

地沟油制备不饱和聚酯树脂及其在复合材料中应用的研究

刘黄鑫 / 湖北省武昌实验中学
指导教师 瞿双清

◎ 前言

地沟油是一个泛指的概念，是人们对于日常生活中各类劣质油的统称。地沟油可分为三类：一是将下水道中的油腻漂浮物或者将宾馆和酒楼的剩饭、剩菜（通称泔水），经过简单加工，提炼出的油；二是将劣质的猪肉、猪内脏和猪皮经过加工提炼后产出的油；三是用于油炸食品的油使用次数超过规定后，再被重复使用或往其中添加一些新油后重新使用的油。近年来，随着石油资源的日益枯竭、环境污染问题的日趋严重以及人们环保意识的增强，寻求高效廉价、可再生的替代原料制备绿色高分子材料已经成为当务之急。利用地沟油制备高分子材料，对地沟油的合理化利用，防止地沟油再次进入食物链以及促进绿色高分子材料的发展都十分有利。

本项目以地沟油为原料，进行不饱和聚酯树脂的制备及其复合材料的实验研究。本项目制备了性能较好的地沟油基不饱和聚酯树脂，由此研究的复合材料可满足应用要求，为实际生产提供理论基础。

◎ 实验部分

③ 制备过程

甘油三酸酯可以通过与甘油的醇解反应生成单甘酯，并且通过单甘酯与马

来酸酐的酯化反应来改变其反应活性。地沟油是甘油三酸酯的结构，制备不饱和聚酯树脂的工艺流程如图1所示。

③ 表征方法

◆ 红外光谱分析。用德国 BRUKER 公司的 TENSOR 27 型红外光谱仪，在 $500 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 的波数范围内，通过红外光谱测试，对比分析地沟油、地沟油单甘酯以及酯化反应不同时间的单甘酯马来酸半酯的结构变化。

◆ 热重分析。用德国 NETZSCH 公司的 209F1 型热重分析仪，仪器升温速率 $20.0^\circ\text{C}/\text{min}$ ，加热温度范围 $0 \sim 600^\circ\text{C}$ ，热固性树脂通过不饱和聚酯树脂在 110°C 下加热反应 2.0h 固化制备，通过热重实验分析样品的热稳定性。

◆ 力学性能测试。使用微机控制的电子万能试验机，测试标准按照 GB/T1447-2005 进行。

◎ 结果与讨论

③ 地沟油单甘酯的讨论

地沟油和地沟油单甘酯的红外光谱，如图2所示。

对比分析地沟油 (a) 和地沟油单甘酯 (b) 的红外光谱曲线，由图2可以知道：在曲线 b 上，在 3409cm^{-1} 处有 1 个显著的端羟基 O-H 吸收峰，在 1048cm^{-1} 处有 1 个显著的二级醇羟基的 C-O 吸收峰，这是由于在醇解反应

过程中，在地沟油的分子结构上引入了大量的羟基。

地沟油与甘油的醇解反应是一个可逆反应，甘油量的增加在一定程度上可使单甘酯的产率增加。实验结果表明，在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的质量分数为 1%， 230°C 下反应 5.0h 时，地沟油与甘油的摩尔比在 1 : 3 之前时，随着甘油量的增加，单甘酯产率迅速增大，在 1 : 3 时单甘酯产率达到最大；地沟油与甘油的摩尔比超过 1 : 3 之后，单甘酯产率有所下降。因此，反应时地沟油与甘油的摩尔比为 1 : 3 比较合适。

催化剂可使醇解反应速率与程度大大提高。但催化剂的用量应控制在一定限度之内，过多的催化剂将在下一步的分离工序中造成过滤困难。

在地沟油与甘油的摩尔比为 1 : 3、 230°C 下反应 5.0h 时，若 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的质量分数在 1% 以下，单甘酯的产率随着催化剂含量的增加而迅速增大，在 1% 时产率达到最大；质量分数超过 1% 后，单甘酯的产率略有下降。综合考虑得出， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的质量分数为 1% 合适。

在地沟油与甘油的摩尔比为 1 : 3、催化剂 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 用量为 1%、不同温度下反应 5.0h 时，在 230°C 以前，当醇解反应温度逐渐上升时，单甘酯的产率也逐步提高；当温度超过 230°C 后单甘酯产率开始下降。因此，合适的醇解反

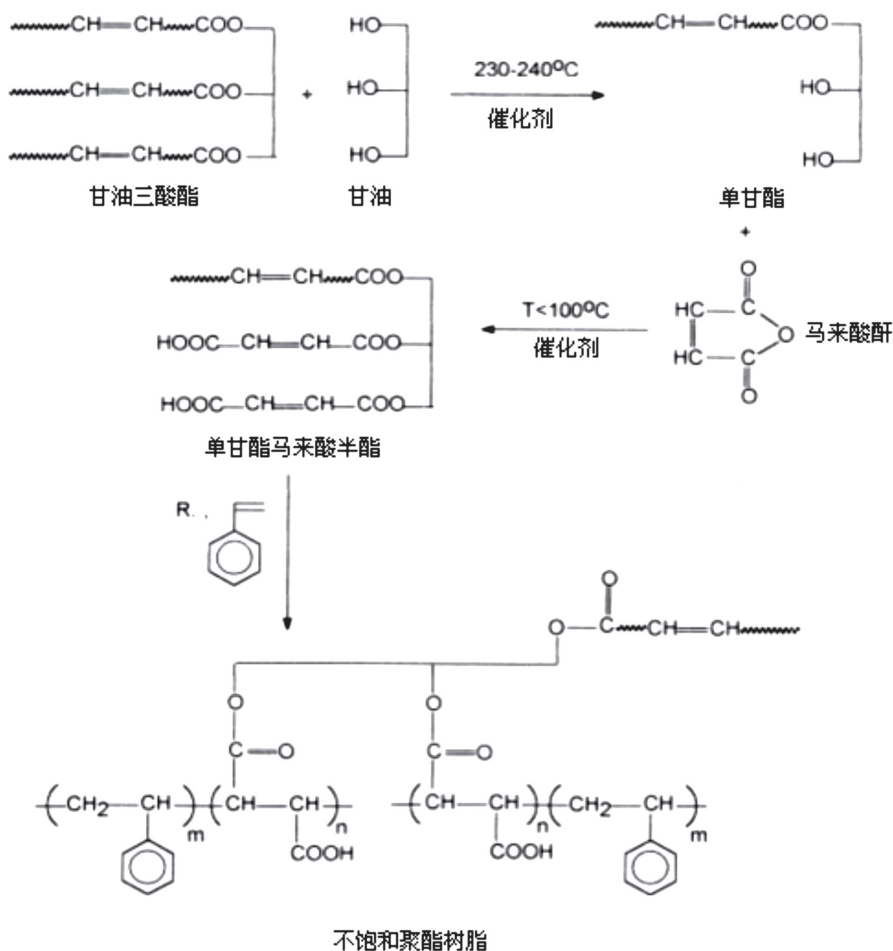


图1 地沟油制备不饱和聚酯树脂的工艺流程图

应温度为 230℃。

醇解反应不仅需要考虑单甘酯产率，还必须考虑到反应时间和产品质量（包括色泽和气味）。因为反应时间越长，消耗能源越多，生产成本越高；产品质量不好，也会影响产品价格，所以醇解反应时间不宜过长。

由实验结果可知，在 5.0h 以前，随着反应时间的延长，单甘酯的产率增加，并且增幅较大；5.0h 以后，单甘酯的产率变化不大。综合考虑反应时间、单甘酯产率和产品质量的关系，可以得出合适的反应时间为 5.0h。

⑤ 地沟油基不饱和聚酯树脂的讨论

查阅文献，对比分析酯化反应不同时间的地沟油单甘酯马来酸半酯的红外光谱曲线可以知道，单甘酯与马来酸酐的酯化反应程度在逐渐加大。

苯乙烯质量分数分别为 30%、35%、40% 的地沟油基不饱和聚酯树脂的热重分析曲线表明：苯乙烯的质量分数越高，地沟油基不饱和聚酯树脂的热稳定性也越高。

⑥ 地沟油基不饱和聚酯树脂复合材料的讨论

◆ 树脂质量分数对复合材料拉

伸性能的影响。将地沟油基不饱和聚酯树脂与玻璃纤维织物分别按照质量比 3 : 7、4 : 6、5 : 5、6 : 4 通过热压成型工艺，热压温度 100℃、热压 2.0h 后保压冷却取出。从所得到的复合材料应力—应变曲线可见：当地沟油基不饱和聚酯树脂的质量分数为 30% 时，复合材料有最小的拉伸强度；随着树脂量的增加，拉伸强度逐渐增加，当地沟油基不饱和聚酯树脂的质量分数为 50% 时，复合材料的拉伸强度达到最大；当树脂质量分数超过 50% 时，复合材料强度反而减小。因此，地沟油基不饱和聚酯树脂的合适质量分数为 50%。

◆ 热压时间对复合材料拉伸性能

的影响。将地沟油基不饱和聚酯树脂与玻纤织物按照质量比 5 : 5 通过热压成型工艺，热压温度为 90℃，分别热压 1.0h、1.5h、2.0h、3.0h 后，保压冷却取出得到复合材料。从测试的应力—应变曲线图中可以看出，玻璃纤维织物增强地沟油基不饱和聚酯树脂复合材料的拉伸强度随着热压时间的延长而呈现先增大后减小的变化趋势，热压时间为 2.0h 时的拉伸强度最大。

◆ 热压温度对复合材料拉伸性能的影响。将地沟油基不饱和聚酯树脂与玻纤织物按照质量比 5 : 5 通过热压成型工艺，热压温度分别为 90℃、100℃、110℃、120℃，热压 2.0h 后，保压冷却取出得到复合材料。从测试的

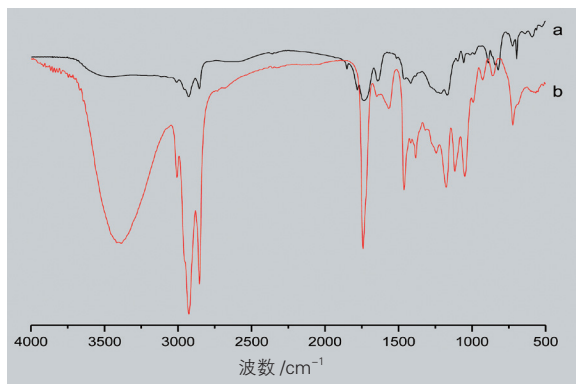


图2 地沟油 (a) 和地沟油单甘酯 (b) 的红外光谱

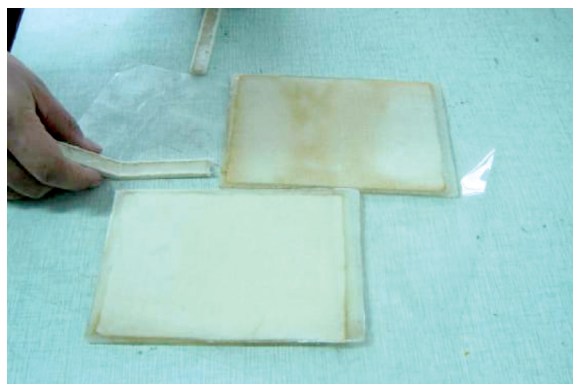


图3 成型好的地沟油基不饱和聚酯树脂增强复合材料

应力—应变曲线图可以看出,在热压温度低于 110°C 时,随着热压温度的升高,地沟油基不饱和聚酯树脂的黏度降低,在热压下可能会更好地浸渍到玻璃纤维织物中,所以复合材料的拉伸性能提高;而当温度高于 110°C 以上时,地沟油基不饱和聚酯树脂可能会因热压温度过高而固化过快,树脂浸渍在玻璃纤维织物的局部,树脂也会因固化不均匀而导致自身强度的下降,引起复合材料的拉伸性能下降。因此,合适的热压温度为 110°C 。

综合上述分析,本实验研究的玻璃纤维织物增强地沟油不饱和聚酯树脂基复合材料(见图3)的拉伸强度为 178MPa ,超过了石油不饱和聚酯树脂基复合材料的拉伸强度 (150MPa)。因此,地沟油制备的不饱和聚酯树脂能够替代石油基不饱和聚酯树脂,而且具有更好的使用价值。

根据本研究成果,地沟油基不饱和聚酯树脂可用作玻璃纤维增强复合材料的基体树脂,生产玻璃钢,主要用来制造小型船舶、浴缸、瓦楞板、槽车、容器如凉水槽等,也可用来生产小型浇铸制品。

◎ 结论

本文以地沟油为原料,通过制备单甘酯和单甘酯马来酸半酯,合成了地沟油基不饱和聚酯树脂,并研究了该树脂在复合材料中的应用。

本项目的创新点如下:

◆ 以地沟油为原料,与甘油发生醇解反应制备了地沟油单甘酯;

◆ 把地沟油单甘酯视作二元醇,与马来酸酐发生酯化反应合成了单甘酯马来酸半酯;

◆ 单甘酯马来酸半酯与苯乙烯等均匀混合,得到了地沟油基不饱和聚酯树脂,并成功应用于复合材料。

本项目通过实验研究,还得到以下成果。

◆ 地沟油的醇解反应制备单甘酯的工艺参数为:地沟油:甘油=1:3(摩尔比)、催化剂 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量分数为1%、反应温度为 230°C 、反应时间为 5.0h ,地沟油单甘酯的产率在80%以上;

◆ 地沟油单甘酯马来酸半酯制备的不饱和聚酯树脂,在 160°C 前具有良好的热稳定性,且随着苯乙烯含量的增加,其热稳定性也逐步增加;

◆ 复合材料的热压工艺参数为:树脂质量分数50%、热压温度 110°C 、热压时间 2.0h ,其拉伸强度为 178MPa ,地沟油基不饱和聚酯树脂能够替代石油基不饱和聚酯树脂。

该项目获得第27届全国青少年科技创新大赛创新成果竞赛项目中学组化学一等奖。

专家评语

研究项目的选题切合实际,无论是理论研究还是实际应用均具有重要意义,它将带来很好的社会效益和经济效益。项目经有效的化学反应成功地得到了有潜在应用价值的饱和聚酯树脂,研究成果为开发利用地沟油作了有益的初探。■