

浅色腰果漆的研究^{*}

胡炳环 林金火 陈文定

(福建师范大学高分子研究所 福州 350007)

摘 要 研究了采用顺酐、六次甲基四胺与腰果酚反应制备浅色腰果漆的方法、工艺条件、产品性能和结构特征。该产品颜色浅,具有与生漆相似的物理机械性能和耐酸、耐水、耐热性能。

关键词 腰果酚, 顺酐, 浅色腰果漆

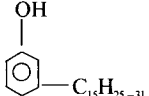
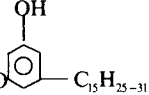
腰果漆具有接近生漆的优良性能,且价格低廉,得到广泛应用,但因其漆膜颜色深暗,不适于配制鲜艳的色漆,限制了它的使用范围。近年来有人采用添加浅色材料的方法使漆膜颜色变浅,再调配色漆,这种方法未能保持腰果漆的原有优良性能。目前尚未见到关于制备浅色腰果漆的详细报道。国外学者^[1,2]利用腰果壳液与顺酐反应制备贴胶和粘合剂之类材料做了一些研究,但未见制成浅色腰果漆的研究报道。本文报道用顺酐与浅色腰果壳液反应,封闭腰果酚的羟基,制备浅色腰果漆的研究结果。

1 实验部分

1.1 主要原料

腰果壳液,广东省汕头土产进出口公司出售,深棕褐色粘稠油状液体;顺丁烯二酸酐(MA),化学纯;8831[#]稳定剂,三明化工厂出品;六次甲基四胺(HMTA),化学纯。

1.2 浅色腰果壳液(LCNSL)的制备^[34]

腰果壳液原是深棕褐色粘稠油状液体,含有约90%的腰果酚  和约8%的 , 还含有少量低沸点化合物及少量的植物色素、着色基团杂质化合物和聚合物。为使其颜色淡化,进行如下处理:先将腰果壳液用吸附剂(如漂土)处理、过滤,再用10% H₂SO₄处理,经分离,水洗后进行减压蒸馏,收集145±5℃/2000Pa的馏份,得到浅黄色的透明油状液体,得率为72%,在铁钴比色计中相当于8号^[5],加入3~5%的8831[#]稳定剂,能保持稳定在12号,折光系数为1.5000±0.0050,待用。

1.3 浅色腰果漆的制备

1.3.1 制备方法 在附有搅拌器、温度计和回流冷凝器的三口烧瓶中,加入50%浓度

^{*} 1993-05-24 收稿;国家自然科学基金资助项目

的 LCNSL 二甲苯溶液和 MA 及对甲苯磺酸, 在 $138 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 维持 60min, 冷却至 40°C 后, 装上油水分离器, 加入氨水, 当 $\text{pH}=8$ 时, 加入六次甲基四胺, 在 $90 \sim 95^{\circ}\text{C}$ 维持 60min 后升温, 在 $138 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 反应约 3h, 经常取样观察表干情况, 测定粘度。

1.3.2 制备条件试验 经过 LCNSL 与 MA 不同配比(Mol)试验、六次甲基四胺不同用量试验和反应时间变化的试验后其结果表明, LCNSL:MA:六次甲基四胺 = $1:0.26:1.02$ (Mol), 反应在 $138 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 约 3h, 所得产品的综合性能最好。

按上述方法制备的浅色腰果漆已进行中试、投产, 以下简称 QI 漆。

1.4 测试

1.4.1 QI 漆性能测试 将 QI 漆、普通腰果漆和生漆按国家涂料标准检验方法测试, 进行对比。

1.4.2 色质联用仪测试 LCNSL 试样

1.4.3 红外光谱测试 将 LCNSL、QI 漆、LCNSL:MA = $1:0.51$ (Mol) 反应产物的试样采用 PE577 型红外吸收光谱仪测定。

1.4.4 GPC 测试 QI 漆、LCNSL 和漆酚试样采用岛津 LC-6A 高效液相色谱仪测定。示差检测器 RID-6A, 范围为 $64 \times 10^{-6}\text{RIV}$; 流动相为四氢呋喃, 流速为 $1.0\text{ml} / \text{min}$, 进样量溶液为 $50\mu\text{l}(0.3\%)$ 。

2 结果与讨论

2.1 QI 漆的性能

2.1.1 常规物理机械性能, 结果见表 1。

Tab.1 Physico-mechanical properties of samples*

Items	Units	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Colour		light yellow	brown	brown
Content	%	55 ± 5	55 ± 5	60 ± 5
Viscosity (B-4 cup)	s	90-150	90-150	>200
Surface drying time	min	<30	<30	>200
Hard drying time	h	<20	<20	>24
Clearness	%	≥ 100	≥ 100	≥ 80
Adhesion	grade	1-2	1-2	2
Flexibility	mm.	1	1	2
Pound strength	kg · cm	50	50	50
Resistance to water	0.5h	up to standard	up to standard	up to standard
Acidic value	mg KOH / g	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Resistance to gasoline	24h	up to standard	up to standard	up to standard
Back-viscosity	48h ($40 \pm 1^{\circ}\text{C}$)	1	1	1
Resistance to acid	48h ($20\%\text{H}_2\text{SO}_4$)	up to standard	up to standard	up to standard
Resistance to oil	24h	up to standard	up to standard	up to standard

* Sample 1— QI lacquer; Sample 2— cashew nut lacquer; Sample 3— Chinese lacquer

2.1.2 耐化学介质腐蚀性能，结果见表 2.

Tab. 2 Resistance to chemical mediums

Chemical	Mediums	Test time	Results*		
Items	Concentration	(Days)	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Alcohol	95%	100	✓	✓	✓
NH ₃ · H ₂ O	10%	4	✓	✓	✓
Na ₂ CO ₃	10%	4	✓	✓	✓
Sea-water	/	100	✓	✓	✓
NiSO ₄	10%	100	✓	✓	✓
NaCl	10%	100	✓	✓	✓
CuSO ₄	15%	100	✓	✓	✓
H ₂ SO ₄	10%	100	✓	✓	✓
H ₂ O	/	100	✓	✓	✓

* The mark “✓” means the coating films showed no changes

2.1.3 耐热性能试验 将 QI 漆样板置于 200 ℃ 的烘箱中，2h 后观察，漆膜完好，说明 QI 漆仍保持腰果漆的优良耐热性能。

2.1.4 耐湿热试验 将 QI 漆样板置于恒温恒湿箱中进行耐湿热试验，相对湿度为 95±2%，温度为 47±1 ℃，经过 500h，除漆膜颜色稍微变黄外，仍光亮、完好。

2.2 LCNSL 试样的测试

提纯、分离前后腰果壳液色质联用仪测试研究结果见文献[6]，其腰果酚的相对含量见表 3.

Tab. 3 Relative content of cardanol before and after distillation

Sample	No. of double bonds at side chains R				
	0	1	2	3	4
Cashew nut shell liquid	3.9	31.23	41.2	19.2	4.4
Fractions	32.7	44.7	14.2	9.4	0

2.3 IR 测试

从图 1a、b、c 谱线看出，a 中在 3300 ~ 3400cm⁻¹ 处的酚羟基振动吸收 ν_{-OH} 强峰，在 c 中几乎消失了，在 b 中明显减弱了，证明当 LCNSL(主要成分为腰果酚

 C₁₅H₃₁) 与 MA 反应后，LCNSL 分子中的酚羟基消失或明显减弱了，生成了新的基团；在 b、c 中，在 1350cm⁻¹、1262cm⁻¹、1154cm⁻¹ 处的一组峰，比 a 中的峰也明显减弱了，这是 β_{OH}、ν_{CO} 变化所致；在 c 中，在 1205cm⁻¹、1715cm⁻¹、1770cm⁻¹ 处出现新峰，在 b 中，在 1205cm⁻¹、1710cm⁻¹ 处也出现新峰，说明 b、c 试样分子结构中含有

 形式的基团，说明 LCNSL 与 MA 反应后，酚羟基已与酸酐生成了酯键，也说明了用 MA 去封闭 LCNSL 中的酚羟基是有效的。该反应可用下式表示：

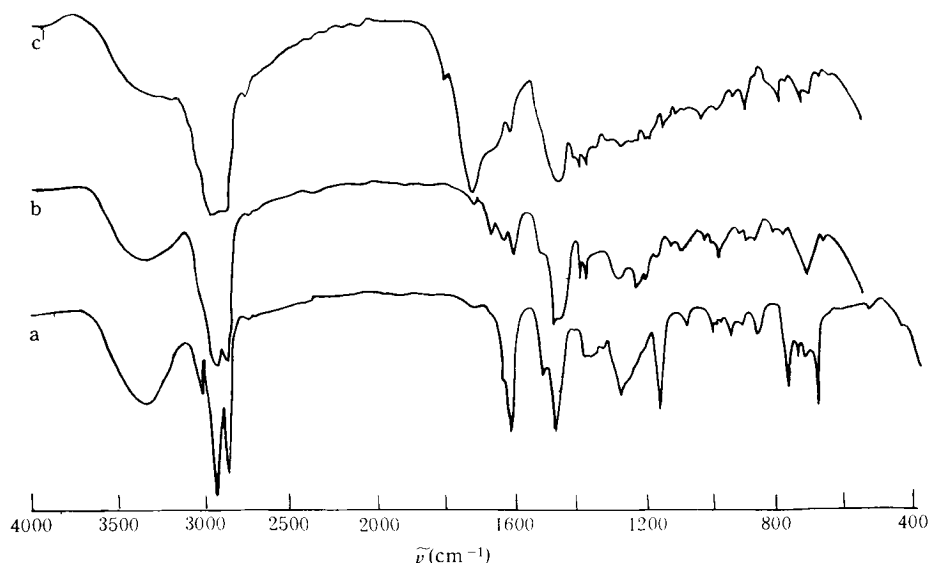
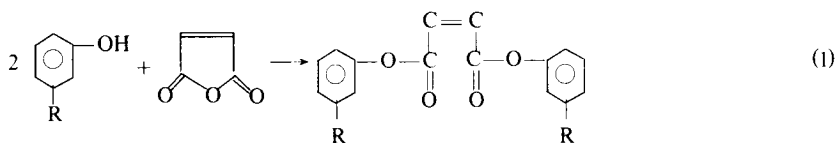
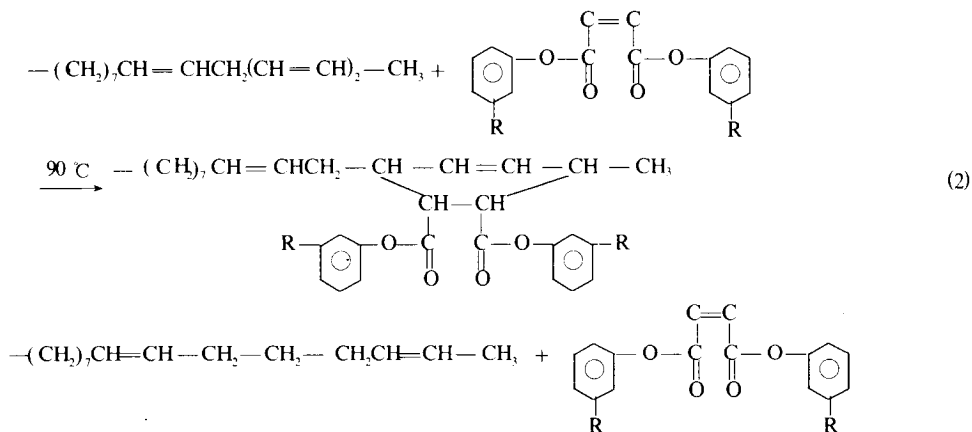


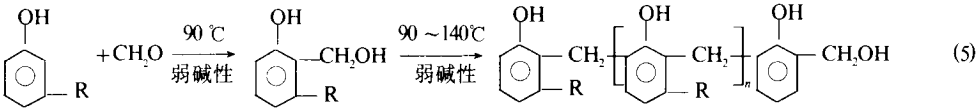
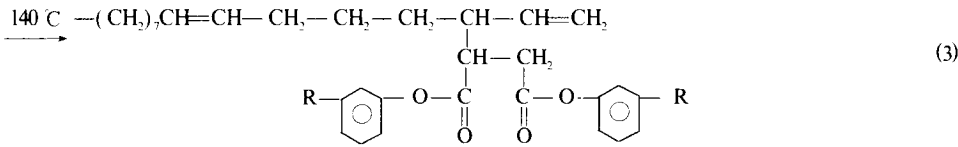
Fig.1 IR spectra of samples

a-LCNSL; b-QI lacquer; c-LCNSL:MA=1:0.51



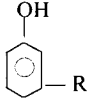
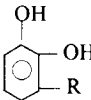
在 a 中的 3008cm^{-1} 处的峰在 b 中消失了, 这是侧链双键 $\nu_{\text{CH=CH}}$ 变化所致; a 中在 990 、 982 、 970 、 945 、 910cm^{-1} 处的一组峰, 在 b 和 c 中的 982 、 945cm^{-1} 处的峰明显减弱, 几乎消失了, 说明 b 试样分子侧链的共轭双烯已交联聚合了; 在 b 中仍有 990cm^{-1} 、 910cm^{-1} 一组峰, 说明其侧链还存在乙烯基, 即含有末端双键; b 中 970cm^{-1} 峰增强了, 说明侧链中反式烯键有所增加; a、b 中在 770cm^{-1} 处有一个小峰, 说明侧链中都含有顺式烯键结构. b 中在 $1440 \sim 1470\text{cm}^{-1}$ 处的一组峰增强了, 这是 δ_{CH_2} 、 δ_{CH} 增强所致. 说明 LCNSL 与 MA 和六次甲基四胺反应后, 由于缩合交联作用的结果, 双键起了变化, $-\text{CH}_2-$ 基团也增加了. 这些变化, 可能是如下化学反应的结果:





侧链 R 含有双键，会进一步聚合交联。因 LCNSL 是混合物，腰果酚的侧链含有多种组分，双键的数目和位置也不一样，所以，实际化学反应情况更复杂得多。

2.4 GPC 测定

因腰果酚()和漆酚()的结构相似，其聚合物结构和性能也相似，所以参照漆酚聚合物的 K 、 α ($K=1.705 \times 10^{-2}$ ， $\alpha=0.8802$)，参照漆酚聚合物的淋洗体积和分子量关系的工作曲线^[7]，按图 2 所示各试样的峰值，可以计算出相当于 PS 流体力学体积的分子量，结果见表 4。

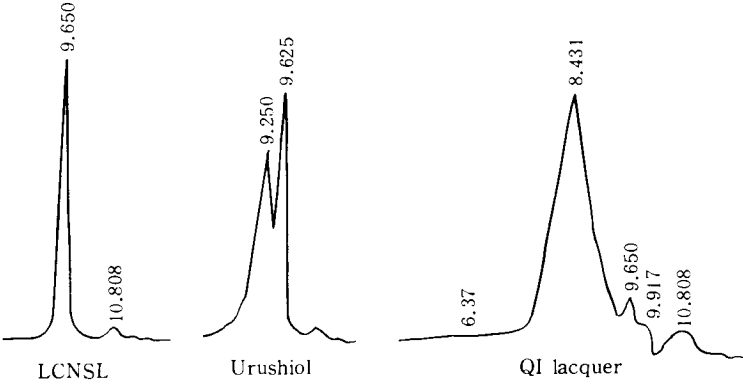


Fig.2 GPC of the samples

Tab. 4 Result of GPC analysis of samples

Samples	LCNSL	Urushiol	QI lacquer
Peak value	9.650	9.625, 9.250	9.650, 8.431, 6.37
MW	300	316, 630	300, 2.8 × 10 ³ , macromolecule

2.5 应用效果

QI 漆分别送到北京金漆镶嵌厂、安徽屯溪漆器工艺厂等十几个全国漆器重点企业应用，结果证明 QI 漆具有腰果漆和生漆的耐酸、耐水、耐热、漆膜坚硬、光亮等优点，能代替生漆应用。由于颜色浅，易于调配鲜艳的色漆，解决了以往无法解决的难题。

由于价格只有生漆的 20 ~ 30%, 施工方便, 将会在工艺美术漆器和其他行业得到广泛应用, 目前正进行工业化生产.

参 考 文 献

- [1] Krishnan V, Shah B K. *Pop Plast*, 1966, 11(2): 20
- [2] Schalkwyk V. *Indian J Chem, Sect B* 1976, 14B(12): 955
- [3] Madhavan Pillai K S. *Research Ind*, 1959, 4: 293
- [4] Sanyal P K, Rohatgi K K, Sinha A C. *J Rroc Inst Chemists*, 1955, 27: 208
- [5] 中华人民共和国国家标准, 涂料检验方法, 第一册, 技术标准出版社, 1979 年.
- [6] 林金火, 胡炳环, 陈文定. 林产化学与工业, 1991 年, 11(1): 33
- [7] 胡炳环, 林金火, 陈文定. 中国生漆, 1991 年, 10(3): 1

STUDY ON LIGHT-COLOURED CASHEW NUT LACQUER

HU Binghuan, LIN Jinhua, CHEN Wending

(Institute of polymer science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract Light-coloured cashew nut lacquer has been prepared by the reaction of cardanol, maleic anhydride and urotropine. The chemical reactions involved in the synthesis has been discussed by means of the IR analytical results. The molecular weight of the reaction product determined by GPC is 2.8×10^3 . The physico-mechanical properties of the casting film are excellent, and extremely resistant to strong acids, water and high temperature, which are comparable to those of natural lacquer.

Key words Cardanol, Maleic anhydride, Light coloured cashew lacquer