http://pmse.scu.edu.cn

一种环氧大豆油基丙烯酸-聚氨酯树脂的制备及性能

黄英姿[1]，黄潼欣[1]，周梦璇[1]，叶庆忠[2]，肖亚亮[3]，胡 洋[1]，杨卓鸿[1]

(1.华南农业大学 材料与能源学院 生物基材料与能源教育部重点实验室，广东 广州 510642；
2.广州佐晟化妆品有限公司，广东 广州 510900；3.广东蓝洋科技有限公司，广东 佛山 528100)

摘要：新型可再生生物基树脂的开发是实现石油基相关产品的替代及绿色可持续发展的重要手段。文中利用马来酸酐(MA)、甲基四氢苯酐(MTHPA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)和环氧大豆油(ESO)为原料，一锅法获得环氧大豆油基丙烯酸树脂(AESO)。在所得树脂中添加一定量的异氰酸酯或HEA半封端的异氰酸酯，得到生物基含量30%以上的环氧大豆油基丙烯酸-聚氨酯树脂。探究了不同异氰酸酯种类及添加量对树脂光固化活性、热稳定性、拉伸性能等的影响。通过动态力学热分析、力学性能及流变黏度等测试分析结果表明，HEA结构的引入可以使聚氨酯光固化膜玻璃化转变温度升至65.3 ℃，储能模量升至1417.9 MPa，拉伸强度最高可达27.4 MPa，断裂伸长率可达67.2%，黏度降低至43.4 Pa·s。同时发现，上述2种树脂凝胶率达86%以上，均具有碱溶性、优异的耐溶剂性及高光泽度。该方法为环氧大豆油基丙烯酸-聚氨酯树脂的开发提供了新的思路，有助于拓宽其在生物基光固化涂料领域的应用。

关键词：大豆油；光固化；一锅法；生物基；丙烯酸-聚氨酯树脂

中图分类号：TQ323.8 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)04-0018-11

随着研究的不断深入，紫外光(UV)固化技术在“5E”技术的优势下广泛应用于多个领域[1,2]。健康环保的UV材料正在逐渐走向市场。UV材料主要成分包括单体、预聚物、光引发剂及其他助剂，具备成膜快、低气味等特征。UV固化的原理是在紫外光作用下，光引发剂分解产生活泼自由基或阳离子，引发单体及树脂中不饱和双键聚合交联，从而实现固化[3]。目前，市面上UV固化材料主要来源于石油资源，然而石油是一种不可再生资源，且难以降解，不符合我国绿色可持续发展的理念。因此，寻找价格低廉、资源丰富且对环境友好的生物质资源构建UV固化材料成为了当前研究热点之一，其中植物油作为一种可再生的生物质资源备受关注。

环氧大豆油(ESO)是一种对大豆油不饱和双键环氧化的产物，其反应活性高[4]，具有颜色浅、无毒等特点，但却无法实现光固化，且不可热塑加工，难以应用于生物基光固化涂料领域，因此研究者开发了一种环氧大豆油基丙烯酸树脂(AESO)。AESO是由ESO和丙烯酸(AA)或甲基丙烯酸经过酯化反应制备得到的[5]，因其具有长脂肪酸链结构及双键活性官能团[6]，是构建UV固化良好的生物质材料，也适合作为石油基多功能丙烯酸酯的绿色替代品[7]。但在其固化过程中容易出现开裂、分层或分相等缺陷，限制了这类材料的推广[8]。为进一步提高AESO的力学性能及热稳定性能，以实现其在涂料等领域的大规模应用，对该树脂的改性研究也愈来愈多。章明秋等[9]利用马来酸酐和AA对ESO进行双重改性后得到一种AESO，结果表明，该树脂力学性能优异、具有良好的生物降解性，但对热稳定性及其他性能的研究尚未提及。Wu等[10]通过ESO与甲基丙烯酸羟乙酯前体进行开环，开发了一种AESO，其玻璃化转变温度(T_g)、拉伸强度和模量与纯AESO相应

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0080
收稿日期：2023-06-28
基金项目：广东省科技项目(2023B0101020002，2022A0505050062，2022A1515240079)；广东省企业科技特派员项目
通讯联系人：杨卓鸿，主要从事有机化学合成、光固化材料制备及应用和生物质材料转化及应用研究，E-mail: yangzhuohong@scau.edu.cn

值对比有了显著的提升,但制备方法较为繁琐。为了使制备工艺简单、性能更佳,后续的研究又将聚氨酯结构引入AESO中。例如Li等[11]将AESO和季戊四醇三丙烯酸酯引入水性聚氨酯丙烯酸树脂中,结果表明,AESO含量为45%时,薄膜的拉伸强度、断裂伸长率和玻璃化转变温度分别为27.5 MPa,26.4%和123.3 ℃,但含有机溶剂,对环境不太友好。Zhou等[12]通过ESO与改性AA前体进行开环反应后通过二异氰酸酯改性引入少量聚氨酯,成功制备了无溶剂、拉伸强度为20.4 MPa的AESO,且涂膜能在25 ℃溶于10%的NaOH溶液中,但该树脂热稳定性较差、黏度较大,限制了工厂的生产及产品的应用。

本研究前期探讨了不同酸酐与ESO的开环反应产物性能,基于使用单一酸酐与ESO进行开环反应后所得最终产物不符合树脂的性能要求,因而筛选出2种酸酐进行复配。研究表明,采用MA和MTHPA含酸酐的单体进行树脂合成能够更好地改善树脂的性能,最终成功制备得到一种生物基含量达30%以上的环氧大豆油基丙烯酸-聚氨酯树脂。探究不同异氰酸酯种类及添加量对树脂热稳定性、拉伸性能等的影响。采用红外及核磁对该树脂进行了表征,同时对该树脂的黏度、耐热性等进行了研究。

1　实验部分

1.1　主要原料与仪器

环氧大豆油、氢氧化钠标准溶液、氢氧化钾标准溶液:分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司;丙烯酸羟乙酯(HEA)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI):工业级,购自广东博兴新材料科技有限公司;巴斯夫抗氧剂(264):分析纯,购自鼎海塑胶化工有限公司;三乙胺(TEA)、异丙醇:分析纯,购自天津市永大化学试剂有限公司;甲基四氢苯酐(MTHPA):工业级,购自广州忠高化工有限公司;顺丁烯二酸酐(MA)、二正丁胺:分析纯,购自天津福晨化学试剂有限公司;甲苯、丙酮:分析纯,购自广州化学试剂厂;盐酸标准溶液:分析纯,购自深圳市欣纳克贸易有限公司。

全自动数显拉开法附着力测试仪:BGD 500/S,标格达精密仪器(广州)有限公司;傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet iS10,赛默飞世尔科技有限公司;核磁共振波谱仪:AV 400,布鲁克科技有限公司;紫外光固化机:CH-UV06,深圳市中技佳工业设备有限公司;制膜器:SZQ,广州德满亿仪器有限公司;热重分析仪(TG209 FiLibra)、动态力学热分析仪(DMA 242E):德国耐驰仪器制造有限公司;电子万能试验机:UTM 4204,深圳三思纵横科技股份有限公司;模块化智能高级流变仪:MCR 502,安东帕(上海)商贸有限公司;数字滴定器4760161 BRAND:北京嘉华众信科技有限公司。

1.2　环氧大豆油基丙烯酸树脂的合成

在500 mL三口圆形烧瓶中依次加入90.3 g HEA、49.4 g MA、2.7 g三乙胺作为催化剂及1 g巴斯夫264,高温100 ℃以250 r/min搅拌0.5 h后,加入43.6 g MTHPA继续反应(MA与MTHPA的摩尔比为2:1),至酸酐的FT-IR特征峰消失,最后向反应容器中投入92.1 g ESO(MA/MTHPA的羧基与环氧比为2:1),当反应体系的酸值稳定且没有明显变化时,反应结束。由此获得了一种AESO,合成路线如Fig.1所示。

1.3　环氧大豆油基丙烯酸-聚氨酯树脂的合成

将AESO降温至45 ℃,向反应容器中加入7.3 g HEA和14 g二异氰酸酯(IPDI,MDI,TDI和HDI)。以250 r/min搅拌一定时间后至NCO红外峰消失,反应结束。同时使用二正丁胺法监测反应过程,当游离的异氰酸酯基团含量低于0.1%时终止反应,得到一种HEOS,将使用不同结构的二异氰酸酯(IPDI,MDI,TDI和HDI添加量分别为AESO质量的5%)合成的HEOS依次命名为H1,H2,H3和H4。改变HEA及异氰酸酯的添加量(IPDI分别占AESO质量的1%,3%,4%,8%,10%,12%;HEA与IPDI的摩尔比为1:1,HEA添加量依次占AESO的质量的0.5%,1.6%,2.1%,4.2%,5.2%,6.3%),与H1树脂作比较。加入AESO质量5%的IPDI,得到HEIM,用来做对照样。Fig.1为以上树脂的合成路线。

1.4　光固化膜的制备

将HEOS树脂及不同添加量的IPDI树脂与光引发剂1173(添加量为该树脂质量的5%)混合均匀,室

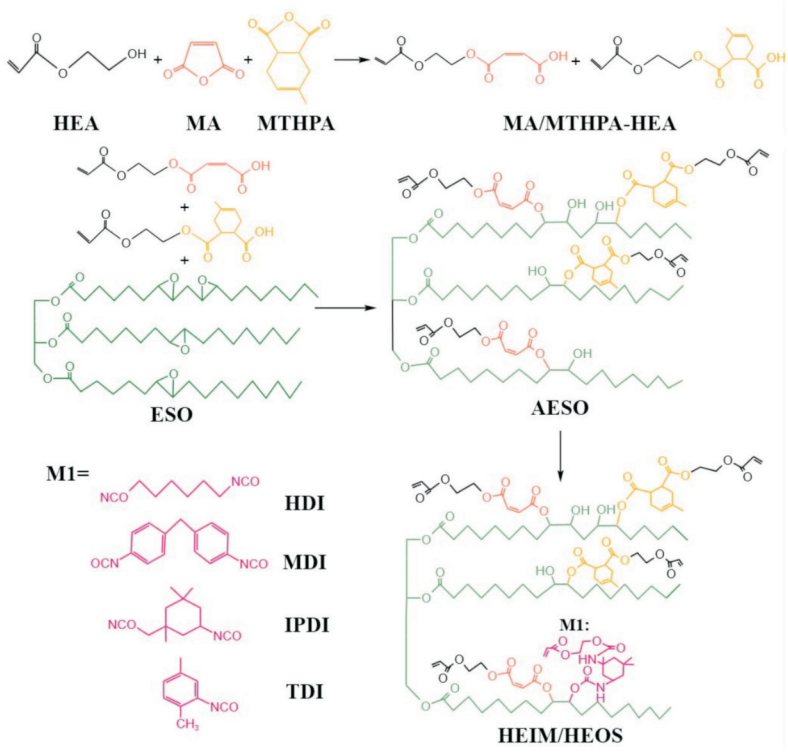


Fig. 1 Synthesis route of HEOS and HEIM

温搅拌30 min后，使用500 μm的制膜器涂覆于玻璃板、马口铁上，置于光固化机下以照射距离15 cm、照射时间30 s固化成膜。HEIM做对照膜样品。

1.5 测试和表征

1.5.1 红外分析(FT-IR)：使用Nicolet iS10傅里叶变换红外光谱仪对原料、反应物和产物进行红外光谱分析。将液体样品涂覆于溴化钾片上进行扫描，扫描范围为400~4000 cm^{-1}，分辨率为2 cm^{-1}，扫描次数为32次。

1.5.2 核磁共振氢谱分析(NMR)：通过布鲁克AV400波谱仪测定原料、中间体和产物的核磁共振氢谱。将测量的样品溶解于氘代氯仿(CDCL3)试剂中，并使用核磁共振仪器在400 MHz的磁场强度下扫描样品8次，以表征其分子结构。

1.5.3 动态力学热分析(DMA)：采用动态力学热分析仪对样品进行分析。样品尺寸为25.0 mm(长)×6.0 mm(宽)×0.3 mm(高)。先将样品固定于模具上，通过液氮将固化膜冷却至－80 ℃，然后加热至180 ℃，加热速率为5 ℃/min。

1.5.4 热重分析(TGA)：采用热重分析仪TG209 FiLibra分析样品的热稳定性。在氮气气氛保护下以10 ℃/min的加热速度从35 ℃升温至700 ℃。

1.5.5 力学性能测试：使用电子万能试验机对固化膜进行拉伸试验。样品尺寸为40.0 mm(长)×10.0 mm(宽)×0.3 mm(厚)，拉伸速率为10 mm/min。首先将样品固定在模具上，通过万能试验机沿纵轴施加拉伸载荷，直到矩形试样破裂。每组为保证数据的准确性应该进行5次测量，并计算其平均值，由此可得到固化膜的拉伸强度和断裂伸长率数据。

1.5.6 流变黏度测试：使用模块化智能型高级流变仪(MCR502)对树脂进行黏度测试，测试温度为25 ℃，使用CP25-2号转子(锥板转子直径为25 mm)。采集的数据点为25个，剪切速率为0.01~100 s^{-1}，空气压力为500 kPa。

1.5.7 附着力测试：使用全自动拉开法附着力测试仪进行测试，仪器量程为0.7~20 MPa。

1.5.8 热稳定性分析：热稳定性是指该物质的耐热性，物体在温度的影响下的形变能力，形变越小，稳定性越高。对于工业生产来说，热稳定性是一

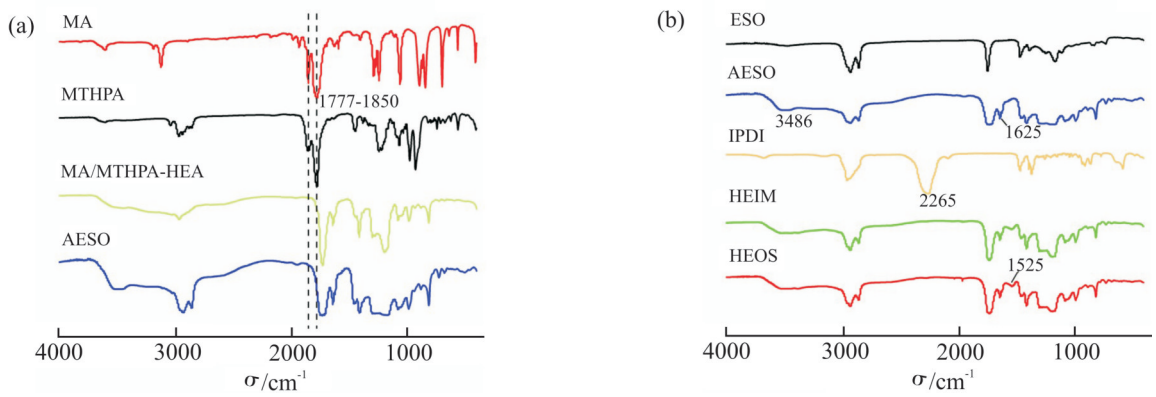


Fig. 2 (a) FT-IR spectra of MA, MTHPA, MA/MTHPA-HEA and AESO; (b) FT-IR spectra of ESO, AESO, IPDI, HEIM and HEOS

个非常重要的参照标准。测试时,将样品放于玻璃瓶内,拍照记录好样品状态后将其放入80 ℃烘箱7 d,然后记录好放置烘箱7 d后样品的状态,与7 d前的样品状态进行比较。

1.5.9 其他性能测试:涂层的光泽度值使用光泽度测试仪(MG60S)确定;根据国标GB/T 1731-93测试涂层柔韧性;根据国标GB/T 9274-1988(甲法)测试耐酸性;根据国标GB/T 12009. 4-2016测定异氰酸根含量。

(1)酸值测试:按照GB/T 2895–1982规定的程序进行酸值测试。称取一定量的样品溶于甲苯及乙醇溶液后滴入4~5滴酚酞指示剂,使用0.5 mol/L氢氧化钾标准溶液(KOH)对测试溶液进行滴定。酸值(A_c)根据式(1)计算

$$A_c=\frac{56.11\times C\times(V_1-V_0)}{M} \tag{1}$$

式中:A_c——酸值,mg KOH/g;56.11为KOH标准溶液的相对分子质量;C——KOH标准溶液的摩尔浓度,mol/L;V_1——滴定过程中KOH标准溶液的消耗体积,mL;V_0——空白测试消耗KOH标准溶液的体积,mL;M——样品的质量,g。

(2)凝胶率测试:室温,称取适量的光固化膜样品浸没于装有丙酮的密封玻璃瓶中,浸泡48 h后将样品取出并置于60 ℃烘箱中干燥至恒量,记录浸泡前的样品质量m_0和干燥后的样品质量m_1,凝胶率(GC)按照式(2)进行计算,每个样品重复测量3次。

$$GC=\frac{m_1}{m_0} \tag{2}$$

(3)耐酸碱性测试:室温,称取适量的光固化膜样品浸没于10%氢氧化钠溶液和10%盐酸溶液的玻璃瓶中,观察浸泡24 h前后样品的形状。若样品在上述溶液中溶解则标记为“Dissolved”,若样品在上述溶液中未溶解则标记为“Unchanged”。

(4)耐溶剂性测试:室温,称取适量的光固化膜样品浸没于装有水、乙醇和甲苯的密封玻璃瓶中,浸泡48 h后将样品取出并用滤纸吸去样品表面多余的溶剂再烘干称重,记录浸泡前的样品质量M_0和干燥后的样品质量M_1,剩余固化膜的质量比(WR)按照式(3)进行计算,每个样品重复测量3次。

$$WR=\frac{M_1}{M_0} \tag{3}$$

2　结果与讨论

2.1　树脂的红外分析

如Fig.2所示,在MA/MTHPA的FT-IR光谱中,1850 cm^{-1}和1777 cm^{-1}处的峰属于酸酐的伸缩振动[13]。酯化反应后,MA/MTHPA-HEA中酸酐峰的消失说明MA,MTHPA已与HEA完全反应。在AESO的FT-IR谱图中,1625 cm^{-1}处出现了C=C双键的伸缩振动峰,3486 cm^{-1}处出现了羟基峰,表明环氧基已经与MA/MTHPA开环并生成了羟基[14]。综上所述,ESO已与酸酐反应成功制备了AESO。在IPDI的FT-IR光谱中,2265 cm^{-1}处的特征峰归因于—NCO基团的伸缩振动。HEOS和HEIM的FT-IR光谱中,2265 cm^{-1}处峰的消失说明羟基已经成功接上了—NCO基团。此外,HEOS/HEIM的FT-IR光谱中出现的1525 cm^{-1}处峰为—NHCOO—基团的酰胺振动峰[15],这进一步说明

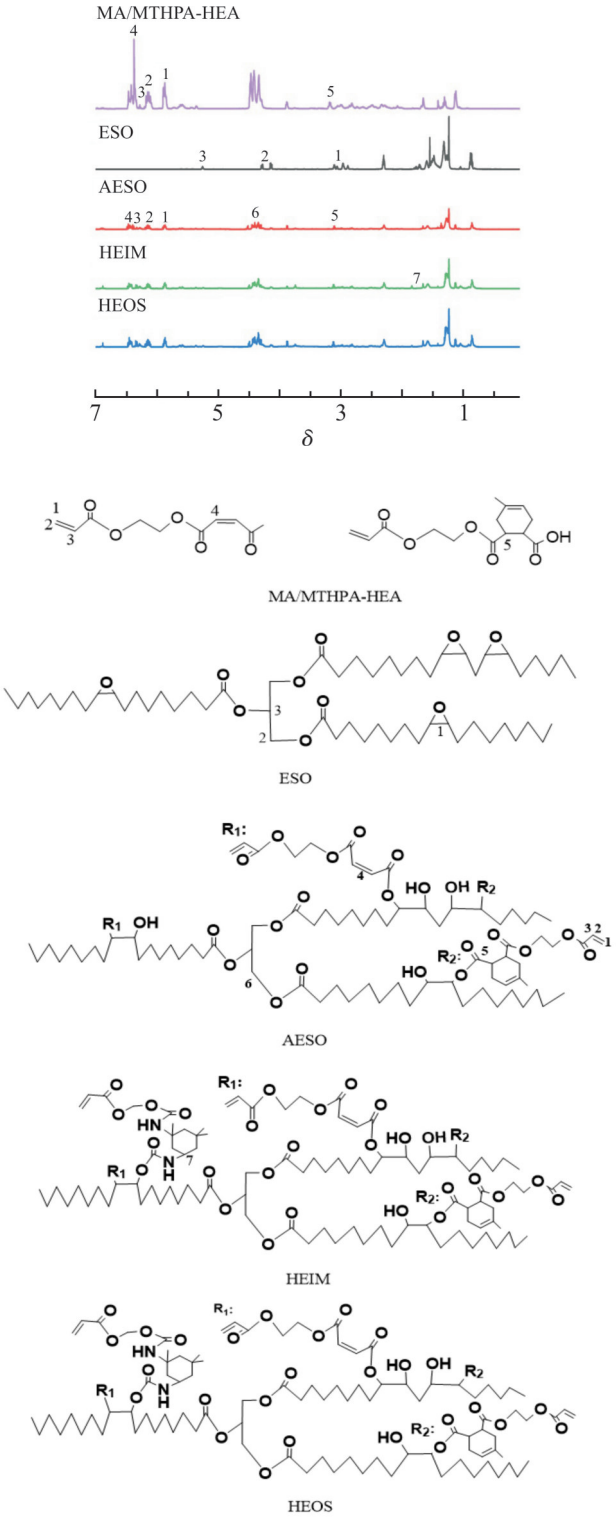


Fig. 3 ^{1}H-NMR spectra of MA/MTHPA-HEA, ESO, AESO, HEIM and HEOS

异氰酸酯的引入使HEOS和HEIM成功合成。

2.2 树脂的核磁共振氢谱分析

通过Fig.3 MA/MTHPA-HEA的核磁共振波谱分析，δ3.18为MTHPA的叔氢特征化学位移，δ6.13为马来酸酐的双键峰，δ6.27为HEA的双键质子峰[16]。在AESO的核磁谱中，δ4.10~4.15对应ESO产生的甘油三酯的亚甲基质子峰，δ5.83~6.29对应HEA的乙烯基质子峰[17]，δ6.30~6.33的峰对应MA

的乙烯键质子峰。此外,ESO δ2.85~3.12 处的峰在AESO谱图中几乎消失,这表明ESO的环氧基与MA/MTHPA进行了开环[18]。因此,MA,MTHPA和HEA成功反应合成了AESO。与AESO谱图相比,HEIM/HEOS出现了δ1.57~1.59的峰,表明二异氰酸酯已成功引入产物HEIM/HEOS。

2.3　树脂的流变黏度分析

Fig.4(a)显示,随着HEA半封端的二异氰酸酯含量逐渐增加,树脂黏度也逐渐增大。起初IPDI添加量为1%,黏度约为31.1 Pa·s;随着IPDI的添加量至12%,HEA含量也相应增加,黏度达到了214.3 Pa·s。这一结果归因于AESO与二异氰酸酯之间的反应导致该树脂的相对分子质量及交联密度增加[19]。Fig.4(b)显示,在100 s^{-1}的剪切速率下,H1,H2,H3,H4和HEIM树脂黏度分别约为43.4 Pa·s,59.5 Pa·s,71.5 Pa·s,45.1 Pa·s和77.61 Pa·s。与HEIM相比,通过添加少量的HEA,HEOS树脂的黏度明显降低,这是因为HEA的加入降低了与其它反应物的黏度,提高了官能团迁移速率[20]。因此,在使用异氰酸酯来改性环氧大豆油基丙烯酸-聚氨酯树脂时,需要控制其添加量,否则该类树脂在生产制备时将面临不易出料、浪费原料、安全性降低等问题。使用HEA半封端的二异氰酸酯改性的1%,3%,4%,H1和H4树脂表现出可接受的黏度,大大提高其实用性,满足制备环氧大豆油基丙烯酸-聚氨酯树脂的黏度要求,进而实现生物基光固化涂料及胶黏剂领域的应用。

2.4　固化膜的力学性能

固化膜的应力应变曲线如Fig.5(a)所示,H1,H2,H3,H4和HEIM的断裂伸长率分别为64.3%,30.7%,28.1%,28.0%及67.2%,H1和HEIM制备的涂层膜的断裂伸长率区别不大,这说明IPDI的引入有助于提高膜的韧性。此外,H1膜与H2,H3,H4及HEIM膜的拉伸强度具有显著差异。Fig.5(a)中,H1,H2,H3,H4和HEIM的拉伸强度

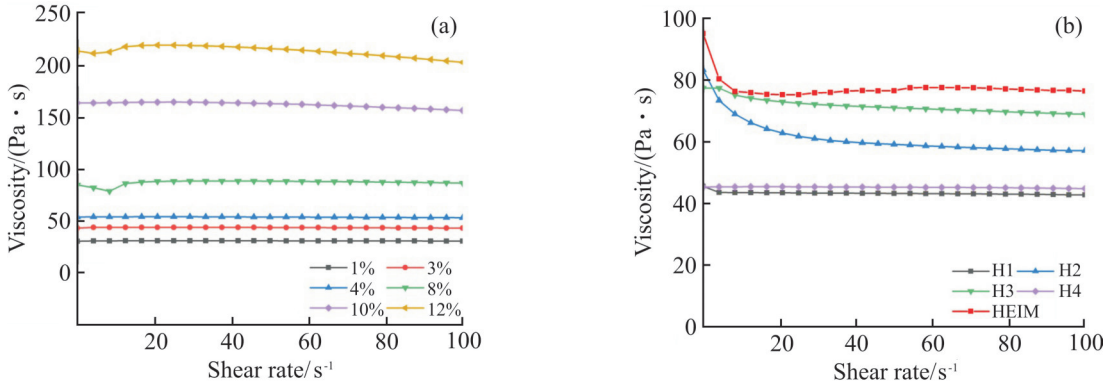


Fig. 4 (a) Viscosity curves of IPDI resin with different contents; (b) viscosity curves of HEOS and HEIM resin

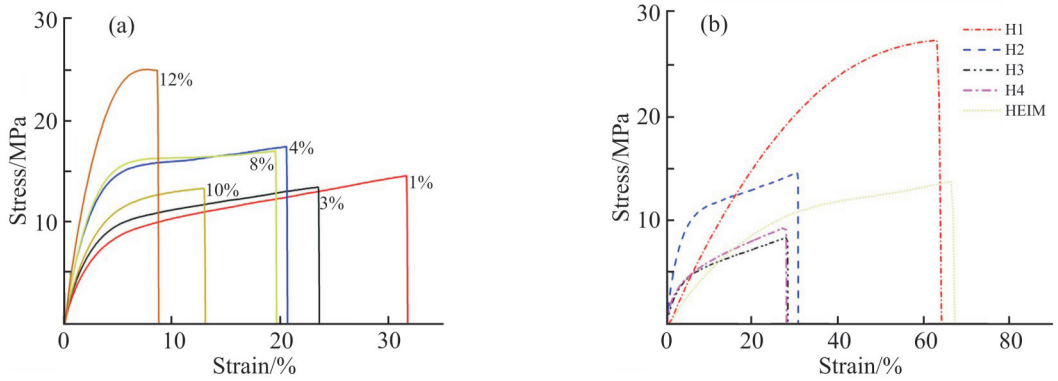


Fig. 5 (a) Stress-strain curves for IPDI-cured films with different contents; (b) stress-strain curves of HEOS and HEIM resin cured films

分别为27.4 MPa，14.5 MPa，8.3 MPa，9.4 MPa及13.7 MPa，其中，H1的拉伸强度分别是H2，H3，H4及HEIM膜的1.88，3.31，2.94和1.99倍。在不同结构的二异氰酸酯中，IPDI具有六元脂肪环，MDI具有2个大空间位阻及刚性链段的苯环，TDI具有刚性苯环，HDI具有软链段的柔性长链。其中IPDI产物韧性与刚性的综合性能优于其他异氰酸酯产物，因此有助于提高膜的拉伸性能。其次，HEA半封端的异氰酸酯制备得到的树脂拉伸强度优于异氰酸酯单体制备的树脂。添加HEA促使该树脂交联程度更加充分，大分子链间不易滑动，使得膜具有更佳的拉伸性能。从Fig.5(b)观察到，随着HEA半封端的IPDI含量的增加，该类树脂的断裂伸长率逐渐降低，拉伸强度则相反。这表明适量的二异氰酸酯的引入能整体提高树脂的相对分子质量、交联密度及拉伸强度。由Fig.5(a)和Fig.5(b)可知，HEA半封端的二异氰酸酯质量分数为5%的H1树脂拉伸性能最佳。上述结果表明，具有不同结构及含量的二异氰酸酯单体及HEA半封端的二异氰酸酯影响固化膜的力学性能。

2.5 固化膜的动态力学热分析

通过用DMA表征交联网络的动态力学性能。Fig.6显示了不同温度时固化膜的储能模量(E')和损耗系数(tanδ)。tanδ曲线中出现的最大峰值对应于固化膜的玻璃化转变温度(T_g)。图中显示，所有的固化膜只有1个tanδ峰，即T_g峰，表明所有树脂都是均一且相容的[21]。结合Tab.1可以看出，H1膜的T_g表现出最大值。当添加HEA后，T_g从29.4 ℃上升至65.3 ℃，E'_{25}从360.8 MPa升至1417.9 MPa。此外，不同结构的异氰酸酯也会影响固化膜的交联密度。根据橡胶弹性理论，交联密度可使用式(4)计算

$$V_e=\frac{E'}{3RT} \tag{4}$$

式中：E'——固化膜T的储能模量；T——橡胶状态下固化膜的绝对温度(T_g+30 ℃)；R——气体常数。如Tab.1所示，H4固化膜具有高交联密度，这可能是由于添加不同结构的二异氰酸酯所引起的。HDI的软长链的空间位阻很小，易于参与交联。相反，H1膜具有较低的交联密度，但T_g值最大，这是由于分子结构所导致的。综上所述，添加HEA后固化膜的刚性、T_g及E'显著提高。因此，合成一种环氧大豆油基丙烯酸-聚氨酯树脂时，可以根据实际情况选择不同结构的二异氰酸酯及适当的稀释剂进行化学改性。

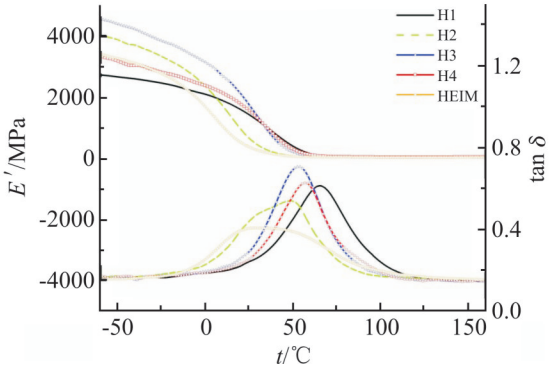


Fig. 6 Storage modulus and tanδ of the cured films

2.6 固化膜的热重分析

固化膜的TGA和DTG曲线如Fig.7所示，Tab.1中列出了10%质量损失温度($T_{10\%}$)、50%质量

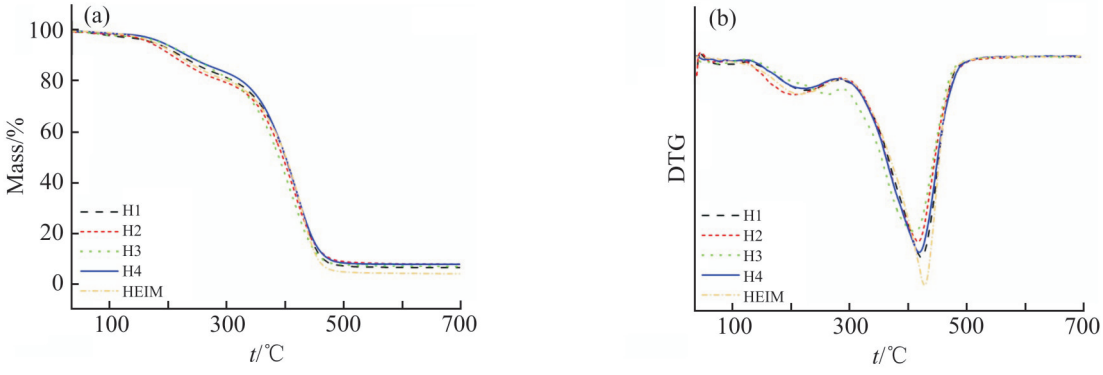


Fig. 7 (a) TGA and (b) DTG curves of the cured films

Tab. 1 Dynamic thermomechanical and thermal stability properties of the cured films

Film	T_g/℃	E'_{25}/MPa	$E_{Tg+30\,℃}$/MPa	V_e/(mol·m^{-3})	$T_{10\%}$/℃	$T_{50\%}$/℃	W_{char}/%
H1	65.3	1417.9	18.1	2139.4	224.6	401.1	6.46
H2	48.5	643.6	21.8	2719.8	209.4	396.9	7.91
H3	53.1	1740.0	29.9	3675.7	240.5	390.0	6.92
H4	57.0	1557.9	34.1	4137.4	236.5	401.5	7.89
HEIM	29.4	360.8	33.0	3976.2	219.1	402.1	4.07

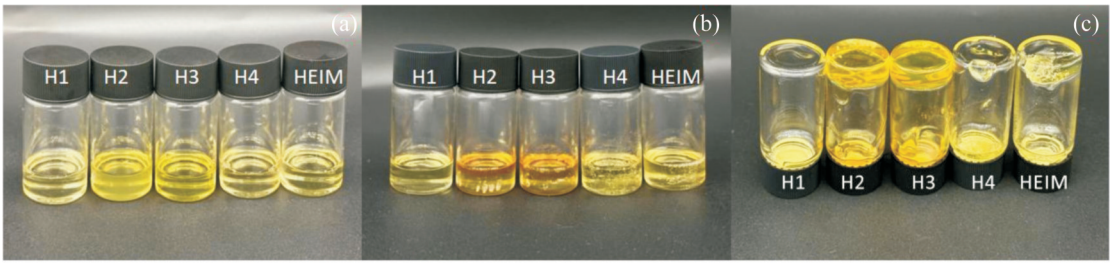


Fig. 8 (a) Static sample in its original state; (b) appearance after being placed in oven at 80 ℃ for 7 d (upright); (c) appearance after 7 d in 80 ℃ oven (handstand)

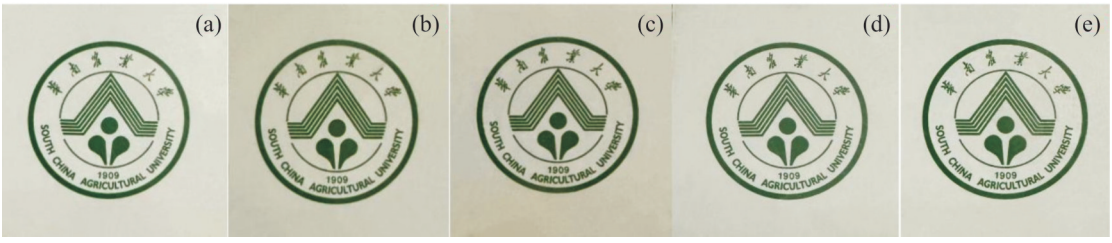


Fig. 9 Macroscopic morphology of (a) H1, (b) H2, (c) H3, (d) H4, and (e) HEIM cured films

损失温度($T_{50\%}$)及残碳率(W_{char})。固化膜的热稳定性与交联密度有着紧密的联系,固化膜在热降解过程中主要表现为2个降解阶段。第1阶段发生在150~320 ℃,这是由催化剂和其他残余原料的不稳定分解引起;第2个降解阶段发生在320~480 ℃之间,这是由长脂肪族链段的分解和交联聚合物的碳化引发的[22]。H1-H4固化膜的$T_{10\%}$,$T_{50\%}$和残碳率的数据没有明显差异,主要降解温度在400 ℃左右,显示出固化膜良好的热稳定性[23,24]。HEIM的残碳率较低,说明其成分已经基本上被分解完了。

2.7　树脂的热稳定性及宏观形态分析

树脂的流动状态如Fig.8(a~c)所示。将H1,H2,H3,H4和HEIM按照从左至右的顺序分装于玻璃瓶,此时树脂均呈液体流动状态。H1,H4和HEIM树脂为浅黄色,H2和H3呈深黄色。Fig.8(a)为室温时的外观形态,Fig.8(b)及Fig.8 (c)为放置80 ℃烘箱7 d后的外观形态。从Fig.8(c)可以观察到,除H1仍保持液体流动状态以外,其余均已部分固化(呈果冻状凝胶)。其中,H2和H3的颜色比其他的树脂要深,这可能是由于添加了不同结构的二异氰酸酯所引起的。另外,将所有固化膜水平放置于彩色图片上观察其本身形貌,如Fig.9(a~e)所示,观察发现,H1,H4和HEIM固化膜为无色透明状,H2和H3固化膜呈现出浅黄色,这是因为H2反应结束产物呈黄色;H3的TDI原料呈黄色。上述结果表明,HEA半封端的H1树脂具有优异的耐热性及耐黄变性。此外,所有的固化膜在成膜后表面光滑无气泡,具有结构的完整性,显示出良好的相容性,证明该树脂具有良好的成膜性,可应用于紫外光固化的不同领域中。

Tab. 2 Properties of the cured films

Film	H1	H2	H3	H4	HEIM
GC/%	99.4	92.2	99.7	93.1	86.2
Gloss	102.8	89	122	118	114.6
Adhesion/ MPa	2.2	0.6	0.3	0.5	0.9
Flexibility/mm	1.5	1	1	1	2
Pencil hardness	4H	2H	H	HB	3B
Acid resistance	unchanged	unchanged	unchanged	unchanged	unchanged
Aikali resistance	dissolved	dissolved	dissolved	dissolved	dissolved

Tab. 3 Solvent resistance of the cured films

Film		H1	H2	H3	H4	HEIM
Mass ratio/%	Water	99.9	99.6	96.2	99.9	97.0
	Toluene	99.4	98.6	99.7	99.7	96.8
	Ethanol	99.8	99.9	99.7	99.8	93.0

2.8 光固化膜的基本性能

固化膜的具体测试值见Tab.2和Tab.3。5种固化膜的凝胶含量均在80%以上，其中HEA半封端的IPDI树脂凝胶含量表现优异，这说明树脂的固化程度相对完整且均一。所有固化膜均表现出耐酸、碱溶性及耐溶剂性。固化膜的碱溶性可能是因为固化膜的结构中存在大量酯键，在碱性条件下可发生水解反应促使酯键断裂产生羧基，从而形成有机羧酸盐使其具有水溶性[25]，因此，固化膜可以在碱性溶液中完全溶解。另外，所有固化膜表现出较高的铅笔硬度，可能是由于异氰酸酯的加入提高了树脂整体的刚性。ESO和HEA具有的不饱和双键及脂肪族长链段的结构则使其表现出优异的柔韧性和高光泽度[26,27]。

3 结论

本文首先运用一锅法制备了AESO，通过添加一定含量的异氰酸酯单体或HEA半封端的异氰酸酯，成功制备了一种新型、生物基含量达30%以上的环氧大豆油基丙烯酸-聚氨酯树脂，反应过程不含任何有机溶剂。表征及研究了该树脂及其光固化膜的力学性能、热稳定性、黏度和碱溶性等。结果表明，HEA的存在可以提高固化膜的综合性能，其中，异氰酸酯添加量为5%的HEA半封端的IPDI树脂表现出最佳的动态力学性能、拉伸性能及耐热性等。该树脂具有43.4 Pa·s的黏度、65.3 ℃的玻璃化转变温度、2139.4 mol/m^{3}的交联密度及27.4 MPa的拉伸强度。此外，还具有80 ℃烘箱放置7 d不凝胶的优异耐热性。综上所述，该树脂工艺简单、成本较低，生物基含量达30%以上且性能优异，为生物基产品的开发提供了一种新的合成工艺及思路，在生物基光固化涂料领域具有潜在的应用价值。

参考文献：

[1] Ren Y X, Dong Y S, Yang R N, *et al.* Preparation and properties of ultraviolet/thermal dual- curable polyurethane acrylate[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2020, 99: 102580.

[2] 吴智慧. UV-LED紫外光固化技术在家具与木制品表面装饰中的应用[J]. 高分子学报, 2020, 41(6): 9-25.
Wu Z H. Application of UV- LED UV curing technology in Surface decoration of furniture and wood products[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 41(6): 9-25.

[3] Chen J H, Peng K M, Tu W P. Novel waterborne UV-curable coatings based on hyperbranched polymers *via* electrophoretic deposition[J]. RSC Advances, 2019, 9: 11013-11025.

[4] Hu F S, Yadav S K, La Scala J J, *et al.* Epoxidized soybean oil

modified using fatty acids as toughenersfor thermosetting epoxy resins: part 1[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: 50570.

[5] Chen C L, Podolsky J H, Williams R C, *et al.* Laboratory investigation of using acrylated epoxidized soybean oil (AESO) for asphalt modification[J]. Construction and Building Materials, 2018, 187: 267-279.

[6] 李志斌, 应俏, 袁新兵, 等. 环氧大豆油丙烯酸酯浸渍改性速生木材的性能及改性机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 11(38):49-57.
Li Z B, Ying Q, Yuan X B, *et al*. Properties and modification mechanism of impregnated modified acrylate in epoxy soybean oil [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022,11(38): 49-57.

[7] Bednarczyk P, Nowak M, Mozelewska K, *et al.* Photocurable coatings based on bio-renewable oligomers and monomers[J]. Materials, 2021, 14: 7731.

[8] 赵烽,李梦,赵欣. 玻璃纤维增强环氧大豆油丙烯酸酯树脂基复合材料含浸压力固化过程的数值模拟[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 10(38): 110-116.
Zhao F, Li M, Zhao X. Numerical simulation of the curing process of glass fiber reinforced epoxy soybean oil [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022,10(38): 110-116.

[9] 吴素平, 容敏智, 章明秋. 马来酸酐和丙烯酸改性环氧大豆油基泡沫塑料[J]. 高分子学报, 2014(4): 540-550.
Wu S P, Yong M Z, Zhang M Q. Epoxy soybean oil foam modified by maleic anhydride and acrylic acid [J]. Acta Polymerica Sinica, 2014(4): 540-550.

[10] Wu Q, Hu Y, Tang J, *et al.* High-performance soybean-oil-based epoxy acrylate resins: “green” synthesis and application in UV-curable coatings[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6: 8340-8349.

[11] Li X, Wang D, Zhao L Y, *et al.* UV LED curable epoxy soybean-oil-based waterborne PUA resin for wood coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 151: 105942.

[12] Zhou M X, Hu Y, Zhou X H, *et al.* A solvent-free and scalable method to prepare alkali soluble soybean oil-based epoxy acrylic resin for photoresist application[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 191: 115877.

[13] Cao J, Fan H, Li B G, *et al*. Synthesis and evaluation of double-decker silsesquioxanes as modifying agent for epoxy resin[J]. Polymer, 2017, 124: 157-167.

[14] Sharma G V R, Reddy M V, Omprakash G, *et al.* Ring opening in epoxy, propoxy carbazole with various amines using ionic liquid as green solvent[J]. Universal Journal of Chemistry, 2014, 2: 40-52.

[15] Li P S, Chu Z Z, Chen Y W, *et al.* One-pot and solvent-free synthesis of castor oil-based polyurethane acrylate oligomers for UV-curable coatings applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 159: 106398.

[16] Wu Q, Hu Y, Tang J J, *et al.* High-performance soybean-oil-based epoxy acrylate resins: "green" synthesis and application in UV-curable coatings[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6: 8340-8349.

[17] Wang C S, Ding L, He M, *et al.* Facile one-step synthesis of bio-based AESO resins[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2016, 118: 1463-1469.

[18] Tang J, Zhang J, Lu J, *et al.* Preparation and properties of plant-oil-based epoxy acrylate-like resins for UV-curable coatings[J]. Polymers, 2020, 12: 2165.

[19] 赵雨花,亢茂青,王心葵. 水性聚氨酯胶黏剂性能影响因素探讨II——结构因素的影响[J]. 粘接, 2012(8): 64-68.
Zhao Y H, Kang M Q, Wang X K. Influence factors on properties of waterborne polyurethane adhesives II -- influence of structural factors[J]. Adhesion, 2012(8): 64-68.

[20] Liang B, Zhao J, Li G, *et al.* Facile synthesis and characterization of novel multi-functional bio-based acrylate prepolymers derived from tung oil and its application in UV-curable coatings[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 138: 111585.

[21] Ozkur S, Leskovšek M, Golja B, *et al.* Characterization of thermo-mechanical and morphological properties of jute fabric reinforced epoxy/AESO bio-composites[J]. Fibers and Polymers, 2021, 22: 3414-3424.

[22] 鲍俊翔, 谢晖, 黄莉, 等. UV固化生物基改性柔性环氧丙烯酸酯的合成及性能[J]. 涂料工业, 2020, 50(2): 7-13.
Bao J X, Xie H, Huang L, *et al.* Synthesis and properties of UV curable bio-based flexible epoxy acrylate[J]. Coatings Industry, 2020, 50(2): 7-13.

[23] Shnawa H A, Khalaf M N, Jahani Y. Thermal degradation, dynamic mechanical and morphological properties of PVC stabilized with natural polyphenol-based epoxy resin[J]. Polymer Bulletin, 2018, 75: 3473-3498.

[24] Ge Z, Zhang W G, Huang C, *et al*. Study on epoxy resin toughened by epoxidized hydroxy-terminated polybutadiene[J].

Materials, 2018, 11: 932.

[25] Sun F, Liao B, Zhang L, *et al*. Synthesis and characterization of alkali-soluble photosensitive polysiloxane urethane acrylate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120: 3604-3612.

[26] Liu M H, Lyu S Y, Peng L M, *et al*. Improvement of toughness and mechanical properties of furfurylated wood by biosourced epoxidized soybean oil[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9: 8142-8155.

[27] Saeed A, Shabir G. Synthesis of thermally stable high gloss water dispersible polyurethane/polyacrylate resins[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76: 1135-1143.

Preparation and Characterization of an Epoxy Soybean Oil-Based Acrylate-Polyurethane Resin

Yingzi Huang[1], Tongxin Huang[1], Mengxuan Zhou[1], Qingzhong Ye[2], Yaliang Xiao[3], Yang Hu[1], Zhuohong Yang[1]

(*1. Key Laboratory of Bio-Based Materials and Energy, Ministry of Education, College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Guangzhou Zuosheng Cosmetics Co., LTD., Guangzhou 510900, China; 3. Guangdong Blue Ocean Technology Co, LTD., Foshan 528100, China*)

ABSTRACT: The development of new renewable bio-based resins is an important means to realize the substitution of petroleum-based related products and green and sustainable development. In this paper, epoxy soybean oil-based acrylic resin (AESO) was prepared by one-pot method using maleic anhydride (MA), methyl tetrahydrophthalic anhydride (MTHPA), hydroxyethyl acrylate (HEA) and epoxy soybean oil (ESO) as raw materials. A certain amount of isocyanate or HEA semi-sealed isocyanate was added to the resin to obtain an epoxy soybean oil-based acrylate-polyurethane resin with a bio-base content of more than 30%. The effects of different isocyanate types and amounts on photocuring activity, thermal stability and tensile properties of resin were investigated. Through the dynamic thermo-mechanical, mechanical properties and rheological viscosity tests, the results show that the introduction of HEA structure can increase the glass transition temperature to 65.3 ℃, the energy storage modulus to 1417.9 MPa. the tensile strength is up to 27.4 MPa and the fracture elongation is 67.2%. The viscosity is reduced to 43.4 Pa · s. At the same time, the gel-found rate of the above two resins is more than 86%, both of which have alkali soluble, excellent solvent resistance and high gloss. This study provided a new idea for the development of epoxy soybean oil-based acrylate-polyurethane resin, which is helpful to broaden its application in the field of bio-based light curing coating.

Keywords: soybean oil; light curing; one pot method; bio-based; acrylic-polyurethane resin