

植物油酸新戊二醇对苯二甲酸复合酯的合成及其润滑性能

廖德仲^{a*} 张泰铭^b 王素琴^b 毛立新^a 许怡学^a

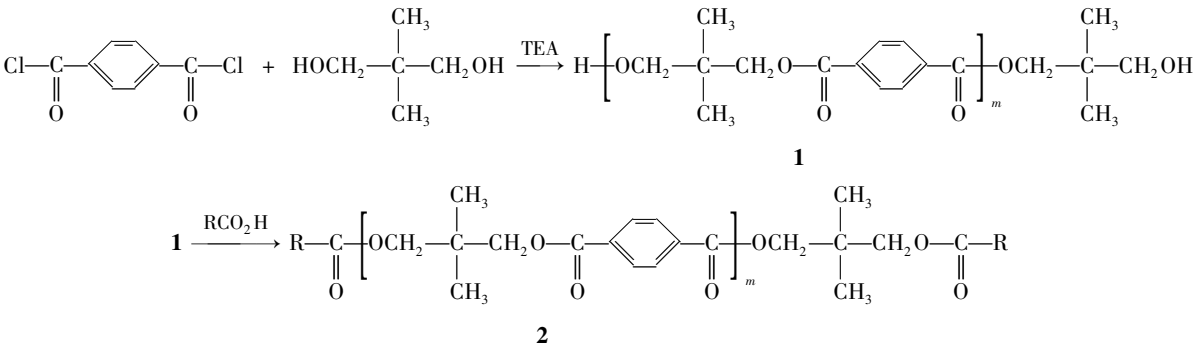
(^a 湖南理工学院化学化工系 岳阳 414000; ^b 中南大学化学化工学院 长沙)

摘 要 用新戊二醇(NPG)和对苯二甲酰氯(TPA)反应生成“低聚物”中间体,当 $n(\text{NPG})/n(\text{TPA})$ 由 2.4 增加至 3.0 时,中间体的聚合度(m)在 3.5 ~ 1.45 之间,收率 75.5%。再将中间体与油酸、菜籽油酸进行酯化得到复合酯,收率 88.5%。结果表明,复合酯的粘度随着分子量的增大而增大,粘度指数大于 125,凝点低于 -27 ℃,氧化稳定性随分子量的增大而提高,生物降解率 > 70%,最大无卡咬负荷(P_B)为 784 N,磨斑直径 0.41 mm,热分解温度 > 250 ℃,因此目标产物是性能良好的绿色润滑剂。

关键词 新戊二醇,对苯二甲酰氯,油酸,菜籽油酸,复合酯,润滑性能

中图分类号:O623.4 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2010)02-0159-05
DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90140

酯类油的润滑性能一般优于同粘度的矿物油,可用作飞机涡轮发动机等润滑油^[1]。传统的矿物基润滑油的生物降解性差,且是不可再生资源。以可再生资源为原料制备生物降解率高的绿色润滑剂是今后的发展方向^[2]。植物油是最早使用的润滑剂,虽然润滑性能好,生物降解性好,但植物油分子含有多不饱和脂肪酸,氧化稳定性差^[3,4];甘油部分的 β -H 是叔氢,容易发生热分解反应和消去反应^[5],导致润滑剂的使用寿命不长。植物油酸新戊基多元醇酯的生物降解率高,热稳定性好,润滑性能好^[5~7]。曾经报道了油酸新戊二醇邻苯二甲酸复合酯^[8]和油酸新戊二醇壬二酸复合酯的合成^[9],它们均是性能良好的绿色润滑剂。本文用新戊二醇和对苯二甲酰氯反应生成“低聚物”,再和植物油酸进行酯化生成复合酯,得到了高粘度指数的绿色润滑剂。分子结构中引入二元酸增加了极性功能团的数量,从而增强了在摩擦表面的吸附能力,使润滑膜具有更好的抗剪切性能,同时可以通过控制分子量调节粘度,拓宽绿色润滑剂的应用范围。合成反应如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic route of the complex esters

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

菜籽油,市售品,油酸、新戊二醇(NPG)、层析硅胶,均为化学纯试剂,对苯二甲酰氯(TPA),分析纯,

2009-02-27 收稿,2009-07-04 修回
湖南省自然科学基金(08JJ3019)、湖南省科技计划(2007GK4016)资助项目
通讯联系人:廖德仲,男,教授; E-mail: dz.liao@163.com; 研究方向:酯类润滑剂的合成与应用

其它试剂均为分析纯试剂。常数毛细管粘度计,根据文献[10]计算粘度指数,WMZK-01 型温度指示控制仪。Nicolet Avatar 370 型红外光谱仪及 460FT-IR 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);QP2010 型气相色谱/气质联用仪(GC-MS,日本岛津公司);MQ-800 型四球摩擦试验机,按照 GB3142-82 方法测定最大无卡咬负荷 P_B 值,并测定钢球的磨斑直径;TGA/SDTA851e 型热重差热同步分析仪(瑞士 METTLER-TOL EDO 公司),样品盘自动送入加热炉中,吹扫 N_2 气(纯度不小于 99.99%),在 50℃保持 1 min;再以 100℃/min 的速度加热至 550℃,保持 1 min;再以 20℃/min 的速度加热至 650℃;然后将吹扫气体从 N_2 气切换为 O_2 气(纯度不小于 99.99%),以 20℃/min 的速度加热至 750℃,保持 5 min 或更长时间,至残留物质量不变。SYD-510G 型石油产品凝点试验仪,根据 GB/T510-83 方法进行测定。

1.2 中间体及产物的合成

1.2.1 中间体 1 的合成 向装有冷凝管、尾气吸收装置、2 个恒压滴液漏斗的三口圆底烧瓶中加入 50 mL CH_2Cl_2 ,冰水浴冷却、电磁搅拌,于 30 min 内将 75 mL 含 4.06 g(20 mmol)对苯二甲酰氯的 CH_2Cl_2 溶液和 80 mL 含 5.00 g(48 mmol)新戊二醇、10.9 g(108 mmol)三乙胺(TEA)的 CH_2Cl_2 溶液,分别从 2 个恒压滴液漏斗缓慢等速滴入反应瓶中,室温下搅拌 2 h,加热回流数小时,用 GC-MS 测定中间体各组分的含量,计算平均分子量、聚合度(m)。中间体 1 的 IR, σ/cm^{-1} : 3 550~3 450(—OH), 3 020(苯环 H), 1 750(C=O), 1 500(苯环), 810(苯环对位二取代)。

1.2.2 产物 2 的合成 在三口瓶中按 $n(\text{油酸})/n(\text{中间体})=2.2$ 加入中间体 1 和油酸(或菜籽油酸,通过菜籽油的皂化、酸化得到,平均分子量 296),加入反应物质量分数 5% 的催化剂对甲苯磺酸,20 mL 甲苯为带水剂,装上回流分水装置, N_2 气保护下开动电磁搅拌,加热回流分水,当不再有水产生时停止反应,冷却,取样测定酸值,按下式计算中间体 1 转化率:

$$\text{转化率}(\%) = \left(1 - \frac{\text{酸值}}{\text{起始酸值}}\right) \times \left(\frac{2}{n}\right) \times 100\%$$

式中,2 为每摩尔中间体的羟基数, n 为油酸与中间体 1 的摩尔比。混合物先减压蒸出甲苯,再分别用蒸馏水、95% 乙醇和蒸馏水洗涤,然后减压干燥得到金黄色油状物,计算收率。柱层析分离纯化产物,硅胶为吸附剂,石油醚(30~60)为洗脱剂,薄层色谱监测洗脱进程,收集主要组分,蒸出石油醚,残留物即为产物。产物的 IR, σ/cm^{-1} : 3 020, 1 750(C=O), 1 500(苯环), 810(苯环对位二取代)。

1.3 性能测试

氧化稳定性:采用空气鼓泡法进行测定^[4]:样品加热至 100℃,通空气鼓泡 24 h,控制空气流速为 12 L/h。

生物降解性能:以岳阳市污水净化中心曝气池中的活性泥浆作为菌种,将活性泥浆在 LB 培养基中富集。菌种数保持在 $4.5 \times 10^7 \sim 8.5 \times 10^7$ CFU/mL(CFU 为菌落形成单位)。参照文献[11]方法测定样品 21 d 的生物降解率:

$$\text{生物降解率}(\%) = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$

式中, A_0 和 A_1 分别为空白对照样品和试验样品在 $(2\,930 \pm 10)\,cm^{-1}$ 处 IR 吸光度。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对中间体 1 合成的影响

2.1.1 反应温度、反应时间 不同温度 and 不同时间对中间体收率的影响结果见表 1。表中可见,反应

表 1 不同反应温度和时间下中间体收率

Table 1 Effect of reaction temperature and time on the yield of the intermediate

Yield/%				Yield/%			
Time/h	35℃	45℃	55℃	Time/h	35℃	45℃	55℃
4	36.5	48.5	49.0	8	53.8	75.5	74.7
6	45.4	65.8	66.1	9	54.5	75.7	75.3

温度在 35 ℃ 以下时,中间体收率不高,温度在 45 ℃ 时产率比较高,超过 55 ℃ 产率变化不大,因此 45 ℃ 反应 8 h 较好。

2.1.2 $n(\text{NPG})/n(\text{TPA})$ 反应温度为 45 ℃,反应时间为 8 h,物料比 $n(\text{NPG})/n(\text{TPA})$ 对中间体聚合度的影响见表 2。从表中可以看出, $n(\text{NPG})/n(\text{TPA})$ 比较小时,主要生成 3 聚物和 4 聚物,2 聚物的含量比较少, $n(\text{NPG})/n(\text{TPA})$ 比较大时,主要生成 1 聚物和 2 聚物,3 聚物和 4 聚物的含量比较少。

表 2 $n(\text{NPG})/n(\text{TPA})$ 对中间体聚合度的影响
Table 2 Effect of molar ratio of NPG to TPA on the degree of polymerization

$n(\text{NPG})/n(\text{TPA})$	$x(m)/\%$				$\overline{m}$
	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$	
2.4	0	4.63	41.18	54.19	3.5
2.6	10.03	41.35	7.94	40.68	2.79
2.8	33.36	30.68	28.91	7.05	2.09
3.0	58.98	36.77	4.25	0	1.45

2.2 $n(\text{油酸})/n(\text{中间体})$

选择聚合度为 2.09 的中间体,以对甲苯磺酸为催化剂,甲苯为带水剂,催化剂用量为反应物总质量的 5%,反应温度 140 ~ 150 ℃,反应时间为 60 min, $n(\text{油酸})/n(\text{中间体})$ 为 2、2.1、2.2、2.3 和 2.4 时,产物收率分别为 81.5%、86.7%、88.5%、88.9% 和 89.0%。

可见, $n(\text{油酸})/n(\text{中间体})$ 在 2.2 ~ 2.4 之间时,收率较高且比较稳定,但油酸过量较多时,产物颜色加深,增加了产物分离提纯的难度,因此, $n(\text{油酸})/n(\text{中间体}) = 2.2$ 时较好。

2.3 中间体聚合度对产物性能的影响

中间体聚合度对产物粘度的影响结果列于表 3。从表中可以看出,随着中间体聚合度的增大,产物在 40 和 100 ℃ 时的粘度均明显增大,产物的粘度指数均 > 125,凝点低于 -27 ℃,因此,植物油酸新戊二醇对苯二甲酸复合酯具有良好的流变学性能。

表 3 中间体聚合度对产物粘度的影响
Table 3 Effects of polymerization degrees of intermediates on the viscosities of products

$\overline{m}$	oleic acid neopentyl glycol and terephthalic acid complex esters				rapeseed oil acid neopentyl glycol and terephthalic acid complex esters			
	$v/(\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$		viscosity index	solidifying point/℃	$v/(\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$		viscosity index	solidifying point/℃
	40 ℃	100 ℃			40 ℃	100 ℃		
1.45	151.3	17.8	130.6	-29	143.3	17.4	133.0	-29.5
2.09	170.5	19.5	131.2	-28.5	160.9	18.1	125.0	-29
2.79	203.3	22.8	137.0	-28	196.3	21.6	131.7	-28.5
3.5	268.9	27.6	135.4	-27.5	258.1	26.4	132.9	-28

由 100 ℃ 空气鼓泡 24 h 测得的酸值和粘度计算得到的酸值变化值 (ΔAc) 和粘度变化率 (Δv) 列于表 4。表中可见,聚合度增大,酸值变化值减小,粘度变化率略微减小,因此对苯二甲酸与新戊二醇形成低聚物后,有利于增加产物的氧化稳定性。

表 4 中间体聚合度对产物氧化稳定性的影响
Table 4 Effects of polymerization degrees of intermediates on the oxidative stabilities of products

$\overline{m}$	oxidative stability of the oleic acid esters		oxidative stability of the rapeseed oil acid esters	
	ΔAc	$\Delta v/\%$	ΔAc	$\Delta v/\%$
1.45	+2.45	+32.9	+2.85	+35.8
2.09	+2.05	+31.8	+2.35	+34.1
2.79	+1.95	+31.1	+1.99	+33.8
3.5	+1.71	+30.6	+1.84	+32.5

2.4 产物生物降解性能

由降解前和降解后样品在 $(2\,930\pm10)\,\text{cm}^{-1}$ 处的吸光度计算得到的生物降解率列于表 5。从表中可以看出,复合酯的生物降解率均大于 70%,具有比较好的生物降解性能。

表 5 对苯二甲酸新戊二醇植物油酸复合酯的生物降解性能(%)
Table 5 Biodegrabilities of the complex esters(%)

$\overline{m}$	1.45	2.09	2.79	3.5
the oleic acid esters	73	72.5	72	71.5
the rapeseed oil acid esters	72.5	71.5	70.5	70

2.5 摩擦磨损性能

聚合度为 2.09 的复合酯最大无卡咬负荷 P_B 值和磨斑直径(均在室温下测定)如表 6 所示。由表中结果可知,复合酯的承载能力 P_B 值达到 784 N,比 VG150 矿物油的大,而磨斑直径(WSD)则小于 VG150 矿物油,因此复合酯具有良好的摩擦磨损性能。

表 6 对苯二甲酸新戊二醇植物油酸酯的摩擦学性能
Table 6 Tribological and rheological characteristics of the complex esters

base oil	$v/(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	P_B/N	WSD/mm
the oleic acid ester	170.5	784	0.41
the rapeseed oil acid ester	160.9	784	0.41
VG150 mineral oil	150	431	0.49 ^{[12]*}

* results in 196 N.

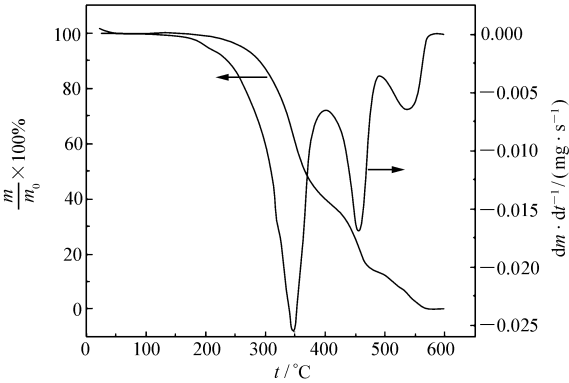


图 1 复合酯的热重曲线

Fig. 1 TGA curve of the complex ester

2.6 热稳定性

复合酯的 TGA 曲线见图 1。从图中可以看出,复合酯在接近 250 °C 时开始失重,超过 300 °C 时有明显失重,表明复合酯具有良好的热稳定性。

参 考 文 献

1 XU Jian-Ping (徐建平). *Synth Lubricants*(合成润滑材料)[J],2006,**33**(1):29

2 DU Xuan-Li(杜宣利). *China Oils and Fats*(中国油脂)[J],2006,**31**(7):60

3 LI Qiu-Li(李秋丽),WU Jing-Feng(吴景丰),CUI Gang(崔刚),YU Jiao(于娇). *Synthe Lubricants*(合成润滑材料)[J],2005,**32**(3):25

4 Shun W D,Chiaki K. *J Amer Oil Chem Soc*[J],1983,**60**(6):1 105

5 Gryglewicz S,Piechocki W,Gryglewicz G. *Bioresource Technol*[J],2003,(87):35

6 Yunus R,Fakhru'l-Razi A,Ool T. *J Oil Palm Res*[J],2003,**15**(2):42

7 Uosukainen E,Linko Y,Lamsa M,Tervakangas T,Linko P. *J Amer Oil Chem Soc*[J],1998,**75**:1 557

8 LIAO De-Zhong(廖德仲),JIN Xiao-Rong(金小容),LIU Shi-Jun(刘士军),HE Jie-Yu(何节玉),MAO Li-Xin(毛立新),XU Yi-Xue(许怡学). *Lubrication Eng*(润滑与密封)[J],2007,**32**(7):57

9 LIAO De-Zhong(廖德仲),JIN Xiao-Rong(金小容),LIU Shi-Jun(刘士军),HE Jie-Yu(何节玉),MAO Li-Xin(毛立新),XU Yi-Xue(许怡学). *Lubrication Eng*(润滑与密封)[J],2008,**33**(6):72

10 NIU Pei-Nan(钮培南). *Technol Supervision Pet Ind*(石油工业技术监督)[J],1994,(4):16

11 LV Gang(吕刚),XIE Shi-Wen(解世文),JU Yin-Cheng(居荫诚). *Acta Petrolei Sin*(*Petroleum Processing Section*(石油学报(石油加工)))[J],2006,**22**(5):106

12 WANG Bin(王彬),TAO De-Hua(陶德华),YE Bin(叶斌). *Lubrication Eng*(润滑与密封)[J],2004,**29**(6):97

Synthesis and Lubricity of Complex Esters of Vegetable Oil Acid Neopentyl Glycol and Terephthalic Acid

LIAO De-Zhong^{a*}, ZHANG Tai-Ming^b, WANG Su-Qin^b, MAO Li-Xin^a, XU Yi-Xue^a

(^aDepartment of Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414000;

^bDepartment of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha)

Abstract An intermediate was prepared by the esterification of neopentyl glycol with paraphthaloyl chloride. The polymerization degree of the intermediate was between 3.5 and 1.45 as $n(\text{NPG})/n(\text{TPA})$ was increased from 2.4 to 3.0. The yield of the intermediate was 75.5%. The complex ester was produced by esterification of the intermediate with oleic acid with a yield of 88.5%. The result shows that the viscosity was improved with the increase of the molecular mass of the product, the viscosity at 100 °C was between 17.8 ~ 27.6 mm²/s, the viscosity index was more than 125, solidifying point was below -27 °C, the oxidative stability was also improved with the increase of the molecular mass of the product. The biodegradabilities of complex esters were more than 70%. The value of P_B was 784 N, the value of wear diameter was 0.41 mm, the temperature of thermal decomposition was above 250 °C. The complex esters can be used as excellent green lubricants.

Keywords neopentyl glycol, paraphthaloyl chloride, oleic acid, rapeseed acid, complex ester, lubricity

《应用化学》2010 年征订启事

《应用化学》创刊于1983年,是经国家科协批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国化学会主办,中国科学院主管,中国科学院长春应用化学研究所承办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被14家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

- 中国化学会主办,中国科学院主管,中国科学院长春应用化学研究所承办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行,月刊,每月10日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/O6; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 16.00 元,全年定价 192 元
- 广告经营许可证号:吉工商广字 206 号
- 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 BM809)
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省 长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电话:0431-85262016,85262330 传真:0431-85685653

E-mail: yyhx@ciac.jl.cn

网址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>