

# 白花树果油环氧脂肪酸甲酯增塑剂的制备及其应用

刘振兴<sup>1</sup>, 聂小安<sup>1,2\*</sup>, 王义刚<sup>1</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, 江苏省生物质能源利用与材料重点实验室, 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)

**摘要:**以白花树果油为原料, 磷钨杂多酸季铵盐为催化剂, 制备了白花树果油环氧脂肪酸甲酯增塑剂。通过 FT-IR 对催化剂进行表征, 结果表明催化剂具有 Keggin 型结构。通过正交实验探索了白花树果油甲酯环氧化的最优工艺条件: 脂肪酸甲酯为 10 g, 催化剂质量分数为 2%, 双氧水质量分数为 25% (均基于甲酯质量), 反应温度为 65℃, 反应时间为 0.5 h, 溶剂乙酸乙酯用量为 20 mL 时, 产物环氧值可达 5.30%。在增塑剂质量为环氧树脂质量的 10% 时, 对比了白花树果油 EFAME、DOP、DOTP 对环氧树脂 128/934 固化体系的增塑性能, 实验结果表明, EFAME 可有效改善环氧树脂固化体系的柔韧性, 增塑性能优于石化增塑剂 DOP、DOTP, 可望成为邻苯二甲酸酯类增塑剂的绿色替代品。

**关键词:** 白花树; 磷钨杂多酸季铵盐; 环氧脂肪酸甲酯; 增塑剂

中图分类号: TQ047.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)02-0097-04

## Preparation and application of epoxy *Styrax tonkinensis* oil fatty acid methyl ester plasticizer

LIU Zhen-xing<sup>1</sup>, NIE Xiao-an<sup>1,2\*</sup>, WANG Yi-gang<sup>1</sup>

1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. of Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China; 2. Institute of New Technology of Forestry, CAF, Beijing 100091, China)

**Abstract:** The epoxy *Styrax tonkinensis* oil fatty acid methyl ester plasticizer is prepared from *Styrax tonkinensis* seed-oil with heteropolyacid quaternary ammonium salt as catalyst. The catalyst structures are characterized by FT-IR. The result shows that the catalyst possesses a Keggin type structure. The optimal reaction conditions are obtained and shown as follows: 10 g of *Styrax tonkinensis* oil methyl ester, 2% of catalyst, 25% of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (based on the methyl esters), 65℃ of reaction temperature, 0.5 hour of reaction time and 20 mL of solvent. The epoxy value of epoxy methyl esters can reach about 5.30%. The plasticizing performance of *Styrax tonkinensis* oil EFAME is compared with that of DOP and DOTP, and the results indicate that *Styrax tonkinensis* oil EFAME is an outstanding plasticizer for epoxy resin curing system.

**Key words:** *Styrax tonkinensis*; heteropolyphosphatungstate; epoxy fatty acid methyl ester; plasticizer

环氧树脂是用途广泛的一类热固性树脂, 具有良好的机械性能、粘合性能等<sup>[1]</sup>。然而环氧树脂固化时存在的较高交联密度而使其固化物呈现出质脆、耐冲击性差、容易开裂等缺点, 因此在使用中通常会添加增塑剂以改善其韧性。传统石化增塑剂如邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)、对苯二甲酸二辛酯 (DOTP) 等, 因其资源枯竭以及对人体的危害性, 很大程度上已限制了其应用<sup>[2-3]</sup>。环氧脂肪酸甲酯 (EFAME) 是一种新型的无毒绿色增塑剂, 因其可降解性、原料可再生性及与基础材料良好的相容性, 受到了人们的广泛关注, 是一类具有发展前景的生物基增塑剂<sup>[4-5]</sup>。

白花树 (*Styrax tonkinensis*) 又名越南安息香、东

京野茉莉, 适应能力强, 分布广泛, 且生长速度快, 果实产量大, 种仁含油率达 58.6%, 不饱和脂肪酸含量高<sup>[6-7]</sup>, 是制备环氧脂肪酸甲酯增塑剂的良好原料。笔者以白花树果油为原料, 采用自制的磷钨杂多酸季铵盐为相转移催化剂, 制备了白花树果油 EFAME 增塑剂。在增塑剂添加质量为环氧树脂质量的 10% 时, 比较了 EFAME 与 DOP、DOTP 3 种增塑剂的增速效果。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

白花树果油 (通过索氏抽提自制提取, 种子取自浙江杭州午潮山试验林场); 大豆油、棉籽油, 工

收稿日期: 2013-09-25

基金项目: “十二五” 国家科技支撑资助项目 (2012BAD32B03); 浙江省与中国林业科学研究院省院合作项目 (2010SY05)

作者简介: 刘振兴 (1989-), 男, 硕士生, 主要从事生物质化学与利用的研究, nan.gong.ci@163.com; 聂小安 (1966-), 男, 博士, 研究员, 硕士生导师, 主要从事生物质能源及材料的研究, 通讯联系人, niexiaoan@126.com。

业级,均购于中粮东海粮油工业有限公司;钨酸、磷酸、氯代十六烷基吡啶、碘化钾、硫代硫酸钠、甲醇、乙酸乙酯、氢氧化钾、对甲苯磺酸、甲酸、30% 过氧化氢、无水碳酸钠,均为分析纯。

QE-500 克型高速中药粉碎机,武义县屹立工具有限公司生产;SHB-III 型循环水式真空泵,巩义市英峪高科仪器厂生产;日本岛津 GC-AG 气相色谱仪;美国 Nicolet 公司 MAGNA-IR550 型红外光谱仪,美国尼高力公司生产;CMT4303 型新三思万能试验机,深圳新三思试验机厂生产;XJ-50Z 组合冲击试验机,承德试验机有限责任公司生产。

## 1.2 催化剂的制备

量取 7 mL 30%  $H_2O_2$  滴加到 10 mmol  $H_2WO_4$  中,加热至 60℃,搅拌反应至溶液颜色变成浅黄色,趁热离心、过滤并冷却至室温。用去离子水将滤液稀释至 30 mL,加入 2.5 mmol 40% 的  $H_3PO_4$ ,室温反应 30 min 后,将一定质量的氯代十六烷基吡啶与 30 mL 乙酸乙酯逐滴加入到上述体系中,继续搅拌 15 min 以上。待淡黄色颗粒析出后,分液过滤,去离子水洗至中性,烘箱 50℃ 干燥,研细即得磷钨杂多酸季铵盐相转移催化剂  $(C_{21}H_{38}N)_3[PW_4O_{16}]$ 。

## 1.3 白花树果油脂肪酸甲酯的制备

取 200 g 白花树果油于 500 mL 三口烧瓶中,加入 120 g 甲醇、2 g 对甲苯磺酸,升温至 70℃ 搅拌预酯化降酸值。每隔 0.5 h 取样测酸值,直至降至 1.0 mg KOH/g,将反应物置于分液漏斗中分液,取下层,用热水洗至中性后,取上层油相,减压蒸馏除水。称取 150 g 预酯化处理的原料油于 500 mL 三口烧瓶中,加入 60 g 甲醇、1.2 g KOH,升温至 65℃ 搅拌反应 2 h,减压蒸馏去除多余甲醇。将产物静置分层,下层为粗甘油,上层即为白花树果油粗油脂肪酸甲酯,将上层粗甲酯于 250℃ 减压蒸馏精制,收集馏分即为精制白花树果油脂肪酸甲酯。

## 1.4 环氧脂肪酸甲酯增塑剂的制备

称取 10 g 精制脂肪酸甲酯于 100 mL 三口瓶中,加入一定量的自制相转移催化剂及溶剂乙酸乙酯,在一定反应温度下,缓慢滴加 30% 的过氧化氢,反应一定时间后,过滤反应溶液,回收催化剂。将产物置于分液漏斗中,分层,取上层有机层减压蒸馏去除溶剂,得浅黄色透明液体即为白花树果油环氧脂肪酸甲酯。

## 1.5 产物分析

参照 GB/T 1677—2008《增塑剂环氧值的测定》(盐酸-丙酮法)、GB/T 5532—2008《植物油碘价测

定》、GB/T 5530—1985《植物油脂检验酸价测定法》分别测定原料及产物的环氧值、碘值、酸值。

## 1.6 环氧树脂固化体系力学性能测试

将白花树果油 EFAME、DOP、DOTP 按一定配比分别与环氧树脂 128/934 固化体系混合,搅拌均匀后倒入模具成模,常温固化 15 h 后,再于 80℃ 固化 4 h,脱模分别制成 120 mm × 15 mm × 6 mm、120 mm × 15 mm × 10 mm、26 mm × 10 mm × 10 mm 系列试条以备进行力学性能测试。断裂伸长率、拉伸强度以及弹性模量的测定参照 GB/T 1040.1—2006,冲击强度测定参照 GB/T 1843—2008。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相转移催化剂的 FT-IR 表征

采用 FT-IR 红外光谱对磷钨酸、氯代十六烷基吡啶及相转移催化剂进行了结构表征,结果表明,催化剂  $(C_{21}H_{38}N)_3[PW_4O_{16}]$  在 700 ~ 1 000  $cm^{-1}$  处有 4 个典型的磷钨杂多酸 Keggin 结构特征峰,其中 1 060  $cm^{-1}$  处为 P—O 键,946  $cm^{-1}$  处为 W=O 键,867  $cm^{-1}$  处为 W—O<sub>b</sub>—W 桥键(不同组 WO<sub>6</sub> 八面体的氧桥),816  $cm^{-1}$  处为 W—O<sub>c</sub>—W 桥键(相同 WO<sub>6</sub> 八面体的氧桥),表明催化剂保持了母体磷钨酸的特征 Keggin 结构。在 1 250 ~ 3 150  $cm^{-1}$  处有氯代十六烷基吡啶的特征吸收带出现,其中 3 060、1 490  $cm^{-1}$  处分别为吡啶环 C—H 键和—C=C—键的伸缩振动峰。结果表明,氯代十六烷基吡啶的引入并未损坏杂多酸原有的 Keggin 结构,催化剂为 Keggin 型杂多酸季铵盐。

### 2.2 催化剂配比对活性的影响

磷钨杂多酸季铵盐相转移催化剂的活性及相转移性能受氯代十六烷基吡啶与 P、W 摩尔比的影响。根据文献[8]报道当 P、W 摩尔比为 1:4 时,催化剂有较高催化活性,但反应结束后控制相的分离性则较差。为了得到活性高且易于分离回收的催化剂类型,笔者通过改变催化剂原料中氯代十六烷基吡啶、磷酸、钨酸的比例,依次制备了投料摩尔比为 2:1:4、3:1:4、4:1:4、6:1:4 四种类型的催化剂,分别考察了其催化活性,实验结果见表 1。

由表 1 可知,配比为 2:1:4 和 3:1:4 时催化剂活性较高,产物环氧值分别可达 4.61% 和 4.48%。当含有活性氧的钨与氯代十六烷基吡啶比例接近 1:2 时,催化剂能较好地溶于反应体系,高效催化环氧化反应,但增大氯代十六烷基吡啶的投料量,并未提高催化剂的催化活性。

表1 催化剂类型对活性的影响

$n(\text{P}):n(\text{W})$	环氧值/ %	碘值/ [ $\text{g}(\text{I}_2) \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ ]	酸值/ [ $\text{mg}(\text{KOH}) \cdot \text{g}^{-1}$ ]
2:1:4	4.61	13.82	5.89
3:1:4	4.48	15.58	4.86
4:1:4	3.97	20.33	8.19
6:1:4	4.16	19.60	6.54

## 2.3 白花树果油成分分析

将合成的白花树果油脂肪酸甲酯进行 GC 气相色谱分析,并根据面积归一化法分析了各组分的质量分数,结果见图 1 和表 2。

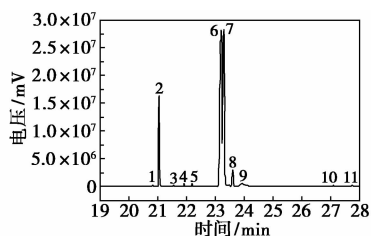


图1 白花树果油之脂肪酸甲酯气相色谱图

表2 白花树果油脂肪酸甲酯组成

峰号	保留时间/min	组分	质量分数/%
1	20.851	十四烷酸甲酯	0.10
2	21.068	十六烷酸甲酯	9.80
3	21.572	十六碳烯酸甲酯	0.17
4	21.932	十七碳烯酸甲酯	0.33
5	22.207	十七烷酸甲酯	0.31
6	23.226	十八碳二烯酸甲酯	45.02
7	23.311	十八碳烯酸甲酯	38.72
8	23.620	十八烷酸甲酯	2.81
9	23.941	十八碳三烯酸甲酯	1.81
10	27.117	二十碳烯酸甲酯	0.19
11	27.775	二十烷酸甲酯	0.22

由表 2 可知,原料油中不饱和脂肪酸质量分数为 86.24%,主要成分为十八碳二烯酸(亚油酸)、十八碳烯酸(油酸),其质量分数分别为 45.02%、38.72%。白花树果油脂肪酸甲酯主要组成为不饱和和  $\text{C}_{18}$  碳链,甲酯平均双键数为 1.35 个,碘值为  $145 \text{ g}(\text{I}_2)/100 \text{ g}$ ,是制备环氧类增塑剂的理想原料。

## 2.4 环氧脂肪酸甲酯制备工艺研究

在前期单因素探索性实验的基础上,采用正交实验考察了各因素对白花树果油甲酯环氧化的影响,确定了磷钨杂多酸季铵盐相转移催化剂催化制

备白花树果油 EFAME 增塑剂的最佳工艺条件。正交实验以白花树脂肪酸甲酯 10 g 为原料,通过  $L_{16}(4^5)$  正交表对反应条件进行优化,实验因素水平表见表 3,结果见表 4。

表3 正交实验因素和水平设计

水平	溶剂用量 (A)/mL	$\text{H}_2\text{O}_2$ 质量 分数(B)/%	反应温度 (C)/ $^{\circ}\text{C}$	反应时间 (D)/h	催化剂质量 分数(E)/%
1	15	15	63	0.5	3.5
2	20	25	65	1.0	3.0
3	25	30	68	1.5	2.5
4	30	40	70	2.0	2.0

注: $\text{H}_2\text{O}_2$  质量分数、催化剂质量分数均基于原料油甲酯质量。

表4 正交实验结果

实验号	因素					碘值/ [ $\text{g}(\text{I}_2) \cdot \text{g}^{-1}$ ]	环氧值/ %
	A	B	C	D	E		
1	1	1	1	1	1	10.24	4.96
2	1	2	2	2	2	10.41	4.91
3	1	3	3	3	3	20.03	4.28
4	1	4	4	4	4	22.63	3.67
5	2	1	2	3	4	9.07	5.21
6	2	2	1	4	3	13.78	4.67
7	2	3	4	1	2	16.55	4.38
8	2	4	3	2	1	19.69	4.19
9	3	1	3	4	2	14.28	4.52
10	3	2	4	3	1	25.77	3.34
11	3	3	1	2	4	15.58	4.47
12	3	4	2	1	3	14.20	4.57
13	4	1	4	2	3	17.26	4.32
14	4	2	3	1	4	11.86	4.81
15	4	3	2	4	1	20.30	3.95
16	4	4	1	3	2	20.19	4.27
$k_1$	4.46	4.75	4.59	4.68	4.11		
$k_2$	4.61	4.43	4.66	4.47	4.52		
$k_3$	4.23	4.27	4.45	4.28	4.46		
$k_4$	4.34	4.18	3.93	4.20	4.54		
R	0.38	0.57	0.73	0.48	0.43		
优水平	$A_2$	$B_1$	$C_2$	$D_1$	$E_4$		
优组合	$A_2B_1C_2D_1E_4$						

正交实验结果表明,磷钨酸季铵盐催化制备白花树果油 EFAME 增塑剂的最佳工艺条件组合为  $A_2B_1C_2D_1E_4$ ,即甲酯(碘值  $145 \text{ g}(\text{I}_2)/100 \text{ g}$ ) 10 g,

催化剂质量分数为 2%,  $H_2O_2$  质量分数为 25%, 反应温度为 65℃, 反应时间为 0.5 h, 溶剂乙酸乙酯用量为 20 mL。在该工艺条件下, 进行了多次稳定性实验, 结果见表 5。由表 5 可知, 催化效果重复性良好, 在最佳工艺条件下, 平均环氧值可达 5.30%。

表 5 稳定性实验结果

实验号	1	2	3	4
环氧值/%	5.28	5.30	5.31	5.29

## 2.5 产物增塑性能研究

在环氧树脂 128/934 (质量比为 2:1) 固化体系中, 考察了白花树果油 EFAME 增塑剂的增塑性能, 并与常用增塑剂邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)、对苯二甲酸二辛酯 (DOTP) 进行了对比。试验样条制备方法参照 1.6, 力学性能测试结果见表 6。

表 6 不同增塑剂对环氧树脂固化体系力学性能的影响

测试内容	空白样	DOP	DOTP	EFAME
拉伸强度/MPa	73.90	42.27	51.71	39.13
断裂伸长率/%	3.12	3.69	3.88	4.67
弯曲强度/MPa	88.45	78.44	86.36	45.30
弯曲模量/MPa	2734.6	2150.6	2635.1	1025.9
弹性模量/MPa	3143.8	2047.1	2533.8	1680.2
冲击强度/( $kJ \cdot m^{-2}$ )	13.71	19.11	17.43	16.62

由表 6 可知, 与空白样相比, 当白花树果油 EFAME 增塑剂的质量分数为 10% 时, 环氧树脂 128/934 固化体系的拉伸强度、弹性模量分别减少 47.05%、46.56%, 断裂伸长率、冲击强度则分别增加 49.68%、21.23%, 环氧树脂固化体系的韧性得到显著改善。这是由于 EFAME 含有的不饱和长碳链 (弱极性) 和环氧基 (强极性) 与塑料混合后, 强极性部分能与聚合物分子链的极性部分相互作用形成塑料-增塑剂体系。体系冷却后弱极性部分将分子链隔开, 使聚合物分子链易于发生微小热运动, 从而改变其内部结构的可塑性, 提高塑料的韧性<sup>[9]</sup>。

在同等添加比例下, 与 DOP、DOTP 相比, 白花树果油 EFAME 增塑剂所在体系拉伸强度分别比 DOP 降低 7.43%, 比 DOTP 降低 24.33%; 弯曲强度分别比 DOP 降低 42.25%, 比 DOTP 降低 47.55%; 同时断裂伸长率比 DOP 提高 26.56%, 比 DOTP 提高 20.36%。综合比较, 白花树果油 EFAME 增塑剂可有效改善环氧树脂固化体系的柔韧性, 进而赋予

其良好的力学性能, 且增塑性能优于石化增塑剂 DOP、DOTP, 有望成为邻苯二甲酸酯类增塑剂的绿色替代品。

## 3 结论

(1) 白花树果油不饱和脂肪酸质量分数达 86.24%, 主要成分为油酸、亚油酸, 质量分数分别为 38.72%、45.02%, 白花树果油甲酯碘值达 145  $g(I_2)/100 g$ , 是制备环氧脂肪酸甲酯绿色增塑剂的优良原材料。

(2) 制备了具有 Keggin 结构磷钨杂多酸季铵盐催化剂, 以  $H_2O_2$  为氧源, 催化制备了白花树果油环氧脂肪酸甲酯。结果表明, 脂肪酸甲酯为 10 g, 催化剂质量分数为 2%,  $H_2O_2$  质量分数为 25% (均基于甲酯质量), 反应温度为 65℃, 反应时间为 0.5 h, 溶剂乙酸乙酯用量为 20 mL 时, 产物环氧值可达 5.30%。

(3) 以白花树果油 EFAME 为增塑剂对环氧树脂 128/934 固化体系进行增韧改性, 结果表明, 当 EFAME 质量分数为 10% 时, 固化体系的断裂伸长率、冲击强度则分别增加 49.68%、21.23%, 拉伸强度、弹性模量分别减少 47.05%、46.56%, 增韧效果优于 DOP、DOTP, 是优良的环保增塑剂, 具有潜在的开发价值。

## 参考文献

- [1] 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.
- [2] 陈洁, 蒋剑春, 聂小安, 等. 环氧脂肪酸甲酯增塑剂的研制及应用 [J]. 现代化工, 2013, 33(3): 54-57.
- [3] 尚磊. 增塑剂行业的现状和发展 [J]. 科技情报开发与经济, 2009, 19(27): 124-125.
- [4] 刘彦坤, 王小萍, 罗远芳, 等. 聚氯乙烯环保型增塑剂的研究进展 [J]. 化工进展, 2008, 27(1): 74-77.
- [5] 孙晓英, 杜伟, 刘德华. 用可再生性原料合成环氧增塑剂的研究进展 [J]. 化工进展, 2009, 28(6): 1036-1042.
- [6] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1987: 84-86.
- [7] 柳新红, 李因刚, 何小勇. 白花树研究进展 [J]. 浙江林业科技, 2008, 28(5): 61-65.
- [8] 冯树波, 杨华, 郑二丽, 等. 磷钨杂多酸季铵盐催化脂肪酸甲酯环氧化 [J]. 分子催化, 2010, 24(3): 222-227.
- [9] Wilkes C E, Summers J W, Daniels C A. PVC Handbook [M]. Munich: Hanser Gardner Pubns, 2005. ■