



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110790902 A

(43)申请公布日 2020.02.14

(21)申请号 201911160105.2

(22)申请日 2019.11.23

(71)申请人 江西科技师范大学

地址 330000 江西省南昌市红谷滩新区红
角洲学府大道589号

(72)发明人 付长清 申亮 胡雅琪

(74)专利代理机构 北京睿智保诚专利代理事务
所(普通合伙) 11732

代理人 周新楣

(51)Int.Cl.

C08G 59/62(2006.01)

C07H 1/00(2006.01)

C07H 13/08(2006.01)

C08H 7/00(2012.01)

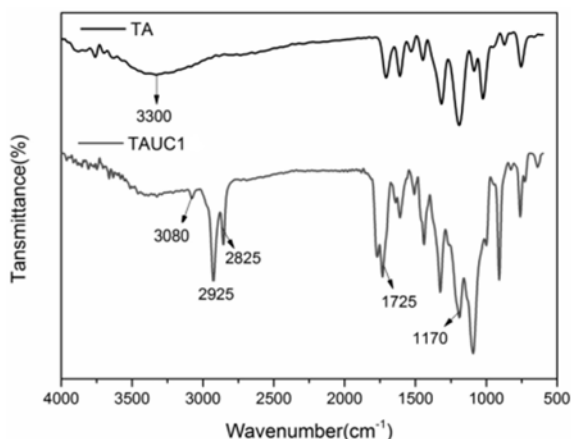
权利要求书1页 说明书8页 附图6页

(54)发明名称

一种单宁酸固化剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明属于环氧树脂固化剂领域。本发明提供了一种单宁酸固化剂。本发明以单宁酸作为原料,将10-十一烯酰氯的长脂肪链引入单宁酸结构中,制备得到了单宁酸固化剂。固化剂中含有的苯环结构能增加环氧涂膜的刚性,十一烯基的长脂肪链参与固化反应,增加了网状链段的活动性,可使环氧树脂的韧性大大提高。本发明还提供了所述单宁酸固化剂的制备方法。本发明提供的制备方法操作极其简单,具有普适性,适于批量生产。本发明还提供所述的单宁酸固化剂在增韧环氧树脂中的应用,可极大的提高缩水甘油醚类环氧树脂、缩水甘油酯类环氧树脂、杂环型环氧树脂的韧性。



1. 一种单宁酸固化剂的制备方法,其特征在于,包含如下步骤:

(1) 将单宁酸、10-十一烯酰氯、催化剂和溶剂混合后进行取代反应,得到十一烯基单宁酸;

所述的催化剂包含缚酸剂和4-二氨基吡啶;

所述的溶剂包含乙酸乙酯和N,N-二甲基甲酰胺;

(2) 将所得十一烯基单宁酸、巯基化合物、溶剂和光引发剂混合后在紫外光照下进行加成反应,得到单宁酸固化剂;

所述的巯基化合物为巯基羧酸类化合物或巯基醇类化合物。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中单宁酸与10-十一烯酰氯的摩尔比为1:30~50;单宁酸与N,N-二甲基甲酰胺的质量比为1:7~10。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中N,N-二甲基甲酰胺和乙酸乙酯质量比为1:1.5~2.5;缚酸剂和乙酸乙酯的质量比为1:6~8;4-二氨基吡啶和缚酸剂的质量比为1:19~22。

4. 如权利要求1~3任意一项所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中的取代反应的反应温度为30~40℃,反应时间为20~30h,所述反应在保护气氛中进行。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述巯基羧酸类化合物包含巯基乙酸、3-巯基丙酸、硫代乳酸、2-巯基-2-甲基丙酸、4-巯基丁酸、3-巯基异丁酸、半胱氨酸、DL-半胱氨酸、D-半胱氨酸、3-氨基-2-巯基丙酸、6-巯基乙酸和4-巯基-4-甲基戊酸中的一种或几种。

6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述巯基醇类化合物包含2-巯基乙醇、3-巯基-1-丙醇、1-巯基-2-丙醇、2-巯基丙-1-醇、2-巯基-3-丁醇、4-巯基-1-丁醇、3-巯基-2-丁醇、1-硫代甘油、(S)-1-硫代甘油和3-巯基-3-甲基-1-丁醇中的一种或几种。

7. 如权利要求1、5或6所述的制备方法,其特征在于,所述的步骤(2)中十一烯基单宁酸与巯基化合物的摩尔比为1:12~21,所述的光引发剂为UV系列引发剂,所述的光引发剂添加量为巯基化合物和十一烯基单宁酸质量和的0.5~2wt%,所述的溶剂包含二氯甲烷、乙酸乙酯和乙醇,所述的单宁酸与溶剂的质量比为1:1~5。

8. 如权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述的紫外光照为:辐照度:5000~7000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$,波长:350~395nm,光照时间:10~14h。

9. 权利要求1~8任意一项所述制备方法得到的单宁酸固化剂。

10. 权利要求9所述的单宁酸固化剂在增韧环氧树脂中的应用,其特征在于,所述的环氧树脂为缩水甘油醚类环氧树脂、缩水甘油酯类环氧树脂、杂环型环氧树脂。

一种单宁酸固化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于环氧树脂固化剂领域,具体涉及一种单宁酸固化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 环氧树脂作为三大热固性树脂之一,具有许多优异的性能,如对许多基材的优异附着力,高强度,低收缩率,优异的耐化学性,耐腐蚀性,良好的加工性以及较低的成本,因此被应用于涂料,粘合剂,复合材料和电子材料等领域。但由于环氧树脂本身是热塑性线型结构,不能直接拿来成膜,必须向树脂中加入固化剂通过化学交联的方法成膜,现市面上常见的环氧固化剂种类有多胺、酸酐、聚酚、聚硫醇等,其多数是以石油资源为原料制得。但随着石油资源日益枯竭,可持续性成为社会发展的主题,生物材料成为当今全球新材料的热点之一,生物资源具有廉价、易得和可再生的优点,以生物基原料代替传统的石油原料应用在环氧领域成为发展新型环氧树脂的一大挑战。

[0003] 另外,环氧树脂较脆的缺点限制了其应用,因此环氧树脂的增韧也成为了环氧研究的重难点。常见的环氧树脂增韧方法主要有两种,第一种是在环氧体系中加入增韧剂,如:橡胶、热塑性树脂、液晶聚合物、超支化聚合物等,这些增韧剂可以以颗粒或粒子的形式存在交联网络中,也可以与环氧树脂形成互穿网络,通过形成微相分离达到增韧环氧树脂的效果。外加增韧剂的关键在于解决树脂与增韧剂的相容性,若树脂与增韧剂相溶性差,易出现破乳、缩孔等问题;第二种是环氧体系中加入反应型增韧剂,将增韧剂的柔性链段引入固化网络中,增加网状链段的活性。但目前市面上多数的反应型增韧剂都存在粘度大的缺点,在与环氧体系混合时需要加入大量的溶剂或升至高温才能混合均匀。

[0004] 综上所述,现有技术中制备固化剂采用的原料不是生物材料,且得到的固化剂性能单一,无法对环氧树脂进行增韧。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术缺陷,提供一种以生物基原料为主要成分的,并且可对环氧树脂进行增韧的固化剂。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0007] 本发明提供了一种单宁酸固化剂的制备方法,包含如下步骤:

[0008] (1) 将单宁酸、10-十一烯酰氯、催化剂和溶剂混合后进行取代反应,得到十一烯基单宁酸;

[0009] 所述的催化剂包含缚酸剂和4-二氨基吡啶;

[0010] 所述的溶剂包含乙酸乙酯和N,N-二甲基甲酰胺;

[0011] (2) 将所得十一烯基单宁酸、巯基化合物、溶剂和光引发剂混合后在紫外光照下进行加成反应,得到单宁酸固化剂;

[0012] 所述的巯基化合物为巯基羧酸类化合物或巯基醇类化合物。

[0013] 作为优选,所述步骤(1)中单宁酸与10-十一烯酰氯的摩尔比为1:30~50;单宁酸与N,N-二甲基甲酰胺的质量比为1:7~10。

[0014] 作为优选,所述步骤(1)中N,N-二甲基甲酰胺和乙酸乙酯质量比为1:1.5~2.5;缚酸剂和乙酸乙酯的质量比为1:6~8;4-二氨基吡啶和缚酸剂的质量比为1:19~22。

[0015] 作为优选,所述步骤(1)中的取代反应的反应温度为30~40℃,反应时间为20~30h,所述反应在保护气氛中进行。

[0016] 作为优选,所述巯基羧酸类化合物包含巯基乙酸、3-巯基丙酸、硫代乳酸、(2S)-2-巯基-2-巯基-2-甲基丙酸、4-巯基丁酸、3-巯基异丁酸、半胱氨酸、DL-半胱氨酸、D-半胱氨酸、4-巯基戊酸、3-氨基-2-巯基丙酸、6-巯基乙酸和4-巯基-4-甲基戊酸中的一种或几种。

[0017] 作为优选,所述巯基醇类化合物包含2-巯基乙醇、3-巯基-1-丙醇、1-巯基-2-丙醇、2-巯基丙-1-醇、2-巯基-3-丁醇、4-巯基-1-丁醇、3-巯基-2-丁醇、1-硫代甘油、(S)-1-硫代甘油和3-巯基-3-甲基-1-丁醇中的一种或几种。

[0018] 作为优选,所述的步骤(2)中的十一烯基单宁酸与巯基化合物的摩尔比为1:12~21,所述的光引发剂为UV系列引发剂,所述的光引发剂添加量为巯基化合物和十一烯基单宁酸质量和的0.5~2wt%,所述的溶剂包含二氯甲烷、乙酸乙酯和乙醇,所述的单宁酸与溶剂的质量比为1:1~5。

[0019] 作为优选,所述的紫外光照为:辐照度:5000~7000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$,波长:350~395nm,光照时间:10~14h。

[0020] 本发明还提供了所述制备方法得到的单宁酸固化剂。

[0021] 本发明还提供了所述的单宁酸固化剂在增韧环氧树脂中的应用,所述的环氧树脂为缩水甘油醚类环氧树脂、缩水甘油酯类环氧树脂、杂环型环氧树脂。

[0022] 本发明提供了一种单宁酸固化剂。一般的固化剂使用的原料为石油资源,并不具有可持续性。而本发明所述固化剂以单宁酸为原料,将10-十一烯酰氯的长脂肪链引入单宁酸结构中,固化剂产品中单宁酸和十一烯基包含的可再生碳含量达到了85~93%。

[0023] 本发明还提供了所述单宁酸固化剂的制备方法。本发明提供的制备方法操作极其简单,具有普适性,适于批量生产。

[0024] 本发明还提供所述的单宁酸固化剂在增韧环氧树脂中的应用,可极大的提高缩水甘油醚类环氧树脂、缩水甘油酯类环氧树脂、杂环型环氧树脂的韧性。固化剂中含有的苯环结构能增加环氧涂膜的刚性,十一烯基的长脂肪链参与固化反应,增加了网状链段的活动性,可使环氧树脂的韧性大大提高。根据实验可得,在5.5Mpa的应力加持下,制备得到的环氧树脂的变形量可达60%。

附图说明

[0025] 图1为实施例1中十一烯基单宁酸的核磁共振氢谱图;

[0026] 图2为实施例1中十一烯基单宁酸和单宁酸的红外谱图;

[0027] 图3为实施例1中单宁酸固化剂的核磁共振氢谱图;

[0028] 图4为实施例1中单宁酸固化剂的核磁共振碳谱图;

[0029] 图5为实施例1中十一烯基单宁酸、单宁酸固化剂和NPEL128环氧树脂的红外谱图;

[0030] 图6为TEP 0的应力-应变曲线图;

[0031] 图7为TEP 1、TEP 2、TEP 3的应力-应变曲线图；

[0032] 图8为单宁酸增韧环氧涂膜的模量曲线。

具体实施方式

[0033] 本发明提供了一种单宁酸固化剂的制备方法，包含如下步骤：

[0034] (1) 将单宁酸、10-十一烯酰氯、催化剂和溶剂混合后进行取代反应，得到十一烯基单宁酸；

[0035] 所述的催化剂包含缚酸剂和4-二氨基吡啶；

[0036] 所述的溶剂包含乙酸乙酯和N,N-二甲基甲酰胺；

[0037] (2) 将所得十一烯基单宁酸、巯基化合物、溶剂和光引发剂混合后在紫外光照下进行加成反应，得到单宁酸固化剂；

[0038] 所述的巯基化合物为巯基羧酸类化合物或巯基醇类化合物。

[0039] 本发明将单宁酸、10-十一烯酰氯、催化剂和溶剂混合后进行取代反应，得到十一烯基单宁酸。

[0040] 在本发明中，所述的催化剂包含缚酸剂和4-二氨基吡啶，所述的缚酸剂为三乙胺或四丁基溴化铵，体系中无机类的缚酸剂会与单宁酸结合成块导致无法使用。缚酸剂与反应产生的氯化氢结合，促进反应正向进行，所述的4-二氨基吡啶为酰化反应中常用的催化剂；所述的溶剂包含乙酸乙酯和N,N-二甲基甲酰胺，残余的单宁酸溶解在N,N-二甲基甲酰胺中，可通过水洗除去；实验所得产物接枝了十一烯基，极性降低，溶解于乙酸乙酯中，易于产物的提取。在本发明中，所述取代反应优选在反应釜中进行，更优选的先将单宁酸置于反应釜中，然后加入有乙酸乙酯和N,N-二甲基甲酰胺的复配溶剂溶解，再在反应釜中加入缚酸剂和4-二氨基吡啶，另取10-十一烯酰氯置于滴液漏斗中，滴加进反应釜中，进行取代反应。在本发明中，所述滴加的速率优选为0.5~3d/s，进一步优选为1~2d/s。

[0041] 在本发明中，所述步骤(1)中单宁酸与10-十一烯酰氯的摩尔比为1:30~50，更优选为1:35~48，进一步优选为1:40~45；单宁酸与N,N-二甲基甲酰胺的质量比优选为1:7~10，更优选为1:8~9。

[0042] 在本发明中，所述步骤(1)中N,N-二甲基甲酰胺和乙酸乙酯的质量比优选为1:1.5~2.5，进一步优选为1:1.8~2.2；缚酸剂和乙酸乙酯的质量比优选1:6~8，进一步优选为1:6.5~7.5；4-二氨基吡啶和缚酸剂的质量比优选为1:19~22，进一步优选为1:20~21。

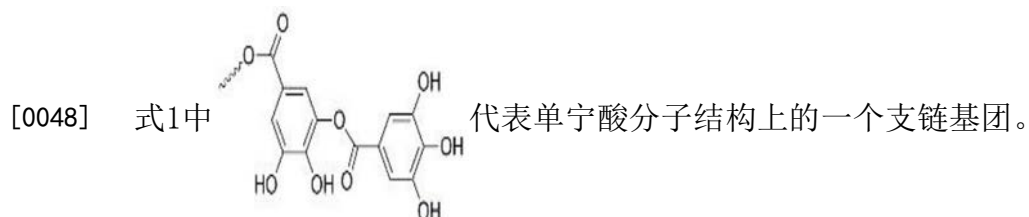
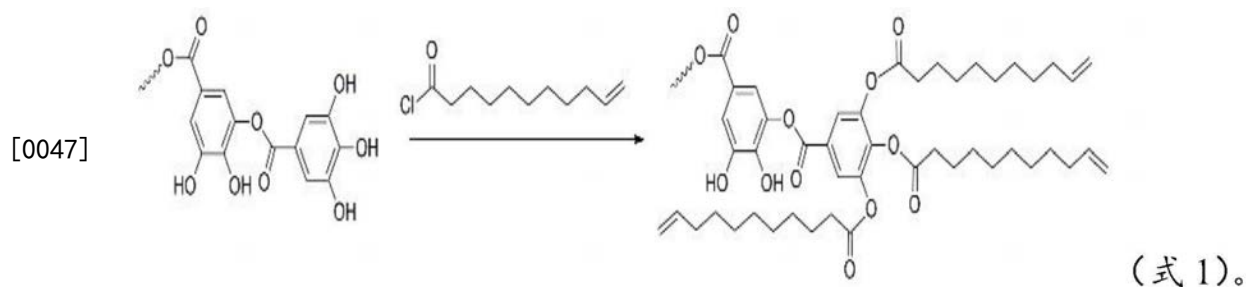
[0043] 在本发明中，所述步骤(1)中的取代反应的反应温度优选为30~40℃，进一步优选为32~38℃；反应时间优选为20~30h，进一步优选为25~30h；反应时间是从所有10-十一烯酰氯滴加完毕后开始计时的，所述的保护气氛优选为氮气或氩气。

[0044] 所述取代反应结束后，本发明优选对所得产物体系顺次进行抽滤、洗涤、干燥和旋蒸，得到纯净且干燥的十一烯基单宁酸。在本发明中，所述洗涤用洗涤剂优选为饱和碳酸氢钠，所述干燥用干燥剂优选为无水硫酸镁。本发明对所述抽滤和旋蒸的实施方式没有特殊要求，能够达到相应的效果即可。本发明所得纯净且干燥的十一烯基单宁酸为黄棕色粘稠液体。

[0045] 在本发明中，所述步骤(1)的取代反应具体为10-十一烯酰氯和单宁酸中的羟基之间的取代反应，10-十一烯酰氯上的氯和羟基上的氢结合生成氯化氢，10-十一烯酰氯的长

链和羟基的氧原子连接。所述单宁酸上的羟基可与一个或多个10-十一烯酰氯发生取代位置随机的反应

[0046] 作为本发明的一个具体的反应例,所述取代反应过程如下:



[0049] 得到十一烯基单宁酸后,本发明将得到的十一烯基单宁酸与巯基化合物、光引发剂和溶剂混合,在紫外光照下进行加成反应。

[0050] 在本发明中,所述巯基羧酸类化合物优选为巯基乙酸、3-巯基丙酸、硫代乳酸、(2S)-2-巯基-2-巯基-2-甲基丙酸、4-巯基丁酸、3-巯基异丁酸、半胱氨酸、DL-半胱氨酸、D-半胱氨酸、4-巯基戊酸、3-氨基-2-巯基丙酸、6-巯基乙酸和4-巯基-4-甲基戊酸中的一种或几种。

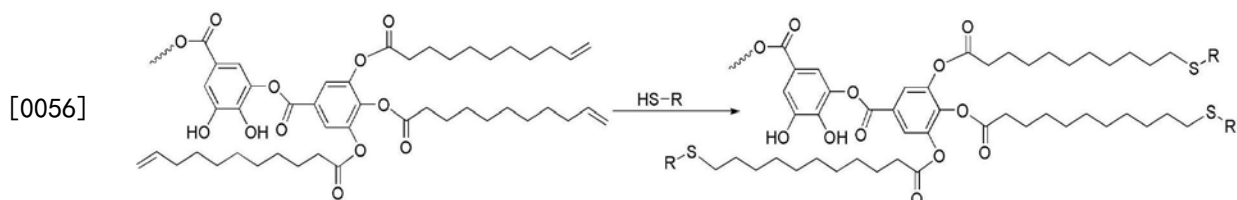
[0051] 在本发明中,所述巯基醇类化合物优选为2-巯基乙醇、3-巯基-1-丙醇、1-巯基-2-丙醇、2-巯基丙-1-醇、2-巯基-3-丁醇、4-巯基-1-丁醇、3-巯基-2-丁醇、1-硫代甘油、(S)-1-硫代甘油和3-巯基-3-甲基-1-丁醇中的一种或几种。

[0052] 在本发明中,所述的十一烯基单宁酸与巯基化合物的摩尔比优选为1:12~21,进一步优选为1:16~20;所述的光引发剂优选为UV系列引发剂,进一步优选为UV1173;所述的光引发剂添加量优选为巯基化合物和十一烯基单宁酸质量之和的0.5~2wt%,进一步优选为1~1.5wt%;所述的步骤(2)中的溶剂优选为二氯甲烷、乙酸乙酯或乙醇;所述的步骤(2)中的单宁酸与溶剂的质量比优选为1:1~5,进一步优选为1:2~4。

[0053] 在本发明中,所述紫外光照优选由紫外灯提供,所述紫外光照的辐照度优选为5000~7000μW/cm²,进一步优选为5500~6500μW/cm²;紫外光照的波长优选为350~395nm,进一步优选为360~380nm;紫外光照的时间优选为10~14h,进一步优选为11~13h。

[0054] 在本发明中,所述步骤(2)的加成反应具体为十一烯基单宁酸和巯基化合物之间的加成反应,十一烯基单宁酸上的碳碳双键和巯基化合物上的巯基端加成。所述十一烯基单宁酸上的一个或多个碳碳双键可与巯基化合物发生加成位置随机的反应。

[0055] 作为本发明的一个具体的反应例,所述取代反应过程如下:



[0057] 本发明还提供了所述制备方法得到的单宁酸固化剂。

[0058] 本发明还提供了所述的单宁酸固化剂在增韧环氧树脂中的应用。

[0059] 使用本发明所述单宁酸固化剂来增韧环氧树脂的过程,优选包含如下步骤:

[0060] 将单宁酸固化剂、环氧树脂和催化剂混合后进行阶梯式升温固化,得到增韧后的改性环氧树脂。

[0061] 在本发明中,所述环氧树脂优选包含缩水甘油醚类环氧树脂、缩水甘油酯类环氧树脂或杂环型环氧树脂;所述单宁酸固化剂与环氧树脂的投料按活泼氢与环氧当量的摩尔比优选为1:0.5~2.5,进一步优选为1:1~2。

[0062] 在本发明中,所述催化剂优选为2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30)、N,N-二乙基甲胺、四丁基溴化铵、三乙胺或四甲基氟化铵;按照单宁酸固化剂和环氧树脂重量和的百分比计算,所述催化剂的添加量优选为0.1~1wt%,进一步优选为0.3~0.6wt%。

[0063] 在本发明中,所述阶梯式升温包含顺次进行的一阶固化、二阶固化、三阶固化,所述一阶固化的温度优选为40~60℃,进一步优选为45~55℃,所述一阶固化的时间优选为1~3h,进一步优选为1.5~2.5h;所述二阶固化的温度优选为70~90℃,进一步优选为75~85℃,所述二阶固化的时间优选为3~5h,进一步优选为3.5~4.5h;所述三阶固化的温度优选为100~120℃,进一步优选为105~115℃,所述三阶固化的时间优选为3~5h,进一步优选为3.5~4.5h。

[0064] 下面结合实施例对本发明提供的技术方案进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0065] 实施例1

[0066] 取3.4g单宁酸于三颈烧瓶中,用30gN,N-二甲基甲酰胺(DMF)和50g乙酸乙酯(EA)溶解,向反应釜中加入7.581g三乙胺和0.372g 4-二氨基吡啶(DMAP),将三颈烧瓶置于35℃水浴锅中磁力搅拌,另取15.204g 10-十一烯酰氯用5g EA稀释于滴液漏斗中,以1d/s的速度向反应釜中滴入十一烯酰氯,滴加完毕后继续反应28h,反应过程中通N₂防止单宁酸被氧化。反应结束后抽滤除去三乙胺盐酸盐,用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤多次,取有机相加入无水硫酸镁静置3h,抽滤,旋蒸,得到黄棕色粘稠油状液体为十一烯基单宁酸(TAUC 1)。图1和图2分别是TAUC 1的¹H-NMR和FT-IR图谱,可以证明十一烯基单宁酸的结构。

[0067] 取4g TAUC 1,于50ml单颈烧瓶中,用10g乙酸乙酯溶解,加入1.583g 3-巯基丙酸和1wt%的UV1173,混合均匀,置于磁力搅拌器上,磁力搅拌,于紫外光照射下反应,用红外监测反应进度,待双键消失,反应结束。用旋转蒸发器除去乙酸乙酯,得到淡黄色粘稠液体为单宁酸固化剂(TUC 1)。图3、图4和图5分别为TUC 1的¹H-NMR、¹³C-NMR和FT-IR图谱,可以证明单宁酸固化剂的结构。

[0068] 将3.70g环氧树脂NPEL 128与2.72gTUC 1混合,加入1wt%的四丁基溴化铵作为催化剂,混合均匀,制备实际膜厚为120μm的马口铁涂膜板,用于测试涂膜的抗冲击强度、弯

曲、硬度和附着力,在模具中制备膜厚为0.5mm的环氧涂膜,用于测试涂膜的应力应变和模量。将马口铁和模具置于60℃烘箱中固化3h,再提高温度至80℃固化4h,后升温至120℃固化6h。得到的环氧涂膜命名为TEP 1。

[0069] 实施例2

[0070] 取4.2g单宁酸于三颈烧瓶中,用34g DMF和50g EA溶解,向反应釜中加入9.088g四丁基溴化铵和0.432g DMAP,将三颈烧瓶置于35℃水浴锅中磁力搅拌,另取18.244g 10-十一烯酰氯用18g EA稀释于滴液漏斗中,以每秒一滴的速度向反应釜中滴入十一烯酰氯,滴加完毕后继续反应29h,反应过程中通N₂防止单宁酸被氧化。反应结束后抽滤除去四丁基溴化铵盐酸盐,用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤多次,取有相加入无水硫酸镁静置3h,抽滤,旋蒸,得到黄棕色粘稠油状液体为十一烯基单宁酸(TAUC 2)。

[0071] 取4g制备的TAUC 2,于50ml单颈烧瓶中,用10g乙醇溶解,加入1.662g巯基乙酸和1wt%的UV1173,混合均匀,置于磁力搅拌器上,磁力搅拌,于紫外光照射下反应,用红外监测反应进度,待双键消失,反应结束。用旋转蒸发仪除去乙醇,得到淡黄色粘稠液体为单宁酸固化剂(TUC 2)。

[0072] 将3.70g环氧树脂NPEL 128与2.61g TUC 2混合,加入1wt%的四丁基溴化铵作为催化剂,混合均匀,制备实际膜厚为120μm的马口铁涂膜板,用于测试涂膜的抗冲击强度、弯曲、硬度和附着力,在模具中制备膜厚为0.5mm的环氧涂膜,用于测试涂膜的应力应变和模量。将马口铁和模具置于60℃烘箱中固化3h,再提高温度至80℃固化3h,后升温至120℃固化6h。得到的环氧涂膜命名为TEP 2。

[0073] 实施例3

[0074] 取3.8g单宁酸于三颈烧瓶中,用32.3g DMF和50g EA溶解,向反应釜中加入8.613g四丁基溴化铵和0.453g DMAP,将三颈烧瓶置于35℃水浴锅中磁力搅拌,另取12.163g 10-十一烯酰氯用14.6g EA稀释于滴液漏斗中,以每秒一滴的速度向反应釜中滴入十一烯酰氯,滴加完毕后继续反应28h,反应过程中通Ar防止单宁酸被氧化。反应结束后抽滤除去四丁基溴化铵盐酸盐,用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤多次,取有相加入无水硫酸镁静置3h,抽滤,旋蒸,得到黄棕色粘稠油状液体为十一烯基单宁酸(TAUC 3)。

[0075] 取4gTAUC 3,于50ml单颈烧瓶中,用10g二氯甲烷溶解,加入1.434g 3-巯基丙酸和1wt%的UV1173,混合均匀,置于磁力搅拌器上,磁力搅拌,于紫外光照射下反应,用红外监测反应进度,待双键消失,反应结束。用旋转蒸发仪除去二氯甲烷,得到淡黄色粘稠液体为单宁酸固化剂(TUC 3)。

[0076] 将3.70g环氧树脂NPEL 128与4.03gTUC 3混合,加入1wt%的N,N-二乙基甲胺作为催化剂,混合均匀,制备实际膜厚为120μm的马口铁涂膜板,用于测试涂膜的抗冲击强度、弯曲、硬度和附着力,在模具中制备膜厚为0.5mm的环氧涂膜,用于测试涂膜的应力应变和模量。将马口铁和模具置于60℃烘箱中固化3h,再提高温度至85℃固化4.5h,后升温至115℃固化5h。得到的环氧涂膜命名为TEP 3。

[0077] 实施例4

[0078] 取3.6g单宁酸于三颈烧瓶中,用27g DMF和50g EA溶解,向反应釜中加入7.952g三乙胺和0.378g DMAP,将三颈烧瓶置于40℃水浴锅中磁力搅拌,另取17.231g 10-十一烯酰氯用9.4g EA稀释于滴液漏斗中,以每秒一滴的速度向反应釜中滴入十一烯酰氯,滴加完毕

后继续反应26h,反应过程中通Ar防止单宁酸被氧化。反应结束后抽滤除去三乙胺盐酸盐,用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤多次,取有相加入无水硫酸镁静置4h,抽滤,旋蒸,得到黄棕色粘稠油状液体为十一烯基单宁酸(TAUC 4)。

[0079] 取4gTAUC 4,于50ml单颈烧瓶中,用9g二氯甲烷溶解,加入1.434g 2-巯基乙醇和1wt%的UV1173,混合均匀,置于磁力搅拌器上,磁力搅拌,于紫外光照射下反应,用红外监测反应进度,待双键消失,反应结束。用旋转蒸发仪除去二氯甲烷,得到淡黄色粘稠液体为单宁酸固化剂(TUC 4)。

[0080] 将3.60环氧树脂NPEL 128与3.58gTUC 4混合,加入1wt%的四甲基氟化铵作为催化剂,混合均匀,制备实际膜厚为120 μ m的马口铁涂膜板,用于测试涂膜的抗冲击强度、弯曲、硬度和附着力,在模具中制备膜厚为0.5mm的环氧涂膜,用于测试涂膜的应力应变和模量。将马口铁和模具置于55℃烘箱中固化3h,再提高温度至80℃固化5h,后升温至110℃固化5h。得到的环氧涂膜命名为TEP4。

[0081] 比较例1

[0082] 将3.70g环氧树脂NPEL 128与0.68g单宁酸(TA)混合,加入1wt%的四丁基溴化铵作为催化剂,混合均匀,制备实际膜厚为120 μ m的马口铁涂膜板,用于测试涂膜的抗冲击强度、弯曲、硬度和附着力,在模具中制备膜厚为0.5mm的环氧涂膜,用于测试涂膜的应力应变和模量。将马口铁和模具置于50℃烘箱中固化3h,再提高温度至80℃固化4h,后升温至120℃固化6h。得到的环氧涂膜命名为TEP 0。

[0083] 各项固化剂的可再生碳含量和粘度的测试结果见表1。

[0084] 涂膜测试性能包括铅笔硬度、弯曲、冲击(正/反)、附着力、凝胶率和应力-应变。检测方法参照国际标准GB/T 6739-2006《涂膜硬度铅笔测定法》、GB/T 6742-86《漆膜弯曲试验(圆柱轴)》、GB/T1732-93《漆膜耐冲击测定法》,GB/T9286-88《涂层附着力划格法测定标准》,应力-应变、模量采用动态机械分析仪(DMA-Q800,美国TA公司)测试。测试结果见表2、图6。

[0085] 表1固化剂可再生碳含量和粘度

样品	可再生碳含量/%	粘度/MPa·s
TA	100	—
TUC1	86.6	410
TUC2	84.0	390
TUC3	90.9	480
TUC4	89.7	460

[0087] 注:粘度测试温度为70℃

[0088] 表2涂膜性能

	样品	凝胶率/%	铅笔硬度	附着力	弯曲	冲击 (正/反)
						1kg·X cm
[0089]	TEP 0	63.57	4 H	-	-	-
	TEP 1	92.38	2 H	0 级	1 mm	50/50
	TEP 2	93.04	3 H	0 级	1 mm	50/50
	TEP 3	90.12	2 H	0 级	1 mm	50/50
	TEP 4	92.67	2 H	0 级	1 mm	50/50

[0090] 由上述实验结果可知,本申请制备得到的单宁酸固化剂在粘度性能和凝胶率方面得到了提升,铅笔硬度最低为2H,弯曲性能可达到1mm,证明本申请制备的单宁酸固化剂具有优异的韧性。

[0091] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

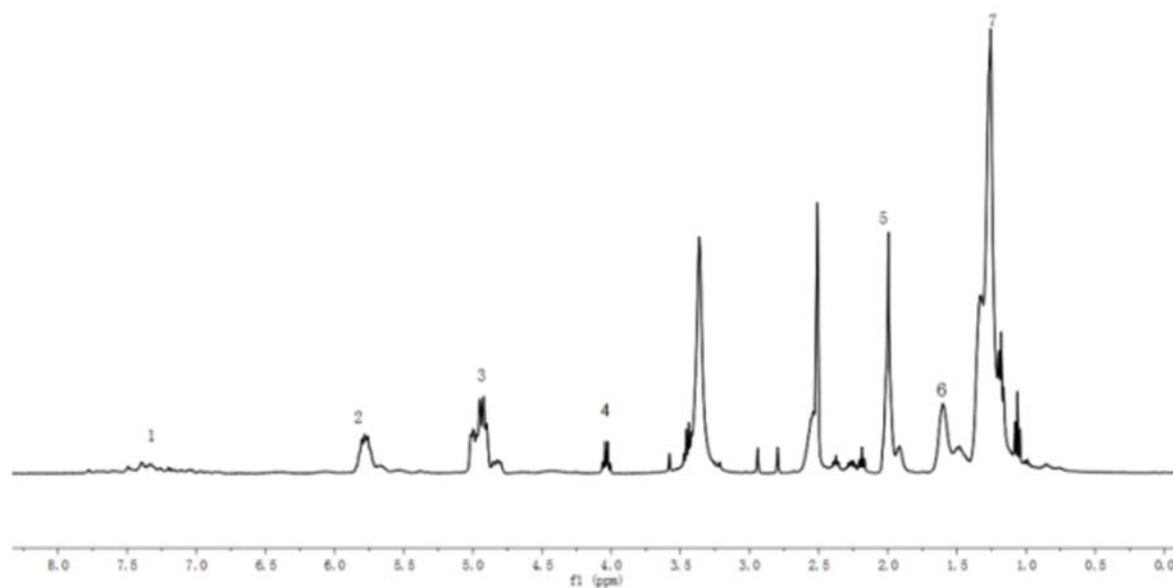


图1

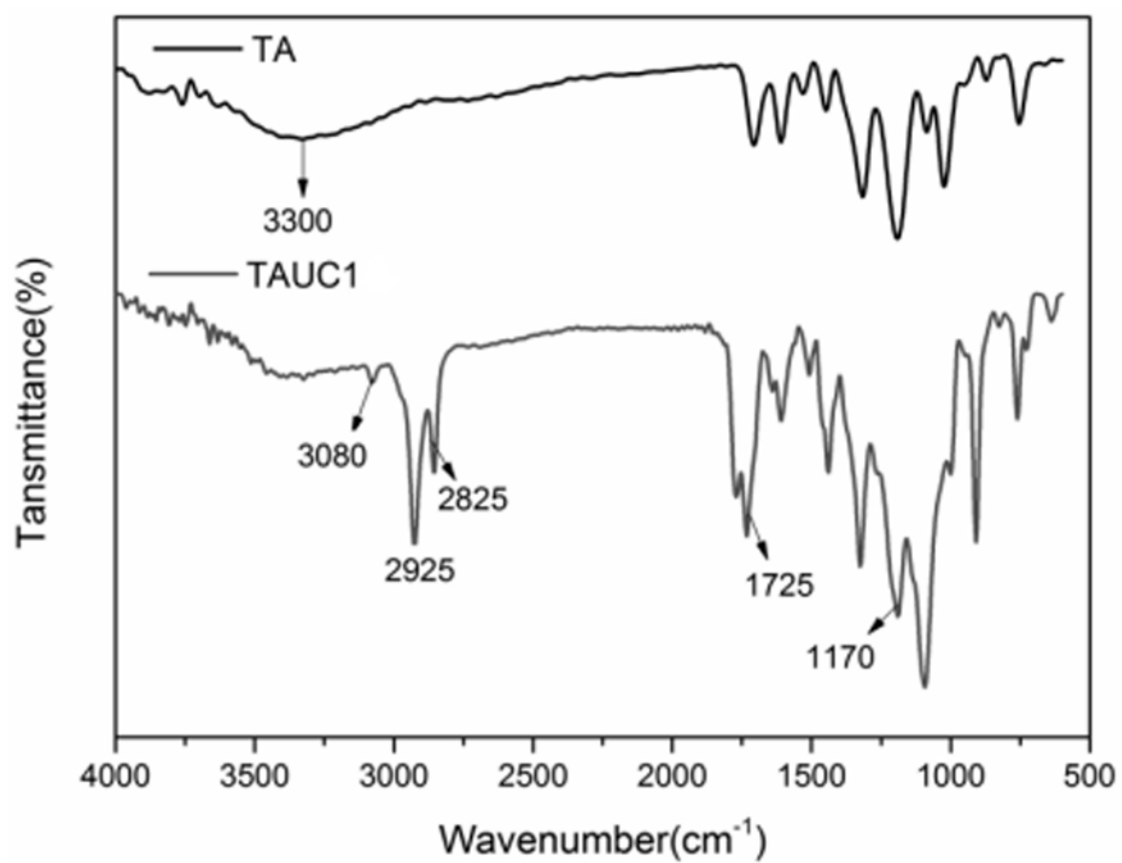


图2

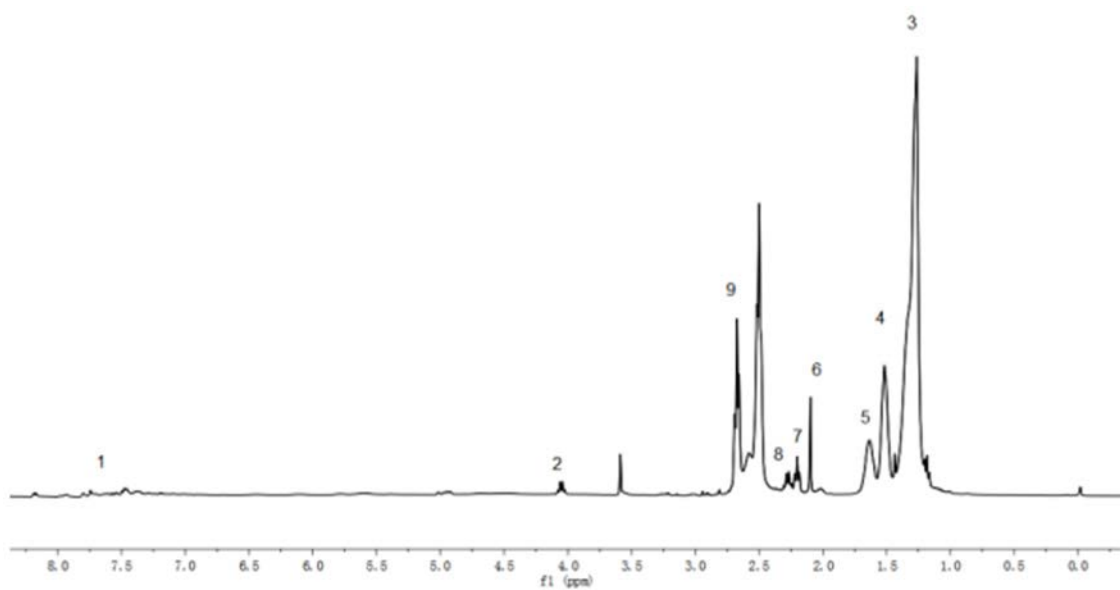


图3

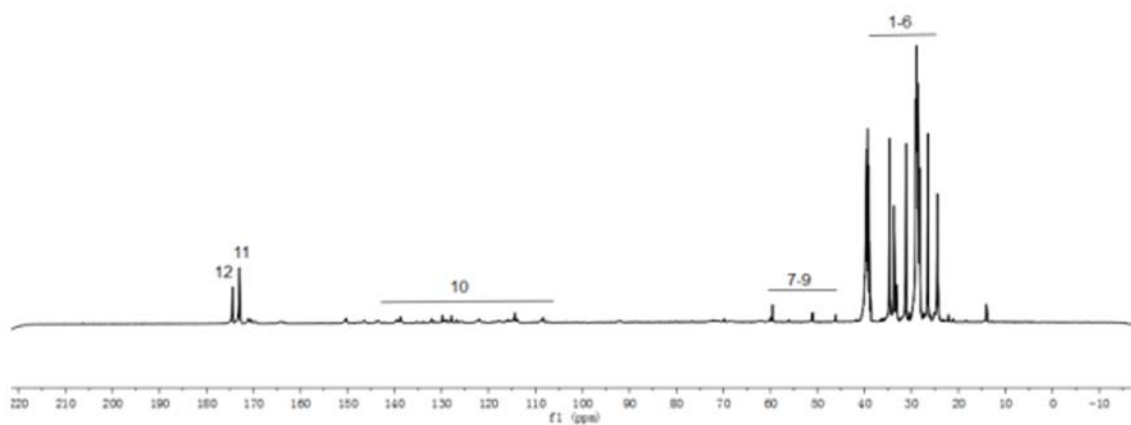


图4

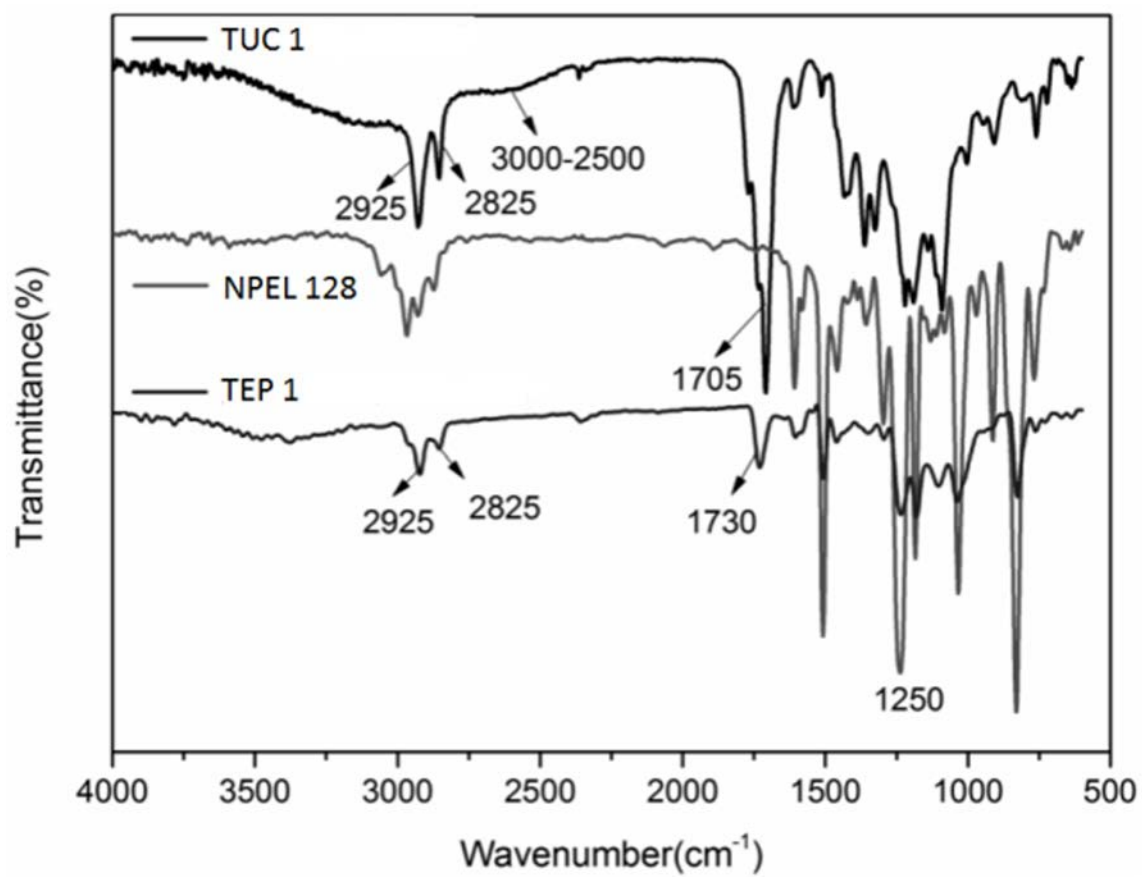


图5

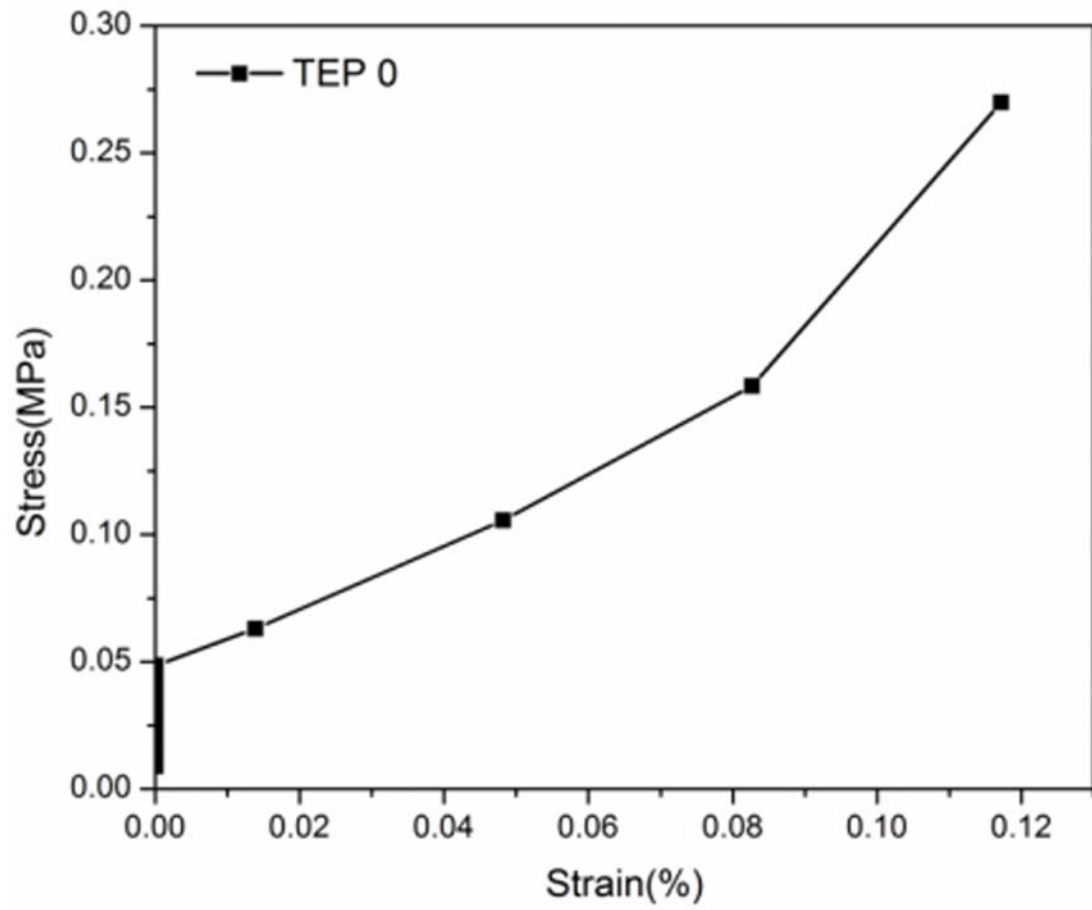


图6

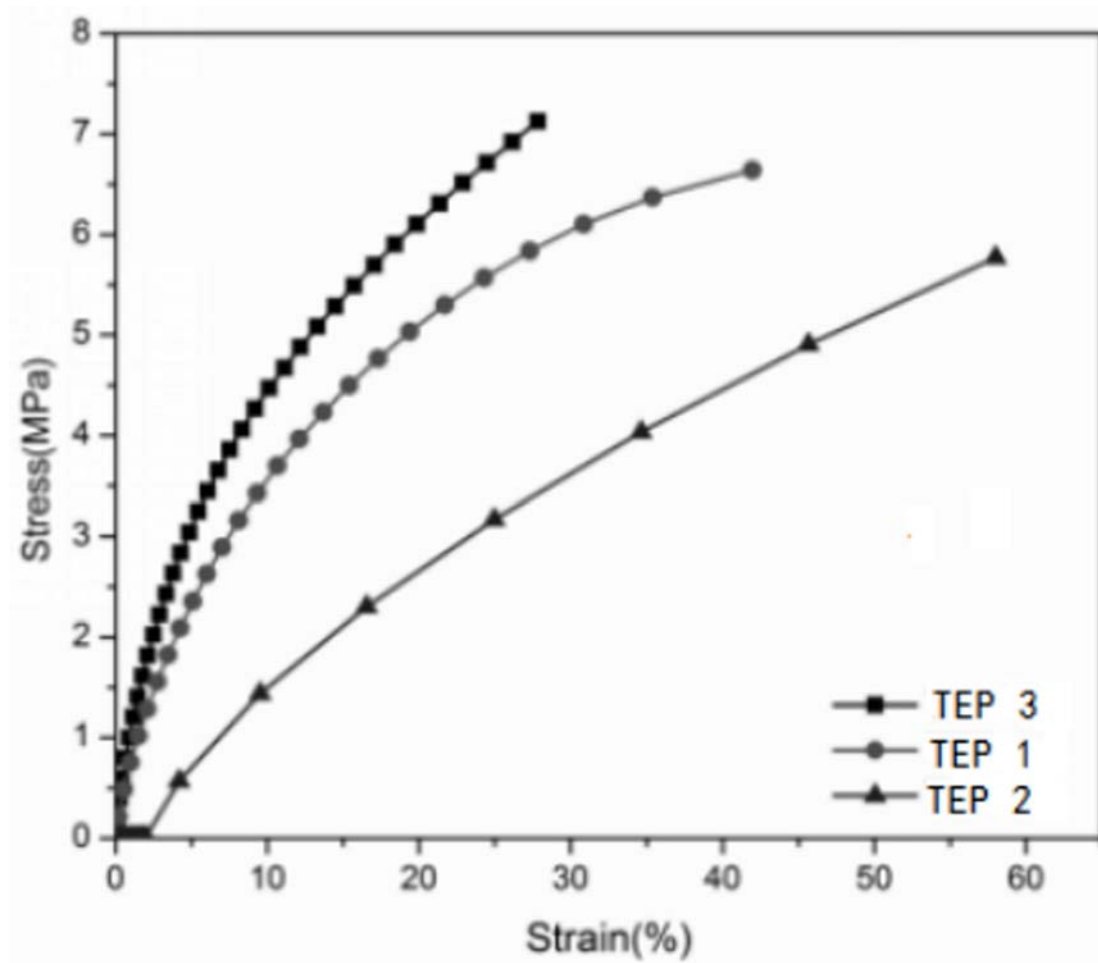


图7

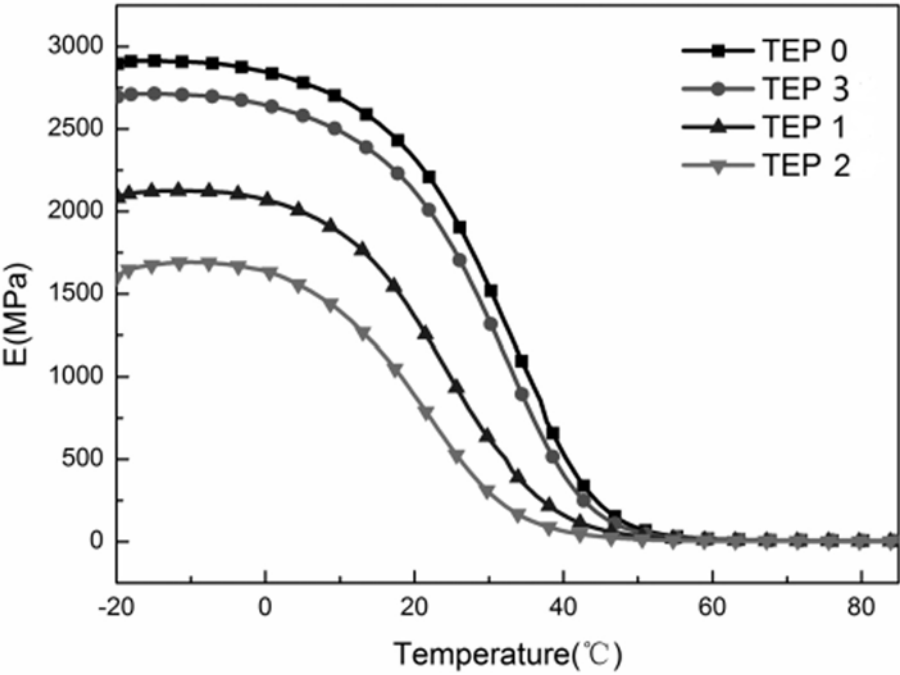


图8