

文章编号:1674-2869(2018)02-0180-06

基于桐油的环氧沥青增容剂的合成与表征

丁齐齐,郭雅妮*,郭蓓,肖梦婷

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘要:以桐油和环氧树脂为原料,通过皂化、酯化和环氧化三步反应制备了环氧沥青增容剂。研究了反应温度、反应时间、催化剂用量和反应物投料比等对各步反应的影响。结果表明:当皂化温度为70℃,回流时间为2 h,桐油与氢氧化钠的摩尔比为1:3.6时,桐油反应转化率为76.3%;当反应温度为100℃,反应时间为5 h,环氧树脂与桐油酸的摩尔比为1:2,环氧树脂与甲苯的质量比为1:2时,四正丁基溴化铵用量为反应物质量的2.5%时,酯化产物具有较低的环氧值0.544 mol/100 g;环氧化反应的最优工艺条件为:反应温度60℃,反应时间45 min,双氧水与甲酸、桐油酸酯树脂的摩尔比为3:1:1,硫酸的用量为桐油酸酯质量分数的1.5%。通过傅立叶变换红外光谱分析并确认了各步目标产物的结构。

关键词:环氧沥青;增容剂;桐油酸酯树脂;桐油

中图分类号:TQ 317 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.02.012

Synthesis and Characterization of Epoxy Asphalt Compatibilizer Based on Tung Oil

DING Qiqi, GUO Yanni*, GUO Bei, XIAO Mengting

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Epoxy asphalt compatibilizer was prepared with tung oil and epoxy resin as precursors by three steps of saponification, esterification and epoxidation reactions. The effects of reaction temperature, reaction time, catalyst dosage and reactant feed ratio on each reaction were investigated. The results show that the conversion rate of tung oil was 76.3%, in mole ratio of tung oil to sodium hydroxide 1:3.6, at 70℃ for 2 h. The esterified product has a lower epoxy value of 0.544 mol/100g at 100℃ for 5 h, in the molar ratio of epoxy resin to eleostearic acid 1:2, the mass ratio of epoxy resin to toluene 1:2, the amount of catalyst of 2.5% of the mass of reactants. The optimal conditions for the epoxidation process are found in molar ratio of hydrogen peroxide to formic acid and tung oleate resin 3:1:1, at 60℃ for 45 min, the concentrated sulfuric acid of 1.5% of the mass of tung oleate resin. The structures of the compounds were confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy.

Keywords: epoxy asphalt; compatibilizer; tung oleate resin; tung oil

热固性环氧沥青由于具有优异的耐高低温性能、力学性能、黏结性能、耐水和溶剂性能,应用前景广阔^[1-3]。要得到优质的环氧沥青必须提高环氧树脂与石油沥青的相容性^[4]。我国对环氧沥青的

最初研究主要用于路面裂缝的修补,吕伟民等^[5-6]对环氧沥青混合料的配制原理、配制方法及热拌、冷拌环氧沥青混合料的力学性能进行了综合评价研究;陈志明等^[7-9]采用脂肪族二元酸为固化剂制

收稿日期:2017-08-01

基金项目:湖北省自然科学基金(2012FFC10501);湖北省大学生创新创业训练计划项目(201610490016);武汉工程大学第十二期校长基金(2017029)

作者简介:丁齐齐,硕士研究生。E-mail:137821960@qq.com

***通讯作者:**郭雅妮,博士,副教授。E-mail:guoyani@163.com

引文格式:丁齐齐,郭雅妮,郭蓓,等.基于桐油的环氧沥青增容剂的合成与表征[J].武汉工程大学学报,2018,40(2):180-185.

备得到高性能环氧沥青材料,在武汉天兴洲大桥等工程中进行了应用,率先实现了环氧沥青的国产化,但环氧沥青中环氧树脂和沥青含改性剂的配比远低于美国环氧沥青的配比;余剑英等^[10-12]以苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物作为增韧剂,以甲基六氢邻苯二甲酸酐为固化剂制备环氧沥青,研究环氧树脂含量对环氧沥青路用性能和固化行为的影响;亢阳等^[13-14]用过量马来酸酐改性沥青提高了沥青和环氧树脂的相容性,但马来酸酐高温升华会产生刺激性气味;贾辉等^[15]采用加入脂肪族多元醇的方法,中和了改性沥青中过量的马来酸酐,但改性后沥青分子质量增大,会导致沥青结块或黏度剧增,给沥青与环氧树脂的共混带来一些潜在的困难。

上述方法均对沥青或环氧树脂进行了改性,操作较复杂,成本较高,环氧树脂与沥青之间因结构的差异使二者相容性不佳^[16]。为了使环氧沥青具有热固性的同时又不失沥青本身良好的延展性,必须找到一种中间介质使两者稳定混溶^[17]。本文研究了以桐油为初始原料经过三步反应制备环氧沥青增容剂,其结构中既含有环氧基可以与环氧树脂进行固化反应,又含有双键可以与沥青中的双键进行交联,从而使沥青与环氧树脂增加相容性的同时牢固结合。

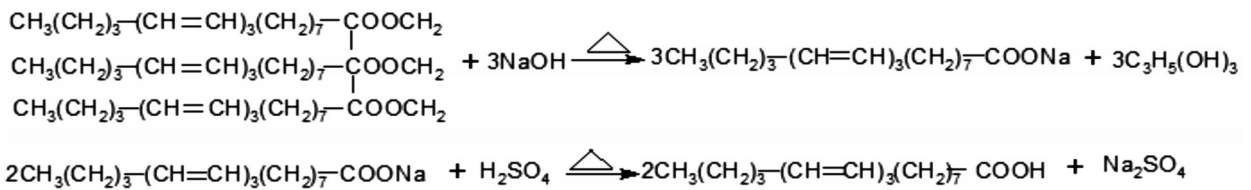


图1 由桐油制备桐油酸的反应

Fig. 1 Reaction of preparing eleostearic acid by tung oil

1.2.2 桐油酸酯树脂的制备 在三口烧瓶中加入摩尔比为2:1的桐油酸和环氧树脂,加入与环氧树脂一定质量比的甲苯作溶剂,并加入占桐油酸和环氧树脂总质量一定质量分数的四正丁基溴化铵

1 实验部分

1.1 试剂与原料

桐油(工业品,山东绿城化工有限公司),E-51型环氧树脂(工业品,国都化工昆山公司),氢氧化钠(分析纯,天津博迪化工股份有限公司),浓硫酸(分析纯,淄博凯茂化工有限公司),甲苯(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),正四丁基溴化铵(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),质量分数为30%的过氧化氢(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),质量分数为90%的甲酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 桐油酸的制备 在三口烧瓶中加入30 g桐油,再加入质量分数为30%的NaOH水溶液, $n(\text{桐油}):n(\text{NaOH})=1:3.6$ 。在一定温度下搅拌回流,每隔20 min取样测其皂化值,2 h后停止反应。加入质量分数为10%~20%的H₂SO₄搅拌,调至下层水溶液pH值为3,静置分离,去除水层,有机相用热水洗涤至中性,冷却,得淡黄色桐油酸粗品。粗产品溶于少许丙酮后置于-4℃冰箱中12 h,抽滤,得白色片状晶体,即为精制桐油酸,反应原理如图1所示。

为催化剂,搅拌回流至设定温度。每隔1 h取样测其酸值及环氧值,待反应4 h~6 h,停止反应。减压蒸出溶剂,得到桐油酸酯树脂,反应如图2所示。

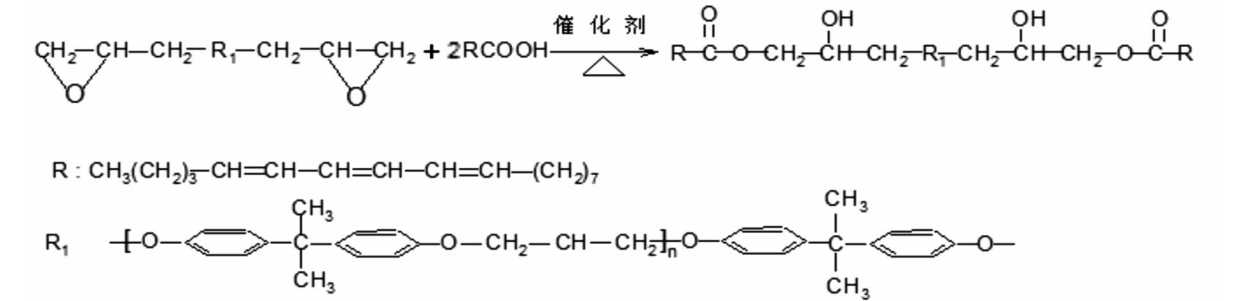


图2 桐油酸与环氧树脂制备桐油酸酯树脂的反应

Fig. 2 Reaction of preparing tung oleate resin by eleostearic acid and epoxy resin

1.2.3 增容剂的制备 将前述制备的桐油酸酯树脂置于三口烧瓶中,通入氮气。升温至一定温度,加入与桐油酸酯树脂摩尔比为 1:1 的甲酸及桐油酸酯树脂质量分数 1.5% 的浓硫酸,混合均匀后,缓慢滴加与桐油酸酯树脂摩尔比为 3:1 的双氧水,每

隔 5 min 取样测其酸值和环氧值。当环氧值开始降低后,停止实验。加入 Na₂CO₃ 水溶液,调节体系 pH 值为 7。静置分层,用分液漏斗除去水溶液,旋转蒸发除去残留水分,得到增容剂,反应如图 3 所示。

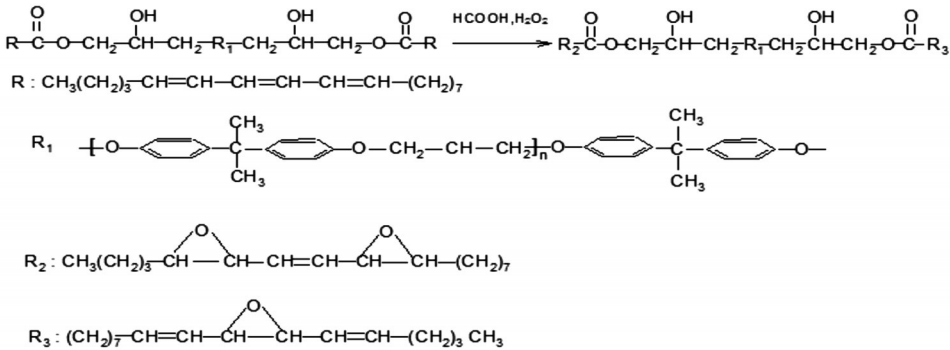


图 3 桐油酸酯树脂制备增容剂的反应

Fig. 3 Reaction of preparing compatibilizer by tung oleate resin

1.3 产物分析及表征

傅立叶变换红外光谱(Flourier transformation infrared spectroscopy, FT-IR): 采用 Nicolet602SXB 型傅里叶红外光谱仪,在 KBr 盐片上涂膜。

皂化值的测定:根据 GB/T 5534—1995 测定。

环氧值测定:盐酸丙酮法,根据 GB/T 1677—2008 测定。

2 结果与讨论

2.1 桐油酸的制备

2.1.1 反应温度对转化率的影响 图 4 为不同反应温度下皂化值随时间的变化曲线。随着反应的进行,皂化值逐渐降低,在反应开始时即进行取样,并开始皂化值的测定,每 20 min 取样 1 次,反应时间共 120 min。由图 4 可知,100 min 后,皂化值趋于稳定,反应温度在 70 ℃ 时测得的皂化值最低,表明水解反应程度最高。

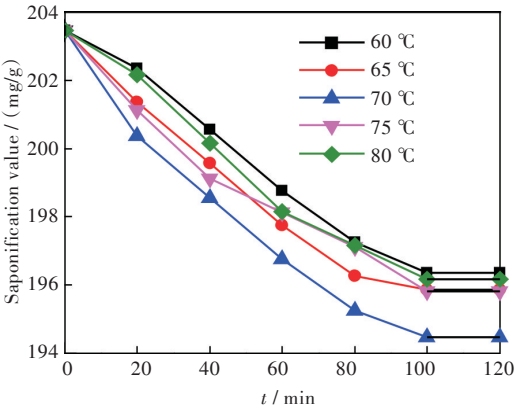


图 4 不同反应温度下的皂化值与反应时间的关系

Fig. 4 Relationship between saponification value and reaction time at different reaction temperatures

由皂化值算得的反应转化率与反应温度的关系如图 5 所示。随着反应温度的升高,转化率逐渐升高,70 ℃ 时达到 76.3%,反应温度进一步升高,逆反应加快,转化率反而下降。

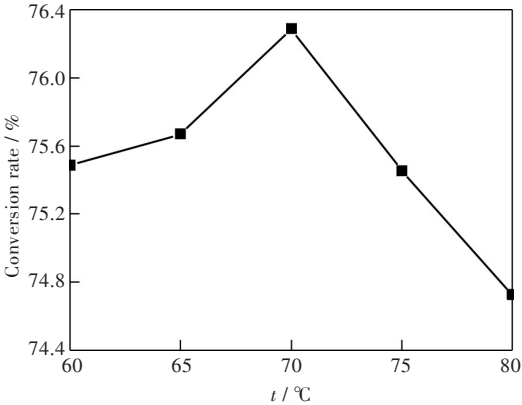


图 5 桐油水解的转化率与反应温度的关系

Fig. 5 Relationship between conversion rate of tung oil hydrolysis and reaction temperature

2.1.2 桐油酸的 FT-IR 分析 图 6(a) 为桐油水解制备的桐油酸的 FT-IR 图: 3 440 cm⁻¹ 为羟基的伸缩振动峰, 3 060 cm⁻¹ 为双键上不饱和 C—H 的伸缩振动, 2 926 cm⁻¹、2 840 cm⁻¹ 为桐油结构中甲基、亚甲基等饱和 C—H 的伸缩振动峰, 1 467 cm⁻¹ 为亚甲基弯曲振动峰, 1 690 cm⁻¹ 为羧基中 C=O 的伸缩振动峰, 1 640 cm⁻¹ 为 C=C 双键的伸缩振动峰, 二者有部分叠加; 1 184 cm⁻¹ 为 C—O 的伸缩振动峰, 729 cm⁻¹ 为 —C=C— 中 C—H 的变形振动峰。上述数据表明合成了目标产物桐油酸。

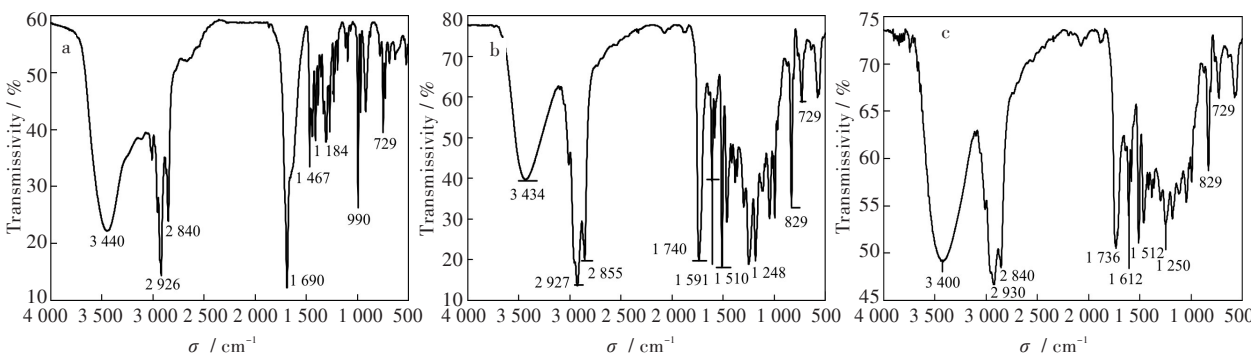


图6 (a)桐油酸,(b)桐油酸酯树脂和(c)增容剂的FT-IR谱

Fig. 6 FT-IR spectra of (a)eleostearic acid, (b)tung oleate resin and (c)compatibilizer

2.2 桐油酸酯树脂合成工艺的优化

图6(b)为桐油酸与环氧树脂酯化反应制备的桐油酸酯树脂的FT-IR:3 434 cm⁻¹为羟基的伸缩振动峰,2 927 cm⁻¹、2 855 cm⁻¹为桐油结构中甲基、亚甲基饱和C—H的伸缩振动峰,1 740 cm⁻¹为酯基中C=O的伸缩振动峰,1 591 cm⁻¹为苯环骨架振动峰,1 248 cm⁻¹为酯基中C—O单键的伸缩振动,829 cm⁻¹、729 cm⁻¹为对位双取代苯环上C—H的面外变形振动峰。

制备桐油酸酯树脂的原料桐油酸和环氧树脂中均不含酯基,二者发生酯化反应,羧基生成酯基,表现在红外光谱图上就是羧基的C=O在1 690 cm⁻¹的峰消失,生成的酯基的C=O在1 740 cm⁻¹有强吸收峰,红外光谱数据表明合成了目标产物桐油酸酯树脂。

2.3 正交实验及结果分析

在n(环氧树脂E-51):n(桐油酸)=1:2的条件下,选用L₉(3⁴)进行正交实验,考察催化剂用量(A)、溶剂用量(B)、酯化温度(C)和酯化时间(D)对产物的环氧值及酸值的影响。环氧值和酸值越低,说明开环酯化反应进行的越彻底。明确各影响因素对环氧值及酸值的影响趋势。影响因素水平如表1所示,根据表1进行实验测得的实验结果如表2所示。

表1 桐油酸酯树脂合成的因素水平表

Tab. 1 Levels of impact factors of tung oleate resin synthesis				
因素	代号	水平表		
		1	2	3
催化剂用量/(占总反应物的质量分数)	A	A ₁ (2%)	A ₂ (2.5%)	A ₃ (3%)
m(环氧树脂): m(溶剂)	B	B ₁ (1:1)	B ₂ (1:2)	B ₃ (1:3)
反应温度/℃	C	C ₁ (90℃)	C ₂ (100℃)	C ₃ (110℃)
反应时间/h	D	D ₁ (4h)	D ₂ (5h)	D ₃ (6h)

表2 各因素对桐油酸酯树脂环氧值和酸值的影响

Tab. 2 Effect of various factors on epoxy value and acid of tung oleate resin						
实验 序号	A / %	B	C / ℃	D / h	环氧值 / mol/(100g)	酸值 / (mg/g)
1	2	1:1	90	4	0.060 2	2.67
2	2	1:2	100	5	0.070 4	4.35
3	2	1:3	110	6	0.059 8	2.34
4	2.5	1:1	100	6	0.069 0	3.95
5	2.5	1:2	110	4	0.065 2	3.51
6	2.5	1:3	90	5	0.071 4	5.03
7	3	1:1	110	5	0.063 2	2.81
8	3	1:2	90	6	0.071 3	4.61
9	3	1:3	100	4	0.070 1	5.01
K ₁	0.190 4	0.192 4	0.202 9	0.196 7		
K ₂	0.205 6	0.206 9	0.209 5	0.205 0		
K ₃	0.204 6	0.201 3	0.188 2	0.200 1		
R	0.015 2	0.014 5	0.021 3	0.008 3		
主次 顺序	$R_C > R_A > R_B > R_D$					
优先 水平	A ₂	B ₂	C ₂	D ₂		
优化 组合	A ₂ B ₂ C ₂ D ₂					
K ₁ '	9.36	9.43	12.31	11.19		
K ₂ '	12.49	12.47	13.31	12.19		
K ₃ '	12.43	12.38	8.66	10.9		
R'	3.13	3.04	4.65	1.29		
主次 顺序	$R'_C > R'_A > R'_B > R'_D$					
优先 水平	A ₂	B ₂	C ₂	D ₂		
优化 组合	A ₂ B ₂ C ₂ D ₂					

从表 2 可以看出,根据极差大小判断影响因素的主次,数值越大,表明该因素的水平变化对试验的影响越大。由以上分析可知,因素影响环氧值和酸值的主次顺序是一致的,为反应温度、催化剂用量、溶剂用量和反应时间,最佳组合均为 $A_2B_2C_2D_2$,即:催化剂用量 m (催化剂): m (反应物) = 2.5%,溶剂用量 m (环氧树脂): m (溶剂) = 1:2,反应温度为 100 ℃,反应时间为 5 h。以 $A_2B_2C_2D_2$ 的方案进行实验,环氧值为 0.544 mol/100g,酸值为 2.14 mg/g,环氧值和酸值明显降低。

2.4 通过双键的环氧化制备增容剂的反应

2.4.1 反应温度和反应时间对体系环氧值的影响 分别在 40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃ 的温度下进行环氧化反应,所测得反应体系的环氧值与反应时间和温度的关系如图 7 所示。随着反应时间的增加,体系的环氧值逐渐增大,在 45 min 时达到最高值,继续延长反应时间,环氧值降低;升高反应温度,产物的环氧值有所提高,但温度升高到一定程度后,环氧值反而降低。这是由于温度过高, H_2O_2 发生分解逸出。由于本实验的目的是让反应物中的一部分双键环氧化,另一部分双键不参加反应,这样通过反应后可以得到既含有环氧基又含有双键的产物增容剂,以便能让制备出的增容剂与环氧树脂和沥青能更好地结合在一起。故在相对高温的条件下不需要提高 H_2O_2 的浓度。另外,反应体系中的过量甲酸与产物中的环氧基会进行开环酯基反应,高温和过长的反应时间均有利于此副反应的发生,从而导致环氧值下降。综上,反应温度为 60 ℃,反应时间选定 40 min~45 min,可以很好地达到实验效果。

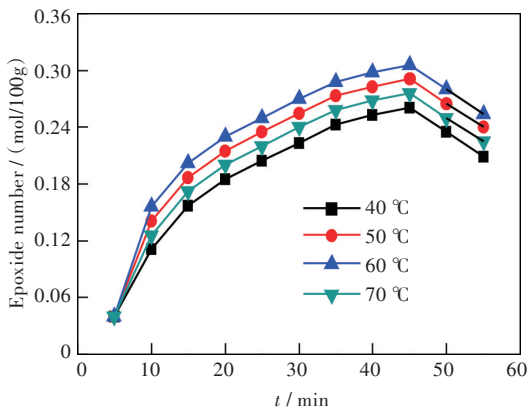


图 7 不同反应温度下进行环氧化反应时体系环氧值与时间的关系

Fig. 7 Relationship between epoxide value and time of epoxidation reaction at different reaction temperatures

2.4.2 增容剂的 FT-IR 图 6(c)为所制备的增容剂的 FT-IR。3 400 cm^{-1} 附近的谱带说明—OH 的存在,2 930 cm^{-1} 、2 840 cm^{-1} 处的吸收峰是饱和 C—H 伸缩振动峰,1 736 cm^{-1} 处的强峰为羰基(酯)的伸缩振动峰,1 612 cm^{-1} 处吸收峰为 C=C 的伸缩振动,在 910 cm^{-1} 左右出现的弱峰是环氧基的伸缩振动峰,由此可知一部分双键发生了环氧化反应。729 cm^{-1} 、829 cm^{-1} 属于芳环上 2 个相邻的 C—H 的面外弯曲振动。由此,可证明增容剂里既含有碳碳双键,又含有环氧基团,表明合成了目标产物。

3 结 语

1)由桐油皂化反应制备桐油的最佳工艺条件为:桐油与氢氧化钠的摩尔比为 1:3.6,皂化温度为 70 ℃,回流时间为 2 h,反应转化率为 76.3 %。

2)由桐油酸和环氧树脂开环酯化制备桐油酸酯树脂的最佳工艺条件为: n (环氧树脂): n (桐油酸)=1:2, m (环氧树脂): m (甲苯)=1:2,四正丁基溴化铵用量为反应物总质量的 2.5%,反应温度为 100 ℃,反应时间为 5 h。

3)由桐油酸酯树脂经环氧化反应制备增容剂的最佳工艺条件为:双氧水与甲酸、桐油酸酯树脂的摩尔比为 3:1:1,硫酸的用量为桐油酸酯树脂质量分数 1.5%,反应温度为 60 ℃时,反应时间为 45 min。

4)FT-IR 表明每一步产物的结构均与目标产物一致。

参考文献:

[1] 黄卫,陈志明. 道桥用热固性环氧沥青材料及其制备方法:200610039988.8 [P]. 2006-09-27.

[2] STATZ R J, SQUARE K P A, GRIFFIN E R, et al. Epoxy functionalized ethylene copolymer asphalt reaction products:US6743838[P]. 2004-06-01.

[3] QIAN Z D, LUO S, WANG J W. Laboratory evaluation of epoxy resin modified asphalt mixtures[J]. Journal of Southeast University (English Edition), 2007, 23(1): 117-121.

[4] 黄坤,夏建陵. 环氧沥青体系微观结构解析及固化反应机理探讨[C]//第十二次全国环氧树脂应用技术学术交流会议论文集. 温州:中国环氧树脂应用技术学会, 2007:398-402.

[5] 吕伟民,郭忠印. 高强沥青混凝土的配制与性能[J]. 中国公路学报,1996,9(1):8-13.

[6] 吕伟民. 热拌高强沥青混凝土的配制原理及其力学特性[J]. 同济大学学报(自然科学版),1995,23(5): 519-523.

[7] KANG Y, WANG F, CHEN Z M. Reaction of asphalt and maleic anhydride: Kinetics and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 164(1): 230–237.

[8] 亢阳, 陈志明, 阎召辉, 等. 顺酐化在环氧沥青中的应用[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2006, 36(2): 308–311.

[9] CHEN Z M, KANG Y, MIN Z H, et al. Preparation and characterization of epoxy binder for pavement of steel deck bridge [J]. Journal of Southeast University (English Edition), 2006, 22(4): 553–558.

[10] YU J Y, CONG P L, WU S P. Laboratory investigation of the properties of asphalt modified with epoxy resin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(6): 3557–3563.

[11] YU J Y, CONG P L, WU S P, et al. Curing behavior of epoxy asphalt [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2009, 24(3): 462–465.

[12] CONG P L, CHEN S F, YU J Y. Investigation of the properties of epoxy resin-modified asphalt mixtures for application to orthotropic bridge decks [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(4): 2310–2316.

[13] 亢阳. 高性能环氧树脂改性沥青材料的制备与性能表征[D]. 南京: 东南大学, 2006.

[14] KANG Y, CHEN Z M, JIAO Z, et al. Rubber-like thermosetting epoxy asphalt composites exhibiting atypical yielding behaviors [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(3): 1678–1685.

[15] 贾辉, 陈志明, 亢阳, 等. 高性能环氧沥青材料的绿色制备技术[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2008, 38(3): 496–499.

[16] 孙一帆, 张育歌, 许可, 等. 国产环氧沥青结合料性能的比较研究[J]. 南京大学学报(自然科学), 2016, 52(2): 213–220.

[17] 晏永, 郭大进, 封基良, 等. 钢桥铺装用环氧沥青的研究现状及展望[J]. 公路交通科技, 2016, 33(9): 69–77.

本文编辑: 苗 变



(上接第 179 页)

[7] 方禄辉, 孙东成, 曹艳霞, 等. SBS 对 3D 打印 ABS 性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(9): 54–59.

[8] MASOOD S H, SONG W Q. Thermal characteristics of a new metal/polymer material for FDM rapid prototyping process [J]. Assembly Automation, 2005, 25(4): 309–315.

[9] SINGH R, SINGH S. Development of nylon based FDM filament for rapid tooling application [J]. Journal of the Institution of Engineers (India): Series C, 2014, 95(2): 103–108.

[10] BOPARAI K S, SINGH R, SINGH H. Process optimization of single screw extruder for development of Nylon6-Al-Al₂O₃ alternative FDM filament [J]. Rapid Prototyping Journal, 2016, 22(4): 766–776.

[11] 王文志, 陈智军, 张志军, 等. 共聚 PA6/66 在 PA66/GF 复合材料中的应用[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(10): 28–31.

[12] 金旭东, 胡国胜, 杨云峰, 等. PA6/66/11 共聚物的表征及性能研究[J]. 化工新型材料, 2008, 36(11): 103–104.

[13] LI K F, FU P, LIU C L, et al. Synthesis, characterization and isothermal crystallization kinetics of poly (dodecamethylene terephthalamide) [J]. Advanced Materials Research, 2011, 284/285/286: 1894–1900.

[14] BHATTACHARYYA K G, GUPTA S S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2008, 140(2): 114–131.

[15] 张林, 陈介南, 刘进, 等. 钠基蒙脱土的有机改性及其表征[J]. 复合材料学报, 2009, 26(5): 93–99.

本文编辑: 苗 变