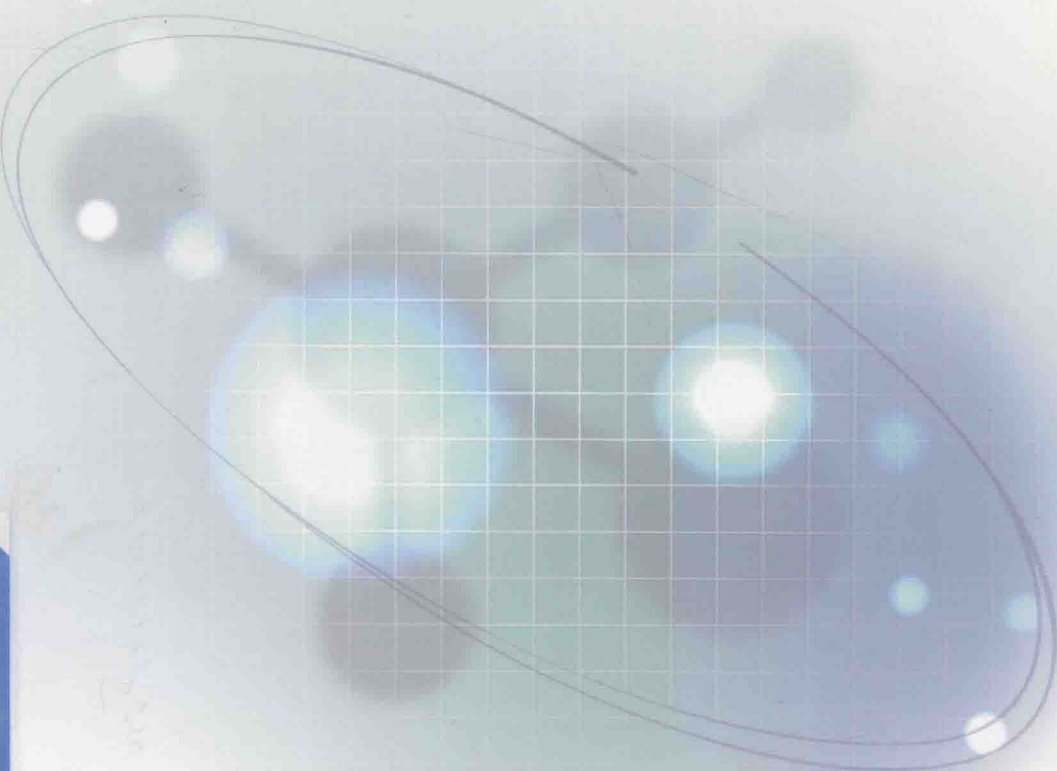


大豆油基聚合物材料

王念贵 陈 云 唐 盛 王雨涵 编著



科学出版社

大豆油基聚合物材料

王念贵 陈 云 唐 盛 王雨涵 编著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书回顾了大豆油基聚合物的发展历史,介绍了大豆油基聚合物的最新进展、主要热点和未来发展方向。从材料学的角度出发,全面系统地论述了大豆油基聚合物的制备、结构与性能及其相互关系,重点介绍了大豆油基聚合物在泡沫、涂料、油墨、胶黏剂和塑料等材料学领域的应用。同时,还介绍了与大豆油基聚合物相关的高分子化学与物理及材料科学的基本理论。

本书适合于高分子化学与物理、高分子材料与工程、天然高分子科学、农林资源转化利用及材料学等专业的本科生、研究生、教师及相关科技人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

大豆油基聚合物材料/王念贵等编著. —北京:科学出版社, 2018.6

ISBN 978-7-03-058139-6

I. ①大… II. ①王… III. ①大豆油-聚合物-化工材料 IV. ①TQ323.8

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第134285号

责任编辑:罗 静 付 聪 赵小林/责任校对:李 影

责任印制:张 伟/封面设计:刘新新

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京虎彩文化传播有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年6月第 一 版 开本:720×1000 B5

2018年6月第一次印刷 印张:18 1/4

字数:368 000

定价:128.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

随着全球环境污染日趋严重及矿物资源的逐渐减少,天然高分子因其优良的可再生性和可降解性成为材料领域的研究热点。其中,大豆油作为优质的可再生资源,在材料学领域有着巨大的应用潜力,值得高分子科学工作者系统深入的研究。大豆油基高分子材料不会像白色塑料一样污染自然环境,不会像天然橡胶一样堆积如山,它会在完成使命之后悄然降解,重新进入大自然的循环中。我国是大豆的故乡,大豆资源丰富,给大豆油基材料的制造提供了物质保障。因此,发展以大豆油为代表的植物油基材料,不仅符合国家能源产业发展的政策,还可以推动农业经济的发展,同时还可促进国内植物油脂工业的发展,扩大植物油脂的应用范围,降低不可再生资源的消费。

目前,国内外关于大豆油的专著主要从大豆油营养学的角度出发,重点介绍其提取、加工和营养价值及在食品行业中的应用,还没有专著对改性大豆油及其工业化应用进行系统和全面的介绍,大豆油在泡沫、涂料、油墨、胶黏剂和塑料相关领域的应用研究分散地分布于非大豆油专著的一些章节中。为此,本书区别于国内外大豆油相关专著,侧重于从材料学角度出发,围绕大豆油基材料,结合高分子科学理论与技术,全面地介绍了大豆油及大豆油基聚合物材料在传统营养领域以外的应用。本书系统介绍了大豆油的 4 种改性方法,即羟基化改性、环氧化改性、共轭化改性和丙烯酸化改性。大豆油改性后可以作为高分子材料替代石油基材料,一般应用于以下 5 个方面:①作为绿色无毒性黏合剂在木材和纸业市场上应用;②在天然可降解泡沫领域应用;③在环保油墨中作为连接料应用;④作为绿色涂料代替石油基涂料;⑤在可降解塑料领域中应用。大豆油基高分子材料是高分子材料的重要组成部分,受到了科研工作者的极大关注。总之,大豆油及大豆油基高分子材料在人类吃穿住行中扮演着重要的角色,已经成为我们生活中不可或缺的一部分,为提高人类的生活质量、减少环境污染、节约石油资源作出了很大的贡献。

本书得到了化学湖北省重点学科建设和化学学位点建设的资助;得到了湖北大学化学化工学院的支持,对此表示由衷的感谢!同时,本书编写过程中,在文献收集和文字校对、图像处理等方面得到多位在读硕士研究生的大力帮助,在此一并表示感谢!

全书共分 11 章,其中第 1~4 章由武汉大学陈云教授负责,第 5~8 章由湖北

大学王念贵副教授负责，第9章由武汉仕全兴新材料科技股份有限公司董事长唐盛负责，第10和11章由美国北卡罗来纳州立大学自然资源系博士研究生王雨涵负责。参与本书编写工作的还有：刘玉娇(第1、2、7章)、高思(第3、10、11章)、洪勇波(第1、4、8、9章)、黄世钊(第5章)、王必云(第6章)、张凯波(第1、2、5、7章)、赵梦婷(第4、8、9章)、王亚飞(第2、10章)、丁照洋(第3、9、11章)、朱润栋(第10、11章)、万园俊(第6章)、王小婷(第7章)、刘文龙(第9章)和王亚红(第1、2章)等。

本书在编写过程中，参考了国内外相关专著和文献，主要来源已列于各章的参考文献中，在此对这些作者表示崇高的敬意和衷心的感谢！由于编者学识有限，书中难免存在不妥之处，敬请各位读者朋友不吝批评指正，以便我们进一步修订和完善。

编著者

2018年5月

目 录

前言

1 绪论	1
1.1 大豆简介	2
1.2 大豆油在食品领域的研究进展	3
1.3 未改性大豆油基聚合物的研究进展	4
1.4 改性大豆油基聚合物的研究进展	5
1.5 大豆油的工业应用前景与展望	11
参考文献	12
2 大豆油的提取及大豆油的结构与性质	15
2.1 大豆的预处理	15
2.2 大豆油的提取	17
2.3 大豆油的精炼	20
2.4 大豆油的结构与性质	23
参考文献	25
3 共轭化大豆油	27
3.1 大豆油共轭化机理	27
3.2 大豆油共轭化方法	29
参考文献	41
4 环氧大豆油	43
4.1 环氧大豆油的结构与性质	44
4.2 环氧大豆油的制备方法	46
4.3 环氧大豆油的精炼	53
4.4 环氧大豆油的质量评价	56
4.5 环氧大豆油的应用	59
参考文献	61
5 大豆油基多元醇	67
5.1 环氧开环法制备大豆油基多元醇	67

5.2	氧化法制备大豆油基多元醇	74
5.3	过渡金属催化羰基化法制备大豆油基多元醇	78
5.4	酯交换法制备大豆油基多元醇	82
5.5	羟基化大豆油的应用	84
	参考文献	85
6	丙烯酸化大豆油	88
6.1	大豆油基丙烯酸酯简介	88
6.2	大豆油基丙烯酸酯的制备原理	88
6.3	大豆油基丙烯酸酯的制备方法及其反应条件对其性能的影响	89
6.4	环氧大豆油基丙烯酸酯的光固化	99
	参考文献	108
7	大豆油基泡沫	110
7.1	大豆油基聚氨酯泡沫	111
7.2	大豆油基非异氰酸酯泡沫	139
7.3	大豆油基泡沫的应用	146
	参考文献	148
8	大豆油基油墨	153
8.1	大豆油基油墨的概述	153
8.2	大豆油基油墨的组成	157
8.3	大豆油基油墨的干燥	161
8.4	大豆油基油墨的连接料制备	164
8.5	大豆油基油墨的应用	173
	参考文献	177
9	大豆油基涂料	180
9.1	大豆油基聚氨酯涂料的制备与研究	181
9.2	大豆油基丙烯酸树脂涂料的制备与研究	192
9.3	大豆油基醇酸树脂涂料的制备与研究	202
9.4	大豆油基环氧树脂涂料的制备与研究	218
	参考文献	224
10	大豆油基胶黏剂	228
10.1	胶黏剂的发展现状	228
10.2	大豆油基聚氨酯胶黏剂	230

10.3	大豆油基丙烯酸酯胶黏剂·····	242
10.4	大豆油基环氧树脂胶黏剂·····	247
10.5	双羟基大豆油基多元醇制备的压敏胶·····	254
	参考文献·····	256
11	大豆油基塑料·····	259
11.1	大豆油制备的大豆油基塑料·····	259
11.2	改性大豆油制备的大豆油基塑料·····	264
	参考文献·····	281

1 绪 论

聚合物和聚合物复合材料大多以石化产品为原料,已经广泛应用于航空、军事、体育、工业等各个领域;这些材料对人类科技进步贡献巨大。随着世界科学技术的迅速发展和人们生活质量的不断提高,这些聚合物材料的需求数量和应用范围也日益增加。因为化石资源的逐渐枯竭及其产品对环境造成的不同程度的污染,以石化产品为原料获得的高分子化合物渐渐不能适应社会发展的需要,这就使得人们不得不将目光转向那些来源丰富、可再生和环境友好的天然产物。因此,天然产物资源的开发利用已经成为人类可持续发展的必要保证(陈云和王念贵,2014)。

目前,应用于化学领域的可再生原料包括纤维素、碳水化合物、甲壳素/壳聚糖、植物油等。其中天然植物油被认为是众多天然可再生资源中最为重要的一类。它们具有原料易得、价廉和可生物降解性等众多优点,是聚合物材料合成中最有希望替代石油的原料之一。而从大豆中提取的大豆油是应用最广泛的植物油,它含有质量分数为 95%~97%的甘油三酯,其中饱和脂肪酸的质量分数约为 15%,不饱和脂肪酸的质量分数约为 85%。大豆油中含有丰富的不饱和脂肪酸,是优质食用油脂,人体消化率可达 98%(Jelena et al., 2014);此外,大豆油中的维生素 E 是一种抗氧化剂,它既有助于大豆油的稳定,又有益于人体健康;大豆油作为理想的烹调油不仅可直接用于食品加工业,部分经过氢化改性的氢化大豆油还可以用于制造酥油、人造奶油等(黄晓义和路遥,2011)。随着社会发展和生活水平的提高,人们对大豆油的需求量在不断增加,大豆油更多的功能和用途也被开发出来。大豆油的主要成分甘油三酯是一种非常重要的物质,它可以制备不同的单体,这些单体在经过一系列的化学反应后,可以得到满足工业需求的各种原料。大豆油在食品领域以外的用途已扩展到泡沫、油墨、涂料、胶黏剂、塑料、润滑油、燃料、溶剂及表面活性剂等方面。美国作为最大的大豆生产国,在大豆应用方面取得了较大的进展,而我国目前是世界第四大的大豆生产国和第一大的大豆进口国,在大豆油应用研究方面起步较晚,与国外相比尚有差距。大豆油作为价廉易得的可再生资源,在很多领域可作为石化原料的替代品,因此加强对大豆油的应用研究,对于推动我国农业发展、人类的生存与健康及世界经济的发展起着重要作用(黄晓义和路遥,2011)。

1.1 大豆简介

大豆是一年生豆科草本植物，别名黄豆。大豆起源于中国，早在大约 5000 年以前的石器时代，人类就开始种植大豆(王瑞元, 2005)。大豆是最具影响力、最典型、原产于中国的农作物，是我国最重要的植物油脂来源之一。同时，大豆对中华民族的繁衍生息和发展壮大起到了极其重要的作用。大豆根瘤菌的固氮作用是中国传统农业中氮肥最重要的来源。《诗经·幽风·七月》中所述的“黍稷重穋，禾麻菽麦”中的菽就是大豆。从商代到西周春秋时，大豆(菽)还只是 4 种作物中居较次地位的一种。但是，从春秋到战国，大豆种植业迅速崛起，成为主食之一。秦汉时期，大豆的种植已经遍及黄河中下游地区。可能与当时的炊具有关，人们主要是煮食，即食用豆饭豆粥。但是，大豆作为主食并不十分受人们喜爱，这主要是因为食用过多大豆会导致腹胀，所以大豆往往是贫者之食或者充作军粮。宋代以后，大豆逐渐从主食地位退出，向应用更广泛的副食方向发展，基于大豆开发出很多新兴的大豆制品，主要分为五大类：油脂类、蛋白质类、全豆类、新兴生物制品类和大豆蛋白类(蒋慕东, 2006)。利用大豆可直接或间接制造出的物品有：管状面、乳油、蜜饯、甘油、油漆、肥皂、假象牙、补脑药汁、炸药、雨衣的防水物等。据不完全统计，大豆为 350 余种工业产物的原料之一，在工业上具有极为重要的地位。

我们通常所说的大豆，是指大豆种子。大豆种子由两部分组成：种皮和胚。胚包括胚芽、子叶、胚轴和胚根 4 部分，如图 1-1 所示。其中胚占种子 90% 的重量(中国科学院植物研究所, 1982)。如今，大豆种类繁多，但其化学成分大都基本相同，主要包括脂肪、蛋白质、纤维素和矿物质等。其中，通过压榨或有机溶剂从大豆中提取出来的油脂统称为大豆油，一般占大豆干重的 20% 左右，余下的固体一般称为大豆粕，经粉碎后成为脱脂大豆粉；而大豆粕或大豆粉经进一步提纯后，可得到含量相当高的蛋白质，这类蛋白质统称为大豆蛋白，一般占大豆干重的 40%。大豆油和大豆蛋白都是大豆工业中最重要的产品(Jelena et al., 2014)。现代科学技术的发展虽然大大提高了大豆的生产与利用水平，但同时我们也应该看到，近年来中国大豆的生产与利用也面临严峻的挑战。中国曾经是世界上最大的大豆生产国，现在位居世界第四，其单产甚至比世界平均水平还低，中国也曾经是世界上最大的大豆出口国，现在却是最大的进口国，进口量超过国内大豆的生产总量，“谁来保护中国的大豆”已成为当前迫切需要解决的问题，对人类社会可持续发展也有着极其重要的现实意义。

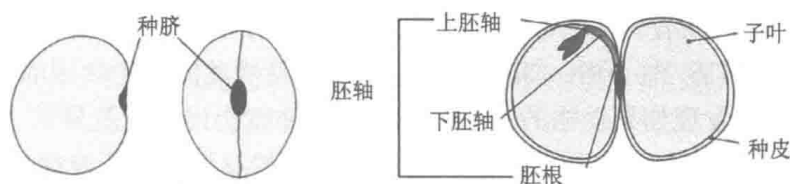


图 1-1 大豆种子

1.2 大豆油在食品领域的研究进展

大豆油脂的加工工艺起源于中国。在明代崇祯年间，宋应星著书《天工开物》，书中有关于大豆油脂的加工方法。①煮取法：系原料磨碎与水共煮沸，取其上浮之油。②舂磨法：将大豆放入臼中捣碎，入麻袋绞之。大豆含油量不高，这两种原始取油的方法，只能获得少量油脂。③压榨法：压榨法制油是中国古代普遍的一种制油方法，一直延续至今。虽然大豆油脂加工源于中国，但一直到 19 世纪都没有丝毫进步，榨油方法、油的产量、油的品质乃至油饼的利用都和古代无异(赵耀中，1944)。随着科学技术的发展，虽然榨油的方法很多，但总体可以分为两大类：压榨法和抽提法。其中压榨法又可进一步分为楔式压榨法、螺旋式压榨法和水压式压榨法(Dutton, 1981)。这一时期的新工艺是抽提法，与压榨法的原理、工艺完全不同，是中国大豆油脂加工历史上的一大进步。进入 20 世纪，大豆油主要用来制作精制豆油、人造奶油等。1923 年，哈尔滨中英公司发展起来，其产品“Aeetco”更是取代了其他植物油及动物脂肪的市场。

大豆油的加工以压榨法为主延续至 20 世纪 80 年代，大多数以毛油的形式直接用于食用消费；从 80 年代开始，部分大豆油的加工企业使用浸出法制油。这个时期大约有 20% 的大豆油被加工成精炼油、起酥油和人造奶油等。而 90 年代以后，精炼油的产量迅速增加，食品工业的用量也逐步增多(王金陵，1999)。90 年代时，抽提法成为制备大豆油的主要工艺技术，压榨法退出了历史舞台，中国大豆油加工行业也完成了从传统向现代的转变(蒋慕东，2006)。在国外，1945 年，大豆油成为美国的主要食用油，但大豆油本身存在的特殊气味被认为是当时阻碍大豆工业发展的原因。1946 年，美国大豆加工协会主席主持会议，研讨了关于大豆油特殊气味的问题，之后经过努力建立了评价大豆油风味和气味的标准方法(Moser et al., 1947)。有资料表明，亚麻酸可能是大豆油产生特殊气味的原因。通过将大豆油中的亚麻酸进行醚化反应后，可以减少这种特殊气味(Dutton et al., 1951)。此时，美国国家大豆加工者协会(National Soybean Processors Association, NSPA)的科学家发现铜可以催化亚麻酸加氢反应(Moser et al., 1947)。经过多年的努力，在 20 世纪 80 年代时，大豆油成了全世界最主要的食用油。

大豆油中含亚油酸 50%~60%，油酸 22%~30%，棕榈酸 7%~10%，亚麻油酸 5%~9%，硬脂酸 2%~5%，花生酸 1%~3%，是优质的植物食用油。在 20 世纪 30 年代，人们发现如果动物的食物中没有植物油就会出现皮肤异常、免疫力下降、发育不良等现象。究其原因，是缺乏植物油中的亚油酸和亚麻酸。亚油酸经过加工后可生成共轭亚油酸，具有重要的生理保健功能。90 年代以后，有研究表明共轭亚油酸有抑制癌症和动脉硬化、减少体脂和预防糖尿病的作用。紧接着，美国和日本开始生产含共轭亚油酸的医药用品和保健品。亚麻酸有 α -亚麻酸和 γ -亚麻酸，其中 γ -亚麻酸的保健功能最好，但它的含量特别少。亚油酸在脱氢酶的作用下转变为 γ -亚麻酸， γ -亚麻酸在碳架延长酶和脱氢酶的作用下相继生成二十碳四烯酸 (APA)、二十碳五烯酸 (EPA)、二十二碳六烯酸 (DHA) 和前列腺素 (PGE_1 、 PGE_2)，这些产物有溶血栓、降血压、降血脂、防血小板凝聚、抗炎、抗癌等功效(秦雪艳和宋建华，2002)。

其实，除了作为营养食品外，大豆油在非食品领域的应用还具有巨大的潜能，其中，最重要的就是在材料领域的应用，虽然目前还远不如大豆油在食品行业的认可度高，但它却在各国的科研部门和一些具有前瞻性的公司引起了高度关注，更有技术与产品已经进入我们的生活。

1.3 未改性大豆油基聚合物的研究进展

大豆油是人类历史上最早用于聚合物生产的原料之一。大豆油分子内含有大量的碳碳不饱和键 ($\text{C}=\text{C}$)，这些不饱和键使大豆油成为制造各种聚合体的理想单体 (Sharma and Kundu，2006)。

Sharma 和 Kundu (2006) 通过三氟化硼-乙醚配合物引发不同比例的大豆油和二乙烯基苯共聚制备聚合物，得到了具有良好力学性能和热稳定性高的聚合物。Li 等 (2000a, 2001b, 2001c, 2001d, 2002e, 2002f, 2003g) 通过三氟化硼-乙醚和改性后的三氟化硼-乙醚将常规的大豆油、低饱和度大豆油、共轭低饱和大豆油与苯乙烯、二乙烯基苯进行阳离子聚合制得多种共聚物。改性后的三氟化硼-乙醚改善了大豆油与引发剂的相溶性，通过预先的结构设计，可获得具有广泛用途的橡胶、塑料等，可以替代现在以石油基产品为原料制备的材料。

国内对未改性大豆油制备高分子材料的相关报道较少。余鼎声等 (2006) 通过本体法将大豆油和苯乙烯进行自由基共聚制备出支化聚合物材料，由于大豆油中的大部分双键为孤立双键，不利于共聚，只形成了支化结构的共聚物。未改性大豆油基材料虽然还有待完善和进一步发展，但它在部分替代石油产品、遏制不可降解材料带来的污染，以及提高农产品附加值方面具有潜力。

1.4 改性大豆油基聚合物的研究进展

1.4.1 大豆油基泡沫的研究进展

早在 1998 年,美国成立的 Urethane Soy Systems Co.(USSC 公司)开发了大豆油基多元醇的制备工艺,年产量达 20 多万吨,产品的性能与聚醚多元醇几乎相同,已经应用于模塑卡车扶手等的软质泡沫部件。2004 年 1 月,美国大豆基金会称,有 4 亿英镑大豆油被制备成了大豆油基多元醇,并用于聚氨酯硬质泡沫的生产(Tan et al., 2011)。

随着研究不断深入,关于利用大豆油制备聚氨酯泡沫的报道也越来越多,2010 年, Sanchita 等为避免中间步骤,采取低能连续路线合成了一种高黏度、低不饱和度的大豆油基多元醇。最后以水为发泡剂,以二月桂酸二丁基锡和三乙胺为催化剂,与异氰酸酯(PAPI)反应制备出大豆油基聚氨酯泡沫。图 1-2 给出了泡沫样品的照片,经测试该泡沫强度为 40.8kPa,且压缩后恢复形变(Sanchita et al., 2010)。2015 年, Dong Ji 等采用了自制的连续油水分离器微流控制系统,并以硫酸为催化剂, EDTA-2Na 为稳定剂,甲酸与过氧化氢的摩尔比为 1:1,得到了环氧值为 7.2%的环氧大豆油(ESO),然后以硫酸为催化剂、水开环制备了高质量的大豆油基多元醇,其具体流程如图 1-3 所示。最后,利用该多元醇制备出大豆油基聚氨酯硬质泡沫,与利用传统的环氧开环法得到的大豆油基多元醇制备的大豆油基聚氨酯泡沫相比,该泡沫的机械性能和热稳定性都更好。

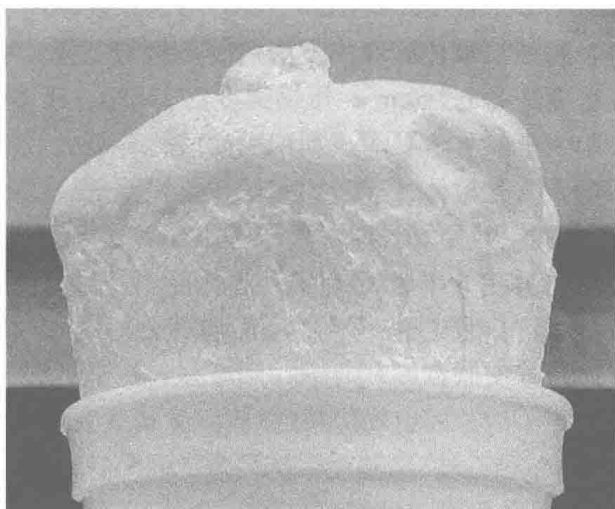


图 1-2 泡沫样品照片

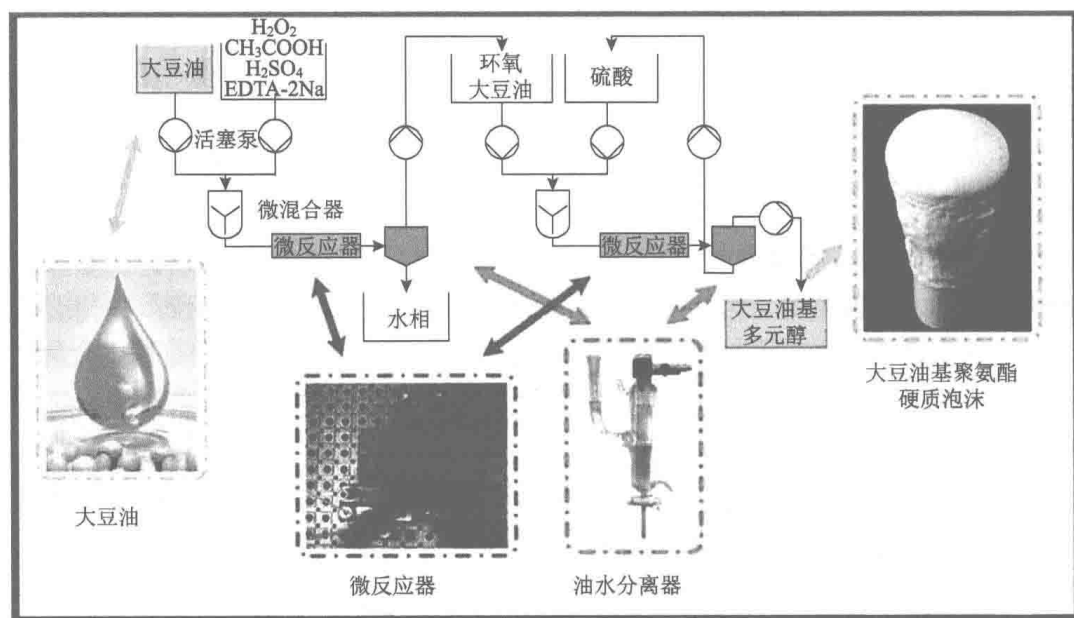


图 1-3 连续油水分离器微流控制系统制备大豆油基多元醇流程图

目前，利用大豆油制备聚氨酯泡沫的研究很多，而且在国外，大豆油基聚氨酯泡沫早已得到商业化的应用，但是制备过程中的原料异氰酸酯具有毒性和强烈的刺激性，而且价格昂贵。所以，近年来利用大豆油为原料制备非异氰酸酯泡沫也得到了发展(Stefani et al., 2003)。

20 世纪初，美国特拉华州立大学的 Wool 和 Sun(2005)利用丙烯酸酯化的环氧大豆油通过自由基聚合，并利用高压二氧化碳作为发泡剂制备了大豆油基非异氰酸酯泡沫。2007 年，Bonnaillie 和 Wool(2007)等又系统研究了以丙烯酸化环氧大豆油为主要原料，高压二氧化碳作为发泡剂制备出与工业上半刚性泡沫的性能相比拟的泡沫，其密度约为 $0.2g/cm^3$ ，压缩强度约 $1MPa$ ，压缩模量约 $20MPa$ 。

后来，国内中山大学的吴素平等也利用丙烯酸化环氧大豆油为原料，以苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯为共聚单体，以碳酸氢钠作为发泡剂，通过自由基聚合制备出具有生物降解的大豆油半硬质泡沫(吴素平等，2007；Wu et al., 2009)。不过，利用该方法需要大量的稀释单体(苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯)，因此用马来酸酐和丙烯酸对环氧大豆油进行双重改性，即在大豆油分子中引入了更多的双键和极性基团(羧基)，使得体系的交联密度和氢键作用增强，提高了泡沫的机械性能，而且分子中的羧基也提高了泡沫的生物降解性(Wu et al., 2009)，不仅如此，还以阻燃剂 FRC-6[N,N -双(2-羟乙基)氨基亚甲基膦酸二乙酯]和阻燃剂 DOPO(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物)分别与马来酸酐反应制备两种阻燃剂，然后将两种马来酸酐改性的含磷阻燃剂接枝到由丙烯酸化环氧大豆油制备的两种阻燃的大豆油基树脂，最后共聚发泡得到具有阻燃性能的丙烯酸化环氧大豆油基泡沫。与

传统大豆油基不饱和聚酯泡沫相比,该泡沫的阻燃能力、韧性、压缩强度和生物降解性更好(Qiu et al., 2013)。

虽然利用环氧大豆油部分替代环氧树脂制备出了性能优良的环氧大豆油基泡沫,但还是使用了石油基原料。随着利用大豆油制备环氧大豆油基泡沫的研究不断深入,Facundo 等(2015)用环氧大豆油为原料,以成本低、无毒、安全的碳酸氢钠为发泡剂,以低毒性的甲基四氢苯酐为固化剂共聚发泡制备了环氧泡沫。图 1-4 就是利用该方法得到的泡沫样品。该泡沫的压缩强度比丙烯酸环氧大豆油(AESO)泡沫约高 1.5 倍,而且具有与其他环氧泡沫相当的机械性能(Facundo et al., 2015)。

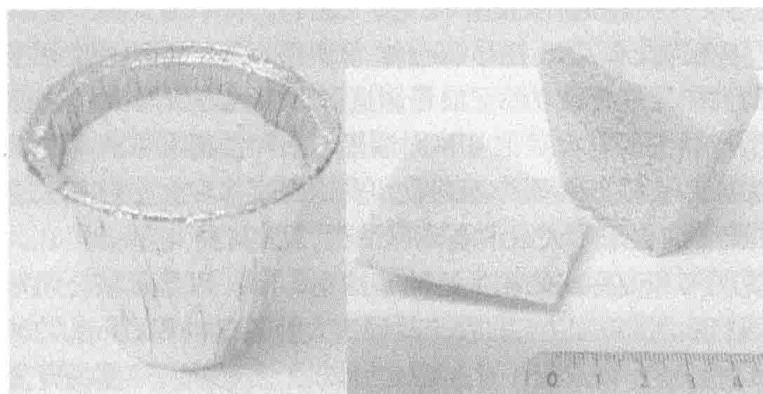


图 1-4 环氧大豆油基泡沫样品

综上,大量的实验已为大豆油基泡沫的应用与开发奠定了基础。目前大豆油基泡沫虽然还有待完善和进一步发展,但它的市场化不仅丰富了泡沫的品种,而且大豆油的附加价值,对节省石油资源和保护环境具有积极意义。

1.4.2 大豆油基油墨的研究进展

纵观油墨的发展历史,植物油在油墨的制造上已经有了很长的时间。但是由于高速印刷技术的出现,需要使用快干型油墨,油墨制造商使用石油取代了植物油。20 世纪 70 年代,由于石油危机,石油价格不断攀升,波及了包括印刷行业在内的相关行业。另外,石油基油墨对环境造成了严重的危害,使得美国报业印刷协会加大了对非石油基印刷油墨的研发力度(马明东,2007)。经过对 2000 多个植物油配方的试验,研究人员发现大豆油是最有潜力的一种。大豆油基油墨将成为部分替代油墨中石油系成分的环保型油墨(Erhan and Bagby, 1991)。1985 年,美国新闻出版协会(ANPA)开发出一种适合新闻胶印的油墨连接料,油墨研发者以 1 美元的价格将最终配方公开,得到全美国印刷行业的重视,大豆油基油墨开始在报纸印刷行业推广使用。在大豆油基油墨投入市场的第一年内仅有 6 家美国

报纸使用,6年后美国大约有4600种国家级报纸选用了大豆油基油墨,其印刷效果得到了多家报社的肯定。1992年美国报道了一种非石油基的印报油墨,连接料中的成膜树脂是改性大豆油。通过改性,大豆油可以部分代替干性植物油(桐油或者亚麻油),油墨的印刷性能符合印刷标准(Erhan and Bagby, 1992)。1998年又有学者研制出了适合于单张纸和热凝固卷筒纸胶印的100%大豆油基油墨(Erhan and Bagby, 1998)。100%大豆油成分作为连接料,能最大限度地防止大气污染,避免工人暴露在石油基挥发物的氛围中,改善印刷车间环境,同时也不会威胁到使用者的健康(Sevim et al., 2003)。2007年,有学者发现大豆油甲酯能代替矿物油作为溶剂来调节连接料的黏度(Roy et al., 2007),获得的油墨非常适用于数码印刷(黄宝铨等, 2011)和新闻胶印(王鑫, 2008)。

自1987年美国艾奥瓦州 *The Gazette* 首次将大豆油基油墨应用于实践,并因大豆油卓越的性能而取得成功后,油墨制造商开始大力研制大豆油基油墨。目前,市面上的成型产品主要有大豆油基热固油墨、新闻油墨和数码印刷油墨。大豆油基油墨已广为人知,很多大型跨国企业和发达国家都在大量使用大豆油基油墨。日本100%的胶印油墨采用大豆油基环保油墨,日本松下电器公司在其全球电器制品的包装、说明书和商标均采用大豆油基油墨印制,以显示该公司对环保的重视与关心。美国和欧洲60%以上的胶印油墨为大豆油基油墨(Doll, 2009),而我国2007年的使用量则在1%以下(胡志鹏, 2007),大豆油基油墨的开发和使用量远不及欧美及日本。发展以大豆油基油墨为代表的植物油基油墨,不仅符合国家能源产业发展的政策,同时可推进国内植物油脂工业的发展,扩大植物油脂的应用范围,减少不可再生石油的消费与进口。一场绿色印刷革命即将到来,大豆油基油墨符合新形势的要求,相信在不久的将来,大豆油基油墨一定会在我国大力推广和使用。

1.4.3 大豆油基涂料的研究进展

涂料是由高分子连接料和添加剂组成的混合物,能涂覆在基材表面形成牢固附着连续涂膜的高分子材料。2000多年前,我们的祖先已开始使用桐油调制油漆,20世纪30年代,采用植物油、高分子化合物、有机溶剂、颜填料进行工厂化生产油漆才开始使用“涂料”的名称。古代西方国家也是使用天然物质作油漆,称为“paint”,直到19世纪中叶才开始使用合成树脂配制的油漆,并将其涂膜与电镀膜一并称为涂料(coating)。1867年,美国第一个涂料专利的出现标志着涂料科学与技术的开始(肖新颜等, 2003)。

涂料业一直是化工产业中的重要部分。传统涂料通常是以石油衍生物为原料,这不仅会消耗石油等不可再生资源,同时制备过程中添加的溶剂或稀释剂往往具

有较大的挥发性,因此,传统涂料从制备到使用过程均会释放大量的挥发性有机化合物(VOC),对大气环境、人体健康均有较大的危害(李鹏等,2016)。如今,人们对涂料性能和应用条件的要求在不断提高,其发展也在不断革新。基于此,现在的涂料工业界和科研工作者更多地将研究热点集中在水性涂料、粉末涂料、光固化涂料及干性油等不含挥发性有机溶剂的环保型涂料上。传统的溶剂型涂料虽然仍占市场的主体部分,但由于资源浪费与环境污染问题,开发绿色环保、性能优良的涂料产品势在必行,这不仅是现代工业对涂料性能的要求,也是涂料发展的必然趋势。而大豆油衍生物因其具有对环境低毒害且可降解等优点,也成为现代涂料研究的热点。

大豆油作为一种资源丰富、价廉无毒、环境友好、热稳定性好、光稳定性好、耐溶剂性好的原料,广泛应用于PVC增塑稳定剂、食品包装材料、药用制品等的生产(蔡娟等,2005)。随着涂料工业向节约资源、减少污染方向发展,大豆油以其特有的性能引起了国内外科研人员的兴趣。

大豆油的突出特点是其拥有独特的化学结构与固有的流动特性。经历各种化学转化,如环氧化反应、臭氧化分解反应、加氢甲酰化反应、酰胺化反应、还原反应、酯交换反应、酶促反应、微生物转换反应等获得具有不同官能团的可聚合单体。因此,涂料用的大豆油衍生物品种繁多,其中,环氧大豆油和大豆油基多元醇应用最广(颜萍等,2013),用其制备的低分子质量聚合物材料具有通用性,特别是作为主要成分在涂料中的应用(Alam et al., 2014)。大豆油衍生的材料有醇酸树脂、聚酯酰胺、聚醚酰胺、聚氨酯、环氧树脂、多元醇等一系列产品,均可用于涂料。

1.4.4 大豆油基胶黏剂的研究进展

人类使用胶黏剂的历史悠久,可追溯至四大文明古国时期,我国便是最早使用和制作胶黏剂的国家之一。早期使用的胶黏剂大多是以从动植物身上提取的天然高分子物质作原料,经过简单的处理后直接使用。直到19世纪,随着工业的快速发展,工业合成的高分子胶黏剂开始出现并快速发展。尤其是第二次世界大战时期,石油化学工业的发展提供了更加充足、廉价的合成原料,使合成胶黏剂得到很大的发展。不可忽视的问题是,胶黏剂在给我们生活带来便利的同时,也带来了一系列的负面影响。例如,胶黏剂中的有害物质,如挥发性的有机化合物,有毒的固化剂、增塑剂、稀释剂和其他助剂及有害填料等,给环境带来了污染问题 and 安全问题(张竞和褚庭亮,2011)。随着社会经济和生活水平的提高,人们对胶黏剂的质量要求也相应地越来越高。

目前,绿色环保、资源节约逐渐成为胶黏剂工业的一个新的发展要求和努力