

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.10.019

新型增塑剂对硝基苯甲酸长碳链醇酯的合成及表征^{*}

郭静¹, 许欢欢², 薛晴², 孙江涛¹, 李强²

(1. 北京林业大学梁希理科实验班, 北京 100083; 2. 北京林业大学理学院, 北京 100083)

摘要:以对硝基苯甲酸(PNBA)、十二醇(LAC)、十四醇、十六醇和十八醇为原料,用浓硫酸催化,直接合成了系列新型增塑剂对硝基苯甲酸长碳链醇酯。通过熔点、红外光谱及核磁共振(¹H NMR)等方法对产物的结构进行了表征。并以对硝基苯甲酸十二醇酯合成为例,通过正交试验确定了最佳反应条件: $n(\text{PNBA}):n(\text{LAC})=1:2$,反应时间 t 为8 h,催化剂用量为1%,产率达95.35%。

关键词: 对硝基苯甲酸长碳链醇酯;直接酯化;增塑剂

中图分类号: TQ414.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)10-0076-04

Synthesis and Characterization of a New Series of Plasticizers Higher Alkyl 4-nitrobenzoates

Guo Jing¹, Xu Huanhuan², Xue Qing², Sun Jiangtao¹, Li Qiang²

(1. Liangxi Science Experimental Class of Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

2. College of Science of Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: A new series of plasticizers higher alkyl 4-nitrobenzoates were synthesized with 4-nitrobenzoic acid, dodecyl alcohol, tetradecyl alcohol, hexadecyl alcohol and stearyl alcohol as raw materials. The structures of target compounds were characterized by means of melting point, infrared spectrum and ¹H-NMR spectra. Through the orthogonal experiment of the 4-nitrobenzoic acid dodecyl ester, the optimal preparation condition was $n(\text{PNBA}):n(\text{LAC})=1:2$, the reaction time t was 8 h, the amount of catalyst was 1%, the production rate was 95.35%.

Keywords: higher alkyl 4-nitrobenzoates; direct esterification; plasticizers

增塑剂因使塑料柔韧性增强,容易加工,而广泛用于塑料加工中。其中邻苯二甲酸酯类的化合物是一类使用得最普遍的增塑剂^[1]。开发新型和具有特殊性能,且价格低廉的增塑剂一直是研究的热点^[2]。对硝基苯甲酸酯类化合物是一类重要的有机合成中间体,广泛用于化妆品、染料、医药及特种增塑剂等工业,也可作为杀菌剂防止皮革、颜料等的霉变^[3-4]。目前已有大量的关于对硝基苯甲酸酯化的报道^[5-9],形成了无机酸(硫酸)、有机酸(苯磺酸等)、杂多酸、超强酸、分子筛、相转移催化剂等的催化酯化合成方法,并也获得了对硝基苯甲酸甲酯、对硝基苯甲酸乙酯、对硝基苯甲酸正丁酯、对硝基苯甲酸异辛酸酯等化合物,但对硝基苯甲酸长碳链醇酯仍未见文献报道。这主要是原料对硝基苯甲酸和长碳链醇的极性差异,无合适的溶剂使两种原料同时溶解,而导致合成上的困难。考虑到对硝基苯甲酸长碳链醇酯具有更长的碳链,其理化性能肯定与短碳链的化合物有较大的区别。碳链的增长有利于增塑剂分子的稳定性增加,以及分子熔点、溶解性的改变,从

而有利于聚合物分子塑性的改变。另外,长碳链的醇一般都比较便宜,合成的对硝基苯甲酸长碳链醇酯有望在日用化工、塑料加工、石油化工等领域中应用^[10-12]。

笔者以对硝基苯甲酸(PNBA)与长碳链醇(十二醇(LAC)、十四醇、十六醇和十八醇)为原料,在浓硫酸催化下直接酯化,合成了系列对硝基苯甲酸长碳链醇酯。采用正交实验优化了合成的工艺条件。产物的组成与结构经傅里叶转变红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱(¹H NMR)等手段得以确定。

1 实验部分

1.1 原材料

对硝基苯甲酸、十二醇、十四醇:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

十六醇、十八醇:化学纯,西陇化工股份有限公

^{*}北京市大学生创新创业资助项目(S111002250)、北京林业大学大学生科研训练计划资助项目(110008)

联系人:李强,教授,主要从事聚合物合成理论与应用研究

收稿日期:2012-08-17

司;

浓硫酸、甲醇:分析纯,北京化工厂;

无水碳酸钠:分析纯,北京化学试剂公司。

1.2 设备及仪器

核磁共振波谱仪:600M型,德国 Bruker 公司;

FTIR 仪:AVATAR 330 型,上海科技仪器有限公司;

电喷雾离子阱质谱仪:美国 Finnigan 公司;

数字显示显微熔点测定仪:XT4 型,北京市科仪电光仪器厂;

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 增塑剂合成方法

在装有磁力加热搅拌装置的 100 mL 三口烧瓶中依次添加 1.67 g (约 0.01 mol) 对硝基苯甲酸和 3.72 g 十二醇(约 0.02 mol),再逐滴加入 3~4 滴浓硫酸,边加边振荡。电压 100 V,控制反应温度在 100~115℃,反应约 5 h 后停止(溶液澄清透明,呈浅黄绿色)。将反应液趁热倒入大量蒸馏水中,加入碳酸钠粉末,调节 pH=7,用药勺将上层白色固体挑出,加甲醇溶液溶解,微加热使溶液分层。趁热分液,再将其上层浅黄色液体倒入烧杯中,冷却即为固体。向烧杯中加入甲醇溶液,经多次洗涤得大量白色固体,即为目标产物对硝基苯甲酸十二醇酯。

按同样方法,改变原料为十四醇酯、十六醇酯和十八醇酯,即可获得相应产物。合成反应如下:

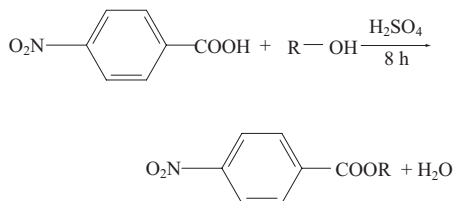


图1 产物的合成反应方程式

1.4 增塑剂表征方法

利用 FTIR 仪,采用 KBr 压片法测定产物的 FTIR 光谱;

以 CDCl_3 作溶剂,在核磁共振波谱仪上测定对硝基苯甲酸醇酯的 ^1H NMR 谱;

在数字显示显微熔点测定仪上进行熔点测定。

2 结果与讨论

2.1 合成方案的确定

和其它酯化反应一样,催化剂的种类和用量是

反应能否进行的关键。由于长链醇的非极性和高熔点,以及考虑工业化的易实现性和经济性,经反复实验探讨,最后确定为以浓硫酸为催化剂,无溶剂反应比较合适。以十二醇为主要研究对象,进行合成条件的优化。最后,把优化后的条件应用到十四醇、十六醇、十八醇,也获得了满意的结果。

2.2 合成条件的优化

在文献调研和单因素实验研究的基础上,固定反应温度在 100~115℃之间,考察对硝基苯甲酸与十二醇的摩尔比 $n(\text{PNBA}):n(\text{LAC})$ 、反应时间 t 及催化剂用量对合成反应的影响,按 $L_9(3^4)$ 正交表进行正交实验,实验结果见表 1。

表1 对硝基苯甲酸十二醇酯合成反应工艺条件的正交试验优化表

序号	$n(\text{PNBA}):n(\text{LAC})$	t/h	催化剂用量/%	产率/%
1	1:2	8	1	95.35
2	1:2	5	2	92.84
3	1:2	2	3	90.39
4	1:5	8	3	83.11
5	1:5	5	1	86.90
6	1:5	2	2	83.84
7	1:10	8	2	54.15
8	1:10	5	3	41.76
9	1:10	2	1	56.28
K_1	92.86	77.53	79.51	
K_2	84.62	73.83	76.94	
K_3	50.73	76.84	71.75	
R	42.14	3.00	7.76	

根据表 1 极差分析可知,物料摩尔比是影响反应的主要因素,催化剂用量次之。该合成实验的最优条件是: $n(\text{PNBA}):n(\text{LAC})=1:2$ 、反应时间 t 为 8 h、催化剂用量为 1%。为检验该条件的可靠性,进行了 3 次平行实验,产物产率平均值为 95.28%,说明该优化条件可靠。

实验研究表明,物料比是影响产物收率的主要因素。根据经验,应该是原料十二醇越多,产率越高。但本实验中生成产物与大量未参与反应的十二醇混合、溶解,在分离提纯中,使产物损失,造成产率降低。考虑经济的因素,十二醇用量比较低为好。

2.3 增塑剂表征

(1) 熔点的测定

由于产物对硝基苯甲酸长碳链醇酯在 ESI-MS 中无信号响应,故产物纯度仅以熔程大小控制,一般控制在 2℃以内。熔点的测定是检验产品纯度的一个重要指标,本实验测定了一系列长碳链醇酯的熔点,结果如表 2。

由表 2 可知,系列对硝基苯甲酸长碳链醇酯的熔程都较窄,这也佐证了产物纯度较高。同时随着

碳链增长,产物的熔点逐渐升高。

表2 系列对硝基苯甲酸长碳链醇酯熔点测定记录表

项目	对硝基苯甲酸 十二醇酯	对硝基苯甲酸 十四醇酯	对硝基苯甲酸 十六醇酯	对硝基苯甲酸 十八醇酯
熔点/ ℃	38~40	48~50	51~53	59~61

(2) FTIR 光谱

合成的系列化合物对硝基苯甲酸十二醇酯、十四醇酯、十六醇酯、十八醇酯的 FTIR 光谱如图2所示。

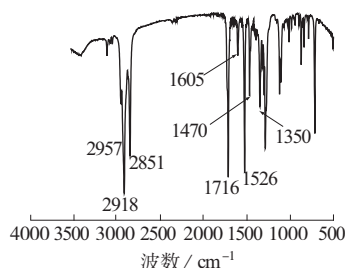


图2 对硝基苯甲酸长碳链醇酯的 FTIR 光谱图

由图1可见,四种长碳链醇酯官能团位置基本一致,且在酯基的特征吸收峰处无明显移动。这是因为,四种物质结构基本一样,只是碳链增长而已。其中,2957.77,2918.57,2851.35,1470.42 cm^{-1} 处是长链烷基的 C—H 的伸缩振动吸收峰;1716.02 cm^{-1} 处是芳香羧酸酯的特征吸收峰;1605.97 cm^{-1} 处是苯环骨架的振动吸收峰;1526.84,1350.35 cm^{-1} 处是芳香硝基 $\text{Ar}-\text{NO}_2$ 的伸缩振动吸收峰。总之,FTIR 光谱说明了化合物中具有长链烃、酯基、苯环和硝基的官能团。

(3) ^1H NMR 分析

对合成的产物分别进行了 ^1H NMR 测试。由于四种物质结构类似,仅列出对硝基苯甲酸十二醇酯的核磁共振氢谱图(见图3),并确定了所有峰的归属,与预期结构(见图4)完全相同。

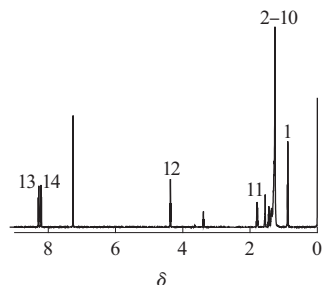


图3 对硝基苯甲酸十二醇酯的 ^1H NMR 谱图

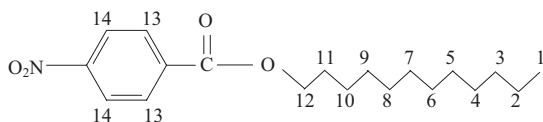


图4 对硝基苯甲酸十二醇酯的结构

合成的对硝基苯甲酸十四醇酯、十六醇酯、十八醇酯等的核磁共振氢谱与对硝基苯甲酸十二醇酯类似,仅是在化学位移为 1.28 处的多重峰面积增大 2H、4H、6H。以下仅列出数据。

对硝基苯甲酸十二醇酯: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta=0.88[t, 3\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3(1)], 1.28[m, 18\text{H}, -(\text{CH}_2)_9-, -\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3(2-10)], 1.79[m, 2\text{H}, -\text{CH}_2-, -\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3(11)], 4.37[t, 2\text{H}, -\text{OCH}_2-, -\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3(12)], 8.21[d, 2\text{H}, \text{O}-\text{H}-\text{ArNO}_2(14)], 8.28[d, 2\text{H}, \text{m}-\text{H}-\text{ArNO}_2(13)]$ 。

对硝基苯甲酸十四醇酯: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta=0.88[t, 3\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3], 1.28[m, 22\text{H}, -(\text{CH}_2)_{11}-, -\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3], 1.79[m, 2\text{H}, -\text{CH}_2-, -\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3], 4.37[t, 2\text{H}, -\text{OCH}_2-, -\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3], 8.22(d, 2\text{H}, \text{O}-\text{H}-\text{ArNO}_2), 8.29(d, 2\text{H}, \text{m}-\text{H}-\text{ArNO}_2)$ 。

对硝基苯甲酸十六醇酯: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta=0.87[t, 3\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3], 1.28[m, 26\text{H}, -(\text{CH}_2)_{13}-, -\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3], 1.79[m, 2\text{H}, -\text{CH}_2-, -\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3], 4.37[t, 2\text{H}, -\text{OCH}_2-, -\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3], 8.21(d, 2\text{H}, \text{O}-\text{H}-\text{ArNO}_2), 8.29(d, 2\text{H}, \text{m}-\text{H}-\text{ArNO}_2)$ 。

对硝基苯甲酸十八醇酯: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta=0.88[t, 3\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3], 1.28[m, 30\text{H}, -(\text{CH}_2)_{15}-, -\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3], 1.78[m, 2\text{H}, -\text{CH}_2-, -\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3], 4.37[t, 2\text{H}, -\text{OCH}_2-, -\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3], 8.22(d, 2\text{H}, \text{O}-\text{H}-\text{ArNO}_2), 8.29(d, 2\text{H}, \text{m}-\text{H}-\text{ArNO}_2)$ 。

3 结论

(1) 本实验以对硝基苯甲酸和十二醇酯、十四醇酯、十六醇酯及十八醇酯为原料,经硫酸催化合成了一系列对硝基苯甲酸长碳链醇酯,所得产品经熔点测定、FTIR 分析和 ^1H NMR 测定为目标产物。

(2) 本实验以对硝基苯甲酸十二醇酯合成为例,进行了正交试验设计,确定最佳反应条件为: n (PNBA): n (LAC)=1:2, 反应时间 $t=8$ h, 催化剂用量 1%, 产率达 95.35%。

参考文献

- [1] 李鸣华. 增塑剂[J]. 上海包装, 2011, 36(10): 36-38.

- [2] 王彦林,刁建高,纪孝熹,等.新型阻燃增塑剂硅酸三(氯丙基)苯酯的合成[J].工程塑料应用,2011,39(5):33-35.
- [3] 黄忠林,汤毅,杨录,等.对羟基苯甲酸酯季铵盐表面活性剂的合成与皮革防霉性能[J].西部皮革,2010,32(1):13-15.
- [4] 周禾,李方实.对硝基苯甲酸催化酯化研究进展[J].江苏化工,2004,32(1):24-26.
- [5] 张雨中,陈爱英,张永峰,等.对硝基苯甲酸乙酯的制备[J].河北化工,2001,24(1):11-12.
- [6] 申东升,林原斌,张亚利,等.对硝基苯甲酸乙酯合成方法的改进[J].化学通报,1996,63(4):28-30.
- [7] 李晓莉,张永宏,张晓丰.三氧化二钨催化合成对硝基苯甲酸乙

拜耳材料科技亮相 2012 中国国际皮革展

2012 年中国国际皮革展于 9 月 4 日至 6 日,在上海新国际博览中心举行。因此,拜耳材料科技决定将全球纺织品总部包括研发中心由德国勒沃库森迁至中国上海。为了容纳新的总部,拜耳材料科技的上海聚合物科研开发中心 (PRDC) 正在进行第三期扩建工程建设,并携最新的绿色解决方案亮相此次展会,全力呈现高效环保、不含溶剂的革命性产品:水性合成革,以及由此合成革制成的、与阿迪达斯共同开发的“探戈 12”足球和 adipure 系列运动鞋。

水性合成革,因其与传统皮革一样经久耐用,已被时尚业和制造业看作理想的原材料。拜耳材料科技将独家开发的一系列 Impranol 聚氨酯水性分散体涂层应用在合成革上。这个创新性解决方案不仅环保,而且触感极佳,已广泛用于制造服装、球鞋、家具以及玩具等产品。这次展出的拜耳材料科技与阿迪达斯联合研发的“探戈 12”足球和 adipure 系列运动鞋,是展台的一大亮点。

市场转型关键在于引进新材料、新技术,这需要大量专家、技术人员。因而化学专施与合成物研究所将于 2013 年第一季度正式投入使用。(慧聪塑料网)

PVC 包装回收在欧洲成功推进以促进工业循环

市场分析专家的一个新 GBI 研究报告指出:在过去的十年中,全球聚氯乙烯 (PVC) 的需求量一直在稳步提升,而且能源效率的驱动力有望推动需求进一步提升。

新的报告研究了合成树脂,由于其耐用性、强度和成本上的优势,它被广泛应用于建筑行业。PVC 用来制造管道、电气配线绝缘体、包装和汽车产品。

能效率与节能在全球变得日益重要,欧洲主要的 PVC 使用地区已经关注 PVC 可持续发展有一段时间了。欧盟 2010 年乙烯项目的启动,主要是为了确保对 PVC 的可持续生产和使用。结果证实了该项目取得了巨大成功,在 2010 年期间,大约有 260842 t 消费后的 PVC 废物被回收再利用,超过了 10 年回收 20 万 t 的目标。基于这一成就,欧盟已经推出了乙烯 Plus 计划,预计将进一步在该地区推进 PVC 可持续发展的事业。

亚洲是 PVC 的需求量最高的地区,占全球 PVC 需求量的 65% 以上,这主要源于中国带动了大部分的需求量。像

酯[J].精细石油化工,2006,23(2):46-47.

- [8] 翟媛萍,侯丽雅,马兆允.防晒剂对二甲氨基苯甲酸异辛酯的合成研究[J].日用化学工业,2003,33(2):91-93.
- [9] 申东升,林学军.特种增塑剂对硝基苯甲酸异辛酯的合成研究[J].精细石油化工,2000,17(3):15-16.
- [10] 郭睿,胡应燕,梁文庆,等.月桂酸酯季铵盐阳离子表面活性剂的合成与表征[J].精细化工,2009,26(10):957-961.
- [11] 刘亚妮,杨建洲,曹鹤,等.一种硬脂酸酯季铵盐表面活性剂的合成及性能[J].日用化学工业,2010,40(1):10-13.
- [12] 张昌辉,谢瑜,曹娟.一种季铵盐阳离子表面活性剂的合成与性质[J].日用化学工业,2007,37(6):364-366.

日本这样的发达国家需求已经基本稳定,但经济不断增长和人口众多的发展中国家,如印度和中国,意味着他们有巨大的消费潜力。正因为如此,亚太地区的需求将在未来推动 PVC 市场,因此让这一地区参与欧洲可持续发展的努力中是至关重要的,这样有助于提高能源效率,促进工业循环。

2000 年,全球 PVC 需求量达到 22181797 t,然后在 2011 年增加至 32308053 t 的。全球需求量预计在 2011 年和 2020 年之间的复合年增长率为 4.9%,2020 年达到 49534145 t。

在 2011 年,建筑、包装、电力部门是 PVC 位居前列的最终用途市场,其需求量分别为:17973299 t,3660405 t 和 2721256 t,总共占全球 PVC 需求的 75% 左右。汽车、农业、鞋类和其他终端用能行业占全球其余的最终需求。

(慧聪塑料网)

原料变迁北美化工市场,世界能源格局改变

当前,美国用天然气制成乙烯的成本大于每 t 500 美元至 600 美元,中东天然气制乙烯成本在每 t 400 美元至 500 美元,而欧洲和亚洲采用石脑油的成本则接近每 t 1300 美元。过去几十年,中东处于世界能源版图的中心,现在这种情况正在发生改变。得益于技术进步,加拿大的油砂和美国的页岩气,如今正在以前所未有的规模进行开发。一条新的能源轴线已在西半球悄然显现。

天然气作为化工原料促使美国化工工业复兴,改变了全球能源版图。因为中东的局势一直不稳定,所以目前很多投资者重新回归北美地区。目前,壳牌公司、陶氏化学公司、雪佛龙公司和菲利普斯化学公司等公司已宣布即将在美国新建基于页岩气的乙烯裂解装置。

随着美国乙烯工业的崛起,以及中国甲醇制烯烃规模的扩大,会有越来越多的廉价乙烯或衍生品进入中国市场。这会改变中国乙烯的供求格局,使中国石脑油制乙烯的成本劣势日益显现。一直以来,中国的乙烯进口主要来自于中东及日韩,但在去年,中国从美国进口的乙烯基础化学品超过了 200 万 t。

虽然化工原料现“气化”趋势,但非常规天然气当乙烯原料的用量和增速预计中短期内不会有大的改观。2020 年,非常规天然气用于化工原料市场规模分析利用应不超过 10 亿 m³,主要用于合成氨、制氢领域。(国家石油和化工网)