

椰子油基新戊二醇己二酸低聚酯的制备 及其黏度调控

何节玉^{1,2}, 王 泽¹, 朱佳萍¹, 金云康¹

(1. 海南热带海洋学院 海洋科学技术学院, 海南 三亚 572022; 2. 海南热带海洋学院 学报编辑部, 海南 三亚 572022)

摘要:为获得天然可再生、环境友好的宽黏度范围的椰子油基酯类润滑油, 先由新戊二醇(NG)和己二酸(AA)合成不同平均聚合度的中间体, 再分别与椰子油脂肪酸反应制备一系列黏度可调控的椰子油基新戊二醇己二酸低聚酯(简称低聚酯)。考察了中间体的主要合成条件带水剂种类、反应温度、反应时间、新戊二醇与己二酸物质的量比($n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$)对中间体转化率和平均聚合度的影响, 比较分析不同平均聚合度的中间体及其低聚酯的 FTIR 红外光谱, 并测定了不同平均聚合度中间体制备的低聚酯黏度。结果表明: $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ 可显著调控中间体的平均聚合度, 在优化的合成条件即带水剂为甲苯、反应温度 130 °C、反应时间 3.0 h 条件下, 通过调整 $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ 在 1.2:1 ~ 3.5:1 得到的中间体的转化率可达 91.2% ~ 98.2%, 平均聚合度为 1.63 ~ 6.85; 以此聚合度范围中间体可制备获得黏度范围为 54.6 ~ 378.2 mm²/s (40 °C)、8.8 ~ 56.5 mm²/s (100 °C) 的低聚酯。综上, 成功制备了宽黏度范围的椰子油基新戊二醇己二酸低聚酯, 且新戊二醇与己二酸物质的量比是制备低聚酯较理想的黏度调控因子。

关键词:椰子油; 新戊二醇; 己二酸; 低聚酯; 聚合度; 黏度调控

中图分类号: TQ225.24; TQ645 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2023)03-0078-06

Preparation and viscosity regulation of coconut oil – based neopentyl glycol adipate oligoesters

HE Jieyu^{1,2}, WANG Ze¹, ZHU Jiaping¹, JIN Yunkang¹

(1. College of Marine Science & Technology, Hainan Tropical Ocean University, Sanya 572022, Hainan, China; 2. Editorial Department of University Journal, Hainan Tropical Ocean University, Sanya 572022, Hainan, China)

Abstract: To obtain naturally renewable and environment – friendly coconut oil – based ester lubricants with a wide viscosity range, the intermediates with different average oligomerization degrees were firstly synthesized by the esterifications of neopentyl glycol (NG) with adipic acid (AA), and then esterified respectively with coconut oil fatty acid to prepare a series of coconut oil – based neopentyl glycol adipate oligoesters (referred to as oligoesters) with variable viscosity. The effects of main synthesis conditions of water – entrainers agent type, reaction temperature, reaction time, molar ratio of NG to AA ($n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$) on the conversion and average polymerization degree were investigated. FTIR spectra of the intermediates with different average polymerization degree and their oligoesters were compared and analysed, also the viscosity of the oligoesters of intermediates with different average oligomerization degrees were determined. The results showed that the effect of $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ on the average polymerization degree of intermediates was significant, the conversion of the intermediates under the optimal synthesis conditions with toluene as water – entrainers agent, reaction temperature 130 °C and reaction time 3.0 h could reach

91.2% – 98.2% and the average polymerization degree could reach 1.63 – 6.85 when adjusting $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ as 1.2:1 – 3.5:1. And a series of oligoesters with viscosities ranging of 54.6 – 378.2 mm²/s (40 °C) and 8.8 – 56.5 mm²/s (100 °C)

收稿日期: 2022-02-14; 修回日期: 2022-12-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(21762016)

作者简介: 何节玉(1968), 男, 教授, 主要研究方向为海洋船舶润滑剂(E-mail) jyje555@163.com。

could be obtained by the intermediates produced. In summary, coconut oil - based neopentyl glycol adipate oligoesters with a wide viscosity range are successfully prepared, and the molar ratio of neopentyl glycol to adipic acid is a desirable viscosity control factor for the preparation of oligoesters.

Key words: coconut oil; neopentyl glycol; adipic acid; oligoesters; polymerization degree; viscosity regulation

矿物油由于产量大、成本相对较低,被广泛用作润滑油。然而矿物油是石油产品,随着石油的不断开采,其资源会日益枯竭。此外,矿物油的生物降解率低,环境污染时间长。据统计,每年有近400万t废弃矿物油进入生态环境,人类长期接触这些污染物可能导致与肝、肾相关的疾病,增大患癌症的风险,对社会经济和公众健康构成威胁^[1-2]。2020年我国政府在第七十五届联合国大会上提出:“二氧化碳排放力争于2030年前达到峰值,努力争取2060年前实现碳中和。”由此可见,随着“后石油时代”的到来,矿物油已面临资源枯竭、污染环境、危害健康和石油产品量被逐渐压缩的多重严峻挑战。植物油的组成为混合脂肪酸甘油酯,分子中的极性官能团酯基(RCOO-)对金属摩擦表面具有较强的吸附作用,而酯基所连接的脂肪酸链则垂直覆盖在摩擦表面,形成抗剪切性能优良的边界油膜,从而使金属摩擦表面受到保护。菜籽油、橄榄油等植物油曾被广泛用作润滑油^[3]。因此,天然可再生、环境友好的植物油将是矿物油最重要的替代来源。

植物油若要作为“后石油时代”的润滑油,必须先克服两个自身的分子结构缺陷^[4]:一是分子中脂肪酸链不饱和度高导致氧化稳定性低;二是分子中甘油基上的 β -H导致热稳定性不高。前者可选用

高饱和度的植物油或通过环氧化^[5]、催化加氢^[6]、异构化^[7]等方法降低脂肪酸不饱和度;后者可采用不含 β -H的新戊基多元醇如新戊二醇^[8]、三羟甲基丙烷^[9]、季戊四醇^[10]等取代植物油分子中的甘油基。椰子油脂肪酸为 $C_6 \sim C_{18}$ 的一元混合脂肪酸,其中91%以上为饱和脂肪酸^[11],是植物油基酯类润滑油的理想结构因子。本课题组前期采用新型固体酸催化合成了椰子油脂肪酸新戊基多元醇系列酯^[12],虽然其热稳定性及氧化稳定性均较高,但黏度不可调控,应用范围窄,难以适应现代机械工业润滑油宽黏度范围的高要求,例如工业闭式齿轮油黏度 $90.0 \sim 352.0 \text{ mm}^2/\text{s}(40^\circ\text{C})$ (GB 5903—2011)、内燃机油黏度 $3.8 \sim 21.9 \text{ mm}^2/\text{s}(100^\circ\text{C})$ (GB/T 14906—1994)。

本文在椰子油脂肪酸新戊二醇酯分子中插入己二酸,以增加酯基数量、增长酯链,从分子结构调整酯的黏度,具体为先由己二酸(AA)与新戊二醇(NG)酯化合成不同聚合度的中间体,再分别与椰子油脂肪酸酯化、封端,制得低聚酯(见图1)。对中间体的合成条件进行优化,找出影响中间体聚合度的显著调控因素,以此调控低聚酯的黏度,制得一系列宽黏度范围的低聚酯,以期拓宽椰子油基酯类润滑油的应用范围。

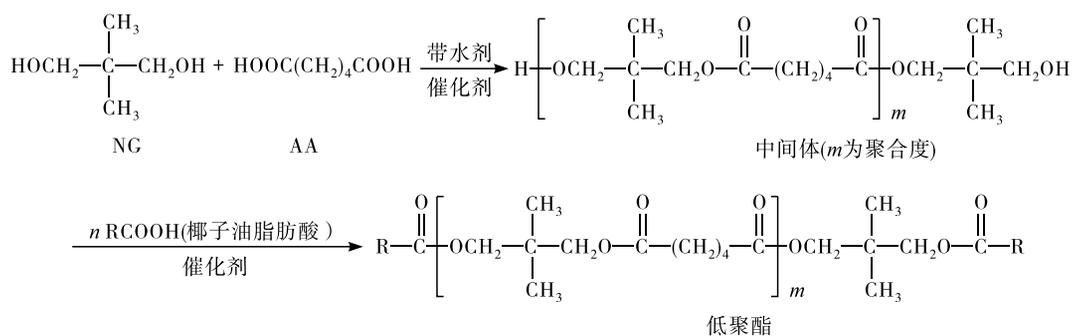


图1 合成低聚酯的反应式

1 材料与方法

1.1 实验材料

椰子油脂肪酸〔纯度99%,酸值(KOH)为265 mg/g〕,青岛优索化学科技有限公司;新戊二醇

(AR),天津市福晨化学试剂厂;己二酸(AR),国药集团化学试剂有限公司;甲苯(AR),衡阳市有机化学试剂厂;其他试剂(AR),天津市光复精细化工研究所。

能出峰,而单一的碱催化或酸催化条件下,主要组分不能全部出峰。此外,在前两者催化条件下,新戊二醇组分的峰面积相当,但先碱后酸催化的己二酸二甲酯与甲醇组分的峰面积均大于先酸后碱的。可见,在先碱后酸催化条件下,中间体甲酯化程度较高。因此,中间体甲酯化条件选择先碱后酸催化为宜。

2.2 中间体合成条件的优化

2.2.1 带水剂种类

采用新戊二醇与己二酸物质的量比($n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$) 2.5:1、反应温度 130 °C、催化剂用量 1.8 g (以 0.1 mol 己二酸为化学计量基准,下同)、反应时间 3.0 h 为反应条件,分别以 25 mL 的环己烷、正庚烷、甲苯、二甲苯为带水剂合成中间体,考察带水剂种类对中间体合成的影响,结果见表 1。

表 1 带水剂种类对中间体合成的影响

带水剂	转化率/%	$n_{\text{NG}}/n_{\text{DA}}$	\bar{m}	\bar{M}
环己烷	51.7	1.498:1	2.01	534.87
正庚烷	63.7	1.474:1	2.11	556.30
甲苯	98.2	1.461:1	2.17	569.16
二甲苯	97.9	1.407:1	2.46	631.30

由表 1 可知,采用不同的带水剂,中间体平均聚合度为 2.01 ~ 2.46,其中环己烷的最小,二甲苯的最大,平均相对分子质量为 534.87 ~ 631.30,说明带水剂种类对中间体平均聚合度和平均相对分子质量的影响不大。不同带水剂下转化率为 51.7% ~ 98.2%,其中环己烷的最低,甲苯的最高,不同带水剂的转化率差异较大。这主要归因于不同种类的带水剂存在沸点差异,环己烷、正庚烷、甲苯、二甲苯沸点分别为 80.7、98.0、110.6、137.5 °C,带水剂沸点较高,与反应体系组分形成的共沸物温度较高,反应温度就相对较高,从而加快反应速率。此外,实验发现,采用二甲苯的中间体色泽较深,甲苯的次之,而环己烷的接近透明。这是由于带水剂的沸点高,体系反应温度相应升高,有机物较易炭化。因此,以甲苯作为带水剂。

2.2.2 反应温度

采用 $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ 2.5:1、反应时间 3.0 h、带水剂甲苯用量 25 mL、催化剂用量 1.8 g 为反应条件,改变反应温度合成中间体,考察反应温度对中间体合成的影响,结果见表 2。

由表 2 可知,随着反应温度从 120 °C 升高至 150 °C,中间体平均聚合度从 1.81 增加至 4.92,平

均相对分子质量也随之增大,说明反应温度对聚合度的影响较大。这主要归因于中间体的碳链两端均连有反应活性基团,随着反应温度升高,单体之间、单体与低聚体之间以及低聚体之间的反应速度加快。由表 2 还可知,随反应温度的升高,转化率呈先升后降的趋势,这归因于较大聚合度中间体的分子活动迟缓,比单体、低聚合度中间体的扩散速率小,分子有效碰撞相对减少。实验还发现随着反应温度升高,中间体的色泽加深,有机物较易炭化,且高反应温度容易导致副反应发生。因此,反应温度以 130 °C 为宜。

表 2 反应温度对中间体合成的影响

反应温度/°C	转化率/%	$n_{\text{NG}}/n_{\text{DA}}$	\bar{m}	\bar{M}
120	96.0	1.552:1	1.81	492.01
130	98.2	1.461:1	2.17	569.16
140	97.2	1.355:1	2.82	708.45
150	96.1	1.203:1	4.92	1158.50

2.2.3 反应时间

采用 $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ 2.5:1、反应温度 130 °C、甲苯用量 25 mL、催化剂用量 1.8 g 为反应条件,改变反应时间合成中间体,考察反应时间对中间体合成的影响,结果见表 3。

表 3 反应时间对中间体合成的影响

反应时间/h	转化率/%	$n_{\text{NG}}/n_{\text{DA}}$	\bar{m}	\bar{M}
0.5	65.6	1.562:1	1.78	485.59
1.0	77.6	1.488:1	2.05	543.44
1.5	88.7	1.478:1	2.09	552.02
2.0	92.2	1.472:1	2.12	558.44
2.5	96.3	1.461:1	2.17	569.16
3.0	98.2	1.461:1	2.17	569.16

由表 3 可知,随着反应时间从 0.5 h 延长至 2.5 h 时,中间体平均聚合度从 1.78 增加至 2.17,平均相对分子质量也随之增大,继续延长反应时间,聚合度维持不变。此外,随着反应时间延长,转化率升高。综合考虑,选择反应时间 3.0 h 为宜。

2.2.4 $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$

采用反应温度 130 °C、反应时间 3.0 h、甲苯用量 25 mL、催化剂用量 1.8 g 为反应条件,改变 $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ 合成中间体,考察 $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ 对中间体合成的影响,并比较气相色谱法与传统端基法[参考文献[14-15]]所测聚合度的结果,结果见表 4。

表4 $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ 对中间体合成的影响

$n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$	转化率/%	$n_{\text{NG}}/n_{\text{DA}}$	\bar{m}			\bar{M}
			气相色谱法	端基法	相对误差/%	
1.2:1	91.2	1.146:1	6.85	6.41	6.9	1 572.04
1.5:1	95.5	1.221:1	4.52	4.75	-4.8	1 072.74
2.0:1	95.9	1.362:1	2.76	2.62	5.3	695.59
2.5:1	98.2	1.461:1	2.17	2.28	-4.8	569.16
3.0:1	96.2	1.526:1	1.90	1.81	5.0	511.30
3.5:1	96.1	1.613:1	1.63	1.72	-5.2	453.44

由表4可知,随着 $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ 从1.2:1调高至3.5:1,中间体的平均聚合度从6.85逐渐降至1.63,平均相对分子质量从1 572.04逐渐降低至453.44,说明 $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ 对中间体平均聚合度的影响较大。也就是说,在反应物新戊二醇保持适当过量的条件下, $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ 增大,即相对减少己二酸的量,就能显著调减中间体的平均聚合度;反之, $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ 减小,即相对增加己二酸的量,就能显著调增中间体的平均聚合度。 $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ 可作为显著调控中间体平均聚合度的反应条件。这主要归因于在反应物新戊二醇保持适当过量的条件下,中间体的端基均为醇羟基(—OH),只有相对增加反应体系中己二酸的浓度,中间体的酯链才会增长。此外,转化率呈先升后降的趋势,这主要归因于当新戊二醇过量太多时,一方面固相催化剂表面活性位点可吸附的己二酸相对减

少,另一方面己二酸在催化剂周围扩散受阻加大,从而使两反应物分子的缩合速率相对减缓。采用气相色谱法测得中间体的平均聚合度与端基法的相对误差绝对值为4.8%~6.9%,表明气相色谱法测定中间体的平均聚合度可行。

综上,在带水剂甲苯用量25 mL、反应温度130℃、反应时间3.0 h的优化条件下,通过调整 $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ 催化制备不同平均聚合度的中间体用于低聚酯的制备。

2.3 中间体与低聚酯的 FTIR 比较

采用 FTIR 分析中间体与其低聚酯的分子结构。图4为在优化的条件下采用 $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ 分别为3:1和1.5:1时制备的两种不同平均聚合度(1.90、4.52)的中间体与其低聚酯的 FTIR 谱图。

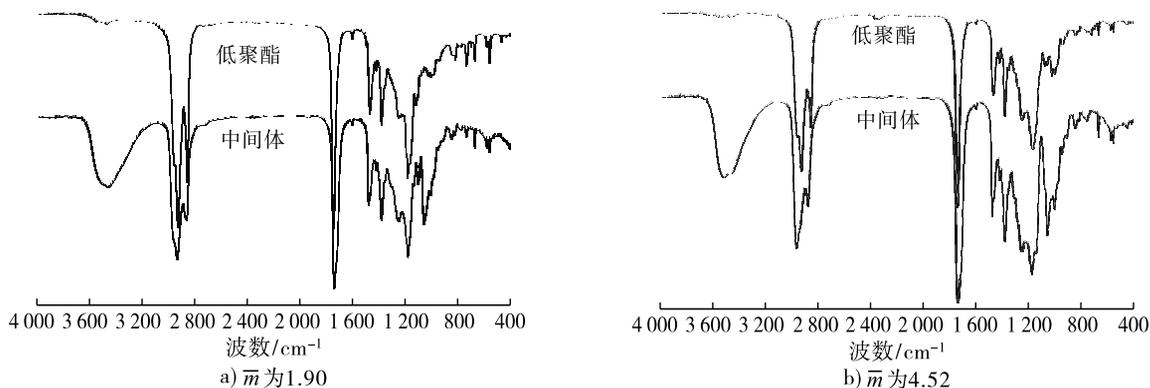


图4 中间体与其低聚酯的红外光谱图

由图4a可知,在3 400~3 600 cm^{-1} 之间,中间体有羟基(—OH)的强吸收峰,而低聚酯没有,在1 740 cm^{-1} 与1 180 cm^{-1} 附近两者分别都有酯羰基(C=O)与酯基中C—O—C的强吸收峰,表明中间体为既含羟基(—OH)又含酯基(RCOO—)的羟基酯,而低聚酯只含酯基,不含羟基。在图4中未发现残留的羧基及其他新生基团的吸收峰。此外,对比图4a与图4b可知,平均聚合度不同的中间体、低聚酯的 FTIR 主要吸收峰基本一致,说明平均聚合度

不同的中间体所制低聚酯分子结构的主要官能团相同。FTIR 分析结果与图1中低聚酯的合成反应式一致,说明反应物 $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ 的调变并未导致其他副反应发生,这与文献[12]的研究结果相符。

2.4 低聚酯的黏度调控

采用2.2.4中制备的不同聚合度的中间体分别与椰子脂肪酸反应,制备一系列不同平均聚合度的低聚酯,分别测定其在40℃和100℃时的黏度,并计算黏度指数,结果见表5。

表5 低聚酯黏度随中间体平均聚合度的变化

$n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$	\bar{m}	黏度/(mm^2/s)		黏度指数	收率/%
		40 °C	100 °C		
3.5:1	1.63	54.6	8.8	139	87.5
3.0:1	1.90	65.2	10.2	143	90.4
2.5:1	2.17	76.1	12.6	165	91.7
2.0:1	2.76	91.5	14.8	170	92.2
1.5:1	4.52	221.7	29.3	172	93.7
1.2:1	6.85	378.2	56.5	219	95.4

从表5可以看出,当中间体的平均聚合度从1.63增加至6.85,低聚酯在40 °C时的黏度从54.6 mm^2/s 增加至378.2 mm^2/s ,在100 °C时的黏度从8.8 mm^2/s 增加至56.5 mm^2/s 。这主要是由于平均聚合度增大,低聚酯分子中酯基数量随之增加,酯链增长,相对分子质量增大,黏度亦随之升高。同时,随着中间体平均聚合度的增加,低聚酯的收率从87.5%增至95.4%,收率较高。此外,采用不同平均聚合度的中间体所制低聚酯的黏度指数远大于110,均属于特高级黏度指数润滑油^[16]。

结合2.2.4可得出,调整反应物 $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ 可调控中间体平均聚合度,从而调控低聚酯的黏度。此外,反应物 $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ 的调变易控且无副反应发生。因此,反应物 $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ 可作为低聚酯较理想的黏度调控因子。

3 结论

本研究由新戊二醇(NG)与己二酸(AA)催化合成了不同平均聚合度的中间体,再分别与椰子油脂肪酸反应制备了一系列黏度可调变的椰子油基新戊二醇己二酸低聚酯。研究优化的中间体合成条件为带水剂甲苯用量25 mL、催化剂 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 - \text{Ti}(\text{SO}_4)_2/\text{SiO}_2$ 用量1.8 g、反应温度130 °C、反应时间3.0 h,此条件下调整 $n_{\text{NG}}/n_{\text{AA}}$ 在1.2:1~3.5:1,中间体的转化率可达91.2%~98.2%,平均聚合度为1.63~6.85,所得低聚酯的黏度为54.6~378.2 mm^2/s (40 °C)和8.8~56.5 mm^2/s (100 °C),黏度指数为139~219。该方法易控且无其他副反应发生,拓宽了椰子油基酯类润滑油的黏度范围。

参考文献:

[1] CHANTHAMALEE J, LUEPROMCHAI E. Isolation and application of *Gordonia* sp. JC11 for removal of boat lubricants [J]. *J Gen Appl Microbiol*, 2012, 58(1):19-31.

[2] JAIN P K, GUPTA V K, PATHAK H, et al. Characterization of 2T engine oil degrading indigenous bacteria, isolated from high altitude (Mussoorie), India [J]. *World J Microbiol Biotechnol*, 2010, 26(8):1419-1426.

[3] JAYADAS N H, NAIR K P, AJITHCUMAR G, et al. Tribological evaluation of coconut oil as an environment -

friendly lubricant [J]. *Tribol Int*, 2007, 40(2):350-354.

[4] MURRU C, BADIADIA - LAIÑO R, DÍAZ - GARCÍA M E. Oxidative stability of vegetal oil - based lubricants [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9(4):1459-1476.

[5] YUE W, LI G, LV Q, et al. Epoxidation of methyl oleate and unsaturated fatty acid methyl esters obtained from vegetable source over Ti - containing silica catalysts [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(48):16284-16294.

[6] LAVERDURA U P, ROSSI L, FERRELLA F, et al. Selective catalytic hydrogenation of vegetable oils on Lindlar catalyst [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(36):22901-22913.

[7] MASUDI A, MURAZA O. Vegetable oil to biolubricants: review on advanced porous catalysts [J]. *Energ Fuel*, 2018, 32(10):10295-10310.

[8] AGUIEIRASÉ C G, CAVALCANTI E D C, DA SILVA P R, et al. Enzymatic synthesis of neopentyl glycol - bases biolubricants using biodiesel from soybean and castor bean as raw materials [J]. *Renew Energ*, 2020, 148:689-696.

[9] GUIMAREY M J G, GONALVES D E P, LIEIRA DEL RÍO J M, et al. Lubricant properties of trimethylolpropane trioleate biodegradable oil: high pressure density and viscosity, film thickness, Stribeck curves and influence of nanoadditives [J/OL]. *J Mol Liq*, 2021, 335:116410 [2022-02-14]. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116410>.

[10] MOREIRA D R, CHAVES P O B, FERREIRA E N, et al. *Moringa* polyesters as eco - friendly lubricants and its blends with naphthalenic lubricant [J/OL]. *Ind Crop Prod*, 2020, 158:112937 [2022-02-14]. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112937>.

[11] VALERU S B, SRINIVAS Y, SUMAN K N S. An attempt to improve the poor performance characteristics of coconut oil for industrial lubricants [J]. *J Mech Sci Technol*, 2018, 32(4):1733-1737.

[12] 孙乙超,廖德仲,占达东,等. 负载型固体酸催化合成椰子油脂肪酸酯的工艺研究[J]. *中国油脂*, 2019, 44(5):43-47.

[13] 廖小华,苏有勇,李思梅,等. 碳基固体酸催化餐饮废油气相酯化制备生物柴油的研究[J]. *中国油脂*, 2016, 41(7):78-81.

[14] 金小容,刘士军,廖德仲,等. 油酸新戊二醇癸二酸混合酯的合成及其性能研究[J]. *合成化学*, 2007, 15(4):434-437.

[15] 孙晴卿,段正康,李立南. 基于二聚酸/己二酸聚酯多元醇的合成及表征[J]. *聚氨酯工业*, 2010, 25(4):24-27.

[16] 何节玉,钟森,田永航,等. 椰子油脂肪酸己二酸三羟甲基丙烷复合酯的制备及其润滑性能[J]. *润滑与密封*, 2021, 46(12):112-116.