

二聚酸二缩水甘油酯及其改性胺环氧固化剂的制备

童 伟¹ 何 辛² 高晟弢² 王 蓉¹ 周心怡¹ 吴 蓁^{1*}

(1.上海应用技术大学材料科学与工程学院,上海 201418;2.上海树脂厂有限公司,上海 200336)

摘 要 研究了二聚酸二缩水甘油酯及其改性胺环氧固化剂的制备工艺,制得具有增韧作用的环氧树脂固化剂。采用羧酸-环氧氯丙烷(ECH)酯化、闭环二步法合成二聚酸二缩水甘油酯,其最佳合成工艺条件为:催化剂为四丁基溴化铵且用量为二聚酸(DA)质量的 2%,酯化反应温度为 90℃,DA:ECH(摩尔比,下同)=1:10,环化反应温度为 55℃,NaOH 质量分数为 30%,DA:NaOH=1:4。将制得的缩水甘油酯与异佛尔酮二胺进行胺化反应得到改性胺固化剂,其与环氧树脂 618 固化产物的冲击强度为 29.6kJ/m²,体现出优异的增韧效果。

关键词 缩水甘油酯,改性胺固化剂,环氧树脂,增韧

Preparation of dimer acid diglycidyl ester and its modified amine sepoxy curing agent

Tong Wei¹ He Xin² Gao Shengtao² Wang Rong¹ Zhou Xinyi¹ Wu Zhen¹

(1.School of Materials Science and Engineering,Shanghai Institute of Technology,
Shanghai 201418;2.Shanghai Resin Factory,Shanghai 200336)

Abstract The preparation process of dimer acid diglycidyl ester and its modified amine epoxy curing agent was investigated,and the epoxy resin curing agent with toughening effect was prepared.Dimer acid diglycidyl ester was prepared by using two-step synthesis of carboxylic acid-epichlorohydrin esterification and dehydrohalogenation. The optimum synthesis conditions were as follows:tetrabutylammonium bromide was used as catalyst and its amount was 2% of DA weight.The esterification reaction temperature was 90℃,DA:ECH(molar ratio)=1:10,the cyclization reaction temperature was 55℃,the concentration of sodium hydroxide(NaOH) was 30% (weight),DA:NaOH(molar ratio)=1:4.The obtained glycidyl ester and isophorone diamine were subjected to amination reaction to obtain modified amine curing agent.The impact strength of product cured by epoxy resin 618 and the modified amine curing agent was 29.6kJ/m²,which showed that the curing agent had excellent toughening effect.

Key words glycidyl ester,modified amine curing agent,epoxy resin,toughening

环氧树脂具有优良的力学性能^[1],广泛应用于机械、建材和涂料等领域^[2],其必须与固化剂反应形成三维网络结构,才能充分发挥其性能特点^[3]。但使用传统固化剂其固化产物韧性差,限制了使用范围,使用柔性固化剂在固化产物结构中引入柔性链段是比较常用的增韧方法。

二聚酸二缩水甘油酯型环氧树脂是一种新型分子结构的柔韧性环氧树脂^[4],其固化物体系具有极好的柔韧性、弹性和高延伸率^[5]。该类产品可作为环氧树脂增韧剂,也可作为聚环氧化物薄膜、粘接

剂、模型材料等的化学中间体^[6]。但其作为环氧化合物,改性多元胺固化剂的研究尚未见报道。本研究通过二聚酸二缩水甘油酯的合成及其改性胺环氧固化剂的制备,研制了一种新型的缩水甘油酯改性胺柔性固化剂,达到增韧环氧树脂固化物的实用效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二聚酸(DA,工业级),江西艾图瑞克实业有限

基金项目:上海市教育基金(LM201713);上海应用技术大学绿色涂料协同创新平台建设资助(3921NH166015)

作者简介:童伟(1992-),女,硕士,主要从事功能高分子材料、环氧树脂及其固化剂的研究。

联系人:吴蓁,男,教授,硕士研究生导师,主要研究方向为高分子液态树脂合成、复合改性及应用。

公司;环氧氯丙烷(ECH)、无水四氯化锡、四丁基氯化铵、苄基三乙基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、异丙醇、乙醚、NaOH、甲苯、丙酮、盐酸、无水乙醇,均为 AR 级,上海泰坦科技股份有限公司;异佛尔酮二胺(IPDA,工业级),上海泽文贸易有限公司;环氧树脂(618,工业级),上海树脂厂有限公司。

傅里叶红外仪(FT-IR, Nicolet 380 型),塞默飞化尔科技有限公司;简支架冲击试验机(JC-3002 型),江都市精试测试仪器厂;万能材料试验机(SUN 500 型),意大利 GALDABINI 公司。

1.2 制备方法

1.2.1 二聚酸二缩水甘油酯(DADGE)的合成

在带有搅拌、温度计和冷凝管的三口烧瓶中,将 DA 与 ECH 升温至 60℃ 进行混合,加入一定量的催化剂,待其充分溶解后升温至酯化反应温度,维持反应 1.5h,得到氯醇酯中间体,测体系酸值;将氯醇酯中间体达到环化反应温度,缓慢滴加 NaOH 溶液,滴加结束后维持反应 4h,得到 DADGE 粗品。在粗品中加入甲苯进行萃取,静置,去除盐碱液,水洗中和,至 pH=7,对油相减压蒸馏脱除过量的 ECH 及甲苯,得到 DADGE 产物,测其环氧值。

1.2.2 二聚酸二缩水甘油酯改性胺的制备

在带有搅拌、N₂ 保护、温度计和冷凝管的四口烧瓶中,于室温下,将 DADGE 缓慢滴加至 IPDA 中,滴加结束后维持反应一定时间,至胺值稳定,胺化反应结束。

1.3 性能测试

使用 FT-IR 分别对 DA、氯醇酯中间体和 DADGE 的化学结构进行表征;按照《食品安全国家标准食品中酸价的测定》(GB 5009.229—2016)中第一法冷溶剂指示剂滴定法测定氯醇酯中间体体系的酸值;按照 GB/T 1677—2008“增塑剂环氧值的测定”中盐酸-丙酮法测定二聚酸二缩水甘油酯的环氧值;按照 HG/T 3503—1989“十八胺”中总胺值的测试方法测定二聚酸二缩水甘油酯改性胺的胺值;拉伸强度按 GB/T 2567—2008“树脂浇铸体性能试验方法”中 5.1 拉伸试验进行测试;冲击强度按 GB/T 2567—2008“树脂浇铸体性能试验方法”中 5.4 简支架冲击韧性试验进行测试。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为二聚酸、氯醇酯中间体、二聚酸二缩水甘油酯的 FT-IR 谱图。

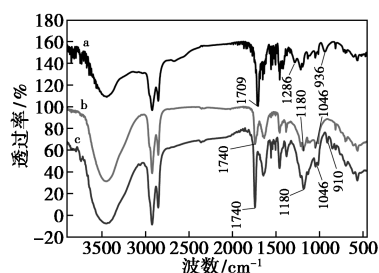


图 1 二聚酸(a)、氯醇酯中间体(b)和二聚酸二缩水甘油酯(c)的 FT-IR 谱图

由图可知,二聚酸在 1709cm⁻¹处有羧基的 C=O 伸缩振动吸收峰,且在 938 和 1286cm⁻¹处有酸二聚体 O—H=O 的面外变形与面内变形振动吸收峰;氯醇酯中间体的羧基特征峰消失,在 1740cm⁻¹处出现酯基的 C=O 伸缩振动吸收峰,1046 和 1180cm⁻¹处出现内酯键的 C—O—C 对称和不对称伸缩振动吸收峰;二聚酸二缩水甘油酯具有酯基特征峰,同时在 910cm⁻¹处出现了环氧基不对称伸缩振动吸收峰。羧基的消失,酯基与环氧基的生成,表明 DA 经酯化反应生成氯醇酯中间体,再经环化反应生成 DADGE。

2.2 二聚酸二缩水甘油酯的合成工艺研究

2.2.1 酯化反应条件对合成二聚酸二缩水甘油酯酸值/环氧值的影响

通过单因素控制变量法,研究酯化反应条件(催化剂种类及用量、反应温度、ECH 用量)对合成 DADGE 酸值/环氧值的影响,同时保持环化反应条件:环化反应温度 55℃,NaOH 浓度 30%(wt,质量分数,下同),DA:NaOH(摩尔比,下同)=1:3 不变。在催化剂用量为 DA 质量的 1%,酯化反应温度 100℃,DA:ECH=1:7 的条件下,考察催化剂种类对合成二聚酸二缩水甘油酯酸值/环氧值的影响,结果见表 1。

表 1 催化剂种类对合成二聚酸二缩水甘油酯酸值/环氧值的影响

催化剂种类	酸值/ (mgNaOH·g ⁻¹)	环氧值/ (mol·100g ⁻¹)
无水四氯化锡	27.9400	0.1213
四丁基氯化铵(TBAB)	0.2688	0.2076
十六烷基三甲基溴化铵	0.1325	0.1143
苄基三乙基氯化铵	0.0336	0.1676

由表可知,TBAB 作为催化剂时虽然酸值不是最低但产物环氧值最高。这可能与其结构有关,具有四丁基的季铵盐使闭环反应活性更大,闭环更充

分,使缩水甘油酯的环氧值更高,因此选其作为最佳催化剂。

在 TBAB 为催化剂,酯化反应温度 100°C , DA:ECH=1:7 的条件下,考察催化剂用量对合成二聚酸二缩水甘油酯酸值/环氧值的影响,结果见表 2。

表 2 催化剂用量对合成二聚酸二缩水甘油酯酸值/环氧值的影响

催化剂用量/%	1	2	3
酸值/(mgNaOH·g ⁻¹)	0.2688	0.1826	0.0993
环氧值/(mol·100g ⁻¹)	0.2076	0.2201	0.2087

注:催化剂用量为 DA 加入量的质量分数。

由表可知,中间体系酸值均小于 1mgNaOH/g,表明酯化程度较高,而环氧值呈现先升后降的趋势,这可能是当催化剂用量少时,导致环化反应过程中相转移不充分,闭环不能够充分进行,使环氧值偏低;当催化剂用量多时,催化剂(同时也是相转移催化剂)会转移大量 OH⁻ 进入有机相,过量 OH⁻ 会使酯基水解,产生副产物^[7],使环氧值降低。因此最佳催化剂用量为 2%。

在 TBAB 用量为 2%, DA:ECH=1:7 的条件下,考察酯化反应温度对合成二聚酸二缩水甘油酯酸值/环氧值的影响,结果见表 3。

表 3 酯化反应温度对合成二聚酸二缩水甘油酯酸值/环氧值的影响

酯化反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	80	90	100	110
酸值/(mgNaOH·g ⁻¹)	28.0330	0.0941	0.1826	0.4281
环氧值/(mol·100g ⁻¹)	0.0748	0.2218	0.2201	0.1265

由表可知,酯化反应温度为 80°C 时,酸值最高,即表明酯化程度最低,这限制了闭环程度,使产物环氧值最低;酯化反应温度为 $90\sim 110^{\circ}\text{C}$ 时,酸值随温度上升而增大,环氧值呈现逐渐降低的趋势。因此最佳酯化反应温度为 90°C 。

在 TBAB 用量为 2%,酯化反应温度 90°C 的条件下,考察 ECH 用量对合成二聚酸二缩水甘油酯酸值/环氧值的影响,结果见表 4。

表 4 ECH 用量对合成二聚酸二缩水甘油酯酸值/环氧值的影响

DA:ECH	1:5	1:7	1:10	1:14
酸值/(mgNaOH·g ⁻¹)	0.0965	0.0941	0.0726	0.1192
环氧值/(mol·100g ⁻¹)	0.2121	0.2218	0.2277	0.2292

ECH 既作反应物又作溶剂,若 ECH 用量较少,反应及溶解均不充分,故环氧值低;由表可知,随 ECH 用量上升,产物环氧值提高;当 DA:ECH=1:

14 时,对产物环氧值的提高并无太大影响,且 ECH 用量过多,会加大其回收净化的工艺操作时间及成本。故 DA:ECH=1:10 时较为合适。

综上,最佳酯化反应条件为:催化剂 TBAB 用量为 2%,酯化反应温度为 90°C , DA:ECH=1:10。

2.2.2 环化反应条件对合成二聚酸二缩水甘油酯环氧值的影响

通过单因素控制变量法,保持最佳酯化反应条件不变,研究环化反应条件(反应温度、NaOH 浓度及用量)对合成 DADGE 环氧值的影响。

在 NaOH 浓度 30%, DA:NaOH=1:3 的条件下,考察环化反应温度对合成二聚酸二缩水甘油酯环氧值的影响,结果见表 5。

表 5 环化反应温度对合成二聚酸二缩水甘油酯环氧值的影响

环化反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	40	55	70	85
环氧值/(mol·100g ⁻¹)	0.1843	0.2277	0.1742	0.1527

由表可知,产物环氧值随温度的升高先升后降。可能是当环化反应温度过低时,反应进行不充分,闭环不完全;而环化反应温度过高时,易导致环氧基团再开环,或发生其他副反应,导致环氧值降低。因此,最佳环化反应温度为 55°C 。

在环化反应温度 55°C , DA:NaOH=1:3 的条件下,考察 NaOH 浓度对合成二聚酸二缩水甘油酯环氧值的影响,结果见表 6。

表 6 NaOH 浓度对合成二聚酸二缩水甘油酯环氧值的影响

NaOH 浓度/%	23	30	40	50	100
环氧值/(mol·100g ⁻¹)	0.2107	0.2277	0.1912	0.1677	0.1366

注:NaOH 浓度为 NaOH 水溶液质量分数。

由表可知,产物环氧值随 NaOH 浓度的降低先升后降。在闭环过程中,一定量的水分存在,既可使反应充分进行,达到较高的闭环率;又有利于固液分离。因此,最佳 NaOH 浓度为 30%。

在环化反应温度 55°C , NaOH 浓度 30% 的条件下,考察二聚酸:NaOH 对合成二聚酸二缩水甘油酯环氧值的影响,结果见表 7。

表 7 二聚酸:NaOH 对合成二聚酸二缩水甘油酯环氧值的影响

DA:NaOH	1:2	1:3	1:4	1:5
环氧值/(mol·100g ⁻¹)	0.1763	0.2277	0.2365	0.1596

由表可知,产物环氧值随碱用量的增加先升后降。在环化反应过程中,氯醇酯中间体在碱作用下

脱离 HCl 进行闭环,此时若碱用量较少,闭环不完全,环氧值较低;但若碱用量过多,碱又会使环氧化合物皂化和水解,亦降低环氧值。因此,DA:NaOH=1:4时最佳。

综上,最佳环化反应条件为:环化反应温度为 55℃,NaOH 浓度为 30%,DA:NaOH=1:4。

因此,在最佳酯化反应和环化反应条件下,产物的环氧值为 0.2365mol/100g。

2.3 缩水甘油酯改性胺的研究

2.3.1 缩水甘油酯改性胺的制备

按 DADGE:IPDA=1:2,将 DADGE 在室温下滴加至 IPDA 中,滴加结束后保持温度维持胺化反应。保温时间对缩水甘油酯改性胺胺值的影响见表 8。

表 8 保温时间对缩水甘油酯改性胺胺值的影响

保温时间/h	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
胺值/(mgKOH·g ⁻¹)	193.70	192.45	189.84	183.49	183.23

由表可知,胺化反应在保温 2h 内胺化物的胺值基本趋于稳定,可确定本改性胺的保温时间为 2h。

2.3.2 缩水甘油酯改性胺固化环氧树脂的力学性能

将上述所制改性胺与环氧树脂 618 按质量比 1:1 混合均匀,标准条件下制样及养护,力学性能测试与相关增韧固化剂的性能比较结果见表 9。

表 9 不同固化剂的固化产物力学性能比较

固化剂种类	拉伸强度/MPa	冲击强度/(kJ·m ⁻²)
自制改性胺	36.1	29.6
593	37.5	12.0

注:593 为正丁基缩水甘油醚改性胺类环氧树脂固化剂,环氧树脂 618:环氧树脂 593=100 份:26 份,固化条件为室温/24h(以上条件由供应商提供)。

由表可知,制备出的二聚酸二缩水甘油酯改

性异佛尔酮二胺/环氧树脂固化物的拉伸强度与市场上常用韧性固化剂 593 基本相仿,而冲击强度(29.6kJ/m²)为其 2 倍以上,体现出优异的增韧效果。

3 结论

(1)采用羧酸-ECH 酯化、闭环二步法研制出 DADGE,其最佳合成工艺条件为:催化剂为 TBAB,且 TBAB 用量为 DA 质量的 2%,酯化反应温度为 90℃,DA:ECH=1:10,环化反应温度为 55℃,NaOH 浓度为 30%,DA:NaOH=1:4。此时产物环氧值为 0.2365mol/100g。

(2)将 DADGE 与 IPDA 进行胺化反应得到改性胺固化剂,与环氧树脂 618 固化,得到固化产物的冲击强度为 29.6kJ/m²,体现出对环氧树脂优异的增韧效果。

参考文献

- [1] 朱思巧,梁兵,王长松,等.含磷阻燃环氧树脂固化剂研究进展[J].化工新型材料,2016,44(8):17-19.
- [2] 肖艳.环氧树脂分类、应用领域及市场前景[J].化学工业,2014,32(9):19-24.
- [3] 李娟,郭杰,刘青.环氧树脂固化剂研究新进展[J].化工新型材料,2017,45(3):31-33.
- [4] 陈燕青,周孜,朱新宝.第十九次全国环氧树脂应用技术学术交流会暨学会华南地区分会第一届学术交流会论文集[C].广州:第十九次全国环氧树脂应用技术学术交流会暨学会华南地区分会第一届学术交流会,2016.
- [5] 唐一林,江成真,朱红军.一种二聚酸缩水甘油酯的合成方法:中国,103570918A[P].2014-02-12.
- [6] 聂小安,王定选.C₃₆二聚酸二缩水甘油酯型环氧树脂的合成[J].热固性树脂,1997,12(3):11-16.
- [7] 余磊,刘安昌.对苯二甲酸二缩水甘油酯的合成[J].广东化工,2009,36(6):26-28,252.

收稿日期:2017-08-25

修稿日期:2017-10-25

(上接第 176 页)

- [20] Namvari M, Namazi H. Clicking graphene oxide and Fe₃O₄ nanoparticles together: an efficient adsorbent to remove dyes from aqueous solutions[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2014, 11(6): 1527-1536.
- [21] 冯婷,冯根生,杨彬.氧化石墨烯/Fe₂O₃ 纳米管复合材料的制备及表征研究[J].化工新型材料,2015,43(3):202-203.
- [22] 王培草.石墨制备石墨烯过程中产物三维结构及电学性能变化研究[D].绵阳:西南科技大学,2015.
- [23] 伊玉.可回收磁性材料 CoFe₂O₄/GO 催化 PMS 降解染料废水的性能研究[D].上海:东华大学,2014.
- [24] 张永亮.氧化石墨烯负载砂子滤料对铅离子和亚甲基蓝的吸附研究[D].长沙:湖南大学,2014.

- [25] Ramesha G K, Vijaya Kumara A, Muralidhara H B, et al. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 361(1): 270-277.
- [26] Jayanthi S, Eswar K R, Singh S A, et al. Macroporous three-dimensional graphene oxide foams for dye adsorption and antibacterial applications[J]. The Royal Society of Chemistry, 2016, 6: 1231-1242.
- [27] Ramesha G K, Vijaya Kumara A, Muralidhara H B, et al. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 361(1): 270-277.

收稿日期:2017-08-24