

# 乙撑双硬脂酰胺的合成新工艺

张建雨, 陈常见  
(华东理工大学 资源与环境工程学院 能源化工系, 上海 200237)

[摘要]研究以乙二胺和硬脂酸为主要原料, 在常压下一步法制备乙撑双硬脂酰胺, 通过添加抗氧剂解决了产品颜色发黄的问题。实验结果表明最佳工艺条件为:  $n(\text{硬脂酸}) : n(\text{乙二胺}) = 1 : 0.57$ ; 乙二胺滴加温度 100 ℃, 滴加时间 40~60 min; 反应温度 200 ℃; 反应时间 4~5 h; 催化剂为磷酸其用量为硬脂酸质量的 0.5%; 抗氧剂的用量为硬脂酸质量的 0.4%。抗氧剂的加入能够显著提高产品的颜色。

[关键词]乙撑双硬脂酰胺; 抗氧剂; 乙二胺; 润滑剂  
[中图分类号]TQ [文献标识码]A [文章编号]1007-1865(2010)11-0230-03

## New Process for the Synthesis of Ethylene Bis Stearamide

Zhang Jianyu, Chen Changjian  
(School of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** In the study, with ethylene diamine and stearic acid as raw material, ethylene bis stearamide were prepared by adding antioxidant to solve the problem of yellow color, at normal pressure. Experimental results showed that the optimum technology condition were as follows:  $n(\text{stearic acid}) : n(\text{Ethylenediamine}) = 1 : 0.57$ ; the temperature and rang of time of ethylenediamine dropping were 100 ℃ and 40~60 min; the optimum temperature and rang of time of reaction were 200 ℃ and 4~5 h; phosphoric acid as the catalyst for the dosage of the quality of the stearic acid 0.5%; antioxidant for the dosage of the quality of the stearic acid 0.4%. Antioxidant can significantly improve the color of product.

**Keywords:** ethylene bis stearamide; antioxidant; ethylenediamine; lubricant

脂肪酸双酰胺类化合物广泛用于各种高分子材料和木塑材料中, 具有润滑、脱模、抗粘接、抗静电和促进颜料分散、增加制品表面光泽等多种功能。乙撑双硬脂酰胺(EBS)是最早开发并且应用最为广泛的脂肪酸双酰胺类化合物之一, 他具有内外两种润滑作用, 不但能够改善高分子材料自身加工特性, 而且能够使制品具有良好的应用性能。国外早在 60 年代就开始了 EBS 的工业化生产, 目前以 EBS 为主要组成商品品牌有几十种<sup>[1-3]</sup>。我国直到 70 年代末期才开始对 EBS 进行研究开发<sup>[4]</sup>。

EBS 树脂属于脂肪族聚酰胺类化合物, 脂肪酰胺类化合物的合成方法很多一般可采用四种路线来合成<sup>[5-8]</sup>。(1)脂肪酸与胺类化合物反应; (2)脂肪酸酯与胺类化合物反应; (3)酰氯与胺类化合物反应; (4)脂化合物的水解。国内外最常用的是第一种方法, 该方法工艺简单, 反应条件温和, 无三废。尽管 EBS 合成工艺简单, 但国内产品均存在颜色发黄, 色泽偏高, 质量偏差的弊端, 因此国内所需优质 EBS 都依附进口<sup>[9]</sup>。

在我国脂肪酸双酰胺化合物的开发和应用尚处于起始阶段。为适应日益发展的聚合物加工工业需要, 必须大力开展这类产品的开发研究工作。本研究课题的目的是在前人的研究基础上, 探索出合成乙撑双硬脂酰胺最佳工艺条件, 通过添加抗氧剂解决产品颜色发黄, 色泽偏高的问题, 提高了产品质量, 能够解决高质量的已撑双硬脂酰胺主要依靠进口的问题。

## 1 实验部分

### 1.1 实验方法及原理

把硬脂酸加入四口烧瓶中, 在氮气的保护下加热融化, 加入 0.4% 的催化剂(相对于硬脂酸质量)当温度升到 70~120 ℃时用恒压滴液漏斗滴加乙二胺, 保持在 40 min 左右滴加完毕。硬脂酸与乙二胺的摩尔比为 1 : 0.5~1 : 0.6, 滴加完毕使温度慢慢升高, 在 130 ℃保温 1 h, 然后慢慢升温到 160~200 ℃保持 3~5 h 使之进行脱水反应, 随着反应的进行, 生成的水被惰性气体带出。待酸值小于 10 mgKOH/g 时终止反应。稍加冷却, 约在 160 ℃时放料<sup>[10-12]</sup>。实验原理见参考文献<sup>[10-11]</sup>。

### 1.2 产品性能测试

(1)滴熔点的测定, 参照 GB/T8026-87; (2)酸值的测定参照美国材料实验标准 ASTMD-1386-78; (3)胺值的测定方法见文献[13]; (4)白度: sp60 系列积分球式分光光度仪, 参照 GB 12097-89。

### 1.3 正交实验设计

通过大量的预实验得知影响合成乙撑双硬脂酰胺的工艺条件有: 硬脂酸和乙二胺的配比, 乙二胺的滴加时间, 乙二胺的滴加温度, 反应温度, 反应时间, 催化剂, 抗氧剂等, 由于影响因素较多, 所以采用 L<sub>18</sub>(3<sup>4</sup>)型正交, 用正交实验对这些因素进行实验室考察, 以确定各因素对产品酸值的影响程度, 找出最显著因素, 各影响因素和水平的选择见表 1。

表 1 因素水平  
Tab.1 Level of factor

序号	因素名称	水平1	水平2	水平3
A	配比	1 : 0.5	1 : 0.55	1 : 0.6
B	乙二胺滴加时间/min	20	40	60
C	乙二胺滴加温度/℃	80	100	120
D	反应温度/℃	160	180	200
E	反应时间/h	3	4	5
F	催化剂	磷酸	固体酸	对苯甲磺酸
G	抗氧剂	501	硼氢化钠	亚硫酸氢钠和硼氢化钠复配

极差 R 反映各因素对指标影响的程度, 极差越大, 影响程度越大。通过极差分析本实验各考察因素对产品酸值影响大小顺序为 D→E→A→F→C→G→B。各因素最优水平组合为 A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>, E<sub>3</sub>, F<sub>1</sub>, G<sub>1</sub>。即配比为 1 : 0.55, 乙二胺滴加时间为 40 min, 乙二胺滴加温度 100 ℃, 反应温度 200 ℃, 反应时间 5 h, 催化剂为磷酸, 抗氧剂为 501。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 硬脂酸和乙二胺的摩尔比对产品指标的影响

实验在乙二胺滴加温度 100 ℃, 滴加时间 40 min 左右, 反应温度为 200 ℃, 反应时间为 5 h, 催化剂为磷酸且用量为硬脂酸质量的 0.5%, 抗氧剂为 501 且用量为硬脂酸质量的 0.4%。考察硬脂酸与乙二胺的摩尔比对产品指标的影响见图 1 和图 2。

由图 1 可以看出, 随着配比的增加产品的酸值下降, 胺值增加, 但达到 1 : 0.57 后时, 酸值变化较为缓慢, 但胺值增加较快; 由图 2 可以看出产品白度下降较快并且滴点几乎不变。因此确定配比为 1 : 0.57 为最佳配比。乙二胺之所以过量是因为乙二胺具有挥发性, 在滴加阶段有部分乙二胺挥发。但过量较多对产品的颜色有较大的影响。

[收稿日期] 2010-08-08

[作者简介] 张建雨(1961-), 男, 上海人, 副教授, 博士, 主要研究方向为特种蜡和蜡乳液的研究。

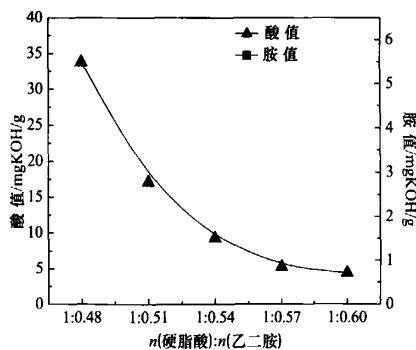


图1 配比对产品酸值和胺值的影响

Fig.1 Effect of mole ratio on the acid and amic number

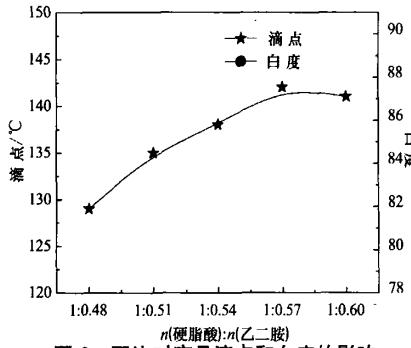


图2 配比对产品滴点和白度的影响

Fig.2 Effect of mole ratio on the dropping point and degree of whiteness

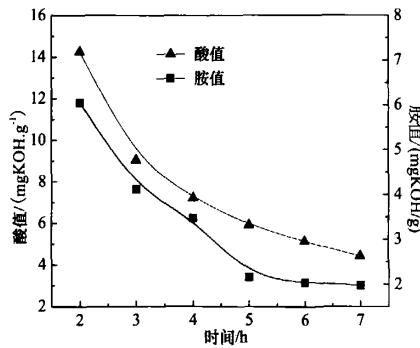


图3 反应时间对产品酸值和胺值的影响

Fig.3 Effect of reaction time on the acid and amic number

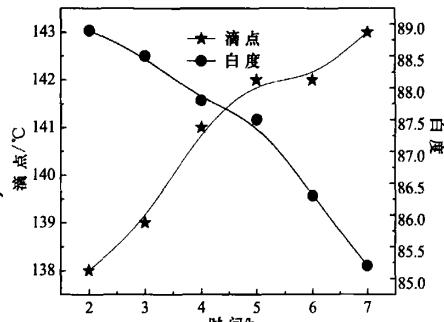


图4 反应时间对产品滴点和白度的影响

Fig.4 Effect of reaction time on the dropping point and the degree of whiteness

## 2.2 反应时间对产品指标的影响

实验在乙二胺滴加温度100 ℃，滴加时间40 min左右，反应温度为200 ℃，硬脂酸和乙二胺的摩尔比：0.57，催化剂为磷酸且用量为硬脂酸质量的0.5%，抗氧剂为501且用量为硬脂酸质量的0.4%。考察反应时间对产品指标的影响见图3和4。

由图3可以看出，随着反应时间的增加产品的酸值和胺值下降，当反应时间达到5 h后变化较为缓慢，由图4可以看出随着时间的增加产品的滴点增加，白度下降，达到5 h后时，白度下降较快。因此确定反应时间为5 h时为最佳反应时间。

## 2.3 反应温度对产品指标的影响

实验在乙二胺滴加温度100 ℃，滴加时间40 min左右，反应时间为5 h，硬脂酸和乙二胺的摩尔比1:0.57，催化剂为磷酸且用量为硬脂酸质量的0.5%，抗氧剂为501且用量为硬脂酸质量的0.4%。考察反应温度对产品指标的影响见图5、6。

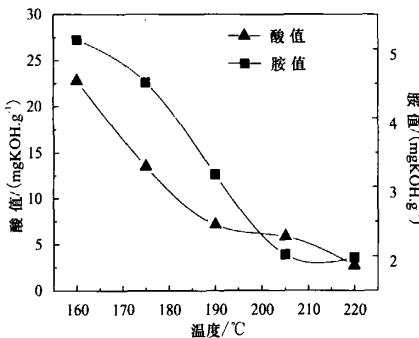


图5 反应温度对产品酸值和胺值的影响

Fig.5 Effect of reaction temperature on the acid and amic number

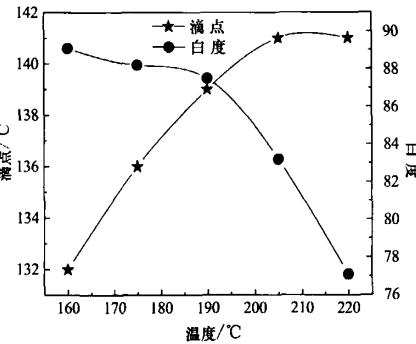


图6 反应温度对产品滴点和白度的影响

Fig.6 Effect of reaction temperature on the dropping point and the degree of whiteness

由图5可以看出，随着反应温度的升高产品的酸值和胺值均下降，但达到200 ℃时，滴点和胺值变化较为缓慢；由图6可以看出，随着反应温度的升高产品的滴点增加白度下降，到达200 ℃后滴点几乎不在变化但是白度下降较快。因此反应温度为200 ℃时是最佳反应温度。

## 2.4 催化剂用量对产品指标的影响

实验通过固定乙二胺滴加温度100 ℃，滴加时间40 min左右，反应时间为5 h，硬脂酸和乙二胺的摩尔比1:0.57，抗氧剂为501且用量为硬脂酸质量的0.4%，反应温度为200 ℃。考察催化剂用量对产品指标的影响见图7和图8。

由图7可以看出，催化剂用量增加产品的胺值下降，酸值下降，当催化剂用量为硬脂酸用量的0.5%时酸值下降到最低，而后随着催化剂用量的增加酸值又上升；由图8可以看出，催化剂用量增加产品的滴点增加，白度也增加，当催化剂用量为硬脂酸用量的0.5%时，滴点变化较为缓慢，而白度值又下降，因此催化剂的最佳用量为硬脂酸用量的0.5%。

## 2.5 抗氧剂用量对产品白度的影响

实验通过固定乙二胺滴加温度 100 ℃, 滴加时间 40min 左右, 反应时间为 5 h, 硬脂酸和乙二胺的摩尔比 1:0.57, 催化剂为磷酸且用量为硬脂酸质量的 0.5 %, 反应温度为 200 ℃, 催化剂用量对产品白度的影响见图 9。

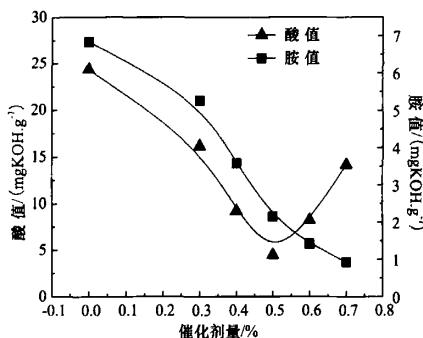


图7 催化剂用量对酸值和胺值的影响

Fig.7 Effect of the dosage of the catalysts on the acid and amic number

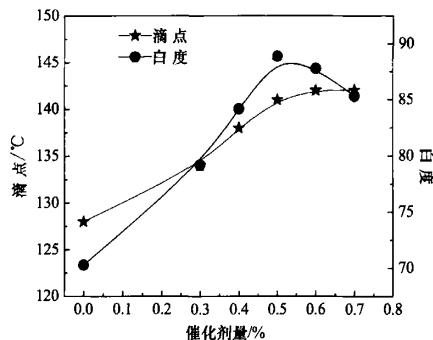


图8 催化剂用量对滴点和白度的影响

Fig.8 Effect of the dosage of the catalysts on the dropping point and the degree of the whiteness

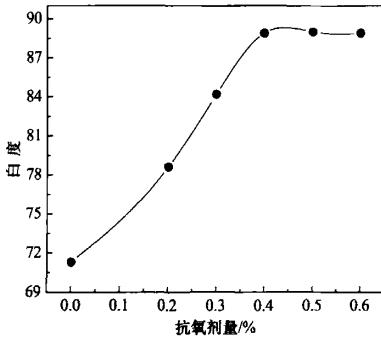


图9 抗氧剂用量对产品白度的影响

Fig.9 Effect of the dosage of the antioxiode on the degree of whiteness

由图 9 可以看出, 抗氧剂 501 用量的增加, 产品的白度增加但抗氧剂用量达到硬脂酸质量的 0.4 % 时产品的白度值几乎不在变化, 因此抗氧剂的最佳用量应为硬脂酸质量的 0.4 %。

## 2.6 产品红外光谱图

由图 10 IR 图谱中可以看出在 1630 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰是酰胺的羰基伸缩振动产生的, 在 1560 cm<sup>-1</sup> 和 1480 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰是 N-H 弯曲振动和 C-N 的伸缩振动产生的, 在 3300 cm<sup>-1</sup> 附近峰为 N-H 伸缩振动吸收峰; 2850~1950 cm<sup>-1</sup> 的强吸收峰是 C-H 的伸缩振动产生的, 以上都是酰胺类化合物的特征峰。

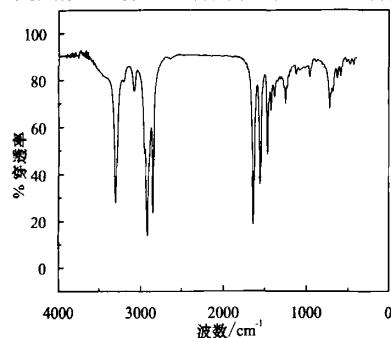


图10 产品红外光谱

Fig.10 Infrared spectrum of product

## 3 结论

(1) 合成 EBS 的最佳工艺条件为: 硬脂酸与乙二胺的配比为 1:0.57, 乙二胺滴加温度为 100 ℃, 滴加时间为 40 min 左右, 反应温度为 200 ℃, 反应时间为 5 h, 催化剂为磷酸。抗氧剂的用量为硬脂酸质量的 0.4 %;

(2) 中式工艺: 按照以上工艺条件能做出较为合格的产品, 颜色要比小试的好;

(3) 质量指标: 颜色: 白色; 酸值: 3~5 mgKOH/g; 胺值: 2~3 mgKOH/g; 滴点: 141~142 ℃。

## 参考文献

- [1] 赵九景, 赵锡林. 聚烯烃添加剂现状及发展趋势[J]. 辽宁化工, 1998, 27(2): 62-64.
- [2] 徐群, 陈朝晖, 田文霞. 乙撑双硬脂酰胺的合成[J]. 齐齐哈尔大学学报, 2000, 16(4): 74-76.
- [3] 高建华, 张成宝. 己撑双硬脂酰胺的合成[J]. 江苏化工, 1996, (5): 44-45.
- [4] 胡华, 相国平. 国内 EBA 产品生产与市场[J]. 江苏化工, 2001, 12, 29(6).
- [5] 范卫娟. 润滑剂 EBS 的合成与应用[J]. 现代塑料加工应用, 1997, 10(7): 50-51.
- [6] 张庆恩, 武玉民, 王世泰. 乙撑双硬脂酰胺的合成(I)[J]. 造纸化学品, 1997, 9(2): 16-18.
- [7] 韩秀山. 我国 EBS 的市场前景和应用进展[J]. 广东橡胶 2003, 5: 19-20.
- [8] Sterrett T L, Sachdev R, Jerabek P. protein adsorption characteristics of plasma treated polyurethane surfaces[J]. Materials science, 1992, 11, 3(6): 402-407.
- [9] 邹丽霞. N, N'-乙撑双硬脂酰胺的制备[J]. 化学与粘合, 2002, 5(3): 136-137.
- [10] 姜丹蕾, 石大川. 乙撑双硬脂酰胺的合成[J]. 化工科技, 1997, 7(3): 36-38.
- [11] 吴文娟, 徐冬梅. 乙撑双硬脂酰胺的合成[J]. 石油化工, 2003, 32(12): 16-18.
- [12] RECK R A. Nitrogen derivatives[J]. American oil chemist's society, 1979, 11(56): 796-80.
- [13] 叶美君. 聚酰胺树脂中胺值的测定[J]. 热固性树脂, 1999, 2(18): 51-53.

(本文文献格式: 张建雨, 陈常见. 乙撑双硬脂酰胺的合成新工艺[J]. 广东化工, 2010, 37(11): 230-232)

# 乙撑双硬脂酰胺的合成新工艺

作者: 张建雨, 陈常见, Zhang Jianyu, Chen Changjian  
作者单位: 华东理工大学资源与环境工程学院能源化工系, 上海, 200237  
刊名: 广东化工  
英文刊名: GUANGDONG CHEMICAL INDUSTRY  
年, 卷(期): 2010, 37(11)

## 参考文献(13条)

1. 邹丽霞 N,N'-乙撑双硬脂酰胺的制备 [期刊论文]-化学与黏合 2002(03)
2. Sterrett T L; Sachdevo R; Jerabek P protein adsorption characteristics of plasma treated polyurethane surfaces 1992(06)
3. 韩秀山 我国EBS的市场前景和应用进展 2003
4. 叶美君 聚酰胺树脂中胺值的测定 [期刊论文]-热固性树脂 1999(18)
5. RECK R A Nitrogen derivatives 1979(56)
6. 吴文娟;徐冬梅 乙撑双硬脂酰胺的合成 [期刊论文]-石油化工 2003(12)
7. 姜丹蕾;石划川 乙撑双硬脂酰胺的合成 1997(03)
8. 张庆思;武玉民;王世泰 乙撑双硬脂酰胺的合成(1) 1997(02)
9. 范卫娟 润滑剂EBS的合成与应用 1997(07)
10. 胡华;相国平 国内EBA产品生产与市场 [期刊论文]-江苏化工 2001(06)
11. 高建华;张成宝 己撑双硬脂酰胺的合成 1996(05)
12. 徐群;陈朝晖;田文霞 乙撑双硬脂酰胺的合成 [期刊论文]-齐齐哈尔大学学报 2000(04)
13. 赵九景;赵锡林 聚烯烃添加剂现状及发展趋势 1998(02)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_gdhg201011120.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gdhg201011120.aspx)