

新型肥料缓释剂酰胺蜡的合成

张建雨^{1,2}, 陈常见¹

(1. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237; 2. 上海五将化工科技有限公司, 上海 200434)

摘要:以硬脂酸和二乙烯三胺为原料,通过加入添加剂利用催化合成反应制备了能够用于肥料表面作缓释剂的酰胺蜡。结果表明,最佳合成工艺条件为: $n(\text{硬脂酸}):n(\text{二乙烯三胺})=1.00:1.05$,反应温度 $140\sim 150^\circ\text{C}$,反应时间 $2\sim 3\text{ h}$,催化剂质量分数 0.5% ,增硬剂的质量分数 0.5% ,抗氧剂的质量分数 0.5% 。在该工艺条件下产品的颜色为白色,酸值 $5.23\text{ mg}(\text{KOH})/\text{g}$,滴点 $78\sim 82^\circ\text{C}$,针入度 0.2 mm ,胺值 $145.42\text{ mg}(\text{KOH})/\text{g}$ 。用户使用表明该产品可以替代国外同类产品,而且价格低于国外同类产品。

关键词:肥料;缓释剂;酰胺蜡;硬脂酸;二乙烯三胺

中图分类号:TQ440.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)02-0047-03

Synthesis of amide wax as novel fertilizer slow-release agent

ZHANG Jian-yu^{1,2}, CHEN Chang-jian¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Wujiang Chemical Technology Co., Ltd., Shanghai 200434, China)

Abstract: With stearic acid and diethylenetriamine as raw materials, the amide wax is prepared using catalytic synthetic reaction by adding additives, which is used as the surface slow-release agent of fertilizer. The results show that the optimal reaction conditions are as follows: $n(\text{stearic acid}):n(\text{diethylenetriamine})=1.00:1.05$, $140\sim 150^\circ\text{C}$ of reaction temperature, $2\sim 3$ hours of reaction time, $0.5\text{ wt}\%$ of the catalyst, $0.5\text{ wt}\%$ of the hardening agent, $0.5\text{ wt}\%$ of the antioxidant. Under above conditions, the color of product is white, the acid number is $5.23\text{ mg}(\text{KOH})/\text{g}$, the dropping point is $78\sim 82^\circ\text{C}$, the penetration degree is 0.2 mm , and the amine value is $145.42\text{ mg}(\text{KOH})/\text{g}$. The feedback information of the users shows that the product can substitute for foreign like products and the price of the product is lower than that of foreign like products.

Key words: fertilizer; slow-release agent; amide wax; stearic acid; diethylenetriamine

硬脂酸的二乙烯三胺的单酰胺化产物能够用在肥料表面作为缓释剂,使其中的有效养分缓慢释放,可以持久地给予植物生长所必需的营养元素,并能减少淋雨损失,具有广阔的发展空间。国外生产缓释肥蜡样品的质量指标为:滴熔点 79°C ;针入度(25°C , 100 g) 1.32 ,酸值小于 $10\text{ mg}(\text{KOH})/\text{g}$;含油质量分数小于 1.66% ^[1-3]。二乙烯三胺的单酰胺化产物是合成烷基咪唑啉的中间产物,目前国内外文献主要集中在对烷基咪唑啉的研究^[4-6],还没有将二乙烯三胺的单酰胺化产物用作肥料表面缓释剂的研究。此产物的合成是通过高级脂肪酸和二乙烯三胺在适宜的条件下反应,通过酰胺化-脱水而成,在合成工艺中有不同的脱水方法,如直接升温自由出水法、真空脱水法、真空催化法、溶剂法等^[7]。笔者用二甲苯作为携水剂和适宜的反应条件下,用红外光谱进行跟踪分析,制备出了较为理想的产品,且成本远低于国外同类产品。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

二乙烯三胺(DETA),纯度 99.8% ,工业级;硬

脂酸,纯度 99.8% ,工业级;催化剂、增硬剂、抗氧剂,均为化学纯;二甲苯,分析纯。 Nicolet Magna IR550 红外光谱仪; SYD-270 润滑脂滴点试验器; SYD-2801C 针入度试验器。

1.2 实验步骤

将硬脂酸、催化剂、增硬剂、抗氧剂加入四口烧瓶中,加热融化并通入氮气,然后加入适量的二甲苯作携水剂,在 100°C 慢慢滴加二乙烯三胺,控制温度在 $100\sim 120^\circ\text{C}$,滴加完毕后升温到 140°C ,反应 $2\sim 3\text{ h}$,测试产品的酸值达到 $10\text{ mg}(\text{KOH})/\text{g}$ 以下时进行减压蒸馏蒸出二甲苯,冷却进行性能测试。反应原理^[8-9]如图1。

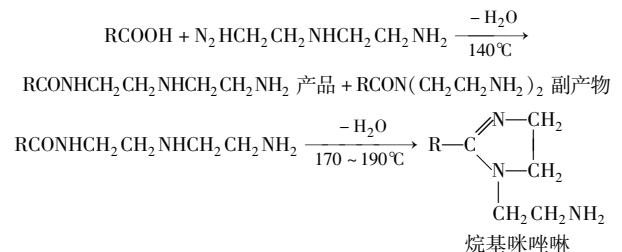


图1 制备酰胺蜡反应原理

1.3 产品性能测试

滴熔点的测定参照 GB/T 8026—1987; 针入度的测定参照 GB/T 269—1991、GB/T 4985—1985 的测定方法; 酸值的测定参照美国材料实验标准 ASTM D-1386—1978; 胺值的测定参照文献[10]。

2 结果与讨论

2.1 硬脂酸和二乙烯三胺的摩尔比对产品性能的影响

该实验中在 100 ~ 120℃ 滴加二乙烯三胺, 反应温度 140℃, 反应时间 2 h, 催化剂、增硬剂和抗氧剂的质量都为原料总质量的 0.5%, 考察硬脂酸和二乙烯三胺的摩尔比对产品性能的影响, 见图 2。

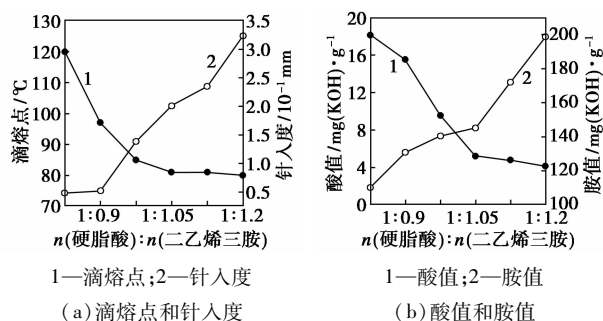


图2 配比对产品滴熔点、针入度、酸值和胺值的影响

由图 2(a) 可以看出随着硬脂酸与二乙烯三胺摩尔比的增加, 产品的针入度升高而滴熔点下降, 当摩尔比达到 1.00: 1.05 时滴熔点的变化较为平稳, 针入度仍有上升的趋势; 由图 2(b) 可以看出随着硬脂酸与二乙烯三胺摩尔比的增加, 产品的酸值下降而胺值上升, 当摩尔比达到 1.00: 1.05 时酸值已基本稳定而胺值上升较快。因为当酸过量时容易生成二酰胺, 所以使二乙烯三胺稍微过量, 如果过量较多导致产品的胺值过高。因此硬脂酸与二乙烯三胺的最佳摩尔比为 1.00: 1.05。

2.2 反应温度对产品性能的影响

该实验中在 100 ~ 120℃ 滴加二乙烯三胺, 硬脂酸和二乙烯三胺的摩尔比为 1.00: 1.05, 反应时间 2 h, 催化剂、增硬剂和抗氧剂的质量都为原料总质量的 0.5%, 考察反应温度对产品性能的影响, 见图 3。

由图 3(a) 可以看出随着反应温度的升高, 产品的滴熔点先升高后下降, 而针入度是先下降, 在反应温度为 130 ~ 150℃ 时针入度达到稳定, 当温度超过 150℃ 时针入度又上升, 因为在较高的温度下反应容易生成咪唑啉等副产物, 对产品的硬度有一定的

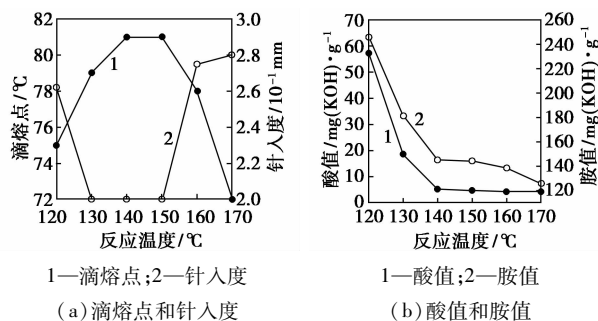


图3 反应温度对产品滴熔点、针入度、酸值和胺值的影响

影响; 由图 3(b) 可以看出随着反应温度的升高, 产品的酸值和胺值都下降, 当反应温度 140℃ 时达到稳定。因此最佳反应温度为 140℃。

2.3 反应时间对产品性能的影响

该实验中在 100 ~ 120℃ 滴加二乙烯三胺, 硬脂酸和二乙烯三胺的摩尔比为 1.00: 1.05, 反应温度 140℃, 催化剂、增硬剂和抗氧剂质量都为原料总质量的 0.5%, 考察反应时间对产品性能的影响, 见图 4。

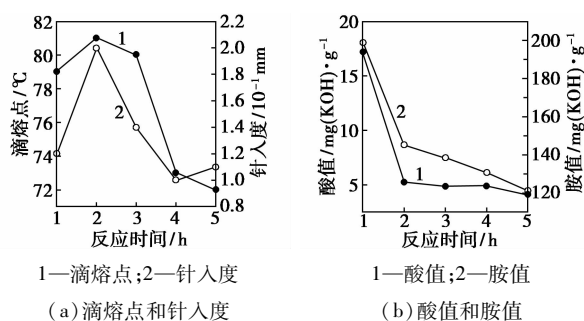


图4 反应时间对产品滴熔点、针入度、酸值和胺值的影响

由图 4(a) 可以看出随着反应时间的增加, 产品的滴熔点和针入度先增加后降低, 反应时间 2 h 时针入度和滴熔点都达到最大而后又降低, 因为反应时间较长将会有二酰胺和环状的咪唑啉生成; 由图 4(b) 可以看出随着反应时间的延长, 产品的酸值和胺值都有下降的趋势, 说明反应时间越长反应越彻底, 但由图 4(a) 看出反应时间长有副产物生成, 因此最佳反应时间为 2 h。

2.4 催化剂用量对产品性能的影响

该实验中在 100 ~ 120℃ 滴加二乙烯三胺, 硬脂酸和二乙烯三胺的摩尔比为 1.00: 1.05, 反应温度 140℃, 增硬剂和抗氧剂的质量都为原料总质量的 0.5%, 考察催化剂用量对产品性能的影响见图 5。

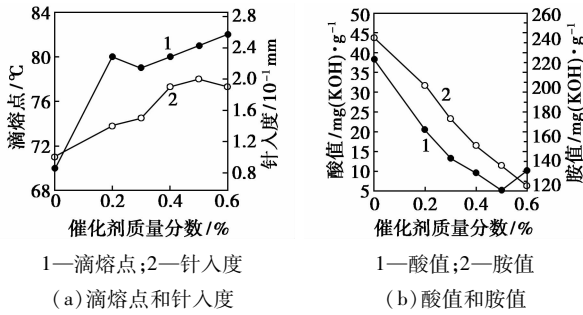


图5 催化剂用量对产品滴熔点、针入度、酸值和胺值的影响

由图5(a)可以看出随着催化剂用量的增加,产品的滴熔点增加,而针入度是先增加,在催化剂质量分数为0.5%时又降低;由图5(b)可以看出随着催化剂用量的增加,产品的胺值是一直降低,而产品的酸值是先降低,在催化剂质量分数为0.5%时又升高。说明催化剂用量过少不利于反应的进行,催化剂用量过多对酸值和针入度也有一定的影响。因此催化剂的最佳质量为原料总质量的0.5%。

2.5 增硬剂用量对产品性能的影响

该实验中在100~120℃滴加二乙烯三胺,硬脂酸和二乙烯三胺的摩尔比为1.00:1.05,反应温度140℃,催化剂和抗氧剂的质量都为原料总质量0.5%,考察增硬剂用量对产品性能的影响,见图6。

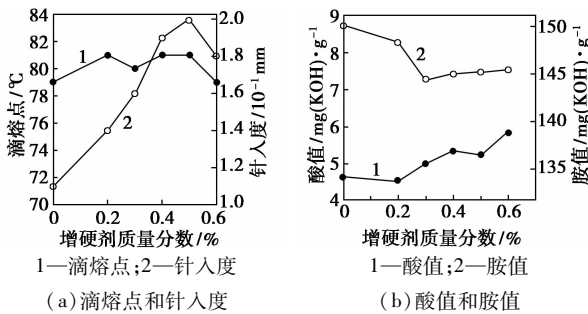


图6 增硬剂用量对产品滴熔点、针入度、酸值和胺值的影响

由图6(a)可以看出随着增硬剂量的增加,产品的滴熔点变化不大,而针入度是先增大后减少,在增硬剂质量为原料总质量的0.5%时,产品的针入度达到最大;由图6(b)可以看出随着增硬剂量的增加,产品的酸值和胺值变化趋势都不太明显。说明增硬剂对产品的酸值、胺值和滴熔点没有太大的影响,只对针入度有一定的影响,因此可以通过增硬剂量来改善产品针入度的大小。由图6(a)可以看出增硬剂的最佳质量为原料总质量的0.5%。

2.6 产品红外表征

采用红外色谱仪对140℃和170℃反应下的产

品进行简单表征(图7)。

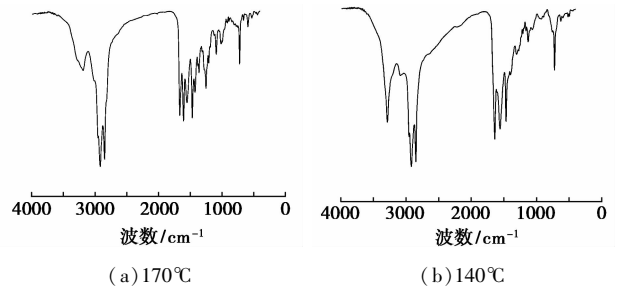


图7 产品红外光谱图

由图7可以看出,140℃时,在3300 cm⁻¹有N—H伸缩振动吸收峰,在1630 cm⁻¹附近有酰胺的羰基伸缩振动吸收峰,在1560 cm⁻¹和1480 cm⁻¹附近是N—H弯曲振动和C—N的伸缩振动。以上都是酰胺类化合物的吸收峰。而在170℃时,虽有以上的特征吸收峰,但都有减弱的迹象,并且在1610 cm⁻¹附近又多了一个C=N吸收峰,说明在此温度下已有咪唑啉的生成。因此要控制在140℃左右才能保证单酰胺化反应的进行。

3 结语

对硬脂酸的二乙烯三胺的单酰胺化工艺进行优化,得出最佳工艺条件为:n(硬脂酸):n(二乙烯三胺)=1.00:1.05,反应温度140℃,二乙烯三胺的滴加温度100~120℃,反应时间2h,催化剂、增硬剂和抗氧剂质量为原料总质量的0.5%。在此工艺条件下得出产品的性能指标:滴点81℃,针入度0.2 mm,酸值为5.23 mg(KOH)/g,胺值145.42 mg(KOH)/g。可以通过增硬剂的量调节产品的针入度,抗氧剂能够控制产品的颜色,合成出的产品质量指标达到国外同类产品的标准,并且产品的成本远低于国内外的同类产品。

参考文献

- [1] 于经元,白书培,康仕芳. 缓释化肥概况(上)[J]. 化肥工业, 1999,26(5):15-17.
- [2] Szyrowski A J. Relationship between chemical structure of imidazoline inhibitors and their effectiveness against hydrogen sulphide corrosion of steels[J]. British Corrosion Journal, 2000, 35(2): 155-160.
- [3] 王慧龙,韩秀丽,郑家葵. 高级脂肪酰胺基咪唑啉的合成及缓蚀研究[J]. 郑州工业大学学报,2001,22(3):62-64.
- [4] Li Zongshi, Zhang Zhuangyu. Amphoteric imidazoline surfactants[J]. Tenside Surf Det,1992,31(2):128-132.
- [5] 吕彤. 咪唑啉中间体的合成研究[J]. 天津纺织工业学院报, 1999,18(1):30-32.

(下转第51页)

1.4 抗静电性能评价

参照 GB/T 6539—1997《航空燃料与馏分燃料电导率测定法》,采用加氢柴油为测试油,于 25℃ 下用燃料电导率仪测定,以加入聚砜后柴油电导率的增加值 ΔK (计算公式如式 1) 的大小来评价产品的抗静电性能,并考察柴油电导率随存储时间的变化情况。

$$\Delta K = K - K_0 \quad (1)$$

式中 K 为加剂后柴油的电导率值 (pS/m); K_0 为空白柴油的电导率值 (pS/m)。

1.5 聚砜的分级及各级分特性黏度测定

用逐步沉淀分级法^[5]将合成的聚砜产品分级,再将各级分产品配成约 0.01 g/mL 的甲苯溶液,于 30℃ 下用乌式黏度计采用一点法测定各级分的相对黏度,并计算各级分的特性黏度。

2 结果及讨论

2.1 聚砜合成条件确定

2.1.1 溶剂种类对聚砜合成反应及产品性能的影响

烯烃与 SO_2 的反应为自由基聚合反应^[6],实施方法为溶液聚合。苯、甲苯、无水乙醇为溶剂对聚砜产率、特性黏度及抗静电效果的影响如表 1 所示 (反应温度为 10~15℃)。

表 1 溶剂对产品收率、特性黏度及性能的影响

溶剂	产率/ %	[η]/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Delta K/\text{pS}\cdot\text{m}^{-1}$							
			0天	1天	2天	3天	4天	5天	6天	
苯	45.3	137.8	106	146	196	232	261	284	296	
甲苯	56.3	45.9	278	312	334	348	335	322	301	
无水乙醇	50.8	120.5	99	130	193	227	259	289	286	

由表 1 可见,甲苯为溶剂时,产率较高,特性黏度明显小于用苯、乙醇作溶剂时产品的特性黏度。由于特性黏度较小,相对分子质量较小,初期在油品中分散性好,与油品中的各类组分相互作用更快,故初期抗静电效果较好。随着储存时间的增加,特性黏度大的产品后期作用效果变好。

(上接第 49 页)

- [6] 李树安. 咪唑啉磺酸盐两性表面活性剂的合成[J]. 精细化工, 1990, 7(4): 75-78.
- [7] 史真. 柔软剂 SCM 的中间体合成研究[J]. 精细化工, 1992, 9(3): 17-18.
- [8] Chaoyang F, Jiashen Z. Corrosion fatigue behavior of carbon steel in

2.1.2 反应温度对聚砜合成反应及产品性能的影响

烯烃与 SO_2 的聚合反应一般在较低的温度下进行^[7],表 2 的结果表明,当反应温度为 0~5℃ 时,聚合反应产率可达 96.8%。储存初期,反应温度为 10~15℃ 及 20~25℃ 的产品由于特性黏度小,抗静电性能较好,但储存后期电导率增加缓慢,并且聚合产率较低。而反应温度为 0~5℃ 和 -10℃ 的产品随着储存时间的增加稳定上长,但 -10℃ 反应产率较低,故较适宜聚合反应温度为 0~5℃。

表 2 反应温度对产品收率、特性黏度及性能的影响

反应 温度/℃	产率/ %	[η]/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Delta K/\text{pS}\cdot\text{m}^{-1}$							
			0天	1天	2天	3天	4天	5天	6天	
-10	50.8	92.3	135	240	311	380	423	435	449	
0~5	96.8	95.7	153	214	269	337	376	395	411	
10~15	56.3	45.9	278	312	334	348	335	322	301	
20~25	63.1	76.8	218	251	273	282	278	270	265	

除上述因素外,引发剂用量、溶剂用量、聚合反应时间等也对聚砜产率及抗静电性能有一定影响。通过实验确定较适宜合成条件为:甲苯与烯烃的摩尔比为 0.5:1.0,引发剂与烯烃的摩尔比为 1:(20~25),反应温度为 0~5℃,反应时间为 12 h。

2.2 合成抗静电剂的红外光谱表征

将较适宜条件下合成的产品纯化后进行 IR 分析,结果表明,产品在 $1\,317\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,128\text{ cm}^{-1}$ 处具有明显的 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的吸收峰,表明烯烃与二氧化硫发生了聚合; $1\,745\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,648\text{ cm}^{-1}$ 2 处大小相等的吸收峰是顺酐的 2 个 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,说明顺酐与烯烃发生了聚合。

2.3 聚砜相对分子质量与其抗静电性能之间的关系

上述条件实验结果表明,产品分子质量大小对其抗静电性能影响较大。为了进一步证实这一点,将反应温度为 0℃、反应时间为 12 h 合成的产品用逐步沉淀法分成 4 级,相对分子质量由大到小依次为 1 级分、2 级分、3 级分和 4 级分,特性黏度值分别

drilling fluids[J]. Corrosion, 1998, 54(8): 651-656.

- [9] 刘瑞斌,陈慧玉,王慧龙,等. 烷基咪唑啉中间体合成的最佳反应条件的研究[J]. 渤海大学学报, 2004, 25(3): 213-216.
- [10] 叶美君. 聚酰胺树脂中胺值的测定[J]. 热固性树脂, 1999, 2(2): 51-53. ■