

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.09.023

环保型增塑剂松香十二醇酯的合成与表征

王大飞¹,王平美²,罗建辉²,许欢欢¹,李强¹

(1. 北京林业大学理学院,北京 100083; 2. 中国石油勘探开发研究院,北京 100083)

摘要:以松香、十二醇为原料,在无溶剂和氮气保护下,通过酯化反应合成了环保型增塑剂松香十二醇酯。在催化剂的筛选及最佳反应温度确定的基础上,通过 $L_9(3^4)$ 正交实验详细研究了松香十二醇酯的合成工艺,确定了最佳反应条件,即松香中树脂酸与十二醇的物质的量之比为1:2.5,催化剂浓 H_2SO_4 用量为松香质量的5%,反应温度控制在140~145℃,反应时间为8 h。由此合成的产物产率为75.1%。然后通过傅立叶变换红外光谱、紫外-可见光谱、核磁共振氢谱、热重分析等手段对产物进行了表征和测试。结果表明,合成的产物即为目标产物松香十二醇酯,而其主分解温度为295℃,可以作为具有一定耐温性能的环保型增塑剂来使用。

关键词:松香;十二醇;环保型增塑剂;无溶剂;合成

中图分类号:TQ414 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2013)09-0106-05

Synthesis and Characterization of Environmentally-friendly Plasticizer Rosin Lauryl Alcohol Ester

Wang Dafei¹, Wang Pingmei², Luo Jianhui², Xu Huanhuan¹, Li Qiang¹

(1. College of Science, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, CNPC, Beijing 100083, China)

Abstract: Under the conditions of solvent-free and nitrogen protection, environmentally-friendly plasticizer rosin lauryl alcohol ester was synthesized by esterification reaction with rosin and lauryl alcohol as raw materials and concentrated sulfuric acid as catalyst. On the basis of selecting proper catalyst and confirming suitable reaction temperature, the synthesis process of rosin lauryl alcohol ester was studied by $L_9(3^4)$ orthogonal test in detail and the optimum reaction conditions were that the molar ratio of resin acid in rosin and lauryl alcohol is 1:2.5, the content of the catalyst concentrated sulfuric acid was 5% of the weight of the rosin, reaction temperature was 140~145℃, reaction time was 8 h. And the yield of the synthesis product was 75.1%. Meanwhile, the synthesis product was characterized and tested by means of FTIR, UV-Vis, ^1H NMR and TG. The results show that the target product really is rosin lauryl alcohol ester, its main decomposition temperature is 295℃, so it can be used as an environmental friendly plasticizer which has certain heat resistance.

Keywords: rosin; lauryl alcohol; environmentally-friendly plasticizer; solvent-free; synthesis

在塑料工业中,邻苯二甲酸酯类作为主要的增塑剂尽管具有较为优良的使用性能,但由于对人体具有潜在的危害^[1-3]和对环境的污染^[4-6],使其使用范围受到了限制^[7-8]。目前增塑剂正朝着相对分子量高、环境友好且生物易降解的方向发展^[9-10]。而松香及其衍生物合成的增塑剂具有增塑性好、易降解、污染小、生态性能优良的特点,符合增塑剂的发展方向^[11],因而对该方面的研究已逐渐成为热点。曾韬等^[12]以松香腈作为增塑剂替代部分邻苯二甲酸辛酯;王定选等^[13]合成了马来海松酸三酯,作为电缆增塑剂;王春平等^[14]合成了增塑剂马来海松酸三月桂酯;刘小青等^[15]以马来海松酸酐及端基为胺基的聚醚或聚酯为原料合成了松香基增塑剂。

松香作为环保可再生的生物质林产资源,其主

要成分树脂酸约占其总量的90%以上。树脂酸是一类分子式为 $C_{19}H_{20}COOH$ 的同分异构的化合物总称,它们都含有一个三元环菲架结构和一个羧基^[16]。若通过对羧基改性使其连接上长烷基链,则可以使树脂酸一端为具有一定刚性结构的三元环菲架结构,另一端为具有较好柔性结构的长烷基链,从而可以尝试作为环保型增塑剂来使用。基于此,笔者以天然生物质林产资源松香和廉价的十二醇为原料,工业上常用的浓 H_2SO_4 作为催化剂,在无溶剂和氮气(N_2)保护条件下合成了环保型增塑剂松香十二醇酯。此方法与文献[14]和[17]相比,无需溶

联系人:李强,教授,硕士生导师,主要从事生物大分子结构与功能及应用化学方面的研究

收稿日期:2013-06-17

剂且反应温度适宜,简化了工艺条件。

1 实验部分

1.1 主要原材料

松香:工业一级,酸值为 $172 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$, 市售;

十二醇:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

浓 H_2SO_4 , 无水甲醇、 NaHCO_3 , KOH :分析纯,北京化工厂;

钛酸四丁酯:分析纯,北京市兴津化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: AVATAR 330 型,上海科技仪器有限公司;

紫外-可见光谱 (UV-Vis) 仪: PECORD 210 PLUS 型,日本岛津公司;

核磁共振 (NMR) 波谱仪: 600M 型,德国 Bruker 公司;

热重 (TG) 分析仪: Q50TGA 型,美国 TA 仪器公司;

恒温磁力加热搅拌器: 99-2 型,金坛新一佳仪器厂;

分析天平: FA2004B 型,上海越平科学仪器有限公司。

1.3 环保型增塑剂的合成

将一定量的松香,以及用量为松香中树脂酸物质的量 2.5 倍的十二醇依次加入三口烧瓶中, N_2 保护下磁力搅拌升温到 $140 \sim 145^\circ\text{C}$ 时,缓慢滴加催化剂浓 H_2SO_4 , 加入量为松香质量的 5%, 反应 8 h 后停止。然后趁热倒入饱和 NaHCO_3 溶液洗涤至 $\text{PH}=7$, 再将上层物质用甲醇溶解,微加热分层。趁热分液,用甲醇反复萃取分离 4~5 次并收集甲醇层合并下层液。将得到的下层液旋蒸除去其中混有的少量甲醇即得到较纯净的目标产物松香十二醇酯,合成反应式如图 1 所示 (反应式中以松香中含量较多的枞酸和脱氢枞酸代指树脂酸)。

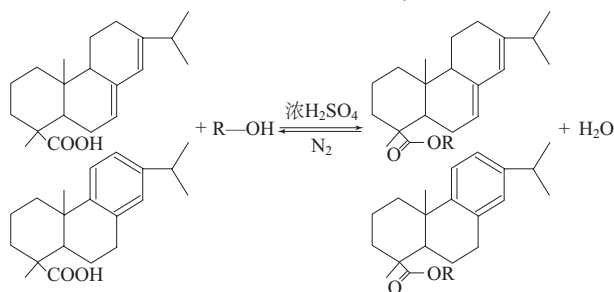


图 1 松香十二醇酯的合成示意图

1.4 性能测试与表征

松香十二醇酯产率按式 (1) 计算:

$$\text{产率} = \frac{mM'}{XMG} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m ——反应得到的松香十二醇酯的质量, g;

M' —— KOH 的相对分子质量, g;

X ——松香的酸值, mg / g ;

M ——松香十二醇酯的相对分子质量, g;

G ——原料松香的质量, g。

FTIR 测试: 采用 KBr 涂膜法, 测试范围为 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$;

UV-Vis 测试: 以环己烷作溶剂, 测试范围为 $190 \sim 400 \text{ nm}$;

$^1\text{H-NMR}$ 测试: 以 TMS 为内标、 CDCl_3 为溶剂;

TG 测试: N_2 气氛, 升温速率为 $10^\circ\text{C} / \text{min}$, 测试范围为室温至 600°C 。

2 结果与讨论

2.1 合成条件的确定

(1) 催化剂的选择。

通常均相催化剂较非均相催化剂具有更高的催化效率, 因此分别选用了均相催化剂浓 H_2SO_4 和钛酸四丁酯, 在 N_2 保护下, 保持松香中树脂酸与十二醇物质的量之比为 1:2.5, 反应 8 h, 结果如表 1 所示。

表 1 浓 H_2SO_4 和钛酸四丁酯催化酯化的反应结果

催化剂种类	反应温度 / $^\circ\text{C}$	催化剂用量 / %	产率 / %	产物色泽
浓 H_2SO_4	$120 \sim 125$	5	49.3	淡黄色
钛酸四丁酯	$120 \sim 125$	0.4	0	
浓 H_2SO_4	$160 \sim 165$	5	71.5	棕黄色
钛酸四丁酯	$160 \sim 165$	0.4	0	
浓 H_2SO_4	$190 \sim 195$	5	54.4	黄褐色
钛酸四丁酯	$190 \sim 195$	0.4	50.3	红褐色

注: 催化剂用量为松香质量的百分比, 下同。

通过表 1 可以看出, 尽管高温时钛酸四丁酯的催化效率较浓 H_2SO_4 高, 但其在较高的反应温度下才具有催化效果, 且产物的颜色较深, 而浓 H_2SO_4 却具有更好的温度适应性, 由于笔者采用的是醇过量无溶剂的合成方法, 温度过高会出现炸锅现象和产物颜色变深等问题, 所以采用浓 H_2SO_4 作为酯化反应的催化剂。

(2) 反应温度的选择。

在无溶剂 N_2 保护条件下, 保持松香中树脂酸与十二醇物质的量之比为 1:2.5, 浓 H_2SO_4 催化剂用量为松香质量的 5%, 反应 8 h, 结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出, 在其它条件均相同的条件下, 反应温度为 $140 \sim 145^\circ\text{C}$ 时的产率相对较高。这可能

表2 不同反应温度下的反应结果

反应温度 / °C	产率 / %	产物色泽
120 ~ 125	49.3	淡黄色
140 ~ 145	74.7	淡黄色
160 ~ 165	71.5	棕黄色
180 ~ 185	58.4	黄褐色

是由于松香酸的羧基发生酯化反应时羧基活化能要求较高,且在相对反应温度较低时,催化反应速度较慢反应不完全;而温度较高时,容易造成松香的裂解脱羧^[18]以及少部分气化的长碳链醇容易随 N_2 被带出而造成产率下降,且合成的产物颜色变深,因此反应温度在140~145℃时较为合适。

(3) 其它合成条件的优化。

以浓 H_2SO_4 为催化剂,在反应温度为140~145℃下,考察了树脂酸与十二醇的物质的量之比(A)、反应时间(B)及催化剂用量(C)对合成反应结果的影响,按 $L_9(3^4)$ 正交表进行正交实验,实验方案及结果见表3。

表3 正交实验方案及结果

编号	A	B/h	C/%	产率 / %
1 [#]	1 : 2.5 (1)	10 (1)	3 (1)	48.1
2 [#]	1 : 2.5 (1)	8 (2)	5 (2)	74.7
3 [#]	1 : 2.5 (1)	6 (3)	7 (3)	54.7
4 [#]	1 : 3 (2)	10 (1)	7 (3)	68.2
5 [#]	1 : 3 (2)	8 (2)	3 (1)	37.3
6 [#]	1 : 3 (2)	6 (3)	5 (2)	67.9
7 [#]	1 : 4 (3)	10 (1)	5 (2)	53.1
8 [#]	1 : 4 (3)	8 (2)	7 (3)	75.2
9 [#]	1 : 4 (3)	6 (3)	3 (1)	46.8
k1	59.167	56.467	44.067	
k2	57.800	62.400	65.233	
k3	58.367	56.467	66.033	
R	1.367	5.933	21.966	

注:表中括号内的数字代表因素A、B、C的3个水平。

由表3极差R的大小可以看出,3个因素对产物产率的影响程度从大到小依次为 $C > B > A$,即催化剂用量对产率的影响最大,其次为反应时间,树脂酸与十二醇的物质的量之比的影响最小。从k值可以看出每个因素的较优水平分别为A1, B2, C3。但由于C2与C3的k值非常接近,且催化剂的用量应控制在合适的浓度,过多会造成松香中的树脂酸脱羧^[18],使产物的色泽加深,过少则催化速率较慢,因此得出最优方案是A1B2C2,即树脂酸与十二醇的物质的量之比为1:2.5,反应时间8 h,催化剂浓 H_2SO_4 用量为松香质量的5%。在此优化方案下进行了3次平行试验来检验其可靠性,得到产物的平均产率为75.1%,说明该优化方案可靠。此外优化实验结果表明松香与十二醇直接酯化得到的松香十二醇酯产率并不高,这主要是由于松香中树脂酸

上的羧基位于叔碳原子上,空间位阻大,造成十二醇上羟基与其直接酯化比较困难从而使产率不高。

另外根据经验,配方中应该是十二醇的用量越多,产率越高,而本实验结果却与此相反。这可能是因为当醇与酸的量达到一个合适的配比后,过多的醇会降低反应物中酸的浓度而影响反应速率,同时在分离提纯过程中,产物与过量的醇混合,使得产物在分离提纯过程中容易损失,因此十二醇的用量不易过多。

2.2 松香十二醇酯的结构表征

(1) FTIR 分析。

图2为原料松香和产物松香十二醇酯的FTIR谱图。从图2可以看出,松香的FTIR谱图中 1694.71 cm^{-1} 处为其特征官能团羧基的伸缩振动峰,而在合成产物的FTIR谱图中 1724.86 cm^{-1} 处对应的是酯基的吸收峰,同时在 2924.54 和 2853.52 cm^{-1} 处对应的亚甲基 $-CH_2-$ 反伸缩振动和伸缩振动吸收峰显著加强,表明原料松香中的树脂酸与十二醇发生了酯化反应,生成了目标产物松香十二醇酯。

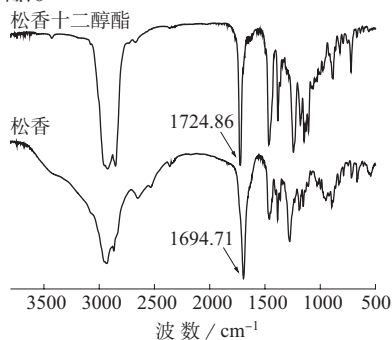


图2 松香和松香十二醇酯的FTIR谱图

(2) UV-Vis 分析。

松香中的树脂酸由多种同分异构体构成,但在紫外谱图中,对应有紫外吸收峰的是具有共轭双键结构的枞酸和含有苯环结构的脱氢枞酸。图3为原料松香与产物松香十二醇酯的UV-Vis谱图。图3中原料松香在201, 242 nm处的吸收峰分别对应的是脱氢枞酸上苯环结构和枞酸上共轭结构的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。而在产物松香十二醇酯的UV-Vis谱图中,最大吸收峰也依然分别在201 nm和242 nm附近,这是由于尽管松香中的羧基通过酯化反应连接上了具有一定给电子效应的长烷基链,但由于枞酸上的共轭双键和脱氢枞酸上的苯环结构距离酯基较远,供电子效应不明显不会发生红移,因此松香十二醇酯与松香的UV-Vis谱图较为相似。

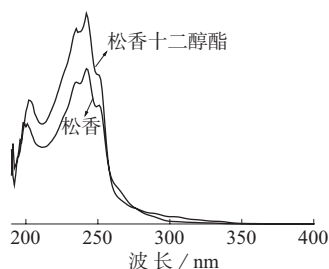
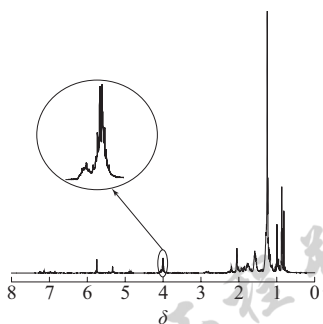


图3 松香和松香十二醇酯的 UV-Vis 谱图

(3) $^1\text{H-NMR}$ 分析。

图4为松香十二醇酯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。由图4可以看出,在 $\delta=4.02$ 处有明显的多重峰,而该位置对应的是产物中与 $\text{C}=\text{O}$ 相连的 $-\text{OCH}_2-$ 上质子的吸收,因此通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱图进一步确认了松香中的树脂酸与十二醇通过酯化反应生成了松香十二醇酯。

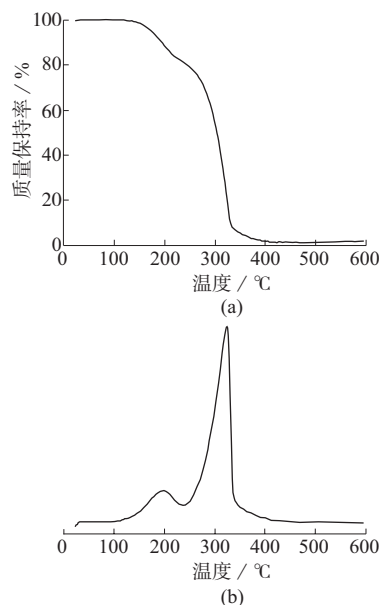
图4 松香十二醇酯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.3 松香十二醇酯的热稳定性

图5为松香十二醇酯的TG和DTG曲线。由图5可以看出,松香十二醇酯质量损失10%时的温度为 196°C ;质量损失50%时的温度为 305°C ,此时其结构基本被破坏;而质量损失90%时的温度为 336°C ,此时松香十二醇酯已基本分解完全。此外通过对其TG曲线的分析表明,其主分解温度为 295°C ,具有一定的耐温性能。而随着温度的升高,松香十二醇酯的质量损失速率分别在 197°C 和 324°C 有两个峰值,这是由于松香十二醇酯是由多种同分异构体构成,不同同分异构体的含量及结构的稳定性也都有差别。由于聚氯乙烯树脂的加工温度一般在 $150\sim 180^\circ\text{C}$,因此TG和DTG曲线的分析表明,合成的松香十二醇酯可以作为具有一定耐温性能的环保型增塑剂来使用。

3 结论

(1) 以天然林产资源松香为原料、浓 H_2SO_4 为催化剂,利用松香中的树脂酸与十二醇进行酯化反应,合成了环保型增塑剂松香十二醇酯,得到了最佳合成工艺条件,即树脂酸与十二醇的物质的量之比为



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图5 松香十二醇酯的 TG 和 DTG 曲线

1:2.5, 催化剂浓 H_2SO_4 的用量为松香质量的5%,反应温度 $140\sim 145^\circ\text{C}$, N_2 保护下反应8 h。此时合成产物的产率可达75.1%。

(2) FTIR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$ 测试结果表明合成的产物为目标产物,且TG分析结果表明其可以作为具有一定耐温性能的环保型增塑剂来使用。

参考文献

- [1] 王小逸,林兴桃,客慧明,等. 邻苯二甲酸酯类环境污染物质健康危害研究新进展[J]. 环境与健康杂志,2007,24(9):736-738.
Wang Xiaoyi, Lin Xingtao, Ke Huiming, et al. Researches of effects of phthalate esters on rodents and human[J]. Journal of Environment and Health,2007,24(9):736-738.
- [2] Markarian J. PVC additives-What lies ahead?[J]. Plastics Additives & Compounding,2007,9(6):22-25.
- [3] 王丽,袁晶,张荣. 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯环境暴露与人群健康研究进展[J]. 环境与健康杂志,2009,26(5):465-467.
Wang Li, Yuan Jing, Zhang Rong. Research advance in environmental exposure and health impact of di(2-ethylhexyl) phthalate[J]. Journal of Environment and Health,2009,26(5):465-467.
- [4] Yoshida T, Tanabe A. Method for the degradation of dibutyl phthalate in water by gamma-ray irradiation[J]. Journal of Radio Analytical and Nuclear Chemistry,2003,255(2):265-269.
- [5] Gu J D, Li J X, Wang Y Y. Biochemical pathway and degradation of phthalate ester isomer by bacteria[J]. Water Science and Technology,2005,52(8):241-248.
- [6] Liang Dawei, Zhang Tong. Phthalates biodegradation in the environment[J]. Applied Microbiology and Biotechnology,2008,80(2):183-198.

- [7] 胡志鹏. 我国塑料增塑剂面临创新迫在眉睫[J]. 化工经济技术信息, 2007(4):14-17.
Hu Zhipeng. China's plastic plasticizer industry facing innovation is looming[J]. Chemical Industry Economic and Technical Information, 2007(4):14-17.
- [8] 石万聪. 增塑剂的安全与管理[J]. 塑料助剂, 2009, 20(4):6-13.
Shi Wancong. Security and management of plasticizer[J]. Plastics Additives, 2009, 20(4):6-13.
- [9] 陶刚, 梁诚. 国内外增塑剂市场分析与发展趋势[J]. 塑料科技, 2008, 36(4):78-81.
Tao Gang, Liang Cheng. Analysis on development tendency of domestic and global plasticizer market[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(4):78-81.
- [10] 杨宝柱. 中国塑料助剂业发展现状及趋势分析[J]. 国外塑料, 2010, 28(1):34-41.
Yang Baozhu. The development actuality and trend analysis of China's plastic additives industry[J]. World Plastics, 2010, 28(1):34-41.
- [11] 蒋平平, 周永芳. 环保塑料剂[M]. 北京: 国防工业出版社, 2009:1-17, 152-183.
Jiang Pingping, Zhou Yongfang. Environmental plasticizers[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2009:1-17, 152-183.
- [12] 曾韬, 彭淑静, 钱忠, 等. 松香腈作增塑剂、增韧剂的研究[J]. 林产化学与工业, 1999, 19(4):12-16.
Zeng Tao, Peng Shujing, Qian Zhong, et al. Application studies of rosin nitril as modifier of plastics[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 1999, 19(4):12-16.
- [13] 王定选, 黄焕, 周浩, 等. 制备马来海松酸三酯增塑剂的方法: 中国, 1204643A[P]. 1999-01-13.
Wang Dingxuan, Huang Huan, Zhou Hao, et al. The preparation of maleic three pimaric acid ester plasticizer: CN, 1204643A[P]. 1999-01-13.
- [14] 王春平, 雷福厚, 李浩, 等. 马来海松酸三月桂酯的合成及表征[J]. 林产化学与工业, 2011, 31(4):46-52.
Wang Chunping, Lei Fuhou, Li Hao, et al. Synthesis and structural characterization of the plasticizer tri-lauryl maleopimarate[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2011, 31(4):46-52.
- [15] 刘小青, 朱锦. 一种松香基增塑剂及其制备方法: 中国, 102311544A[P]. 2012-01-11.
Liu Xiaoqing, Zhu Jin. A rosin based plasticizer and its preparation method: CN, 102311544A[P]. 2012-01-11.
- [16] 李佑辉, 哈成勇. 松香改性的研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(6):552-558.
Li Jihui, Ha Chengyong. Progress on the study of rosin modifications[J]. Natural Product Research and Development, 2003, 15(6):552-558.
- [17] Widman L G, Sandstrom P H. Alkyl (C12-C22) esters of rosin acid: US, 5039726[P]. 1991-08-13.
- [18] 郝强, 哈成勇. 杂多酸催化松香裂解反应研究[J]. 广州化学, 1999(4):19-25.
Hao Qiang, Ha Chengyong. Cracking reaction of rosin over the HPA catalysts[J]. Guangzhou Chemistry, 1999(4):19-25.

先进环保挤塑聚苯乙烯泡沫保温板落户青岛

据悉, 多边基金对青岛欧克斯新型建材有限公司的新型环保挤塑保温板项目进行了无偿资助, 这标志着世界最先进的环保型挤塑聚苯乙烯泡沫板项目正式落户青岛。

挤塑泡沫保温板是一种绝热材料, 主要用于建筑保温、冷库、公路、铁路路基等领域。2012年, 我国挤塑泡沫总产量达到1 500万 m^3 , 在建筑保温材料的市场份额已超过60%。我国挤塑泡沫保温板行业目前主要采用含氢氯氟烃发泡剂。这类发泡剂逸散到大气中会对臭氧层产生破坏, 同时也是一种强温室气体, 产生苯、甲醛等有害物质, 对人体危害极大。因此, 加速淘汰含氢氯氟烃不仅对保护臭氧层意义重大, 也会极大减缓全球气候变暖。

青岛欧克斯在2012年经过环保部及联合国开发计划署等有关机构的评估, 正式成为多边基金无偿资助企业。这预示着青岛欧克斯将面临着更大的发展契机, 也将带动整个山东省相关保温产品的进一步升级换代, 进而为我国节能环保事业做出更加坚实的贡献。(中化信网)

武汉3年内改造千台注塑机

近日, “千台注塑机节能改造示范工程启动会”在武汉市举行。3年内, 武汉将完成千台注塑机电机系统改造, 平均节电率达60%。

武汉市市长唐良智要求, 武汉要大力推进工业节能降耗, 全力做好创新驱动、转型发展这道“加减题”——减的是能源消耗和污染物排放, 加的是节能环保产业的发展规模和水平。

为贯彻落实国家工信部、质检总局关于实施电机能效提升计划的通知, “武汉市注塑机行业千台电机改造专项行动实施方案”已下发, 2015年前, 武汉市要改造千台注塑机, 力争将注塑机行业能效水平提高20%~40%, 市政府将按照改造投资额的10%给予企业补贴。改造后预计年节电6 250万度, 节能3万t标煤, 相应将减少大量二氧化碳排放。

中国工程院院长周济表示, 武汉启动千台注塑机改造项目已具备天时、地利、人和的条件, 相信会进一步推动武汉转型升级, 为美丽江城留下绿水青山、蓝天白云。

唐良智强调, 习近平总书记7月视察湖北时, 明确要求湖北在转变经济发展方式方面走在全国前列。武汉市实施千台注塑机节能改造示范工程, 是国家计划的武汉行动, 是深化“两型社会”改革试验、推进生态文明建设的重要内容, 是创新驱动、转型发展的重要举措。他要求, 市区共同努力, 加快完成全市注塑机改造工作, 并将电机节能减排纳入绩效考核, 相关部门要确保企业更快、更便捷地拿到改造补贴。

(慧聪网)