技术进步

氧化蜡改性醇酸树脂蜡性能的影响研究

张建雨　孙睿霄　　沈春明　潘　琪　张硕鹏　牛效沛
华东理工大学能源化工系（上海　200237）　上海五将化工科技有限公司（上海　200171）

摘　要　以蓖麻油、甘油、邻苯二甲酸酐、费托合成蜡 A28 及氧化石蜡为原料合成油溶性醇酸树脂蜡。分别考察了聚酯化反应时间，A28 蜡及氧化石蜡加入量对中、长油度醇酸树脂蜡酸值、针入度、滴熔点的影响。实验结果表明制备醇酸树脂蜡的较佳配方为：蓖麻油 72.1 g、甘油 21.7 g、邻苯二甲酸酐 40.5 g、A28 17.1 g、聚酯化反应时间 4 h，合成的醇酸树脂蜡酸值：18.96 mg KOH/g、滴熔点 102 ℃、针入度 13.40 mm。

关键词　醇酸树脂蜡　酸值　滴熔点　针入度
中图分类号　TQ 645.9+3

经过几十年的发展，醇酸树脂涂料的合成技术成熟、原料易得、涂膜综合性能良好，但它也有明显的缺点，如涂膜干燥缓慢、硬度低、耐水性差、气干醇酸树脂涂料受光照易黄变、耐候性不佳等，在用途上受到了限制，需要通过改性来提高其综合性能。一般有物理改性、改性剂起羧基作用的化学改性、改性剂起羟基作用的化学改性、利用双键反应的化学改性等。本实验对其进行改性的方法是改性剂起羧基作用的化学改性，采用两种不同的氧化蜡，即氧化 F-T 合成蜡、氧化石蜡，代替部分邻苯二甲酸酐对醇酸树脂进行改性，合成出新的醇酸树脂蜡。合成的醇酸树脂蜡具有耐水性好、滴熔点高、防锈性好的特点，可作为汽车内腔防锈蜡，填补了国内空白。

1　实验部分

1.1　试剂

蓖麻油，分析纯，上海吴昊化工有限公司；甘油，分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司；邻苯二甲酸酐，分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司；氮气，高纯，上海凌峰化学试剂有限公司；氢氧化锂，分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司；F-T 费托合成蜡 A28（酸值 29 mgKOH/g、滴熔点 95 ℃），上海五将化工科技有限公司；氧化石蜡（酸值 30 mgKOH/g、滴熔点 58 ℃），上海五将化工科技有限公司；二甲苯，分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司；95%乙醇，分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2　仪器与设备

电动搅拌器，90 W；电热器，500 mL；四口烧瓶，250 mL；滴定管，0~100 mL；精密增力电动搅拌器；温度自动控制仪；Magna-IR 550 傅里叶红外光谱仪。

1.3　实验步骤

将蓖麻油、适量邻苯二甲酸酐加入装有冷凝管、搅拌器、温度计以及油水分离器的四口烧瓶中，通 N_2 升温至 260 ℃，在 260 ℃下保持 1.5 h，使蓖麻油脱水，在油水分离器中加入占原料总量 2%的二甲苯，使其能够带出反应生成的水，然后再降温到 200 ℃以下，加入甘油和少量的氢氧化锂，加完后升温至 220 ℃，反应 30 min，加入 A28 蜡或氧化石蜡，再降温至 180 ℃，加入剩余的邻苯二甲酸酐，升温到 200 ℃反应 4 h，同时在油水分离器中补加占原料总量 4%的二甲苯，并不断地从体系中排出水，然后出料。实验装置如图 1 所示。

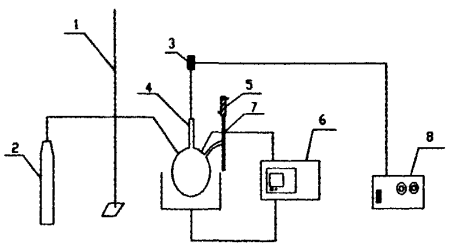

图 1　实验装置简图

1.铁架台　2.氮气瓶　3.直流电机　4.四口烧瓶　5.冷凝管　6.温度自动控制仪　7.分水器　8.电动搅拌器

第一作者简介：张建雨　男　1961 年生　副教授　2002 年华东理工大学博士毕业　主要研究特种蜡及蜡乳液　已发表论文 30 余篇

万方数据

1.4 性能测试

产品酸值的测定参照 GB 6743-1986;蜡的滴熔点的测定参照国际标准 ISO 6244-1982;蜡的针入度的测定参照 GB/T 4985-1998。

2 结果与讨论

经过配方设计,长油度醇酸树脂的配方为:蓖麻油 72.1 g、甘油 21.7 g、苯酐 25.0 g;中油度醇酸树脂的配方为:蓖麻油 72.1 g、甘油 21.7 g、苯酐 48.5 g。用氧化蜡代替部分苯酐对醇酸树脂进行改性,酌量减少苯酐的用量,长油度醇酸树脂蜡中苯酐减少为 20.5 g,中油度醇酸树脂蜡中苯酐减少为 40.5 g。

2.1 聚酯化反应时间对中油度醇酸树脂蜡酸值、针入度、滴熔点的影响

固定配方为蓖麻油 72.1 g、甘油 21.7 g、苯酐 40.5 g、A28 19.9 g,仅改变聚酯化反应时间,考察反应时间对酸值、针入度的影响,结果如图 2 所示。

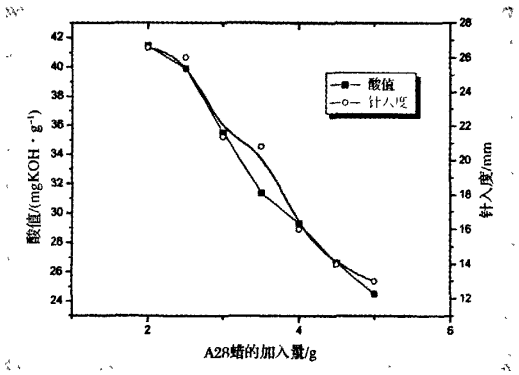

图 2　聚酯化反应时间对酸值、针入度的影响

中油度醇酸树脂蜡的酸值和针入度都是随聚酯化反应时间的增加而降低。这是因为时间越长,酯化反应程度越高,酸值越低。时间越长,蜡中的烷基链与醇酸树脂接枝程度越高,还有少部分不饱和脂肪酸的加成反应,体系变稠、胶化,使硬度增大,针入度减小。

同时考察了反应时间对滴熔点的影响,如图 3 所示。

中油度醇酸树脂蜡的滴熔点随聚酯化反应时间的增加先增高后降低。这是因为时间越长,蜡中的烷基链与醇酸树脂接枝程度会升高,滴熔点相应升高,但达到一定时间后,醇酸树脂发生缩聚反应,产物是线性分子,滴熔点随即变低。结合图 3 可以得出聚酯化的最佳反应时间为 4 h。

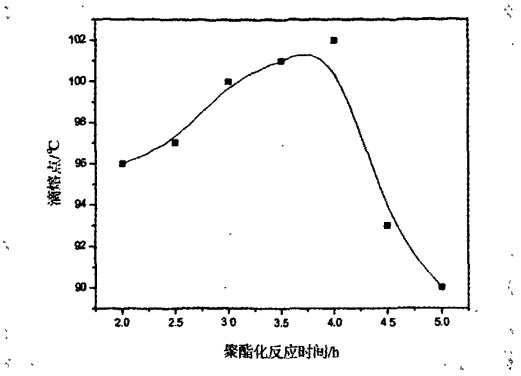

图 3　聚酯化反应时间对滴熔点的影响

2.2 A28 蜡加入量对中、长油度醇酸树脂蜡酸值、针入度、滴熔点的影响

长油度醇酸树脂蜡 70%油度各原料的加入量:蓖麻油 72.1 g、甘油 21.7 g、苯酐 20.5 g、A28 蜡适量;中油度醇酸树脂蜡 50%油度各原料的加入量:蓖麻油 72.1 g、甘油 21.7 g、苯酐 40.5 g、A28 蜡适量。聚酯化反应时间为 4 h。考察 A28 蜡加入量分别对中、长油度醇酸树脂酸值的影响,如图 4 所示。

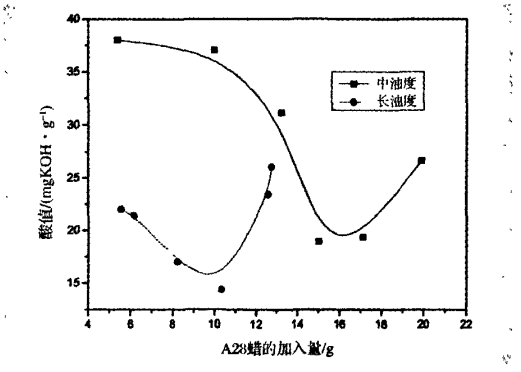

图 4　A28 蜡加入量对中、长油度醇酸树脂蜡酸值的影响

对中油度醇酸树脂蜡来说,当 A28 蜡的加入量超过 19.9 g 时蜡析出;对长油度醇酸树脂蜡来说,当 A28 蜡的加入量超过 12.76 g 时蜡析出,但酸值的变化都呈先下降后上升的趋势,这是由于 A28 蜡中的羟基消耗醇酸树脂中的羧基,酸值会下降,但是随着蜡加入量的增大,羧基被消耗完,A28 蜡中的羧基累积使酸值增大。

A28 蜡加入量对中、长油度醇酸树脂蜡针入度的影响如图 5 所示。

中、长油度醇酸树脂蜡针入度随 A28 蜡加入量的增大而减小,但中油度醇酸树脂蜡比长油度醇酸树脂蜡硬。醇酸树脂是浓稠液体,蜡是固体,蜡加入

万方数据

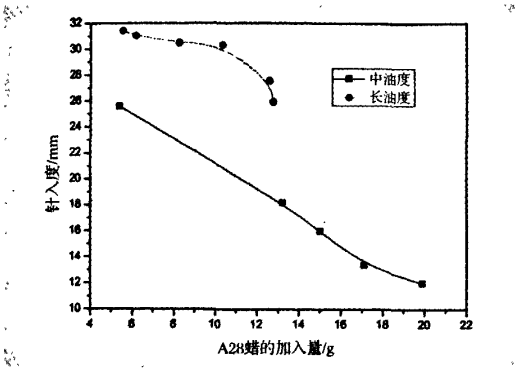

图5 A28蜡加入量对中、长油度醇酸树脂蜡针入度的影响

越多针入度越小,而油度越大针入度越大。

A28蜡加入量对中、长油度醇酸树脂蜡滴熔点的影响如图6所示。

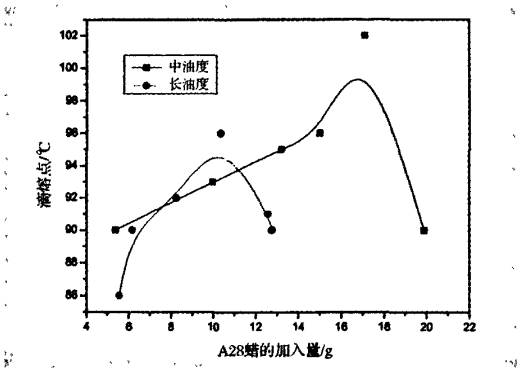

图6 A28蜡加入量对中、长油度醇酸树脂蜡滴熔点的影响

中、长油度醇酸树脂蜡滴熔点随A28蜡加入量的增大先增加后减小,中油度醇酸树脂蜡在17.1 g处最高、长油度醇酸树脂蜡在10 g处最高。A28蜡滴熔点为95 ℃,能显著提高醇酸树脂的滴熔点,但随着蜡加入量的增大,蜡由于过量而析出,使滴熔点下降。加入A28蜡的长油度醇酸树脂蜡硬度、滴熔点均比中油度醇酸树脂蜡低,中油度醇酸树脂蜡在聚酯化的反应时间为4 h,配方为:蓖麻油72.1 g、甘油21.7 g、邻苯二甲酸酐40.5 g、A28 17.1 g时酸值低,针入度低、滴熔点高。

2.3 氧化石蜡加入量对中、长油度醇酸树脂蜡酸值、针入度、滴熔点的影响

中、长油度醇酸树脂蜡的配方如前,氧化石蜡加入适量,聚酯化反应时间为4 h。考察了氧化石蜡加入量分别对中、长油度醇酸树脂酸值的影响,如图7所示。

中、长油度醇酸树脂蜡的酸值都随氧化石蜡加

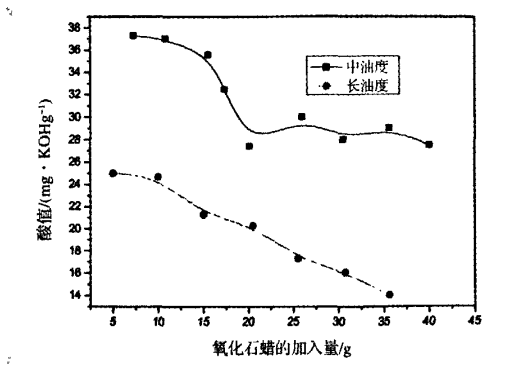

图7 氧化石蜡加入量对中、长油度醇酸树脂蜡酸值的影响

入量的增大而减小,由于氧化石蜡的分子量大,它的酸当量数小,蜡中的羟基起作用,所以酸值降低。

氧化石蜡加入量对中油度醇酸树脂蜡针入度的影响如图8所示。

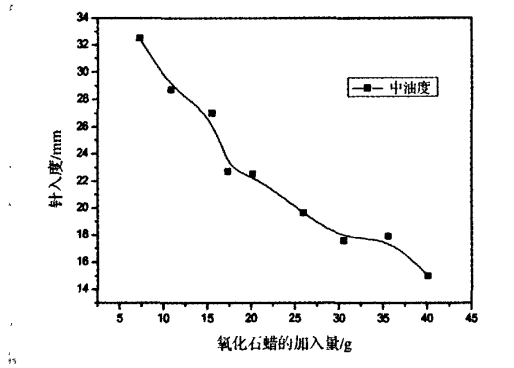

图8 氧化石蜡的加入量对中油度醇酸树脂蜡的影响

中油度醇酸树脂蜡针入度随氧化石蜡加入量的增大而减小,长油度醇酸树脂蜡是液态的。

氧化石蜡加入量对中、长油度醇酸树脂蜡滴熔点的影响如图9所示。

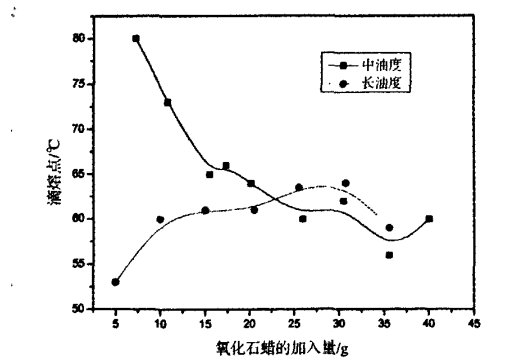

图9 氧化石蜡加入量对中、长油度醇酸树脂蜡滴熔点的影响

万方数据

中油度醇酸树脂蜡随氧化石蜡的加入量增大而减小，长油度醇酸树脂蜡随氧化石蜡加入量的增大先增加后减小,幅度不大,因为氧化石蜡的滴熔点只有 58 ℃。

加入氧化石蜡的醇酸树脂蜡不管长油度、中油度针入度大、滴熔点低,不适合作汽车内腔防锈蜡。

综上所述,低酸值、低针入度、高滴熔点可作为汽车内腔防锈蜡为 50%油度加 A28 的醇酸树脂蜡,配方为:蓖麻油 72.1 g、甘油 21.7 g、苯酐 40.5 g、A28 17.1 g。

2.4 醇酸树脂蜡的红外谱图

聚酯化反应时间为 4 h,按最佳配方反应的中油度醇酸树脂蜡的红外谱图如图 10 所示。

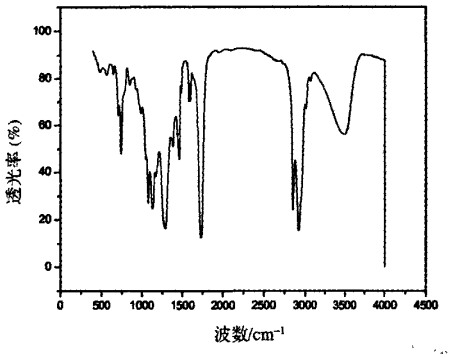

图 10　最佳配方醇酸树脂蜡的红外谱图

1 850 cm^{-1}、1 770 cm^{-1} 是邻苯二甲酸酐的特征吸收峰;1 600 cm^{-1}、1 580 cm^{-1}、1 450 cm^{-1}、1 500 cm^{-1} 是苯环上 C=C 伸缩振动的吸收峰;3 060 cm^{-1} 是苯环上 =C-H 伸缩振动吸收峰;750 cm^{-1} 是苯环上 $-CH_2-$ 变形振动吸收峰，表示邻位取代;3 500 cm^{-1} 是 -O-H 伸缩振动峰;2 962 cm^{-1} 是 $-CH_3$ 不对称伸缩振动吸收峰;1 380 cm^{-1} 是其对称变形振动吸收峰;2 930 cm^{-1} 是 $-CH_2-$ 不对称伸缩振动;1 735 cm^{-1} 是饱和高级脂肪酸 C=O 伸缩振动吸收峰。由此可知醇酸树脂蜡中有苯环、羟基、羧基、甲基、亚甲基。

3 结论

可用于汽车内腔防锈醇酸树脂蜡的最佳配方为:蓖麻油 72.1 g、甘油 21.7 g、邻苯二甲酸酐 40.5 g、A28 17.1 g,聚酯化时间为 4 h。合成的醇酸树脂蜡酸值为 18.96 mg KOH/g、滴熔点为 102 ℃、针入度为 13.40 mm。

参考文献:

[1] Akintayo CO, Adebowale KO. Synthesis and characterization of acrylated Albizia benth medium oil alkyds[J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 50(4): 207-212.

[2] 单文国, 崔秀菊, 刘桂军. 热熔型路标涂料的研制[J]. 河北化工, 2003, 35(10): 5-53.

[3] 叶代勇, 马正军, 涂伟平, 等. 基础醇酸树脂对苯乙烯改性醇酸树脂的影响 [J]. 化学反应工程与工艺, 2000 (3): 286-290.

[4] 赵其中, 孙凌, 黄歆, 等. 丙烯酸改性醇酸树脂合成研究 [J]. 上海涂料, 2006, (12): 4-6.

[5] 李昕. 醇酸树脂涂料的改性研究 [J]. 天津化工, 2008, 22(5): 5-7.

[6] 叶家波, 胡乔生, 范小林. 涂料用醇酸树脂的改性研究 [J]. 江西化工, 2006, 1(2): 55-56.

收稿日期:2009 年 10 月

The Study of Alkyd Resin Modified by Oxidized Wax

Zhang Jianyu　Sun Ruixiao　Shen Chunming　Pan Qi　Zhang Shuopeng　Niu Xiaopei

Abstract: By using castor oil, glycerine, phthalic anhydride, Fischer-Tropsch Process wax (A28) or oxidized petroleum wax synthesize alkyd resin wax. Examining the influence of polyesterification time, quantity of A28 and oxidized petroleum wax to acid value, penetration degree, solidifying point of alkyd resin of different oil-length, found the formula of a kind of car wax cavity.The polyesterification time was 4 h.The formula was: castor oil 72.1 g; glycerine 21.7 g; phthalic anhydride 40.5 g; A28 17.1 g. The acid value of alkyd resin wax was 18.96 mgKOH/g; The penetration degree was 13.40 mm; The solidifying point was 102 ℃.

Key words: Alkyd resin wax; Acid value; Solidifying point; Penetration degree

《上海化工》恭祝广大读者新年快乐!

万方数据

氧化蜡改性醇酸树脂蜡性能的影响研究

作者： 张建雨， 孙睿霄， 沈春明， 潘琪， 张硕鹏， 牛效沛， Zhang Jianyu， Sun Ruixiao， Shen Chunming， Pan Qi， Zhang Shuopeng， Niu Xiaopei

作者单位： 张建雨,孙睿霄,Zhang Jianyu,Sun Ruixiao(华东理工大学能源化工系,上海,200237)， 沈春明,潘琪,张硕鹏,牛效沛,Shen Chunming,Pan Qi,Zhang Shuopeng,Niu Xiaopei(上海五将化工科技有限公司,上海,200171)

刊名： 上海化工

英文刊名： SHANGHAI CHEMICAL INDUSTRY

年，卷(期)： 2010,35(1)

参考文献(6条)

1. 李昕 醇酸树脂涂料的改性研究[期刊论文]-天津化工 2008(05)

2. 赵其中;孙凌;黄歆 丙烯酸改性醇酸树脂合成研究[期刊论文]-上海涂料 2006(12)

3. 叶代勇;马正军;涂伟平 基础醇酸树脂对苯乙烯改性醇酸树脂的影响[期刊论文]-化学反应工程与工艺 2000(03)

4. 单文国;崔秀菊;刘桂军 热熔型路标涂料的研制 2003(10)

5. Akintayo CO;Adebowale KO Synthesis and characterization of acrylated Albizia benth medium oil alkyds[外文期刊] 2004(04)

6. 叶家波;胡乔生;范小林 涂料用醇酸树脂的改性研究[期刊论文]-江西化工 2006(02)

本文链接：http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_shhg201001002.aspx