

改性二聚酸聚酰胺树脂的性能及结构分析

杜 郢, 陈志刚, 蔡华兵, 易先春, 高国生

(江苏工业学院化工系, 江苏省常州市 213016)

摘要:用本体聚合的方法,通过化学改性,使低分子二聚酸聚酰胺树脂的性能得到大幅度提高。使用红外、差热、扫描电镜等大型分析仪器,对改性前后产品的结构进行表征,从结构上论证了产品性能提高的内在原因。将改性产品与国外进口同类产品进行类比,结果表明:性能完全达到同类进口产品水平。

关键词:聚酰胺;热熔胶;二聚酸树脂;改性

中图分类号:TQ323.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2849(2006)10-0008-03

0 前 言

聚酰胺树脂为主链上含有酰胺键的聚合物。可由二元胺与二元酸缩聚、内酰胺开环聚合等得到。由于所用二元酸和二元胺的种类不同可得到多种聚酰胺树脂。按分子量大小可大致将其分为高分子聚酰胺树脂和低分子聚酰胺树脂^[1,2]。

低分子聚酰胺树脂由二聚酸与二元胺或多元胺进行缩聚反应后得到,又称二聚酸聚酰胺树脂,如天津延安化工厂、浦江树脂化工厂生产的011和010树脂,建湖永林化工厂生产的LH系列产品等,但这些产品的共同缺点是韧性不好,发脆,软化点及熔融粘度不高(软化点为105~110℃,粘度低于1000mPa.s/180℃本体),因此,这类树脂只能用于涂料和油漆,很难应用于其他领域,特别是热熔粘合剂行业^[3]。

由于中国具有丰富的大豆、棉籽等资源,使得二聚酸的综合利用和深度加工以及下游产品的开发研究越来越被人们所重视。目前,我国文教、新闻、广告、包装等事业蓬勃发展,推动着塑料印刷及粘合剂等行业的迅速增长,聚酰胺树脂的需求量也日益增加,故对二聚酸及聚酰胺树脂的研究和开发具有很好的经济效益和社会意义。

本课题以二聚酸聚酰胺树脂为基本原料,使用本体聚合,通过接枝、交联,使聚酰胺树脂的韧性、粘度、软化点及粘接强度明显提高,大大拓宽了二

聚酸聚酰胺树脂的应用领域。

1 实验部分

1.1 实验原料

本实验使用的二聚酸聚酰胺树脂分别为:天津延安化工厂、浦江树脂化工厂和建湖永林化工厂的产品;接枝剂和交联剂为多元酸、多元胺和多元醇,均为工业级;催化剂自制。

1.2 实验步骤

1.2.1 接枝

按一定摩尔比称取010树脂和接枝剂,在特定反应条件下常压反应一定时间后,再抽一定时间真空。

1.2.2 交联

在接枝后的产品中加入一定量的交联剂,在特定条件下常压反应一段时间后,再减压反应一定时间,出料成型即得产品。

1.3 产品性能测试及表征

在反应完成后,测试粘度及软化点,并送样分析结构。测试仪器及方法见表1。

2 结果与讨论

2.1 接枝改性及改性前后产品性能比较

本实验室长期以来一直从事二聚酸聚酰胺树脂的改性工作,先后对国内各大生产厂生产的二聚

表 1 测试仪器及方法

测试项目	仪器型号	生产厂家
粘度	NDJ-79 型旋转粘度计	上海天平仪器厂
软化点	沥青软化点测定器	上海地质仪器厂
胶粘剂拉伸剪切强度(金属对金属)	LJ-500 型拉力试验机	广州试验仪器厂
红外光谱	SDX 型红外光谱仪	美国
扫描电镜	JSM-6360LA 型扫描电镜	日本
差热分析	Pyris 1 DSC 型差热分析仪	美国
热失重分析	SDT Q600 型热失重分析仪	美国

酸聚酰胺树脂,多种接枝剂、交联剂和催化剂进行考察、筛选,并在大量实验基础上,对工艺条件优化,使产品性能得到不断提高(改性实验数据另文报道)。改性聚酰胺产品与未改性的聚酰胺树脂性能比较见表 2。

表 2 改性前后聚酰胺树脂性能比较

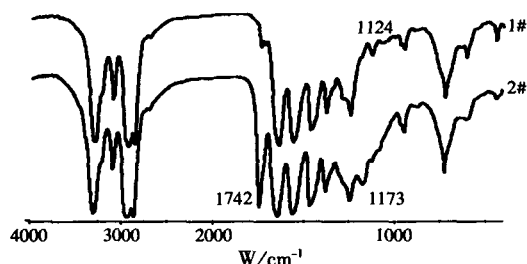
	粘度(180℃)	软化点	剪切强度	柔韧性
	/mPa·s	/℃	/MPa	
改性前	825	110	3.20	室温下 2mm 胶片对折脆性断裂
改性后	2500~5500	130~170	4~7	室温下 2mm 胶片对折 200 次无痕

表 2 数据表明改性后产品的粘度、软化点、粘接强度及柔韧性都得到了大幅度提高,并可根据需要进行调节,说明该产品经过化学改性完全能够满足热熔胶的不同使用要求。为了更清楚的了解二聚酸树脂改性前后性能上变化的原因,本文将从产品结构入手进行分析。

2.2 改性前后产品结构分析

2.2.1 改性前后结构变化

为了进一步论证产品性能提高的内在原因,对改性前后产品做了红外谱图分析,如图 1 所示。

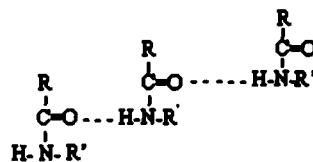


1# 未改性二聚酸树脂; 2# 改性二聚酸树脂

图 1 二聚酸树脂改性前后的红外谱图

从图中可以看出,改性后产品在 1742cm^{-1} 处出现了很强的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 吸收谱带,在 1173cm^{-1} 处同时出现中等强度 $\nu(\text{C}-\text{O})$ 吸收谱带,而 1124cm^{-1} 处较弱的吸收峰消失^[4]。说明二聚酸树脂通过接枝改性,消耗了 N 原子上的活泼 H,在分子链中引入大量酯基侧链,产品分子量得到大幅度提高,分子间氢键

减弱。氢键是发生在大分子的酰胺键之间的,如下式:



它在大分子链间形成了一个氢键网。氢键只有当聚酰胺熔融或溶解时才被离解,其离解能为 16.75J/mol 。聚酰胺的软化点、强度、溶解性、吸水性、染色性等都与氢键的存在有直接关系,而氢键又与氮原子上的活泼氢有关。由于分子间能形成氢键,使分子排列较整齐,因而导致聚合物具有较高的结晶性,所以韧性较差。亚甲基是非极性的柔性链,分子中亚甲基所占的比例越高,分子链的柔性越好,结晶度越低。因此,聚酰胺的各种性质取决于其分子链中亚基数与酰胺基数目的相对比例。在聚酰胺的主链上引入侧链提高了亚基数与酰胺基数目的比例,使分子链间的距离增大,降低了聚酰胺的结晶性,从而提高它的韧性。另外,大分子侧链的引入,特别是大分子中引入交联点,可以明显地增加聚合物的平均分子量,使熔融粘度、内聚力和软化点得以提高,柔韧性明显改善。这与表 2 给出的数据完全一致。

2.2.2 结晶性

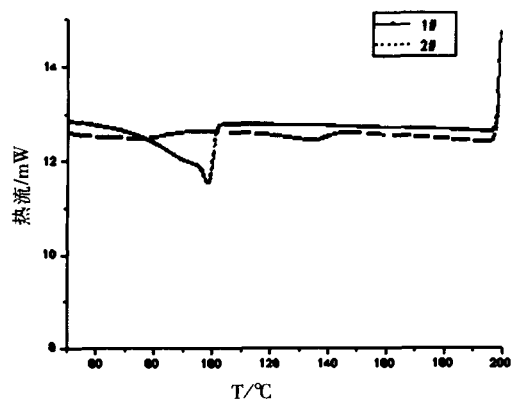
图 2 给出了二聚酸树脂改性前后差热分析结果。从图 2 的结晶曲线和熔融曲线均可以清楚的看出,改性前产品有明显的结晶峰和熔融峰,而改性后曲线的这两个峰完全消失。这是由于接枝、交联后,分子枝化度提高,分子间氢键减弱,从而使产品的柔韧性得到大幅度提高。这一结果从结构上进一步印证了表 2 数据的可靠性。

2.2.3 相结构

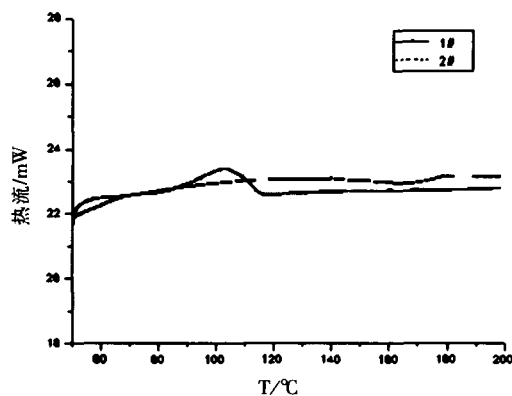
图 3 为二聚酸树脂改性前后深冷后断面的扫描电镜照片。由图可以清楚的看出改性后产品的相貌结构发生了明显变化,外观平滑均匀,呈层状结构,而改性前产品断面有很多小的颗粒,且分布不均匀。说明改性前分子量较小,且在分子中夹杂小分子低聚物(在改性反应过程中抽出低聚物),改性后产品分子量得到大幅度提高,分子结构更加均匀,因此产品的软化点、粘度及粘接强度和内聚力均有明显提高。

2.2.4 用改性树脂生产的 CP 胶与同类进口产品性能比较

表 3 表明:改性后树脂经适当调整用于彩偏生



a: 结晶曲线



b: 熔融曲线

1[#] 未改性二聚酸树脂; 2[#] 改性二聚酸树脂

图 2 二聚酸树脂改性前后差热分析结果

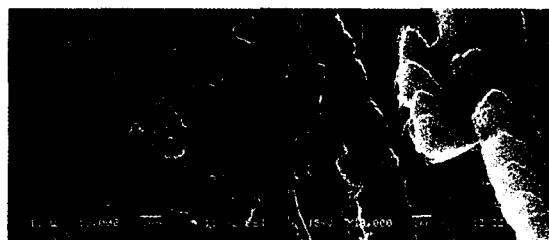
1[#] (未改性) 2[#] (改性的)

图 3 二聚酸树脂改性前后的扫描电镜照片

产性能完全达到进口同类产品水平,但成本远远低于进口。

在不同反应条件下改性后所得树脂还可用于电器、汽车、热塑材料等领域^[5]。

表 3 用改性树脂生产的 CP 胶与进口样品性能比较

项目	用改性树脂生产的 CP 胶	进口样品指标
软化点/°C*	155	155±5
粘度(190°C)/mPa·s	3100	2500-4500
剪切强度(Fe-Fe)/MPa*	4.31	>4
密度/g·cm ⁻³	1.28	1.28±0.05
破坏电压/(kV·mm ⁻¹)**	17.2	8
体积电阻/(Ω·cm)**	1.4×10 ¹⁵	1.0×10 ¹⁵
难燃性(UL-94)***	V-0	V-0
低温特性(20°C, 5°C)*	9 个实验片都不弯曲折断	9 个实验片都不弯曲折断
高温特性(100°C×30min, 垂直放置)*	5 个片都不流淌	5 个片都不流淌

*: 本实验室测定; **: 化工部检测中心测定; ***: 美国 UL 公司测定

3 结 论

(1) 二聚酸聚酰胺树脂经本实验方法接枝、交联后,分子量、枝化度增加,结晶性减弱,产品的软化点、粘度、柔韧性、粘接强度等得到大幅度提高;

(2) 合成中采用本体聚合,无须进行溶剂分离和产品提纯,合成工艺简单,基本无三废排放;

(3) 改性后聚酰胺树脂可用于电器、汽车、热塑材料等领域,产品性能达到进口同类产品指标。

参考文献

- [1] (日)福本修著.聚酰胺树脂手册[M].北京:中国石化出版社,1994,1-3
- [2] PAUL;CHARLES W. SCHOENBERG;JULES E. Polyamide graft-modified rubbery block copolymer compositions[P]. US 5 506 298,1996
- [3] 李金林主编.胶粘剂技术与应用手册[M].北京:宇航出版社,1991,490-491
- [4] 李润卿主编.有机结构波谱分析[M].天津:天津大学出版社,2003,48-137
- [5] 杜郢. 改性聚酰胺树脂的合成及其在热熔胶领域的应用[J].江苏石油化工学院学报,2002,(1):10-12

Modifying and structure characterization of dimeric dibasic acid polyamide resin

DU Ying, CHEN Zhi-gang, CAI Hua-bing, YI Xian-chun, GAO Guo-sheng

(Department of chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: The properties of low molecule dimeric dibasic acid polyamide resin were improved by chemical modified in mass polymerization. The structure of polymers were characterized by infrared spectrum, thermography and stereoscan. The reasons that the properties of product was highly increased was proved. Comparing with the import, The conclusion was that the properties of products can reach the oversea's level.

Keywords: polyamide; hot melt adhesive; dimeric dibasic acid resin; modifying