

• 综 述 •

植物油基平台化合物及高分子材料研究进展

何鑫, 吴桂英, 闫云君

华中科技大学 生命科学与技术学院, 湖北 武汉 430074

何鑫, 吴桂英, 闫云君. 植物油基平台化合物及高分子材料研究进展. 生物工程学报, 2017, 33(5): 701-719.

He X, Wu GY, Yan YJ. Advances in platform compounds and polymers from vegetable oils. Chin J Biotech, 2017, 33(5): 701-719.

摘 要: 植物油作为最有希望的石油替代原料之一, 已成为近年来的研究开发热点。文中介绍了植物油的分子结构及其对植物油基平台化合物和高分子材料性能的影响, 进一步探讨了植物油基平台化合物及高分子材料的发展现状和最新研究进展; 同时, 概括性地介绍了当前植物油基平台化合物及高分子材料存在的主要问题, 指出未来最有可能的研究方向, 为更全面地了解植物油生物化工与发展前景提供参考。

关键词: 植物油, 平台化合物, 高分子材料, 甘油

Advances in platform compounds and polymers from vegetable oils

Xin He, Guiying Wu, and Yunjun Yan

College of Life Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China

Abstract: Vegetable oil is one of the most potential alternatives of petroleum and has become a hot issue in recent years. This review focuses on the influence of vegetable oil structure on platform compounds and polymers properties, and further systematically introduces their developments and the latest progress. Meanwhile, we also summarized the main confronting problems and the future development directions in the research of oil-based platform compounds and polymers. The review provides useful information for readers to fully understand biochemical engineering of vegetable oils and their prospects.

Keywords: vegetable oil, platform compound, polymer, glycerol

Received: October 27, 2016; **Accepted:** January 3, 2017

Supported by: National Natural Science Foundation of China (Nos. 31070089, 31170078, J1103514), National High Technology Research and Development Program of China (863 Program) (Nos. 2011AA02A204, 2013AA065805).

Corresponding author: Yunjun Yan. Tel/Fax: +86-27-87792213; E-mail: yanyunjun@hust.edu.cn

国家自然科学基金 (Nos. 31070089, 31170078, J1103514), 国家高技术研究发展计划 (863 计划) (Nos. 2011AA02A204, 2013AA065805) 资助。

植物油产自油源植物，是绿色化学资源，对其加以充分利用可在一定程度上减轻人们对石油资源的依赖，以应对日益枯竭的石油资源带来的威胁。近年来，国家大力支持相关领域的研究工作，但由于我国在这方面的研究起步较晚，进展较慢，与欧美等发达国家存在较大差距。因此，开展植物油基平台化合物与高分子材料的研究对今后我国的可持续发展具有重大而深远的意义。

1 植物油的结构与性质

1.1 植物油的组成

植物油的主要成分是甘油三脂肪酸酯，其中 3 个脂肪酸链通常来源于碳原子为 14–22 的脂肪酸。植物油中脂肪酸种类不同，对聚合物有不同影响。植物油中主要的几种脂肪酸碳链长度及双键数比较如表 1 所示。多数植物脂肪酸为不饱和脂肪酸，它们的双键位置通常在 9 或 10 位碳，亚油酸和亚麻酸在 12 或 13 位碳上有双键，亚麻酸在 15 或 16 位碳上有双键，这些双键多为非共轭，聚合活性较低^[1]。

大多数植物油的结构差异仅仅在不饱和度及不饱和键的共轭程度，它们的化学性质相近，特别是常用的亚麻油、大豆油、玉米油和菜籽

油等，因此化学改性机理基本一致。某些天然的植物油含有特殊的功能基团，如蓖麻油中含羟基的蓖麻油酸超过脂肪酸总量的 90%，可用于制备聚氨酯；斑鸠菊油中 70%–80% 的脂肪酸为含有环氧基的斑鸠菊酸，环氧基可用于进一步改性或直接开环接枝。植物油甘油三酸酯的双键、酯基、酯基 α 碳等活性基团上可进行各种改性反应，引入聚合能力更强的功能基团，提高官能度和共轭程度，采用传统的聚合反应即可制备出各种性能较好的植物油基高分子聚合材料。常用的改性方法包括环氧化、环氧基酯化、环氧基羟基化、双键异构化和三酸甘油酯醇解等^[2-3]。

1.2 植物油结构对聚合物性质的影响

植物油分子结构对聚合产物理化性质的影响主要表现在：1) 不同植物油的分子链段长短不一，柔性随链段长度增加而增加，自身官能度较低，聚合后的交联度低，机械强度与耐热性较差，必须化学改性引入反应活性更强的基团或与刚性石油产品单体共聚才能获得高强度的高分子材料。2) 植物油双键是主要的改性与聚合基团，它的不饱和度越大，改性后官能度越高，聚合物交联度越高，强度越大；桐油、亚麻油等高不饱和度植物油则因为含有 3 个双

表 1 不同脂肪酸双键和碘值的比较

Table 1 The comparison of double bonds and iodine value for different fatty acids

Fatty acid	Carbon number	Double bonds number	Iodine value of acid	Iodine value of triglyceride	Whether it can be isomerized
Palmitoleic acid	16	1	99.8	95.0	No
Oleic acid	18	1	89.9	86.0	No
Linoleic acid	18	2	181.0	173.2	Yes
Linolenic acid	18	3	273.5	261.6	Yes
Ricinoleic acid	18	1	85.1	81.6	No
Licanic acid	18	3	261.0	258.6	Yes

键,能制备出具有较高玻璃化转变温度和较高机械强度的聚合物。3)植物油不饱和双键活性低,通常只有少部分参与聚合反应,共轭双键的活性较高,因此其含量高有利于改善聚合物性能,其中部分双键可以通过异构化得到共轭双键。4)双键与链端之间有一段饱和分子链,在植物油参与聚合后成为悬吊链,它对聚合物的强度没有贡献,但具有增塑作用,而且对聚合反应过程有明显的影响。5)植物油脂肪酸长碳链的极性低,具有很强的憎水性,所以植物油基聚合物往往有吸水率低、水解稳定性好的特点。

2 植物油基平台化合物研究进展

植物油是人类很早就开始利用的一种原料,不仅仅是作为食用,在涂料、燃料等方面也都有着很多应用。通过对植物油的深度开发,可以得到许多种平台化合物,以填补将来不可再生资源匮乏导致的空缺。

2.1 植物油燃料

我国自1981年始开展了以菜籽油、棉籽油、松根油、向日葵油、油莎豆油、乌桕油、小桐籽油、桉树油、木油、茶油和糠油等植物油制备燃料的实验研究^[4]。

植物油作为柴油的替代品被国内外所重视的原因是:1)植物油属生物质能部分,具有可再生性。2)生产潜力大,资源丰富。3)不受地域限制,可分散经营,自产自销。4)生产投资少,耗能低。5)生产设备简单,加工工艺成熟。6)与醇类、气体燃料等相比,植物油燃料特性更适用于柴油机,对现有内燃机的改动小。7)燃用植物油对环境污染小。

植物油改性作为燃料的方法主要包括:

1)植物油直接使用或与柴油掺和使用。由于可选取的油种类较少,此方法的应用受到较大的限制。

2)植物油裂解后作为柴油机燃料。裂解包括热裂解和催化裂解。张红勤等^[5]通过自制催化剂,百分含量为0.1%时,反应温度为438.0193℃,反应时间为53.2165min,得到82%的液相产物产率,符合合意性可达到0.99964。然后对液相产物进行酸酯化,以对甲基苯磺酸为催化剂,醇油摩尔比为9:1,反应温度为80℃,反应时间为1h,催化剂用量为3%,酯化率可以达到99.1%。目前,植物油裂解的主要问题在于裂解的加工费用过高。

3)植物油制成生物柴油后作为柴油机燃料。目前可以通过植物油酯交换反应来获得,通过研究和实践证实,其燃烧特性上的各项指标与石化柴油的十分接近。如表2所示,生物柴油的性能明显优于石化柴油^[6]。生物柴油的主要生产方法是化学催化法, Lee等^[7]将CaO浸渍到碳酸铵溶液中,并在900℃下煅烧制得超强碱,在较温和的反应条件下,如醇油摩尔比9:1、催化剂用量1.5%和反应温度70℃,生物柴油得率达到了94%。生物酶法也可以达到很高的得率。李琴等^[8]通过自制的固定化酶催化乌桕梓油合成生物柴油,在醇油摩尔比4:1、催化剂用量2.7%和反应温度41℃下,可以达到97.07%的得率。目前,生物柴油的研究主要集中在开发更加经济、产率更高的加工方法上。

目前,植物油燃料也存在不少问题,主要表现在:1)植物油的粘度。植物油的粘度比柴油大几倍乃至十几倍,但是植物油的粘度随温度上升下降很快。在使用时,可以通过加入一

表 2 生物柴油和石化柴油的性能比较

Table 2 Performance of biodiesel and petroleum diesel

Item	Biodiesel	Petroleum
Cold filter plugging point (CFPP)		
Summer (°C)	-10	0
Winter (°C)	-20	-20
Density in 20 °C (g/mL)	0.88	0.83
Dynamic viscosity in 40 °C (mm ² /s)	4-6	2-4
Flashing point (°C)	>100	60
Flammability (cetane number)	>56	>45
Caloricity value (MJ/L)	32	35
Combustion efficiency (%)	104	100
Sulphur content (ω, %)	≤0.001	<0.2
Oxygen content (V, %)	10	0
Aromatic hydrocarbon content (ω, %)	microscale	≤25
Minimal air consumption of 1 kg fuel burning consumption (kg)	12.5	14.5
Water hazard level	1	2
Biodegradation rate after 3 weeks (%)	98	70

定比例的柴油来改善其粘温性能。2) 植物油没有易挥发成分, 其蒸发性与柴油不同。植物油比柴油的初馏点、闪点高, 但十六烷值较低。植物油的这些特性使其在燃烧室中的滞燃期较长, 冷启动较困难。这可以通过加入一定比例的柴油和十六烷值改进剂而得到解决。3) 由于植物油碳含量高, 燃烧后易形成积碳, 这可以通过对植物油精炼、乳化、加清洁剂等方式使积碳量下降。

2.2 植物油基脂肪醇

脂肪醇是生产表面活性剂、润滑剂的重要基础原料, 利用其分子结构中的羟基官能团, 可以与多种化合物进行反应得到应用广泛的脂肪醇衍生物。目前, 工业上以天然油脂为原料生产天然脂肪醇的主要工艺路线是在铜基催化

剂的作用下, 油脂中的甘油三酯与甲醇进行酯交换生成脂肪酸甲酯, 再加氢得到脂肪醇^[9]。

在气-液催化加氢反应体系中, 由于氢气在反应混合物中的溶解度低, 传质阻力大, 导致催化剂表面的氢气浓度低, 反应属于扩散控制。故传统的脂肪酸甲酯加氢过程往往是在 200-300 °C、20-30 MPa、n(氢) : n(酯) 为 20 : 1-50 : 1 的条件下于固定床或悬浮床反应器中进行^[10-11]。

现在天然脂肪醇的主要合成方法有: 油脂加氢法、脂肪酸加氢法、齐格勒法、羰基合成法、液蜡氧化法及最新报道的改性费托合成^[12]。而利用到植物油的方法主要是前两种合成方法, 且一些工艺需要进一步改进, 主要是制备工艺几乎都要高温高压进行的, 所以研究方向多为新型催化剂的研制和加氢工艺的改进。

美国 Davy 公司采用脂肪酸甲酯的特殊氢化工艺, 压力比通常的甲酯氢化工艺要低得多。Davy 工艺主要特征是低压加氢: 第一步, 合成脂肪酸甲酯, 采用树脂作催化剂, 独特反应器, 达到 100% 的转化率。第二步, 甲酯汽化, 以蒸汽的形态进入加氢反应器, 在 200-250 °C、4 MPa 压力下 (通常甲酯氢化压力为 25-30 MPa) 通过特定的催化剂加氢成醇^[13]。

Lurgi 公司近年开发了第 3 代制醇工艺, 称为蜡酯工艺。原料脂肪酸加热后与循环脂肪醇在蜡酯反应器中混合反应生成酯, 酯化反应是在常压下进行的, 不需要催化剂。反应生成水从反应器中移出, 酯则进入加氢反应器 (固定床催化剂), 液体成细流状流过填充的催化剂, 生成脂肪醇^[13]。

低压加氢是由英国 Kvaerner Process Technology (夸纳) 公司开发的新技术, 其工艺过程是把水

解蒸馏后的脂肪酸甲酯气化喷雾送入一个装有铜催化剂固定床的反应器中循环气相加氢制脂肪醇，反应器的工作压力仅为 4 MPa^[14]。

目前存在的问题及将来的发展方向：1) 脂肪酸甲酯催化加氢制备脂肪醇的传统工艺压力过高，使得工业生产中的设备投资及操作费用巨大，中压及低压加氢工艺将是工业脂肪醇生产的发展方向。2) 新型催化剂的应用在一定程度上缓和了操作工艺条件，但工业化程度不够。3) 传统工艺反应压力高、氢酯比高、生产能力低，新工艺方法可以大大降低能耗及设备投资、操作等费用，且使用的溶剂易分离、回收，具有良好的工业应用前景^[15]。

2.3 植物油基多元醇

我国植物油多元醇研发起步晚，国内企业在 2000 年后才开始探索植物油多元醇相关产品和科技，市场上也逐渐出现植物油多元醇产品。国外关于植物油多元醇的研发水平远高于我国，在植物油聚醚多元醇开发上也取得了较大成功。

植物油除蓖麻油含羟基外，其他均不含羟基，但在其分子结构中含有双键和酯基等活性基团，所以开发植物油多元醇主要是对植物油结构进行改性，在植物油的分子链上引入大量羟基。目前对植物油多元醇的研究主要是对活性基团进行改性引入聚合能力更强的功能基团或羟基，从而得到合适羟值和官能度的植物油基多元醇，主要的改性反应有水解、醇解、酯交换、加氢、烷基化、环氧化、胺化和羟基化等^[16-17]，根据反应活性基团的不同大致可以分为两大类：酯键改性合成多元醇和碳碳双键改性合成多元醇。

醇解方法制备植物油多元醇主要是利用植

物油中的酯键结构。植物油中含有 3 个酯键，用多官能度的小分子醇对植物油进行醇解，在分子链上引入羟基，从而得到植物油多元醇。Stirna 等^[18]用油菜籽和甘油发生醇解反应，制备出了羟值达到 310 mg KOH/g 的植物油多元醇。Badri 等^[19-20]采用棕榈油作为原料，以辛酸钾为催化剂，采用山梨醇和二乙醇胺为醇解剂对棕榈油进行醇解，制备高官能度植物油多元醇，官能度在 4.0-4.5 之间，羟值可达 450-470 mg KOH/g。该植物油多元醇可用于硬泡板材，泡沫密度、压缩强度、尺寸稳定性、导热系数和吸水率等方面均可达到使用要求。

烷氧化是利用生产石油基多元醇类似的方法，以植物油与小分子醇直接混合作为起始剂或直接将含有羟基的植物油作为起始剂经过烷氧化制备植物油多元醇。Biesen 等^[21]以蓖麻油为起始剂，DMC 为催化剂，采用环氧乙烷或环氧丙烷为原料，制备了低气味、低 VOC 的蓖麻油多元醇，该产品可用于聚氨酯软泡沫床垫，蓖麻油的用量在 25% 左右。

臭氧氧化工艺是利用臭氧的强氧化性氧化植物油中的双键，使双键发生断裂，形成反应活性基团羧酸或伯羟基，再对羧酸基团进行酯化等反应制得植物油多元醇。Benecke 等^[22]通过臭氧氧化方式制备植物油多元醇。首先，在酸性催化剂作用下，通过臭氧氧化植物油；然后，用小分子醇对脂肪酸衍生的羧酸进行酯化，从而得到各种官能度和羟值的植物油多元醇。

植物油环氧化和羟基化主要利用植物油中的不饱和双键，首先在强酸催化和一定温度下用过氧化氢实现植物油的环氧化，然后加到含有甲醇(过量)、水和氟硼酸为催化剂的反应釜中，实现羟基化。夏琪^[23]采用乌桕籽油为原料，

分别用化学法和生物法进行环氧化, 环氧转化率分别为 71%和 74%。然后利用甲醇和氟硼酸使环氧乌柏籽油转变为乌柏籽油多元醇。

氢化酰化制备植物油多元醇主要是利用植物油的双键, 采用贵金属催化剂在一定压力下与氢气、一氧化碳反应生成醛, 然后加氢将醛转化成羟基。Zenon 等^[24]采用氢甲酰化对植物油进行改性, 其工艺过程分为醛化和氢化。醛化反应需要在 20–28 MPa 和 100–150 °C 下进行, 氢化反应的压力为 7–14 MPa 温度为 150–180 °C。Zenon 等^[25]还采用多元醇/胺或氨基醇对含有羟甲基的植物油在催化剂作用下进行醇解反应合成高官能度和高羟值的植物油多元醇。这类多元醇可用于聚氨酯泡沫、弹性体、胶粘剂中, 尤其是聚氨酯软泡, 用量可达到 20%以上。

植物油基多元醇作为一种环保、可降解和可再生的生物原料, 已经受到极大关注, 成为当今研究的热门课题。目前, 植物油基多元醇的新产品层出不穷, 但是真正成熟可靠的产品和工艺并不多见。而我国植物油基多元醇的研究起步较晚, 与石油基产品相比缺乏竞争力, 因此开发性能优良的植物油基多元醇仍是今后研究工作重点。

2.4 植物油基润滑剂

植物油是最早使用的润滑油品种之一, 早在公元前 1650 年就已使用。植物油具有优良的润滑性能, 黏度指数高, 无毒和易生物降解, 而且可以再生。但植物油稳定性不好, 由于自身的生物降解性能和易氧化性, 易导致贮存过程中的腐败, 生成酸性物质而对金属表面造成腐蚀^[26]。

以合成酯和天然植物油为基础油的植物油基润滑剂, 其生物降解率均在 90%以上, 而矿

物油基润滑剂生物降解难度大, 大部分生物降解率小于 40%^[27]。由于植物油基润滑剂具有良好的生物降解性能, 使其在世界范围内的需求量呈逐年上升趋势。在欧洲, 植物油基润滑剂在润滑剂市场占有率由 1997 年的 1%提高到 2000 年的 10%。北欧一些国家制定了相应的法规, 限制部分矿物润滑油的使用, 以推广使用环境友好型润滑油^[28]。我国在绿色润滑剂方面的研究起步较晚, 但随着对环境友好润滑剂重视程度和需求的不断增加, 中国科学院兰州化学物理研究所、上海大学、石油化工科学研究院、后勤工程学院等单位在 20 世纪 80 年代后期陆续开展相关研究工作, 但国内迄今为止尚无实际应用的绿色润滑剂产品, 目前的研究主要集中在基础油和添加剂方面^[29]。发展环境友好植物油基润滑剂成为 20 世纪 90 年代以来润滑剂领域迅速发展的研究方向, 已成为当代社会保护环境、解决石油危机的措施之一^[30]。

植物油润滑剂需要通过改性以改善其性能。目前, 常见的改善植物油性能的方法有加入添加剂、生物改性和化学改性等。化学改性主要有氢化、环氧化、酯交换等方法, 以此减少植物油中双键含量, 进而提高植物油的氧化稳定性^[26]。Bell 等^[31]利用大豆油制备出大豆脂肪酸的三羟甲基丙烷酯和季戊四醇酯, 初步测定这些多元醇酯的黏度、烟点、闪点和燃点表明, 它们满足润滑油的性能要求, 是具有生物降解性的绿色润滑剂。Wu 等^[32]对菜籽油进行环氧化处理, 制备出环氧菜籽油, 再对其进行氢化, 从而改善了菜籽油的氧化稳定性; 菜籽油经过环氧化处理后, 具有更高的相对分子质量和更强的极性结构, 分子间的相互作用增强, 氧化稳定性和抗磨能力大大提高。

植物油基润滑剂中的 C-O 键是一个弱键, 很容易被破坏, 因此植物油基润滑剂的最显著特点是具有可降解性, 是一种环境友好的绿色润滑剂。合成酯类润滑剂性能优良, 黏温特性好、黏度指数高、凝点低、低温流动性好、闪点高、挥发性低、耐热性好、结焦少、氧化稳定性好, 而且能与矿物油及大多数合成油相溶, 对添加剂也有良好的感受性, 无毒、抗磨、可生物降解, 不会造成环境污染。此外, 酯类油的分子结构中含有较高活性的酯基基团, 易于吸附在金属表面形成牢固的润滑剂膜, 具有较好的耐摩擦和润滑性能^[33-34]。

植物油润滑剂目前新的研究课题和发展方向主要有: 1) 通过研究不同化学改性方法来提高植物油的氧化稳定性。2) 植物油氧化机理研究。植物油与矿物油的氧化反应动力学和热力学不同, 可通过分子设计, 制备适用于植物油的抗氧化剂以及抗氧化剂之间的协同效应研究。3) 植物油添加剂机理研究。植物油与矿物油对各类添加剂的响应性截然不同。与添加剂相互作用机理亦不同。因此, 此方面的研究工作需要深入进行, 如植物油与添加剂的相互作用, 植物油对各种添加剂的适应性等。4) 适用于植物油的绿色添加剂研究。针对植物油的分子结构特点及摩擦化学反应机理, 研制出适用于植物油的新添加剂, 其中必须包含添加剂本身的生态环境效应及其对基础油的生态效应影响。5) 新型水基润滑剂的研究。针对羟基的亲水性, 开展羟基植物油脂肪酸在水中的摩擦学特性研究, 以研制开发新型水基润滑剂^[29]。

2.5 副产物——甘油及其下游产品

甘油是植物油的下游产物之一, 充分开发

甘油的各种平台化合物, 能够提高甘油的利用效率, 提升植物油的使用价值。通过植物油得到甘油主要方法有: 1) 油脂皂化制皂。是油脂与碱液在一定条件下反应生成肥皂及甘油的过程, 反应所得废皂液一般含有 8%–12% 的甘油, 是回收甘油的主要来源。2) 油脂水解。油脂与过量水在一定条件下反应生成脂肪酸和甘油的过程, 现在高温高压连续逆流水解法不使用催化剂, 仅利用高压蒸汽促使油脂水解, 可以得到高品质的甘油。3) 油脂醇解。油脂与过量低碳链(如甲醇)在一定条件下反应生成脂肪酸酯和甘油的过程, 主产物生物柴油, 副产物为甘油, 是目前比较重视的来源^[35]。

图 1 所示为甘油的几种下游产品。甘油因其特殊的物理性质和化学结构, 在工业、医药及日常生活中可作合成原料或直接使用, 用途

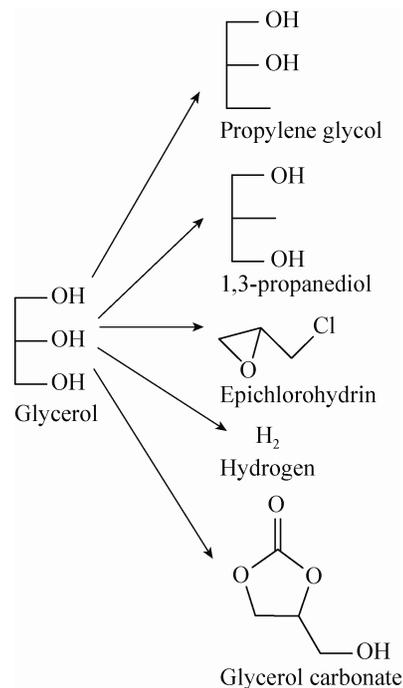


图 1 甘油下游产品

Fig. 1 Glycerin downstream products.

广泛。据报道甘油大约有 2 000 多种用途^[36], 主要应用于医药、食品、化妆品、醇酸树脂、酯类产品、烟草、炸药、玻璃纸、纺织印染业、造纸工业和橡胶工业等。

2.5.1 1,2-丙二醇

1,2-丙二醇是环氧树脂、不饱和聚酯、聚氨酯的重要原料, 使用量约占其总消费量的 45% 左右。因其粘性和吸湿性好, 而且无毒, 因而在食品、医药和化妆品工业中得到了广泛的应用。

丙二醇生产方法有环氧丙烷直接水合法、间接水合法和丙烯直接催化氧化法, 环氧丙烷主要来自原油提炼的中间体。据报道, 利用 Raney-镍催化剂, 在 190 °C、1 MPa 的氢气压力条件下可以将甘油转化为 1,2-丙二醇, 少量的副产品仅为乙醇和二氧化碳; Suppes 及其同事研究表明铜-铬催化剂氢解甘油效果最好, 在 200 °C、1.4 MPa 的氢气压力条件下转化率可达 73%^[37]。

2.5.2 1,3-丙二醇

1,3-丙二醇 (PDO) 是一种无色粘稠状液体, 常作为溶剂用于药物、涂料、润滑剂、油墨、印染和抗冻剂中, 也可用于制备新型聚酯树脂、乳化剂和医药等^[38]。其最主要的用途是作为聚合物单体合成聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT)。

利用甘油生产 1,3-丙二醇可分为化学合成法和生物发酵法。甘油化学合成法制备 1,3-丙二醇又可分为脱羟基法、加氢脱水法和脱水成丙烯醛法 3 种, 其特点是反应条件要求高, 收率不理想, 有待进一步研究。生物发酵法主要研究以纯甘油为底物发酵生产 1,3-丙二醇, 自然界中以甘油为底物合成 1,3-丙二醇的微生物主要是厌氧菌或兼性厌氧菌, 其中肺炎克雷伯氏菌 *Klebsiella pneumoniae*、弗氏枸橼酸杆菌 *Citrobacter freundii* 和丁酸梭菌 *Clostridium butyricum* 是转

化率较高的 3 种菌^[39]。

2.5.3 表氯醇

表氯醇 (ECH) 又称环氧氯丙烷, 是一种易挥发、不稳定的无色油状液体。以其为原料生产的各种型号环氧树脂耐化学腐蚀、粘合性高、稳定性好、收缩性小, 在涂料、胶粘剂、增强材料、浇铸材料等行业具有广泛应用。此外, 环氧氯丙烷还可用于玻璃钢、涂料、表面活性剂、医药、农药、氯醇橡胶等多种产品中, 也可用作纤维素酯、树脂的溶剂等。

工业上表氯醇生产方法有基于石油原料丙烯的丙烯高温氯化法和乙酸丙烯酯法两种。甘油法则不需要使用丙烯, 可以减少对石油资源的使用。甘油法生产表氯醇可分为连续法和间歇法。连续法是指甘油氯化后不经过任何处理直接进行环化反应来制备表氯醇; 间歇法是甘油氯化后用碱液中和过量的氯化氢, 再减压蒸馏得到二氯丙醇, 进一步环化反应。连续法工艺简单, 操作方便, 但环化时需要过量的碱液, 副产物较多, 环化产物的提纯有一定难度; 间歇法在操作上复杂, 可以弥补连续法的不足, 未反应的甘油和一氯代产物可以再次通氯化氢得到二氯丙醇^[40]。

据报道甘油法生产表氯醇, 氯化收率大于 90%, 皂化收率达 85% 以上。相对丙烯高温氯化法和乙酸丙烯酯法, 甘油法不需要使用次氯酸和氯气, 反应条件温和、污染小, 而且安全可靠, 同时不需要使用昂贵的催化剂^[41]。

2.5.4 水相重整制氢

在 200–250 °C、1.6–4.0 MPa 条件下, 利用 Pt-Re 催化剂可将甘油转化为氢气和二氧化碳。与传统的甲烷水合重整制氢相比, 其能耗低、产品得率高且一氧化碳含量低。生成的混合气

体可直接用于内燃机、煤气取暖器和固体氧化物燃料电池,且氢气还可作为化工合成的中间产品或原料^[42]。

甘油水相重整制氢反应的研究最初集中于贵金属 Pt 催化剂,后来非贵金属的 Co、Ni 等催化剂也逐渐开始被研究。催化剂载体对甘油水相重整制氢反应也有着很大的影响。目前大部分都是选用 Al_2O_3 作为载体,或者对 Al_2O_3 载体进行改性^[43]。

目前,如何在水相条件下开发出高效稳定的催化剂是一大难题,金属尤其是双金属合金催化剂在其中也有着极大的发展空间。

2.5.5 碳酸甘油酯

碳酸甘油酯分子结构具有 2 个反应性官能团:羰基、羟基,因此它可作为涂料工业的溶剂,也可以作为表面活性剂、去污剂的原料,以及新型有机合成中间体^[44]。

目前合成碳酸甘油酯的主要方法有:

1) 酯交换法,是传统生产碳酸甘油酯的方法,利用碳酸二甲酯^[45]、碳酸二乙酯^[46]或碳酸乙烯酯^[47]在一定催化剂(CaO、Mg-Al 水滑石、离子液体等)作用下,与丙三醇进行酯交换反应。Ochoa-Gómez 等^[48]研究了 CaO 催化酯交换合成碳酸甘油酯的过程,发现通过高温煅烧除去 CaO 表面的氢氧化物以后,催化剂的活性会大大提升,但反应后又很快失活,需要高温煅烧重新再生。总之,该工艺虽有高产率和高选择性,但是成本较高、产物分离较困难,限制了它的大规模使用。

2) 尿素醇解法,即尿素和甘油合成碳酸甘油酯。催化甘油和尿素合成碳酸甘油酯的固体碱表面有合适的酸碱位,其共轭碱能够活化丙三醇的羟基。尿素醇解法中原料配比、反应压

力、温度和反应时间对反应影响很大,而温度过高(超过 $170\text{ }^\circ\text{C}$)使尿素严重分解,对实验技术的要求比较高。反应过程中需要不间断地将产生的氨气在很低压力(4 kPa)下移除,该体系能耗高,得到的产物纯度也不高^[49]。

3) 氧化羰化法,主要有 CO_2 氧化羰基化法和 CO 氧化羰基化法。 CO_2 羰基化过程的催化活性低,同时需要高温高压的操作条件,需要溶剂作为助剂,且均相催化剂难于分离,开发多相催化剂仍然是一个挑战性的课题。CO 氧化羰基化法,是在高温高压条件下,利用初级化工原料 CO、 O_2 按一定比例混合后与甘油在合适的催化剂存在下发生氧化羰基化反应,该工艺简单、原料廉价^[50-51]。

3 植物油基高分子材料研究进展

植物油高分子材料种类很多,有部分是其平台化合物的衍生产品,如植物油基多元醇及 1,3-丙二醇等可以用于聚氨酯和聚酯的合成。与此同时,通过对植物油分子的改造,也可以获得一系列聚合物。

3.1 植物油基油墨

早在 15 世纪末就已出现了植物油基油墨。当时大豆油、棉籽油、亚麻仁油、红花籽油、桐油、葵花籽油等都有应用到油墨配方中^[52],但随着印刷速度的加快,具有快干特性的石油基油墨迅速取代了干燥缓慢的植物油基油墨。20 世纪 70 年代,考虑到石油危机、工人的安全以及环保问题,植物油基油墨又重新回到人们的视线。一时间,以大豆油为主的植物油基油墨开始成为业内人士的研究重点。例如 One 发明了一种由颜料、植物油和植物蜡混合而成的热熔复印油墨^[53];Kuzuwata 研制出一种植物油

含量很少的水性油墨^[54];Gupta 报道了一种由植物油、分散剂和颜料组成的邮票印刷油墨^[55];Richlin 等将氧化聚合的植物油用于打字机用墨水中的连接料^[56];Kobayashi 发明了一种由酯、醇酸树脂、十六醇和植物油组成的用于纺织品拔染技术的连接料^[57];Erhan 报道了一种非石油基的印报油墨,其中的连接料是 100%大豆稠厚油^[58];随后,他又研制出了适合于单张纸和热凝固卷筒纸胶印的 100%大豆油墨^[59]。

使用植物油基油墨的优越性具体体现在以下几个方面:1) 油脂资源丰富且可再生,符合绿色化学的要求。2) VOC 含量低,植物油本身几乎不含挥发性有机化合物;植物油经聚合制得的连接料仅因高温裂解产生少量小分子低沸点化合物,通过控制反应条件还可进一步减少裂解。3) 生物降解性好,在土壤中可有效降解。4) 大豆油基连接料颜色较浅,有利于制造高质量的彩色油墨,能提高色彩的纯正性、鲜艳性,增强彩色复制效果;油墨流变性能好,水墨平衡能力高,改善了油墨的转印性,降低了网点增大,减少了透印故障、蹭脏故障、脱墨故障。特别对于再生的弱纤维纸张,用大豆油基油墨不易产生拉毛现象,可以取得清晰的图像,有利于降低废纸率,节省费用^[60-61]。

植物油基油墨现存的问题主要是:1) 价格。我国食用油资源并不丰富,大豆油还需从国外进口,这就导致了植物油基油墨某种程度上要比石油基油墨贵,价格限制了一些厂家使用植物油基油墨,这可以通过开发非食用油基油墨得到一定的缓解^[62];而对于彩色油墨,价格主要由颜料决定,价格几乎不变。2) 干燥速度慢。就目前的技术看,还不能把油墨配方中的石油馏出物全部用植物油替换掉,这是由于植物油

基油墨干燥性能的限制。因此,在这一领域开发研究的首要目的是在符合高质量和高性能的印刷油墨中,提高植物油的最高含量。3) 应用范围窄。并不是所有类型的印刷油墨都能很好地应用植物油基油墨,例如照相凹印油墨。因为这类油墨属于挥发干燥型油墨,连接料要求易于挥发,而植物油基油墨的蒸气压低,沸点高,属于非挥发性溶剂。因此,如何扩大植物油基油墨的应用范围,也是一个急需解决的问题^[63]。

3.2 植物油涂料

以植物油为原料的涂料,除油脂涂料外还有酯胶、酚醛、沥青等油基涂料品种。醇酸树脂是油脂用量最多的合成树脂,也是用量最大的涂料树脂。此外,植物油及脂肪酸还用于氨基醇酸、环氧树脂、聚氨酯、有机硅和有机氟改性醇酸涂料中,按过去的 18 大类分类方法计,使用植物油及脂肪酸做原料的涂料至少有 10 大类。

植物油在涂料应用广泛的主要原因是油脂来自于农产品,原料易得,性价比优;尤其涂膜外观丰满度好,对木材等一些底材渗透性强,增加涂膜附着力;使用历史悠久,在制漆与施工应用的理论和实践结合上成熟,应用面广,有极大的发展空间。

1927 年,Kienle 以干性油制得苯二甲酸甘油聚酯,取名醇酸树脂,它很快取代了传统的油基漆和油基树脂漆,开辟了涂料历史上一个崭新的时代。经过近 90 年的发展,相继开发出苯乙烯、丙烯酸、有机硅等品种繁多的改性醇酸树脂,使醇酸树脂成为产量最大的合成树脂,醇酸树脂涂料居各类涂料产量之首^[64]。

植物油脂是可再生资源,扩大涂料用非食用油来源在国内有很大潜力,加上合理利用油脂资源,扩大棕榈油等高产油脂在涂料中的应

用,可增加涂料用油脂的保障;转基因技术也能使油料增产,并提高油脂质量,更适合涂料工业应用^[65]。

3.3 植物油橡胶代用品

人们很早就发现,不饱和油脂经聚合后,能形成类似橡胶的物质,20世纪初,开发出以亚麻酸、蓖麻油、菜籽油或其单甘油酯与液体氯化硫、硫磺粉等作用而制得的硫化油膏,它不仅可作橡胶的代用品,而且可用来改善干性油产品的性质,如用于涂料、油毡等。这类橡胶替代物在第二次世界大战期间曾批量生产,但与天然橡胶或合成橡胶相比,硫化油膏的弹性、张力强度及耐磨性较差,目前主要用作橡皮管、绝缘材料、添隙物、缓冲料等^[66-67]。因此,发展弹性更好、张力强度及耐磨性优异的植物油合成橡胶具有比较大的潜力,值得深入研究。

3.4 植物油基聚氨酯

植物油基聚氨酯被誉为聚氨酯发展中最重要技术创新之一。植物油基多元醇是植物油双键经化学改性引入羟基制备获得,它的价格便宜、官能度高,聚合产品的理化性能优异。植物油基聚氨酯材料不但机械性能可与相应石油基材料媲美,而且耐热分解与热氧化性能更佳,生产成本更低,因此,在欧美市场的销售量以每年30%快速增长。植物油基聚氨酯的应用领域涉及包装材料、绝缘材料、汽车、农用拖拉机以及高速公路、桥梁和铁路的相关设备^[68]。

国外厂家近期的研究方向主要是以价格更加低廉的大豆油、菜籽油等半干性油制备性质更加优异的聚氨酯材料^[69-70]。国内只有少量厂家用天然蓖麻油作原料生产聚氨酯,受蓖麻油羟基官能度低的限制,这种聚氨酯产品的交联度小,机械性能较差。国内多家科研单位通过

脱羧腰果壳油、醇解等改性方法,制备出硬度、柔韧性、冲击强度、附着力和耐水性较好的水性聚氨酯涂料并逐渐产业化。国内植物油基聚氨酯普遍采用价格较贵的干性油或蓖麻油,应用也只限于涂料产品,降低成本和拓宽产品应用领域是未来我国植物油基聚氨酯的主要发展方向^[71-73]。

聚氨酯根据是否利用异氰酸酯为原料,可分为异氰酸酯型聚氨酯(PU)和非异氰酸酯型聚氨酯(NIPU)。植物油基异氰酸酯型聚氨酯由植物油多元醇与异氰酸酯直接作用合成;植物油基非异氰酸酯聚氨酯则是由含有环碳酸酯键的植物油基主体和脂肪族或脂环伯胺反应得到的。

Husić 等^[74]用大豆油合成了异氰酸酯型聚氨酯材料,对比于用石化原料合成的样品,发现有更好的热学、抗氧化和水解稳定性。

由于异氰酸酯的合成需要毒性比较大的原料光气,本身的毒害作用也不低。所以为克服这些缺点,逐渐在非异氰酸酯的研究上获得了一定成果。非异氰酸酯聚氨酯目前主要是通过环碳酸酯与脂肪族或脂环伯胺反应来制备。

Tamami 等^[75]以四丁基溴化铵为催化剂,在常压和100℃条件下,让二氧化碳与环氧大豆油定量反应生成具有五元环的大豆油碳酸酯,官能度大于2的五元环碳酸酯能够与脂肪族多元胺进行加成聚合反应,生成β-羟基聚氨酯。这种聚合物的特点是反应选择性与产率都很高,可以在水、醇或酯的存在下正常反应。

1954年,Groszos 等^[76]用单环碳酸酯与脂肪族二胺反应合成了含有β-羟基氨基甲酸酯的低分子化合物,为非异氰酸酯聚氨酯的合成奠定了基础。到了20世纪90年代,由于人们环保、安全意识的逐渐增强,同时材料的耐水解性、

耐化学性、耐热性更为优异^[77]，化工界开始重视非异氰酸酯聚氨酯材料的开发与应用研究，涉及基础原材料——环碳酸酯低聚物、多元胺的合成研究，非异氰酸酯合成与改性研究，非异氰酸酯聚氨酯的应用研究等。其中，美国 Eurotech 公司在 NIPU 的生产和研发中处于领先地位，并于 2002 年在以色列建立了工业化生产基地。Eurotech 公司在其独特非异氰酸酯聚氨酯泡沫的开发上取得了突破性进展，制备的 HNIPU 泡沫具有与常规聚氨酯泡沫相同的性能，且具有优良的性能和巨大的潜力^[78]。

然而，我国有关 NIPU 的各项开发与应用还处在初始阶段。鉴于 NIPU 的良好环境效益和经济效益，其开发与应用将成为未来我国在聚氨酯方面的主要发展方向。

3.5 植物油基聚酰胺

聚酰胺 (PA, 俗称尼龙) 主要是由二元酸与多元胺缩聚而成，其中二元酸可以从植物油中合成获得，也就是植物油基二聚酸。植物油二聚酸可以通过植物油脂肪酸发生 Diels-Alder 反应来合成，植物油二聚酸的合成目前已工业化，其中更多的研究是利用不同的植物油合成二聚酸，以及利用不同的催化剂来提高二聚酸的收率，并降低反应所需要的高温高压的条件。

陆向红、崔艳帅等^[79]以油酸为原料，常压，反应温度 240 °C，反应时间 6 h，活性白土用量为油酸的 12% (ω)，利用路易斯酸 AlCl₃ 对活性白土改性，用量为活性白土的 3.3% (ω)，二聚酸收率可达到 55.9%。刘云、辛红玲等^[80]以乌桕梓油生物柴油为对象，研究了不饱和脂肪酸甲酯二聚体的制备及聚酰胺树脂的合成，在催化剂膨润土加入量 12% (ω)，催化剂助剂 LiCl 0.8% (ω)，反应温度 220 °C，反应时间 6 h，二聚体的收率为

75.2%。然后用所得二聚体制备聚酰胺树脂，并将其应用于环氧树脂固化体系中，可以得到与市售同类产品相当性能的产品。

另外，多元胺也可以通过植物油来合成，做到真正的绿色化学合成。岳进等^[81]专利提出了一种利用植物油合成植物油基三元胺的方法，本方法以二氯甲烷为溶剂、以硼氢化钠为还原剂，苄胺与植物油基甘油三元醛发生加成反应、还原反应，生成植物油基甘油三元苄胺；以二氯甲烷为溶剂、以钯碳 (Pd/C) 为催化剂，氢化植物油基甘油三元苄胺，生成植物油基甘油三元胺。

聚酰胺分子中常含有若干连续的酰胺基团，按性质可分为反应型和非反应型两类。反应型 PA 分子量较低，一般可用作环氧树脂的固化剂，其固化过程具有条件温和、无毒和环境友好等优点，工业应用极为广泛。非反应型 PA 因其分子量较高，常被用作工程塑料，如尼龙。此外，非反应型 PA 还具有优良的机械性能，耐热性能和耐化学腐蚀性能^[82]，在机械、交通、电子仪器、化学化工、航空航天和国防等领域皆有广泛的应用。

二聚酸型 PA 热熔胶的性质与其主要原料二聚酸的纯度、二元胺的种类等直接相关。最普通的二聚酸型 PA 是以二聚酸和乙二胺为原料合成的，其软化点为 105–110 °C、相对分子质量较低且低温发脆，只能用于涂料、油漆等产品中，不能用作热熔胶。为了提高二聚酸型 PA 热熔胶的性质和拓宽其应用领域，国内外研究者采用各种物理和化学方法对其进行改性^[83]。其中化学改性方法有引入新的共聚单体和交联共聚，物理方法主要是共混改性。目前，国内生产的此类现有产品存在着韧性差、耐低温性能

欠佳等诸多问题,仍需要不断研究改进。

3.6 植物油基聚酯增塑剂

植物油基增塑剂具有的显著优点是生物可降解性良好、价格低廉、原料可再生、原料不依赖石油,这类增塑剂适用于对安全性、卫生性、环保性要求较高的塑料制品,如医疗器械、儿童玩具、食品包装材料等。生产植物油基增塑剂的原料油有3大类^[84-86]:天然油脂如亚麻油、蓖麻油、玉米油、棉籽油、菜籽油、棕榈油、棕榈仁油等;甘油,即丙三醇;由天然油脂加工得到的脂肪酸,主成分为十八碳脂肪酸。

植物油基增塑剂是植物油应用研究开发领域的创新点和热点,目前利用植物油制备增塑剂的方法有多种,主要是3种化学反应:酯化反应、酯交换反应和环氧化反应^[2-3]。

聚酯类增塑剂是由二(多)元醇与二(多)元酸通过缩聚反应制取的骨架上有酯基的高分子聚合物,它是增塑剂的一个重要系列^[87-88]。在实际生产中,为控制聚酯的分子量和性质,通常需要在聚合反应过程中加入一元酸或者一元醇,其作用是封闭端基以终止聚合反应的链增长。封端剂是控制聚酯分子量的主要因素,因此封端剂的选用和用量相当重要^[89-90]。

聚酯类增塑剂在应用研究方面可以解决耐久性、加工性、低温性之间的矛盾,具有广泛的应用领域,但目前我国在此领域的研究比较依赖固有的技术,合成原料的价格过高,所以进展缓慢。因此,采用环保、价格低廉的原料,选用高效催化剂,合成工艺绿色化是合成聚酯增塑剂研究的热点和重要方向^[91-94]。

随着塑料行业和塑料助剂产业的快速发展,市场对聚酯增塑剂的性能要求和环保要求也越来越高,需求量也逐年增加,该领域未来

会有愈加广阔的发展前景和上升空间^[95-96]。

4 植物油基平台化合物及高分子材料发展中的问题与展望

植物油基化合物是一种很有前途的绿色化合物,其原料来源、生产过程与产品应用三方面均能实现可持续发展和对环境友好。

现如今,我国各厂家都已充分意识到使用可再生原料的优越性,原料来源绿色化发展迅速。但是现有植物油基聚合物产品在生产过程和产品应用环节中仍然存在以下问题:1)产品品种陈旧单一,植物油应用范围仍然局限于几种传统产品,新产品开发力度严重不足,植物油使用只有数量增长,没有质的提高。2)生产技术水平落后,产品多为污染严重、附加值低的低档产品。3)国外植物油基化合物在一些领域已经开始逐步替代传统石油产品化合物,而我国植物油基化合物的质量和相应石油产品相比,仍然有较大差距,缺乏竞争力。4)国内植物油基结构高分子材料的研发严重落后于欧美国家,很多领域仍然是空白。5)用于食品药物包装、药品缓释、医疗设备等领域的高附加值无毒植物油基聚合物功能材料,在欧美市场需求量很大,而该产业的发展在我国未能受到应有的重视。

我国植物油基化合物研究应注重以下几个方面:1)加强植物油改性新产品的开发力度,研究方向集中于提高植物油官能度,引入聚合能力强的活性基团。2)优先开展植物油基化合物生物材料的研究,开发植物油高分子食品包装材料、医疗用品等高附加值产品。3)在结构材料研究方面,应优先发展大豆油、菜籽油、木本植物油等廉价植物油的改性技术,降低聚

合物成本，改善材料的理化性能，替代石油产品。4) 优先发展树脂光敏固化技术，降低生产和使用过程中的环境污染。5) 提高植物油基化合物中可再生组分的含量，逐步减少石油产品的使用量，直至完全不用石油原料，促进整个产业链的绿色化与可持续发展。

植物油化合物要彻底替代石油基化合物仍有很多难题尚未解决。植物油基化合物未来发展可能的方向有：1) 利用价格更低的非干性油制备性能更加优越的聚合物，进一步降低产品的生产成本，提高植物油基化合物的市场竞争

力。2) 开发植物油基化合物新品种，开拓新的应用领域。3) 利用无机刚性与热稳定材料，开发高性能聚合物-无机纳米复合材料，制备出高性能工业材料。

表 3 简要概括了植物油基化合物存在的主要问题与未来发展方向。

石油资源的逐步枯竭会使得可再生资源的需求越来越大，不断加强各种植物油基平台化合物及高分子材料的研究与开发工作力度，是相关研究工作者的重要责任，也是国家值得重视的科研领域。

表 3 植物油基化合物存在的主要问题与未来发展方向

Table 3 The confronting major problems and future development directions of vegetable oil compounds

Type	Problem	Future direction
Vegetable oil fuel	High viscosity; low volatile components; high carbon content	High efficient, environmental friendly and cheap catalyst; the green production technology
Vegetable oil fatty alcohols	High pressure; high consumption of materials; high production cost	Novel catalyst; technic method
Vegetable oil polyols	No mature technology; poor quality	Low chroma, low odor and low acid value products
Vegetable oil-based lubricant	Easily oxidized at high temperature; bad lubrication performance at low temperature	Different chemical modification method; oxidation mechanism; additives action mechanism; green additive; the new water-based lubricant
Vegetable oil-based ink	Expensive; slowly dry speed; narrow application range	Exploitation of non-edible vegetable oil; increase the vegetable oil content; expand application range
Vegetable oil-based coating	Toxic catalyst; high VOC	Novel and green catalyst; exploitation of non-edible vegetable oil; transgenic technology
Vegetable oil-based polyurethane	Unstable physicochemical properties; lack of degradation research; toxic materials; low hydrolysis resistance	Study NIPU; biocompatibility; degradation research; hydrolysis resistance; modification
Vegetable oil-base polyamide	Poor toughness; poor low temperature resistance; high price; small production scale	Green chemical approach; heat resistance; high strength; high rigidity; shaping easily
Vegetable oil-base polyester plasticizer	Technological obsolescence; high price of raw materials; poor resistance transference	Green, cheap materials; novel and green catalyst; environment friendly approach

REFERENCES

- [1] O'Donnell A, Dweib MA, Wool RP. Natural fiber composites with plant oil-based resin. *Compos Sci Technol*, 2004, 64(9): 1135–1145.
- [2] Khot SN, Lascala JJ, Can E, et al. Development and application of triglyceride-based polymers and composites. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82(3): 703–723.
- [3] Zlatanić A, Lava C, Zhang W, et al. Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils. *J Polym Sci Polym Phys*, 2004, 42(5): 809–819.
- [4] Wang HS, Zhou ZS, Li L. Summary on researches of plant oils for fuel. *Resour Dev Mark*, 1994, 10(5): 227–230 (in Chinese).

- 王晗生, 周泽生, 李立. 植物油燃料研究概述. 资源开发与市场, 1994, 10(5): 227-230.
- [5] Zhang HQ, Zhang YJ, Zhang AH, et al. Study on the preparation of rich hydrocarbon bio-diesel from *Cornus wilsoniana* vegetable oil with high temperature catalytic cracking. Appl Mech Mater, 2014, 477-478: 1440-1445.
- [6] Xin YN. Development situation and application foreground of biodiesel fuel. China Oils Fats, 2005, 30(3): 49-53 (in Chinese).
忻耀年. 生物柴油的发展现状和应用前景. 中国油脂, 2005, 30(3): 49-53.
- [7] Lee DW, Park YM, Lee KY. Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis. Catal Surv Asia, 2009, 13(2): 63-77.
- [8] Li Q, Yan YJ. Production of biodiesel catalyzed by immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase from *Sapium sebiferum* oil in micro-aqueous phase. Appl Energy, 2010, 87(10): 3148-3154.
- [9] Kreutzer UR. Manufacture of fatty alcohols based on natural fats and oils. J Am Oil Chem Soc, 1984, 61(2): 343-348.
- [10] Vpste T, Buchold H. Production of fatty alcohols from fatty acids. J Am Oil Chem Soc, 1984, 61(2): 350-352.
- [11] Buchold H. Natural fats and oils route to fatty alcohols. Chem Eng, 1983, 90(40): 42-43.
- [12] Zhang JG, Kou Y. A new way for the synthesis of fatty alcohols. Petrochem Technol, 2013, 42(9): 945-949 (in Chinese).
张佳光, 寇元. 脂肪醇合成新方法. 石油化工, 2013, 42(9): 945-949.
- [13] Yin FS. New production technology of natural fatty alcohol. Deterg Cosmet, 2006, 29(12): 4-5 (in Chinese).
殷福珊. 天然脂肪醇的新型生产技术. 日用化学品科学, 2006, 29(12): 4-5.
- [14] Yu SN. Process simulation of ester distillation unit in aliphatic alcohol compounding technology[D]. Tianjin: Tianjin University, 2006 (in Chinese).
于胜男. 脂肪醇合成工艺中酯精馏单元过程模拟[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [15] Huang H, Fan CL, Cao GP, et al. Advances in synthesis of natural fatty alcohol. China Surf Deterg Cosmet, 2008, 38(2): 113-116, 131 (in Chinese).
黄辉, 范春玲, 曹贵平, 等. 天然脂肪醇的合成研究进展. 日用化学工业, 2008, 38(2): 113-116, 131.
- [16] Shi L, Wang JC, Han HQ, et al. Technology development on natural oil polyols. Polyureth Ind, 2010, 25(6): 9-12 (in Chinese).
石磊, 王景存, 韩怀强, 等. 植物油多元醇开发的技术进展. 聚氨酯工业, 2010, 25(6): 9-12.
- [17] Lu B, Luo ZY, Xiu YY. The research process of vegetable oil-based polyols. Polyureth Ind, 2007, 22(6): 10-13 (in Chinese).
卢彬, 罗钟瑜, 修玉英. 植物油多元醇的研究进展. 聚氨酯工业, 2007, 22(6): 10-13.
- [18] Stirna U, Sevastyanova I, Misane M, et al. Structure and properties of polyurethane foams obtained from rapeseed oil polyols. Proc Estonian Acad Sci Chem, 2006, 55(2): 101.
- [19] Badri KH, Ahmad SH, Zakaria S. Development of zero ODP rigid polyurethane foam from RBD palm kernel oil. J Mater Sci Lett, 2000, 19(15): 1355-1356.
- [20] Badri KH, Ahmad SH, Zakaria S. Production of a high-functionality RBD palm kernel oil-based polyester polyol. J Appl Polym Sci, 2001, 81(2): 384-389.
- [21] Müller J, Manea V, Quaiser S, Saling P, et al. Lupranol balance-eco-efficiency analysis. PU Magazine, 2008, 5(4): 2-5.
- [22] Benecke HP, Garbark DB, Mitchell K. Battelle biopolyol technology[C]. CPI-Polyurethanes 2009 Technical Conference, 2009, 5/10-7/10.
- [23] Xia Q. Study on the synthesis process of the *Sapium Sebiferum* kernel oil polyol[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012 (in Chinese).
夏琪. 乌桕梓油多元醇的合成工艺研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- [24] Lysenko Z, Morrison DL, Babb DL, et al. Aldehyde and alcohol compositions derived from seed oils: WO, 2004096744. 2004-11-11.
- [25] Lysenko Z, Schrock CK, Babb DL, et al.

- Vegetable oil based polyols and polyurethanes made therefrom: WO, 2004096882. 2004-11-11.
- [26] Dong L, Fang JH, Chen GX, et al. Development of green lubricant. *Synth Lubric*, 2003, 30(3): 10–16 (in Chinese).
董凌, 方建华, 陈国需, 等. “绿色”润滑剂的发展. *合成润滑材料*, 2003, 30(3): 10–16.
- [27] Sun X, Fang JH, Chen BS, et al. Biodegradability of blended lubricants with different biodegradability. *Lubric Eng*, 2007, 32(3): 24–26 (in Chinese).
孙霞, 方建华, 陈波水, 等. 易降解润滑油对难降解润滑油生物降解性影响研究. *润滑与密封*, 2007, 32(3): 24–26.
- [28] Du Y, Liu HY, Zhang CH, et al. Development and utilization of the environmental benign lubricant. *Jiangsu Chem Ind*, 2006, 34(1): 12–15 (in Chinese).
杜勇, 刘红研, 张春辉, 等. 环境友好润滑油的开发和利用. *江苏化工*, 2006, 34(1): 12–15.
- [29] Li QL, Wu JF, Dong Y, et al. The research status of application of vegetable oil in green lubricants. *Lubric Oil*, 2005, 20(4): 11–14 (in Chinese).
李秋丽, 吴景丰, 董言, 等. 植物油应用于绿色润滑剂的研究现状. *润滑油*, 2005, 20(4): 11–14.
- [30] Ye B, Tao DH. Development and characteristics of environmentally friendly lubricants. *Lubric Eng*, 2002, (5): 73–76 (in Chinese).
叶斌, 陶德华. 环境友好润滑剂的特点及发展. *润滑与密封*, 2002, (5): 73–76.
- [31] Bell EW, Cowan JC, Gast LE. Potential lubricants for continuous casting of steel: polyol esters of partially hydrogenated soybean acids. *J Am Oil Chem Soc*, 1972, 49(10): 552–554.
- [32] Wu XD, Zhang XG, Yang SR, et al. The study of epoxidized rapeseed oil used as a potential biodegradable lubricant. *J Am Oil Chem Soc*, 2000, 77(5): 561–563.
- [33] Matthews SDM. Fat-based synthetic lubricants. *J Am Oil Chem Soc*, 1979, 56(11): 841A–844A.
- [34] Zheng FZ, Sun X, Li XN. Study and development status of environmental protective lubricants. *Lubric Eng*, 2004, (3): 124–126, 131 (in Chinese).
郑发正, 孙霞, 李新年. 环保型润滑剂发展综述. *润滑与密封*, 2004, (3): 124–126, 131.
- [35] Hui YH. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Vol 5. Xu SG, Qiu AY, translate. Beijing: China Light Industry Press, 2001: 289 (in Chinese).
Hui YH. 贝雷: 油脂化学与工艺学: 第5卷. 徐生庚, 裘爱泳, 译. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 289.
- [36] Fan K. Production and application of glycerine and its domestic market. *Mod Chem Ind*, 1996, (5): 33–36 (in Chinese).
范凯. 甘油的生产、应用及国内市场. *现代化工*, 1996, (5): 33–36.
- [37] Kenar JA. Glycerol as a platform chemical: sweet opportunities on the horizon? *Lipid Technol*, 2007, 19(11): 249–253.
- [38] Liu HJ, Du W, Liu DH. Progress of the biodiesel and 1,3-propanediol integrated production. *Prog Chem*, 2007, 19(7/8): 1185–1189 (in Chinese).
刘宏娟, 杜伟, 刘德华. 生物柴油及 1,3-丙二醇联产工艺产业化进展. *化学进展*, 2007, 19(7/8): 1185–1189.
- [39] Wang L, Zhang HW, Zhang XM, et al. Progress in research of microbial utilization of glycerol-containing wastes from biodiesel production. *Chin J Appl Environ Biol*, 2008, 14(6): 885–889 (in Chinese).
王璐, 张宏武, 张晓梅, 等. 微生物对生物柴油副产物甘油的利用研究进展. *应用与环境生物学报*, 2008, 14(6): 885–889.
- [40] 张鹏. 努力拓展甘油化工应用, 促进生物柴油产业发展[EB/OL]. <http://bbs.hcbbs.com/thread-175634-1-1.html>.
- [41] Shen W. Production and application of glycerol and its new utilization. *Guangzhou Chem Ind*, 2009, 37(6): 62–64, 67 (in Chinese).
沈伟. 甘油的生产应用现状及技术开发新进展. *广州化工*, 2009, 37(6): 62–64, 67.
- [42] Bauer F, Hultberg C. Is there a future in glycerol as a feedstock in the production of biofuels and biochemicals? *Biofuel Bioprod Bior*, 2013, 7(1): 43–51.
- [43] Guo Y, Zhang YG, Lin JM, et al. Progress in hydrogen production by the aqueous-phase reforming of glycerol. *Chem Ind Eng Prog*, 2014,

- 33(1): 50–55 (in Chinese).
郭勇, 张永光, 蔺建民, 等. 甘油水相重整制氢研究进展. 化工进展, 2014, 33(1): 50–55.
- [44] Chen SC, Zhao YW, Liu JH, et al. Overview of the methods for preparing glycerol carbonate. *J Mol Catal (China)*, 2012, 26(4): 356–365 (in Chinese).
陈松丛, 赵应伟, 刘建华, 等. 甘油碳酸酯合成方法概述. 分子催化, 2012, 26(4): 356–365.
- [45] Takagaki A, Iwatani K, Nishimura S, et al. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dialkyl carbonates using hydrotalcite as a reusable heterogeneous base catalyst. *Green Chem*, 2010, 12(4): 578–581.
- [46] Alvarez MG, Segarra AM, Contreras S, et al. Enhanced use of renewable resources: transesterification of glycerol catalyzed by hydrotalcite-like compounds. *Chem Eng J*, 2010, 161(3): 340–345.
- [47] Cho HJ, Kwon HM, Tharun J, et al. Synthesis of glycerol carbonate from ethylene carbonate and glycerol using immobilized ionic liquid catalysts. *J Ind Eng Chem*, 2010, 16(5): 679–683.
- [48] Ochoa-Gómez JR, Gómez-Jiménez-Aberasturi O, Maestro-Madurga B, et al. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: catalyst screening and reaction optimization. *Appl Catal A Gen*, 2009, 366(2): 315–324.
- [49] Climent MJ, Corma A, De Frutos P, et al. Chemicals from biomass: synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid-base pairs. *J Catal*, 2010, 269(1): 140–149.
- [50] Vieville C, Yoo JW, Pelet S, et al. Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonation of glycerol in supercritical CO₂ in the presence of zeolites and ion exchange resins. *Catal Lett*, 1998, 56(4): 245–247.
- [51] Huang SY, Wang FL, Wei W, et al. A study on synthesis of glycerol carbonate from carbon dioxide and glycerol over base catalysts. *Mod Chem Ind*, 2008, 28(10): 35–37 (in Chinese).
黄世勇, 王富丽, 魏伟, 等. 碱催化二氧化碳和丙三醇合成丙三醇碳酸酯的研究. 现代化工, 2008, 28(10): 35–37.
- [52] Wang LY, Yang LT, Wang CS, et al. Research progress of green polymers based on vegetable oil. *Appl Chem Ind*, 2009, 38(5): 724–728 (in Chinese).
王凌云, 杨丽庭, 王成双, 等. 植物油基绿色聚合物的研究进展. 应用化工, 2009, 38(5): 724–728.
- [53] One T. Hot-melt copying inks [DB/MT]. *Chem Abstracts*, 1987, 106: 6601a.
- [54] Kuzuwata M. Stencil printing inks [DB/MT]. *Chem Abstracts*, 1989, 110: 175285p.
- [55] Gupta PK. Black ink for stamp cancellation [DB/MT]. *Chem Abstracts*, 1986, 104: 90694x.
- [56] Richlin M. Vehicles for printer ribbon inks. *American Ink Maker*, 1987, 14(8): 45–48.
- [57] Kobayashi S. Discharge printing by offset printing [DB/MT]. *Chem Abstracts*, 1978, 89: 112189n.
- [58] Erhan SZ, Bagby MO. Vegetable oil-based printing ink: US, 5122188. 1992-06-16.
- [59] Erhan SZ, Bagby MO. Vegetable oil-based offset printing inks: US, 5713990. 1998-02-03.
- [60] Feng XD. Prospects of polymer science for the 21st century. *Polym Bull*, 1999, (3): 1–9 (in Chinese).
冯新德. 21世纪的高分子化学展望. 高分子通报, 1999, (3): 1–9.
- [61] Meijer M, Creemers J, Cobben W. Relationships between the performance of low-VOC wood coatings and the dimensional changes of the wooden substrate. *Surf Coat Int Pt B Coat Trans*, 2001, 84(1): 77–85.
- [62] Noirot PA. Green ink for all colors. *Ink Maker*, 2004, 82(4): 29–31.
- [63] Xiao ZH, Hu JB, Zhang YJ, et al. Advance in study on plant oil-based printing ink. *China Oils Fat*, 2004, 29(10): 57–60 (in Chinese).
肖志红, 胡静波, 张玉军, 等. 植物油基印刷油墨研究进展. 中国油脂, 2004, 29(10): 57–60.
- [64] Qian BG, Wang LL, Wang XY. A Brief History of Polymer Science and Technology Development. Beijing: Science Press, 1994: 261–263 (in Chinese).
钱保功, 王洛礼, 王霞瑜. 高分子科学技术发展

- 简史. 北京: 科学出版社, 1994: 261-263.
- [65] Liu GJ. It is prospective to develop the coatings based on plant oil. *China Coat*, 2009, 24(4): 38-44 (in Chinese).
刘国杰. 发展以植物油为原料的涂料前景广阔. *中国涂料*, 2009, 24(4): 38-44.
- [66] Hui YH. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Vol 5. Xu SG, Qiu AY, translate. Beijing: China Light Industry Press, 2001: 326-327 (in Chinese).
Hui YH. 贝雷: 油脂化学与工艺学. 徐生庚, 裘爱泳, 译. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 326-327.
- [67] Qian SQ, Gao MF. *Oil Chemical Principles and Depth Processing Technology*. Guiyang: Guizhou People's Press, 1988: 135-136 (in Chinese).
钱生球, 高梅芳. 油脂化学原理与深度加工工艺. 贵阳: 贵州人民出版社, 1988: 135-136.
- [68] Hart J. New uses for soybeans will change the world, Kansas scientists hope[N]. *Knight Ridder/Tribune News Service*, 2003-11-09.
- [69] Dwan'isa JPL, Mohanty AK, Misra M, et al. Novel soy oil based polyurethane composites: fabrication and dynamic mechanical properties evaluation. *J Mater Sci*, 2004, 39(5): 1887-1890.
- [70] Javni I, Petrović ZS, Guo A, et al. Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77(8): 1723-1734.
- [71] Qu JQ, Chen HQ. Studies on syntheses and properties of waterborne polyurethane resin from castor oil. *Chem Ind For Prod*, 2004, 24(3): 78-82 (in Chinese).
瞿金清, 陈焕钦. 蓖麻油水性聚氨酯树脂的合成与性能的研究. *林产化学与工业*, 2004, 24(3): 78-82.
- [72] Wang HY, Wang DN. Polyurethane/linseed oil composite coating modified by cashew nut shell liquid. *Chem Ind For Prod*, 2005, 25(1): 45-48 (in Chinese).
王洪宇, 王得宁. 脱羧腰果壳液改性聚氨酯/亚麻油复合涂料. *林产化学与工业*, 2005, 25(1): 45-48.
- [73] Qiu W, Li CB, Cao Z, et al. Synthesis of one-component waterborne polyurethane based on modified vegetable oil. *New Chem Mater*, 2004, 32(2): 19-22 (in Chinese).
邱维, 李存本, 曹直, 等. 基于植物油改性的单组分水性聚氨酯的合成. *化工新型材料*, 2004, 32(2): 19-22.
- [74] Husić S, Javni I, Petrović ZS. Thermal and mechanical properties of glass reinforced soy-based polyurethane composites. *Compos Sci Technol*, 2005, 65(1): 19-25.
- [75] Tamami B, Sohn S, Wilkes GL. Incorporation of carbon dioxide into soybean oil and subsequent preparation and studies of nonisocyanate polyurethane networks. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92(2): 883-891.
- [76] Groszos SJ, Drechsel EK. Method of preparing a polyurethane: US, 47556654A. 1954-12-15.
- [77] Stroganov IV, Stroganov VF. Peculiarities of structurization and properties of nonisocyanate epoxyurethane polymers. *Polym Sci Ser C*, 2007, 49(3): 258-263.
- [78] Fan QC, Hu Y, Li W, et al. Preparation and applications of non-isocyanate polyurethanes. *Mod Paint Finish*, 2013, 16(1): 1-4 (in Chinese).
樊庆春, 胡芽, 李文, 等. 非异氰酸酯聚氨酯的制备与应用. *现代涂料与涂装*, 2013, 16(1): 1-4.
- [79] Lu XH, Cui YS, Ji JB, et al. Catalytic synthesis of dimer acid from Oleic acid over modified activated clay. *Petrochem Technol*, 2015, 44(4): 483-488 (in Chinese).
陆向红, 崔艳帅, 计建炳, 等. 改性活性白土催化油酸合成二聚酸. *石油化工*, 2015, 44(4): 483-488.
- [80] Liu Y, Xin HL, Yan YJ, et al. Preparation of dimeric fatty acid methyl esters and their polyamides from biodiesel. *J Beijing Univ Chem Technol (Nat Sci Ed)*, 2010, 37(1): 106-112 (in Chinese).
刘云, 辛红玲, 闫云君, 等. 基于生物柴油的二聚化及其聚酰胺树脂的合成. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2010, 37(1): 106-112.
- [81] Yue J, Yang J, Deng Y, et al. Plant oil-base ternary amine and synthesis method: China, CN104130145A. 2014-11-05 (in Chinese).
岳进, 杨健, 邓云, 等. 植物油基三元胺及其合成方法: 中国, CN104130145A. 2014-11-05.

- [82] Zhang LS, Xiong Z, Zhu J. Progress on bio-based elastomers. *Polym Bull*, 2012, (8): 50–57 (in Chinese).
张立生, 熊竹, 朱锦. 生物基弹性体研究进展. *高分子通报*, 2012, (8): 50–57.
- [83] Zhu AL, Sun J, Shi CC. Research progress of application and modification for polyamide hot-melt adhesive based on dimeric acid. *China Adhes*, 2008, 17(12): 53–57 (in Chinese).
祝爱兰, 孙静, 施才财. 二聚酸型聚酰胺热熔胶的应用与改性研究进展. *中国胶粘剂*, 2008, 17(12): 53–57.
- [84] Jiang PP, Zhou YF. *Environmental Plasticizers*. Beijing: National Defense Industry Press, 2009: 7–11 (in Chinese).
蒋平平, 周永芳. 环保增塑剂. 北京: 国防工业出版社, 2009: 7–11.
- [85] Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. *J Polym Environ*, 2002, 10(1/2): 19–26.
- [86] Bhorodwaj SK, Pathak MG, Dutta DK. Esterification of acetic acid with *n*-butanol using heteropoly acid supported modified clay catalyst. *Catal Lett*, 2009, 133(1/2): 185–191.
- [87] Shi WC, Si JJ, Liu WG. *Plasticizer Practical Manual*. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 2–40 (in Chinese).
石万聪, 司俊杰, 刘文国. 增塑剂实用手册. 北京: 化学工业出版社, 2009: 2–40.
- [88] Li CC. Study on the synthesis and application of environment-friendly polyester plasticizers[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012 (in Chinese).
李成成. 环保聚酯增塑剂的合成及应用性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2012.
- [89] Fei LY. Synthesis and application of the polyester plasticizers[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2006 (in Chinese).
费柳月. 聚酯增塑剂的合成与应用[D]. 无锡: 江南大学, 2006.
- [90] Jiang PP, Zhou YF. *Environmental Plasticizers*. Beijing: National Defense Industry Press, 2009: 120–130 (in Chinese).
蒋平平, 周永芳. 环保增塑剂. 北京: 国防工业出版社, 2009: 120–130.
- [91] Ren WW. Synthesis and application research of straight chain polyester plasticizers[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2010 (in Chinese).
任文文. 直链型聚酯增塑剂的合成与应用研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2010.
- [92] Cui XM. Development and Application of PVC Environment-friendly Plasticizer//2010 plastic additives production application technology, information exchange meeting proceedings. Xiamen: China Plastics Processing Industry Association, 2010: 47–52 (in Chinese).
崔小明. PVC 环保型增塑剂的开发和应用//2010年塑料助剂生产应用技术、信息交流会论文集. 厦门: 中国塑料加工工业协会, 2010: 47–52.
- [93] Liu YK, Wang XP, Luo YF, et al. Developments of environment-friendly plasticizers of poly(vinyl chloride). *Chem Ind Eng Prog*, 2008, 27(1): 74–77 (in Chinese).
刘彦坤, 王小萍, 罗远芳, 等. 聚氯乙烯环保型增塑剂的研究进展. *化工进展*, 2008, 27(1): 74–77.
- [94] Lu FL. Production and application of nontoxic plasticizer. *Adv Fine Petrochem*, 2006, 7(9): 40–45 (in Chinese).
鲁凤兰. 无毒增塑剂的生产与应用. *精细石油化工进展*, 2006, 7(9): 40–45.
- [95] Geng XD, Zhang BL, Hou CY, et al. PW-ZrO₂-SiO₂ catalyzed synthesis of trimethylolpropan polyester plasticizer. *Fine Chem Intermed*, 2010, 40(2): 64–66 (in Chinese).
耿向东, 张宝玲, 侯彩英, 等. PW-ZrO₂-SiO₂ 催化合成三羟甲基丙烷聚酯增塑剂. *精细化工中间体*, 2010, 40(2): 64–66.
- [96] Li T. Application and development of new varieties of plastics additives. *Plast Sci Technol*, 2009, 37(9): 67–72 (in Chinese).
李涛. 塑料助剂新品种的开发与应用. *塑料科技*, 2009, 37(9): 67–72.

(本文责编 郝丽芳)