

环氧大豆油丙烯酸酯的合成工艺

陈赛艳, 文静, 王金茹, 卢蓉, 周末
(四川农业大学 食品学院, 雅安 625014)

摘要: **目的** 研究环氧大豆油丙烯酸酯(AESO)的最佳合成工艺条件。**方法** 采用蒽醌为催化剂, 对甲基苯酚作阻聚剂, 并将其与环氧大豆油、丙烯酸混合进行加成反应, 通过酸值控制反应终点, 再经过丁酮、乙醚溶解, 沉淀后得到纯化的AESO, 并研究环氧大豆油与丙烯酸的投料比、催化剂用量、阻聚剂用量对反应及产物的影响。**结果** 环氧大豆油与丙烯酸的投料比(用环氧基和羧基的物质的量比 $n_{\text{环氧基}} : n_{\text{羧基}}$ 表示)为1.12:1, 催化剂的质量分数为1.2%, 阻聚剂的质量分数为0.10%时, AESO的粘度为47.31 mPa·s, 酸值为4.73 mg/g(以KOH的质量计), 树脂为高透明度无色透明的流体, 光泽度为 2 ± 1 , 明度为 $(90 \pm 5)\%$ 。**结论** 环氧基用量过高会降低产品的粘度; 催化剂用量过高会降低产品的粘度和酸值; 合成树脂的光泽度和明度较高, 符合油墨用树脂的标准。

关键词: 环氧大豆油, 丙烯酸酯; 酸值; 粘度

中图分类号: TQ225 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)11-0117-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.11.017

Synthetic Process of Epoxidized Soybean Oil Acrylate

CHEN Sai-yan, WEN Jing, WANG Jin-ru, LU Rong, ZHOU Mo

(School of Food Science, Sichuan Agricultural University, Yaan 625014, China)

ABSTRACT: The work aims to optimize the synthetic process conditions of epoxidized soybean oil acrylate (AESO). AESO was synthesized with epoxidized soybean oil and acrylic acid by adding anthraquinone as catalyst, p-methoxyphenol as inhibitor. The reaction was completed with acid value as indication. The reaction product was dissolved and precipitated by butanone and ether. Then AESO was refined at the end of the purification. The effects of the ratio of epoxidized soybean oil to acrylic acid, the consumption of catalyst and inhibitor on the reaction and product were studied. When ratio of epoxy soybean oil to acrylic acid (mass ratio of epoxy and carboxyl $n_{\text{epoxy}} : n_{\text{carboxyl}}$) was 1.12 : 1, the mass fraction of catalyst was 1.2% (mass fraction) and the mass fraction of the inhibitor was 0.10% (mass fraction), the viscosity of AESO was 47.31 mPa·s, and the acid value was 4.73 mg/g (in the mass of KOH). AESO was transparent liquid with glossiness of 2 ± 1 and brightness of $(90 \pm 5)\%$. Excessively high amount of epoxy group will decrease the viscosity of the product. Excessively high amount of catalyst will decrease the viscosity and acid value of the product. Gloss and brightness of synthetic resin are higher, conforming to the standard on resin for printing ink.

KEY WORDS: epoxidized soybean oil, acrylate; acid value; viscosity

环氧化大豆油具有原材料来源丰富、价格低廉的特点, 且卫生无毒、光稳定性强、热稳定性强、耐溶

收稿日期: 2019-01-03

基金项目: 四川农业大学2018年大学生创新训练计划(201810626143); 四川农业大学2019年本科生科研兴趣培养计划(2018530)

作者简介: 陈赛艳(1983—), 女, 工学博士, 四川农业大学讲师, 主要研究方向为食品包装。

剂好,同时应用后的废弃物易于降解,环境负担小,因此在食品包装材料中应用广泛^[1]。其子式为 $C_{57}H_{98}O_{12}$,分子量约1000。实验室自制的环氧大豆油为部分环氧化大豆油,环氧值一般不低于6.0%^[2]。分子链上环氧基和双键共存的结构特点使得环氧大豆油化学反应性活跃,具有进一步改性的可能。

将环氧大豆油与丙烯酸酯化后可合成环氧大豆油丙烯酸酯(Acrylated Epoxidized Soybean Oil,简称AESO),反应过程的实质是羧酸和环氧基进行加成。目前在实验室中的AESO合成有2种方法。

1)半酯改性法^[2-3]。在环氧树脂中加入醇,在醇的活泼氢作用下,部分环氧基进行开环反应,部分环氧基再进行丙烯酸酯化反应,制得AESO。

2)直接反应法。将环氧大豆油同丙烯酸酯在催化作用下进行开环酯化反应。目前的文献报道中多采用第2种。在反应过程中,环氧大豆油的环氧基首先在催化剂的作用下发生开环反应并结合催化剂的电荷,带上正电荷。这种显正电性的结构有利于丙烯酸作为亲核试剂对环氧基进行反应,导致环氧基开环,在环氧基开环后,环氧大豆油分子与丙烯酸中的亲核基团将结合,生成环氧大豆油丙烯酸酯^[4-5],这是一种粘度低、刺激性小、颜料润湿性优良的齐聚物^[6-8]。一些研究者从催化剂筛选、反应物配比、反应温度、反应时间等方面优化AESO的合成工艺。谢慕华^[9]等采用直接合成法研究了AESO的合成工艺;邢宏龙^[10]等深入探究了合成AESO齐聚物的最佳实验条件;国外的Borden^[11-12]和Trecker^[13-15]等用直接合成法制备出了AESO;Behera等^[16]在氮气氛围下直接合成AESO,并对其性能进行了研究。Pelletier等人^[17-18]采用不同光引发剂进行紫外光固化,提高了AESO的环氧大豆油转化率和紫外光固化活性。

文中拟采用环氧大豆油中环氧基与丙烯酸中羧基进行酯化反应。在研究过程中,通过优化环氧基与羧基的配比、催化剂用量和阻聚剂用量,合成粘度、酸值、色密度、光泽度均较为优良的环氧大豆油丙烯酸酯AESO,并将其应用于油墨中。

1 实验

1.1 试剂和仪器

试剂主要有金龙鱼大豆油,食品级,中粮集团;丙烯酸、蒽醌、对甲氧基苯酚、丁酮、乙醚、氢氧化钾、酚酞,以上试剂均为AR,成都市科隆化学品有限公司。主要仪器有集热式磁力搅拌器DF-101S(成都国伟仪器有限公司)、数显旋转粘度计NDJ-8S(上海平轩科学仪器有限公司)、刮板细度计QXD0-25-50-100-150(天津鑫达实验设备有限公司)、光泽度仪YT-GM(杭州研特科技有限公司)、分光测色计CM-2300d(柯尼卡美能达公司)、电子天平Y3002(上海舜宇恒平科学仪器有限公司)。

1.2 AESO的合成

环氧大豆油丙烯酸酯的合成是在装有恒压滴液漏斗、冷凝管、电动搅拌器的三口烧瓶中进行的。将环氧大豆油与丙烯酸按一定比例(用环氧基和羧基的物质质量比 $n_{\text{环氧基}}:n_{\text{羧基}}$ 表示)混合,常温下搅拌5~10 min,再缓慢添加一定量的催化剂,边搅拌边升温至80℃^[19],保温30 min,随后升温至120℃,再保温。此外,定期测定反应物的酸值,当酸值小于8 mg/g时停止反应,将所得产物倒入丁酮中,待其溶解后,将其倒入乙醚中沉淀,分离沉淀物,除去未反应的多余丙烯酸,得到纯化的大豆油丙烯酸酯AESO。

1.3 性能检测

- 1)酸值按照GB 1668—81中的方法检测。
- 2)粘度按照GB/T 13217.4—2008中的方法检测。
- 3)明度按照GB/T 13217.1—2008中的方法检测。
- 4)光泽度按照GB/T 13217.2—2008中的方法检测。

2 AESO合成原理

环氧大豆油丙烯酸酯是由环氧大豆油在催化剂作用下与丙烯酸进行酯化反应得到的,其合成原理见图1—2^[4,21-22]。

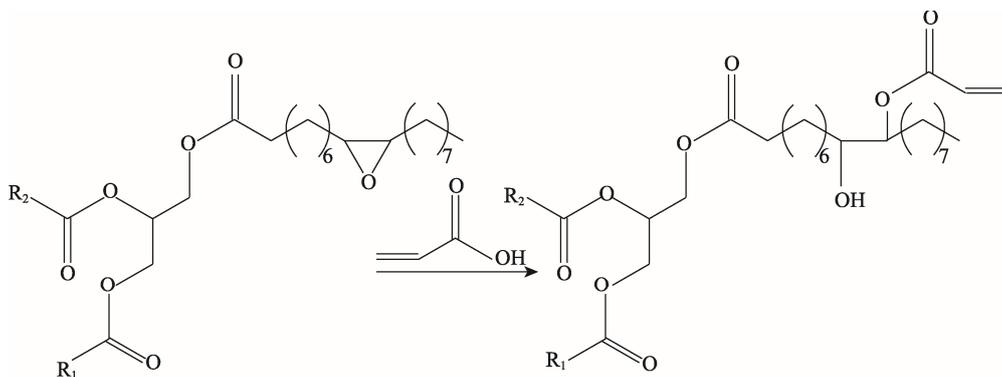


图1 AESO合成示意
Fig.1 Diagram of AESO synthesis

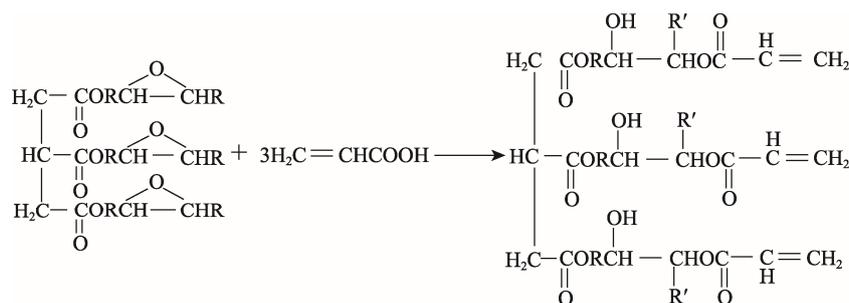


图 2 AESO 的合成反应式
Fig.2 Equation of AESO synthesis

从图 1—2 可见，其核心反应过程是环氧基在羧基作用下的开环与加成过程。该实验采用 120 °C 进行保温反应，是因为高温可使酯化反应生成的水分快速挥发，促进酯化反应进行；同时，在反应动力学方面，温度越高反应速率常数越大^[4,20,23—24]。此外，从结构可以看出环氧化油的环氧基团在分子链内部，其活性不如双酚类环氧树脂活泼，故对反应温度要求较高^[4]。由于环氧大豆油中环氧基反应活性不高，只靠丙烯酸的酸性催化环氧开环，反应较慢，且反应后仍有部分羟基和环氧基存在；同时一些副反应也不可避免，如环氧树脂本身的开环聚合、丙烯酸与开环聚合产生的羟基发生酯化反应、环氧基团与羟基的醚化交联以及乙烯基的聚合等^[22]，因此，为了加快酯化反应的进行，同时减少副反应的发生，可以在系统中加入催化剂，促进羧基和环氧基的酯化反应，同时降低副反应的发生几率。该研究选用蒽醌为催化剂，通过优化催化剂和阻聚剂的用量，合成质地均一、颜色透明的 AESO，并测得环氧大豆油的环氧值由 13.27 mol/(100 g)降低至 2 mol/(100 g)，故环氧基反应较为完全，产物为 AESO。通过上述反应原理还发现，环氧化大豆油中环氧基一般处于分子链的中间位置，且分布比较随机，受空间位阻的影响，环氧基的反应活性较理论值低，因此，环氧基相比于羧基必须过量才能促使酯化反应进行的较为完全^[25]。

3 结果与讨论

3.1 投料比对 AESO 的影响

反应过程中，环氧大豆油用量采用环氧基的物质的量表示，丙烯酸用量采用羧基的物质的量表示。由 AESO 的合成原理发现，理想化的物质的量之比是环氧大豆油中环氧基与丙烯酸中羧基的摩尔比应为 1 : 1。由于环氧大豆油中环氧基位于分子链的中间，其反应活性稍弱于双酚 A 型环氧树脂，因此，为确保酯化反应进行完全，环氧大豆油应稍微过量。根据廖峰^[3]、王欣^[4]、李婷婷等的研究结果^[25]及前期预实验，选取了 5 个不同的环氧基与羧基物质质量比值，分别为 1 : 1, 1.05 : 1, 1.12 : 1, 1.2 : 1 和 1.25 : 1,

结果见图 3 和图 4。此时环氧大豆油质量为 60 g，丙烯酸为 4.10 g，催化剂蒽醌为 0.64 g，阻聚剂对甲氧基苯酚为 0.06 g。

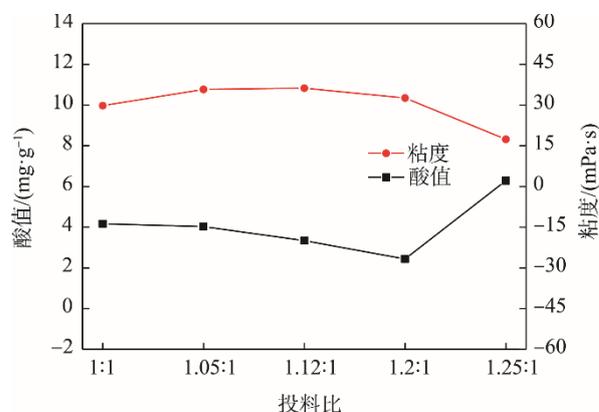


图 3 投料比 ($n_{\text{环氧基}} : n_{\text{羧基}}$) 对 AESO 酸值、粘度的影响
Fig.3 Effect of $n_{\text{epoxy}} : n_{\text{carboxyl}}$ on acid value and viscosity of AESO

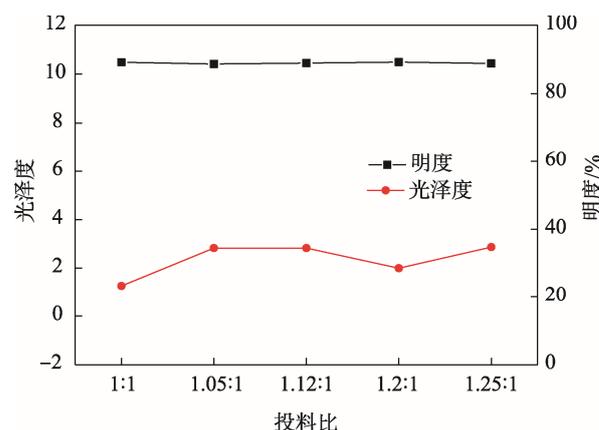


图 4 投料比 ($n_{\text{环氧基}} : n_{\text{羧基}}$) 对 AESO 明度、光泽度的影响
Fig.4 Effect of $n_{\text{epoxy}} : n_{\text{carboxyl}}$ on brightness and glossiness of AESO

由图 3 可知，当环氧基与羧基物质的量之比低于 1.2 : 1 时，随着环氧基含量增加，酸值降低，表明反应在迅速进行。这是因为反应物中环氧树脂稍稍过量有利于提高酯化程度，同时将丙烯酸与催化剂、阻聚剂预先混合后再加入到环氧树脂中的投料方式也有利于提高合成产物的酯化程度^[3]。当比值达到 1.2 : 1 时酸值最低，说明丙烯酸已基本反应完全，酯化率达

到最大值^[4]。AESO 的粘度在比值为 1.12:1 时达到最大,为 36.2 mPa·s。这是因为当环氧基的物质的量大于羟基时,容易发生环氧基与羟基的醚化,使反应产物粘度升高^[26],但是由于自制环氧大豆油环氧基团分布随机,反应过程中酯化率不均,导致产物的粘度不是随着反应进行而稳步升高,而是稍微降低。由图 4 可知, AESO 的明度和光泽度受投料比的影响均较少,明度一直在 88.68%~89.24% 之间,光泽度在 1.27~2.87 之间,光泽度在环氧基与羧基比值为 1.12:1 时达到最大值。上述结果表明,实验合成的 AESO 明度较高且稳定,粘度和光泽度在投料比为 1.12:1 时达到最高,粘度最高为 36.2 mPa·s,光泽度最高为 2.84,同时酸值较低为 3.34 mg/g,明度和酸值均满足树脂的应用要求,故接下来的实验中选择环氧基和羧基的用量比为 1.12:1^[20]。

3.2 催化剂用量对 AESO 的影响

反应过程中,采用蒽醌^[23]为催化剂,此时环氧大豆油质量为 60 g,丙烯酸质量为 4.10 g, $n_{\text{环氧基}}:n_{\text{羧基}}$ 为 1.12:1,阻聚剂(对甲氧基苯酚)为 0.06 g。有研究者^[20]采用系统质量 1% 的催化剂,得到了酸值较低和颜色最浅的环氧大豆油丙烯酸酯,因此,文中采用系统质量 0.8%~1.6% 的催化剂,结果见图 5 和图 6。

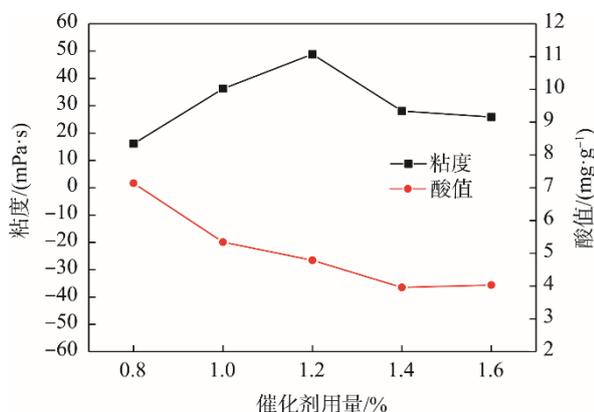


图 5 催化剂用量对 AESO 酸值、粘度的影响
Fig.5 Effect of different amount of catalyst on acid value and viscosity of AESO

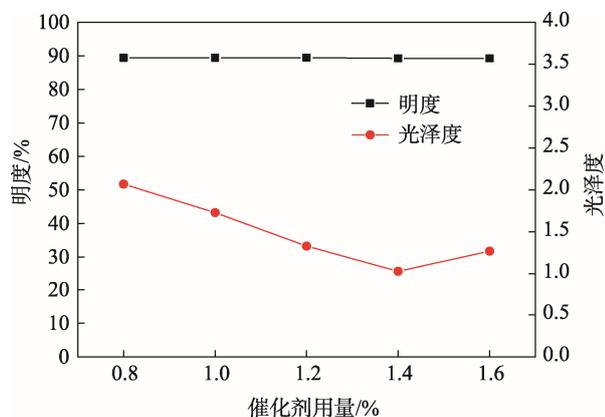


图 6 催化剂用量对 AESO 明度、光泽度的影响
Fig.6 Effect of different amount of catalyst on brightness and glossiness of AESO

由图 5—6 可知,当催化剂蒽醌的用量占系统总质量的 1.2% 时,产物粘度达到最大值,为 48.85 mPa·s;当蒽醌用量继续增加时,产物的粘度下降;酸值在蒽醌质量分数为 1.4% 时最低,为 3.96 mg/g。树脂的明度受催化剂影响不大,基本保持恒定在 89.2%~89.5% 之间;光泽度在蒽醌质量分数为 1.4% 时最低,为 1.03,但总体光泽度在 1.0~2.5 之间。

在合成反应初期,反应物浓度较大,粘度与酸值变化较快,而到后期则变得很缓慢。这主要是因为反应初期体系粘度较低,反应物浓度大,使得分子间的接触和碰撞较为频繁,从而反应速度较快。到了后期,反应物浓度下降,加之体系粘度增大,反应物分子间的碰撞几率降低,导致反应速度下降,粘度与酸值的变化也随之缓慢。由于环氧大豆油与丙烯酸的反应并不是一个均相的反应过程,故反应物的分散性不均匀易导致反应不均衡,降低反应效率。在系统中添加催化剂,在催化剂的作用下,环氧大豆油首先发生开环反应并结合催化剂的电荷,带上正电荷。这种带正电荷的结构易与丙烯酸结合,将丙烯酸的亲核基团加到环氧大豆油分子上,生成 AESO,从而加快反应进程。经研究,蒽醌作为催化剂能明显加速反应进程,但是该催化剂对共扼聚合反应的专一性较强^[23],同时较高的酸值也不利于油墨的配制,因此接下的研究中选择蒽醌用量为系统质量的 1.2% 为宜。

3.3 阻聚剂用量对 AESO 的影响

阻聚剂的作用是防止碳碳双键的聚合,以及阻止产物储存中发生的副反应。文中采用对甲氧基苯酚为阻聚剂,环氧大豆油质量为 60 g,丙烯酸为 4.10 g, $n_{\text{环氧基}}:n_{\text{羧基}}$ 为 1.12:1,催化剂蒽醌为 0.77 g,占系统总质量的 1.2%。有研究者采用占系统质量 0.1%~0.15% 的阻聚剂^[24],得到了较为理想的环氧大豆油酯化率。实验考察了阻聚剂用量为系统总质量的 0.05%~0.25% 时的 AESO 合成效果,结果见图 7 和图 8。

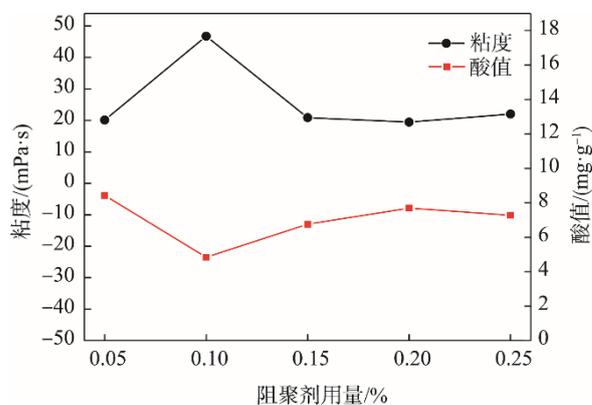


图 7 阻聚剂用量对 AESO 酸值、粘度的影响
Fig.7 Effect of different amount of inhibitor on acid value and viscosity of AESO

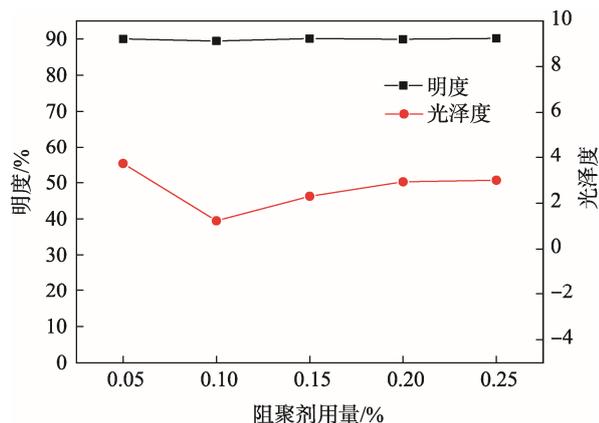


图8 阻聚剂用量对 AESO 明度、光泽度的影响
Fig.8 Effect of different amount of inhibitor on brightness and glossiness of AESO

由图 7—8 可知, 当阻聚剂的用量占环氧大豆油质量的 0.1% (0.06 g) 时, 产物粘度达到最大值, 为 46.75 mPa·s, 同时酸值最低, 为 4.84 mg/g; 继续增加阻聚剂用量, 系统粘度趋于稳定。树脂的明度和光泽度则变化不大, 分别为 89%~91%和 2.8~3.8。酚类阻聚剂在反应过程中均易被氧化, 这种氧化可以在一定程度上降低催化剂的催化活性损耗, 可以看成是阻聚剂对催化剂的保护。当阻聚剂质量分数过高时, 产物的酸值增大, 粘度趋于稳定, 原因可能是阻聚剂对自由基的截取及对聚合反应的抑制作用占优势, 此时酯化反应受阻。阻聚剂在反应中与环氧大豆油的链自由基产生反应, 形成非自由基或不能引发聚合反应的活性自由基, 从而阻止环氧大豆油的聚合。少量的阻聚剂能有效阻止环氧大豆油自身聚合, 促进环氧大豆油与丙烯酸酯的开环加成反应; 当阻聚剂用量增加时, 与大豆油的反应增强, 阻止了加成反应的进行, 导致丙烯酸酯剩余量增加, 故系统粘度降低, 酸值增加。综合树脂的各项性能可以发现, 环氧大豆油质量为 60 g, 丙烯酸质量为 4.10 g, 蒽醌质量为 0.77 g 时, 阻聚剂对甲氧基苯酚为 0.06 g, 此时树脂的酸值和粘度满足油墨用树脂的要求, 同时树脂的光泽度较高、色度浅, 能用于油墨中的连接料。

4 结语

利用自制的环氧大豆油与丙烯酸反应合成的环氧大豆油丙烯酸酯 AESO, 粘度和酸值均符合油墨用树脂的要求, 且较低的酸值有助于后期在油墨中应用时油墨的乳化, 同时粘度与前人制备的树脂粘度相比大大提高, 为之后的环氧大豆油改性研究打下了良好的基础。

参考文献:

[1] 蔡娟, 舒武炳, 负伦刚. 基于天然高分子的环氧豆油

丙烯酸酯材料[J]. 材料导报, 2006, 20(4): 49—52.

CAI Juan, SHU Wu-bing, YUN Lun-gang. Natural Polymer for Acrylated Epoxidized Soybean Oil (AESO) Materials[J]. Materials Review, 2006, 20(4): 49—52.

[2] 张秀云, 邓建国, 黄奕刚. 环氧大豆油丙烯酸酯的合成及应用研究进展[J]. 科技创新导报, 2010(7): 15—15.

ZHANG Xiu-yun, DENG Jian-guo, HUANG Yi-gang. Progress in Synthesis and Application of Epoxy Soybean Oil Acrylate[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2010(7): 15—15.

[3] 廖峰, 赖学军, 曾幸荣. 紫外光固化环氧丙烯酸酯的研究进展[J]. 化学与黏合, 2010, 32(3): 46—50.

LIAO Feng, LAI Xue-jun, ZENG Xing-rong. Research Progress in Study on UV-curable Epoxy Acrylate Resin[J]. Chemistry and Adhesion, 2010, 32(3): 46—50.

[4] 王欣, 刘丹丹, 俞勇杰, 等. 环氧大豆油丙烯酸酯光固化保护材料的合成[J]. 化学与生物工程, 2014, 31(7): 41—43.

WANG Xin, LIU Dan-dan, YU Yong-jie, et al. Synthesis of Epoxidized Soybean Oil Acrylate Light Curing Protection Materials[J]. Chemistry & Bio-engineering, 2014, 31(7): 41—43.

[5] 张秀云. 环氧大豆油丙烯酸酯的制备及 UV 固化特性研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2011.

ZHANG Xiu-yun. Synthesis of Acid Ester Epoxidized Soybean Oil and Studies on the Properties of UV Curing[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2011.

[6] 蔡娟, 舒武炳, 负伦刚. 涂料用环氧大豆油的研究进展[J]. 热固性树脂, 2005, 20(5): 32—35.

CAI Juan, SHU Wu-bing, YUN Lun-gang. Present Research Status of Coatings Using Epoxidized Soybean Oil[J]. Thermosetting Resin, 2005, 20(5): 32—35.

[7] 江美娟, 伍社毛, 高黎, 等. 辅助增塑剂环氧大豆油对丁腈橡胶/聚丙烯热塑性硫化胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2006, 29(4): 297—299.

JIANG Mei-juan, WU She-mao, GAO Li, et al. Effect of Assistant Plasticizer Epoxidized Soybean Oil on Properties of Nitrile Rubber/Polypropylene Thermoplastic Vulcanizates[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2006, 29(4): 297—299.

[8] 颜萍, 陈文求, 徐祖顺. 大豆油衍生物的制备及其在涂料中的应用[J]. 试验研究与应用, 2013, 16(2): 1—5.

YAN Ping, CHEN Wen-qiu, XU Zu-shun. Preparation of Soybean Oil Derivatives and Their Application in Coating Industry[J]. Experimental Research and Application, 2013, 16(2): 1—5.

[9] 谢幕华, 周丽华, 马家举, 等. 分散剂对有色体系中颜料分散稳定性的影响[J]. 淮南工业学院学报, 2002, 22(2): 60—62.

XIE Mu-hua, ZHOU Li-hua, MA Jia-ju, et al. The In-

- fluences of Dispersant on the Stability of the Paint Dispersion in Color System[J]. *Journal of Huainan Institute of Technology*, 2002, 22(2): 60—62.
- [10] 刑宏龙, 朱安峰. 碱溶性环氧丙烯酸酯齐聚物的合成及性能研究[J]. *安徽理工大学学报(自然科学版)*, 2004, 24(3): 57—60.
XING Hong-long, ZHU An-feng. The Study on the Synthesis of Alkali Developable Photosensitive Oligomer and the Property of Precursor[J]. *Journal of Anhui University of Science and Technology (Natural Science)*, 2004, 24(3): 57—60.
- [11] SEPEUR S, KUNZE N, WERNER B, et al. UV Curable Hard Coating on Plastics[J]. *Thin Solid Films*, 1999(351): 216—219.
- [12] KIM H K, KIIM Y B, CHO J D, et al. Synthesis and Characterization Radiation-curable Monomers for Antistatic Coating[J]. *Progress in Organic Coating*, 2003, 48: 34—42.
- [13] WOUTERS M E L, WOLFS D P, VANDER LINDE M C, et al. Transparent UV Curable Antistatic Hybrid Coating on Polycarbonate Prepared by the Sol Gel Method[J]. *Progress in Organic Coating*, 2004, 51: 312—320.
- [14] 杨建文, 曾兆华, 陈用烈. 光固化涂料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 25—27.
YANG Jian-wen, ZENG Zhao-hua, CHEN Yong-lie. *UV Curable Coatings and Their Applications*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [15] BAPAI M, SHUKLA V, KUMAR A. Film Performance and UV Curing of Epoxy Acrylate Resins[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2002, 44: 271—278.
- [16] BEHERA D, BANTHIM A K. Synthesis, Characterization, and Kinetics Study of Thermal Decomposition of Epoxidized Soybean Oil Acrylate[J]. *Wiley Periodicals*, 2008, 109: 2583—2590.
- [17] PELLETIER H, GANDINI A. Preparation of Acrylated and Urethanated Triacylglycerols[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2006, 108(5): 411—420.
- [18] PELLETIER H, BELGACEM N, GANDINI A. Acrylated Vegetable Oils as Photocrosslinkable Materials[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99(6): 3218—3221.
- [19] PARK Y J, LIMA D H, KIMA H J, et al. UV-and Thermal-curing Behaviors of Dual-curable Adhesives Based on Epoxy Acrylate Oligomers[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2009, 29(7): 710—717.
- [20] 许锐. 基于大豆油的改性产品的研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2009.
XU Rui. *Research on Modified Products Based on Soybean Oil*[D]. Xiamen: Xiamen University, 2009.
- [21] 李春光. 含硫单体的合成及光聚合性能[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
LI Chun-guang. *Synthesis Photo-polymerization Behavior and Properties of Sulfur-containing Monomers*[J]. Beijing: Beijing University of Chemical and Technology, 2013.
- [22] RAVVE A. *Light-associated Reactions of Synthetic Polymers*[M]. New York: Springer Science, 2009.
- [23] 王鑫. 大豆油基胶印新闻油墨的研制[D]. 天津: 天津科技大学, 2008.
WANG Xin. *Study on Preparation of Environment Friendly Soy-based News Printing Ink*[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2008.
- [24] 张秀云, 邓建国, 黄奕刚, 等. 反应条件对环氧大豆油酯化反应的影响[J]. *精细化工*, 2011, 28(3): 217—221.
ZHANG Xiu-yun, DENG Jian-guo, HUANG Yi-gang, et al. Research of Reaction Conditions on Esterification of Epoxy Soybean Oil[J]. *Ine Chemicals*, 2011, 28(3): 217—221.
- [25] 李婷婷, 张志明, 彭聪. 环氧化食用油丙烯酸酯的制备与表征[J]. *化学世界*, 2014, 55(6): 355—358.
LI Ting-ting, ZHANG Zhi-ming, PENG Cong. Preparation and Characterization of Epoxidized Oil Acrylate[J]. *Chemical World*, 2014, 55(6): 355—358.
- [26] 魏铭, 李艳, 徐义. 乙酰丙酮铬/三乙胺催化合成环氧豆油丙烯酸酯[J]. *热固性树脂*, 2014, 29(2): 42—46.
WEI Ming, LI Yan, XU Yi. Synthesis UV Curable Epoxidized Soybean Oil Acrylate Using Complex Catalyst of Chromium Acetylacetonate and Triethylamine[J]. *Thermosetting Resin*, 2014, 29(2): 42—46.