

棉籽油及油脚合成汽车涂料固化剂原理的研究*



聂小安

(中国林业科学研究院 林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042)

NIE X A

摘 要: 以棉籽油及油脚为原料, 经由甲酯化、异构化、聚合及酰胺化等反应, 合成了汽车涂料固化剂, 探讨了聚合反应的机理, 并进行了应用性研究。试验表明, 由棉籽油合成的聚酰胺, 可以作为汽车电泳涂料固化剂, 具有较为广阔的应用前景。

关键词: 棉籽油; 固化剂; 聚酰胺

中图分类号: TQ 630. 4; S 5099 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2001)03-0042-05

汽车专用环氧电泳涂料固化剂, 是一种脂肪酸二聚体与多乙烯多胺等缩聚而制备的低分子反应性液态聚酰胺, 具有较好的耐水性、耐磨性、耐化学稳定性, 与环氧树脂混溶性强, 自本世纪 50 年代中期以来, 在国外逐渐为汽车环氧涂料专用固化剂。我国国产汽车环氧电泳涂料固化剂主要是亚麻油二聚体聚酰胺。由于亚麻油含有大量的亚麻酸, 耐候性差, 无法满足由国外引进和涂料生产线对固化剂的要求^[1]。在国内年需求量几百吨的市场上, 年用量仅几十吨, 且只能用于国内中低档车型的喷涂, 无法与国外同类产品相比。我国由国外引进的汽车涂料生产线, 大部分固化剂仍依赖于进口。我国棉籽油资源丰富^[2], 年产量 100 万 t 以上, 废料油脚(含脂肪酸 40%)年产量也有 100 万 t 左右, 所含成分与国外妥尔油相似, 价格低廉, 是合成汽车环氧电泳涂料固化剂最理想的原料。关于以棉籽油及油脚为原料合成汽车环氧电泳涂料固化剂的研究, 在国内尚未见报道。本文以棉籽油及油脚为原料, 对棉籽油合成汽车涂料固化剂反应机理进行了研究, 制备出了适合于汽车环氧涂料的聚酰胺固化剂。

1 实验部分

1.1 实验材料

棉籽油及油脚, 市售, 工业级; 甲醇、氢氧化钠、碘、三氯化钨、亚硫酸钠以及多乙烯多胺

* 收稿日期: 2000-11-27

基金项目: 江苏省应用基础研究项目(BJ98119)

作者简介: 聂小安(1966-), 男, 江西乐安人, 副研究员, 博士, 主要从事特种环氧树脂及固化剂、聚胺树脂以及不饱和聚酯等高分子材料的合成及其应用研究。

均为化学纯。

1.2 棉籽油甲酯的合成

将棉籽油或油脚、甲醇置于带回流冷凝器的三颈烧瓶中,加入少量催化剂,加热至回流,待反应液由混浊变澄清时,继续反应0.5 h,回收过量醇,静置分层,取上层油状液体,即为脂肪酸甲酯。

1.3 二聚棉籽油甲酯的合成

将一定量的棉籽油甲酯、催化剂置于三颈烧瓶中,加热至一定温度进行异构化反应,然后升温至290℃进行聚合反应8 h左右,并冷却至250℃,减压蒸馏至无油状物体流出为止,釜液即为棉籽油二聚体甲酯。

1.4 聚酰胺固化剂的合成

将棉籽油二聚体甲酯与一定量的多乙烯多胺置于三颈烧瓶中,在一定温度下反应至无甲醇流出为止,釜液即为汽车涂料环氧固化剂。

1.5 试验仪器

气相-红外光谱联析仪:美国NICOLET公司的GC-FTIR仪;气相色谱仪:岛津GC-7AG气相色谱仪;紫外光谱仪:Lambola 6紫外光谱仪,无水乙醇作参比;气质联析仪:JMS-D300-JMA2000/色谱/质谱/计算机联用仪。

2 结果与讨论

2.1 棉籽油甲酯及其异构化产物成分分析

棉籽油甲酯及其异构化产物成分见图1~2。各成分归属见表1。

由图1~2可知,棉籽油甲酯主要含有软脂酸、硬脂酸、油酸及亚油酸,其中亚油酸含量占50%左右。经异构化反应后,亚油酸可以转化为3种构型不同的共轭亚油酸,其比例是决定油脂聚合反应的关键因素。

2.2 共轭酸归属

由图2得知棉籽油经异构化反应后,可以产生峰6、7、8号3种共轭酸。本文利用紫外光谱及双烯加成来确定共轭双键体系;气相-红外光谱判断共轭双键构型;气相-质谱来确定共轭酸碳数归属。

6号峰化合物:IR指纹区,949 cm^{-1} , 980 cm^{-1} ;MS(m/z)(CI, 70 eV), 294(M^+ , 14.6), 263(4.2), 178(4.2), 164(4.2), 150(8.3), 136(6.3), 123(10.4), 109(18.8), 95(50.0), 81(70.8), 67(100), 55(39.6)。

7号峰化合物:IR指纹区,949 cm^{-1} , 980

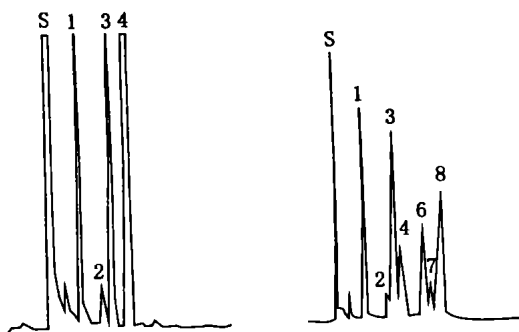


图1 棉籽油甲酯气相色谱图

图2 异构化棉籽油甲酯气相色谱图

Fig.1 GC spectrum of methyl esters of cottonseed oil

Fig.2 GC spectrum of methyl esters of isomerized cottonseed oil

1. 软脂酸 palmitic acid; 2. 硬脂酸 stearic acid; 3. 油酸 oleic acid; 4. 亚油酸 linoleic acid; 6, 7. 顺、反-共轭亚油酸 *cis, trans*-conjugated linoleic acid; 8. 反、反-共轭亚油酸 *trans, trans*-conjugated linoleic acid

cm^{-1} ; MS(m/z)(CI, 70 eV), 294(M^+ , 16.7), 263(2.1), 164(8.3), 149(8.3), 135(8.3), 121(8.3), 109(20.5), 95(45.8), 81(75), 67(100), 55(37.5)

8号峰化合物: IR 指纹区, 990 cm^{-1} ; MS(m/z)(CI, 70 eV), 294(M^+ , 6.3), 263(4.2), 149(12.5), 135(14.6), 121(12.5), 109(20.8), 95(100), 81(58.3), 67(85.4), 55(41.7)。

UV: 6、7、8号峰化合物, λ_{max} 230 nm 处均有最大吸收峰, 经与马来酐反应后, 最大吸收峰基本消失。

质谱数据表明, 6、7、8号峰化合物分子质量为 294, 与亚油酸相同, 是亚油酸的同分异构体; 红外指纹区数据表明, 6、7号峰化合物构型为顺、反式, 8号峰为反、反式; UV 表明, 3种化合物均存在共轭双键。并确定 6、7号峰为顺、反式共轭亚油酸, 8号峰为反、反式共轭亚油酸。

2.3 不同催化剂对异构化产物成分的影响

在各种催化剂作用下, 棉籽油甲酯可以产生不同构型的共轭亚油酸; 由于不同的构型反应活性不同, 这就造成聚合反应速度相差极大, 结果见表 1。

表 1 各种催化剂对异构化产物的影响*

Table 1 The influence of different kinds of catalysts on isomerized products

成分 constituents	催化剂 catalysts					
	碘 iodine		钌醇盐络合物 ruthenium(II) alkoxide		碱 alkaline	
	原料 material	异构化产物 iso. products	原料 material	异构化产物 iso. products	原料 material	异构化产物 iso. products
软脂酸 palmitic acid	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
油酸 oleic acid	0.7336	0.9761	0.86	1.48	0.81	0.86
亚油酸 linoleic acid	2.0623	0.1430	2.12	0.45	2.72	0.14
共轭亚油酸(<i>e-t</i>) conjugated linoleic acid	0	0.3845	0	0.46	0	2.49
共轭亚油酸(<i>t-t</i>) conjugated linoleic acid	0	0.3673	0	0.48	0	0.08
共轭转化率 conjugation yield(%)	36.4		45.2		94.5	
聚合转化率 polymerization yield(%)	56.6		34.4		0.34	

* 以上数据均为相对浓度, 其中, 碘异构化反应在溶剂下进行, 其他异构化反应在乙二醇溶剂中进行, 反应时间为 4 h。

由表 1 可知, 以碘及钌醇络合物为催化剂, 可以产生比例基本接近的 2 种共轭酸, 即顺、反式结构与反、反式结构; 以碱为催化剂, 则产生顺、反式共轭酸为主。根据聚合转化率可以看出, 尽管碱催化反应可以使共轭转化率达 94.5%, 但由于产生的共轭酸以顺、反式为主, 所得聚合体极低; 而以碘及钌醇络合物为催化剂, 由于产生了高含量的反、反式共轭酸, 使聚合转化率远高于碱。综合成本及得率, 碘为相对较好的聚合催化剂。

2.4 聚合反应温度对二聚体得率的影响

在催化剂用量及时间一定的条件下, 温度是决定二聚体得率的关键。温度与二聚体转化率的关系见图 3。

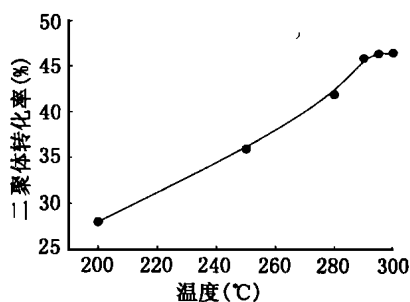


图 3 反应温度对聚合反应的影响

Fig. 3 Influence of reaction temperature on polymerization

由图 3 可知, 在反应时间及催化剂用量一定的条件下, 随着反应温度的提高, 聚合反应

进行得更完全。当温度升到 290 °C 时, 反应转化率趋于稳定, 达到 45% 以上。可以认为, 290 °C 为较理想的聚合温度。

2.5 反应时间对聚合反应的影响

在反应温度及催化剂用量一定的情况下, 反应时间是聚合反应的又一重要因素。由于聚合反应是在近 300 °C 下进行。过长时间易于造成二聚体的分解。时间对聚合反应的影响见图 4。

由图 4 可知, 在 0~ 8 h 区间, 随着反应时间的增加, 二聚体得率越来越高, 8 h 达到高峰, 此后有所降低。这说明, 聚合反应过程伴随着聚合与分解 2 种反应同时进行, 当聚合反应达到一定程度后, 分解反应趋势偏大。因此确定 8 h 为聚合反应最佳时间。

2.6 游离脂肪酸甲酯对汽车涂料的影响

二聚体中当游离脂肪酸甲酯含量为 2% 和 5% 时, 漆膜表面光滑、平整, 含量为 8% ~ 10% 时, 表面发油, 当含量达 15% 时, 漆膜表面发油严重。

由此可知, 当二聚体中游离脂肪酸甲酯含量达 8% 时, 漆膜表面开始出现不干性油面, 涂料质量受到极大的影响。因此, 聚合反应完成后, 将非反应性脂肪酸甲酯蒸馏干净是保证汽车涂料的关键。因而得出, 二聚体中脂肪酸甲酯含量应控制在 5% 以下。

2.7 胺值对汽车涂料的影响

二聚体与多乙烯多胺反应后, 生成了可作为汽车涂料固化剂的低分子聚酰胺。聚酰胺胺值的高低, 直接影响涂料的固化速度, 并对漆膜表面产生极大的影响。胺值对漆膜的影响见表 2。

由表 2 可知, 胺值过低, 漆膜固化不完全, 易于发油; 胺值过高, 固化过快, 漆膜太厚, 易于起皱。因此, 在合成过程中, 适当减少聚酰胺伯胺中的活泼氢的含量, 有利于控制涂料固化速度, 但要保证漆膜完全固化, 又要控制胺值不能过低。实验表明, 胺值为 280 最好。

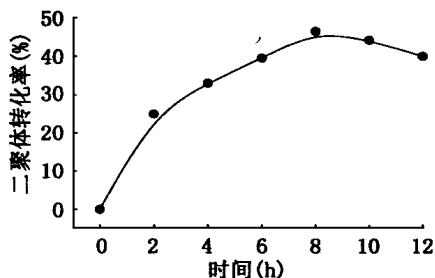


图 4 时间对聚合反应的影响

Fig. 4 Influence of reaction time on polymerization

表 2 胺值对漆膜表面的影响

Table 2 Influence of amine value on surface of lacquer films

胺值 amine value	漆膜表面 surface of lacquer film
200	发油严重 well-oily
250	稍微发油 little oily
280	光滑, 无皱 smoothy, no crinkle
300	起皱 crinkle
350	起皱 crinkle

3 结论

3.1 以棉籽油为原料, 可以合成性能合格的汽车专用环氧涂料固化剂, 但必须控制二聚体中游离脂肪酸甲酯含量低于 5%, 聚酰胺胺值 280 左右。

3.2 棉籽油合成二聚体过程, 是不饱和脂肪酸共轭化及共轭酸进一步聚合 2 种反应的综合, 由于反、反式共轭酸易于聚合, 因此, 采用有利于反、反式共轭酸形成的催化剂, 可使二聚体得率提高。实验表明, 碘为较理想的催化剂, 其二聚体得率达 45% 以上, 共轭酸反应基本完全。

3.3 理想聚合反应条件为: 以碘为催化剂, 反应温度 290 °C, 反应时间 8 h。

参考文献:

- [1] 朱宏熹. 我国汽车涂料发展概况[J]. 涂料工业, 1997, (1): 33-35.
 [2] 殷风华. 中国油脂工业的现状与发展趋势[J]. 中国油脂, 1997, 22(5): 3-6.

RESEARCH ON PRINCIPLE OF SYNTHESIZING CURING AGENT FOR AUTOMOBILE COATINGS FROM COTTONSEED OIL AND ITS WASTE MATERIALS

NIE Xiao-an

(*Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China*)

Abstract: After esterization, isomerization, polymerization and amidation of cottonseed oil and its waste materials, the curing agents of automobile coatings were synthesized. The polymerization principle was discussed, and the application research work was carried out. It was shown that polyamide from cottonseed oil was suitable as curing agent for automobile coatings, and had been found wide application.

Key words: cottonseed oil; curing agent; polyamide

欢迎订阅 2002 年下列刊物

《粘接》杂志是国内外公开发行的胶粘剂研究与应用专业科技期刊, 是中国科技论文统计用刊、万方数据资源系统数字化期刊、美国《化学文摘》来源期刊、《中国学术期刊(光盘版)》入编刊物。

该刊向您及时报道国内外最新粘接理论和研究成果, 以及新产品和实用粘接技术, 辟有研究论文与报告、新产品·新工艺、应用技术、信息、专利、胶林漫步等小知识及供求信息等栏目。双月刊, 大 16 开、64 页, 全年订价 60 元, 邮发代号: 38-40。全国各地邮局均可订阅, 还可向编辑部直接订阅。编辑部地址: 441003 湖北省襄樊市春园东路 8 号; 电话: (0710) 3340311, 传真: 3340918; E-mail: zhanjz@263.net

《中国林副特产》杂志是国家林业局主办的国家级科技期刊, 国内外公开发行。设有研究与探索、应用技术、综述、资源与调查、译文和信息等栏目。以应用技术为主。报道林业多种经营的经营管理决策, 体制改革探讨; 报道山野菜、中草药、果树、油料、香料、蜜源等经济植物、食用菌以及野生动物的种植(养殖)、开发、产品加工、资源调查等研究成果。是林、农科研工作者、院校师生以及从事这方面工作人员的益友。

国内统一刊号: CN 23-1303/S, 邮发代号: 14-202, 季刊, 大 16 开本, 64 页。每期定价 5.00 元, 年价 20.00 元。全国各地邮局均可订阅, 也可直接向该刊编辑部订阅。编辑部地址: 157011 黑龙江省牡丹江市爱民区北山街 15 号, 电话: (0453) 6521910, 传真: (0453) 6528052

《西北林学院学报》是全国中文林业类核心期刊、全国高校优秀学报、陕西省优秀科技期刊。是由西北农林科技大学主办的以林业科学为主的综合性自然科学学术期刊。主要刊登国内外林业科学研究新成果、新动态。内容主要为林木遗传育种、林木培育、森林经营、经济林、水土保持、园林绿化与设计、森林资源及其保护、木材学及木材工业、林产化工、林业机械、林业经济等学科和有关基础理论学科方面的学术论文、研究报告、文献综述、试验简报、学术动态及林业新书简介等。适于农林高等院校师生、林业科技工作者及有关综合大学生物专业师生阅读。季刊, 季中月下旬出版, 大 16 开本, 每期 96 页, 定价 8.00 元, 全年 32.00 元。公开发行, 邮发代号: 52-99。国外发行委托中国教育图书进出口公司代理, 代号: JNSG-88。欢迎订阅, 欢迎投稿! 编辑部地址: 712100 陕西杨陵西北农林科技大学西林校区; 电话: (029) 7082059