

新型汽车防锈底漆蜡的合成研究

张建雨¹, 孟国平¹, 冯跃跃²

(1. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237; 2. 上海焦耳蜡业有限公司, 上海 200434)

摘要:以油脂、甘油、己二酸和1,6-己二胺等为主要原料,采用脂肪酸溶剂法和酰胺化改性,合成出了能够用于汽车防锈底漆的韧性酰胺蜡。结果表明其最佳合成工艺条件为:酯化温度200℃,酯化时间3h;酰胺化温度190℃,酰胺化时间3h;反应物最佳配比为油脂质量分数10%, $m(\text{己二胺实际添加量}):m(\text{己二胺理论添加量})=1:1$ 。在该工艺条件下产品滴熔点大于100℃,酸值与胺值均小于10 mg(KOH)/g,蜡膜明度 L^* 大于80,表面平整细密,反复弯折不脱落、不断裂,达到了汽车防锈底漆的性能要求。

关键词:防锈底漆;蜡;蓖麻油;桐油;酰胺化

中图分类号:TQ645.93

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)08-0060-03

Synthesis of a new type wax as car anti-rust primer

ZHANG Jian-yu¹, MENG Guo-ping¹, FENG Yue-yue²

(1. School of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Joule Wax Industry Co., Ltd., Shanghai 200434, China)

Abstract: A new type of amide wax is synthesized by fatty-acid-solvent and amidation methods using oil, glycerin, adipic acid and 1,6-hexanediamine as raw materials, which can be used as car anti-rust primer. The results show that, the optimal reaction condition is shown as follows: 200℃ of esterification temperature, 3 hours of esterification time, 190℃ of amidation temperature, 3 hours of amidation time, 10 wt% of oil content in monoacid, 1:1 of $m(\text{actual adipic amine}):m(\text{theoretical adipic amine})$. Under the optimal reaction condition, the dropping point of wax is more than 100℃. The amine value and acid value are less than 10 mg(KOH)/g. The film lightness L^* is more than 80. The wax surface is dense and smooth. And the wax film can not fall off and break after repeatedly kinking. It meets with the performance requirements of automotive anti-rust primer.

Key words: anti-rust primer; wax; castor oil; tung oil; amidation

在环境问题日益严峻,人们对于涂料安全问题的关注越来越多,而传统防锈底漆多为高VOC的溶剂型和低VOC的水性漆^[1],前者有毒,挥发性强,正逐步被绿色无污染的后者取代,虽然水性漆在环境健康方面优势明显,但其在防锈性能方面却有着一定缺陷,与金属底材的附着力、与颜料的润湿分散性相对较差,干燥时间过长,所形成的漆膜也不够平整,影响与面漆的结合。而使用熔融蜡作为成膜物质,不仅低VOC、成膜快,而且形成的漆膜表面平整,有利于和面漆的结合^[2]。笔者利用甘油、增塑剂、己二酸和油脂合成了附着力好、颜色浅的醇酸树脂蜡,并用己二胺改性赋予了其高熔点的特性。

1 实验部分

1.1 主要原料

蓖麻油,工业级,上海日昊化工有限公司;桐油,工业级,江苏东湖油品有限公司;增塑剂,上海焦耳蜡业有限公司;甘油、己二酸、1,6-己二胺、二甲苯,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 实验原理

利用陈世杰配方公式计算50%油度醇酸树脂蜡的配方^[3],并用油脂A(蓖麻油和桐油的复配物,实验室自制)取代部分单元酸引入侧链羟基,以脂肪酸溶剂法^[4]进行醇解酯化反应。至酸值降低到一定程度后降温加入己二胺,与聚合物长链及体系中的游离羧基进行酰胺化反应。由于醇解酯化和酰胺化反应过程中极易氧化变黑,因此在醇解酯化反应前和酰胺化反应全程均需通氮气,而在酯化反应阶段通氮气则会带走低沸反应物导致反应失败,因而加入二甲苯作为回流溶剂,能保护反应不受氧化并加快反应进程。

1.3 实验步骤

首先边通氮气边升温,在低沸反应物被吹出前停通氮气,并加入总物料质量5%的回流二甲苯,继续升温至醇解酯化温度,待产物酸值降低到55 mg(KOH)/g时降温至130℃,通氮气5 min后加入己二胺,升温后进行酰胺化反应。反应结束后抽真空除去反应产生的水和剩余的二甲苯,得到最后产品。

1.4 防锈底漆蜡的表征和检测方法

产品结构采用傅里叶红外测定仪进行表征;白度(明度 L^*)采用 BYK-Gardner 的 Spectro-Guide 色彩仪测定;60°光泽用 BYK-Gardner 的 Tri-Gloss 光泽仪测定;酸值采用国标 GB/T 264—1983 测定;滴熔点采用国标 GB/8026—87 测定;针入度采用国标 GB/T269—91 测定。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

在酯化阶段,当聚合物发生氧化交联产生体型结构时,产物的颜色变黑,针入度降低,韧性和附着均会变差。由图 1 可知,酯化温度高于 200℃ 时,产物的明度 L^* 和针入度都成直线下降,发生了氧化交联;小于 200℃ 则反应进程偏慢,聚合程度低,因此酯化温度取 200℃ 较为合适。

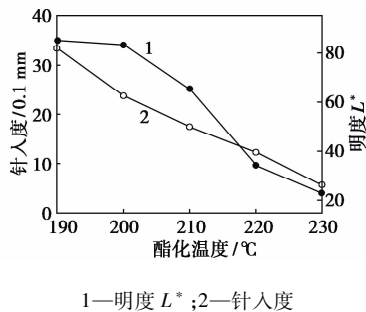


图 1 酯化温度对产物明度 L^* 和针入度的影响

在酰胺化阶段,反应温度小于 180℃ 时达到反应平衡较慢,产物胺值大于 10 mg(KOH)/g,如图 2 所示;而大于 190℃ 时则容易使己二胺等低沸物被氮气带出,导致实际反应物配比偏离理论加入量,因此酰胺化温度取 190℃ 较为合适。

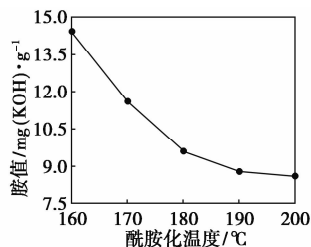


图 2 酰胺化温度对产品胺值的影响

2.2 反应时间的影响

图 3 表明酯化反应时间对酰胺化反应结果的影响,时间过短则产物聚合程度偏低,酰胺化后滴熔点不高;时间过长则体系中的游离羧基偏少,无法形成足够的酰胺键。由图 6 也可知,当己二胺的实际理论比为 1 时,酯化反应 3 h 的胺值最小,因此酯化反应时间 3 h 较为合适。

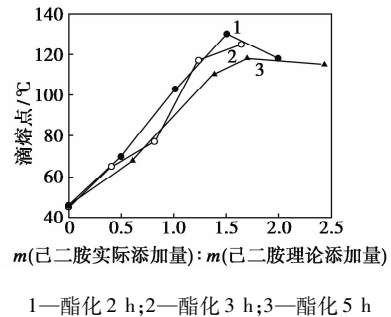


图 3 酯化反应时间对产物滴熔点的影响

由于反应体系中有大量不饱和双键和氨基等易氧化基团,因此反应时间越长,产物颜色越黑,如图 4 所示,酰胺化时间大于 3 h 后明度 L^* 迅速降低,颜色变黑;而小于 3 h 则反应不够彻底,胺值过高,大于 10 mg(KOH)/g。因此综合考虑胺值和颜色,酰胺化时间取 3 h 较为合适。

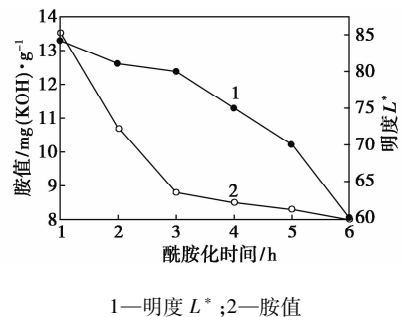


图 4 酰胺化时间的影响

2.3 己二胺添加量的影响

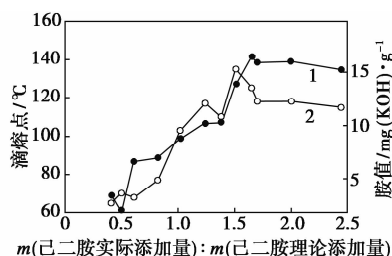
酯化反应后会残余部分羧基,而正好能与体系中残余羧基完全反应的己二胺加入量称之为理论加入量,己二胺实际加入量与理论加入量的比值对产品滴熔点和胺值影响很大(图 5)。当该比值大于 1.5 时,过量己二胺与己二酸反应生成聚己二酸己

(上接第 59 页)

- [6] 陶阿建,蒋晓庄. 用强酸树脂催化合成高含量乙酸异龙脑酯[J]. 上海化工,2008,33(9):14-16.
- [7] 李琴,柳云骐,周永敏,等. 负载型杂多酸催化 2-丁烯与醋酸直接酯化[J]. 石油化工,2007,36(12):1220-1224.
- [8] 王富丽,侯鑫,徐东,等. 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ 的合成及其催化活性[J]. 化工科技,2007,15(2):1-4.

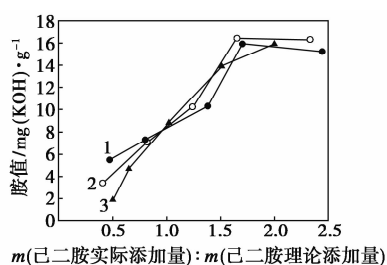
- [9] 彭彩云,刘平安,王福东,等. 氯化高锡催化合成乙酸环己酯[J]. 中国实用医药,2006,1(9):27-28.
- [10] Jignesh G, Surendra M, Sanjay M. Esterification of acetic acid with butanol in the presence of ion-exchange resins as catalysts[J]. Ind Eng Chem Res,2003,42:2146-2155.
- [11] 郭志武,靳海波,佟泽民. 环己酮、环己醇制备技术进展[J]. 化工进展,2006,25(8):852-818. ■

二胺(尼龙 66),导致产物熔程变大,产物非均相;图 5 中,该比值为 1.0 时胺值小于 10 mg(KOH)/g,滴熔点高于 100℃。图 6 表明当该比值小于 1.0 时,酯化反应 3 h 的胺值最小。因此酯化反应 3 h、己二胺实际理论比取 1.0 较为合适。



1—胺值;2—滴熔点

图 5 己二胺添加量对滴熔点和胺值的影响



1—酯化 5 h;2—酯化 2 h;3—酯化 3 h

图 6 己二胺添加量对胺值的影响

2.4 油脂 A 添加量的影响

蓖麻油的主要成分是带羟基脂肪酸,其参与生成的醇酸树脂为典型的 ABA 型聚合物,A 端为伸展在溶媒中的脂肪族长链或者芳香族长链,B 端为具有极佳底材附着力和颜料亲和力的羟基基团^[5];而桐油的主要成分是含有 3 个不饱和双键的脂肪酸,能加快产物的干燥速度和提高蜡膜表面的平整度。因此用油脂 A 部分取代增塑剂能够生成附着力优异、表面平整的醇酸树脂蜡。表 1 为单元酸中油脂 A 的质量分数对产物性能的影响,当单元酸中油脂 A 的质量分数少于 40% 所生成的产物是固态的蜡状物质,而超过 40% 则是液态的醇酸树脂,小于 5% 的醇酸树脂蜡附着力较差,因此确定油脂 A 的质量分数为 10%,此时产物的针入度较低,附着力较好。

表 1 单元酸中油脂 A 含量对产物针入度、附着力和柔韧性的影响

油脂 A 的质量分数/%	0	5	10	15	20	30	40
针入度(0.1 mm)	6.6	12.1	23.8	33.5	56.1	88.9	—
附着力和柔韧性 ^①	差	较好	好	好	好	好	—

注:①附着力测试方法为将蜡熔融后涂膜于干净铁片,冷却后反复弯折铁片,观察是否脱落断裂。

2.5 产品红外表征

采用 Nicolet 6700 型红外光谱仪对最佳反应条件下的产品进行简单表征(见图 7)。

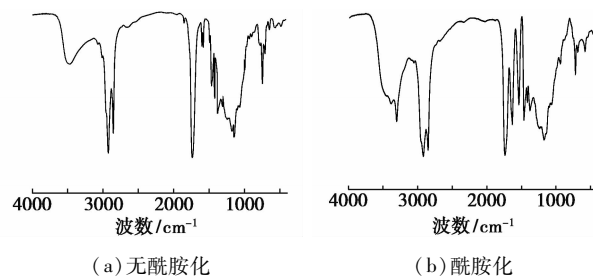


图 7 产品红外光谱图

由图 7 可以看出,酰胺化前,1 740 cm^{-1} 和 1 180 cm^{-1} 附近是 C=O 和 C—O 的伸缩振动吸收峰,3 470 cm^{-1} 附近是 O—H 的伸缩振动峰,730 cm^{-1} 附近是 C=C 不饱和双键的伸缩振动峰,这些都是醇酸酯类化合物的特征吸收峰。而酰胺化后,在上述特征峰的基础上又多出了如下吸收峰:3 300 cm^{-1} 附近有 N—H 伸缩振动吸收峰,在 1 630 cm^{-1} 附近有酰胺的羰基伸缩振动吸收峰,在 1 540 cm^{-1} 和 1 470 cm^{-1} 附近是 N—H 弯曲振动和 C—N 的伸缩振动,这些都是酰胺类化合物的特征吸收峰。由此可知,本实验中合成出了以醇酸酯类结构为主体,含有酰胺键的化合物。

3 结语

通过油脂 A 和己二胺改性的防锈底漆蜡具有羟基基团、不饱和双键和酰胺键,能够增加与极性底材(金属)的附着力,增加干燥速度、表面平整度和防锈蜡的耐热性,因此能够用作汽车防锈底漆蜡。最佳工艺条件下产品的性能为:滴熔点 108℃、胺值 8.8 mg(KOH)/g、明度 L^* 80(BYK 色彩仪)、针入度 1.3 mm、酸值 5.4 mg(KOH)/g、60°光泽 90、凝固干燥时间小于 5s,并且表面平整,附着力和韧性均较好。

参考文献

- [1] 俎喜红,胡剑青,王锋,等. 环境友好防锈涂料的研究进展[J]. 化工进展,2008,27(9):1394-1399.
- [2] 庞启财. 防腐蚀涂料涂装和质量控制[M]. 北京:化学工业出版社,2003:141-144.
- [3] 陈世杰. 涂料工业:醇酸树脂漆[M]. 北京:化学工业出版社,1997:352-361.
- [4] Akintayo C O, Adebawale K O. Synthesis and characterization of acrylated Albizia benth medium oil alkyds[J]. Progress in Organic Coatings,2004,50(4):207-212.
- [5] 杨其岳. 涂料工业:助剂[M]. 北京:化学工业出版社,1997:116-118. ■