

# 基于生物柴油的二聚化及其聚酰胺树脂的合成

刘 云 辛红玲 闫云君\* 徐 莉

(华中科技大学 生命科学与技术学院, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:** 以乌柏梓油生物柴油为对象,研究了不饱和脂肪酸甲酯二聚体的制备及聚酰胺树脂的合成。结果表明,二聚体合成最优工艺条件为:催化剂膨润土加入量 12% (质量分数),催化助剂 LiCl 0.8% (质量分数),反应温度 220 °C,反应时间 6 h。在此条件下,二聚体收率为 75.2%。以上述所得二聚体进一步制备聚酰胺树脂,并将其应用于环氧树脂固化体系中,对聚酰胺树脂固化物产品进行 DSC、耐热性和力学性能测试。结果表明,当聚酰胺与环氧树脂固化体系质量比为 0.6:1 时,固化反应最完全,固化物产品的耐热性能最高,抗冲击、弯曲及剪切性能最强,其性能与市售同类产品相当。

**关键词:** 乌柏梓油; 生物柴油; 二聚酸; 聚酰胺树脂固化剂

**中图分类号:** TQ203.3

## 引 言

根据 Diels-Alder 反应,高不饱和度脂肪酸甲酯可催化反应发生共轭异构化,聚合成二聚酸甲酯<sup>[1]</sup>。二聚酸主要用于生产聚酰胺树脂,而低分子聚酰胺树脂是良好的环氧树脂固化剂。环氧树脂必须与固化剂组成配方树脂生成立体网络结构的产物,才能成为具有真正使用价值的环氧材料<sup>[2]</sup>。因此,聚酰胺树脂固化剂在环氧树脂中的应用上具有不可或缺的作用<sup>[3]</sup>。

乌柏是我国特有的木本油料树种,课题组前期详细研究了乌柏梓油理化特性及酶法制备生物柴油<sup>[4-5]</sup>,发现乌柏梓生物柴油中亚麻酸和亚油酸含量之和高达 73%,是制备二聚酸甲酯的良好原料。至今,以乌柏梓油生物柴油为原料制备二聚体及其聚酰胺树脂固化剂未见相关文献报道。目前,生物柴油研究大多集中在催化剂选择、工艺优化等方面,对生物柴油后续加工报道较少。因此,本文以乌柏梓油生物柴油为原料,探讨合成二聚酸及其聚酰胺树脂的工艺,分析聚酰胺-环氧树脂固化物产品性能。

旨在通过基于乌柏梓油生物柴油制备高附加值精细化学品,提高生物柴油综合经济效益,以期为生物柴油高值化奠定技术基础。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

酶法制备乌柏梓油生物柴油参考文献[4]。反应条件:Novozym 435 用量 5% (质量分数),油/醇物质的量比 1:5,反应温度 40 °C,转速 200 r/min,反应时间 20 h。乌柏梓油生物柴油脂肪酸组成及其含量(质量分数)为: $C_{12:1}$  (2.91%),  $C_{16:0}$  (6.75%),  $C_{18:0}$  (2.09%),  $C_{18:1}$  (14.10%),  $C_{18:2}$  (28.77%),  $C_{18:3}$  (44.12%)。

LiOH, LiCl,  $CH_3COOLi$ , 硅酸铝, 三乙烯四胺, 高氯酸, 冰醋酸, 邻苯二甲酸氢钾, 甲基紫, 重铬酸钾, 氢氧化钾, 无水乙醇, 乙酸酐, 均为 AR 级, 上海国药集团化学试剂有限公司; 环氧树脂, 上海展云化工有限公司; 膨润土, 成都优武特科技有限公司; 活性白土, 黄山市白岳活性白土有限公司。

### 1.2 二聚酸甲酯合成

将一定量乌柏梓油生物柴油、沸石以及催化剂加入带温度计、搅拌器、冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中,加热到所需温度,反应一定时间后冷却至 100 °C,过滤,将滤液减压蒸馏,收集 200 °C 之前的馏分为生物柴油馏出物,残留物为二聚酸甲酯。二聚酸甲酯收率由下式计算

$$y = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%$$

收稿日期: 2009-09-26

基金项目: 国家“863”计划(2003AA214061/2009AA03Z232); 湖北省自然科学基金(2008BCD359); 华中科技大学科研启动基金(0124170030)

第一作者: 男, 1972 年生, 博士

\* 通讯联系人

E-mail: yanyunjun@tom.com

其中: $y$ 为二聚酸甲酯的收率,%; $m_1$ 为二聚酸甲酯的质量,g; $m_2$ 为乌柏梓油生物柴油质量,g。

### 1.3 低分子聚酰胺固化剂合成

称取一定量的自制二聚体甲酯放入装有搅拌棒、回流冷凝管、温度计的250 mL四口烧瓶反应器中,开始缓慢加热。当反应温度低于100℃时,把装有三乙烯四胺的滴液漏斗安装到四口烧瓶上,逐滴加入三乙烯四胺到反应器中。待滴加完毕,开始升温( $\leq 260^\circ\text{C}$ )进行反应,反应时间为3~4 h。反应完成后安装减压蒸馏装置,对合成产物进行脱水,控制脱水温度,当不再有蒸馏水流出时,反应完成,即得产品低分子聚酰胺固化剂。

### 1.4 聚酰胺环氧树脂固化体系的制备

将环氧树脂与自制聚酰胺按不同质量配比1:0.2,1:0.4,1:0.6,1:0.8配置,将各组分混合搅匀,室温固化24 h,于70℃烘烤24 h后自然降温至室温,放置24 h备用。

### 1.5 二聚酸甲酯及聚酰胺固化剂性质分析

#### 1.5.1 二聚酸甲酯酸值测定

按国标GB/T 5530—2005滴定法测定二聚酸甲酯酸值<sup>[6]</sup>。精确称取油样1.0 g(精确至0.0001 g),加入50 mL中性乙醇-乙醚溶液,振摇溶解(必要时加热)。加入酚酞3~4滴,用0.1 mol/L KOH标准溶液滴定至淡红色并于1 min内不褪色为终点,记录KOH消耗体积,算出酸值。

#### 1.5.2 聚酰胺固化剂的胺值测定

参见文献<sup>[7]</sup>。称取0.2~0.3 g左右(精确到0.0001 g)的样品,放入100 mL三角烧瓶中,加入20 mL 2:1(体积比)的冰醋酸-二氧六环溶液,摇动至完全溶解后,加入甲基紫指示剂3滴,用0.1 mol/L高氯酸-冰醋酸标准溶液(用基准邻苯二甲酸氢钾标定)滴定至溶液由紫色转变成纯蓝色即达终点,记下高氯酸-冰醋酸溶液消耗体积,算出胺值。

#### 1.5.3 运动黏度测定

采用奥氏毛细管黏度计来测定原料黏度<sup>[8]</sup>。黏度计的毛细管常数与流动时间的乘积,即为该温度下测定液体的运动黏度。

### 1.6 聚酰胺环氧树脂固化物产品性能表征

#### 1.6.1 红外光谱(FT-IR)分析

将环氧树脂和聚酰胺固化剂按1:0.6的质量比混合为液体试样,将胶液直接涂成液膜,当混合物在70℃下固化成固体,采用KBr压片法,在Vertex70型红外光谱仪(德国)上进行分析,扫描范围为4000~

400  $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 1.6.2 DSC测试和热失重(TG)分析

将环氧树脂和聚酰胺固化剂在一定条件下固化后,取样品10 mg置于密封池中,在Diamond型DSC仪上测定DSC曲线,在Pyris1型TG仪上测定热失重(TG),升温速率为10℃/min,扫描温度范围为:20~300℃。

#### 1.6.3 拉伸剪切强度测定

拉伸剪切强度按GB/T 7124—1986测定。试样尺寸按GB/T 7128—1986制作。常温下搭接,搭接长度为 $12.5 \pm 0.5$  mm,在接触压力下按预定程序固化。然后在电子万能试验机CMT 4104上测定,实验速度10 mm/min。

胶粘剂的拉伸剪切强度按下式计算

$$\beta = P / (B \times L)$$

其中: $\beta$ 为胶粘剂拉伸剪切强度,MPa; $P$ 为试样剪切破坏的最大负荷; $B$ 为试样塔接面宽度,mm; $L$ 为试样塔接面长度,mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二聚酸甲酯合成工艺

#### 2.1.1 催化剂的选择

反应温度220℃、催化剂加入量为脂肪酸甲酯的12%、氮气保护下反应6 h,考察催化剂种类对二聚酸甲酯收率的影响,结果见图1。

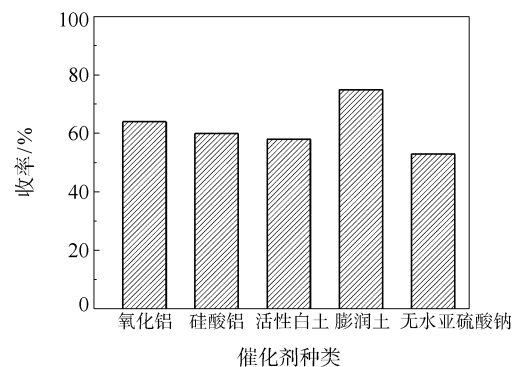


图1 催化剂种类对二聚酸甲酯收率的影响

Fig. 1 The effect of catalyst type on the yield of dimeric fatty acid methyl esters

由图1可知,实验所用的5种催化剂中,以膨润土为催化剂得到的二聚酸甲酯收率最高,达到75%,无水亚硫酸钠催化收率最低为53%。活性白土催化效果较好,但是催化剂与产品后续分离困难。另外,膨润土催化剂价格便宜,从经济成本来考虑,

较适合催化二聚酸甲酯的合成。

### 2.1.2 催化剂用量的影响

反应温度 220 °C、膨润土为催化剂,氮气保护下反应 6 h,考察催化剂用量对二聚反应的影响,结果见图 2。

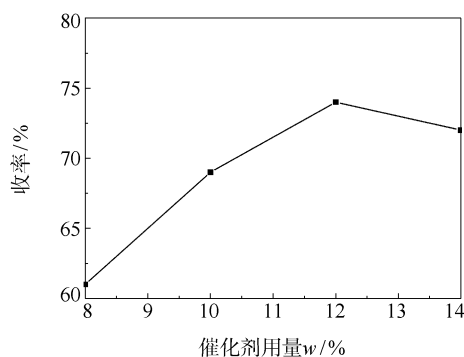


图 2 催化剂添加量对二聚酸甲酯收率的影响

Fig. 2 The effect of catalyst amount on the yield of dimeric fatty acid methyl esters

由图 2 可以看出,催化剂用量 < 12% 时,随着催化剂用量增加,二聚酸甲酯收率增加,但当催化剂用量 > 12% 时,二聚酸甲酯收率开始下降。原因可能是反应过程中,催化剂要吸收少量的油脂,催化剂用量增加,吸收油脂也增加,导致二聚酸甲酯的收率下降。因此,催化剂的适宜用量为脂肪酸甲酯的 12%。

### 2.1.3 催化助剂的选择

反应温度 220 °C,催化剂加入量为脂肪酸甲酯的 12%,氮气保护下反应 6 h,以不加助剂为对照,考察了 3 种助剂 LiOH、LiCl 和乙酸锂对二聚酸甲酯收率的影响,结果见图 3。

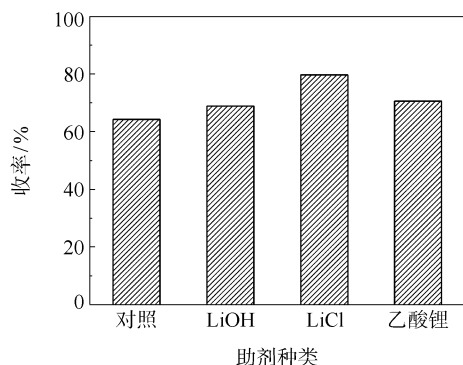


图 3 催化助剂对二聚酸甲酯收率的影响

Fig. 3 The effect of catalytic promoter on the yield of dimeric fatty acid methyl esters

由图 3 可知,催化助剂加入后,二聚酸甲酯的收

率都有不同程度的提高,其中加入 LiCl 时收率增加最多,达 15.4%,加入 LiOH 时收率增加最少为 4.6%,原因是加入少量助剂如碱、氨或胺、以及碱土金属的盐类等,可提高聚合物转化率和二聚酸的选择性。研究表明<sup>[9]</sup>,在红花油复合脂肪酸聚合过程中加入  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、LiCl 和 LiOH 4 种催化剂助剂,不仅提高了聚合物的转化率和二聚酸的选择性,而且还改善了产物的色泽。

### 2.1.4 反应温度的影响

催化剂加入量为脂肪酸甲酯的 12%,催化助剂 LiCl 0.8%,氮气保护下反应 6 h,考察反应温度对二聚酸甲酯收率的影响,结果见图 4。

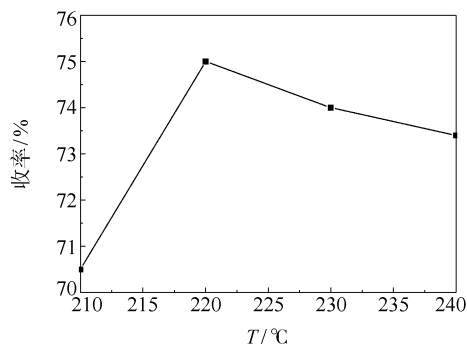


图 4 反应温度对二聚酸甲酯收率的影响

Fig. 4 The effect of temperature on the yield of dimeric fatty acid methyl esters

由图 4 可知,反应温度为 220 °C 时,二聚酸甲酯的收率最高为 75%。反应温度过低或过高,都不利于二聚酸甲酯的形成。当温度升高到 240 °C 时,所得二聚酸甲酯的颜色变深,色泽变暗。另外,乌柏梓油脂肪酸甲酯中存在有大量亚麻酸,在高温下容易分解。

### 2.1.5 反应时间的影响

反应温度 220 °C,催化剂加入量为脂肪酸甲酯的 12%,助剂 LiCl 0.8%,氮气保护的条件下,考察反应时间对二聚酸甲酯收率的影响,结果见图 5。

由图 5 可知,随着反应时间的延长,二聚酸甲酯收率逐渐增加,反应 6 h 时二聚酸甲酯的收率最大为 75.2%。进一步延长反应时间,二聚酸甲酯收率反而下降,原因可能是当反应进行到一定程度后,二聚酸的收率不再提高,已生成的二聚酸转化为三聚体,甚至是多聚体,从而使二聚酸的收率和选择性下降。

## 2.2 低分子聚酰胺固化剂合成工艺

以上述自制二聚酸甲酯为原料,与三乙烯四胺

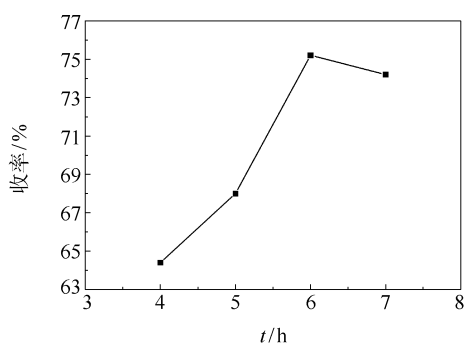


图 5 反应时间对二聚酸甲酯收率的影响

Fig. 5 The effect of reaction time on the yield of dimeric fatty acid methyl esters

反应合成低分子聚酰胺固化剂,考察胺与酸的配比、反应温度和反应时间对聚酰胺固化剂品质的影响。

### 2.2.1 胺与酸配比的影响

低分子聚酰胺固化剂的合成,胺/酸配比是直接影响固化剂产品酸值的重要因素。聚酰胺固化剂产品酸值小于 4 时,才具有工业应用价值。实验结果表明,当三乙烯四胺与二聚酸甲酯物质的量比大于 3:1 时,聚酰胺固化剂产品的酸值小于 3.5。因此,三乙烯四胺与二聚酸甲酯适宜物质的量比为 3:1。

### 2.2.2 反应温度的影响

缩聚反应可在不加任何催化剂或引发剂条件下进行热缩合反应,反应前期为酰胺化,生成低分子量的酰胺化合物,温度不宜过高,以避免乙烯多胺的蒸出影响物料平衡。后期温度升高,加速缩聚反应完成和除尽副产物醇及未反应的单体。反应温度高,聚合物粘度大,酸值、胺值降低,利于缩聚反应完成。

当温度大于 240 ℃ 时,发生脱羧反应,使合成反应不能终止。从试验数据(表 1)可以得到合成低分子聚酰胺的反应温度为 220 ℃,并控制在 240 ℃ 以下,这样既利于反应进行,又不会发生脱羧反应。

表 1 反应温度对产物酸值的影响

Table 1 Effect of temperature on acid value

T/℃	酸值*/mg·g <sup>-1</sup>	T/℃	酸值*/mg·g <sup>-1</sup>
180	18.5	220	3.75
200	5.4	240	—

\* 指 KOH 在油中的质量分数

### 2.2.3 反应时间的影响

缩聚反应是链增长反应,聚合物的分子量随反应时间的延长而增大。反应后期,链增长速度逐渐

缓慢。为控制产品的分子量和黏度过大或偏低,在酰胺化反应开始后应注意控制升温速度。在 220 ℃ 条件下,间隔一段时间测酸值,结果见表 2。

表 2 反应时间对产物酸值的影响

Table 2 Effect of time on acid value

t/h	酸值*/mg·g <sup>-1</sup>	t/h	酸值*/mg·g <sup>-1</sup>
2	15.8	4	3.86
3	4.05	5	3.50

\* 指 KOH 在油中的质量分数

实验表明(表 2),最适反应时间 4 h,分两段进行,即酰胺化反应初期 2 h 与反应后期 2 h 为宜,这样得到的聚酰胺树脂产品酸值稳定在 3.8 左右。

### 2.2.4 聚酰胺固化剂产品性能

低分子聚酰胺固化剂最适反应条件:当胺/酸克分子比为 3:1、反应温度在 200 ℃、连续反应 4 h。在此条件下所得产品的质量指标与国内外同类产品比较,结果见表 3。

表 3 与国内外同类型树脂质量比较

Table 3 Comparison of properties of domestic and imported low molecular weight polyamides

产品型号	胺值	黏度(40 ℃)/mPa·s	色泽
自制聚酰胺	340 ~ 380	0.55	褐色
TY-305	350 ± 20	0.2-1	棕红
300#	300 ± 20	0.2-1	棕红
TY-651	400 ± 20	0.2-1	棕色
TY-650	220 ± 20	5-35	棕色
TY-200	215 ± 15	10-80	棕红

由表 3 可知,基于乌柏梓油生物柴油制备的低分子聚酰胺固化剂的质量指标与 TY-305、300#聚酰胺固化剂的指标接近,因此可作为环氧树脂固化剂使用。胺值是低分子聚酰胺活性的描述,胺值高的活性大,与环氧树脂反应速度快,可使用期短;胺值低的活性小,与环氧树脂反应速度慢,可使用期长。在胶粘剂配方中 200、300、650 等型号的低分子聚酰胺是常用的环氧树脂固化剂。

### 2.3 聚酰胺环氧树脂固化剂的性能

#### 2.3.1 固化行为的 FT-IR 表征

利用 FT-IR 技术分析了环氧树脂与自制聚酰胺固化物的交联聚合行为,随着交联反应的进行,环氧树脂的特征吸收峰(910 cm<sup>-1</sup>)逐渐减小,在 3180 ~ 3360 cm<sup>-1</sup>附近的伯酰胺 ν N—H 吸收峰也消失,在



$3500\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了羟基吸收峰  $\nu\text{-OH}$ 。可通过不同时刻( $t$ )的吸光度  $A$  变化来确定交联反应进行程度。由于环氧吸收峰的强度受固化过程中膜厚及透明度的影响,用反应混合物中苯环在  $1600\text{ cm}^{-1}$  的特征吸收峰作为内标加以扣除,则交联反应程度( $\alpha$ )与固化时间( $t$ )关系可通过下式来表示

$$\alpha = 1 - (A_t \times A_{os} / A_0 \times A_{is})$$

其中: $\alpha$  为反应程度; $A_0$  和  $A_{os}$  分别为环氧基团和苯环初始时刻的吸光度; $A_t$  和  $A_{is}$  分别为环氧基团和苯环在  $t$  时刻的吸光度。 $A_0$  和  $A_{os}$ ,  $A_t$  和  $A_{is}$  均可从 IR 光谱中得出。具体见图 6。

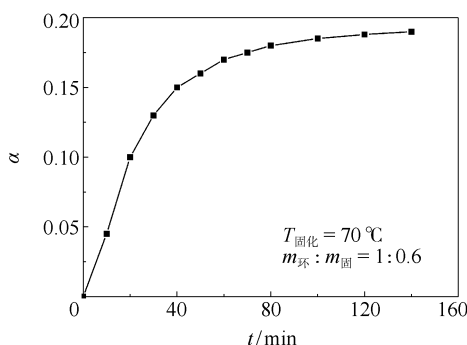


图 6 固化体系的反应程度-时间曲线

Fig. 6 Plot of extent of reaction against time for the curing system

由图 6 可知,交联反应初始时较快,随着时间的延长逐渐变慢。表明树脂在固化反应前期速率较高,固化反应程度  $\alpha$  增加较快,但随着树脂固化率的提高,体系黏度增大,大分子自由运动受阻,交联反应速率下降,固化反应程度  $\alpha$  增加速率也减慢。

### 2.3.2 固化体系的 DSC

根据胺值和环氧值可以推算出,低分子聚酰胺与环氧树脂的理论比值在 0.6:1 时,其固化放热和力学性能最大。为此,研究了此理论配比附近不同质量比( $R = 0.2:1, 0.4:1, 0.6:1, 0.8:1$ ) 下的 DSC (见图 7)。主要固化参数,如起始温度  $T_i$ ,峰顶温度  $T_p$ ,终止温度  $T_f$  和反应热  $\Delta H$  见表 4。

表 4 不同质量比固化体系主要参数

Table 4 Parameters of curing systems with different mass ratios

$R$	$m_{\text{总}}/\text{mg}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
0.2:1	12.11	53.3	94.68	175.65	95.28
0.4:1	11.22	53.52	101.03	185.3	105.12
0.6:1	10.67	54.02	112.36	191.62	123.46
0.8:1	11.91	53.25	90.55	168.24	80.96

$R$  为聚酰胺与环氧树脂质量比

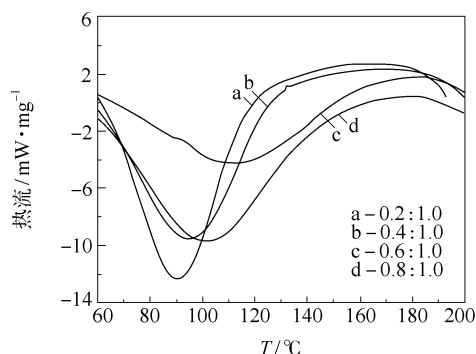


图 7 不同质量比固化体系的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC traces for curing systems with different weight ratios

由图 7 可知,聚酰胺与环氧树脂质量比不同,固化反应的 DSC 曲线差别很大。由于放热峰的面积对应于固化反应放热量,聚酰胺含量的不同对固化反应放热量有较大的影响。表 4 中数据表明,随着聚酰胺含量的增加,固化体系的  $T_i$ 、 $T_p$ 、 $T_f$  和  $\Delta H$  均呈现先增大、后减小的趋势。在聚酰胺与环氧树脂质量比为 0.6:1 时,固化反应体系的  $\Delta H$  最大,达  $123.46\text{ J/g}$ ,固化反应也最完全。由此可见,理论值与实际值相符合。

### 2.3.3 固化体系的 TG 耐热性

4 种不同质量配比下的自制低分子聚酰胺与环氧树脂(质量比  $R = 0.2:1, 0.4:1, 0.6:1, 0.8:1$ ) TG 曲线见图 8。初始失重温度  $T_s$ 、失重达到 5% 时的温度  $T_{5\%}$  和失重达到 10% 时的温度  $T_{10\%}$  见表 5。

表 5 固化体系质量比与热性能的关系

Table 5 The relationship between weight ratio and thermal properties of the curing systems

$R$	$T_s/^\circ\text{C}$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{10\%}/^\circ\text{C}$
0.2:1	195.64	270	302.46
0.4:1	257.75	320.77	347.98
0.6:1	312.02	340.34	362.63
0.8:1	201.48	285.95	328.64

$R$  为聚酰胺与环氧树脂质量比

由图 8 和表 5 可知,聚酰胺环氧树脂固化体系只有一个失重阶段,且分解速度较快。失重温度和发生最大热降解反应速率的温度随低分子聚酰胺含量的增大而有所增大,当聚酰胺和环氧树脂质量比为 0.6:1 时,  $T_s$ 、 $T_{5\%}$  和  $T_{10\%}$  分别为  $312.02\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $340.34\text{ }^\circ\text{C}$  和  $362.63\text{ }^\circ\text{C}$ 。当固化体系中聚酰胺含量继续增加到 0.8:1 时,  $T_s$ 、 $T_{5\%}$  和  $T_{10\%}$  开始下降。因此,当  $R$

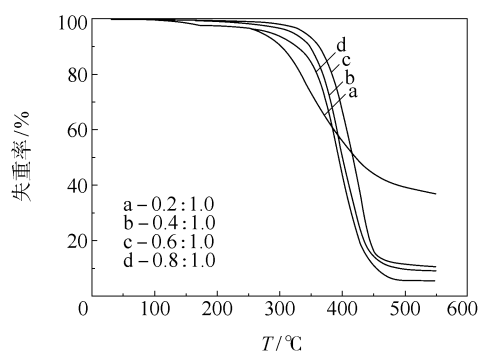


图8 不同质量比固化体系的TG曲线

Fig. 8 TG traces for curing systems with different weight ratios

为0.6:1时的固化体系失重温度最高,耐热性能最好。结果表明, $R=0.6:1$ 条件下,聚酰胺环氧树脂固化体系形成的网络交联度高。

### 2.3.4 固化体系的力学测试

考察了自制低分子聚酰胺与环氧树脂不同质量配比( $R=0.2:1, 0.4:1, 0.6:1, 0.8:1$ )条件下的固化物弯曲强度、冲击强度和剪切强度等力学特性,以反映固化物的抗冲击载荷破坏能力、表面机械压力能力以及柔韧性和脆性等,结果见表6。

表6 不同质量比固化体系的力学性能

Table 6 Mechanical properties of curing systems with different mass ratios

$R$	拉伸剪切 强度/MPa	断裂伸长 率/%	弹性模量/ MPa	弯曲强度/ MPa	冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
0.2:1	21.03	12.94	46.39	90.7219	8.53
0.4:1	30.82	13.45	130.66	81.5613	10.78
0.6:1	31.96	18.99	123.46	110.6471	12.56
0.8:1	13.23	58.27	119.74	66.8178	6.54

$R$  为聚酰胺与环氧树脂质量比

由表6可知,在一定范围内,固化体系中聚酰胺含量的增加,固化物的弯曲强度、冲击强度和拉伸剪切强度的增大。当 $R$ 达到0.6:1时,固化反应完全,各项力学性能均达到最大值,即弯曲强度为110.6471 MPa,冲击强度为12.56  $\text{kJ}/\text{m}^2$ ,拉伸剪切强度为31.96 MPa,柔韧性好、抗压能力强。当固化体系中聚酰胺含量超过0.6:1时,固化物的弯曲强度、冲击强度和拉伸剪切强度的增大开始下降。原因可能是聚酰胺用量少会导致反应不完全,影响了固化物的强度。聚酰胺用量过大时黏度增大,与环氧树脂的交联聚合较困难。本文自制聚酰胺环氧树脂固化剂拉伸剪切强度为13.23~31.96 MPa,远高

于市场同类产品 T31-1 型环氧树脂固化剂和由双酚 A 或双酚 F 衍生的液态环氧树脂固化剂拉伸剪切强度。因此,基于乌柏梓油生物柴油制备聚酰胺环氧树脂固化剂已达到工业产品应用标准。

## 3 结论

(1)以乌柏梓油生物柴油为原料制备二聚体及其聚酰胺固化剂,获得二聚体合成最佳工艺参数:催化剂膨润土加入量12%,催化助剂LiCl 0.8%,反应温度220℃,反应时间6 h。在此条件下,二聚体收率为75.2%。

(2)DSC和TG测试表明,聚酰胺与环氧树脂质量比为0.6:1时,固化反应体系的 $\Delta H$ 最大,达123.46 J/g,固化反应也最完全,聚酰胺环氧树脂固化体系形成的网络交联度高。

(3)自制聚酰胺环氧树脂固化剂的最低拉伸剪切强度为13.23 MPa,最高为31.96 MPa,固化剂的力学性能达到国内市场同类产品的性能指标。

## 参考文献:

- [1] 田刚,王车礼,李为民,等. 废弃油脂脂肪酸甲酯制备二聚酸甲酯聚合工艺研究[J]. 中国油脂, 2009, 34(4): 39-41.  
Tian G, Wang C L, Li W M, et al. Polymerization of waste oils fatty acid methyl esters to prepare dimer acid methyl esters [J]. China Oils and Fats, 2009, 34(4): 39-41. (in Chinese)
- [2] 杜郢,蔡华兵,杨恩华,等. 废弃PET聚酯/二聚酸聚酰胺共聚物的合成及过程分析[J]. 化工进展, 2007, 26(12): 1779-1781.  
Du Y, Cai H B, Yang E H, et al. Synthesis of copolymer of waste poly (ethylene terephthalate)/dimer acid polyamide and analysis of process [J]. Chemical Industry and Engineering Process, 2007, 26(12): 1779-1781. (in Chinese)
- [3] 邓晓琴. 环氧树脂固化剂的改性研究[J]. 粘接, 2008, 29(11): 26-29.  
Deng X Q. Development of a new curing agent for epoxy resin [J]. Adhesion in China, 2008, 29(11): 26-29. (in Chinese)
- [4] 刘云,商伟胜,辛红玲,等. 乌柏梓油酶法制备生物柴油的研究[J]. 应用化工, 2008, 37(9): 977-980.  
Liu Y, Shang W S, Xin H L, et al. Enzymatic production of biodiesel from Chinese tallow kernel oil [J]. Applied Chemical Industry, 2008, 37(9): 977-980. (in Chinese)

- Chinese)
- [5] Liu Y, Xin H L, Yan Y J. Physicochemical properties of stillingia oil: Feasibility for biodiesel production by enzyme transesterification [J]. *Industrial Crops and Products*, 2009, 30: 431–436.
- [6] GB/T 5530—2005 动植物油脂酸值和酸度测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.  
GB/T 5530—2005 Animal and vegetable fats and oils—Determination of acid value and acidity[S]. Beijing: China Standard Press, 2006. (in Chinese)
- [7] Lapprand A, Arribas C, Salom C, et al. Epoxy resins modified with poly (vinyl acetate) [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 143/144: 827–831.
- [8] GB 265—1988 石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1988.
- [9] 冯光柱, 崔英德, 卢奎, 等. 自生压条件下三种催化剂对红花油脂肪酸二聚作用的影响[J]. *粮油加工与食品机械*, 2005, 3(12): 56–59.  
Feng G Z, Cui Y D, Lu K, et al. Study on the Dimerisation of Safflower Oil Compound Fatty Acids Using MMT/Kaolin/Zirconia as Catalyst at the Autogenous Pressure [J]. *Machinery for Cereals Oil and Food Processing*, 2005, 3(12): 56–59. (in Chinese)

## Preparation of dimeric fatty acid methyl esters and their polyamides from biodiesel

LIU Yun XIN HongLing YAN YunJun XU Li

(College of Life Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan Hubei 430074, China)

**Abstract:** The preparation of dimeric fatty acid methyl esters and their polyamides from Chinese kernel oil biodiesel has been investigated. The results showed that the optimum conditions for dimeric fatty acid methyl ester synthesis were: amount of bentonite catalyst 12% (based on the weight of fatty acid methyl esters), catalytic additives LiCl 0.8% (based on the weight of fatty acid methyl esters), reaction temperature 220 °C, reaction time 6 h. Under these conditions, the yield of dimeric fatty acid methyl esters was 75.2%. The preparation of polyamides from the dimeric fatty acid methyl esters and their application in epoxy resin curing systems were further studied. By means of DSC, and experimental measurements of heat resistance and mechanical properties of the cured product, it was found that the highest heat resistance and impact resistance, and strongest bending and shear properties, were obtained when the mass ratio of polyamide resin and epoxy resin curing system was 0.6:1. It was concluded that the performance of polyamides from Chinese kernel oil biodiesel is comparable to similar products available commercially.

**Key words:** Chinese kernel oil biodiesel; dimer acid; polyamide resin curing agent; performance analysis