

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.04.025

桐马酸二辛一甲酯合成及增塑 PVC 研究^{*}

李科¹, 陈洁¹, 黄金瑞¹, 聂小安^{1,2}, 蒋剑春^{1,2}

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 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: 选用具有丰富不饱和和共轭三键的桐油为原料, 并通过酯交换、D-A 反应对其改性合成了具有六元环结构的多酯类化合物 3-正丁基-6-(9-癸烯酸甲酯-10基)-4-环己烯二酸二异辛酯 (METATM), 并对其改性聚氯乙烯 (PVC) 的各项性能进行了研究。结果表明, 桐油具有丰富的 α -桐酸, 其甲酯与马来酸二异辛酯合成 METATM 的最佳工艺为: 桐油甲酯与马来酸二异辛酯的物质的量之比为 1:1, 反应温度为 220℃, 反应时间为 5 h, 转化率达 97.4%; 其产品闪点与加热减量均优于邻苯二甲酸二辛酯 (DOP), 对 PVC 具有较好的增塑性能, 但效果不及 DOP, 更适合作为辅助增塑剂与 DOP 复配使用, 可有效降低非环保增塑剂的使用量。

关键词: 桐油; 增塑剂; D-A 反应; 聚氯乙烯

中图分类号: TQ645.1, TQ414.99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)04-0118-06

Synthesis of 3-n-Butyl-6-(Methyl-9-Decenoate-10yl)-4-Cyclohexene Diacid Dioctyl Ester and Its Toughened Effect on PVC

Li Ke¹, Chen Jie¹, Huang Jinrui¹, Nie Xiaonan^{1,2}, Jiang Jianchun^{1,2}

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

2. Institute of New Technology of Forest, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: By choosing tung oil which has abundant conjugated triple bond as raw material, adopting a series of reactions, such as transesterification, D-A reaction, the compound of 3-n-butyl-6-(methyl-9-decenoate-10yl)-4-cyclohexene diacid dioctyl ester which has six-membered construction was synthesized, and then it was used as plasticizer for PVC. The results show that the tung oil has rich α -eleostearic acid and its methyl ester can react with dioctyl maleate, the optimum conditions are as follows: the ratio of the amount of substance of tung oil methyl ester and dioctyl maleate is 1:1, the reaction temperature is at 220℃, reaction time is 5 h, the conversion rate reaches 97.4%; the plasticizer has better flashing point and heating loss than DOP, and has plasticizing effects on PVC, but not as good as DOP, so it's more suitable for being used as auxiliary plasticizer, and it can reduce the use of non environmental protection plasticizer effectively.

Keywords: tung oil; plasticizer; Diels-Alder reaction; PVC

增塑剂 (塑化剂) 是高分子材料加工时为降低加工温度增加可塑性而添加的一种助剂, 其产量约占塑料助剂总产量的 60%。尤其是硬质的聚氯乙烯 (PVC) 材料, 增塑剂的使用量可达到 40%, 用量非常巨大。然而近年来由增塑剂所引起的负面报道越来越多, 引起了人们的高度关注^[1-4]。因此业内也出现了大量的环保型增塑剂产品^[5-8], 其中来源于植物的油脂基增塑剂也受到广泛关注^[9-10], 这其中就包括结构接近邻苯类的 C₂₂-三元酸三酯增塑剂^[11-13], 其主要通过具有共轭键的脂肪酸酯与马来酸二酯的 D-A 反应 (Diels-Alder 反应)^[14-15] 制备, 其中共轭脂肪酸可以由多不饱和脂肪酸异构化得到^[6-7], 也可以由油脂自身提供^[16]。比如桐油就含有大量的桐酸,

其甲酯就是合成 C₂₂-三元酸三酯增塑剂的优质原料。笔者即以此为原料, 探讨了桐油合成 3-正丁基-6-(9-癸烯酸甲酯-10基)-4-环己烯二酸二异辛酯 (C₂₂-三元酸二辛一甲酯, 缩写为 METATM) 的工艺及其增塑 PVC 的性能, 并与邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 增塑效果进行了对比。

^{*} 江苏省生物质绿色燃料与化学品重点实验室项目 (JSBGFU14007), 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项项目 (CAFYBB2014MA011), 江苏省生物质能源与材料重点实验室科研业务项目 (JSBEM-S-201704)

联系人: 李科, 博士, 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

收稿日期: 2017-01-11

1 实验部分

1.1 原材料

桐油:工业级,林化所南京科技开发总公司;

PVC:工业级,中国石化公司;

甲醇:分析纯,南京化学试剂有限公司;

KOH:分析纯,上海久亿化学试剂有限公司;

马来酸二辛酯(DOM):分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

DOP:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 仪器及设备

精密电子天平:JJ1000型,常熟双杰测试仪器厂;

机械搅拌器:RE20型,德国Ika公司;

调温电热器:DW型,上海平环燃烧设备工程技术有限公司;

电子节能控温仪:ZNHW型,巩义市科华仪器设备有限公司;

凝胶色谱仪:1515型,美国Waters公司;

气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪:6890/5973型,美国安捷伦公司;

热重(TG)分析仪:TG209F1型,德国Netzsch公司。

1.3 试样制备

(1) 桐油甲酯的制备。

在500 mL三口烧瓶中加入100 g桐油,升温至70℃,加入27 g甲醇与1.0 g KOH的混合溶液,搅拌保温90 min,适当降温后将所得混合物倒入分液漏斗静置分层,上层即为粗桐油甲酯(METO)相,下层为粗甘油相。放去粗甘油,水洗油相3~4次,分离后再减压蒸馏至85℃除尽甲醇和微量水,所得黄色透明液体即为METO。

(2) METATM的合成。

向250 mL的三口烧瓶中加入50 g METO和相应质量的DOM,升温至设定温度,搅拌保温至反应结束。适当降温后减压蒸馏至200℃去除未反应的METO与DOM,计算产率,再用双氧水脱色即得METATM(浅黄色油状透明液体)。

为确定D-A反应的最佳工艺条件,以METO与DOM物质的量比(A)、反应温度(B)、反应时间(C)为因素,采用 $L_9(3^3)$ 的正交实验,因素与水平设计见表1。

(3) 改性PVC样条制备。

称取50 g PVC,20 g METATM和2.5 g热稳

表1 正交实验因素水平设计

因素	水平		
	1	2	3
A	1:1.2	1:1	1.2:1
B/℃	180	200	220
C/min	180	240	300

定剂(1.5 g硬脂酸钙,1 g硬脂酸锌),在高速混合机中搅拌均匀2 min,再利用双辊开炼机于162℃下混炼3~8 min,制成有一定厚度(约0.25 mm)的PVC片材,通过模具将PVC片材切成哑铃型样品(标距25 mm,中间平行宽度4 mm)。

1.4 性能测试

(1) METO组分与含量测定。

采用GC-MS联用仪分析组分及分子量,填充柱为Agilent HP-5MSHP-5MS毛细管柱,规格30 m×250 μm×0.25 μm;载气为干燥的He;在柱温110℃下保温3 min,10℃/min速率升至280℃保温10 min;汽化室温度280℃。

(2) 分子量及转化率测定。

所得产品通过凝胶色谱确定分子量,四氢呋喃为流动相,柱温35℃,进样量25 μL,进样质量浓度2%,流速1 mL/min。通过分析其中组分对转化率进行了计算。具体计算方法见式(1)~(3)。

实测含量:

$$\omega = \frac{N_{tm}}{N_{tm} + N_j + N_m} \times 100\% \quad (1)$$

修正含量:

$$\omega'_1 = \frac{N_{tm}}{N_{tm} + N_j + N_m - |N_j - N_m|} \times 100\% \quad (2)$$

$$\omega'_2 = \frac{N_{tm}}{N_{tm} + N_j + N_m - 2(N_{tm} + N_j + N_m) \times 9.09\%} \quad (3)$$

式中: N_{tm} , N_j , N_m 分别代表METATM, METO, DOM的量(峰面积)。

由于实验存在三种物质的量之比,所以对正交表中除因素A水平2的转化率按照实测含量计算,其他所测得的峰面积必须修正为同一比例(METO:DOM=1:1)下的峰面积比。参考上面计算公式,如果色谱图中可清晰得到 N_{tm} , N_j , N_m ,修正含量采用(2)式,即无论反应进行到何种程度,反应的物料之比始终为1:1, METO量与DOM量之差的绝对值始终为多出的量;如果 N_j , N_m 的对应峰难以分开,修正含量则采用(3)式,即过量的部分占起始含量的9.09%,而起始含量等于 $2(N_{tm} + N_j + N_m)$ 。

(3) 其他性能测定。

酸值按 GB/T 5530-1985 测定;

闪点按 GB/T 1671-2008 测定,克利夫兰开口杯法;

加热减量按 GB/T 201669-2001 测定;

抽出性(萃取性)按 ASTM D 1239-1998 测定;

挥发性按 SN EN ISO 176-2005 测定,活性炭法;

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测定。

TG 分析:温度范围为 35~500℃,升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 METO 成分分析

经 GC-MS 测定,所合成的 METO 的组成及含量见表 2。

表 2 GC-MS 测定 METO 组成结果

组成 ¹⁾	保留时间/min	相对分子质量	含量/%
棕榈酸甲酯(C16:0)	14.110	270	3.66
亚油酸甲酯(C18:2)	15.787	294	8.74
油酸甲酯(C18:1)	15.844	296	8.32
硬脂酸甲酯(C18:0)	16.033	298	3.74
α -METO(C18:3)	17.263	292	60.65
β -METO(C18:3)	17.509	292	10.22
花生烯酸甲酯(C20:1)	17.618	324	1.83
其它(面积<0.4%)			2.84

注:1)C16:0 表示碳链数为 16,含 0 个双键,以此类推。

从表 2 可以看出,实验所选用的桐油不饱和脂肪酸含量高达 89.76% 以上,其中具有共轭结构的 METO 含量为 70.87%,适合作为 D-A 反应的原料合成 METATM;此外可计算出 METO 的平均相对分子质量为 292.5,依此确定投料质量比。

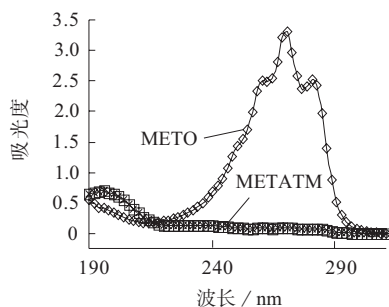
2.2 METATM 合成条件研究

(1) D-A 反应的确定。

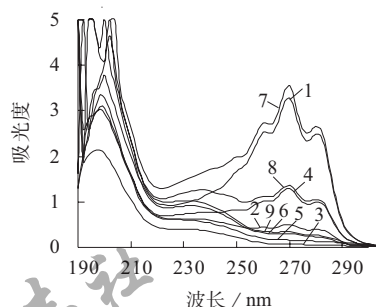
为确定 METO 与 DOM 的 D-A 反应,采用紫外光谱测定反应前的 METO 与所合成的 METATM (正己烷为溶剂,浓度约为 25 $\mu\text{g/mL}$),参见图 1a。

从图 1a 可以看出, METO 在 270 nm 处出现了大量的共轭三键的特征吸收峰,这是含有大量桐油甲酯(参见表 2)导致的,而 D-A 产物在此处的吸收明显降低或消失,这充分说明了共轭键发生了反应;此外 D-A 产物在 230 nm 处并无出现共轭双键的吸收峰,这说明 METO 只与 DOM 发生了 D-A 反应生成了 METATM。

图 1b 为不同正交实验方案 D-A 产物放大浓度后(约为 200 $\mu\text{g/mL}$)的紫外吸收谱图(数字与 L_9 正交实验编号一一对应)。结果表明产物在 200 nm



(a)



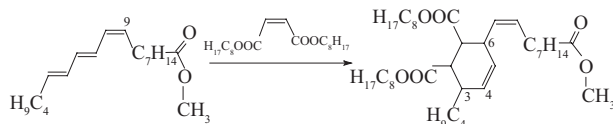
(b)

1~9 分别对应正交实验方案 1~9 的合成产物

a—METO 及 METATM; b—正交实验方案合成产物

图 1 METO 及产物紫外吸收谱图

处出现了大量的孤立双键,这进一步说明了 METO 的共轭三键确实参与了 D-A 反应。而 GC-MS 分析表明实验所用桐油中含量最多的是 α -METO。根据文献[17]报道, α -METO 的 D-A 反应主要发生在 11,14 位上,所以反应历程如下:



α -METO 与 DOM 的 D-A 反应产物若以环己烯二酸为主体,正丁基、9-癸烯酸甲酯 10 位烯基为取代基,可命名为 3-正丁基-6-(10-9-癸烯酸甲酯基)-4-环己烯二酸二异辛酯,按照结构和习惯将其简称为 C_{22} -三元酸二辛一甲酯或 C_{22} -三元酸一甲二辛酯。

(2) D-A 反应工艺研究。

采用 $L_9(3^3)$ 的正交实验合成 METATM,由于 METO 与 DOM 的峰难以区分以采用式(3)计算的转化率做为指标,具体数据与统计见表 3。

从表 3 可以看出,影响 METO 与 DOM D-A 反应的因素顺序是 $B > A > C$,即反应温度的影响最为突出;此外对所得产物的紫外测定(图 1b),图中实验方案 7,8,9 均在 230 nm 处出现了共轭双键

表 3 D-A 反应正交实验结果与数据分析¹⁾

实验号	A	B	C	转化率/%
1	1	1	1	58.66
2	1	2	2	79.19
3	1	3	3	96.88
4	2	1	2	66.72
5	2	2	3	85.68
6	2	3	1	85.03
7	3	1	3	72.36
8	3	2	1	96.08
9	3	3	2	106.38
K_1	78.24	65.91	79.92	
K_2	79.14	86.98	84.1	
K_3	91.6	96.09	84.97	
R	13.36	30.18	5.05	

注: 1) K_i 为因素在 i 水平下的均值; R 为极差。

的紫外特征吸收,这表明当 METO 过量后会发生低聚反应(低聚会保留一个双键),所以综合分析最优化为条件为 $A_2B_3C_3$,即在 METO 与 DOM 物质的量之比为 1:1 时,220℃下反应 300 min。

根据上述得出的优化条件实验,经测定反应转化率为 97.4%,高于表 3 中除实验 9(有副反应)外其他实验的转化率。所以对于 D-A 反应的优化条件是可取的。

2.3 结构表征

图 2 为桐油、METO 及 METATM 的凝胶色谱图。从图 2 可以看出,凝胶色谱可有效分辨桐油、METO 及 METATM,三者分子量分别为 1359,429,817。对比桐油与 METO 谱图发现,桐油在 16 min 后无出峰,可知桐油中几乎不含有脂肪酸结构,较为纯净;METO 在 16 min 前几乎无出峰,可判断所合成的产物中几乎不含有未反应的桐油,反应较为完全。对比 METO 与 METATM 的谱图发现,METATM 在 16 min 前出现了较为明显的非甲酯峰,可判断 METO 确实反应生产了分子量更大的物质,结合紫外可知产物为 C_{22} -三元酸二辛一甲酯,为进一步判断其结构,对 METO 及其合成产物进行了红外分析,见图 3。从图 3 可以看出,METO 在 990 cm^{-1} 处出现了明显的共轭双键特征吸收峰,而在 METATM 中则明显消失,这说明 METO 的共轭双键已经参加反应;此外,METATM 在 3006 cm^{-1} 处的 $=C-H$ 伸缩吸收峰明显较 METO 的要弱,这是因为双键参加反应使浓度降低而引起的。这都说明了 METO 与 DOM 发生了 D-A 反应。

2.4 性能测试

(1) METATM 的物性。

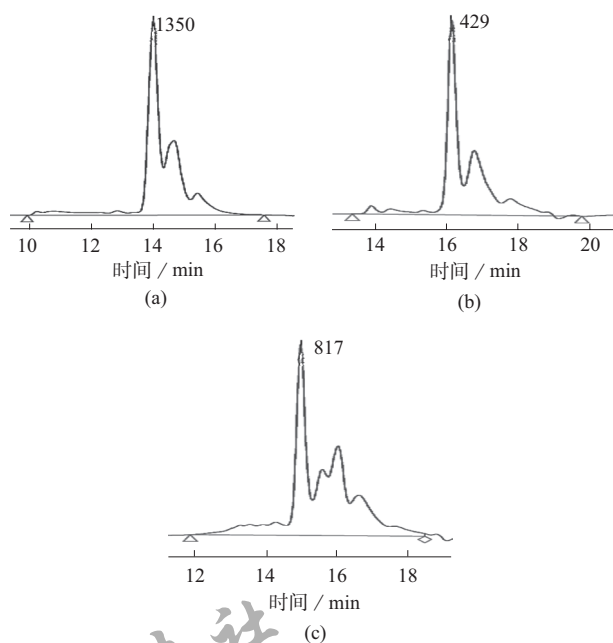


图 2 桐油、METO 及 METATM 的凝胶色谱图

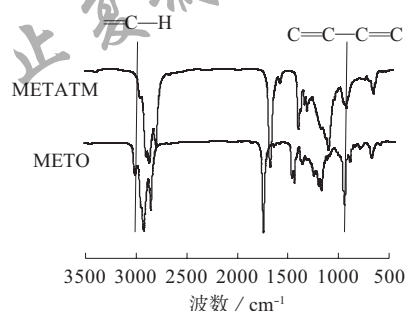


图 3 METO 反及合成产物的红外谱图

对合成的 METATM 的密度、酸值、闪点、加热减量进行了测试,并与常用增塑剂 DOP 进行对比,具体数据见表 4。

表 4 METATM 的基本性质

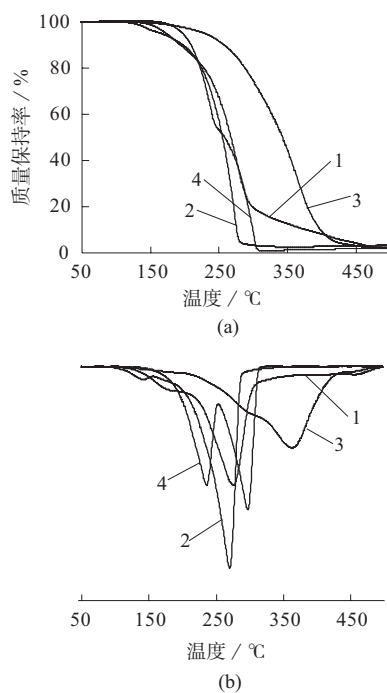
材料	密度/(g·mL ⁻¹)	酸值	闪点/℃	加热减量/%
DOP	0.985	0.02	207	0.20
METATM	0.980	0.04	220	0.17

从表 4 可以看出,METATM 的密度和加热减量与 DOP 相当,酸值也只有 0.04 mg KOH/g,且闪点达到了 220℃,加热减量也优于 DOP,非常适合作为增塑剂产品。

(2) TG 分析。

为检验合成效果及所得新型增塑剂产品的热稳定性,对 METO,DOM,METATM 及 DOP 进行了 TG 和微分热重 (DTG) 分析,结果见图 4。

从图 4 可以看出,所合成的 METATM 的 TG 曲线明显不同于其原料 METO 及 DOM,这说明



1—METO; 2—DOM; 3—METATM; 4—DOP

a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图4 METO, DOM, METATM 及 DOP 的 TG 和 DTG 曲线

原料间确实发生了反应;此外从TG曲线可以看出 METATM 的分解起始温度为 285.9℃,明显高于 METO 的 227.1℃与 DOM 的 235.6℃。而从三者的 DTG 曲线可以看出, METATM 的最大质量损失温度在 362.5℃,也远高于 METO 的 275.1℃与 DOM 的 270℃,这说明 METATM 与 METO 及 DOM 相比是热稳定性更优越的增塑剂产品。对比 DOP 的 TG 曲线,其在 208.4℃开始出现质量损失,远低于 METATM 的 285.9℃,此外在 236℃与 297.5℃分别出现了两次较大的损失率,但均远低于 METATM 的对应温度 362.5℃,这说明 METATM 的耐热性能优于 DOP。

(3) 耐抽出与挥发性。

表 5 为 DOP 与 METATM 改性 PVC 样片在不同溶液中的抽出性比较。

增塑剂	水	乙醇	乙酸	石油醚	大豆油	碱液
DOP	0.04	0	0.27	5.89	1.04	0
METATM	0.16	0.098	1.68	16.7	7.14	2.98

从表 5 可以看出,无论是 DOP 还是 METATM 体系,在石油醚中的抽出性最大,这主要是因为石油醚对增塑剂的碳链具有较大的溶解性,在大豆油中次之,也是因为其油溶性所致;其次是碱液、乙酸、

水等极性溶液,其主要是通过对 PVC 的溶胀作用使增塑剂析出;而两者在乙醇中的失重率最低,这说明在乙醇中具有最好的耐抽出性;但总体而言 DOP 的失重率都少于 METATM,且在乙醇和碱液中吸附溶液的质量大于增塑剂析出量,这说明 METATM 的耐抽出性不如 DOP。测试挥发性发现, DOP 体系为 5.54%, METATM 体系为 8.95%, METATM 的挥发性较 DOP 差。所以 METATM 更适合作为辅助增塑剂与 DOP 等复配使用。

(4) 力学性能。

表 6 为 DOP 与 METATM 按不同比例使用时,改性 PVC 试样的拉伸性能测试结果。

表 6 拉伸试验结果

DOP 用量 / %	METATM 用量 / %	试样厚度 / mm	拉伸强度 / MPa	拉伸屈服应力 / N	断裂伸长率 / %
0	20	0.24	27.42		138.31
0	40	0.19	15.11	4.10	192.35
40	0	0.26	22.32	4.98	327.58
20	20	0.23	21.47	4.90	269.45

从表 6 可以看出, METATM 的添加量对 PVC 型材的拉伸强度及断裂伸长率影响较大,当添加量从 PVC 质量的 20% 增加到 40% 时,拉伸强度从 27.42 MPa 降至 15.11 MPa,但断裂伸长率从 138.31% 上升至 192.35%;与 DOP 改性试样相比,依然显得不足。若将 METATM 与 DOP 复配使用,置换量达 50% 时,强度仅有微量下降,而断裂伸长率大幅上升至 269.45%,明显提高了 METATM 的增塑性能,且可大大减少 DOP 的使用量。

3 结论

桐油中含有丰富的 α - 桐酸,其共轭双键可参加 D-A 反应,甲酯化后可与 DOM 合成 METATM。通过正交实验得到最佳工艺为: METO 与 DOM 物质的量之比为 1 : 1,反应温度为 220℃,反应时间为 5 h,反应转化率达 97.4%。以此 METATM 为增塑剂增塑 PVC,对 PVC 具有较好的增塑性能,且具有较高的闪点,加热减量也优于 DOP,但各应用指标不及 DOP,更适合作为辅助增塑剂与 DOP 复配使用,可有效大幅降低不环保增塑剂的使用量。

参考文献

- [1] 陈波,倪静.邻苯二甲酸酯的毒理学效应及对人体健康的影响[J]. 化工技术与开发,2010,39(11):46-49.
Chen Bo, Ni Jing. Toxicological effects of phthalic acid esters on human health[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2010, 39(11):46-49.
- [2] 黄宁律.玩具出口欧盟警惕增塑剂风险[J]. 中外玩具制造,

- 2013(11):24–25.
- Huang Ninglv. Toy exports to the eu risk alert plasticizer [J]. Chinese Players Made, 2013(11):24–25.
- [3] Erythropel H C, Maric M, Cooper D G. Designing green plasticizers: influence of molecular geometry on biodegradation and plasticization properties[J]. Chemosphere, 2012, 86(8):759–766.
- [4] Kastner J, Cooper D G, Mari M, et al. Aqueous leaching of di-2-ethylhexyl phthalate and “green” plasticizers from poly(vinyl chloride)[J]. Science of the Total Environment, 2012, 432(432):357–364.
- [5] 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.
- Hu Zhipeng. Development of new environmental protection plasticizer[J]. Fine Chemical Industrial Raw Materials & Intermediates, 2007, (4):20–21, 35.
- [6] 严淑芬. 新型非邻苯二甲酸酯 PVC 增塑剂 [J]. 现代塑料加工应用, 2014, 26(3):23–23.
- Yan Shufang. New type of non phthalate PVC plasticizer[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2014, 26(3):23–23.
- [7] 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.
- Liu Yankun, Wang Xiaoping, Luo Yuanfang, et al. Developments of environment-friendly plasticizers of poly(vinyl chloride)[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27(1):74–77.
- [8] Shi Guixin. Poly(α -caprolactone)-based ‘green’ plasticizers for poly(vinyl chloride)[J]. Polymer Degradation & Stability, 2011, 96(9):1 639–1 647.
- [9] 李科, 陈洁, 蒋剑春, 等. 乌柏籽油制备环氧脂肪酸异辛酯的工艺 [J]. 化工进展, 2016, 35(2):581–585.
- Li Ke, Chen Jie, Jiang Jianchun, et al. Preparation of epoxy stillingia oil fatty acid isooctyl ester plasticizer[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(2):581–585.
- [10] Chen J, Liu Z, Li K, et al. Synthesis and application of a natural plasticizer based on cardanol for poly(vinyl chloride)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(35):188.
- [11] 吕宗莹, 王克英, 曾桂凤, 等. C_{22} -三元酸二丁一甲酯增塑剂的合成及其性能 [J]. 化工进展, 2014(7):1 875–1 879.
- Lyu Zongying, Wang Keying, Zeng Guifeng, et al. Synthesis and performance of C-(22)-tricarboxylic dibutyl-monomethyl ester[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014(7):1 875–1 879.
- [12] 李科, 陈洁, 蒋剑春, 等. 乌柏籽油制备多碳一甲二辛酯的研究 [J]. 现代化工, 2015(12):112–116.
- Li Ke, Chen Jie, Jiang Jianchun, et al. Synthesis and performance of more carbon tricarboxylic dibutyl-monomethyl ester[J]. Modern Chemical Industry, 2015(12):112–116.
- [13] 黄泽恩, 李剑, 周永生, 等. 废弃油脂脂肪酸甲酯合成 C_{22} -三酸三酯 [J]. 中国油脂, 2013, 38(11):51–55.
- Huang Zeen, Li Jian, Zhou Yongsheng, et al. Synthesis of C_{22} -triesters of tricarboxylic acid from waste oil fatty acid methyl esters[J]. China Oils and Fats, 2013, 38(11):51–55.
- [14] Dercová K, Sejáková Z, Skokanová M, et al. Bioremediation of soil contaminated with pentachlorophenol(PCP) using humic acids bound on zeolite[J]. Chemosphere, 2007, 66(5):783–790.
- [15] Jia Z Y, Cui Y D, Li X M. Study on modification of acrylic SAP by HA[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2005, 24(7):788–791.
- [16] 周尽花, 杜勋军, 吴宇雄, 等. 树脂催化合成桐酸甲酯-马来酸酐加合物 [J]. 中南林业科技大学学报, 2010, 30(12):138–141.
- Zhou Jinhua, Du Xunjun, Wu Yuxiong, et al. Synthesis of methyl- α -eleostearate-maleic anhydride adduct by resin catalysis[J]. Journal of Central South Forestry University, 2010, 30(12):138–141.
- [17] Bickford W G, Dupré E F, Mack C H, et al. The infrared spectra and the structural relationships between alpha-and beta-eleostearic acids and their maleic anhydride adducts[J]. Journal of Oil & Fat Industries, 1953, 30(9):376–381.

美军用热塑性弹性体材料造透明轻质装甲

美国海军研究实验室 (NRL) 的研究人员开发出一种透明的热塑性弹性体装甲, 并申请了专利。与一般的防弹玻璃相比, 新研制的装甲不仅具有极佳的防弹性能, 而且质量更轻。

热塑性弹性体是通过物理方法而非化学方法使柔软的橡胶聚合物固化而形成的, 而固化过程是可逆的, 因此能够就地修复受损的装甲的表面。研究人员称, 在高于软化点的温度 (100℃左右) 加热受损装甲, 融化小的晶体使断裂表面融合并通过扩散实现重组。这个过程的完成需要有一个诸如烙铁的热金属板作为模板, 使新形成的表面成为一个光滑

平整的薄板。

截至目前, NRL 的研究人员已经采用这种聚合物材料作为涂层以达到提高坚硬基材的抗冲击性能的目的, 并进行了测试。采用聚脲和聚异丁烯涂层提高了装甲和头盔的防弹性能。与传统的防弹玻璃相比, 通过利用一种热塑性弹性体的变体, 不经聚脲和聚异丁烯涂层的弹道性能得到改善, 还能变得透明、更轻质且可修复。由于弹性体具有耗散性能, 由炮弹攻击造成的损伤就难以扩散。这意味着可见度就几乎不重要了, 可实现多重攻击防护。NRL 的透明热塑性弹性体装甲技术已经申请了美国专利——用于改善性能且可就地维修的聚合物涂层。

(高分子网)