

半缩聚法合成双环戊二烯型 不饱和聚酯的工艺研究

赵 之 山

(福州大学化工系, 福州 350002)

摘 要 本文用半缩聚法合成双环戊二烯型不饱和聚酯树脂。研究表明, 合成反应的最佳工艺条件为总酸酐/丙二醇 $\text{DCPD} = 1.1 \sim 1.15$; 加成温度为 $120 \sim 140^\circ\text{C}$; 加成反应时系统酸值为 $120 \sim 140 \text{mgKOH/g}$; 加成反应时间为 2 小时。

关键词 双环戊二烯, 不饱和聚酯, 半缩聚法

中图分类号 V255.1

据国内外研究报导, 不饱和聚酯树脂(UPR)经双环戊二烯(DCPD)改性后可赋予树脂若干优良性能, 如耐化学腐蚀性、耐紫外光照射、耐热性和气干性、优良的电气性能和对玻璃纤维及钢的粘附性等^[1,2], 是一种重要的复合材料基体, 引起人们的高度重视。

DCPD 来自于石油裂解制乙烯的副产物 C_5 馏份和煤焦油中, 由于 DCPD 的提纯难度较大, 我国至今未深度开发, 而是把宝贵的 C_5 馏份作为燃料使用。在我们的合成中, 对 DCPD 的纯度要求不高, 从含量百分七十几到百分九十几均可使用, 这对改变 C_5 馏份作为燃料的低价值使用状况, 提高 C_5 馏份的使用价值有利。

目前制备 DCPD 型 UPR 的方法主要有三大类^[3,4]: 直接加成法(初始法和半酯化法)、双烯加成法(酸酐法和后期法)及水解加成法(一般水解加成法和结构水解加成法)等。经我们理论分析和实验测定发现^[5], 前两种方法制得的聚酯分子量分布过宽, 且活性低, 导致树脂性能下降, 第三种方法, 合成过程中可能产生大量的二(DCPD)——马来酸酐, 影响树脂的性能。我们经过系统的理论研究和实验探讨, 提出与上述各种方法不同的一种新的合成工艺——半缩聚法。用本法合成的聚酯分子量比较高, 而且克服了分子量分布过宽的弊端, 从而使聚酯树脂的综合性能大大提高。

1 实验部分

1.1 试 剂

顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐、1,2-丙二醇、苯乙烯等均为化学纯。双环戊二烯工业级, 采用三种浓度(DCPD 含量分别为 78%、85%、92%)进行试验。

1.2 半缩聚法合成工艺

试样按传统的熔融法工艺制备。

把饱和的和饱和的二元酸(或酐)及二元醇按配比投入带搅拌器、温度计、氮气导入管和分水装置的四口烧瓶中,按典型的不饱和聚酯合成工艺进行缩聚反应,当系统的酸值达到120~140mgKOH/g时,把温度降至120~140℃,保温匀速滴加 DCPD 加成反应2小时,后平稳升温继续进行缩聚反应,直至酸值达到40mgKOH/g 以下,经苯乙烯稀释得不饱和聚酯树脂(含苯乙烯35%)。

1.3 树脂与浇铸体的性能测试

1.3.1 浇铸体配制

树脂-引发剂-促进剂= 100-4-4(wt)。

引发剂为过氧化环己酮二丁酯溶液。促进剂为环烷酸钴苯乙烯溶液。

1.3.2 树脂和浇铸体性能测试

酸值按 GB2895—82测试; 25℃的胶凝时间按 GB71936—87测试; 气干性采用固化速度(表干和实干时间)表征,按 GB1728—79测试; 树脂浇铸体的抗弯、拉伸、压缩及吸水率等分别按 GB2567~2571—81、GB1447~1451—83和 GB1460—78测试; 硬度采用 HBa-1型(相当于美国型号 GYZT934—1)巴柯硬度计,按 GB3854—83测试; 树脂耐化学腐蚀性能测试按 GB3857—83; 树脂总体积收缩率的测试按 ISO3521—1976(E)。

树脂固化最高放热温度的测定: 树脂10g、过氧化环己酮糊(含量50%)0.4g、含钴量1%的环烷酸钴—苯乙烯溶液0.4g,置于 <18mm 的试管中,测定固化最高放热温度。

树脂浇铸体的耐热试验: 把同样尺寸的浇铸体置于120~150℃温度场内,耐热时间27小时。

2 实验结果与讨论

采用正交试验设计法对三种不同浓度的 DCPD 溶液进行滴加 DCPD 时的最佳酸值、DCPD 最佳用量、DCPD 的滴加速度和 DCPD 的加成温度等试验,以树脂的吸水率、体积收缩率、胶凝时间、最高放热温度、浇铸体的机械强度及耐热、耐水、耐酸碱的能力为评价指标,并以部优产品191[#]树脂的相应指标进行对照评选,确定半缩聚法合成 DCPD 改性 UPR 的最佳工艺条件。

2.1 滴加 DCPD 时系统最佳酸值的选择

根据前报^[6]介绍,DCPD 的引入是对不饱和聚酯的端基进行封闭,赋予聚酯树脂若干优良性能。DCPD 分子结构中降冰片环上的不饱和双键在酸催化作用下能与羧基或醇发生酯化或醚化反应。系统酸值较高时足以促使加成反应进行,而不需外加酸催化。经过试验探讨,系统酸值高,聚酯的分子量偏低,DCPD 的加成速率快,但树脂的综合性能较差; 系统酸值低,聚酯分子量较大,DCPD 的加成速率慢,树脂性能改善不显著,甚至还要添加催化剂以促使加成反应发生。经综合比较,系统酸值为120~140mgKOH/g 为宜。此时聚酯的数均分子量为800~900,与 DCPD 加成后聚酯的数均分子量可达1100~1200。显然,本法合成的聚酯分子量必然较半酯法和初始法等为高,且分布均匀。其树脂的各项性能与191[#]树脂比较见表1。

从表中看出,用三种不同浓度的 DCPD 改性的 UPR,其各项性能均较接近,以浓度为92%者性能最优。这三种树脂的各项性能均优于191[#]树脂。这说明对 DCPD 的分离纯度要求不高。以下以浓度为85%的 DCPD 溶液继续进行试验。

表1 系统酸值为120 ~ 140mgKOH/ g 时加成所得树脂的性能

树脂类型		吸水率/	体积收缩率/	胶凝时间	放热温度/	拉伸强度/	弯曲强度/	压缩强度/	硬度
		%	%	25℃/min	℃	kNōcm ^{- 2}	kNōcm ^{- 2}	kNōcm ^{- 2}	
DCPD	78%	0.3001	6.51	16.2	108	4.155	5.07	13.54	41
改性树脂	85%	0.2935	6.45	12.4	115	4.241	5.19	13.62	46
	92%	0.2919	6.38	10.8	116	4.283	5.28	13.79	44
191 [#]	树脂	0.3778	7.798	7.9	112	3.979	4.69	13.124	37

2. 2 DCPD 加料量对树脂性能的影响

从反应机理知 DCPD 是端基封闭剂^[6], 其加入量的多少直接影响树脂的性能。表2所示为 DCPD 加入量对树脂性能的影响。从表中看出, 随着 DCPD 用量增大, 树脂的胶凝时间变长, 放热峰温度降低, 当 DCPD/ 顺酐= 0.32(mol) 以上时, 树脂不能交联, 这显然是由于 DCPD 用量过多, 在后期升温过程中多余的 DCPD 分解为环戊二烯(CPD)。而 CPD 又与聚酯分子链中的不饱和双键加成, 而使双键数减少, 活性降低, 以致树酯不能固化。

表2 DCPD 用量对树脂性能的影响

DCPD(85%)/	吸水率/	体积收缩率/	胶凝时间	放热温度/	拉伸强度/	弯曲强度/	压缩强度/	硬度
MA/ mol	%	%	25℃/min	℃	kNōcm ^{- 2}	kNōcm ^{- 2}	kNōcm ^{- 2}	
0.32	0.4517	6.38	26.5	50	2.003	2.143	6.279	25
0.30	0.2919	6.38	15.4	115	4.314	5.340	13.898	46
0.28	0.2892	7.03	16.0	118	4.293	3.915	9.107	35
0.26	0.2886	7.60	11.8	124	4.127	4.521	11.876	39
0.20	0.2979	7.10	11.9	128	4.042	3.742	10.976	37

2. 3 DCPD 滴加速度的影响

表3所示为 DCPD 滴加速度对树脂性能的影响。以2.2中的最佳 DCPD 用量进行 DCPD 最佳滴加速度的测试, 从表中看出, DCPD 滴加速度过快, 其化学物理及力学性能均下降, 这是因为滴加速度快相当于缩短了其在120~140℃下的反应时间, DCPD 与低分子量的聚酯尚未充分反应, 随着系统温度升高而分解, 并与聚酯分子链中的不饱和双键加成, 引起最终树脂各项性能下降。滴加速度过慢, 各项性能没有明显改善, 而使总反应时间延长, 也是不值得。滴加速率以2小时内匀速滴加完毕为宜。

表3 DCPD 滴加速度的影响

DCPD 滴加时间/	吸水率/	体积收缩率/	胶凝时间	放热温度/	拉伸强度/	弯曲强度/	压缩强度/	硬度
h	%	%	25℃/min	℃	kNōcm ^{- 2}	kNōcm ^{- 2}	kNōcm ^{- 2}	
一次加入	0.5189	7.15	20.1	78	3.109	3.913	9.780	16
1	0.4831	7.11	20.6	87	2.887	2.912	6.651	19
2	0.2829	6.28	15.5	118	4.347	5.392	13.781	46
3	0.5184	7.34	16.9	97	1.725	4.310	10.678	37

2.4 加成温度对树脂性能的影响

加成温度对 DCPD 与聚酯端羧基或端羟基的加成反应速度有很大影响, 从而影响树脂的各项性能, 结果见表4。随着加成温度的提高, 树脂性能全面下降。加成温度为 120~130℃区间, 树脂性能最佳; 加成温度为 130~140℃区间, 树脂性能有所下降, 但仍符合工艺要求; 加成温度 140~150℃区间, 树脂性能不佳; 150℃以上, 放热峰温度和力学性能明显下降。加成温度提高, 显然加成反应速度加快, 但 DCPD 分解为 CPD 的速度也加快, CPD 与聚酯分子链中的不饱和双键发生 Diels—Alder 加成反应, 消耗不饱和双键, 从而使树脂固化交联点减少, 影响树脂的性能。

表4 加成温度与树脂性能关系

加成温度/ ℃	吸水率/ %	体积收缩率/ %	胶凝时间 25℃/min	放热温度/ ℃	拉伸强度/ kNōcm ⁻²	弯曲强度/ kNōcm ⁻²	压缩强度/ kNōcm ⁻²	硬度
120~130	0.2919	6.38	15.4	115	4.283	5.281	13.790	46
130~140	0.3880	7.06	19.8	112	3.818	4.352	11.871	38
140~150	0.4069	7.38	21.2	117	3.430	3.953	11.354	32
150~160	0.4237	7.41	21.8	98	2.414	2.814	10.04	29

2.5 DCPD 改性树脂与191# 树脂性能比较

根据上述的讨论结果, 半缩聚法合成的最佳工艺为: 总酸酐-丙二醇-DCPD= 1-1.1-0.13 (摩尔比); 滴加 DCPD 时系统酸值为 130±2mgKOH/g; 滴加时间为2小时; 加成反应温度为 130±2℃。以此条件合成的 DCPD 改性 UPR 与国内名牌191# 树脂产品性能比较见表5、6、7、8。

表5 DCPD 改性树脂与191# 树脂化学物理及力学性能比较*

类 型	酸 值/ mgKOH/g	粘 度 (涂4# 杯)/s	吸水率/ %	体积收缩率/ %	放热温度/ ℃	拉伸强度/ kNōcm ⁻²	弯曲强度/ kNōcm ⁻²	压缩强度/ kNōcm ⁻²	硬度
DCPD(85%)	27.25	86.3	0.2418	6.420	124	4.1508	5.0871	12.5815	44
191#	40.33	91.2	0.3798	7.980	112	3.9791	4.6901	14.2220	36

* 191# 树脂系部优产品。两种树脂在同等条件下测定。

表6 DCPD 改性树脂与191# 树脂浇铸体耐热试验(重量损失%)*

类 型	120℃								150℃
	3h	6h	9h	12h	15h	18h	21h	24h	3h
DCPD (85%)	1.9860	2.1091	2.6954	2.8485	2.9145	2.9938	3.0985	3.1909	4.6831
191#	1.8500	2.0431	2.1483	2.6192	2.7314	2.4567	2.8416	3.0721	3.8549
						出现裂缝			试块龟裂

* 耐热试验是在120℃±1℃的温度场下加热24h, 后又在150℃±1℃的温度下加热3h。每间隔3h 测定一次重量, 算出重量损失率。加热18h 后191# 试块出现裂缝, 150℃下3h 试块炭化龟裂。DCPD 型试块仅颜色变得稍深。

表7 DCPD 型树脂气干性表征指标

类 型	表 干 时 间 / h	实 干 时 间 / h
DCPD* (85%)	0. 35	0. 80
191# **	0. 75	1. 00
聚 氨 酯	4. 00	20. 00

* DCPD 型树脂不加石蜡 ** 191# 树脂加有石蜡

表8 树脂 浇铸体耐化学腐蚀性能 (重量变化%) *

浸泡时间/ 天	水 / %		甲 苯 / %		H ₂ SO ₄ (25%) / %		NaOH / %	
	DCPD	191#	DCPD	191#	DCPD	191#	DCPD	191#
1	0. 0899	0. 1356	部分脱落	0. 2105	0. 0426	0. 0562	- 0. 0309	- 0. 4681
7	0. 3167	0. 7582	明显脱落	保持较好	0. 1725	0. 3467	- 0. 1602	- 0. 4936
15	0. 5265	0. 8015	全部脱落	保持较好	0. 3015	0. 3700	- 0. 1807	- 0. 5895
30	0. 7762	1. 2135	全部脱落	保持较好	0. 3421	0. 6143	- 0. 4735	- 0. 8219
90	1. 2945	2. 4984	全部脱落	保持较好	0. 4098	表面部分 外观完好	- 2. 0010	表面部分 脱 落

* “ - ”表示减重

从上列各表看出, 由于 DCPD 的引入可赋予聚酯树脂若干优良性能。其最突出的三个性能为: 具有比通用型树脂强的耐水、耐酸、耐碱能力; 具有优异的耐热能力; 强的气干性。这些性能均与聚酯的结构有关。在系统一定酸值下, DCPD 与聚酯的两个端基在反应条件下直接加成, 起到端基封闭作用。一方面使末端亲水基团- COOH 和- OH 减少, 而取代它的是与水不相容、亲水性极差的 DCPD; 另一方面端基上引入 DCPD 后空间位阻增大, 使端基上的酯键受到保护。故引入 DCPD 后提高了聚酯的化学稳定性, 使耐水、耐酸、耐碱的能力提高。由于 DCPD 含有结构与苯环相似的芳环, 根据相似相溶原理, 故引入 DCPD 后的 UPR 易溶于甲苯之中。另外, 还由于聚酯的端基被 DCPD 取代, 既减少了树脂中的热不稳定单元又使端基大部分成为活性点, 交联点增多使固化结构更加密实, 故使固化后的耐热能力大大提高。

引入 DCPD 后的 UPR 最大的特点是表面气干性好。通用型不饱和聚酯树脂在空气中固化时, 由于受空气中氧的阻聚作用, 固化不完全, 使制品表面可能出现发粘现象, 使固化时间大大延长。引入 DCPD 后的树脂气干性好, 表干和实干时间均比191# 短, 是聚氨酯所望尘莫及的。这可能是由于 DCPD 的引入使聚酯分子链缩短, 增加了单位分子链上的双键数目, 同时大部分聚酯分子链上的端基成为活性点, 这些活性点空间位阻较小, 在引发催化时有一部分活性点打开, 交联, 在表面较快地生成一层膜, 故使 UPR 不受氧气的阻聚而克服厌氧现象。

3 结 论

1. 半缩聚法合成 DCPD 改性 UPR 的最佳条件为: 总酸酐-丙二醇-DCPD= 1-1. 1-0. 10~0. 15; 加成温度为120~140℃; 加成反应时系统酸值为120~140mgKOH/ g 加成反应时间为2小时。用本法合成的树脂性能优于通用型树脂, 尤其是耐水、耐酸碱的能力、耐热性和表面气干性是通用型树脂所不及。

2. 对双环戊二烯的纯度要求不高, DCPD 的含量从78~92% 均可使用, 为我国综合利用 DCPD 开辟新的用途。