

高含量双环戊二烯型不饱和聚酯的制备

熊丽君 王淑华 陈晓农 张 洋

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 采用水解加成法, 通过加入适量磷酸、己二酸, 合成了双环戊二烯型不饱和聚酯树脂, 其双环戊二烯质量分数 (w) 可达到 27.5%。合成实验结果表明, 加入适量磷酸, 可使树脂色浅、透明, 而不影响树脂的其它性能; 己二酸的加入能有效改善树脂的脆性。考察了双环戊二烯、己二酸加入量对双环戊二烯型不饱和聚酯树脂性能的影响, 并与通用 191[#] 树脂的性能进行了比较。

关键词: 双环戊二烯; 己二酸; 磷酸; 水解加成法; 不饱和聚酯

中图分类号: O 624. 12

双环戊二烯 (DCPD) 主要来自石油裂解制乙烯的副产物 C_5 馏份和煤焦油, 上海石化总公司已建立了年产 2.5 万 t 的 C_5 分离装置, 但是分离出的双环戊二烯还没有得到充分的开发和利用^[1]。应用廉价的双环戊二烯合成不饱和聚酯树脂 (UPR), 不仅可以降低树脂的生产成本, 而且赋予树脂良好的耐热、耐化学腐蚀、光泽度高、气干性好等优异性能。但随着双环戊二烯用量的增加, 所合成的不饱和聚酯抗冲击性能下降, 固化性能变差。因而, 目前国内所报导的此类聚酯双环戊二烯含量较低, 且颜色、透明度不甚理想^[2]。而要使树脂具有气干性, 100 g 树脂中需含双环戊二烯 0.15 mol^[3]; 于双环戊二烯质量分数 $w = 20\%$ 的聚酯中加入特殊助剂, 可制备具有良好储存与施工稳定性的树脂^[4]。

本文采用水解加成法, 通过加入适量改性剂, 调控反应条件及原料配比, 合成了综合性能好、双环戊二烯含量高的不饱和聚酯, 且对原料双环戊二烯纯度要求不高。

1 实验部分

1.1 试剂

双环戊二烯, 工业级 ($w = 80\%$), 北京化工研究院; 邻苯二甲酸酐, 进口分装; 己二酸, CP 级, 北京化工厂; 顺丁烯二酸酐, CP 级, 北京益利精细化学品有限公司; 磷酸, CP 级, 北京红星化工厂; 1, 2-丙二醇,

AR 级, 北京化学试剂公司; 一缩二乙二醇, CP 级; 苯乙烯, AR 级, 天津化学试剂六厂。

1.2 实验

用 N_2 将系统冲洗干净, 加入一定量顺丁烯二酸酐 (MA) 于四口瓶中, 升温至熔融, 加入 0.5 mol H_2O , 于 110 ~ 140 滴加完 DCPD, 同时加入磷酸, 然后加入剩余 0.5 mol H_2O , 维持反应 2 h。之后加入丙二醇, 邻苯二甲酸酐, 顺酐, 己二酸或二甘醇, 升温至 180 ~ 200, 直至酸值 (以 KOH 计) 达 50 mg/g 左右, 降温至 110, 加入活性稀释剂苯乙烯 (聚酯与苯乙烯的质量比为 65/35)。

1.3 分析及测试

采用美国 PREKIN-ELMER 公司的 DSC-2 型 DSC 仪分析原料双环戊二烯的分解, 升温速率 5 $^{\circ}C/min$; 采用西德 NUKER 公司的 AC-80NMR 仪分析顺丁烯二酸双环戊二烯酯的结构; 酸值参照 GB2895 - 82 测定; 固化性能参照 SPI 标准于 82 测定。

1.4 树脂浇铸体的性能测试

1.4.1 树脂浇铸体的配制 聚酯与引发剂及促进剂的质量比为 100/4/2, 本文中引发剂为过氧化环己酮-邻苯二甲酸二丁酯溶液 ($w = 50\%$), 促进剂为环烷酸钴-苯乙烯溶液 ($w = 1\%$)。步骤: 按比例称取树脂、引发剂、促进剂, 依次加入烧杯, 并开动磁力搅拌, 待搅拌均匀后, 浇入已准备好的模具中, 室温固化 24 h, 然后放入 80 烘箱中恒温固化 2 h, 冷却后出模、修整。

1.4.2 性能测试 树脂浇铸体的抗冲强度参照 GB2671 - 81 测定; 硬度按 ISO2039 测定; 吸水率按

收稿日期: 1999-11-23

基金项目: 中国石化总公司基础研究基金资助项目

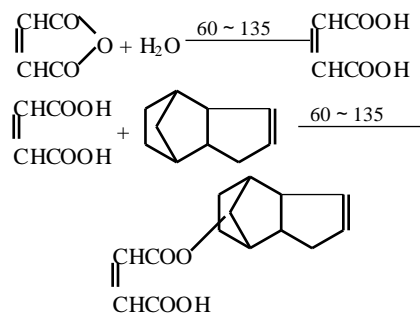
第一作者: 女, 1977 年生, 硕士生

GB1462 - 72 测定;树脂的体积收缩率参照 ISO3521 - 1976(E)测定。

2 结果与讨论

2.1 反应方程式

反应分两步进行,首先 MA 水解并与 DCPD 加成,生成双环戊二烯马来酸酯:



然后,继续进行酯化反应。

2.2 双环戊二烯马来酸酯的结构表征

图 1 为第一步反应产物双环戊二烯马来酸酯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, $\delta = 4.74$ 处峰是所生成的双环戊二烯

马来酸酯 $\begin{array}{c} \text{CHCOO} \\ \parallel \\ \text{CHCOOH} \end{array} \text{DCPD}$ 中 5 位的质子峰,与文献[5]相符。

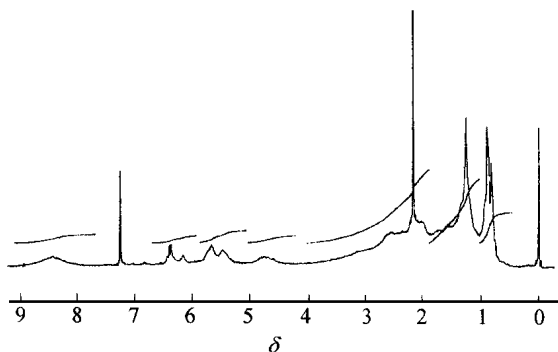


图 1 双环戊二烯马来酸酯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of dihydrodicyclopentadienylmaleate

2.3 加成温度对树脂性能的影响

2.3.1 加成温度的限定 DCPD 的沸点 170°C ,但是长时间受热时,在低于 170°C 的温度下,DCPD 也会缓慢分解。为确定双环戊二烯与马来酸的加成温度范围,首先对原料双环戊二烯作 DSC 分析,结果列于图 2。由图 2 可知,双环戊二烯于 121°C 开始缓慢分解,于 146°C 开始大量分解,因而双环戊二烯

与马来酸的加成温度不能高于 146°C 。

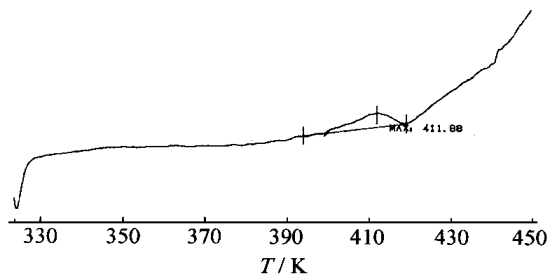


图 2 DCPD 的 DSC 谱图

Fig. 2 DSC spectra of DCPD

2.3.2 不同加成温度对树脂性能的影响 分别于 $110 \sim 120^\circ\text{C}$; $125 \sim 135^\circ\text{C}$; $135 \sim 145^\circ\text{C}$ 下进行双环戊二烯与马来酸的加成反应,测定不同加成温度下聚酯的性能(表 1)。当加成温度提高后,虽然第一阶段反应时间缩短,但是聚酯的固化放热峰温度降低,抗冲击性能也有所下降。

表 1 加成温度对树脂性能的影响

Table 1 The effects of addition temperature on properties of the unsaturated polyester resins

加成温度 /	反应时间 / h	抗冲强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	硬度 / MPa	放热峰温度 /
$110 \sim 120$	3.0	2.13	150.7	157
$125 \sim 135$	2.5	2.89	148.4	165
$135 \sim 145$	2.0	1.98	95.2	142

2.4 DCPD 含量对树脂性能的影响

实验结果列于表 2。由表 2 可知,随着 DCPD 用量的增加,树脂硬度增加,体积收缩率减小;但 DCPD 用量增加到一定值后,树脂的硬度及收缩率不再变化。同时由于 DCPD 加入量过多,反而会影响树脂的固化特性、抗冲强度,使树脂变脆。当 DCPD 与总混合酸酐(HA)的摩尔比为 0.54 时,树脂的体积收缩率开始变大;DCPD 与 HA 的摩尔比为 0.58 时,树脂的抗冲击强度下降较多,固化放热峰温度也降为 132°C 。究其原因,可能是由于 DCPD 加入量过多,聚酯分子量变小,因而固化后抗冲击强度下降;同时由于少量 DCPD 分解为 CPD,当升温酯化时,CPD 会与马来酸酐进行 Diels-Alder 加成反应,消耗分子链中的双键,从而影响聚酯的固化性能。

表 2 DCPD 含量对树脂性能的影响

Table 2 The effects of DCPD content on properties of the resins

n (DCPD)	w (DCPD)	收缩率	抗冲强度/	放热峰温度	凝胶时间	硬度
n (HA)	/ %	/ %	($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	/	/ min	/ MPa
0.42 1	21.8	8.31	2.80	165	5.10	48.6
0.46 1	23.8	6.38	2.89	165	5.20	148.4
0.50 1	25.0	6.06	2.32	162	5.23	145.6
0.54 1	28.2	6.52	1.93	161	4.90	158.2
0.58 1	28.5	7.78	1.31	132	6.17	154.2

2.5 磷酸的加入对树脂性能的影响

目前,国内文献所报导的双环戊二烯型不饱和聚酯均为半透明,且颜色较深,实验证明,少量磷酸的加入,可使树脂色浅、透明,而不影响树脂的机械性能(表 3)。

表 3 磷酸对树脂性能的影响

Table 3 The effects of H_3PO_4 on properties of the unsaturated polyester resins

w (H_3PO_4)	树脂色泽	抗冲强度	放热峰温度	硬度
/ %		($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	/	/ MPa
0	棕褐色、半透明	1.93	161	158.2
0.02	亮黄色、透明	1.91	160	155.5
0.04	浅黄色、透明	1.76	160	141.9
0.10	浅黄色、透明	1.36	145	126.7

$n(\text{DCPD}) \quad n(\text{HA}) = 0.54 \quad 1$

2.6 改性剂对树脂性能的影响

要使聚酯具有良好的气干性及储存稳定性,需提高树脂中 DCPD 的用量,而随着 DCPD 用量的增加,聚酯的抗冲击强度及固化放热峰温度下降、凝胶时间延长。分子链中引入长链脂肪酸或醇可改善其抗冲击强度。本实验分别采用己二酸、二甘醇参与反应,结果分别列于表 4、5。可见,少量己二酸的加入即可明显改善树脂的抗冲击强度而不影响其它性能,其抗冲强度与 191[#] 树脂相当;而二甘醇的加入对树脂冲击性能改善作用不明显。

表 4 己二酸加入量对树脂性能的影响

Table 4 The effects of adipic acid content on properties of the resins

n (己二酸)	抗冲强度	放热峰温度	硬度	体积收缩率
n (HA)	($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	/	/ MPa	/ %
0	1.93	161	158.2	6.52
1 12	2.16	158	139.9	6.95
1 9	3.03	155	148.3	7.09
1 6	3.00	138	124.3	6.90
191 [#] 树脂	3.23	190	45.9	9.34

表 5 二甘醇加入量对树脂性能的影响

Table 5 The effects of diethylene glycol on properties of the unsaturated polyester resins

n (己二酸)	抗冲强度	放热峰温度	硬度	体积收缩率
n (HA)	($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	/	/ MPa	/ %
1 12	2.03	160	142.7	6.60
1 9	2.09	156	140.9	6.72
1 5	2.14	142	123.4	6.89

2.7 双环戊二烯改性不饱和聚酯树脂与 191[#] 树脂性能比较

实验结果列于表 6。从表中数据可看出,双环戊二烯型不饱和聚酯树脂的吸水性、硬度、体积收缩率及外观均较 191[#] 树脂优,抗冲击性能与 191[#] 树脂相当,而固化时间较 191[#] 树脂稍长,放热峰温度更低,其浇铸体表面光滑,尤其适用于大型浇铸件。

表 6 双环戊二烯型不饱聚酯树脂与 191[#] 树脂性能的比较

Table 6 Properties of DCPD-type UPR versus properties of 191[#] UPR

样品	密度	放热峰温度	凝胶时间	硬度	抗冲强度	收缩率	沸水吸水率	浇铸体外观
	($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	/	/ min	/ MPa	($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	/ %	/ %	
DCPD-1	1.08	165	5.20	148.4	2.89	6.38	0.243	表面光滑
DCPD-2	1.07	155	6.00	148.3	3.03	7.09	0.425	表面光滑
191 [#] 树脂	1.13	190	6.50	45.9	3.23	9.34	0.710	表面凹凸不平

DCPD-1 树脂不含己二酸,DCPD 与 HA 摩尔比为 0.46;

DCPD-2 树脂中 $n(\text{己二酸}) \quad n(\text{HA}) = 1 \quad 9$,DCPD 与 (HA + 己二酸)摩尔比为 0.54。

3 结 论

(1) 磷酸的加入可使双环戊二烯型不饱和聚酯色浅、透明,最佳加入量为 $w = 0.04\%$ 。

(2) 合成出双环戊二烯质量分数达 27.5%、综合性能好的聚酯。树脂浇铸体表面光滑、不发粘,其硬度可达 151.4 MPa,收缩率 6.06% ~ 7.09%,沸水吸水率 0.243% ~ 0.425%。且对原料双环戊二烯纯度要求不高(质量分数 80%)。在分子链中引入己二酸比引入二甘醇的效果佳,己二酸与总酸酐的最佳摩尔比是 1 9。

参 考 文 献

- [1] 刘德辉,铁宏,郭虹. 丙烯酸双环戊二烯酯的合成和氧化聚合性质的研究. 热固性树脂,1997(2):30~31
- [2] 林宗基,赵之山. 端基封闭法合成双环戊二烯改性不饱和聚酯. 石油化工,1995(2):86~89
- [3] 虞兆年. 涂料工业. 北京:化学工业出版社,1996. 162~164
- [4] Matsukawa, Kenji Osaka-shi. Stabilized resin composition and manufacturing method thereof. EP 0 761 737 A1, 1996-08-15
- [5] 田中久雄,向山吉之,内ヶ崎功. ジシクロペンタジエンの添加方法による生成不饱和ポリエステル组成变化. 日本化学会志,1989(4):728~734

Synthesis of unsaturated polyester resins with high dicyclopentadiene content

XIONG Li-jun WANG Shu-hua CHEN Xiao-nong ZHANG Yang

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Dicyclopentadiene-type-unsaturated polyester resins(DCPD-type-UPR) are synthesized by hydrolysis addition method with phosphoric acid and adipic acid as modifiers. The resins contain DCPD of 27.5% and the comprehensive properties of resins are superior. Results show that the use of phosphoric acid gives a less coloration of, and a transparent product; adding adipic acid can effectively improve brittleness of the resins. The effects of DCPD and adipic acid content on product properties are investigated and the properties of DCPD-type-UPR and 191[#] UPR are contrasted.

Key words: dicyclopentadiene; adipic acid; phosphoric acid; hydrolysis addition method; unsaturated polyester resins

本刊加入《中国学术期刊(光盘版)》和《中国期刊网》全文数据库

为适应我国信息化建设的需要,扩大作者学术交流渠道,本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》和《中国期刊网》全文数据库,其作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。免费提供作者文章引用统计分析资料。如作者不同意将文章编入该数据库,请在来稿时声明,本刊将作适当处理。

《北京化工大学学报》编辑部