

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.01.005

植物油基环氧化聚甘油多酯增塑剂的合成及应用^{*}

胡云¹, 冯国东^{1,2}, 周永红^{1,3}

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京 210042; 2. 江苏强林生物质能源有限公司, 江苏溧阳 213364;

3. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京 100091)

摘要: 以生物柴油的副产物粗甘油为原料, 通过聚合反应得到聚合甘油; 再与油酸通过酯化反应得到中间产物聚甘油不饱和脂肪酸多酯。然后在无溶剂条件下, 以硫酸为催化剂进行环氧化反应得到增塑剂环氧化聚甘油多酯。考察了反应温度、反应时间、甲酸用量以及 H_2O_2 用量对产物的环氧值的影响。同时采用了傅立叶变换红外光谱和热重分析对产物的结构和热稳定性进行表征。结果表明, 最佳环氧化条件为: 反应温度 65°C , 反应时间 6 h, 聚甘油不饱和脂肪酸多酯、甲酸、30% H_2O_2 质量比为 1 : 0.5 : 1.2。产品的酸值为 1.24 mg KOH/g, 环氧值为 6.4%, 残留碘值为 6.8 mg/100 g, 具有较好的热稳定性, 应用到 PVC 树脂中可有效地提高 PVC 的增塑性。

关键词: 环保增塑剂; 聚甘油; 合成; 环氧化; 应用

中图分类号: TQ414.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)01-0020-05

Synthesis and Application of A Plant Oil-Base Epoxy Polyglycerol Esters Plasticizer

Hu Yun¹, Feng Guodong^{1,2}, Zhou Yonghong^{1,3}

(1. Institute of Chemical Industry of Forestry Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China;

2. Jiangsu Qianglin Bio-Energy and Bio-Materials Limited Company, Liyang 213364, China;

3. Institute of New Technology of Forestry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract : With the by-product of biological diesel oil crude glycerine as raw material, polyglycerol was got by polymerization. Then polyglycerol unsaturated fatty acid ester was prepared by esterification reaction. Using sulfuric acid as catalyst without solvent, plasticizer of epoxy polyglycerol ester was prepared via epoxidation reaction. The influences of epoxidation reaction conditions such as reaction temperature, reaction time, the amounts of H_2O_2 and formic acid on the epoxy value of products were investigated. The structure and thermostability of the products were characterized by Fourier transform infrared spectrum and thermogravimetric analysis respectively. The results show that the optimized reaction conditions of epoxidation are as follows : the mass ratio of polyglycerol unsaturated fatty acid ester, formic acid and 30% H_2O_2 is 1 : 0.5 : 1.2, reaction temperature is 65°C and reaction time is 6 h. The acid value is 1.24 mg KOH/g, epoxy value of product is 6.4%, residual iodine value is 6.8 mg/100 g. The plasticizer own preferably heat stability, when used in PVC resin can effectively increase the increasing of PVC plastic.

Keywords : environmental plasticizer ; polyglycerol ; synthesis ; epoxidation ; application

聚氯乙烯 (PVC) 是最早工业化的通用塑料, 被广泛地作为薄膜材料、绝缘材料、防腐材料等, 但 PVC 可加工温度范围较窄, 需添加增塑剂改善其性能。增塑剂用于添加到难热塑加工的高分子聚合物中增加材料塑性, 赋予制品柔软性, 是塑料加工中一类用量最大的重要添加剂之一, 占塑料助剂的 54%^[1]。尤以邻苯二甲酸酯类应用最为广泛, 约占增塑剂市场份额的 88%^[2], 但其致癌嫌疑和毒性引起了全球各界的密切关注。同时随着石油资源的日益衰竭及人们对环境要求的日益提高, 各种绿色环保型增塑剂备受人们青睐, 包括生物基植物油类、聚酯类、柠檬酸酯类等, 这些增塑剂各有优劣, 一般而言

增塑剂应当考虑增塑效果、毒性、迁移速率等。

生物基增塑剂原料可再生、高效、无毒且可降解, 一直是塑料行业与增塑剂生产企业关注的热点, 已发展成为第三大类增塑剂^[3-4]。以生物基植物油及衍生物为原料可制备多种增塑剂产品, 如乙酰聚甘油脂肪酸酯 (APE), 其增塑 PVC 的性能可与邻苯类增塑剂增塑效果相媲美^[5-6]。环氧植物油可作为

^{*} 国家自然科学基金项目 (2012BAD32B05), 中国林科院基本科研业务费专项资金项目 (CAFYBB2014QB021)

联系人: 周永红, 研究员, 主要从事植物油基增塑剂的合成与应用研究

收稿日期: 2014-10-27

PVC 的增塑剂兼热稳定剂,对光、热有良好的稳定作用,而且由于结构中具有环氧基团,还具有较好的稳定性、与塑料的相容性及耐水性^[7-8]。笔者结合 APE 与环氧类增塑剂,在合成的聚甘油不饱和脂肪酸多酯的基础上进行环氧化,合成了一种新型生物基增塑剂环氧化聚甘油多酯,并将其与邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 应用于 PVC 中,研究了改性 PVC 的性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

粗甘油:工业级,江苏强林生物质能源有限公司;

浓硫酸、30% H_2O_2 、氢氧化钠:分析纯,南京化学试剂有限公司;

油酸:化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

甲酸:分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司;

PVC:KM-31,韩国韩华公司;

DOP:化学纯,南京化学试剂有限公司;

硬脂酸钡:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

硬脂酸锌:化学纯,西陇化工股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

三口烧瓶:500 mL,市售;

调温电热器:DW 型,上海平环燃烧设备工程技术有限公司;

智能高温控温仪:ZNGW-600 型,南京科尔仪器设备有限公司;

电子天平:JA2003 型,上海市横平仪器仪表厂;

循环水式真空泵:SHZ-D 型,南京科尔仪器设备有限公司;

转矩流变仪:Poly Lab 型,德国 Haake 公司;

微量注塑成型机:MiniJet II 型,德国 Haake 公司;

万能试验机:CMT4304 型,深圳新三思计量技术有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:Nicolet iS 10 IR 型,美国 Nicolet 公司;

热重 (TG) 分析仪:TG209F1 型,德国 Netzsch 公司。

1.3 聚合甘油的制备与分离

称取一定量的粗甘油,加入到带有冷凝回流装置的四口烧瓶中,升温到 160℃,至不再有水馏出为止,加入适量的氢氧化钠,通氮气保护,升温至

250℃,反应 5~6 h,反应后冷却至室温。反应过程中,根据出水量控制聚合反应的聚合度。达到理论出水量停止反应,离心除去底部盐分;用乙酸乙酯洗涤三次,离心分去上层溶液,除去微量盐分和少量未反应的甘油;真空干燥得到中间产品聚合甘油^[9]。

1.4 环氧化聚甘油多酯的合成

(1) 聚甘油不饱和脂肪酸多酯的合成。

在带有搅拌装置、温度计、回流冷凝管的三口圆底瓶中,按 1:4 的物质的量比加入油酸与二聚甘油,以及 1.5% 催化剂氢氧化钠,升温至 230℃,反应至没有水馏出为止,反应结束,减压蒸馏除去过量油酸;水洗,脱除水分得到中间体聚甘油不饱和脂肪酸多酯。酯化率达 85.2%,产物酸值为 3.12 mg KOH/g,羟值为 5.0 mg KOH/g^[10]。

(2) 环氧化聚甘油多酯的合成。

在装有搅拌器、温度计、恒压滴液漏斗的三口烧瓶中,加入 100 g 聚甘油不饱和脂肪酸多酯、一定量 (聚甘油不饱和脂肪酸多酯质量的 50%) 的甲酸和催化剂 5% 稀硫酸,水浴加热升温至 60℃,滴加一定量 (聚甘油不饱和脂肪酸多酯质量的 120%) 的 30% H_2O_2 ,滴加完毕在 65℃ 反应至酸值不再变化。反应结束分液,除去水层,上层油酯用 2% 的氢氧化钠溶液洗涤,最后水洗至中性,减压蒸馏除水,得到浅黄色产品环氧化聚甘油多酯。产物酸值为 1.24 mg KOH/g,产品环氧值为 6.2%,残留碘值为 6.8 mg/(100 g)^[11-12]。

1.5 环氧聚甘油多酯在 PVC 中的应用

将环氧聚甘油多酯与 PVC 等按表 1 配方混合,在高速混合机中混匀后,通过转矩流变仪进行热塑,再通过注塑成型机制得标准制品,进行性能测试。

表 1 PVC 配方设计

配方号	PVC	环氧聚甘油多酯	DOP	硬脂酸钡	硬脂酸锌
1 [#]	100	0	35	2.5	1.5
2 [#]	100	10	30	2.5	1.5
3 [#]	100	15	20	2.5	1.5
4 [#]	100	20	15	2.5	1.5
5 [#]	100	25	10	2.5	1.5
6 [#]	100	30	5	2.5	1.5
7 [#]	100	35	0	2.5	1.5

1.6 性能测试

酸值测定参照 GB/T 5530-1985 标准;碘值测定参照 GB 1676-1981 标准;环氧值测定参照 GB/T 1677-2008 标准;断裂伸长率测定参照 GB/T 1040.1-2006 标准;表面硬度测定参照 GB/T 2411-2008 标准;耐抽出测定参照 GB/T 11547-2008 标

准;烘箱法热老化参照 GB/T 9349-2002 标准测试,烘箱温度为 185℃。

FTIR 测试采用液膜法:试样直接滴在盐片上,形成液膜,扫描范围为 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$;TG 分析在 N_2 气氛中进行,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 环氧化条件的优化

(1) 反应时间。

按聚甘油不饱和脂肪酸多酯:甲酸: $\text{H}_2\text{O}_2=1:0.5:1$ 的质量比投料,反应温度为 65°C ,反应搅拌速度为 $300 \text{ r}/\text{min}$,考察反应时间对环氧值的影响,结果见图 1。

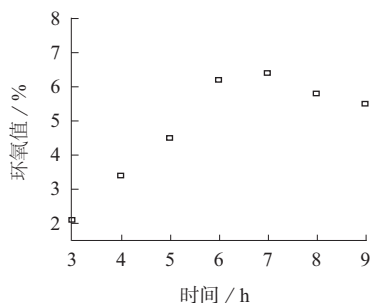


图1 反应时间对环氧值的影响

由图 1 可知,在反应初期,随着反应时间从 3 h 增加到 7 h,环氧化速率很快,环氧值从 2.1% 提高到 6.4%,原因可能是初期产物中双键含量较高。当反应时间超过 8 h 后,产物的环氧值开始有所降低。因为环氧化反应与开环反应是同时存在于反应体系中的,在反应后期 H_2O_2 的浓度会随着反应的进行而下降,导致过氧甲酸浓度也降低,不利于环氧化反应进行,且反应体系中生成的水也会导致开环反应的发生。故反应时间控制在 7 h 较合适。

(2) 反应温度。

按聚甘油不饱和脂肪酸多酯:甲酸: $\text{H}_2\text{O}_2=1:0.5:1$ 的质量比投料,反应时间为 6 h,反应搅拌速度为 $300 \text{ r}/\text{min}$,考察反应温度对环氧值的影响,结果见图 2。

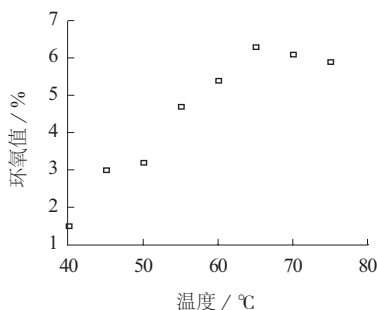


图2 反应温度对环氧值的影响

由图 2 可知,当温度为 40°C 时环氧值仅为 1.5%,适当提高温度有利于加快环氧化反应。随着温度上升,环氧值也随着增加。但温度过高会降低环氧化反应的选择性, H_2O_2 用量一定时,当温度达到 65°C 时环氧值为 5.4%,超过 65°C 时环氧值随温度升高而降低。这可能是因为高温促进 H_2O_2 和过氧甲酸分解,以及在酸性环境下高温会加快环氧键开环。所以反应温度控制在 65°C 较合适。

(3) 甲酸用量。

按聚甘油不饱和脂肪酸多酯: $\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ 的质量比投料,反应温度为 65°C ,反应时间为 6 h,反应搅拌速度为 $300 \text{ r}/\text{min}$,考查甲酸用量对反应的影响,结果见图 3。

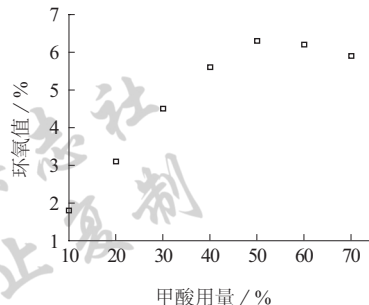


图3 甲酸用量对环氧值的影响

由图 3 可知,随着甲酸用量从 10%(以聚甘油不饱和脂肪酸多酯的质量计算)增加到 50%,环氧值从 1.8% 上升到 6.4%,原因是体系中甲酸用量增大后,相应原位生成的过甲酸浓度也增加,故有利于环氧化反应,环氧值大大提高。当甲酸用量增加到 60%~70%,产物的环氧值开始下降,可能是甲酸的酸性较强,增加用量同时也加速了开环反应,而且甲酸在环氧化反应中只起到转移活性氧的作用。故甲酸用量为 50% 较合适。

(4) H_2O_2 用量。

按聚甘油不饱和脂肪酸多酯:甲酸=1:0.5 的质量比投料,反应温度为 65°C ,反应时间为 6 h,反应搅拌速度为 $300 \text{ r}/\text{min}$,考查 H_2O_2 用量对反应的影响,结果见图 4。由图 4 可知,当 H_2O_2 用量从 80% 增加到 110% 时,环氧值从 1.9% 增加至 5.7%,说明在一定范围内增加 H_2O_2 用量有利于提高环氧值,因为增加 H_2O_2 用量提高了过氧甲酸的浓度,有利于加快环氧化反应速度和双键的转化率。当 H_2O_2 用量为 120% 时,环氧值达最大值 6.4%。继续增加 H_2O_2 的用量环氧值反而开始下降,可能是大量使用 H_2O_2 会增加体系酸性,加快开环反应速率。故

选择 H_2O_2 用量为 120% 较适宜。

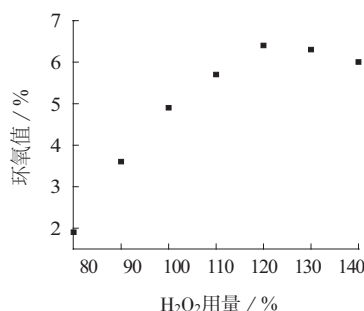
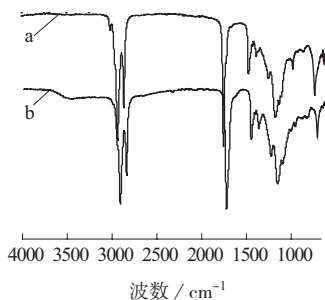


图4 H_2O_2 用量对环氧值的影响

2.2 产品结构分析

(1) FTIR 分析。

图5为聚甘油不饱和脂肪酸多酯及其环氧化产物的FTIR谱图。由曲线a可知, 3011.24 cm^{-1} 处是不饱和键 $\text{C}=\text{H}$ 伸缩振动吸收峰, 2922.90 cm^{-1} 和 2853.32 cm^{-1} 处是饱和烃的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰; 1738.65 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩吸收峰; 1459.60 cm^{-1} 处是 $\text{C}-\text{H}$ 不对称弯曲振动吸收峰; 1377.82 cm^{-1} 为甲基的弯曲振动吸收峰。 1112.49 cm^{-1} 处是 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰; 722.33 cm^{-1} 处为亚甲基的平面外振动吸收峰。曲线b的吸收峰与曲线a的不同之处在于: 在 3000 cm^{-1} 附近无吸收峰, 证明聚甘油不饱和脂肪酸多酯中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键结构峰消失, 在 825.12 cm^{-1} 处出现环氧键的特征吸收峰, 表明聚甘油不饱和脂肪酸多酯经氧化后生成了环氧基团。



a—聚甘油不饱和脂肪酸多酯; b—环氧化聚甘油多酯

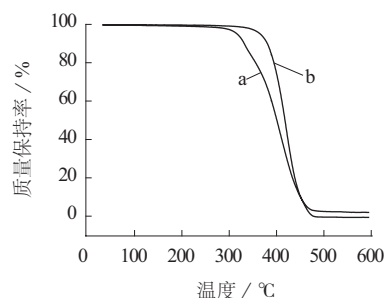
图5 聚甘油不饱和脂肪酸多酯和环氧化产物的FTIR谱图

(2) TG 分析。

热稳定性是增塑剂的一项重要指标, 故对聚甘油不饱和脂肪酸多酯和环氧化产物进行了TG分析对比, 见图6所示。

聚甘油不饱和脂肪酸多酯在 316°C 开始分解, 在 598°C 时的质量保持率为 2.3%。而环氧化聚甘油多酯分解温度为 375°C , 与聚甘油不饱和脂肪酸多酯相比, 环氧化聚甘油多酯起始分解温度大大提

高了, 可能是环氧基的存在使得产物在高温下稳定性增加, 这也说明环氧化聚甘油多酯具有良好的稳定性。



a—聚甘油不饱和脂肪酸多酯; b—环氧化聚甘油多酯

图6 聚甘油不饱和脂肪酸多酯和环氧化聚甘油多酯的TG分析

3 环氧化聚甘油多酯在PVC中的应用

将环氧化聚甘油多酯增塑剂与增塑剂DOP用于改性PVC制品后的性能结果见表2。

表2 增塑改性PVC性能

项目	配方号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
断裂伸长率 / %	151.12	173.42	195.46	205.06	210.74	224.45	228.47
拉伸强度 / MPa	45.56	42.17	41.84	39.12	38.50	37.13	35.48
硬度	69	70	65	68	71	70	68
挥发损失率 / % (60 $^\circ\text{C}$, 24 h)	0.2	0.3	0.5	0.8	0.8	1.0	1.1
水抽出量 / % (25 $^\circ\text{C}$, 24 h)	0.1	0.3	0.5	0.6	0.8	1.0	1.1
环己烷抽出量 / % (25 $^\circ\text{C}$, 24 h)	3.8	3.1	2.6	2.3	1.7	1.2	3.5
185 $^\circ\text{C}$ 热稳定性 / min	60	74	81	91	112	137	145

由表2可知, 随着PVC中环氧化聚甘油多酯增塑剂比例的增加, PVC的断裂伸长率总体上呈现明显增加趋势而拉伸强度呈降低趋势。与1[#]配方相比, 6[#]和7[#]配方的断裂伸长率分别提高了48.52%, 51.20%; 拉伸强度分别降低了18.50%, 22.12%。原因可能是环氧化聚甘油多酯增塑剂中的环氧基团大大降低了PVC分子间的次价键力和分子间的结晶性, 增加了分子间的移动性, 所以增加了该体系的柔韧性。从表2还可以看出, 不同配方的表面硬度测试结果均在70左右, 变化不大, 说明该增塑剂的表面抵抗变形或损伤能力与DOP相似。大部分增塑剂与聚合物结合会后产生挥发、抽出等现象进而影响制品的使用性能。从表2数据分析可知, 随着其含量的增加, PVC试样中环氧化聚甘油多酯的挥发损失率总体上呈现增大的趋势, 可能是增塑剂中含有部分易挥发的小分子组分。而水和环己烷的抽出量呈相反趋势, 原因可能是该增塑剂中含有亲水性较强的环氧基团, 导致PVC的耐水性降低; 耐环己

烷性能良好,说明其具有良好的耐化学药品性。利用烘箱法在 185℃时的热老化整体变色时间来评价其热稳定性,结果显示,7[#] 配方的热稳定性比 1[#] 配方提高了一倍多,原因为增塑剂中的环氧基团可以使 PVC 链上的活泼氯原子稳定,同时还吸收热降解过程中释放的 HCl,通过阻止 PVC 的连续分解来提高 PVC 热稳定性,延长其使用寿命。

4 结论

以粗甘油、油酸为原料,合成了聚甘油不饱和脂肪酸多酯;在甲酸和 H₂O₂ 作用下再进一步进行环氧化反应,合成了环氧化聚甘油多酯。确定最佳环氧化反应条件为:聚甘油不饱和脂肪酸多酯:甲酸:30% H₂O₂ 的质量比=1:0.5:1.2,反应温度为 65℃,反应时间为 7 h;产物的酸值为 1.24 mg KOH/g,环氧值为 6.4%,残留碘值为 6.8 mg/100 g。通过 FTIR 确定了聚甘油不饱和脂肪酸多酯和环氧化聚甘油多酯的结构;TG 分析表明环氧化聚甘油多酯增塑剂具有十分良好的热稳定性,可有效地改善 PVC 的力学性能和耐化学药品性、耐热性,但耐水性、耐挥发性略差。总体来说,环氧化聚甘油多酯可实现对传统石油基增塑剂 DOP 的部分替代,大大拓展了环保增塑剂的应用范围及领域。

参考文献

- [1] 米桢,聂小安.阻燃增塑剂制备技术研究现状及发展趋势[J].生物质化学工程,2011,45(5):46-50.
Mi Zhen, Nie Xiaolan. Research status and development trend on preparation of flame-resistant plasticizer[J]. Biomass Chemical Engineering, 2011, 45(5):46-50.
- [2] 雍奎刚,刘忠科,刘宝钊.PVC 无毒增塑剂的应用和发展[J].塑料科技,2007,35(6):88-90.
Yong Kuigang, Liu Zhongke, Liu Baozhao. Research and application of nontoxic plasticizer for PVC[J]. Plastics Science and Technology, 2007, 35(6):88-90.
- [3] Faria-Machado A F, Da Silva M A, Vieira M G A, et al. Epoxidation of modified natural plasticizer obtained from rice fatty acids and application on polyvinylchloride films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(5):3 543-3 549.
- [4] Hanno C Erythropel, Patrick Dodd, Richard L Leask, et al. Designing green plasticizers: Influence of alkyl chain length on biodegradation and plasticization properties of succinate based plasticizers[J]. Chemosphere, 2013, 91(3):358-365.
- [5] 蒋平平,张书源,冷炎.催化合成环保增塑剂的研究及其应用进展[J].化工进展,2012,31(5):953-965.
Jiang Pingping, Zhang Shuyuan, Leng Yan, et al. Research and application progress of the catalytic synthesis of environmental plasticizers[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(5):953-965.
- [6] 何炎艳,郭腊梅.聚甘油脂肪酸酯的合成及其整理性能研究[J].纺织科技进展,2008(6):22-25.
He Yanyan, Guo Lamei. Study on synthesis of polyglycerol fatty acid esters and its finishing effect[J]. Progress in Textile Science & Technology, 2008(6):22-25.
- [7] Song B, Chen W N, Liu Z S, et al. Compressive properties of epoxidized soybean oil / clay nanocomposites[J]. International Journal of Plasticity, 2006, 22(8):1 549-1 568.
- [8] Park S J, Jin F L, Lee J R. Synthesis and thermal properties of epoxidized vegetable oil[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2004, 25(6):724-727.
- [9] 王彬,倪永全.聚甘油的折光率与聚合度[J].无锡轻工大学学报,2000,19(3):273-275.
Wang Bin, Ni Yongquan. Refractive index and polymerization degree of the polyglycerols[J]. Journal of Wuxi University of Light Industry, 2000, 19(3):273-275.
- [10] Chaudhary B I, Szczekalla B, Schiller K. Acetylated polyglycerine fatty acid ester and a PVC insulator plastised therewith: US, 0181056[P]. 2012-06-19.
- [11] Wei He, Zheng Fang, Dong Ji, et al. Epoxidation of soybean oil by continuous micro-flow system with continuous separation[J]. Organic Process Research and Development, 2013, 17(9):1 137-1 141.
- [12] Tiozzo C, Bisio C, Carniato F, et al. Epoxidation with hydrogen peroxide of unsaturated fatty acid methyl esters over Nb(V)-silica catalysts[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2013, 115(1):86-93.

日本帝人开始在我国台湾生产新型磷系阻燃剂

2014 年 11 月 25 日,日本帝人集团在我国台湾省台北的一家工厂开始生产一种新型磷系阻燃剂——FCX-210 阻燃剂,该工厂由化学品制造商奇钛科技股份有限公司负责运营。FCX-210 阻燃剂的初期产能为 1 000 t/a,应用于汽车和电子工业领域。据帝人集团预计,至 2018 年,FCX-210 阻燃剂的销售额将达 40 亿日元(2700 万欧元)。

2013 年成功开发出 FCX-210 以后,帝人集团与奇钛科

技签订了一份制造许可证协议。而后奇钛科技投资 4 亿台币(1000 万欧元)建立了一家工厂,用于生产这种阻燃剂。

帝人集团一直关注新型无卤阻燃剂的研发,从而解决环境问题。帝人表示:“FCX-210 是一种利用帝人的专利分子设计技术而开发出的磷系阻燃剂。”这种阻燃剂可提高多种树脂的阻燃性能,包括 ABS、PS 和 PA 这些使用传统磷系阻燃剂效果较差的材料。只需要加入少量 FCX-210,就能在维持树脂原有性能的同时,提高其阻燃性。(工程塑料网)