

文章编号: 1005-8893(2002)01-0010-03

改性聚酰胺树脂的合成及其在热熔胶领域的应用^{*}

杜 郢

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 以国产低分子聚酰胺树脂为基本原料, 经过接枝、交联改性, 在不同合成条件下, 合成出适应于不同应用场合的三种电性能优异的韧性难燃聚酰胺树脂。该产品可作为热熔粘合剂广泛应用于电子电器、汽车、热缩材料等领域。由于合成中采用来源丰富的国产原料, 并适量加入废聚酯, 大大降低了原料成本。测试和应用试验表明, 产品性能已达到进口同类产品水平。因此该产品具有较大的应用潜力, 其经济效益和社会效应显而易见。

关键词: 聚酰胺; 热熔胶; 接枝; 交联; 合成

中图分类号: TQ 433 **文献标识码:** A

聚酰胺型(PA型)热熔粘合剂是一种熔融范围窄, 软化点高, 具有良好电性能、难燃性、耐油性和物理机械性能的快速固化型热熔粘合剂。该产品具有很高的附加值, 近年来市场的需求量越来越大, 广泛应用于制鞋、服装、电子电器、汽车、热缩材料及机械等行业^[1]。

聚酰胺热熔粘合剂可分为两大类: 一类为高分子聚酰胺热熔粘合剂, 即: 尼龙热熔胶; 另一类为低分子聚酰胺热熔粘合剂, 由脂肪酸的二聚体或三聚体与有机胺缩合而成。高分子聚酰胺热熔粘合剂主要用于无纺布和服装衬。它可涂敷、点布于底衬布上, 经压烫即可与面料进行热粘合, 制成的服装挺拔, 平整, 耐穿。而低分子聚酰胺热熔粘合剂则可广泛应用于电子、电器, 汽车, 热缩材料, 制鞋, 皮革粘接等对胶粘剂要求较高的领域^[2]。本课题研究的产品属低分子聚酰胺热熔粘合剂。

随着我国国民经济的发展, 人民生活水平的不断提高, 彩电已成为家庭必备品, 汽车也开始逐步进入家庭, 信息时代的到来, 使得通讯事业迅猛发展。这些无疑都为低分子聚酰胺型热熔粘合剂的应用提供了广阔的应用市场。

国外的低分子聚酰胺热熔粘合剂, 已在很多方面得到了应用, 并有大量产品占领了国内市场。

如: 国内在彩电偏转线圈生产中所使用的聚酰胺热熔粘合剂就大部为进口产品; 电缆护套用聚酰胺热熔粘合剂进口价高达十几万元人民币/吨。目前国产低分子聚酰胺主要用于印刷油墨和涂料中, 且品种少、质量差, 在室温呈脆性, 软化点、粘度也较低。对于以上的一些特殊用途, 这些树脂难于达到要求。本课题旨在合成出适应于不同应用场合的, 电性能优异的韧性难燃聚酰胺树脂, 使其能够替代进口产品, 应用于一些特殊领域。

1 合成路线的设计

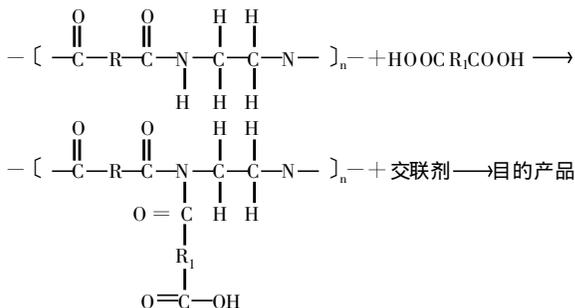
本课题采用国产低分子聚酰胺树脂为基本原料(以下简称基础树脂), 选取脂肪族二元酸和不同的交联剂对其进行接枝、交联, 筛选出适合本合成用的交联剂, 并利用正交设计考察反应条件和接枝、交联剂用量对产品性能的影响, 从而得出合成目的产品的最佳反应条件。

基础树脂是由二聚油酸和乙二胺反应制得的线性无规则聚酰胺, 其平均分子量 $M=2\ 700\text{ g/mol}$, 软化点为 $(105\sim 120)\text{ }^\circ\text{C}$, 分子重复单元 $5\sim 7$ 个。由于其分子量较低, 分子呈线性, 所以粘度和软化点远远低于使用要求。而且, 该基础树脂中亚甲基

* 收稿日期: 2001-09-04

作者简介: 杜郢(1957-), 女, 河北平山人, 高级工程师, 从事多年热熔胶研究工作。

数与酰胺基数目的比值较低, 分子呈脆性^[3,4]。通过接枝、交联反应后, 可使其黏度、韧性、软化点得到不同程度的提高, 从而达到使用要求。具体反应方程式如下:



接枝反应发生在二元酸的一个羧基和基础树脂酰胺基上氮原子的一个活泼氢之间, 通过脱水、酰化形成了叔胺结构。这一方面可以增加分子量, 使产品软化点升高, 另一方面, 由于增加了分子之间距离, 减少了氮原子上的活泼氢, 使分子间形成氢键的能力有所减弱, 因而提高韧性。

由于第一步反应中接枝率的限制及产品中游离二元酸的存在, 使得其粘度、软化点和韧性不能达到目的产品的要求。故以交联剂与其进一步反应, 使带有二元酸支链的大分子部分交联, 进一步提高产品的软化点、粘度和韧性。这步反应的关键是交联剂的用量, 过大会使大分子形成体形结构, 不熔、不溶, 过小达不到目的。通过改变它的用量, 可以控制交联程度。

文献报道及探索实验结果表明: 反应程度和产品性能与原料配比、反应时间及反应温度有密切的关系^[5]。为减少实验工作量, 抓主要矛盾, 在探索实验的基础上, 选定反应温度、常压反应时间和交联剂品种, 固定基础树脂加量, 利用正交设计考察二元酸、交联剂加量和减压反应时间对产品性能的影响, 并确定最佳合成条件^[6]。

2 实验部分

2.1 实验原料

基础树脂 010: 浦江树脂厂; 二元酸: 沈阳市试剂二厂; 交联剂: 上海化学试剂站中心化工厂; 废聚酯: 旧矿泉水瓶; 催化剂: 自制。

2.2 实验步骤

按一定物质的量比称取基础树脂和二元酸, 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。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。

2.3 产品性能测试及表征

软化点: 本实验室根据 ASTM 28-587 方法测试; 熔融粘度: 本实验室根据 ASTM D1084-1988 方法测试; 剪切强度: 本实验室根据 ASTM D1002-72 方法测试; 难燃性: 美国 UL 公司测定; 破坏电压: 化工部测试中心测定; 体积电阻: 化工部测试中心测定。

3 结果与讨论

根据应用领域的不同, 在不同正交设计条件下, 分别筛选出三种最佳合成条件(其具体正交设计过程另文报道)。在三种最佳条件下可得到三种应用于不同领域的产品, 其主要产品性能见表 1。

表 1 本实验室合成的三种产品的主要性能

项目	PA1	PA2	PA3
软化点/℃	155	160	100
粘度/(mPa·s/190℃)	2 850	4 450	2 850
剪切强度/(MPa) Fe-Fe	4.31	7.44	0.93 ¹⁾

1): PE-PE

其中: PA1 主要用于彩电偏转线圈的粘接、固定, 并已通过美国 UL 认证。目前彩偏厂使用的该类产品多为日本、南韩进口产品, 其进口价格为(3~6)万元/吨不等。本实验室合成的产品, 其性能与同类进口产品相当, 而原材料成本仅(1.0~1.2)万元/吨, 其经济效益和社会效益显而易见。自制产品与进口产品性能比较见表 2。

表 2 用于彩偏的合成 PA1 产品与进口样品性能比较

项目	合成 PA1	进口样品指标
软化点/℃	155	155±5
熔融粘度/(mPa·s/190℃)	2 850	2 500±500
剪切强度/(MPa) Fe-Fe	4.31	>4
难燃性	V-0	V-0
破坏电压/(kV/mm)	17.2	>8
体积电阻/(Ω·cm)	1.4×10 ¹⁵	>10 ¹²

该产品经上线使用, 各项指标均已达到要求。

PA2 为用于汽车滤芯器生产的热熔胶产品。使用中要求该产品具有极高的粘度、极强的内聚力并能快速固化, 对软化点的要求则更高。自制产品与进口产品性能比较见表 3。

表3 用于汽车滤芯器的合成 PA2 产品与进口样品性能比较

项目	调整后 PA2	进口样品指标
软化点/℃	160	160±5
粘度/(mPa·s/190℃)	4 450	5 000±1 000
剪切性能/(MPa) Fe-Fe	7.44	>4

测试及应用结果表明,该产品完全可以满足汽车滤芯器生产线的要求,取代进口产品。

PA3 为应用于热缩材料,特别是通讯电缆、电力电缆的一种热熔粘合剂。使用中要求其软化点与热缩材料的热收缩温度相配,并与热缩材料有很好的亲和力,同时具有很好的柔韧性和电性能。自制产品与进口产品性能比较见表 4。

表4 用于热缩材料的合成 PA3 产品与进口样品性能比较

项目	调整后 PA3	进口样品指标
软化点/℃	100	100±5
粘度/(mPa·s/190℃)	2 850	3 000±600
剪切强度/(MPa) (PE-PE)	0.93	>0.5
破坏电压/(kV/mm)	17.2	>8
体积电阻/(Ω·cm)	1.4×10^{15}	$>10^{12}$
低温柔韧性(-35±5℃)	不脱胶	不脱胶

该产品在合成过程中加入适量废聚酯,因此原料成本大大降低,而同类进口产品的价格高于 10 万元/吨。应用实验表明,此 3 种产品完全可以替代同类进口产品,为企业带来可观的经济效益。

4 结 论

(1) 以国产低分子聚酰胺树脂为基本原料,经

过接枝、交联改性,在不同合成条件下,合成出适应于不同应用场合的三种电性能优异的韧性难燃聚酰胺树脂: PA1、PA2、PA3。

(2) PA1 主要用于彩电偏转线圈的粘接、固定; PA2 为用于汽车滤芯器生产的热熔胶产品; PA3 为应用于热缩材料,特别是通讯电缆、电力电缆的一种热熔粘合剂。

(3) 本合成产品原料成本低,其性能与同类进口产品相当,完全可以替代同类进口产品在生产线上应用,为企业带来可观的经济效益。

(4) 合成中采用本体聚合,使体系中无溶剂,避免了溶剂分离、回收等后处理问题和环境污染问题,操作工艺简单易行。

参考文献:

- [1] (美) 贝特曼 D.L. 热熔粘合剂 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1989. 333.
- [2] (日) 福本修. 聚酰胺树脂手册 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1994. 1.
- [3] 张庆余, 韩孝族, 纪奎江. 低聚物 [M]. 北京: 科学出版社, 1994. 404.
- [4] 夏文干, 蔡武峰, 林德宽. 胶接手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1989. 30-43.
- [5] 李金林. 胶接技术与应用手册 [M]. 北京: 宇航出版社, 1991. 488-510.
- [6] 北京大学数学力学系概率统计组. 正交设计法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1979. 7.

Synthesis of Modified Polyamide and Applcation in Hot Melt Adhesive Field

DU Ying

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: Based on low molecule Polyamide made in China, three new types of anti-burning Polyamide resin were synthesized by grafting and crosslinking, which could be applied in different fields and had strong stickiness, good electric performance and toughness. The products can be used as hot melt adhesive in many industrial and civil fields, such as electronics and electrical equipment, mobile, shrinking material. Because of the rich and cheap material, the cost of the products was reduced greatly. Measurement and application test shows that the properties of these products have reached the same level of the same kind of imported products. Great economic and social benefits are easy to see.

Key words: Polyamide; hot melt adhesive; grafting; crosslinking; synthesis