

文章编号:1006-3080(2005)03-0327-03

## 氧化蜡酰胺化改性

宋磊<sup>1,2</sup>, 张建雨<sup>2\*</sup>, 陈明强<sup>1</sup>, 徐斌<sup>2</sup>

(1. 安徽理工大学化学工程系, 淮南 232001; 2. 华东理工大学能源化工系, 上海 200237)

**摘要:** 氧化蜡经过胺改性可以得到具有更佳物化性能的脂肪酸酰胺。在确定己二胺量下考察了不同配比的氧化蜡和某种增硬剂对产物性质的影响, 同时研究了反应温度对产物的影响。结果表明: 当  $m(\text{己二胺}) : m(\text{增硬剂}) : m(\text{氧化蜡}) = 29 : 94.7 : 78$  时, 产物的针入度最低达到 4 以下, 产物的酸值在 6 mg/g 以下。温度的考察显示第一阶段为 150 °C, 3 h 为宜, 第二阶段为 190 °C, 3 h 为宜。产物的红外谱图表明产物中含有酰胺官能团。

**关键词:** 氧化蜡; 己二胺; 酰胺; 针入度; 增硬剂

**中图分类号:** TQ53

**文献标识码:** A

## Oxidized Wax Modified by Amidation

SONG Lei<sup>1,2</sup>, ZHANG Jian-yu<sup>2\*</sup>, CHEN Ming-qiang<sup>1</sup>, XU Bin<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainai 232001, China; 2. Department of Energy Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Oxidized wax is modified by amidation reaction to produce acylamide with better physical and chemical properties. The effect of ratio of raw materials and temperature of reaction on product's properties was studied. The properties of product reach to the requirements that penetration degree at 25 °C (ASTM D-5-52) should be less than 4 and acid number is not more than 6 mg/g while  $m(\text{hexamethylenediamine}) : m(\text{hardening agent}) : m(\text{oxidized wax}) = 29 : 94.7 : 78$ . Temperature of reaction and range of time in first stage are 150 °C and 3 h, and then temperature increased to 190 °C and another 3 h of reaction is needed. Acylamide functional group is found in infrared spectrum.

**Key words:** oxidized wax; hexamethylenediamine; acylamide; penetration number; hardening agent

脂肪酸酰胺是一种蜡状油溶性表面活性剂, 分子内存在酰胺键, 可在较大 pH 值范围内使用。其具有熔点高、稳定性好、防水和溶解性低等优点, 广泛应用于纺织、塑料、造纸、木材加工、金属加工、橡胶、包装材料以及表面活性剂等工业产品的生产。

氧化蜡主要组分是饱和脂肪酸, 通过与胺类反应进行酰胺化改性, 生成脂肪酸酰胺, 可使产物硬度大大提高, 作为皮革涂饰剂的添加剂, 可以增加耐久

性、光亮度, 作为纺织助剂, 可以提高润滑性。迄今为止, 氧化蜡与胺类反应进行酰胺化改性的合成在国内外尚未有报道, 为此, 我们作了详细的研究, 以期开发出新的产品来应用于工业生产。

### 1 实验部分

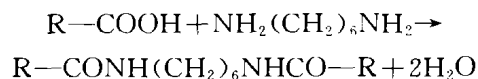
#### 1.1 合成原理

氧化蜡、增硬剂与己二胺的反应为酰胺化反应, 生成脂肪酸酰胺。用氧化蜡和增硬剂作为酰试剂, 反应中, 酰基取代了伯氨基氮原子上的氢。此反应是一可逆反应, 首先生成胺盐, 然后脱水生成胺, 机理如

收稿日期: 2004-05-28

作者简介: 宋磊(1979-), 男, 安徽淮南人, 硕士生, 研究方向为石蜡改性。

下:



其中 R—COOH 为增硬剂或氧化蜡 (C<sub>18</sub>~C<sub>40</sub>)。

## 1.2 实验装置和仪器

搅拌器, 冷凝管, 三口烧瓶(1 L), 控温热电偶, 数字控温仪, 加热电碗, 导气管, N<sub>2</sub>, Nicolet Magna IR550 红外光谱仪。

## 1.3 原料

5# 氧化蜡, 工业级; 增硬剂与己二胺为分析纯。

## 1.4 实验步骤

取氧化蜡和增硬剂熔化后加入三口烧瓶, 在 N<sub>2</sub> 保护下缓慢升温至 100 °C, 待充分熔化后开动搅拌, 然后加入已称量的己二胺。升温至 150 °C, 反应 3 h, 生成的水被惰性气体 N<sub>2</sub> 带走, 调整反应温度至 190 °C 左右, 并保持此温度 3 h, 待水全部排出后, 终止反应。降温至 160 °C, 排出反应物。

## 1.5 产物测试

(1) 酸值: 准确称取精确至 0.1 mg 的产物 1~2 g 于三角锥瓶, 加入 40 mL 二甲苯溶解, 以酚酞作指示剂, KOH/乙醇标准溶液滴定至终点, 通过消耗的标准溶液的体积计算得到。

(2) 滴点: SYD-270A 滴点实验器。

(3) 针入度: SYD-2801C 针入度实验器; 25 °C。

# 2 结果与讨论

## 2.1 原料比对产物性质的影响

单由氧化蜡的酰胺化反应或单由增硬剂的酰胺化反应出的产物的针入度不能达到要求, 所以采用氧化蜡和增硬剂一定配比与己二胺进行酰胺化反应。根据实验室条件, 采用 29 g 己二胺与不同配比的增硬剂和氧化蜡反应。原料比对产物性质的影响见表 1。

2.1.1 对产物针入度的影响 从表 1 可以看出, 7 号实验纯 5# 氧化蜡与己二胺反应生成的产物的针入度相对较高, 而 1 号实验纯增硬剂与己二胺反应生成的产物的针入度相对较小。反以采用氧化蜡与增硬剂配比和己二胺反应来改变氧化蜡与己二胺反应产物脂肪酸酰胺的针入度。表 1 表明, 2 号实验即  $m(\text{己二胺}) : m(\text{增硬剂}) : m(\text{氧化蜡}) = 29 : 94.7 : 78$  时, 反应生成的产物的针入度最小, 达到针入度  $\leq 4$  的要求。同时, 发现随着氧化蜡在混合配比中的比例的提高, 针入度越来越大, 呈现上升趋势。

表 1 原料比对产物性质的影响

Table 1 Effect of the ratio of hexamethylenediamine, hardening agent and oxidized wax on properties of product

No.	$m(\text{Hardening agent})/\text{g}$	$m(\text{Oxidized wax})/\text{g}$	Penetration degree <sup>1)</sup>	Dropping point/°C	Acid number/( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
1	142	/	7.2	138	8.0
2	94.7	78	3.7	127	5.6
3	71	117	4.7	123	4.5
4	47	156	8.1	117	2.5
5	35.5	175	12.0	103	3.0
6	23.7	195	13.6	90	3.0
7	/	235	12.8	80	2.0

$m(\text{Hexamethylenediamine}) = 29 \text{ g}$ ; 1) Penetration degree was tested at 25 °C (ASTMD-5-52)

2.1.2 对产物滴点的影响 反应物中氧化蜡的比例越高, 产物的滴点越低。氧化蜡与己二胺反应生成的脂肪酸胺的碳数基本上在 C<sub>18</sub>~C<sub>40</sub> 范围内。5# 氧化蜡中还含有较多未反应的石蜡、低分子脂肪酸。因此, 随着氧化蜡比例的增加, 反应混合产物的滴点呈现下降的趋势, 纯氧化蜡与己二胺反应产物的滴点最低。

2.1.3 对产物酸值的影响 酸值是考察反应进行完全程度的一个重要指标。酸值越小, 说明反应越完全。增硬剂的酸值在 200 mg/g 以上, 5# 氧化蜡的酸值在 35 mg/g 左右。

从表 1 可看出, 随着氧化蜡加入的比例提高, 产物的酸值逐渐下降。由于增硬剂的酸值较高, 熔点较高, 与己二胺反应程度较氧化蜡难, 而氧化蜡的酸值较低, 熔点较低, 相对更容易与己二胺反应, 增硬剂的比例越高, 与己二胺的反应产物的酸值就会相对高。纯氧化蜡与己二胺的反应产物的酸值只有 2 mg/g 左右, 说明绝大部分的氧化蜡已经和己二胺发生酰胺反应。我们认为, 由于 5# 氧化蜡中还有未反应的石蜡等, 氧化蜡和增硬剂同己二胺反应产物的酸值在 6 以下可达到要求。

## 2.2 反应温度对反应的影响

实际生产要求产物的针入度为 4 以下。表 1 中 2 号实验反应产物的针入度最小为  $3.7 < 4$ , 所以以此配比考察温度对反应产物性质的影响。当其他条件不变, 改变第一步反应温度对反应产物性质的变化影响见表 2。

表2 第一步反应温度对产物性质的影响

Table 2 Effect of temperature in first stage on properties of product

$t/^\circ\text{C}$	Penetration degree	Dropping point/ $^\circ\text{C}$	Acid number/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
130	9.0	129	48
140	6.2	128	7.8
150	3.7	127	5.6
160	4.3	127	3.5

从表2可看出,第一步反应温度为140~160 $^\circ\text{C}$ 产物的酸值比较低,说明反应完全程度较高。当反应温度为130 $^\circ\text{C}$ 时,产物酸值很高,说明反应进行得不完全,还有一部分增硬剂和氧化蜡未与己二胺发生反应。另外反应产物的滴点基本上都在125~130 $^\circ\text{C}$ 左右,太低的反应温度不利于反应向产物生成的方向进行。如果温度过高,酰胺化反应和脱水将同时进行,部分己二胺将溶于水中被带走。结合表2,第一步反应为150 $^\circ\text{C}$ 时反应产物的针入度最小,所以确定第一步反应温度为150 $^\circ\text{C}$ 左右。

当在150 $^\circ\text{C}$ 反应3h后,需要升温到190 $^\circ\text{C}$ 对反应产生的水进行脱水,同时保证反应向着正反应方向进行。在150 $^\circ\text{C}$ 下连续反应6h,中间不升温脱水,产物的酸值在10左右,说明反应进行得不够完全,而在150 $^\circ\text{C}$ 反应3h,然后升温至190 $^\circ\text{C}$ 反应3h,产物酸值只有5.6。所以反应后期升温有利于反应进行完全。另外由于温度过高会导致酰胺脱水,因此第二步反应温度宜控制在190 $^\circ\text{C}$ 。

### 2.3 反应产物的红外谱图分析

对反应产物进行红外分析,谱图(图1)中3530~3520 $\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{NH}_2$ 的对称和非对称伸缩振动;1650~1640 $\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动(酰胺I谱带),说明反应产物中含有酰胺官能团,生成脂肪酸酰胺。2900~2850 $\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2$ 中

C—H伸缩振动,说明产物中有未反应的石蜡的直链烷烃。

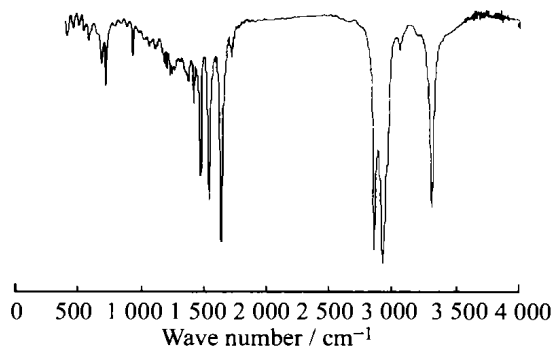


图1 反应产物的红外谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of product

## 3 结论

通过改变氧化蜡和增硬剂配比与己二胺反应生成的脂肪酸酰胺混合物可以使产物的针入度在4以下,最佳的配比为 $m(\text{己二胺}) : m(\text{增硬剂}) : m(\text{氧化蜡}) = 29 : 94.7 : 78$ ,第一步反应温度为150 $^\circ\text{C}$ 左右,反应3h,后期升温到190 $^\circ\text{C}$ 并保持3h。

### 参考文献:

- [1] 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,2000,12:74-76.
- [2] 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.
- [3] 张庆思,武玉民,王世泰,等.乙撑双硬脂酰胺的合成(1)[J].造纸化学品,1997,9(2):16-18.
- [4] 王福海,陈溥,潘熊祥,等.增硬剂及脂肪酸衍生物生产工艺[M].北京:中国轻工业出版社,1991.
- [5] Bennett H. Industrial Waxes[M]. New York:Chemical Publishing Co. Inc,1975. 284-300.
- [6] Bennett H. Commercial Waxes Natural and Synthetic [M]. New York: Chemical Publishing Co. inc. 1944. 133-140.