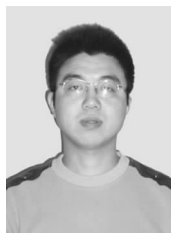


# 松节油衍生物盖二胺的性质及其应用研究进展



FENG Z Y

冯志勇, 赵振东\*

(中国林业科学研究院 林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042)

**摘 要:** 盖二胺是重要的松节油深加工产品,与水合萜二醇有相同的骨架结构。本文综述了国内外有关盖二胺的物理特性及其在作为环氧树脂固化剂、香皂配方中的细菌抑制剂、聚酰胺树脂、聚氨酯、硅醇缩合催化剂、提高聚烯烃织物纤维染色能力共聚物的原料和一些反应中的助剂等方面应用的研究进展。

**关键词:** 松节油;盖二胺

中图分类号:TQ351.471 文献标识码:A 文章编号:0253-2417(2005)S0-0168-03

## PROGRESS OF RESEARCHES ON PROPERTIES AND APPLICATIONS OF *p*-MENTHANE-1,8-DIAMINE

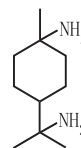
FENG Zhi-yong, ZHAO Zhen-dong

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China)

**Abstract:** *p*-Menthane-1,8-diamine (MDA) is an important intensive-processing product of turpentine having similar framework of terpenediol hydrate. This paper summarized its special physical properties, and reviewed the research progress on its applications, such as curing agent of epoxy resin, bacteriostatic agent in soap, agents in polyamide resin and polyurethane, catalysts for condensation reaction of silicon-bonded hydroxyl groups, copolymer for improving dyeing ability of polyolefin textile fibers and assistant in some reaction processes.

**Key words:** turpentine; *p*-menthane-1,8-diamine

盖二胺是一种重要的松节油深加工产品,与水合萜二醇有相同的骨架结构。其国外商品名为 Primene MD,英文名称 1,8-diamino-*p*-menthane,*p*-menthane-1,8-diamine,分子式  $C_{10}H_{22}N_2$ ,相对分子质量 170.30,化学名称 4-氨基- $\alpha,\alpha,4$ -三甲基-环己烷盖烷胺(4-amino- $\alpha,\alpha,4$ -trimethyl-cyclohexanemethanamine, CAS 80-52-4)。盖二胺是一种脂环二伯胺化合物,两个氨基分别连接在两个叔碳原子上,分子结构如右上式。由于盖二胺包含有环状结构,所以与其它的链状伯胺相比,盖二胺有较低的反应活性,但在适当的条件下,它还是可以发生与链状伯胺相似的反应。盖二胺的应用主要是基于其化学反应实现的。作者根据国内外文献报道就盖二胺的物性及主要用途加以总结。



### 1 盖二胺的主要性质

在 1950 年左右,美国 Rohm & Haas 公司<sup>[1]</sup>第一次成功地合成了盖二胺,并且实现了工业化生产,成为世界上第一家生产这种化合物的公司,尽管在 1977 年,法国的 Pancrazi 等人<sup>[2]</sup>用另一种方法合成了盖二胺,但最终没能实现工业化。据了解到现在为止,全球盖二胺的供应仍由 Rohm & Haas 公司垄断。Rohm & Haas 公司生产的盖二胺产品 Primene MD 为无色或微黄色液体,有效成分  $\geq 98\%$ ,纯度  $\geq 92\%$ ,碱性度  $\leq 93$  mg/mL,其在 25 °C 时的粘度为 19.0 mPa·s,在 100 kPa 压力下,沸点  $\geq 120$  °C。

虽然到目前为止,全球只有 Rohm & Haas 公司生产供应这种产品,但由于该产品独特的结构及性

收稿日期:2005-06-12

作者简介:冯志勇(1979-),男,山西临汾人,硕士生,从事林产化学加工研究

\* 通讯作者:赵振东,研究员,博士生导师;E-mail:zdzhao@public1.ppt.js.cn。

能,已在很多方面得到应用。肟二胺具有的重要特性如下:1)在很大的温度范围内都是液体且保持低粘度;2)耐热,在高温下也不会被氧化;3)在碳氢石油溶剂中有很好的溶解性;4)有高的碱性度;5)可以控制它的反应活性和立体选择性。

## 2 肟二胺的主要用途

### 2.1 作为环氧树脂固化剂

在20世纪50年代,Leon等人<sup>[3]</sup>首次把肟二胺作为环氧树脂的固化剂使用,并发现它有许多其它固化剂不具备的特性。之前,固化树脂产品已经在许多方面得到广泛的应用,如表层涂敷材料、玻璃纤维板、粘结金属的胶粘剂、注塑产品、陶瓷制品、电器外封胶等等,已有的胺类固化剂也有许多种,但不不管是脂肪族链状胺类的还是芳香族胺类的固化剂都存在一定的使用限制,不能完全满足人们的需要。对于脂肪族链状胺类固化剂来说,虽然其颜色浅,粘度低,固化后的树脂性能均一,但热稳定性差,很难满足铸造的要求,且给操作带来一定的困难;对于芳香族胺类固化剂来说,其固化的树脂,耐热性能好,但该类固化剂大多为固体,与环氧树脂的相容性不好,适用期短,固化后的产品性能不均匀,且颜色较深,在某些方面也满足不了人们对产品的要求;而肟二胺是无色低粘度透明液体,与环氧树脂的相容性好,适用期长,且所制得的树脂产品颜色浅、光泽优,同时肟二胺的分子结构中含有环状结构,制得树脂产品的热稳定性较脂肪族链状胺类固化剂要好,弥补了上述两类固化剂的不足。

肟二胺分子中含有4个活泼氢原子,计算用量为22%,1135g树脂与其混合物在23℃时适用期8h,放热温度93℃。该固化剂与环氧值为0.54的液态双酚A型环氧树脂混合,在不需高度耐热的情况下经80℃固化2h或130℃固化0.5h,固化物的性能大体上都可以满足要求;进行后固化,耐热性能可以提高,热变形温度可达158℃,固化物在150℃下的色度稳定性良好,其具体的物理性能如拉伸强度、压缩强度等的数值见参考文献[4]。

现在肟二胺作为固化剂已被人们应用到各行各业,并发挥了很大的作用<sup>[5-7]</sup>。

### 2.2 作为合成原料

Trumbo等人<sup>[8]</sup>在5℃的NaOH水溶液中,以肟二胺和酰氯为单体成功地合成了聚酰胺树脂,结果发现该聚酰胺树脂的相对分子质量相对较低,可能是由于肟二胺反应活性较低,但其玻璃化温度( $T_g$ )比相应的脂肪族多胺合成的聚酰胺树脂的 $T_g$ 高。Canonica等人<sup>[9]</sup>对在不同的温度下以醇为溶剂N,N'-二(2,3-环氧丙烷)哌嗪与肟二胺及其它胺类化合物的缩聚反应进行了研究,结果发现所得的产物为固体或半固体状物质,相对分子质量较低,但热稳定性很好。Montecatini Edison S. P. A.公司<sup>[10-11]</sup>用肟二胺与表氯醇及含有8~20个碳原子的脂肪族二氯化物发生缩聚反应合成了碱性含氮缩聚物,发现这种缩聚物以1%~25%的质量比与聚烯烃纤维织物混合可提高织物的可染性。

许多化合物对某种具体的细菌或某一类细菌有抑菌作用,但是当这些抑菌组分加入到去污剂中时,抑菌性能就有可能被部分破坏或严重失效。Wilbur等人<sup>[12]</sup>发现在汽油、醇或水存在下,二甲基二硫代氨基甲酸锌与肟二胺反应制得有抑菌功能的化合物,这类化合物与去污剂混合后的抑菌活性没有明显的改变,且与去污剂有更好的相容性,包含有0.5%~1.0%该类化合物的肥皂有持久抑菌、抑制体味和耐紫外线等特点,容易被广大消费者接受。另外,Kenyon等人<sup>[13]</sup>用肟二胺与异丁醛反应成功地合成了新的多醛亚胺。

### 2.3 作为催化剂

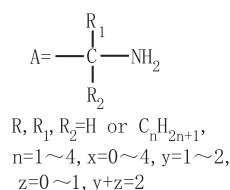
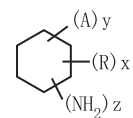
以碱金属、季铵盐羟化物和有机硅盐作为硅醇化合物缩合的催化剂已众所周知,但使用这种催化剂,在聚合过程中,硅氧烷键会发生随机重排,在所有共聚单体的硅氧烷键都相似的情况下还没有什么问题,但如果想要得到某些特定的高聚物,即一些包含特殊官能团的硅氧化合物单体要按照一定的要求去排列,这些重排就会大大降低官能团的作用,从而得不到预期的产物。

Dow Corning公司<sup>[14]</sup>研究发现以蚁酸或其它羧酸(仅有羧基上的活性氢)和碱性胺类化合物(化合物中所有活性氢都与氮原子相连并且碳原子数不小于6)作为硅醇缩合的催化剂能够定性生成想要的

聚合物,已经证明了盖二胺可以作为其中的碱性胺类化合物,并有较好的效果。

## 2.4 作为其它物质的交联剂

最初柔性的聚亚胺酯泡沫是以聚醚三醇和聚亚胺酯为原料,2-氯苯胺为交联剂制备的,但是2-氯苯胺被怀疑是一种致癌物质,所以必须找其它的化合物来替代。Quock 等人<sup>[15]</sup>研究发现具有右图模式的分子都可以作为聚亚胺酯泡沫的交联剂,盖二胺的分子结构刚好符合上面的分子模式,且盖二胺毒性很低,并已被证明是制备聚亚胺酯泡沫的一种较好的交联剂。Engelhardt 等人<sup>[16]</sup>研究发现盖二胺可以作为可膨胀高吸水性水凝胶聚合、共聚或嫁接到其它聚合物上的交联剂,这种水凝胶不同于一般的有很大吸水能力的水凝胶,它主要用作医学上的吸收剂。



## 2.5 作为助剂及活性剂

盖二胺的两个伯胺基团及其特殊的化学结构,使其可以在许多地方作为助剂来使用,例如:它可以提高含有环氧基团的 *cis*-1,4-聚异戊二烯橡胶的强度<sup>[17]</sup>;可以中和合成水溶性聚氨酯分散液过程中过量的异氰酸酯<sup>[18]</sup>;还可以作为制备可喷射聚氨酯弹性体的助剂<sup>[19]</sup>。Frederic 等<sup>[20]</sup>研究发现盖二胺可用于制备分离混合气体中酸性气体的溶液系统。这个系统包括:1)一种碱金属盐或氢氧化物;2)像盖二胺这种对碱性盐、碱金属盐或碱金属氢氧化物有活性的有立体位阻的胺。

## 3 结语

**3.1** 盖二胺是一种重要的松节油深加工产品,与水合肼二醇有相同的骨架结构。具有粘度低、耐热耐氧化、碱性度高和反应时可控制其立体选择性等特点。

**3.2** 盖二胺是已经确定的重要的脂环族环氧树脂固化剂,还可以作为香皂中细菌抑制剂、聚酰胺树脂、聚氨酯、硅醇缩合催化剂的原料及一些反应中的助剂等;此外,用盖二胺处理聚酯树脂还可以提高聚酯树脂接受酸性染料的染色能力。

### 参考文献:

- [1] BORTNICK N M. Method of preparing 1,8-diamino-*p*-menthane [P]. US Patent: 2 632 022, 1953-03-17.
- [2] PANCAZZI A, KABORE I, KHUONG H Q. Synthesis of tertiary azides. VI. Monoterpenic azides and amines [J]. Bull Soc Chim Fr, (1-2, Pt. 2), 1977, 162-164.
- [3] LEON S, JOHN W. Hardener for epoxy resin composition [P]. US Patent: 2 897 179, 1959-07-28.
- [4] 胡玉明, 吴良义. 固化剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 126-127.
- [5] VANDERBILT R T Company, Inc. Liquid amine curing agents for polyepoxides [P]. GB Patent: 1 244 858, 1971-09-02.
- [6] TOSHIO S, SADAHIKO K. Epoxy resin composition and cured product thereof [P]. US Patent: 5 322 864, 1994-06-21.
- [7] KOJI O, YOSHIO T. Impact resistant transparent resin laminate [P]. US Patent: 5 773 139, 1998-06-30.
- [8] TRUMBO D L. Synthesis of polyamides based on 1,8-diamino-*p*-menthane [J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1988, 26: 2 859-2 862.
- [9] CANONICA L, CAPPUCIO V, CALDO C, et al. Condensation polymers and copolymers of N, N'-bis (2,3-epoxypropyl) piperazine [J]. Die Makromolekulare Chemie, 1968, 116: 158-172.
- [10] MONTEDISON S P A. Improvements in textile fibres based on crystalline polyolefins [P]. GB Patent: 992 011, 1965-05-12.
- [11] CANTATORE G. Basic nitrogen polycondensates of disecundary diamines or *p*-menthane-diamine [P]. US Patent: 3 536 635, 1970-10-27.
- [12] WILBUR S T. Bacteriostatic cleansing compositions [P]. US Patent: 2 977 316, 1961-03-28.
- [13] ARTHUR H G, RONALD K. New aldimines and ketimines [P]. GB Patent: 1 064 842, 1967-04-12.
- [14] DOW Corning Corporation. Improvements in or relating to organosilicon compounds [P]. GB Patent: 895 091, 1962-05-02.
- [15] BILLY Q, HOWARD K D. Process for preparing flexible polyurethane foams [P]. US Patent: 4 048 102, 1977-09-13.
- [16] FRITZ E, ULRICH R. Hydrophilic highly swellable hydrogels [P]. US Patent: 5 668 236, 1997-09-16.
- [17] SHIZUO K, TOSHIHIRO F. *cis*-1,4-Polyisoprene rubber composition [P]. US Patent: 4 542 190, 1985-09-17.
- [18] ROLANDO T E, VOSS P A. Aqueous polyurethane dispersions and adhesives based thereon [P]. US Patent: 5 494 960, 1996-02-27.
- [19] PRIMEAUX II D J. Aliphatic polyurea elastomers [P]. US Patent: 5 162 388, 1992-11-10.
- [20] FREDERIC L, GUIDO S. Process for removing carbon dioxide containing acidic gases from gaseous mixtures using a basic salt activated with a hindered amine [P]. US Patent: 4 217 237, 1980-08-12.