

含癸二酰胺的共聚酰胺固化剂的合成及性能

司 南, 王小辉, 姚 成*

(南京工业大学理学院, 江苏 南京 210009)

摘 要: 用癸二酸和二聚酸与多胺共缩聚合成了含癸二酰胺的共聚酰胺固化剂, 研究了癸二酸加入量对合成固化剂胺值、粘度的影响, 及对固化剂与环氧树脂 E-44 混合体系力学性能的影响。加入癸二酸后, 树脂粘度有大幅度的下降, 但癸二酸的加入量超过 5% 以后, 合成的共聚酰胺固化剂粘度逐渐增加; 产物的胺值与 E-44 的固化体系的固化度、拉伸强度和剪切强度都随癸二酸加入量的提高而提高。其凝胶时间缩短, 比较发现, 当癸二酸加入量为二聚酸加入量的 20% 时, 与四乙烯五胺合成的固化剂各方面性能较好, 其体系的粘度为二聚酸性聚酰胺的 80% 左右。在酸组分不变的情况下, 混合体系的裂解温度随胺分子质量的增加而下降, 失重率则相反。

关键词: 二聚酸; 癸二酸; 聚酰胺; 固化剂; 环氧树脂

中图分类号: TQ323.5; TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7432(2007)05-0011-04

The synthesis of copolyamide curing agents using dimer acid and sebacic acid and the performance of epoxy resins cured using it

SI Nan, WANG Xiao-hui, YAO Cheng

(The college of science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The copolyamide curing agents were prepared by dimer acid, sebacic acid, and polyamines. The effect of usage of sebacic acid on value of amine and viscosity of the production and the performance of epoxy resin cured using it were also studied. The tests showed that with increasing the mass fraction of sebacic acid the viscosity of the product decreased greatly but increased progressively when the mass fraction of sebacic acid was more than 5%; amine value of the product and the curing degree, tensile and shear strength of epoxy resins cured using it increased but its gel time decreased. By comparison, the polyamide curing agent with better performance in every aspect was synthesized when the usage of sebacic acid was 20 percent of that of dimer acid and its viscosity was about 80% of that of dimer based polyamide. In the condition of the same acid component, as the molecule mass of polyamines increased, the pyrolysis temperature decreased and the weight losing percentage increased.

Key words: dimer acid; sebacic acid; polyamide; curing agents; epoxy resins

0 引 言

环氧树脂的固化物具有体型网状结构, 具有空间交联点分散、无序区多的特点, 因此耐热、耐冲击, 是高分子工业重要用途的功能材料^[1]。目前环氧固化剂的品种主要有脂肪胺、芳香胺、酸酐、酚醛树脂、二聚酸聚酰胺类等。二聚酸分子含有 36 个碳原子, 是主链最长的二元羧酸, 同时含有 2 个大的支链, 由其制备的二聚酸聚酰胺环氧固化剂, 除具有普通固化剂的共同特点外, 还具有低温性能好、柔软、质轻、吸水率低、成型稳定、清洁及可生物降解的优点。国外于 20 世纪 80 年代末已开始逐步用于防腐、电子电气、土木建筑、涂料、绝缘、电子封装、胶粘剂、模塑等的制造^[2~4], 占环

氧固化剂市场用量的 40% 以上。国内二聚酸的研制工作起步于上世纪 70 年代, 对二聚酸聚酰胺固化剂的研究落后于国外水平。近年来, 随着油脂工业的发展, 二聚酸聚酰胺固化剂的研究逐渐成为热点^[5,6]。

国外固化剂的改进研究多集中采用不同胺合成固化剂和水性固化剂的研究方面^[7~11], 对短链酸改性合成固化剂的研究较少, 本研究以二聚酸、癸

【收稿日期】2007-04-09; 【修回日期】2007-06-13

【作者简介】司南(1982—), 男, 甘肃临洮人, 硕士研究生, 目前主要从事聚酰胺环氧树脂固化剂的研究, Email: ken-sr001@163.com.

* 通讯联系人

二酸为酸组分,与二乙烯三胺(DETA)、三乙烯四胺(TETA)、四乙烯五胺(TEPA)共缩聚,合成了二聚酸酰胺环氧固化剂,考察了合成原料、配比对固化剂粘度、胺值的影响,并考察了该固化剂在与环氧树脂 E-44 固化反应中的性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

二聚酸,工业级,江苏永林油脂化工有限公司;癸二酸、二乙烯三胺(DETA)、三乙烯四胺(TETA)、四乙烯五胺(TEPA),均为 AR 级,国药集团化学试剂有限公司;环氧树脂 E-44,工业级,江苏省无锡树脂厂。

1.2 原料配比

以癸二酸和二聚酸为酸组分,改变酸组分配比(癸二酸加入量分别为 0, 5, 10, 15, 20 份,二聚酸 100 份(质量)),改变胺组分,在相同的酸胺物质的量比(1:3)下合成了二聚酸聚酰胺固化剂。

1.3 制备方法

室温下,向四口圆底烧瓶中加入一定量的二聚酸和癸二酸,通入 N_2 ,升温搅拌至全溶解;在 140 °C 条件下,再按配比将定量的多胺缓慢滴入烧瓶中,并在此温度恒温 2 h;然后升温至 200 °C,搅拌反应 3 h;最后在 0.67 ~ 1.33 kPa 下反应 1 h,冷却、放料,得到二聚酸聚酰胺环氧固化剂。

然后,以少量丙酮作为溶剂,按表 1 的配料比将此固化剂与环氧树脂 E-44 混合、在超声清洗器中震荡除泡 30 min 后涂于清洁、干燥的模具上,室温固化 1 d,60 °C 下固化 3 h,备用。

表 1 固化剂和 E-44 配料比¹

Tab.1 Proportion of curing agents and E-44

癸二酸加入量/%	环氧树脂用量/g	固化剂加入量/g
0	100	65
5	100	65
10	100	60
15	100	55
20	100	50

注:1. 固化剂胺组分为 TEPA; 2. 基于二聚酸,下同。

1.4 表征方法

1.4.1 性能测定

胺值:按 GB/T 9736—1988 测定;粘度:按 GB/T 2794—1995 测定,测定仪器:旋转粘度计;凝胶时间:按 GB 7193.6—1987 测定;干燥时间:按 GB/T 1728—1979 测定;固化度:按 GB/T 2576—2005 测定。

1.4.2 TG-DSC 测试条件

升温速度 10 °C/min,气氛为氮气,测试仪器:

SDT Q600 型 TG-DSC 联用仪。

1.4.3 力学强度测试

剪切强度、拉伸强度:按 GB/T 7124—1986、GB/T 6329—1996 分别测定,测定仪器:WDT-2000 型万能材料试验机。

2 结果与讨论

2.1 癸二酸加入量对胺值的影响

胺值是固化剂用量的主要参考依据。在二聚酸聚酰胺固化剂中,胺值反映了树脂中伯胺、仲胺及酰胺基团的总含量^[12]。讨论了癸二酸加入量对树脂胺值大小的影响。

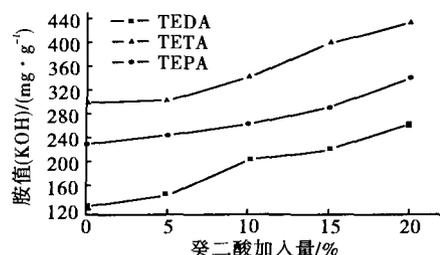


图 1 癸二酸加入量不同对胺值的影响

Fig.1 Effect of the mass fraction of sebacic acid on the value of amino

从图 1 可以看出,胺不变的条件下,胺值随癸二酸加入量的增加而上升,以 DETA 为胺组分的化合物为例,不含癸二酸时,其胺值仅有 130,当癸二酸加入量至 20% 时,已上升至 220。从理论上讲,癸二酸和二聚酸之间的质量变化,并未影响整体的酸胺比例,如果缩合度不变,其合成产物胺值应该相近,但是实际产物的胺值增加,因此推断,引起胺值增加的原因可能是癸二酸加入后,树脂的聚合度减小,未反应的氨基含量增加使胺值上升的缘故。

2.2 癸二酸加入量对粘度的影响

粘度是固化剂的主要指标,讨论了癸二酸加入量对合成固化剂粘度的影响。

从图 1 可以看出,胺不同,酸胺比例相同的情

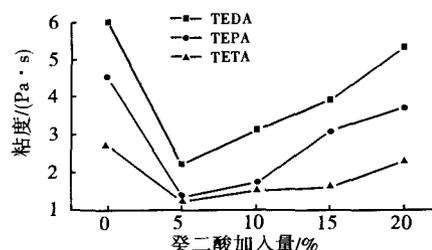


图 2 癸二酸加入量对粘度的影响

Fig.2 Effect of the mass fraction of sebacic acid on viscosity of system

况下,树脂的粘度随着胺分子质量的上升而下降,由于随胺中亚甲基数量的增多,伯氨基之间的距离

增大, 树脂酰胺基的密度下降, 因此, 树脂的粘度也随之下落。在胺相同的情况下, 加入癸二酸后, 树脂粘度有大幅度的下降, 主要是合成树脂分子质量下降的原因, 但是随癸二酸加入量的增加, 树脂的粘度又逐渐上升, 这是树脂酰胺基密度增大, 树脂粘度增加的结果。在癸二酸加入量为 20% 时, 合成树脂的粘度与不含癸二酸的树脂粘度相近。

2.3 癸二酸加入量对固化时间和固化度的影响

以混合酸和 TEPA 的产物与环氧树脂 E-44 以表 2 固化配比混合, 讨论了癸二酸加入量对固化时间和固化度的影响(见表 2)。

表 2 癸二酸含量对固化时间、固化度的影响

Tab.2 Effect of the ratio of sebacic acid with dimer acid on curing time and curing degree

癸二酸加入量/%	凝胶时间 (40℃) /min	干燥时间 (60℃) /h	固化度/%			
			60℃	80℃	100℃	120℃
0	60~70	<3	75.5	82.2	87.1	93.4
5	65~75	<3	76.4	85.7	88.3	92.8
10	55~65	<3	78.2	86.3	90.8	96.7
15	50~60	<3	81.3	87.3	93.2	97.8
20	50~60	<3	87.1	90.1	98.1	99.3

从表 2 可以看出, 混合树脂的凝胶时间是随癸二酸加入量的增加而减小的, 固化度随癸二酸加入量的增加而增加, 癸二酸加入量为 20% 时, 固化度最高达到 99.3%。主要是由于加入癸二酸后, 固化剂胺值增加, 可与 E-44 反应的活性基团数目增加, 固化反应容易进行, 使固化时间缩短, 固化更完全。

2.4 癸二酸加入量对固化体系力学性能的影响

加入短链二酸有助于提高聚酰胺树脂的拉伸强度, 而拉伸强度的提高, 又能引起剪切强度增大^[13]。以混合酸和 TEPA 的产物与环氧树脂 E-44 以表 2 固化配比混合, 讨论了癸二酸加入量对固化剂与 E-44 混合体系的拉伸、剪切强度的影响(见表 3)。

表 3 不同固化体系的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of different curing system

癸二酸加入量/%	拉伸强度/MPa	剪切强度/MPa
0	35.8	9.7
5	36.7	10.9
10	37.7	11.6
15	40.5	14.5
20	41.2	14.8

从表 3 可以看出, 随癸二酸加入量增加, 固化体系的拉伸和剪切强度都随之提高, 由于癸二酸的

加入, 合成树脂的酰胺基密度增大, 其本身的拉伸和剪切强度增大, 从而使其与 E-44 的固化体系抗拉伸和剪切性能上升。与不加癸二酸的固化剂相比, 癸二酸加入量为 20% 时, 拉伸和剪切强度分别提高 15.1% 和 52.5%。

综合考虑, 以癸二酸和二聚酸为酸组分, 当癸二酸加入量为 20% 时, 可以与 TEPA 合成各方面性能较优异的固化剂。

2.5 固化物热失重分析

考察了癸二酸(15%)、二聚酸与 DETA、TETA、TEPA 合成的二聚酸聚酰胺固化剂与 E-44 混合体系的 TG 变化曲线, 分别命名为 A 体系、B 体系、C 体系。

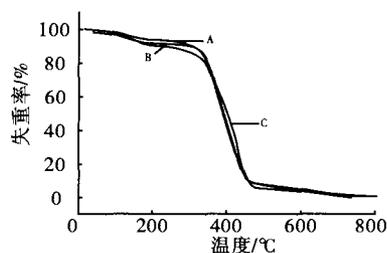


图 3 固化体系热失重图

Fig.3 T_g of different curing system

环氧树脂和聚酰胺固化物的热裂解主要发生在 280~600℃ 之间, 此阶段环氧固化物主体裂解, 一般失重率在 60%~70% 左右。从图 3 可以看出, A、B、C 体系裂解温度分别在 362℃, 334℃, 330℃, 裂解完成温度分别在 455℃, 433℃, 432℃, 失重率分别为 60.1%, 67.2%, 67.9%。

A 体系的耐热性能比 B、C 体系好, 失重率比 B、C 体系低, 由于固化剂中酸组分固定, 因此固化物裂解温度和失重率的变化主要受胺变化的影响, 随胺分子质量的增大, 体系的耐热性能下降, 体系的失重率上升。

3 结 论

1) 随癸二酸的加入量增加, 合成的二聚酸聚酰胺固化剂粘度增加, 胺值提高。

2) 合成固化剂与 E-44 固化体系的剪切和拉伸强度提高。当癸二酸加入量为 20% 时, 分别提高了 15.1% 和 52.5%。

3) 当癸二酸加入量为二聚酸加入量的 20% 时, 可以与 TEPA 合成各方面性能较优异的二聚酸聚酰胺固化剂。

4) 在癸二酸加入量不变的情况下, 随着树脂胺组分分子质量下降, 树脂的耐热性提高, 失重率下降。

参考文献:

- [1] 王德中. 环氧树脂生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 1-6.
- [2] George Smith, Charles R Frihart. One-component, curable epoxy/polyamide resin dispersions with enhanced stability containing one or more amino acid: US, 5428083 [P]. 1995-06-27.
- [3] Ralph D Hermansen, Steven E Lan. Encapsulant of amine-cured epoxy resin blends: US, 5457165 [P]. 1995-10-10.
- [4] Frederick Herbert Walker, William Edward Starner. Polyamide curing agents based on mixture of polyethylenamines and piperazine derivatives: US, 6008313 [P]. 1999-12-28.
- [5] 夏建陵, 聂小安. 新型聚酰胺/环氧固化体系性能的研究[J]. 热固性树脂, 2004, 19(5): 27-28.
- [6] 胡玉明, 吴良义. 固化剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [7] Larry Steven Corley. Epoxy resin system: US, 6500912B1[P]. 2002-12-31.
- [8] Steven Lee Stewart, Derek Scott Kincaid. Adhesive of epoxy resin amine-terminated polyamide and polyamine: US, 6136944[P]. 2000-10-24.
- [9] Larry Steven Corley, Martin L Ehrlich. Epoxy resin system: US, 6274682B1 [P]. 2001-08-14.
- [10] Larry Steven Corley, Derek Scott Kincaid, Glenda Carole Young. Aqueous dispersions of polyamide-amine derived from aminonalkylpiperazine with epoxy resin: US, 5998508 [P]. 1999-17-07.
- [11] Larry Steven Corley, Derek Scott Kincaid, Glenda Carole Young. Coating of impregnant of epoxy resin and aqueous polyamide-amine dispersion: US, 6013757 [P]. 2000-01-11.
- [12] 孙曼灵, 郑高峰. 胺类环氧固化剂胺值测定方法的探讨[J]. 热固性树脂, 2006, 21(2): 30-35.
- [13] 陈续明, 贾兰琴, 李瑞霞, 等. 用于热熔胶的聚酰胺树脂合成组成与性能关系的研究[J]. 中国胶粘剂, 2001, 10(1): 7-10.

(上接第 10 页)

用 $\ln(\beta da/dT)$ 、 $-E/RT$ 和 $n \ln(1-\alpha)$ 作为变量进行多线回归, 解出常数 A_0 、表观活化能 E 和反应级数 n , 依据图 7 所示的数据, 通过计算机动力学软件操作程序可得下列结果, 如表 1 所示。

表 1 DOPO 与邻甲酚醛环氧树脂反应动力学参数

Tab.1 The reaction dynamic parameter of DOPO and o-cresol formaldehyde novolac epoxy resin system

$\ln A_0$	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	n
58.63	298.51	0.97

通过 DTA 对 DOPO 与邻甲酚醛环氧树脂的动力学研究, 可以看出此反应的级数 n 接近于 1, 可认为是一级反应, 主要是发生了分子内的交联反应。DOPO 与邻甲酚醛环氧树脂反应的表观活化能为 298.51 kJ/mol, 相对较高, 表明反应较不易进行, 需在高温或催化剂的情况下进行反应。

3 结论

通过环氧值的滴定, 确定了邻甲酚醛环氧树脂的最佳反应条件为: 120 °C 添加 20% 催化剂, 反应 120 min; 通过 DTA 分析方法, 可得 DOPO 与邻甲酚醛环氧树脂反应的动力学参数即常数 $\ln A_0$ 为 58.63, 表观活化能 E 为 298.51 kJ/mol, 反应级数 n 为 0.97; 通过红外谱图, 确知 DOPO 与邻甲酚

醛环氧树脂反应的进行程度, 同时对反应机理是一个更好的验证。

参考文献:

- [1] Tsung-Han Ho, Tsu-Shang Leu, Yih-Min Sun, et al. Thermal degradation kinetics and flame retardancy of phosphorus-containing dicyclopentadiene epoxy resins [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 2347-2356.
- [2] 郝建薇, 熊燕兵, 张涛. 含磷环氧树脂的合成及阻燃研究[J]. 北京理工大学学报, 2006, 26(3): 279-282.
- [3] Wang C S, Shieh J Y. Synthesis and properties of epoxy resins containing 2-(6-oxide-6H-dibenz [c, e] [1, 2] oxaphosphorin-6-yl) 1, 4-benzenediol [J]. Polymer, 1998, 39: 5819-5826.
- [4] 蒋建中, 蔡春. 新型阻燃剂中间体 DOPO 合成与应用概述[J]. 江苏化工, 2004, 32(1): 12-15, 39.
- [5] Ying Ling Liu, Yie Chan Chiu, Chuan Shao Wu. Preparation of silicon-phosphorus-containing epoxy resins from the fusion process to bring a synergistic effect on improving the resins thermal stability and flame retardancy [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 87: 404-411.
- [6] Chuan Shao Wu, Ying Ling Liu, Yie Shun Chiu. Preparation of phosphorus-containing poly(epichlorohydrin) and polyurethane from a novel synthesis route [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85: 2254-2259.
- [7] Ying Ling Liu, Chuan Shao Wu, Keh Ying Hsu. Flame-retardant epoxy resins from o-cresol novolac epoxy cured with a phosphorus-containing aralkyl novolac [J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40: 2329-2339.