

环氧脂肪酸甲酯增塑剂的研制及应用

陈洁, 蒋剑春, 聂小安, 常侠, 徐俊明

(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)

摘要: 自制了 $S_2O_8^{2-}$ /介孔氧化锆固体酸催化剂, 并通过氮气吸附脱附、XRD、TG-DSC 对其结构进行表征。该催化剂参与制备环氧脂肪酸甲酯增塑剂, 产物的环氧值达 4.55%, 表观理化性质分析、FI-IR 及 1H -NMR 组分分析均表明, 催化环氧化的效果较好。在相同条件下, 分别考察环氧脂肪酸甲酯、DOP、DOTP 增塑的环氧树脂固化体系的力学性能, 结果表明, 环氧脂肪酸甲酯能赋予固化体系较佳的综合力学性能。

关键词: 环氧脂肪酸甲酯; 增塑剂; 固体酸催化剂; 环氧树脂; 力学性能

中图分类号: TQ047.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2013)03-0054-04

Preparation and application of epoxy fatty acid methyl ester

CHEN Jie, JIANG Jian-chun, NIE Xiao-an, CHANG Xia, XU Jun-ming

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Laboratory for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Laboratory on Forest Chemical Engineering, SFA, Key Laboratory for Energy and Material of Jiangsu Province, Nanjing 210042, China)

Abstract: The self-made solid acid catalyst has been prepared and characterized by nitrogen adsorption-desorption, XRD and TG-DSC. The epoxy value of epoxy fatty acid methyl ester catalyzed by the obtained solid acid catalyst is 4.55%, which also has good physical-chemical properties. Moreover, the results of FI-IR and 1H -NMR show that the catalytic effect is good. The mechanical properties of epoxy resin curing systems toughened by different plasticizers have been tested in the same conditions. The results show that better comprehensive mechanical properties of curing system can be given by the epoxy fatty acid methyl ester.

Key words: epoxy fatty acid methyl ester; plasticizer; solid acid; epoxy resin; mechanical property

传统的邻苯二甲酸酯类增塑剂含有潜在毒性及环境危害^[1-4], 石油价格的飙升导致该类增塑剂产品的价格一直上涨, 这些因素均使其使用大大受限。因而, 开发新型环保增塑剂具有重要的现实意义^[5-6]。环氧脂肪酸甲酯(EFAME)是一种新型无毒增塑剂, 具有与基础材料相容性好, 挥发性低, 迁移性小, 制品韧性优良, 无毒无味, 光和热的稳定性好等优点。传统的 EFAME 合成工艺采用浓硫酸作催化剂, 存在副反应多, 产品颜色深, 严重腐蚀设备, 成本高等缺点。针对这一状况, 笔者以制备的介孔金属氧化物作催化剂载体, 选用催化效果比 SO_4^{2-} 更显著的 $S_2O_8^{2-}$ 作促进基团^[7], 制备兼具金属氧化物和介孔固体材料特性的介孔金属氧化物固体酸, 有利于反应物与催化剂充分接触^[8-10], 具有更好的催化活性。

环氧树脂是一种综合性能优良的热固性树脂, 用途广泛^[11]。但环氧树脂固化产物是具有较高交联密度的三向网状结构体, 主链的运动很困难, 在许

多使用场合往往会碰到脆性高、刚性大、易于开裂等问题^[12], 直接影响使用效果。可通过改善环氧树脂柔韧性解决上述问题^[13]。

笔者将合成的 EFAME 作为环氧树脂的增塑剂, 研究其加入对环氧树脂固化体系的力学性能的影响, 并和传统的石化增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)及对苯二甲酸二辛酯(DOTP)作对比, 评价 EFAME 的增塑效果。

1 试验部分

1.1 原料及主要仪器

橡胶籽油脂脂肪酸甲酯, 制备方法参见文献[14]; 氧氯化锆; 十六烷基三甲基溴化铵; 过硫酸铵; 氨水; 乙醇; 甲醇; 氢氧化钾; 双氧水(质量分数为 30%); 甲酸(质量分数为 88%)等, 均为分析纯。

主要仪器: 采用 Nicolet 公司生产的 Magna-IR550 型红外光谱仪测定红外光谱数据; 采用 BRUKER AV 500 核磁共振仪在 300 MHz 和 $CDCl_3$ 溶剂的条件下测定核磁共振数据; 采用 X'TRA 型

收稿日期: 2012-09-25

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(CAFYBB2011010); “十二五”国家科技支撑计划(2012BAD32B03); 浙江省与中国林业科学研究院省院合作林业科技项目(2010SY05)

作者简介: 陈洁(1985-), 女, 硕士生, 研究实习员, 主要从事生物质材料开发及应用研究, chenjie_hi@126.com。

X-射线粉末衍射仪(瑞士 ARL)表征所合成固体酸晶形结构;采用 Micromeritics ASAP2020M 氮气吸附脱附仪表征所合成固体酸的表面积和孔径分布;采用德国 Netzsch 409PC 同步热分析仪进行热稳定性分析。

1.2 催化剂的制备

采用水热合成法合成具有介孔结构的酸性固体氧化物催化剂,合成步骤如下:按物质的量比为 0.068:1取十六烷基三甲基溴化铵和氧氯化锆,分别溶于 H_2O 中,剧烈搅拌,用氨水调 pH 为 8~9,继续搅拌 30 min,然后静置 0.5 h。将混合物移入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应器中,置于烘箱中晶化 24 h;晶化结束后,将结晶固体产物与母液分离,用无水乙醇洗涤至中性,于 60℃烘箱中干燥 12 h,得到介孔氧化锆原粉。用浸渍法引入 $S_2O_8^{2-}$ 离子,在马福炉中于 500℃焙烧 3 h,即得到 $S_2O_8^{2-}$ /介孔氧化锆固体酸催化剂。

1.3 环氧化反应

取橡胶籽油脂肪酸甲酯 100 g,按比例加入甲酸和催化剂,混合搅拌升温至 50℃后,在 2 h 内滴完一定量的双氧水(质量分数为 30%),再升温至 65℃,保温反应 3 h 后停止,分离并回收催化剂,上层油相为环氧橡胶籽油脂肪酸甲酯粗品,用稀碱液中和至 pH 为 6~7,再水洗至中性,然后 90℃减压蒸馏脱水,即得环氧橡胶籽油脂肪酸甲酯成品。

1.4 产物物性分析

环氧值的测定参照 GB/T 1677—2008,酸值的测定参照 GB/T 5530—1985,密度的测定参照 GB/T 1884—2000,开口闪点的测定参照 GB/T 1671—2008。

1.5 固化体系力学性能测试

将原料按配方比例混合,搅拌均匀后常压浇注入模具,常温固化 15 h 后,于 80℃条件下固化 3 h,制成系列标准件以备测试。拉伸强度、弹性模量和断裂伸长率测定参照 GB/T 1040.1—2006;弯曲性能测定参照 GB/T 9341—2000;冲击强度测定参照 GB/T 1843—2008。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 氮气吸附脱附

采用氮气吸附脱附分析方法对催化剂的表面积及孔结构进行表征,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,所制备的催化剂载体的比表面积较大,为

398.0 m^2/g 。引入 $S_2O_8^{2-}$ 的过程中经高温焙烧、孔壁收缩或塌陷,致使比表面积和孔容有所降低。但 $S_2O_8^{2-}$ /介孔氧化锆固体酸催化剂的平均孔径有所增加,合理的解释是由于 $S_2O_8^{2-}$ 进入到孔结构中所致。

表 1 氮气吸附-脱附分析数据

样品	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔径/ nm	孔容/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
介孔氧化锆载体	398.0	5.67	0.48
$S_2O_8^{2-}$ /介孔氧化锆固体酸	32.7	21.6	0.17

介孔氧化锆和 $S_2O_8^{2-}$ /介孔氧化锆对氮气吸附脱附等温线如图 1 所示。图 1(a)、图 1(b)呈现中孔特征的 IV 型吸附,在低压区吸附脱附 2 条曲线吻合得很好,表明圆筒结构很开阔;孔径范围集中在 50 nm 左右,属于介孔结构材料。在高压区出现的滞后环可能是由毛细管凝聚引起的。而图 1(c)、图 1(d)中的曲线属于大孔特征的 III 型吸附,其原因可能是引入 $S_2O_8^{2-}$ 并经高温焙烧过程中孔壁塌陷导致。

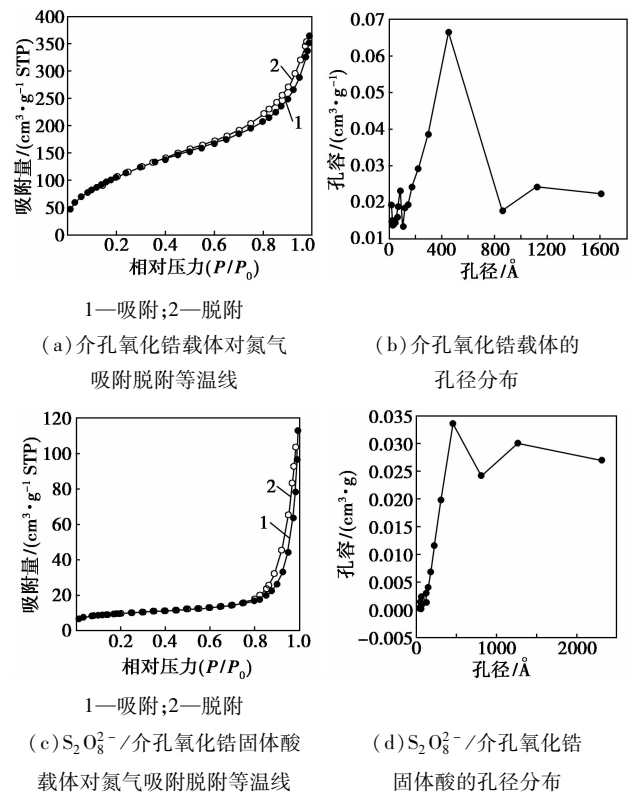
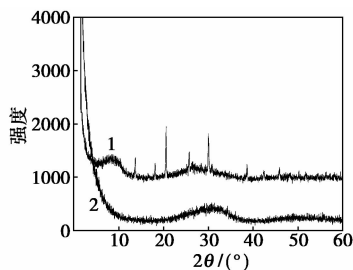


图 1 氮气吸附脱附等温曲线及孔径分布曲线

2.1.2 XRD 分析

介孔氧化锆载体主要以无定形或微小晶粒存在,而 $S_2O_8^{2-}$ /介孔氧化锆出现晶化衍射峰,表明在

该温度下催化剂已具有四方晶相,如图 2 所示。结合上述其比表面积和孔结构表征数据可以判断,催化剂的介孔结构可能在制备过程中因热稳定性差,造成部分孔结构被破坏。但由于介孔氧化锆载体和 $S_2O_8^{2-}$ 酸根的协同效应, $S_2O_8^{2-}$ /介孔氧化锆固体酸催化剂的催化活性显著增强^[7,15]。



1— $S_2O_8^{2-}$ /介孔氧化锆固体酸;2—介孔氧化锆载体

图 2 XRD 图谱

2.1.3 TG-DSC 分析

介孔氧化锆的 TG-DSC 曲线如图 3 所示,从图 3 中可以看出该材料的热稳定性。TG 图中,在 100~700℃,由于模板剂分解引起的质量减少,使热失重曲线持续走低,大约占总质量的 15%。而由 DSC 曲线表明,温度在 400~500℃ 范围内时,反应是个放热过程,即模板剂分解放热。结合 XRD 分析中 $S_2O_8^{2-}$ /介孔氧化锆经焙烧后出现的转晶现象,可以判断介孔材料在脱除模板剂后孔径有所收缩,影响热稳定性。

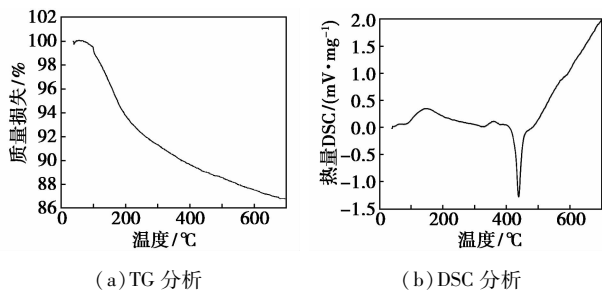


图 3 介孔氧化锆载体的 TG-DSC 分析

2.2 催化制备环氧脂肪酸甲酯

2.2.1 产物的理化性质

按照 1.3 所述合成方法得到 EFAME 产物的表观理化性质见表 2。产物的环氧值为 4.55%,不饱和和双键含量少,相容性好,通过与基料大分子链段的

表 2 产物的表观性质

性能	环氧值/%	酸值/(mg KOH·g ⁻¹)	开口闪点/℃	密度/(g·cm ⁻³)	外观
EFAME	4.55	0.5	188	0.930	淡黄,透明

相互作用替代基料大分子链段间的作用,减少固化物交联点间链运动的势垒,降低固化交联密度,改善环氧树脂的脆性,赋予体系柔韧性。

2.2.2 产物组分分析

IR (cm⁻¹): 843.80、724.01 (ν_{C-O-C}), 2 926、2 855 (ν_{CH}), 1 741 ($\nu_{C=O}$), 1 172 (ν_{C-O}), 3 467.00 (ν_{OH})。

¹H-NMR (ppm): δ 2.92 ~ 3.13 (m, 2H, —C—O—CH₂), δ 3.66 (s, 6H, 2 × OCH₃), δ 0.88 (m, 9H, CH₃), δ 1.33 (m, 6H, CH₃), δ 1.61 (m, 6H, CH₃), δ 2.92 (d, 2H, CH₂), δ 3.66 (t, 4H, CH₂), 对比脂肪酸甲酯原料中 δ 2.10 (m, 2H, —CH₂=CH—CH₂) 的峰强度明显削弱, δ 2.80 (m, 2H, —CH₂=CH—CH₂) 的峰消失,说明碳碳双键已转化为环氧键。

2.3 增塑性能测试

考察自制的 EFAME 以及 2 种石化增塑剂 DOP 和 DOTP 对环氧树脂固化体系的增韧改性效果。依据表 3 中的配方,将增塑剂与环氧树脂 E-51 混合,并按照 1.5 中的方法制备测试所需标准件,进行固化体系的力学性能试验。

表 3 环氧树脂成型配方

原料	环氧树脂 E-51	增塑剂	固化剂
质量比/%	100	5	50

不同增塑剂增韧改性的固化体系的力学性能如表 4 所示。与不含增塑剂的空白样相比,随着增塑剂 DOTP 和 DOP 的加入,固化体系的拉伸强度、弯曲强度和模量都随之降低,而断裂伸长率和冲击强度则有所增加,柔韧性明显增加。与 DOP 和 DOTP 相比,加入 EFAME 后,体系的拉伸强度比 DOP 降低了 8.19%,比 DOTP 降低了 29.11%,弯曲强度的降低幅度则大于 41%;断裂伸长率提高幅度达 25.81%;冲击强度虽有增加,但幅度不大,不及 DOP 和 DOTP 的抗冲击效果。综合比较,EFAME 可有效增加固化体系的柔韧性,赋予环氧树脂较好的力学性能。

表 4 环氧树脂固化体系力学性能测试结果

测试内容	空白样	含 DOP	含 DOTP	环氧脂肪酸甲酯
拉伸强度/MPa	74.50	46.51	60.23	42.70
断裂伸长率/%	3.13	3.41	3.43	4.29
弹性模量/MPa	3140.5	2222.3	2723.4	1703.6
弯曲强度/MPa	88.00	89.45	93.86	52.72
弯曲模量/MPa	2730.5	2365.7	2844.3	1130.5
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	13.67	16.71	14.56	14.07

3 结论

(1) 通过氮气吸附脱附、XRD、TG-DSC 对所制备的 $S_2O_8^{2-}$ /介孔氧化锆固体酸催化剂进行结构表征, 结果表明: 介孔氧化锆载体的比表面积为 $398.0 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 5.67 nm , 以无定形或以微小晶粒存在; 经焙烧所得的 $S_2O_8^{2-}$ /介孔氧化锆的比表面积和孔容比介孔氧化锆小, 呈四方晶相, 在高温脱除模板剂过程中, 孔径收缩, 热稳定性受到影响。

(2) 该催化剂参与制备 EFAME 增塑剂, 产物的环氧值达 4.55% , 理化性质分析、FI-IR 及 $^1\text{H-NMR}$ 组分分析结果均表明其催化环氧化的效果较好。

(3) 同等条件下, 考察并比较了 EFAME、DOP、DOTP 增韧的环氧树脂固化体系的力学性能。结果表明, EFAME 对体系的拉伸强度、弯曲强度、模量和断裂伸长率的影响大于 DOP 和 DOTP, 但冲击强度不如这两者。综合分析, EFAME 能有效增加固化体系的柔韧性, 赋予固化体系较佳的力学性能。

参考文献

- [1] Sher S, Stevens L L. Phthalates: Toxicogenomics and inferred human diseases[J]. Genomics, 2011, 97(3): 148 - 157.
- [2] Kejun L, Kim P L, Madhanbananda S, et al. Gene expression profiling following in utero exposure to phthalate esters reveals new gene targets in the etiology of testicular dysgenesis[J]. Biology of Reproduction, 2005, 71(1): 180 - 192.
- [3] Fromme H, Lahrz T, Piloty M, et al. Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin[J]. Indoor Air, 2004, 14(3): 188 - 195.

- [4] Shaofei K, Yaqin J, Lingling L, et al. Diversities of phthalate esters in suburban agricultural soils and wasteland soil appeared with urbanization in China[J]. Environmental Pollution, 2012, 170(11): 161 - 168.
- [5] Karmalm T P, Hjertberg T, Jansson A, et al. Thermal stability of poly(vinyl chloride) with epoxidised soybean oil as primary plasticizer[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(12): 2275 - 2281.
- [6] Greco A, Brunetti D, Renna G, et al. Plasticizer for poly(vinyl chloride) from cardanol as a renewable resource material[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(11): 2169 - 2174.
- [7] 夏勇德, 华伟明, 高滋. $S_2O_8^{2-}$ 处理的 ZrO_2 固体超强酸上的正丁烷异构化反应[J]. 化学学报, 1999, 57(12): 1325 - 1331.
- [8] Yin H L, Tan Z Y, Liao Y T, et al. Application of SO_4^{2-}/TiO_2 solid superacid in decontaminating radioactive pollutants[J]. Environ Radioactivity, 2006, 87(2): 227 - 235.
- [9] Wang J, Yang P P, Fan M Q, et al. Preparation and characterization of novel magnetic $ZrO_2/TiO_2/Fe_3O_4$ solid superacid[J]. Mater Lett, 2007, 61(11/12): 2235 - 2238.
- [10] Jiang Y X, Chen X M, Mo Y F, et al. Preparation and properties of AL-PILC supported SO_4^{2-}/TiO_2 superacid catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis. A, 2004, 213(2): 231 - 234.
- [11] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [12] 钱军民, 李旭祥. 环氧树脂改性[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(10): 50 - 53.
- [13] 王德中. 环氧树脂生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 353 - 354.
- [14] 秦敏, 陈国需, 许世海. 橡胶籽生物柴油在柴油炊事装备上的应用研究[J]. 石油炼制与化工, 2008, 39(12): 43 - 47.
- [15] 李福祥, 王俊宏, 程文萍, 等. 介孔氧化锆分子筛的合成及表征[J]. 石油化工, 2005, 34(12): 1129 - 1133. ■

巴陵“绿色橡胶”装置提质升级改造项目中交

2013年2月26日, 巴陵石化热塑橡胶 SEBS 装置的脱盐单元实现中交。至此, 该公司合成橡胶事业部“绿色橡胶”SEBS 装置产品质量升级改造工程正式转入开车准备阶段。

在 SEBS 生产中, 产品外观颜色和加工黄变主要是抗氧化剂在碱性条件下分解造成的, 脱除 SEBS 中锂等杂质是解决 SEBS 产品颜色问题、提升产品质量的关键。巴陵石化投资近 2 000 万元实施产品质量升级改造, 新建 SEBS 脱盐装置可脱去 SEBS 产品中的金属锂离子、杂质和凝胶, 使之达到高端的医用级 SEBS 使用标准, 提高市场竞争力。

该装置 2012 年 4 月开工。新建脱盐装置位于年产 2 万 t SEBS 装置的胶液罐与氢压机之间, 布局相对紧凑, 给

设备安装及动火作业增加安全难度。为确保施工安全和进度, 事业部制定详细设备安装方案, 生产、电仪、安环、技改等部门及时对接。他们在生产装置周围搭建防火隔离墙和防护网, 要求设备安装严格由下往上依次进行, 尽量避免交叉作业, 并强化监护。

新建脱盐装置引进了国外先进离心设备, 采用自主创新技术, 合成橡胶事业部积极与厂家联系沟通, 加班加点翻译设备相关技术文件, 施工方岳阳橡达公司增加施工力量, 延长作业时间, 加强现场组织协调, 抓好项目建设过程的安全、质量、进度等控制。

在项目建设同时, 该事业部 SEBS 车间提早开展员工技术培训, 充分做好生产前期准备工作。目前, 装置试压试漏、清洗等工作已完成, 试车在即。