

# 乌柏籽油制备多碳一甲二辛酯的研究

李科<sup>1</sup>, 陈洁<sup>1</sup>, 蒋剑春<sup>1,2\*</sup>, 聂小安<sup>1,2</sup>, 黄金瑞<sup>1</sup>, 陈水根<sup>1</sup>, 郭欣<sup>3</sup>

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 生物质化学利用国家工程实验室, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏南京 210042; 2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京 100091; 3. 南京林业大学南方学院, 江苏南京 210037)

**摘要:** 选用具有丰富不饱和键的乌柏籽油为原料, 并通过酯交换、异构化、D-A 反应、酯化等反应对其改性合成了具有六元环结构的多酯类增塑剂-多碳一甲二辛酯。结果表明, 将马来酸二辛酯与乌柏油甲酯在碘催化下可同步共轭与 D-A 反应, 乌柏油甲酯与马来酸酐的物质的量之比为 1:0.7, 反应温度在 180℃, 反应时间为 3 h; 其产品不仅对 PVC 具有较好的增塑性能, 且热稳定性明显优于 DOP。

**关键词:** 环氧脂肪酸辛酯; 增塑剂; 乌柏籽油; 塑料助剂

**中图分类号:** TQ645.1; TQ414.5

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)12-0112-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.12.029

## Synthesis and performance of more carbon tricarboxylic dibutyl-monomethyl ester

LI Ke<sup>1</sup>, CHEN Jie<sup>1</sup>, JIANG Jian-chun<sup>1,2\*</sup>, NIE Xiao-an<sup>1,2</sup>, HUANG Jin-rui,  
CHEN Shui-gen<sup>1</sup>, GUO Xin<sup>3</sup>

(1. Institute of Chemical Industry of Forestry Products, CAF, National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization, Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210042, China;  
2. Institute of New Technology of Forest, CAF, Beijing 100091, China;  
3. Nanfang College of Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** Choose stillingia oil which has abundant unsaturated bond as raw material, adopt a series of reactions, such as transesterification, isomerization reaction, D-A addition, esterification reaction, synthesized an ester plasticizer plasticizer has six-membered construction-more carbon tricarboxylic monomethyl-dioctyl ester. The results show that: Dioctyl maleic acid ester and Stillingia oil methyl ester can be synchronous conjugated with D-A reaction with iodine as catalyst, The ratio of the amount of substance of stillingia oil methyl ester and maleic anhydride is 1:0.7, the reaction temperature at 180 °C, reaction time is 3 h; this plasticizer has better plasticizing effects on PVC, and the thermal stability was better than DOP.

**Key words:** epoxy fatty acid isoocetyl ester; plasticize; stillingia oil; plastic additive

增塑剂(塑化剂)是高分子材料(塑料)加工时为增加可塑性而添加的一种助剂, PVC 材料中增塑剂的添加量高达 40% 左右, 其中最常见邻苯二甲酸酯增塑剂对环境及人体的危害越来越受到人们的广泛关注<sup>[1]</sup>, 很多国家已经限用<sup>[2-4]</sup>。其替代产品的开发一直是塑料领域研究的热点, 其中特种增塑剂对苯二甲酸二异辛酯(DOTP)得到广泛运用<sup>[5]</sup>。但 DOTP 依旧含有苯环, 且主要来源依旧是石油。此外油脂基增塑剂也得到了迅速发展, 其主要产品为环氧油脂及环氧甲酯 2 类<sup>[6-7]</sup>, 但其也因为缺少刚性结构而存在闪点低、耐高温性差等诸多不足。然而油脂中的多不饱和键可以通过化学方法转变成共轭结构并与烯烃结构发生 D-A 反应引入六元环, 因此可以采用此法将油脂转变为带有环状结构的酯

类增塑剂。采用不同烯酸可合成与邻苯或偏苯增塑剂相似的结构, 如图 1 所示。笔者以乌柏籽油为原料, 研究了此法合成多碳一甲二辛酯(文中用 METATM 表示)的工艺, 并检测了其部分性能。

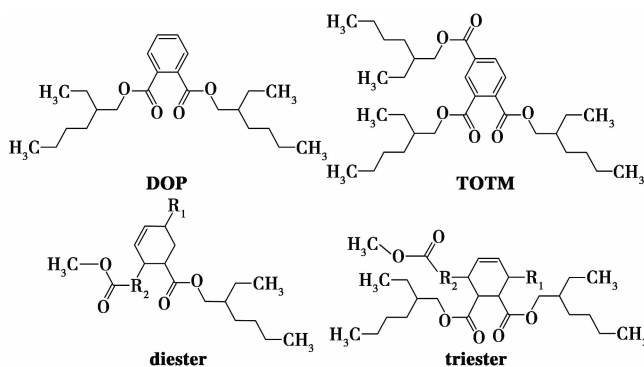


图 1 多碳多酸酯与邻苯类结构对比

收稿日期: 2015-06-09

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资助(CAFYBB2014MA011); 江苏省生物质绿色燃料与化学品重点实验室资助(JSBGFU14007); 国家科技支撑计划(2014BAD17B01, 2015BAD15B08)

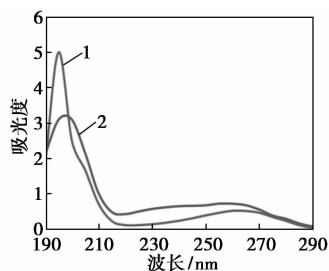
作者简介: 李科(1985-), 男, 硕士, 助理研究员, 主要从事生物质资源利用及精细化学品开发研究, liketaiping@163.com。



从表 1 中可以看出,乌柏梓油中不饱和脂肪酸占 82.334%,其中多不饱和脂肪酸占 53.293%,主要为 C10 与 C18 链,共轭组分占 6.055%,平均分子质量为 281.13。由此可见,经异构化后的乌柏油甲酯有一半可以通过 D-A 反应合成三酸三酯,且通过分析后可知,三酸三酯结构主要为 C14 与 C22 三酸三酯。

## 2.2 多碳一甲二辛酯合成路径研究

根据路径 1,首先在装有温度计、冷凝管和氮气导管的 250 mL 四口烧瓶中加入一定质量的油脂(脂肪酸甲酯),通入氮气,开启磁力搅拌。待均匀后开启加热并在 20 min 内升到 170℃,加入油脂质量 0.5% 的碘作为催化剂。恒温反应 60 min,冷却至室温,取样进行紫外吸收光谱分析(正己烷为溶剂,质量浓度为 22.5 mg/mL),结果如图 3 所示。



1—原料油脂;2—共轭化甲酯

图 3 甲酯异构化前后紫外吸收光谱分析

由图 3 可以看出,油脂经碘催化异构,孤立双键结构(200 nm)明显减少,且在 230 nm 与 270 nm 处出现共轭双键及三键的吸收峰。这说明共轭化已经发生,但也表明反应 60 min 不能使油脂中孤立双键反应完全;再反应 3 h 降温后,加入一定质量的顺丁烯二酸酐,通入氮气,开启磁力搅拌。10 min 后,开始加热并在 30 min 内升到 140℃,恒温反应 2 h 后,向四口瓶中加入去离子水除去未反应的顺丁烯二酸酐。再减压蒸馏除水,测定酸价为 75 mg(KOH)/g。这说明马来酸已与共轭甲酯反应;但按照路径 2 直接将甲酯、马来酸加入四口瓶,并在碘催化下 140℃ 反应 2 h 后测定的酸值为 74.6 mg(KOH)/g。由此可见,异构化和 D-A 反应可以同时进行,图 2 中路径 1、3 不可取。

将 D-A 反应后的多碳二酸倒入圆底三口烧瓶,称量一定质量的异辛醇,钛酸四丁酯为催化剂,接分水,搅拌升温至回流出水。结果表明,180℃ 反应 60 min 温度无明显升高,且出水很少;当无出水时减压蒸馏脱除异辛醇,称重发现几乎无变化。这说明

异辛醇很难与所合成的多碳二酸反应,这是由于多碳二酸与异辛醇结构位阻所致。由此可见,路径 1、2 不可取。

因此,采用路径 4 的方法合成多碳一甲二辛酯,其中马来酸二辛酯需预先制备,在圆底三口烧瓶中按照物质的量之比为 1:2 加入马来酸酐与异辛醇,催化剂对甲苯磺酸的质量分数为 1% (以酸酐计),反应温度为 140℃,反应至脱尽水分。降温后碱洗、水洗数次即得产品。

## 2.3 D-A 反应工艺研究

由于乌柏籽油甲酯为混合成分,在进行 D-A 反应时难以确定甲酯与马来酸二辛酯的物质的量之比。而马来酸二辛酯、马来酸酐与甲酯反应的物质的量之比是相同的,且合成多碳二酸后更易测定。所以采用甲酯与马来酸酐的 D-A 反应来确定最佳配比,并采用  $L_9(3^4)$  正交试验进行了研究。因素水平设计与结果如表 2、表 3 所示。

表 2 正交实验因素水平设计

因子	水平		
	1	2	3
$n(\text{甲酯}):n(\text{马来酸酐})(A)$	1:0.6	1:0.7	1:0.8
催化剂用量(B)/g	0.3	0.5	0.7
反应温度(C)/℃	160	170	180
反应时间(D)/min	2	2.5	3

表 3 正交实验结果分析

实验号	A	B	C	D	酸值/(mg·g <sup>-1</sup> )
1	1	1	1	1	76.60
2	1	2	2	2	61.46
3	1	3	3	3	98.26
4	2	1	2	3	95.81
5	2	2	3	1	74.68
6	2	3	1	2	80.25
7	3	1	3	2	97.54
8	3	2	1	3	70.52
9	3	3	2	1	67.52
K1	78.77	89.98	75.79	72.93	
K2	83.58	68.89	74.93	79.75	
K3	78.53	82.01	90.16	88.20	
R	5.05	21.10	15.23	15.26	

从表 3 中的极差 R 可以看出,影响甲酯与马来酸酐 D-A 反应效果的主次因素排序为 B、D、C、A;

从  $K$  值可以看出最优化工艺为  $A_2B_1C_3D_3$ , 即脂肪酸甲酯质量为 95 g, 马来酸酐的质量为 23 g, 反应温度为  $180^\circ\text{C}$ , 反应时间为 3 h。以此条件进行一组实验, 结果酸值为 98.81, 高于表 3 中其他所有数据, 说明此条件适合于合成甲酯马来酸。

## 2.4 结构表征

利用红外光谱对异构化前后的甲酯及 D-A 与酯化反应前后的变化进行测定, 其红外谱图分别如图 4、图 5 所示。

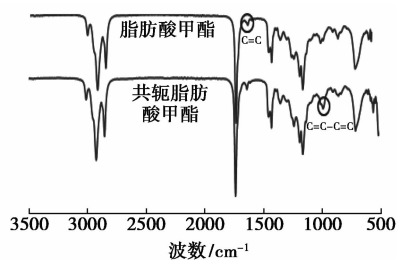


图4 脂肪酸甲酯共轭前后红外光谱图

由图 4 中可以看出, 共轭甲酯在  $986\text{ cm}^{-1}$  处出现了反-反式共轭双键的特征吸收峰, 并没有在  $982\text{ cm}^{-1}$  与  $984\text{ cm}^{-1}$  处出现顺-反式吸收峰, 这说明在碘催化下多不饱和脂肪酸主要异构产物为反-反式共轭脂肪酸甲酯。而这正是易与马来酸酐发生 D-A 反应的结构。

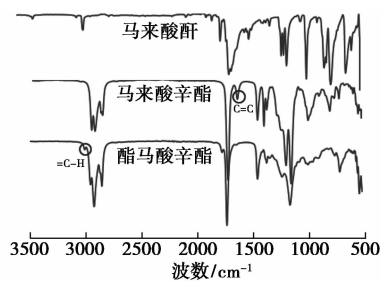


图5 酯化与 D-A 反应前后红外光谱图

由图 5 可以看出, 原料马来酸酐及酯化后产物的红外光谱有巨大差异, 这充分说明了结构在反应前后的变化; 对比马来酸辛酯与酯马酸辛酯(多碳一甲二辛酯)红外光谱可以看出, 马来酸辛酯在  $1639\text{ cm}^{-1}$  处存在明显的  $\text{C}=\text{C}$  特征伸缩吸收峰, 而在 D-A 反应后的酯马酸辛酯中明显消失, 且酯马酸辛酯在  $3010\text{ cm}^{-1}$  处出现了明显的  $=\text{C}-\text{H}$  特征伸缩吸收峰, 在  $986\text{ cm}^{-1}$  处的共轭双键吸收峰也消失不见, 这都说明马来酸辛酯与共轭甲酯的确发生了 D-A 加成反应。

## 2.5 性能测试

### 2.5.1 力学性能

多碳一甲二辛酯(METATM)室温下为黄色液体, 密度为  $0.98\text{ g/mL}$ , 酸值在 2 左右, 闪点为  $210^\circ\text{C}$ 。为确定所合成的 METATM 的性能, 对 METATM、DOP 及其复配增塑产品的拉伸强度及热稳定性进行了对比, 结果如表 4 所示。

表4 力学实验结果

样品	厚度/mm	最大力/N	拉伸强度/MPa	拉伸屈服应力/MPa	断裂伸长率/%
DOP	0.36	35.49	24.34	5.06	402.01
10%	0.42	37.56	22.08	4.64	380.87
20%	0.38	32.94	21.40	4.62	379.05
METATM	0.31	16.29	12.97	4.70	152.39

注: 10%、20% 表示 DOP 中 METATM 的添加量。

从表 4 中可以看出, 在单独使用 DOP 与 METATM 增塑 PVC 时, DOP 增塑的材料在强度与伸长率上明显好于 METATM 增塑的材料, 但 METATM 也表现出较好的增塑性; 此外, METATM 与 DOP 复配使用后明显提升了 METATM 的各项性能。这说明 METATM 最好是作为辅助增塑剂与主增塑剂 DOP 复配使用。







### 2.5.2 热稳定性

为考察 METATM 的热稳定性, 研究了 DOP、METATM 及 20% METATM (80% DOP 与 20% METATM 复配, 下同) 增塑 PVC 材料的高温稳定性试验, 结果如表 5 所示。

表5 热稳定性测试

时间/min	DOP	METATM	20% METATM
0			
5			
27			

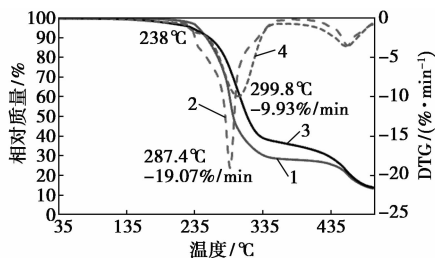
续表

时间/min	DOP	METATM	20% METATM
37			
42			
热稳定时间	27 min	37 min	42 min

从表 5 中可以看出,单独使用 DOP 增塑的 PVC 材料的热稳定时间仅为 27 min,且试样同时变为黑色;而单独使用 METATM 增塑的 PVC 材料的热稳定时间为 37 min,比 DOP 的延长了 10 min,这说明 METATM 增塑的材料有着比 DOP 更好的热稳定性。此外,METATM 与 DOP 复配增塑的 PVC 材料的热稳定时间为 42 min,高于单独使用的效果,且颜色变化也较慢,这说明 METATM 与 DOP 复配使用可明显改善 DOP 增塑材料的热稳定性。

### 2.5.3 热重分析

通过对比 DOP、METATM 增塑 PVC 塑料的热重分析推测材料的耐热性能。其质量损失曲线及 DTG 曲线如图 6 所示。



注:1,2 为 DOP 增塑 PVC 的 TG 与 DTG;3,4 为 METATM 增塑 PVC 的 TG 与 DTG。

图 6 PVC 材料热重曲线

从图 6 可以看出,PVC 材料在 500℃ 前出现 2 次失重过程,DOP 与 METATM 增塑的材料均在 230℃ 开始质量损失,虽然 METATM 增塑的 PVC 在 243℃ 前质量损失略大于 DOP,这可能是少量 2,4-癸二烯酸的多羧酸酯导致的,但当温度高于 243℃

后,DOP 增塑的 PVC 质量损失量明显大于 METATM;从 DTG 图也可看出,当温度达到 238℃ 时,DOP 的质量损失率明显大于 METATM 增塑的 PVC;且 DOP 的最大质量损失温度(287.4℃)也较 METATM 增塑的 PVC 低(299.8℃),且 DOP 增塑的 PVC 材料的质量损失速率(-19.07%/min)也是 METATM 增塑的 PVC 材料(-9.93%/min)的 2 倍。这都说明 METATM 增塑的 PVC 材料的耐热性明显优于 DOP 增塑的 PVC。

### 3 结论

(1) 乌柏籽油具有丰富的不饱和键,其乌柏籽油甲酯中有 53.29% 的组分可参与合成共轭脂肪酸甲酯。且在碘催化下以反-反式为主,非常适合与马来酸酐及酯发生 D-A 反应。

(2) 以乌柏油为原料合成多碳一甲二辛酯的主要成分为 C14 与 C22 一甲二辛酯,其最佳合成路线为将马来酸二辛酯与乌柏油甲酯在碘催化下同步共轭并 D-A 反应。乌柏油甲酯与马来酸酐的物质的量之比为 1:0.7,反应温度为 180℃,反应时间为 3 h。

(3) 所合成的多碳一甲二辛酯增塑剂对 PVC 具有较好的增塑效果,虽力学性能不如 DOP,但与 DOP 复配使用性能得到明显改善。此外,多碳一甲二辛酯增塑的 PVC 材料具有比 DOP 更好的热稳定性。

### 参考文献

- [1] 孟雪征,牛贵龙,曾明,等. 增塑剂邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的危害、分布及生物降解[J]. 生态环境学报,2014,23(8): 1384-1389.
- [2] 中国国门时报. 美国发布增塑剂风险报告或对我国企业产生较大影响[J]. 广东橡胶,2014(9):26-27.
- [3] 胡志鹏. 发展新型环保增塑剂[J]. 精细化工原料及中间体,2007,(4):20-21,35.
- [4] 塑料工业.《玩具安全》新国标出台 6 类增塑剂被限用[J]. 塑料工业,2014,42(6):116.
- [5] 朱振尧,朱红玉. 对苯二甲酸二辛酯(DOTP)的合成工艺及应用[J]. 河南化工,1990(3)26-29.
- [6] 李玉芳. 环氧大豆油的开发和利用前景[J]. 精细化工原料及中间体,2011(2):20-23.
- [7] 韦兴祥,欧阳昌伟,聂鑫. 环氧脂肪酸甲酯在 PVC 电线电缆料中的应用[J]. 现代塑料加工应用,2014,26(4):29-31. ■