

桐油化学及加工应用

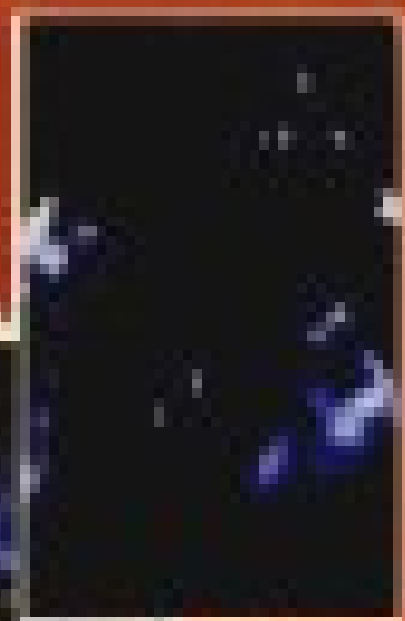
蔡 奋 编著
蔡建勤 整理



贵州科技出版社

桐油化学及加工应用

王 健 著



桐油化学及加工应用

蔡 奋 编著
蔡建勤 整理

贵州科技出版社

责任编辑 苏北建
封面设计 石俊生

桐油化学及加工应用

蔡 奋 编著
蔡建勤 整理

贵州科技出版社出版发行

(贵阳市中华北路 289 号 邮政编码 550004)

*

贵州新华(激光照排)印刷厂印刷 贵州省新华书店经销

850×1168 毫米 32 开本 10 印张 250 千字

1998 年 4 月第 1 版 1998 年 4 月第一次印刷

印数 1—1000

ISBN7-80584-690-1/S·123 定价:22.00 元

前 言

桐油是我国特产,和生漆一样,在我国涂料史上发挥着极其重要的作用;两者都曾被称之为“国宝”,而桐油在产量、种植面积、用途上均超过生漆。由于桐油具有干燥速度快,涂膜光泽好、附着力强,耐腐蚀性能佳,并能与多种化学试剂反应,因而在工业、农业、渔业、建筑业、轻工业等多个部门得到广泛的应用。有资料报道,使用桐油的产品超过2000种,可见其影响之大。桐油又是我国传统的出口商品,曾和茶叶、蚕丝并列为我国三大出口商品。13世纪以前,桐油是我国的独有物产。1275年意大利学者马可·波罗访问中国,回国后在其所写的《东方见闻录》一书中记载了我国民间船舶的装饰和木船勾缝,使用了桐油膏的技术,西方世界才开始知道桐油;1516年以后桐油正式销往欧洲,当时葡萄牙商人用欧洲特产在广州交换桐油;1869年桐油开始出口到美国;1875年法国科学家克罗滋用桐油代替亚麻油制出质量优良的“桅杆清漆”,引起各国的重视。桐油成为化学工业的一种重要原料,促使我国桐油大量出口,有的国家开始种植油桐,1902年美国驻汉口领事韦考斯将桐籽寄往美国,在加利福尼亚州试种成功,迅速扩大种植面积,其他国家如澳大利亚、印度、缅甸、新西兰、阿根廷、日本等也随后种植,中华人民共和国成立后前苏联也引种成功,但大多数国家引种并不理想,只有美洲是成功的,桐油质量仍然不如我国所产。

第二次世界大战前我国桐油在国际市场上居垄断地位,产量占全世界的90%以上,1949年以后由于政治原因,我国桐油曾一度禁止向美国出口,促使美国在其本土及美洲扩大油桐的种植,目

前阿根廷和巴拉圭成为我国桐油贸易的竞争对手,我国桐油的产量仍占总产量的75%左右。

历史上桐油最高的年产量达到21万吨,最近40年产量在9万吨~11万吨,近几年来桐油的需求量锐减并有继续下降的趋势,主要原因是:①桐油的最大用途是涂料,而国内外涂料的发展趋势是油基涂料逐渐减少,有被淘汰的可能,以日本为例,涂料生产所用的原料比例:1965年油脂占5.4%,1971年为2.9%,1978年降为2%;西德的油基涂料占总量:1981为1.06%,1982年0.7%,1983年0.6%,其他国家也相似,我国油基涂料的比例也逐年下降,按质量分类油基涂料属于低档产品;②随着石油化工的高速发展,提供了质量好成本低的合成树脂用于涂料工业,不论是发达的国家还是发展中的国家,工业品的价格相对来说是下降,而农副产品的价格则上升,一升一降使得桐油失去价格上的优势,竞争力下降;③随着人类物质文明的提高,生活方式和生活用品发生变化,一些原来使用桐油的制品被新材料所代替,例如我国过去农村大量使用的木盆被搪瓷盆、塑料盆取代,原来用桐油装饰和防护的制品使用新材料以后,减少了桐油的用量;④客观上对产品的质量要求越来越高,以桐油为主要原料的制品满足不了用户的要求;⑤培育出一些性能和桐油相似的油料作物,成本比桐油低,桐油的主要成分是9,11,13-十八三烯酸,含量占80%左右,近年来国外已有几种一年生植物油含有大量的三烯酸,如:*Valeriana officinalis* 含油26%~34%,9,11,13-三烯酸占40%。*Calendula officinalis* 含油40%~46%,8,10,12-三烯酸占55%。*Centrathus macrosiphen* 含油28%~32%,9,11,13-三烯酸占65%。*Impatiens edgeworthii* 含油28%~32%,9,11,13,15-四烯酸占60%。*Dimorphthea sisuata* 含油31%~34%,10,12-二烯单羧基酸占60%(加热脱水变成三烯酸)。新油源的出现降低了对桐油的需求。由于桐油的需求量下降,美国种植油桐的农场主即采取措

施,提供科研经费要求化学界为桐油找出路,如美国桐油销售联合会曾和农业部共同筹备研究基金,专用于桐油的加工新方法以及研究桐油与其他化工产品联合使用的可能性;美国农业卿与罗伯尔公司签订一项关于在多元酸树脂中采用桐油及其脂肪酸以及制造各种不同工业用途的新树脂的研究合同,但取得的成效不大,有的农场主已砍伐油桐。前几年我国桐油出口量下降,价格偏低,影响了农民的积极性,个别地方也出现砍伐油桐的事件,这种情况已引起了重视,多方呼吁科技工作者为桐油寻找出路,为桐油的发展作贡献。

桐油在我国的使用已有几千年的历史,距今 2500 年的春秋时代已能利用桐油制造涂料,一些出土漆器的鉴定证明,我国很早便使用桐油和生漆的混合物。文献上最早记载桐油的著作是唐朝陈藏器所著《本草拾遗》,以后各个朝代修订的同一类型的书,如宋朝寇宗奭的《本草衍义》,明朝李时珍的《本草纲目》都作了进一步的描述,宋代陈翥著《桐谱》专述油桐的生态,明朝科学家徐光启所著的《农政全书》中详细地描述油桐的种植方法和桐油的利用。历代统治者对油桐的种植也极重视,如明太祖朱元璋曾“命种桐、漆、棕于朝阳门外钟山之阳,桐园百产,二甲军二百四十,桐树岁得百五十斤”——明史《食货志》。这是历史上国营桐林的开端,以后各代政府都大力鼓励种植油桐。

油桐分布在我国南方各省,北纬 $22^{\circ} \sim 34^{\circ}$,东经 $102^{\circ} \sim 122^{\circ}$ 之间,四川、贵州、湖南、湖北是主要产区,陕西、安徽、浙江、河南、广东、江西、福建、江苏、甘肃、广西等省产量也不少。桐油对边远地区的经济影响极大,如果不为桐油寻找新的出路,造成积压降价,其影响将是严重的。

科学技术的发展一方面创造新的材料,另一方面也为老材料开拓新的用途,桐油虽然受到新材料的严重挑战,但也闯进新的材料领域,获得新的应用,如绝缘材料领域,用桐油酸酐作为环氧树脂

脂的硬化剂,不仅克服环氧树脂的脆性,而且使固化产物具有良好的绝缘性能和耐水性能。桐油改性酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、聚酰亚胺树脂等都获得良好效果,使之获得新的特殊性能。我国的国情与外国不同,不能让桐油自生自灭。发达的国家缺乏桐油资源,美国虽有种植但比重不大,他们对桐油的应用和研究已不重视,我国对桐油的使用虽然积累了极为丰富的经验,但至今未有桐油化学的专著,作者认为将分散的资料加以综合,将传统的经验进行总结,结合新的科学成果写成专集是有价值的,对于当前的经济建设也是有利的。当前全国涂料行业的情况是高档漆原料不足,供不应求,低档漆供大于求,积压严重,今后桐油的应用重点不宜放在涂料上,对于桐油的利用要改变传统的作法,基于这些认识,本书的重点是介绍桐油的新用途。

本书共分四章,第一章介绍桐油的主要成分和性质,第二章介绍桐油在涂料中的应用,第三章介绍桐油在油墨中的应用,第四章介绍桐油在其它领域中的应用。本书在编写过程中,参考了国内外有关文献,并得到了许多专家和同行的帮助,在此表示衷心的感谢。由于编者水平有限,书中难免有不足之处,恳请读者批评指正。

本书由上海人民出版社出版,上海印刷厂印刷,上海书店发行。本书定价:0.50元。本书在编写过程中,得到了许多专家和同行的帮助,在此表示衷心的感谢。由于编者水平有限,书中难免有不足之处,恳请读者批评指正。

本书在编写过程中,得到了许多专家和同行的帮助,在此表示衷心的感谢。由于编者水平有限,书中难免有不足之处,恳请读者批评指正。

目 录

前 言

一、概论	(1)
(一) 桐油的理化性能	(5)
(二) 影响桐油质量的因素	(12)
(三) 桐油的毒性	(17)
参考文献	(25)
二、桐油不饱和双键的化学反应及其应用	(27)
(一) 桐油与顺丁烯二酸酐的反应及应用	(28)
1. 反应机理	(28)
2. 桐油与顺丁烯二酸酐加成物的制造方法	(40)
3. 应用	(41)
(1) 桐油酸酐作为环氧树脂的硬化剂	(41)
(2) 桐油改性聚酰亚胺在绝缘材料上的应用	(46)
(3) 制酯型环氧树脂	(59)
(4) 桐油改性不饱和聚酯树脂	(61)
(5) 桐油在感光树脂上的应用	(86)
(6) 桐油酸酐改性其他树脂	(90)
(二) 桐油和乙烯基单体的反应	(101)
1. 苯乙烯和桐油的反应	(101)
2. 环戊二烯改性桐油	(103)
3. α -甲基咪唑与桐油的反应	(106)
4. 桐油- β -丙内酯加成物二丁酯及其在增塑	(112)

剂上的应用	(107)
5. 可用作丁钠橡胶增塑剂的桐油衍生物	(114)
(1) 甲基乙烯基酮和桐油的加成物	(114)
(2) 桐油马来酸二甲酯加成物	(114)
(3) 丙烯腈桐油加成物	(114)
(三) 桐油和酚类的反应及用途	(117)
1. 桐油和酚的反应机理	(117)
2. 可冷冲孔层压板的制造	(130)
3. 桐油与焦倍酸制塑料	(137)
4. 桐油和酚醛树脂反应制涂料	(138)
5. 桐油和邻苯二酚加成物代替漆酚	(144)
(四) 桐油和天然树脂的反应及应用	(146)
1. 桐油和松香及其衍生物的反应	(146)
2. 桐油和生漆反应	(154)
(1) 广漆	(155)
(2) 溶剂型精制大漆	(156)
(3) 桐油在各种改性漆酚树脂上的应用	(157)
3. 桐油和腰果酚的反应	(159)
4. 桐油和虫胶反应	(161)
5. 桐油和天然沥青反应	(163)
6. 桐油和其他植物油共聚	(171)
7. 桐油和其他天然树脂反应	(172)
(五) 桐油的聚合及干燥机理	(174)
1. 加热聚合	(174)
2. 氧化聚合——油基涂料的干燥机理	(180)
3. 桐油的热炼——光油的制造	(192)
(1) 热炼法	(192)
(2) 溶剂法	(194)

(3) 低温空气吹制桐油	(195)
(4) 特殊炼制法	(196)
(六) 双键的其他反应	(202)
1. 双键的异构化反应	(202)
2. 环化反应	(207)
3. 复分解反应	(208)
4. 氧化反应	(209)
(1) 环氧化	(209)
(2) 羟基化	(210)
(3) 溴氧化	(211)
(4) 高锰酸钾氧化	(211)
(5) 光敏氧化	(211)
5. 还原反应	(213)
6. 桐油和无机试剂的加成反应	(215)
(1) 卤素加成	(215)
(2) 与硫及硫化物的加成	(216)
(3) 含氮化合物的加成	(219)
(4) 一些特殊的反应	(220)
参考文献	(223)
三、桐油酯基反应及其应用	(225)
(一) 桐油酸的制取及其应用	(225)
1. 桐油酸的合成	(226)
2. 从桐油制桐酸	(229)
3. 桐油酸的应用	(233)
(1) 二聚桐酸	(233)
(2) 低分子量聚酰胺树脂的制取及应用	(234)
(3) 二聚桐酸制聚酯树脂——桐油橡胶	(246)
(4) 桐油酸虫胶漆在绝缘材料上的应用	(248)

(5) 桐油酸制醇酸树脂	(250)
(6) 热带防霉绝缘漆	(251)
(7) 桐油酸和环氧树脂制水溶性漆	(252)
(8) 桐油酸在油墨上的应用——感光油墨	(253)
(9) 其他应用	(254)
(二) 桐油和环氧树脂的反应及应用	(259)
1. 反应机理的探讨	(260)
2. 用途	(267)
(1) 常温固化树脂	(267)
(2) 在感光树脂上的应用	(268)
(三) 酯交换反应	(271)
1. 桐油醇解制醇酸树脂	(273)
2. 含油聚氨酯——氨酯油	(275)
3. 改性氨基树脂	(277)
4. 改性氯化橡胶	(278)
5. 硝基漆	(279)
(四) 桐油的氨解	(279)
(五) 其他反应	(281)
1. 酯键还原反应	(281)
2. 还原成偶姻化合物	(282)
3. 缩合反应	(282)
4. 成盐	(283)
5. 酯化及甘油一酸酯、二酸酯的制备	(283)
参考文献	(286)
四、混合反应及其应用	(287)
(一) 羧基- α -H 的反应	(287)
(二) 桐油的热解	(290)
(三) 桐油的生物降解	(294)

(四)其他用途	(295)
1. 桐油在农业上的应用	(295)
2. 桐油在冶金工业上的应用	(297)
3. 陶瓷制品粘合剂	(299)
4. 生产热敏复印材料	(299)
5. 桐油制嵌缝材料	(299)
6. 桐果皮的利用	(301)
(1)制碱	(301)
(2)制磷酸二氢钾	(301)
(3)热解制燃料油	(301)
参考文献	(302)
五、桐油的检验	(303)
(一)技术条件	(303)
(二)检验方法	(304)
1. 外观测定——GB1721—79	(304)
2. 色泽测定——GB1722—79	(306)
3. 气味测定	(308)
4. 酸值测定——GB1537—79	(308)
5. 碘值测定——GB1537—79	(310)
6. 折光指数测定	(313)
7. 比重测定	(314)
8. 皂化值测定	(315)
9. 成胶时间测定	(317)
10. 水分及挥发物测定——GB1537—79	(319)
11. 杂质测定——GB1573—79	(320)
12. 定性试验	(320)
(1) β -桐油试验	(320)
(2)桐油中含松香试验	(321)

(3)桐油中含梓油的试验	(321)
(三)其他项目测定方法	(321)
1. 电热板法测定挥发分	(321)
2. 不皂化物的测定	(322)
3. 桐油脂肪酸凝固点测定法	(323)
4. 硫氰酸值的测定	(324)
5. 二烯值	(327)
6. 碘冻法测定桐油纯度	(328)
7. 紫外光度法测定桐油纯度	(329)
8. 分光光度法快速测定桐油	(330)
9. 过氧化值	(332)
(四)桐籽的分析	(333)
1. 桐籽杂质的测定	(334)
2. 桐籽中壳仁比的测定	(334)
3. 桐籽水分的测定	(334)
4. 桐籽含油量的测定	(335)
参考文献	(336)

一、概 论

桐油是油桐树果实桐籽加工的产物,油桐是我国特产木本油料树种,在植物分类学上属大戟科(Euphorbiceae)油桐属(*Aleurites*),世界上共有 6 个种,即:三年桐(*Aleurites fordii* Hemsl)、千年桐(*Aleurites montana*)、石栗桐(*Aleurites moluccana* Willd)、日本油桐(*Aleurites cordata* R. Br.)、菲律宾油桐(*Aleurites trisperma* Bluco)、爪哇油桐(*Aleurites javanica* Cdgo);我国种植的主要是前三个品种,这些品种所榨出的桐油性能是有差别的,用途也不一样,参见表 1—1。

表 1—1 桐油的脂肪酸组成和性能^[1]

油桐品种 项目	三年桐	千年桐	日本油桐	石栗桐	菲律宾油桐
棕榈酸(%)	3~5	4.2	/	5.5	9.1~10.1
硬脂酸	3~5	4.2		6.7	9.1~10.1
油 酸	4~10	3.5	42.4	10.5	2.7~7.2
亚油酸	8~15	11.7	/	48	4.3~6.7
桐油酸	71~82	80.6	57.6		
羟基桐酸	/	/	/	/	58.6~66.2
比 重	0.931~0.937 (25℃)	0.938~0.94 (15℃)	0.934~0.94 (15℃)	0.9207 (20℃)	
折光率	1.516~1.520	1.519~1.518	1.5020	1.4821	1.5105
皂化值	189~195	196	189~196	189	178.2
碘 值	160~175	161~165	148~160	152.9	183.2

从表 1—1 可以看出三年桐和千年桐的性能接近,两者的油质

均佳,日本油桐的油脂虽然也可以制造油漆但质量不好,菲律宾油桐和爪哇油桐,油质相似,在涂料工业上价值不大,种植不多。

桐油的化学成分像普通植物油一样是甘油的三脂肪酯,其脂肪酸的组成中 α -桐油酸占80%以上,其他的脂肪酸有软脂酸、硬脂酸、油酸和亚油酸, α -桐油酸决定桐油的性能,可以把桐油看成以 α -桐油酸为主的混合脂肪酸甘油酯,桐油的化学变化和加工利用主要是利用 α -桐油酸的特殊性能,化学通式为:

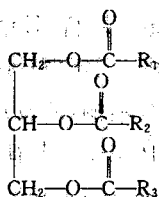


表 1-2 桐油脂肪酸的含量及其性质

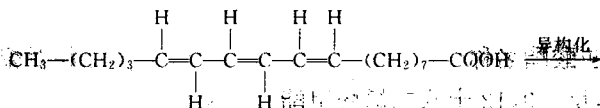
脂肪酸名称	俗 称	分子式	分子量	酸 值	比 重 (20°C/4°C)
十六烷酸	棕榈酸	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	256.43	218.80	0.853
十八烷酸	硬脂酸	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	284.49	197.22	0.847
十八碳烯(9)酸	油 酸	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	282.47	198.63	0.8906
十八碳二烯(9,12)酸	亚油酸	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$	280.45	200.06	0.9036
十八碳三烯(9,11,13)酸	α -桐油酸	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$	278.44	201.5	0.9028

熔 点 (°C)	折光指数 (n_D^{20})	沸 点 (°C)	碘 值	双键数	含 量 (%)
63.1	1.4309	351.5	0	0	0.3~4.7
69.6	1.4337	376.1	0	0	0~1.2
(α)-13.36 (β) 16.25	1.4582	234	89.86	1	4~13.6
-5~-6	1.4699	202	181.01	2	0.6~9.7
49	1.5112	235	273.47	3	72.8~90.7

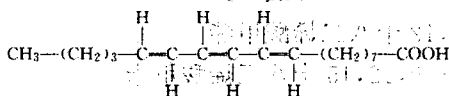
各种脂肪酸的分布有两种学说,一种认为脂肪酸在甘油三酯

中的分布基本上符合数学机遇法则(称为机遇学说);另一种学说认为脂肪酸以最均匀的趋向分布于甘油三酯中,形成最多的混合脂肪酸甘油酯,即每一个个别的甘油三酯分子倾向于形成极大的不均匀性。

α -桐酸学名顺,反,反-9,11,13-十八三烯酸是初生体,油籽里的油脂都是 α -体,但 α -体不稳定易发生异构化变成 β -体,虽然理论上十八三烯酸有8种异构体,自然界已发现6种,但和桐油有关的只有 α -体和 β -体,两者的物理性能和化学性能有很大差别,发生异构化后的油质性能也有很大变化, β -体属于不正常状态,本书中谈到桐油如未特别标明都是指 α -体,和桐油无关的几何异构体也不作讨论。



α -桐酸(顺,反,反-9,11,13-十八三烯酸)



β -桐酸(反,反,反-9,11,13-十八三烯酸)

表 1-3 α -桐油与 β -桐油的差别

项目 \ 种类	α -桐油	β -桐油
凝固点(°C)	3~4	62
熔点(°C)	41	71
常态理化性能:比重(20°C/4°C)	0.9360~0.9395	0.9489
折光指数(20°C)	1.5185~1.5220	1.5150
碘价(韦氏法)	163~173	160.5
乙醇、乙醚、石油醚	溶	微溶