



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105175697 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201510424900. 3

C08L 5/12(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 07. 20

(66) 本国优先权数据

201410550748. 9 2014. 10. 16 CN

(71) 申请人 中国林业科学研究院林产化学工业研究所

地址 210042 江苏省南京市玄武区锁金五村16号

(72) 发明人 周永红 贾普友 张猛 胡立红

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 唐循文

(51) Int. Cl.

C08G 63/52(2006. 01)

C08G 63/54(2006. 01)

C08G 63/85(2006. 01)

C08G 63/78(2006. 01)

C08L 67/06(2006. 01)

C08L 27/06(2006. 01)

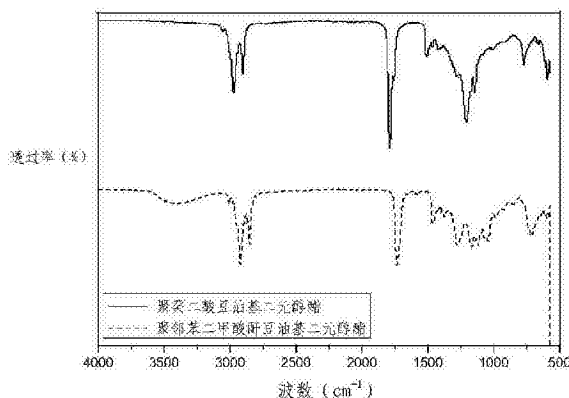
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种植物油基聚酯增塑剂的制备方法

(57) 摘要

一种植物油基聚酯增塑剂的制备方法, 其以植物油、甘油、二元酸或酸酐、正丁醇或异辛醇等小分子一元醇为原料制备而成, 所述植物油基高分子聚酯增塑剂相对其他聚酯增塑剂有反应原料可再生, 粘度适中, 分子质量可控, 对聚氯乙烯增塑效果良好, 能够提高聚氯乙烯制品的热稳定性等优点。



1. 一种植物油基聚酯增塑剂的制备方法,其特征在于包括以下两个步骤:

A) 在  $N_2$  气氛中,将植物油、甘油和第一催化剂升温至 220-240℃ 进行反应 2-8h,植物油与甘油按照摩尔比例 1:2 - 2.5,得到植物油单甘酯中间体;

B) 将所述中间体在 180-240℃ 条件下,与第二催化剂、二元酸或酸酐、一元醇进行反应 6-12h,中间体与二元酸或者酸酐混合的摩尔比例为 1:1,一元醇用量为二元酸或酸酐摩尔量的 0-30%,得到植物油基聚酯增塑剂。

2. 根据权利要求 1 所述的植物油基聚酯增塑剂的制备方法,其特征在于:所述原料植物油为豆油、棕榈油、橄榄油、菜籽油中的一种;二元酸为丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸中的一种;酸酐为乙酸酐、邻苯二甲酸酐中的一种;一元醇为正丁醇、异辛醇中的一种。

3. 根据权利要求 1 所述的植物油基聚酯增塑剂的制备方法,其特征在于:所述步骤 A 的反应在第一催化剂的作用下进行,所述第一催化剂为氢氧化钠或氧化铅,催化剂用量为反应物总质量的 0.5%-1.5%。

4. 根据权利要求 1 所述的植物油基聚酯增塑剂的制备方法,其特征在于:所述步骤 B 在第二催化剂作用下进行,所述第二催化剂为钛酸正丁酯,催化剂用量为反应物总质量的 0.01%-0.05%。

5. 根据权利要求 1 所述的植物油基聚酯增塑剂的制备方法,其特征在于:步骤 A 具体为:将植物油与甘油按照摩尔比例 1: 2.5 混合,在保护气氛中反应,反应时间为 8h,得到中间体。

6. 根据权利要求 1 所述的植物油基聚酯增塑剂的制备方法,其特征在于:步骤 B 具体为:将所述中间体与二元酸或者酸酐混合,摩尔比例为 1:1,一元醇用量为二元酸或酸酐摩尔量的 30%,反应时间为 8h。

7. 根据权利要求 6 所述的植物油基聚酯增塑剂的制备方法,其特征在于:缩聚反应完毕后冷却,将反应产物溶于氯仿和去离子水中,反复溶解和洗涤,并在真空度 -0.1MPa、温度为 60℃ 下干燥 36h 后得到聚酯产品。

## 一种植物油基聚酯增塑剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于增塑剂技术领域,具体涉及一种植物油基聚酯增塑剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 增塑剂是世界上产量和消费量最大的塑料助剂之一,在为人类提供高品质塑料制品中起着不可或缺的作用,长期以来增塑剂主要以邻苯酸酯类产品为主,随着邻苯二甲酸酯在食品、医药等工业上的应用越来越广泛,人们对它的毒性也越来越重视。美国环境保护总局根据国家癌症研究所的研究结果,已经限制了6种邻苯类增塑剂在环保和卫生条件较高的领域使用。由于邻苯二甲酸酯类作为聚氯乙烯主增塑剂应用于医疗器械、儿童玩具、食品包装材料时,容易从制品中渗出,对人类健康带来严重威胁。因此,增塑剂向着高分子量、功能化、无毒、环境友好的方向发展,耐热性和耐久性均很好的聚酯增塑剂,未来市场发展前景广阔。

[0003] 聚酯增塑剂分子量较大,在加工过程中挥发度低,不易被水、油和溶剂抽出,并且迁移性小,耐高温,能使制品长期保持较好的质量和使用寿命,因而降低了塑料助剂从制品中析出对人体造成危害的可能性。聚酯增塑剂特别适用于钢材、木材、织物和聚氯乙烯地板砖表面的涂饰,以增强耐污染、耐磨损、耐溶剂、耐水抽出和防止吸水而膨胀。聚酯增塑剂的合成一般在200℃左右的温度下,由二元酸和二元醇经酯化、缩聚而成。最常用的是饱和二元酸(己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸等)与C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>的二元醇合成,变动反应的投料量和采用不同的封端剂可以得到不同的聚酯产品。以往学者合成聚酯增塑剂的主要原料二元酸、酸酐和二元醇等皆来自化石资源,不符合可持续发展的要求。鉴于此,本发明提供了一种使用可再生资源植物油替代化石燃料制备聚酯增塑剂的方法,该方法制备的聚酯增塑剂,粘度适中,分子量可以控制,增塑效果良好,能够提高聚氯乙烯制品的热稳定性。

### 发明内容

[0004] 解决的技术问题:为了进一步利用可再生资源植物油替代石化原料合成聚氯乙烯聚酯增塑剂。本发明提供一种植物油基聚酯增塑剂的制备方法,使用该方法可以制备具有粘度适中,分子量可控制,增塑效果良好,能够提高聚氯乙烯制品的热稳定性的聚酯增塑剂。

[0005] 技术方案:一种植物油基聚酯增塑剂的制备方法,包括以下两个步骤:(A)在N<sub>2</sub>气氛中,将植物油、甘油和第一催化剂升温至220-240℃进行反应2-8h,植物油与甘油按照摩尔比例1:2-2.5,得到植物油单甘酯中间体;(B)将所述中间体在180-240℃条件下,与第二催化剂、二元酸或酸酐、一元醇进行反应6-12h,中间体与二元酸或者酸酐混合的摩尔比例为1:1,一元醇用量为二元酸或酸酐摩尔量的0-30%,得到植物油基聚酯增塑剂。

[0006] 上述原料植物油为豆油、棕榈油、橄榄油、菜籽油中的一种;二元酸为丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸中的一种;酸酐为乙酸酐、邻苯二甲酸酐中的一种;一元醇为正丁醇、异辛醇中的一种。

[0007] 上述步骤 A 的反应在第一催化剂的作用下进行,所述第一催化剂为氢氧化钠或氧化铅,催化剂用量为反应物总质量的 0.5% -1.5%。

[0008] 上述步骤 B 在第二催化剂作用下进行,所述第二催化剂为钛酸正丁酯,催化剂用量为反应物总质量的 0.01% -0.05%。

[0009] 步骤 A 具体为:将植物油与甘油按照摩尔比例 1:2.5 混合,在保护气氛中反应,反应时间为 8h,得到中间体。

[0010] 步骤 B 具体为:将所述中间体与二元酸或者酸酐混合,摩尔比例为 1:1,一元醇用量为二元酸或酸酐摩尔量的 30%,反应时间为 8h。

[0011] 上述缩聚反应完毕后冷却,将反应产物溶于氯仿和去离子水中,反复溶解和洗涤,并在真空度 -0.1MPa、温度为 60℃ 下干燥 36h 后得到聚酯产品。

[0012] 有益效果:

[0013] 1) 产品原料主要为可再生资源植物油,较石化原料价廉易得,环保无毒,生物降解性好,原料可再生的特点,产品可以在聚氯乙烯制品中起到增塑效果,可以部分代替邻苯类增塑剂,并且提高了增塑聚氯乙烯的热稳定性;

[0014] 2) 合成过程简单,无毒气释放,适合工业化生产,符合绿色与清洁化生产工艺。

#### 附图说明

[0015] 图 1 为聚癸二酸豆油基二元醇酯和聚邻苯二甲酸酐豆油基二元醇酯的红外光谱图。聚癸二酸豆油基二元醇酯长脂肪酸链的甲基和亚甲基基团吸收峰在  $2852.96\text{cm}^{-1}$  和  $2922.54\text{cm}^{-1}$  附近,在  $1739.28\text{cm}^{-1}$  处有较强的羰基吸收峰,说明有较强的羰基基团存在,在  $3467.81\text{cm}^{-1}$  有较弱的吸收峰,说明该豆油聚酯由羟基封端。从聚邻苯二甲酸酐豆油基二元醇酯的红外光谱图可以看出,  $1736.04\text{cm}^{-1}$  处有较强的羰基吸收峰,说明有较强的羰基基团存在,在  $3408.78\text{cm}^{-1}$  有较弱的吸收峰,在实验中使用异辛醇为封端剂,说明该豆油聚酯由羟基封端。 $1736.04\text{cm}^{-1}$  为聚邻苯二甲酸酐豆油基二元醇酯的酯基红外吸收峰,  $1580.64\text{cm}^{-1}$  为苯基团的特征吸收峰。

[0016] 图 2 为聚氯乙烯试片的热稳定性分析图。由图可知,加了聚癸二酸豆油基二元醇酯和聚邻苯二甲酸酐豆油基二元醇酯增塑剂的 PVC 试片外延热降解温度分别为  $257^{\circ}\text{C}$  和  $268^{\circ}\text{C}$ ,而传统的增塑剂邻苯二甲酸二辛酯增塑的 PVC 试片的外延热降解温度为  $251^{\circ}\text{C}$ 。

#### 具体实施方式

[0017] 下面以具体实施例作进一步说明:本发明中所有原料皆为市售,以下实施例中若无特别指明,皆为质量份。

[0018] 实施例 1

[0019] 将 180 质量份甘油在  $220^{\circ}\text{C}$  和氮气氛下保持 2h,去除水分,加入 0.6 质量份的氢氧化钠为催化剂,分批次加入 440 质量份豆油,在  $230^{\circ}\text{C}$  下反应 6h 后,将反应容器置于冰水中冷却到室温得到豆油单甘脂。将 290 质量份的豆油单甘脂与 202 质量份的癸二酸置于反应容器中,加入 0.15 质量份的钛酸正丁酯为催化剂,氮气氛,在  $150^{\circ}\text{C}$  下保持 20min,直到反应物全部熔化,开动搅拌器,加热到  $230^{\circ}\text{C}$ ,保持 6h,后转换成减压反应装置,在  $230^{\circ}\text{C}$  下抽真空 2h,除去反应过程生成的小分子物质,反应期间连续测定酸值判断反应程度。冷却后将反

应产物溶于氯仿和去离子水中,反复溶解和洗涤,并在真空、温度为 60℃ 下干燥 36h 后得到聚癸二酸豆油基二元醇酯聚酯产品。最终酸值为 1.65mg KOH·g<sup>-1</sup>,酯化率为 98.37%,色泽为澄清黄色,粘度为 2.6Pa·s,分子质量为 21339g/mol,分布系数为 1.57。

#### [0020] 实施例 2

[0021] 将 180 质量份甘油在 220℃ 和氮气氛下保持 2h,去除水分,加入 0.6 质量份的氢氧化钠为催化剂,分批次加入 440 质量份豆油,在 230℃ 下反应 6h 后,将反应容器置于冰水中冷却到室温得到豆油单甘脂。将 290 质量份的豆油单甘脂与 146 质量份的己二酸置于反应容器中,加入 0.13 质量份钛酸正丁酯为催化剂,氮气氛,在 150℃ 下保持 20min,直到反应物全部熔化,开动搅拌器,加热到 230℃,保持 6h,后转换成减压反应装置,在 230℃ 下抽真空 2h,除去反应过程生成的小分子物质,反应期间连续测定酸值判断反应程度。冷却后将反应产物溶于氯仿和去离子水中,反复溶解和洗涤,并在真空、温度为 60℃ 下干燥 36h 后得到聚己二酸豆油基二元醇酯聚酯产品。最终酸值为 1.68mg KOH·g<sup>-1</sup>,酯化率为 98.68%,色泽为澄清黄色,粘度为 2.6Pa·s,分子质量为 19136g/mol,分布系数为 1.53。

#### [0022] 实施例 3

[0023] 将 180 质量份甘油在 220℃ 和氮气氛下保持 2h,去除水分,加入 0.6 质量份的氢氧化钠为催化剂,分批次加入 440 质量份豆油,在 230℃ 下反应 6h 后,将反应容器置于冰水中冷却到室温得到豆油单甘脂。将 290 质量份的豆油单甘脂与 132 质量份戊二酸等摩尔量至于反应容器中,加入 0.13 质量份的钛酸正丁酯为催化剂,氮气氛,在 150℃ 下保持 20min,直到反应物全部熔化,开动搅拌器,加热到 230℃,保持 6h,后转换成减压反应装置,在 230℃ 下抽真空 2h,除去反应过程生成的小分子物质,反应期间连续测定酸值判断反应程度。冷却后将反应产物溶于氯仿和去离子水中,反复溶解和洗涤,并在真空、温度为 60℃ 下干燥 36h 后得到聚戊二酸豆油基二元醇酯聚酯产品。终酸值为 1.21mg KOH·g<sup>-1</sup>,酯化率为 99.12%,色泽为澄清黄色,粘度为 2.6Pa·s,分子质量为 18364g/mol,分布系数为 1.31。

#### [0024] 实施例 4

[0025] 将 180 质量份甘油在 220℃ 和氮气氛下保持 2h,去除水分,加入 0.6 质量份的氢氧化钠为催化剂,分批次加入 440 质量份豆油,在 230℃ 下反应 6h 后,将反应容器置于冰水中冷却到室温得到豆油单甘脂。将 290 质量份的豆油单甘脂与 98 质量份马来酸酐等摩尔量置于反应容器中,加入 0.12 质量份的钛酸正丁酯为催化剂和 23 质量份的异辛醇为封端剂,氮气氛,在 80℃ 下保持 20min,直到反应物全部熔化,开动搅拌器,加热到 230℃,保持 10h,后转换成减压反应装置,在 230℃ 下抽真空 2h,真空度 -0.1MPa,除去反应过程生成的小分子物质,反应期间连续测定酸值判断反应程度。冷却后将反应产物溶于氯仿和去离子水中,反复溶解和洗涤,并在真空(真空度 -0.1MPa)、温度为 60℃ 下干燥 36h 后得到聚马来酸酐豆油基二元醇酯聚酯产品。最终酸值为 0.96mg KOH·g<sup>-1</sup>,酯化率为 97.31%,色泽为澄清黄色,所粘度为 2.7Pa·s,分子质量为 3530g/mol,分散系数为 2.10。

#### [0026] 实施例 5

[0027] 将 180 质量份甘油在 220℃ 和氮气氛下保持 2h,去除水分,加入 0.6 质量份的氢氧化钠为催化剂,分批次加入 440 质量份豆油,在 230℃ 下反应 6h 后,将反应容器置于冰水中冷却到室温得到豆油单甘脂。将 290 质量份的豆油单甘脂与 148 质量份的邻苯二甲酸酐置于反应容器中,加入 0.13 质量份的钛酸正丁酯为催化剂和 23 质量份的异辛醇为封端剂,在

150℃下保持 20min,直到反应物全部熔化,开动搅拌器,加热到 230℃,保持 6h,后转换成减压反应装置,在 230℃下抽真空 2h,除去反应过程生成的小分子物质。冷却后将反应产物溶于氯仿和去离子水中,反复溶解和洗涤,并在真空、温度为 60℃下干燥 36h 后得到聚邻苯二甲酸豆油基二元醇酯聚酯产品。最终酸值为 1.72mg KOH·g<sup>-1</sup>,酯化率为 99.17%,色泽为澄清黄色,所得产品粘度为 3.2Pa·s,分子质量为 3812g/mol,分散系数为 1.52。

[0028] 实施例 6

[0029] 将 180 质量份甘油在 220℃和氮气氛下保持 2h,去除水分,加入 0.6 质量份的氧化铅为催化剂,分批次加入 440 份棕榈油,在 230℃下反应 3.5h 后,将反应容器置于冰水中冷却得到棕榈油单甘脂。将 290 质量份的棕榈油单甘脂与 98 质量份马来酸酐置于反应容器中,加入 0.12 质量份的钛酸正丁酯为催化剂和 23 质量份的异辛醇为封端剂,氮气氛,在 80℃下保持 20min,直到反应物全部熔化,开动搅拌器,加热到 230℃,保持 12h,后转换成减压反应装置,在 230℃下抽真空 2h,真空度 -0.1MPa,除去反应过程生成的小分子物质,反应期间连续测定酸值判断反应程度。冷却后将反应产物溶于氯仿和去离子水中,反复溶解和洗涤,并在真空(真空度 -0.1MPa)、温度为 60℃下干燥 36h 后得到聚马来酸酐棕榈油基二元醇酯聚酯产品。所得产品终酸值为 1.78mg KOH·g<sup>-1</sup>,酯化率为 97.32%,色泽为褐色,粘度为 2.6Pa·s,分子质量为 3101g/mol,分散系数为 1.81。

[0030] 实施例 7

[0031] 将 180 质量份的甘油在 220℃和氮气氛下保持 2h,去除水分,加入 0.6 质量份的氢氧化钠为催化剂,分批次加入 440 质量份的棕榈油,在 230℃下反应 3.5h 后,将反应容器置于冰水中冷却得到棕榈油单甘脂。将 290 质量份的棕榈油单甘脂与 148 质量份的邻苯二甲酸酐置于反应容器中,加入 0.13 质量份的钛酸正丁酯为催化剂和 23 质量份的异辛醇为封端剂,氮气氛,在 80℃下保持 20min,直到反应物全部熔化,开动搅拌器,加热到 230℃,保持 12h,后转换成减压反应装置,在 230℃下抽真空 2h,真空度 -0.1MPa,除去反应过程生成的小分子物质,反应期间连续测定酸值判断反应程度。冷却后将反应产物溶于氯仿和去离子水中,反复溶解和洗涤,并在真空(真空度 -0.1MPa)、温度为 60℃下干燥 36h 后得到聚邻苯二甲酸酐棕榈油基二元醇酯聚酯产品。所得产品终酸值为 1.81mg KOH·g<sup>-1</sup>,酯化率为 98.02%,色泽为褐色,粘度为 2.8Pa·s,分子质量为 3130g/mol,分散系数为 1.76。

[0032] 按照表示所示配方,使用转矩流变仪热塑,在微型注塑成型机中做成哑铃型样条,按照 GB1040-2006 使用万能拉力试验机进行测试,拉伸实验测试数据列于表 2 中。表 2 中数据显示随着邻苯二甲酸酯部分被合成的聚酯增塑剂取代后,聚氯乙烯共混物的力学性能有所降低,说明合成的聚酯增塑剂可以作为聚氯乙烯的副增塑剂使用。

[0033] 表 1 聚氯乙烯共混配方

[0034]

样品	A	B	C
聚氯乙烯	100	100	100
邻苯二甲酸二辛酯	60	30	30
聚癸二酸豆油基二元醇酯	0	30	
聚邻苯二甲酸酐豆油基二元醇酯	0		30
钙, 锌稳定剂	2	2	2

[0035] 表 2 拉伸实验测试表

[0036]

样品	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)
A	18.31	246
B	13.26	210
C	14.50	220

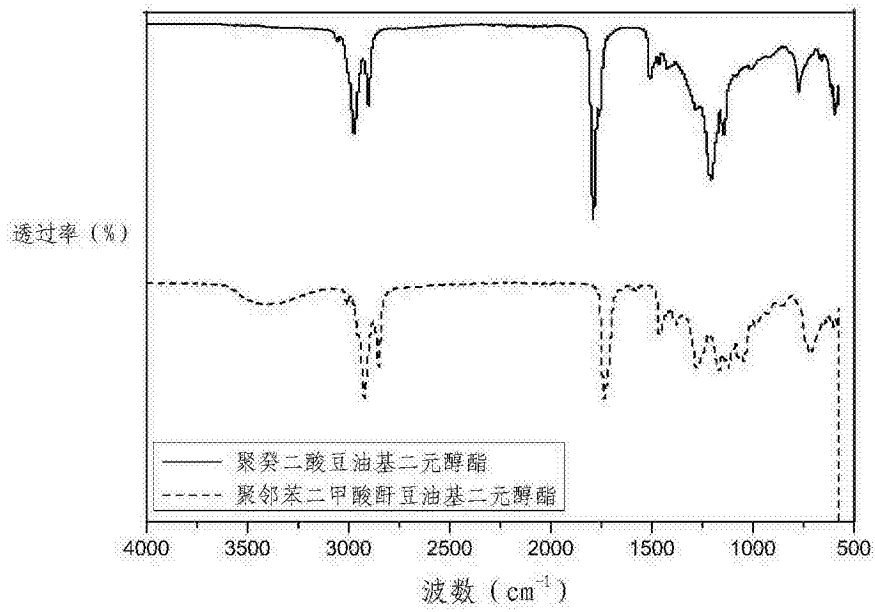


图 1

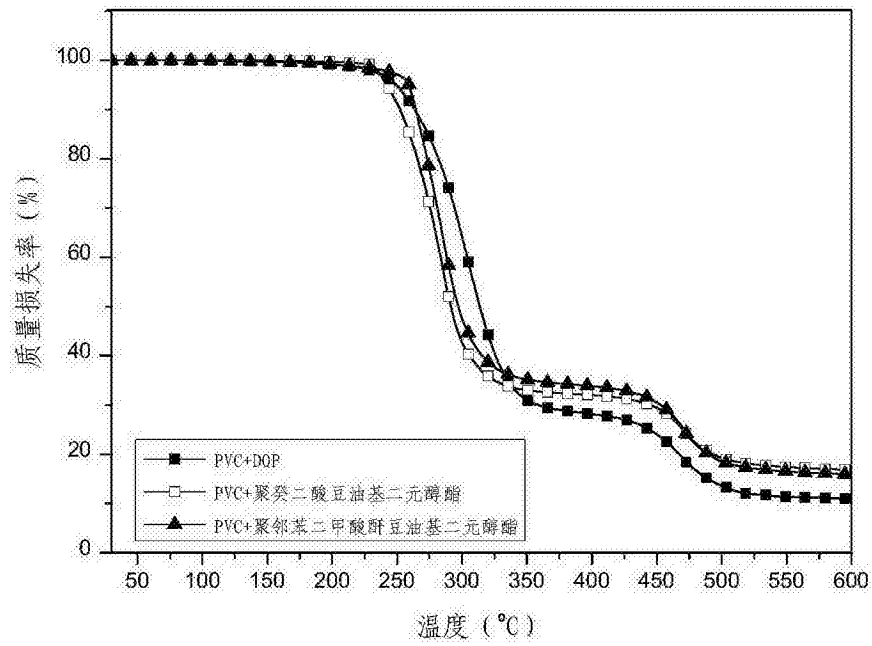


图 2