} = \frac{109.1 + 45.7}{500 + 109.1 + 45.7 + 3.3} \times 100\% = 23.5\%$$

因此，整个实验中未参与反应的甘油含量为：

$$N_{\text{未参与反应的小分子多元醇含量}} = \frac{1.7\%}{23.5\%} \times 100\% = 7.4\%$$

由此可见，整个实验过程中未参与反应的小分子多元醇含量为甘油总用量的 4.3%，这说明甘油大部分都接到植物油上去了。这也反映了本论文研究的多元醇里面小分子含量不多。

3.2.1.8 多元醇分子量及官能度的分析

一般高分子材料在表征时，常要测定其相对分子质量，而其相对分子质量测定最为常见的就是GPC (gel permeation chromatography)。聚合物的相对分子质量基本特点为相对分子质量具有多分散性，也即同一种聚合物，其相对分子质量的大小各不相同。因此，讨论某一种聚合物的相对分子质量多少，并没有意义，只有讨论其平均相对分子质量才具有实际价值。根据统计方法的不同，聚合物的相对分子质量存在多种不同平均相对分子质量，常用的如数均分子量 \overline{M}_n 、重均分子量 \overline{M}_w 和粘均分子量 \overline{M}_v 。 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 表示分子量分布宽度，称为分子量分布指数。 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ，分子量分布指数越大，分子量分布越宽^[56-58]。在聚氨酯化学中，一般用数均分子量 \overline{M}_n 表征分子量大小， $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 表征分子量分布宽度。

数均分子量的定义是聚合物的总质量W为分子总数平均，即

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i n_i M_i$$

N_i 为相对分子质量为 M_i 的分子个数， n_i 为分子量为 M_i 的分子的数量分数，

$$n_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}, \quad \sum_i n_i = 1.$$

重均分子量的定义为：

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\overline{M}_n \sum_i N_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\overline{M}_n}$$

w_i 为分子量为 M_i 的分子的重量。

GPC 能够测定植物油多元醇的重均分子量和数均分子量，我们用我们的实验样品进

行了测试，这个样品也是最后进行产品性能测试的样品。GPC 分析结果如表 3-4。

表 3-4 植物油酸多元醇分子量数据

Table 3-4 Molecular weight of vegetable oleic acid polyol

组分	数均分子量	重均分子量	分散系数	所占百分比
1	3741.26	3823.00	1.02	1.78
2	1343.29	1477.46	1.10	29.49
3	703.07	714.90	1.02	14.72
4	411.34	423.97	1.03	20.75
5	206.74	212.33	1.03	18.99
6	131.71	134.32	1.02	11.63

在表 3-4 中可以看到，植物油酸多元醇的重均分子量(\overline{M}_w)为 1477.46，数均分子量(\overline{M}_n)为 1343.29，分散系数为 1.10。图 3-2 是植物油多元醇分子量分布曲线图：

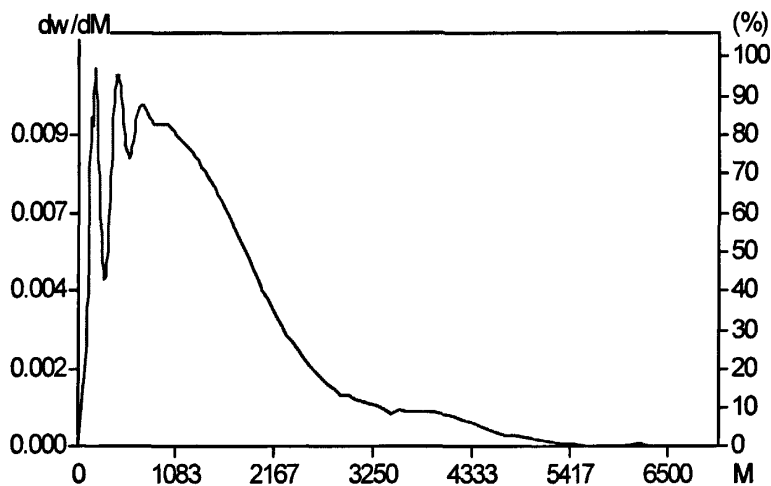


图 3-2 植物油酸多元醇分子量分布图

Fig. 3-2 Molecular weight distribution of vegetable oleic acid polyol

植物油酸多元醇中所占百分比最大的为分子量为 1343 的组分，为 29.49%。分析这个组分的结构为：3 分子的甘油环氧油酸酯与 1 分子甘油缩合，这个分子结构共有三个支链，其中有两个支链上的环氧油酸酯的环氧环被甘油进攻开环，另一个支链上的环氧油酸酯的环氧环被水进攻开环。结构式如图 3-3：

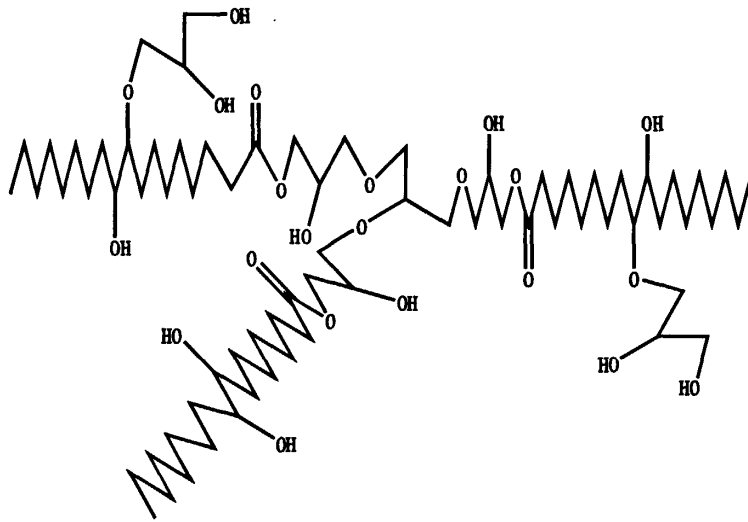


图 3-3 植物油酸多元醇结构式

Fig. 3-3 Structural formula of vegetable oleic acid polyol

根据 3.1.4.8 中分子量与官能度之间的关系，计算得到大豆油多元醇的官能度为：

$$n = \frac{1343 \times 450}{56100} = 10.8$$

由计算结果可知，用此方法合成的植物油酸多元醇尽管分子量较大，但是官能度也比较高。

3.2.1.9 植物油多元醇结构分析

(1) 红外光谱分析：

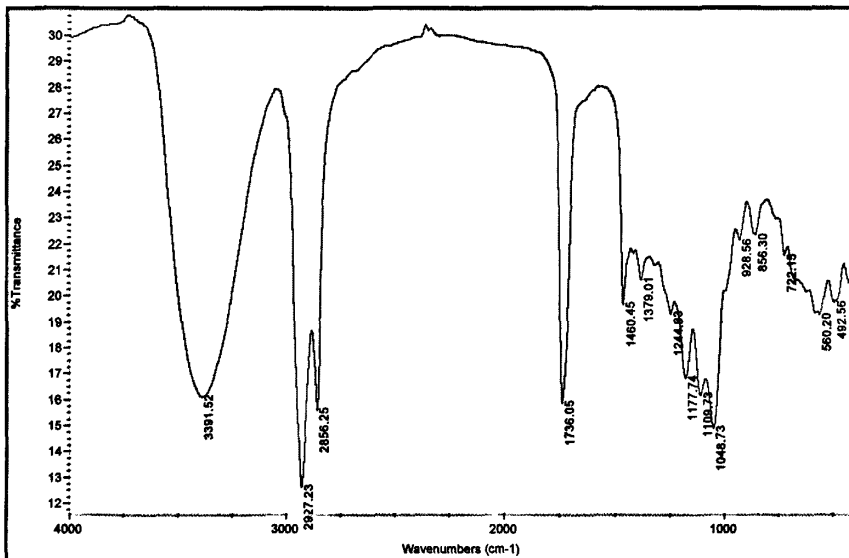


图 3-4 植物油酸多元醇红外谱图

Fig. 3-4 The FTIR spectrums of vegetable oleic acid polyol

由植物油酸多元醇的红外谱图 3-4 可见, 3391.52 cm^{-1} 为明显的羟基峰, 油酸红外谱图中没有此峰; 1736.05 cm^{-1} 为多元醇酯基中的羰基峰; 与油酸红外谱图相比较, 新增加的 1177.74 cm^{-1} 和 1048.73 cm^{-1} 为酯基上的 C-O-C 峰, 是酯化形成的酯基产生的峰。

(2) 氢谱分析

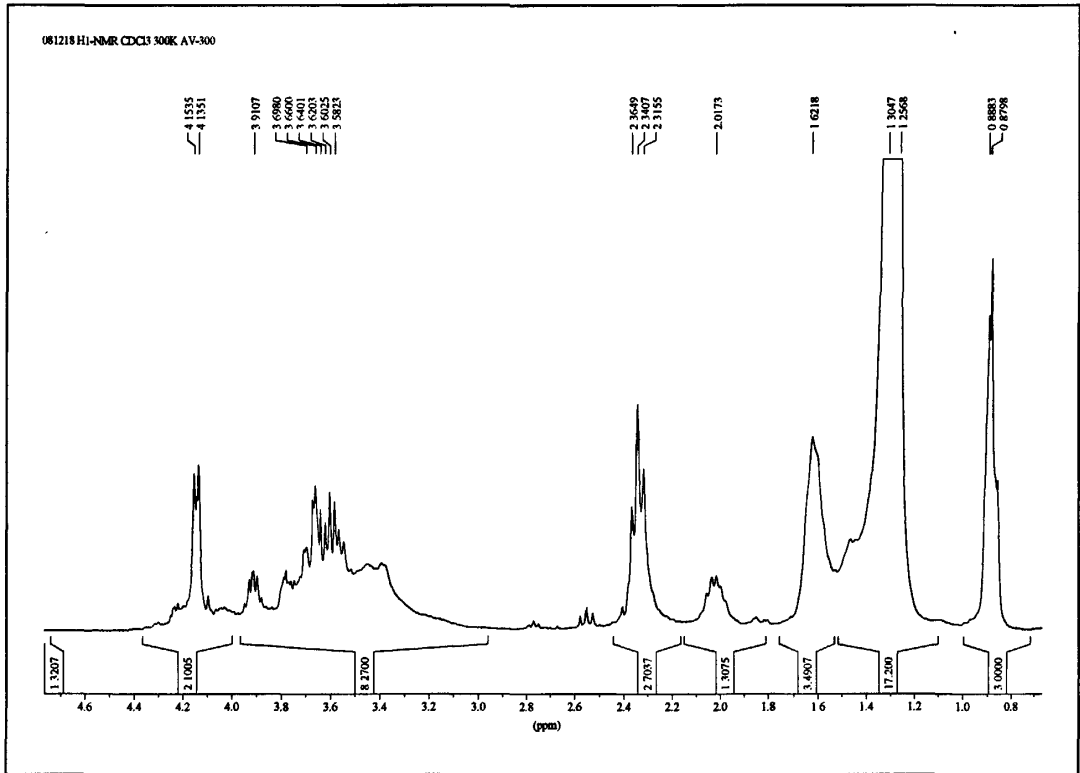


图 3-5 植物油酸多元醇氢谱谱图

Fig. 3-5 The $^1\text{H-NMR}$ spectrums of vegetable oleic acid polyol

$^1\text{H-NMR}$ 谱图分析结果为: $\delta=0.8798\text{ ppm}$ 和 $\delta=0.8883\text{ ppm}$ 为 CH_3 的特征峰; $\delta=1.2568\text{ ppm}$ 和 $\delta=1.3047\text{ ppm}$ 为 CH_2 的特征峰; $\delta=1.6218\text{ ppm}$ 为与酯基相邻的第二个 CH_2 的特征峰; $\delta=2.0173\text{ ppm}$ 为 OH 的特征峰; $\delta=2.3155\text{ ppm}$, $\delta=2.3407\text{ ppm}$ 和 $\delta=2.3649\text{ ppm}$ 为与酯基相邻的第一个 CH_2 的特征峰; $\delta=3.5823$, 3.6025 , 3.6203 , 3.6401 , 3.6600 , 3.6980 ppm 为与酯基相连的甘油上第三个碳上的氢的特征峰; $\delta=3.9107\text{ ppm}$ 为与酯基相连的甘油上第二个碳上的氢的特征峰; $\delta=4.1351\text{ ppm}$ 和 $\delta=4.1535\text{ ppm}$ 为与酯基相连的甘油上第一个碳上的氢的特征峰。

3.2.2 植物油酸多元醇制备硬质聚氨酯泡沫的研究

硬质聚氨酯泡沫是由二官能度或多官能度的异氰酸酯和多官能度的含羟基化合物在

催化剂、发泡剂等作用下反应制得的。泡孔大小的调节依赖于泡沫稳定剂。在有些场合下，还需要添加阻燃剂、填料、增塑剂以及颜料等^[53]。

3.2.2.1 催化剂对硬质聚氨酯泡沫性能的影响

聚氨酯发泡过程是一个复杂的物理化学过程，包含着发泡反应和凝胶反应。对于同一种发泡体系来说，不同的催化剂对发泡过程的催化特征有所不同，发泡流动性有较大差异：有些催化剂是强凝胶催化剂，使反应物料流动性变差，泡沫密度分布不均；有些催化剂是强发泡催化剂，可使发泡流动性变好，但泡沫的泡孔增大，导致导热系数升高；有些催化剂能较好地调节发泡反应与凝胶反应的平衡，使发泡具有适当的流动性，只有充分地了解各种催化剂的性能，恰当地匹配不同功能的催化剂的用量，使发泡体系中各种反应的速度达到平衡，才能有效地提高体系的流动性。如果催化剂匹配不当，就可能出现下列问题：如发泡反应过快，凝胶反应过慢，会导致塌泡，泡沫很难涨高；凝胶反应过快，又会导致体系粘度增长迅速，泡料流动时间变短，影响泡沫的涨高等。因此在探讨催化剂对体系流动性的影响情况之前，有必要弄清楚各种催化剂的性能。

聚氨酯泡沫塑料的合成中，主要是二类催化剂：有机锡类化合物和叔胺类化合物。这两类催化剂的作用机能不一样，有机锡类化合物主要是促进聚合物链的增长，也就是促进异氰酸酯与羟基之间的反应。而叔胺类化合物主要是促进发泡体系的产气量，即促进异氰酸酯与水之间的反应^[54]。

传统的催化剂有二甲基环己胺、五甲基二乙烯三胺、双（二甲氨基乙基）醚（A1）、三亚乙基二胺（A33）等，它们的活性较高，而且主要促进发泡反应，发泡体系容易生成聚脲，使泡沫发脆，特别是泡沫的表面极为酥脆，可通过加入适量的三聚型催化剂TMR-2，使异氰酸酯能进行自身反应，形成异氰脲酸酯杂环，提高了泡沫的耐温性能。

针对植物油多元醇中仲羟基较多，我们先选用最常用的硬泡催化剂二甲基环己胺作为基础配方之一。表3-5是二甲基环己胺用量对泡沫的性能影响：

表3-5 二甲基环己胺用量对泡沫性能的影响

Table3-5 Effects of different amount of dimethyl cyclohexylamine on foam

二甲基 环己胺 /%	搅拌 时间 / (S)	乳白 时间 / (S)	拉丝 时间 / (S)	不粘手 时间 / (S)	密度 /(Kg/m ³)	尺寸稳定性/%		泡沫上升 到最高点 时间/ (S)
						-20℃, 24h	70℃, 24h	
0.8	11	37	110	120	24.8	1.21	1.18	92
1.0	12	28	99	110	24.7	1.02	0.92	88
1.2	10	25	70	103	25.6	0.85	0.89	70
1.4	11	22	60	90	27.2	0.79	0.77	60
1.6	12	16	53	76	28.0	0.77	0.72	55

从表 3-5 中可以看到，二甲基环己胺的用量不能超过 1.2 份，否则乳白到拉丝的时间太短，泡沫没有流动到整个磨具就开始凝胶固化，这样会导致泡孔不均匀，直接导致密度分布不均匀，从而导致收缩。环己胺用 1.2 份乳白时间稍慢，可以在此基础上稍调配方，达到最佳效果。几种催化剂与二甲基环己胺复配的效果如表 3-6 所示：

表3-6 不同催化剂与二甲基环己胺复配进行发泡的效果

Table3-6 Effects of different catalyst which duplicate matches with the cyclohexylamine								
实验编号	1	2	3	4	5	6	7	8
环己胺	1.2	1.2	1.2	1.2	1	1	1	1
五甲基二乙烯三胺	0.4	/	/	/	0.4	/	/	/
双(二甲氨基乙基)醚(A1)	/	0.4	/	/	/	0.4	/	/
三亚乙基二胺(A33)	/	/	0.4	/	/	/	0.4	/
TMR-2	/	/	/	0.4	/	/	/	0.4
搅拌时间/(s)	10	11	11	12	11	10	11	12
乳白时间/(s)	22	23	26	27	22	22	28	29
拉丝时间/(s)	68	62	70	71	70	65	70	72
不粘手时间/(s)	90	92	95	80	90	90	98	82
密度/(Kg/m ³)	27.2	27.1	26.2	26.3	27.1	27.5	25.8	25.4
尺寸变化率(-20℃, 24 h)	0.84	0.77	0.92	1.01	0.75	1.02	0.88	0.98
尺寸变化率(70℃, 24 h)	0.8	0.75	0.88	0.92	0.58	0.88	0.62	0.71
泡沫上升到最高点时间/(s)	65	67	68	70	65	68	67	73

从表 3-6 中能够看出，实验编号 5 的泡沫在-20℃的尺寸变化率最小，在 70℃的尺寸变化率也是最小。所以二甲基环己胺和五甲基二乙烯三胺协同催化的效果比较好，五甲基二乙烯三胺能够强烈促进发泡反应，改善泡沫流动性，由实验 1 和 5 的乳白时间最短可以看出；双(二甲氨基乙基)醚(A1)的加入能促进整个反应速度的提高，由实验 2 和 6 的拉丝时间是最短的可以看出；三亚乙基二胺(A33)对整个反应影响不大，TMR-2 确实能够大大加快后固化时间，从实验 4 和 8 的不粘手时间最短可以看出。

综上所述，对于植物油和聚醚混合发泡催化剂的选择以 1 份二甲基环己胺和 0.4 份五甲基二乙烯三胺共同催化效果比较好。

3.2.2.2 发泡剂种类和用量对硬质聚氨酯泡沫性能的影响

聚氨酯泡沫塑料所用的发泡剂基本上分为两种类型：一种是利用水和异氰酸酯发生化学反应，放出二氧化碳作为起泡剂。另一种发泡剂是选用低沸点的惰性卤代烃类化合物。利用泡沫体系内的反应热、使之汽化发泡。

发泡剂的种类、数量均对聚氨酯泡沫塑料的物理机械性能、泡沫密度、耐温性与手感等均有直接影响。发泡剂的选择与配比，是有一定规律的。

(1) 水

水是聚氨酯材料重要的发泡剂，它是化学发泡剂，通过与异氰酸酯反应生成的二氧化碳气体，使黏弹体的泡沫物料膨胀、发泡、固化，得到泡沫塑料。在传统的聚氨酯泡沫塑料中，水主要用作软质泡沫塑料的发泡剂，也用于微孔弹性体、半硬质泡沫塑料和硬质泡沫塑料。

水作发泡剂的最大优点是价廉且环保。在基本配方的基础上，仅以水作发泡剂，考察用水量的变化对泡沫塑料性能的影响，试验结果见表3-7：

表3-7 水作为发泡剂对泡沫塑料性能的影响

Table3-7 Effects of the amount of water on foam

水（质量份）	1	2	3
密度（kg/m ³ ）	55.1	45.2	40.2
压缩强度（MPa）	210	186	/
尺寸稳定性	较好	细微收缩	收缩

注：仅改动水的用量，其它因素不变。

由表3-7可以看出，随着水用量的增加，聚氨酯硬质泡沫塑料的密度和压缩强度都下降。当用水量为3份时泡沫收缩，导致测出的泡沫密度偏小。泡沫收缩的原因是水用量过大，放出CO₂量偏大，导致泡孔成核数剧增，泡孔壁变薄，泡沫容易塌陷，导致泡沫收缩。单独用水做发泡剂时，在发泡过程中使发泡体系的黏度增大，流动性下降，发热量大，使泡沫内温度过高，容易烧心。水过量时，聚合物中的脲基太多，聚氨酯中的硬段比例上升，泡沫硬而脆，且绝热性下降。所以配方中的用水量不宜超过2份。

完全使用水作发泡剂，虽在一定程度上能起到降低泡沫密度的目的，但水与异氰酸酯反应生成的二氧化碳气体的反应属放热反应，加之聚氨酯泡沫体的绝热性能好，热传导率低，大量热量在泡沫体内部集聚，会引起泡沫体内芯变黄、焦烧，甚至会产生自燃，引发火灾，对于低密度大块泡沫体的生产，尤其容易产生这种危险。同时形成的泡沫表面易碎，导热系数大^[55]。

此外，从经济角度考虑，水虽然是价格十分低廉的物质，但它却能消耗大量昂贵的异氰酸酯，即 1mol 水将消耗 13.9g 的 MDI，消耗 9.67g 的 TDI。其反应比例代价是很高的。综合考虑上述原因，在聚氨酯泡沫体的制备中，不能仅仅采用水作为化学发泡剂，同时还必须用低沸点化合物作为辅助发泡剂，即利用多元醇和异氰酸酯产生的大量热量，使低沸点化合物气化的辅助型物理发泡剂。

(2) 卤代烃类发泡剂

卤代烃类发泡剂是指三氯一氟甲烷、HCFC-141b（一氟二氯乙烷）、二氯二氟甲烷、三氯三氟甲烷以及二氯甲烷等。其中 HCFC-141b 市场上使用较多。HCFC-141b 是低沸点化合物，在室温下为液体，毒性低、不易燃、与聚醚多元醇组分互溶性优良，沸点低（32.05℃）且适中，当异氰酸酯和活泼氢物质反应产生热量时，即可气化，产生大量气泡蒸气导热率低，能给予聚氨酯泡沫体提供极佳的绝热性能，是一种十分优秀的物理发泡

剂。因此本课题选择了 HCFC-141b 进行研究。

在基础配方基础上，仅以 HCFC-141b 作发泡剂，改变 HCFC-141b 的用量，采用自由发泡方式，试验结果见表 3-8：

表 3-8 HCFC-141b 用量对泡沫塑料性能的影响

Table 3-8 Effects of the amount of HCFC-141b on foam

HCFC-141b (质量份)	10	20	30	40
密度 (kg/m ³)	51.0	36.0	29.2	42.0
压缩强度 (MPa)	250	226	125	/
发泡情况	泡太硬	较好	较好	稍有收缩

由表 3-8 可见，随着 HCFC-141b 用量的增加，泡沫塑料密度呈下降趋势，压缩强度也下降。用量为 40 份时，泡沫密度偏大，其原因是测试时泡沫稍有收缩。主要原因是，HCFC-141b 用量过大，具有溶剂效应，不但在发泡过程中使泡壁溶解，而且还可溶进树脂中，使聚氨酯硬泡骨架强度降低。所以，HCFC-141b 的用量不宜超过 30 份。

(3) 水和 HCFC-141b 配合使用

水和 HCFC-141b 配合作发泡剂时，两者不同配合比及用量对聚氨酯硬质泡沫塑料性能影响的试验结果见表 3-9：

表 3-9 水和 HCFC-141b 配合使用对泡沫塑料的性能的影响

Table 3-9 Effects of the coordination use of water and HCFC-141b on foam

试样编号	1	2	3	4
HCFC-141b (质量份)	10	10	20	30
水 (质量份)	1	2	1	1
密度 (kg/m ³)	48	36	31.8	25
压缩强度 (MPa)	220	170	157	98
发泡情况	发泡较好 泡沫偏硬	乳白时间短 底部流平差	发泡、泡沫 均较好	泡沫较软

从表 3-9 中可以看出，编号 3 的配方在 100 份植物油多元醇中添加 1 份水，20 份 HCFC-141b 配合作为发泡剂无论是从工艺角度，还是泡沫塑料的性能考虑都是比较合适的。

3.2.2.3 泡沫稳定剂品种对硬质聚氨酯泡沫性能的影响

普遍使用的硬泡泡沫稳定剂是有机硅酮类表面活性剂。严格地讲，适用于软泡的有机硅稳定剂，因开孔率高而不适宜于硬泡。应用于硬泡的有机硅稳定剂，除了起到泡沫稳定，

均化作用外，而且要提高泡孔的闭孔率。

生产聚氨酯泡沫塑料时，泡沫稳定剂(或称匀泡剂)是一个不可缺少的组分。它增加各组分的互溶性，起着乳化泡沫物料、稳定泡沫和调节泡孔的作用。泡沫稳定剂是聚氨酯硬泡的一种重要助剂，它是由极性的聚醚链段和非极性的聚硅氧烷链段组成。通过改变泡沫稳定剂的组成和分子结构，可制得用途和性能不同的泡沫稳定剂。在聚氨酯硬泡中，泡沫稳定剂所起的主要作用是调节泡沫孔径的大小，并在预混合和发泡反应的各个阶段对不同的反应物进行乳化。在密度聚氨酯泡沫配方中，由于组合聚醚的粘度较大，这就要求泡沫稳定剂有较强的乳化能力，以提高组合聚醚多元醇与异氰酸酯的混溶效果。

目前国内外的泡沫稳定剂生产商有很多家，其中国内专业泡沫稳定剂生产商是南京德美世创化工有限公司、东峻化工(中山)有限公司，其它生产一个到数个泡沫稳定剂产品的厂家有江苏省化工研究所有限公司、沧州东塑集团威达化工有限公司、南京铁路塑料助剂厂、宜兴市创新精细化工有限公司等，产品用于软泡、硬泡、高回弹、微孔鞋底泡沫。

跨国公司供应的泡沫稳定剂品种一般比较齐全，生产厂商有美国 GE 东芝有机硅公司、德国 Degussa Goldschmidt 公司，美国 Air Priduct 公司(美国气体化工产品公司)、德国 BYK Chemie 公司、德国 Nitroil 性能化学品公司、德国 RheinChemie 公司，美国 Huntsman 聚氨酯公司等^[56]。

目前市场上一致反映比较好的硅油品种有中山东峻的H350、德美世创的AK8806、高施米特的B8462和GE的L6900，表3-10是四种典型泡沫稳定剂在硬质聚氨酯泡沫中的应用结果。

表3-10 不同泡沫稳定剂的实验情况

Table3-10 Applications of different foam stabilizer

泡沫稳定剂	导热系数/(mW/m. k)	尺寸稳定性/%	聚醚组合料相溶性
H350	0.023	0.8	均匀，未分层
AK8806	0.022	0.7	均匀，未分层
B8462	0.021	0.6	均匀，未分层
L6900	0.021	0.6	均匀，未分层

从表3-10的数据可以看出，本研究合成的植物油酸多元醇对硅油品种的要求并不是很高，四种硅油在以植物油酸多元醇和聚醚混合使用的硬质聚氨酯泡沫中的应用效果都较好。

3.2.2.4 交联剂的品种和用量对 100% 植物油酸多元醇发泡的影响

由于植物油酸多元醇支链较长，由此多元醇发出的泡沫韧性较好，但刚性不足。所以需要加入可以提高交联密度的化合物。从而提高植物油酸多元醇泡沫的尺寸稳定性。因此我们需要加入少量的交联剂来调节泡沫结构。例如三乙醇胺、甘油、N403 等与植物油酸多元醇进行发泡，取交联剂的份数为 10 份。实验结果如表 3-11:

表 3-11 不同交联剂对泡沫性能的影响

Table3-11 Effects of different crosslinking agent on foam

交联剂 品种	典型 羟值 (mgKOH/g)	典型 粘度 (mPa·s)	平均 官能 度	泡沫性能				
				密度 (kg/m ³)	压缩 强度 (MPa)	尺寸稳定性/% -20℃, 70℃, 24h 24h		起粉 情况
甘油	1829	1000	3	25.9	142	0.56	0.42	很严重
三乙醇胺	1587	615	3	26.0	136	0.65	0.36	比较严重
N403	770	14000	4	27.5	130	0.87	0.56	一般
N303	475	450	3	26.2		1.23	0.98	一般
M-1	500	4000	5.5	25.8	123	1.27	1.12	基本没有

植物油酸多元醇在交联剂的作用下,与异氰酸酯反应生成空间网状结构的聚氨酯泡沫,达到一定的物理性能。聚氨酯泡沫性能在分子结构方面的影响因素是交联密度^[57],交联密度的大小直接影响聚氨酯泡沫的性能。这就跟交联剂的用量、当量、羟值有关。从表 3-11 中,可以看出甘油、三乙醇胺、和 N403 发出的泡沫的交联密度较高,尺寸稳定性也相对较好。甘油和三乙醇胺相对于 N403 分子量较小,与异氰酸酯直接发生交联的几率更大,容易在某些空间内存在大量硬段的苯环。由于苯环刚性较强,韧性较差,容易发生断裂,从宏观角度来说就更容易起粉。容易起粉对环境污染以及人的危害比较大,所以选择羟值适中,官能度较高的 N403 作此配方的交联剂。

在以植物油酸多元醇作为基础原料,90%发泡的基础上,尽可能少的减少交联剂的用量,可以大大的节约成本,特别是高羟值的交联剂消耗大量的 MDI,而 MDI 价格又比较高。所以我们还要对交联剂的用量进行研究。

通过一系列实验,交联剂 N403 用量的影响对泡沫的性能影响如表 3-12 所示:

表3-12 交联剂N403用量的影响

Table3-12 Effects of different amount of crosslinking agent N403

交联剂 N403 的用量/%	泡沫密度/ (kg/m ³)	压缩强度 (MPa)	尺寸稳定性/%		导热系数 (W/m.K)
			-20℃, 24h	70℃, 24h	
6	26.4	122	2.23	1.98	0.0232
8	28.8	146	1.34	1.28	0.0221
10	30.6	204	0.70	0.60	0.0212
12	31.5	210	0.87	0.56	0.0211

交联剂的用量对泡沫的性能影响比较大,从表 3-12 能看出交联剂的用量直接影响到泡

沫的尺寸稳定性和压缩强度。因为在发泡过程中，较少的交联剂不能达到较高的交联密度，泡沫刚性太小，结构强度不够，易收缩变形。随着泡沫压缩强度的变化，导热系数的变化不大，但是尺寸稳定性的变化却很显著。为了满足一般硬质聚氨酯泡沫尺寸稳定性小于1%的要求，交联剂 N403 的用量还不能小于 10 份。

3.2.2.5 植物油酸多元醇的用量对硬质聚氨酯泡沫性能的影响

国内植物油多元醇与聚醚多元醇混合使用时，掺入量最大为 20%~30%。可以部分降低多元醇原料的成本，若植物油多元醇掺入量太大，则泡沫性能达不到要求。植物油酸多元醇单独使用时，泡沫性能还不能满足实际生产的要求，所以也需要与聚醚多元醇配合使用。在聚醚多元醇中，聚醚 N403 的掺入虽然可以使泡沫性能达到要求，但是 N403 价格很贵，而且粘度很大，达到 14000 mPa.s，限制了其工业生产的使用。聚醚 4110 是改革开放后我国自主开发研制并较早工业化生产的聚醚之一，价格较低，性能优异，2001 年年产量可达到 2 万吨以上，被广泛应用于保温管、板材、喷涂等方面^[58]。近年来，用量更是递增，所以本课题专门针对植物油酸多元醇与聚醚 4110 的互相配比对硬质聚氨酯泡沫性能的影响作了研究，实验结果如表 3-13:

表3-13 聚醚4110中植物油酸多元醇的用量对泡沫性能的影响

Table3-13 Effects of different amount of vegetable oleic acid polyols in polyether polyols 4110 on foam

植物油酸多元醇的用量 /%	泡沫密度 / (kg/m ³)	压缩强度 / (MPa)	尺寸稳定性 70℃ 48h/%	导热系数 / (w/m.k)
0	26.4	160	0.5	0.0220
20	26.8	157	0.6	0.0219
40	27.2	155	0.6	0.0219
50	27.6	151	0.7	0.0218
60	28.0	150	1.0	0.0218
70	28.6	142	1.5	0.0216
80	29.1	139	1.6	0.0216
90	30.6	128	1.8	0.0212
100	31.0	120	2.0	0.0202

从表3-13可以看出，随着植物油酸多元醇用量的增加，泡沫的压缩强度呈下降趋势，尺寸稳定性也下降，泡沫变软，变形越来越大，收缩严重，但是导热系数变化不大。当植物油酸多元醇添加份数太多的时候，都不能准确测定泡沫的数据指标。一般工业生产中，对泡沫尺寸稳定性相对要求比较高，要求尺寸变化率不能超过1%。因而植物油酸多元醇在聚醚4110中的用量以<60%为宜，否则泡沫性能难以得到保证。

3.2.2.6 植物油酸泡沫塑料泡孔形态分析

我们对不同多元醇组成的泡孔结构用显微镜放大 100 倍进行了比较，结果为：4110 的泡孔趋向于比较规整的五边形结构，而植物油酸多元醇泡孔的五边形被拉长；从力学性能上来讲，4110 的结构更加稳定，尺寸稳定性也就更好。而植物油多元醇链上有很多长链的亚甲基，这些长链由于在单位面积内交联不够，强度也就较差，所以容易导致收缩。

3.3 本章小结

通过对植物油酸多元醇合成及其在硬质聚氨酯泡沫上的应用结果分析，得出以下结论：

(1) 经实验研究发现植物油酸多元醇具有较好的社会效益。采用环氧植物油酸作为原料，选用特殊催化剂 M，合成出粘度为 5200mPa.s，羟值为 450mgKOH/g 左右的植物油酸多元醇。

(2) 植物油酸多元醇最佳合成工艺为：选择环氧植物油酸：甘油=1：1.8（摩尔比），另外催化剂 M 用量为总量的 0.5%。具体工艺为：由 60℃到 230℃缓慢升温反应 8 h。

(3) 植物油酸多元醇泡沫最佳发泡工艺为：采用 60 份植物油酸多元醇、40 份聚醚 4110、1.0 份环己胺和 0.4 份五甲基二乙烯三胺、1.0 份水、20 份 141B、2.0 份泡沫稳定剂，得到的植物油酸多元醇组合料与粗 MDI 混合发泡能满足一般硬泡的需要。

(4) 植物油酸多元醇泡沫性能为：在添加 10%（相对植物油酸多元醇量）的交联剂 403 的情况下，植物油酸多元醇 90%发出的泡沫经过江苏省聚氨酯产品质量监督监测站检测能够满足 QB/T 3806-1999《建筑物隔热用硬质聚氨酯泡沫塑料》的要求。检测结果如下：

样品名称	90%植物油多元醇聚氨酯硬质泡沫		报告编号	PUY-0839
委托单位	南京林业大学		检验类别	委托
生产单位	南京林业大学		来样方式	送样
样品数量	一组		样品状态	可检
送样日期	2008年7月28		温度℃	23
检验日期	2008年7月29日~8月8日		湿度RH%	54
检验依据	QB/T 3806-1999《建筑物隔热用硬质聚氨酯泡沫塑料》			
检验结论	样品经检验,所检项目的结果符合行业标准 QB/T 3806-1999《建筑物隔热用硬质聚氨酯泡沫塑料》的相关要求。			
检测项目	单位	样品检测值	QB/T 3806 II类 A型技术指标要求	结果判定
密度	Kg/m ³	30.7	≥30.0	合格
压缩强度	kPa	208	≥150	合格
导热系数	w/(m.k)	0.0213	≤0.022	合格
吸水率	(V/V)%	3.5	≤4	合格
水蒸气透湿系数	ng/Pa.m.s	6.4	≤6.5	合格
高温 尺寸稳定性 (70℃ 48h)	ε1 ε2 ε3	% 0.6 0.5 0.7	≤5	合格

第四章 结论

通过对植物油环氧化工艺和植物油多元醇的合成及其发泡工艺的研究，得出以下结论：

(1) 由环氧植物油酸合成的植物油多元醇可以部分替代传统聚醚多元醇，由此多元醇发出的硬质聚氨酯泡沫性能能够达到工业生产的要求。该项研究具有较好的社会效益和经济效益。

(2) 研究了环氧化原料配比，反应时间，反应温度，甲酸用量，双氧水用量，后处理工艺等因素对环氧化植物油的影响。得到大豆油环氧化最佳工艺配方：大豆油： H_2O_2 ：甲酸为 1：0.25：0.05 (w/w/w)；催化剂硫酸 0.1~0.2% (大豆油) (w)；相转移稳定剂助剂 A 0.2~0.3% (大豆油) (w)；反应温度为 55~60 °C；反应时间为滴加双氧水 3 h，保温 1 h；后处理工艺为水洗、碱洗、再水洗、减压蒸馏；得到环氧大豆油环氧值为 6.5% 左右，酸值为 0.2 mgKOH/g 左右，碘值为 5.5 g I_2 /100g，粘度为 325 mPa.s。植物油酸环氧化最佳工艺配方：植物油酸环氧化工艺与大豆油环氧化工艺相似，不同之处在反应温度为 65~70 °C，后处理采用只水洗工艺。环氧硬脂酸环氧值为 2.56%，粘度为 1740 mPa.s。

(3) 在环氧硬脂酸的基础上研究了植物油酸多元醇的合成工艺及其发泡工艺。植物油酸多元醇最佳合成工艺为：环氧硬脂酸：甘油=1：1.8 (摩尔比)，催化剂 M 用量为总量的 0.5%，由 60 °C 到 230 °C 缓慢升温反应 8 h；合成出粘度为 5200 mPa.s，羟值为 450 mgKOH/g 左右的植物油酸多元醇。植物油酸多元醇最佳发泡工艺为：60 份植物油酸多元醇、40 份聚醚 4110、1.0 份环己胺和 0.4 份五甲基二乙烯三胺、1.0 份水、20 份 141B、2.0 份泡沫稳定剂，得到的植物油酸多元醇组合料与粗 MDI 混合发泡能满足一般硬泡的需要。

(4) 在添加 10% (相对植物油酸多元醇量) 的交联剂 N403 的情况下，植物油酸多元醇 90% 发出的泡沫经过江苏省聚氨酯产品质量监督监测站检测能够满足 QB/T 3806-1999《建筑物隔热用硬质聚氨酯泡沫塑料》的要求。

参考文献

- [1] 张慧波,杨绪杰,孙向东.我国聚氨酯泡沫塑料的发展近况[J].工程塑料应用.2005,33(2):71-73.
- [2] 王载駟.植物油前景[J].中国油脂.1985, (1):25.
- [3] Golgstein I.S.organic chemical form biomass [J].1982, (2):28.
- [4] 贺泽常.化工原料从石油转折到植物油脂势在必行[J].中国油脂.1995,20(4):6-11.
- [5] 钱伯章.世界聚氨酯及其原料工业的现状与进展[J].国际化工信息.2002, (5):1.
- [6] Donnell A, Dweib M A, Wool R P.Natural fiber composites with plant oil-based resin [J].Composites Science and Technology.2004,64 (9):1135-1145.
- [7] 徐大鹏.菜子油接枝共聚物的合成及表征[J].西北工业大学硕士学位论文,2006.
- [8] 王永刚,张正河,卢向虎.世界油料及植物油生产、贸易格局分析[J].中国油脂.2006, 31(1):10-13.
- [9] 褚绪轩.国内外油料作物和食油产销现状及发展趋势[J].中国油脂.2002,27(1):85-90.
- [10] 李世娟,聂凤英,诸叶平.生物柴油的应用现状及发展前景[J].世界农业.2003,(9):44-46.
- [11] 房喻.植物油—未来化学工业的基石[J].中国油脂.1995,20(4):3-6.
- [12] Gander K.F.Fats and oils as Feedstock for oleochemical [J]. J.A.O.C.S.1984, (2):61.
- [13] 司徒粤,黄洪,胡剑峰.植物油合成聚合物的研究进展[J].现代塑料加工应用.2006, (11):1041.
- [14] 刘益军.大豆油多元醇[J].聚氨酯工业.1999, (2):39.
- [15] Petroric Z,Rew G,Ivan J.Process for the preparation of vegetable oil-based polyols and electroninsulating casting compounds created from vegetable oil-based polyols:US,6107433[P].2000-08-22.
- [16] Kluth D, Alfred M. Polyurethane prepolymer based on oleochemical polyols: US, 4508853[P].1985-04-02.
- [17] Kluth D, Bert G, Alfred M.Polyurethane prepolymer based on oleochemical polyols their production and use: US, 4742087[P].1988-05-03.
- [18] Rutzen H, Gerhard W.Process for the production of alkane polyols: US, 4825004[P].1989-04-25.
- [19] Hu Yanhong,Gao Yun,Wang De-ning,et al.Rigid polyurethane foam prepared from a rape seed oil based polyol[J].J Appl Polym Sci,2002,84(3):591-597.
- [20] Werner H, Klaus V, Bernd G .Manufacture of open-cell polyurethane foams: DE, 19545165[P].1997-06-05.
- [21] Petrovic Z.Novel.vegetable oil polyols and polyurethanes [J].Polyurethanes, 2004(3):18-20.
- [22] Badri K H, Ahamad S H, Zakaria S.The production of a high-functionality RBD palm kernel—based polyester polyol [J].Appl Polym Sci, 2001, 82(4):827-832.
- [23] Badri K H,Ahamad S H,Zakaria S.Production of a high functionality RBD palm kernel oil—based polyester polyol[J].Appl Polym Sci,2001,81(2):384-389.
- [24] Nozawa K, Sano K, Sasaki M.Polyurethane foams compositions and polyester polyols for them and seat pads toni-prising them for vehicles: JP, 2006002145[P].2006-01-05.
- [25] Bernd Z, Falke P, Rotermound I. Procedure for the production of polyurethane soft foam materials with silencing characteristics: DE, 19936481[P].2001-02-08.
- [26] Trowel M,Jessup B S.Polyester polyols from tall oil fatty acid,maleic anhydride, and aromatic polyester

- polyols:US,5075417[P].1991-12-24.
- [27] Peter D,Hermann K,ROLAND G. Polyester polyols derived from fatty polyols for preparation of polyurethane foams:DE,4416838[P].1995-11-16.
- [28] Biniayo D L.A study on the hydroxylation of lumbang oil for urethane foam preparation [J].J NSTA Tehnol, 1985, 10(1):13-16.
- [29] Hart J. New uses for soybeans will change the world, Kansas scientists hope [J].2003, 20(3):12.
- [30] 邢益辉,罗振扬,孔新平.一种用由籽油制备的混合环氧脂肪酸单酯制备生物基多元醇的方法:CN,1915961[P].2007-02-21.
- [31] 司徒粤,黄洪,胡剑峰,傅和青,陈焕钦.植物油合成聚合物的研究发展[J].精细化工.2006, 23(11):1041-1047.
- [32] Guo A, Javni I, Petrovic Z.Rigid polyurethane foams based on soybean oil [J].Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(2):467-473.
- [33] Petrovic Z S, Zhang W, Javni I. Structure and properties of polyurethanes prepared from triglyceride polyols by ozonolysis [J].Biomacromolecules, 2005, 6(2):713-719.
- [34] Tamami B, Sohn S,Wilkes G L.Incorporation of carbon dioxide into soybean oil and subsequent preparation and studies of nonisocyanate polyurethane networks [J].Journal of Applied Polymer Science.2004,92(2):883- 891.
- [35] Javni I, Petrovic Z S, Guo A, et al.Thermal stability of poly-urethanes based on vegetable oils [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77 (8):1723-1734.
- [36] Dwan'isa J P L, MohantyA K, MisraM, et al.Novel soy oil based polyurethane composites: fabrication and dynamic mechanical properties evaluation [J].Journal of Materials Science, 2004, 39(5):1887-1890.
- [37] 瞿金清,陈焕钦.蓖麻油水性聚氨酯树脂的合成与性能的研究[J].林产化学与工业.2004, 24 (3):78 - 82.
- [38] 邱维,李存本,曹直等.基于植物油改性的单组分水性聚氨酯的合成[J].化工新型材料.2004, 32 (2):19 - 22.
- [39] 王洪宇,王得宁.脱羧腰果壳液改性聚氨酯/亚麻油复合涂料[J].林产化学与工业.2005, 25 (1) : 45 - 48.
- [40] 徐培林,张淑琴.聚氨酯材料手册[M].北京:化学工业出版社,2002:232.
- [41] 徐培林,张淑琴.聚氨酯材料手册[M].北京:化学工业出版社,2002:236.
- [42] 叶滨.绿色润滑剂的特点[J].表面技术.2002,31(3):64-68.
- [43] 傅梅绮.环氧大豆油无溶剂法生产工艺述评[J].天津化工.2005,19(6):31-33.
- [44] 郭学杨.环氧大豆油生产新技术[J].辽宁化工.1995(3):41-45.
- [45] 程争.无溶剂法合成环氧大豆油新工艺的研究[J].辽宁化工.1997,26(1):37-40.
- [46] 于兵川.改进型无溶剂法工艺合成环氧大豆油的研究[J].中国油脂.2005,30(4):42-44.
- [47] 王福来.有机化学实验.武汉:武汉大学出版社,2001:113-118.
- [48] 杨亚琴.有机化学实验.北京:中国林业出版社,1999:56-59.
- [49] 高广颖,张玉军,等.无溶剂法快速制备环氧大豆油的研究[J].化学工程师.2001,(2):12-14.
- [50] 杭晓敏,华聘聘.甲酸-环氧油开环反应机理和动力学研究[J].上海交通大学学

报. 1996, 30 (7) : 40-46.

- [51] 曹玮,马新启,曲波,等.环氧大豆油新工艺的研究[J].化工时刊.2002,(2):49-51.
- [52] 赵瑾.环境友好聚氨酯泡沫材料研究[J].西北工业大学硕士学位论文,2005.
- [53] 李绍雄,朱吕民.聚氨脂树脂[M].江苏科学技术出版社,1992,294.
- [54] 李绍雄,朱吕民.聚氨脂树脂[M].江苏科学技术出版社,1992,216.
- [55] 刘新民,柴正鹏.多功能复合板用聚氨酯硬泡塑料的性能研究[J].新型建筑材料, 2006,2:26.
- [56] 刘益军.聚氨酯原料及助剂手册[M].化学工业出版社,北京,2005,4:499.
- [57] 方禹声,朱吕民等.聚氨酯泡沫塑料[M].化学工业出版社,北京,1984,246-247.
- [58] 陈泓.两种工艺制备聚醚多元醇 ZS-4110 II 的比较[J].聚氨酯工业, 2001,16(2):24.