

## Non-isothermal curing kinetics of soybean oil-based resins: effect of initiator and reactive diluent

■ The significant emphasis on environmental issues and limitation of petroleum resources have resulted in developing biobased polymer to replace their petroleum-based counterparts. As an important oil and grain resource, soybean oil is extracted from soybean seeds by a pressing process. Soybean oil has become a prominent chemical raw material for application in biofuels, coatings, plasticizers, polymers, and composites. A commercially available soybean oil derivative, acrylated epoxidized soybean oil (AESO), is produced through the epoxidation of C=C bonds and the use of acrylic acid for epoxide-ring opening. AESO has three flexible long molecular chains and high molecular weight, and thus the cured AESO polymer exhibits poor physical and mechanical properties due to the lack of rigid structure and low cross-linking density. Therefore, small molecular monomers are usually added as reactive diluents (RDs)



to increase the cross-linking density and rigidity of the cured polymers. Styrene is a traditionally perfect RD but is limited by its high volatility, inhalability, and potential carcinogenicity. Many petroleum-based RDs such as divinylbenzene, N-vinyl pyrrolidone, 1,4-butanediol dimethacrylate, and trimethylolpropane trimethacrylate can be used to replace styrene for co-polymerizing with AESO. These monomers have many reactive sites, and the resulting resins exhibit fast curing rate and high cross-linking density. Concerning the sustainability of materials, current research on AESO resins mostly focuses on the exploitation of biobased substitutes for styrene to prepare AESO polymers with a high biobased content. The recently developed biobased comonomers are mostly derived from fatty acids, cardanol, lignin, isosorbide, and tannic acid.

### The study

Soybean oil has been utilized as a raw material to develop biobased polymer to replace petroleum-based counterparts due to its abundance, renewability, and molecular designability.

The curing of AESO resins normally refers to the free-radical polymerization of C=C bonds, which is closely related to the types of initiators and reactive diluents (RDs). In a study led by a group of researchers of the Fujian Agriculture and Forestry University, the processing parameters and curing kinetic mechanism of AESO resins were investigated based on the extrapolation method, Kissinger, Crane, and Friedman equations, and the influences of initiators and RDs on the curing of the resins were explored. Results indicated that the types of initiators significantly affected the processability and curing kinetics of AESO resins, and the curing temperatures and reaction activation energy of the resins were strongly associated with the decomposition temperature and activation energy of the initiators. The number of C=C bonds and molecular structure of RDs considerably influence the curing characteristics of the resins. The addition of RDs endowed the reaction more complexity, and the activation energy significantly depended on the level of C=C conversion.

## Cinetica dell'indurimento non-isotermica delle resine a base di olio di semi di soia: effetti esercitati dall'iniziatore e dal diluente reattivo

■ L'accento posto sulle tematiche ambientali e i limiti a cui sono soggette le risorse di petrolio sono sfociati nello sviluppo dei polimeri bio per sostituire le controparti a base oleosa. Valida risorsa di olio e fibra, l'olio di semi di soia è estratto dai semi di soia mediante compressione. L'olio di semi di soia è ormai un'importante materia prima chimica per l'applicazione nei bio-combustibili, rivestimenti, plastificanti, polimeri e compositi. Come derivato dell'olio di semi di soia disponibile in commercio, l'olio di soia acrilato epossidato (AESO), viene prodotto mediante epossidazione dei legami C=C e con l'utilizzo dell'acido acrilico per l'apertura dell'anello epossidico. AESO ha tre catene molecolari lunghe flessibili e alto peso molecolare, quindi il polimero AESO reticolato mostra scarse proprietà fisico-meccaniche a causa della mancanza di una struttura rigida e della ridotta densità di reticolazione. Di conseguenza, per incrementare la densità di reticolazione e la rigidità dei polimeri reticolati, vengono solitamente aggiunti come diluenti reattivi (RDs) piccoli monomeri molecolari. Lo stirene è un RD convenzionale perfetto ma limitato dalla sua elevata volatilità, possibile inalazione e potenziale effetto cancerogeno. Molti diluenti reattivi a base di petrolio come il divinil-benzene, N-vinil pirrolidone, 1,4-butanediolo dimetacrilato e trimetilol-propano trimetacrilato possono essere utilizzati per sostituire lo stirene per copolimerizzazione con AESO. Questi monomeri hanno molti punti di reazione e le resine che se ne ricavano presentano un grado di reticolazione accelerato ed elevata densità di reticolazione. Per quanto concerne la sostenibilità dei materiali, le ricerche attuali sul tema delle resine AESO si concentrano principalmente sull'utilizzo dei sostituti bio dello stirene per la preparazione dei polimeri AESO ad alto contenuto bio. I co-monomeri bio recentemente messi a punto sono ricavati principalmente dagli acidi grassi, dal cardanolo, dalla lignina, isosorbide e dall'acido tannico.

### Lo studio

L'olio di semi di soia viene utilizzato come materia prima per mettere a punto polimeri bio in sostituzione delle controparti di origine fossile, grazie alla grande quantità disponibile, alla rinnovabilità e allo sviluppo molecolare.

La reticolazione delle resine AESO fa riferimento normalmente alla polimerizzazione del radicale libero dei legami C=C, strettamente correlata alle tipologie di iniziatori e di diluenti reattivi (RDs). In uno studio eseguito da un gruppo di ricercatori della Fujian Agricultural and Forestry University, sono stati analizzati i parametri di processo e il meccanismo della cinetica di reticolazione delle resine AESO con il metodo dell'estrapolazione, le equazioni Kissinger, Crane e Friedman oltre agliflussi esercitati dagli iniziatori e RD sulla reticolazione delle resine.

I risultati ottenuti hanno indicato che le tipologie di iniziatori hanno fortemente influenzato la lavorabilità e la cinetica di reticolazione delle resine AESO e le temperature e l'energia di attivazione della reazione delle resine sono state associate alla temperatura di decomposizione e all'energia di attivazione degli iniziatori. Il numero di legami C=C e la struttura molecolare dei diluenti reattivi hanno influito in modo considerevole sulle caratteristiche di reticolazione delle resine. L'aggiunta degli RD ha reso la reazione più complessa e l'energia di attivazione è dipesa in modo considerevole dal grado di conversione C=C.