

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.12.019

双环戊二烯改性不饱和聚酯树脂的制备及性能研究

施立钦¹, 张永春¹, 李来福²

(1. 宁波职业技术学院, 浙江宁波 315800; 2. 宁波甬华石油有限公司, 浙江宁波 315040)

摘要: 以顺酐、水、多元醇和多元酸为主要原料, 采用水解加成法制备出双环戊二烯 (DCPD) 改性不饱和聚酯树脂 (UPR) 和通用型 UPR。对合成条件进行优化, 设计出合理的 DCPD/顺酐配比, 并通过差示扫描量热分析仪和红外光谱仪等对 DCPD 改性 UPR 进行结构分析和验证。综合性能测试结果表明, DCPD 改性 UPR 比通用 UPR 在黏度、弯曲强度及气干性能等方面有很大提高。

关键词: 不饱和聚酯树脂; 改性; 双环戊二烯; 弯曲强度

中图分类号: TQ323.4+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)12-0083-04

Preparation and Properties of Unsaturated Polyester Resin Modified by Dicyclopentadiene

Shi Liqin¹, Zhang Yongchun¹, Li Laifu²

(1. Ningbo Polytech, Ningbo 315800, China; 2. Ningbo Yonghua Petroleum Co. Ltd., Ningbo 315040, China)

Abstract: Unsaturated polyester resin (UPR) modified by dicyclopentadiene (DCPD) and general type UPR were prepared by hydrolysis addition method using maleic anhydride, water, polyol and polybasic acid as main raw material. The synthesis conditions were optimized by designing a reasonable ratio of DCPD to maleic anhydride. Structure and properties of the new materials were analyzed and verified by differential scanning calorimetry analyzer and infrared spectrum instrument. Comprehensive performance testing indicates that DCPD modified UPR has a great increase in viscosity, flexural strength and air drying performance.

Keywords: unsaturated polyester resin; modification; dicyclopentadiene; flexural strength

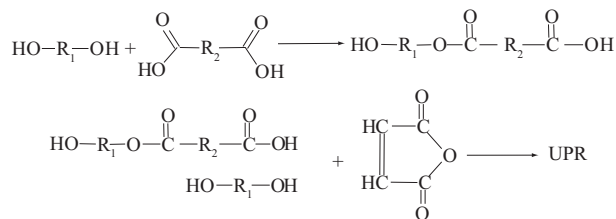
通用型不饱和聚酯树脂 (UPR) 具有优良的耐化学药品性能、电性能和力学性能, 在国内热固性树脂应用市场中占有较大份额, 但由于气干性差, 制约了其在玻璃钢、涂料等领域的应用。

随着 C5 石油树脂产量不断增加, 其中双环戊二烯 (DCPD) 原料产量也增多, 且价格低廉。用 DCPD 改性的 UPR 具有较好的热稳定性、优异的耐化学药品性能及耐紫外线性, 同时还具有良好的电气性能和力学强度。此外, DCPD 改性 UPR 所使用的苯乙烯含量比传统 UPR 所使用的苯乙烯含量低 10%, 可有效降低苯乙烯的挥发量, 减少环境污染。DCPD 改性后的 UPR 与通用型的 UPR 相比, 其在气干性、弯曲强度等方面都有较大提高, 是一种重要的复合材料基体^[1-2]。

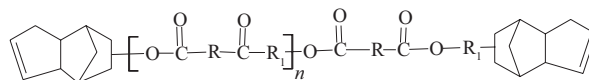
1 水解加成法合成 DCPD 改性 UPR 的反应机理

通用 UPR 合成的化学反应主要是二元酸与二元醇在热或与催化剂作用下的酯化反应, 生成的线型 UPR 大分子, 这种 UPR 往往溶解于活性单体 (交联单体) 中, 应用时 UPR 大分子的不饱和双键与交联单体的双键发生交联反应, 形成网状的三向结

构的巨大分子^[3-4]。



而 DCPD 改性 UPR 反应原理为: 在 150℃ 以下, DCPD 在酸催化下与羧酸或醇发生酯化与醚化反应; 在 150℃ 以上, 特别是在 170~180℃ 的条件下, DCPD 分解为环戊二烯, 然后与顺酐发生 Diels-Alder 反应, 生成内次甲基四氢邻苯二甲酸酐; 在 200℃ 左右与多元醇 (如乙二醇、二甘醇、丙二醇) 发生缩聚反应, 可生成下列结构的 DCPD 改性 UPR:



联系人: 施立钦, 高级工程师, 主要研究方向为高分子材料的合成与改性

收稿日期: 2013-09-22

2 实验部分

2.1 主要原材料

顺丁烯二酸酐:分析纯,宜兴市第二化学试剂厂;

邻苯二甲酸酐:分析纯,天津市永大化学试剂开发中心;

1,2-丙二醇:分析纯,无锡市佳妮化工有限公司;

苯乙烯:分析纯,无锡市佳妮化工有限公司;

DCPD:工业品,纯度78%,85%,90%,宁波甬华石油有限公司;

对苯二酚:分析纯,杭州双林化工试剂厂;

磷酸:分析纯,杭州双林化工试剂厂。

2.2 主要仪器及设备

电子天平:FA2004A型,上海精天电子仪器有限公司;

数显电热鼓风干燥箱:101-2A型,上海浦东荣丰科学仪器有限公司;

旋转式凝度计:NDJ-7型,上海天平仪器厂;

傅立叶红外光谱 (FTIR) 仪:8400S型,日本岛津公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪:DSC-60A型,日本岛津公司;

万能测试仪:WDW-30型,深圳凯强利机械有限公司。

2.3 试样制备

(1) 通用 UPR 合成^[5]

将顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐和水按一定比例加入四口烧瓶,加热到120~130℃,直到顺酐完全水解成顺酸,再加入苯酐和丙二醇,升温到190~200℃,控制酸值为70 mg KOH/g,然后升温到200~210℃,抽真空,直至酸值到40 mg KOH/g时停止反应。经充分搅拌、冷却,加入适量阻聚剂,与苯乙烯混合、过滤,得到通用型UPR。

(2) DCPD 改性 UPR 合成。

称取一定量的DCPD加入四口烧瓶,加热至170~180℃反应一段时间;然后加入顺丁烯二酸酐,控制温度在170~180℃反应一段时间,加入苯酐和丙二醇,升温到190~200℃反应一段时间,控制酸值为70 mg KOH/g;然后升温到200~210℃,抽真空,并继续反应至酸值到达40 mg KOH/g时结束反应,停止抽真空,待温度降到90℃以下,加入适量阻聚剂,与苯乙烯混合,最后过滤后得到DCPD

型UPR产品^[6-7]。

(3) 性能测试样条制作。

称取50 g树脂,加入2 g引发剂,充分搅拌后,滴入0.2 g促进剂,搅拌脱泡倒入自制模具(尺寸80 mm×80 mm×20 mm)中室温固化48 h,然后在50℃热处理3 h后待测。

2.4 性能测试

(1) 物理力学性能测试。

黏度和固含量按GB/T 7193-2008测试;

酸值按CB/T 2895-2008测试;

弯曲强度按GB/T 9341-2000测试。

(2) 气干性测试。

先称测试样条质量为 t_1 ,再称取1 g的沸石,让沸石平铺在测试样条表面上,并用橡胶辊在沸石表面滚动10次,然而让带有沸石的样条表面朝下抖动8~10下,之后称取带有沸石的样条质量为 t_2 。按式(1)计算气干性(c):

$$c = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100\%$$

c值越小表示气干性越好。

(3) FTIR 分析。

将液体树脂涂抹在KBr片上(加入固化剂的树脂在玻璃板上固化成膜),在4000~400 cm⁻¹波长范围内,用FTIR仪分析测试。

(4) DSC 分析。

将固化后的UPR在DSC分析仪上测定耐热性,升温速率10℃/min,氮气流速为40 mL/min,扫描范围从室温到800℃。

3 结果与讨论

3.1 DCPD 纯度对 UPR 性能影响

在相同的实验条件下,采用不同纯度的DCPD对UPR进行改性试验,并对它们的黏度、固含量及弯曲强度等性能进行测试,结果见表1。

表1 不同含量的DCPD对UPR的综合性能影响

项目	DCPD 纯度 / %		
	78	85	90
黏度 / (Pa · s)	14	14.1	13.8
固体含量 / %	73.15	73.1	72.98
酸值 / (mg KOH · g ⁻¹)	23.7	22.8	24
弯曲强度 / MPa	77.75	78	76.55

从表1可以看出,DCPD的纯度对UPR的理化性能影响不大。这是因为在水解加成法合成DCPD改性UPR的过程中,随着反应温度的上升,低沸点的组分会随着水一起从分馏柱中馏出,而不太会影

响产品的性能。因此,对 DCPD 的纯度要求不高,但 DCPD 的色相会影响改性 UPR 的成色^[8]。

3.2 DCPD 用量对 UPR 性能的影响

研究中 DCPD 用量是由与顺酐的比值(物质的量之比)来确定的,分别采用 DCPD/顺酐=0.4, 0.3, 0.2, 0.1 体系来进行试验及性能测试,结果见表 2。由表 2 可知,随着 DCPD 用量的增加,改性 UPR 的黏度、酸值逐渐降低,这是由于形成的 UPR 中的羟基降低,从而导致极性减小,使得酸值降低^[9-10];而固含量和弯曲强度则是先提高后降低,均在 DCPD/顺酐=0.3 时出现最大值。

表 2 不同 DCPD 用量对 UPR 的综合性能影响

项目	DCPD/顺酐			
	0.1	0.2	0.3	0.4
黏度/(Pa·s)	2.5	2.3	2.01	1.95
固含量/%	72.59	73.20	75.36	74.00
酸值/(mg KOH·g ⁻¹)	35.9	30.2	25.5	21.4
弯曲强度/MPa	75.54	77.75	88.17	79.36

3.3 DCPD 改性 UPR 与通用 UPR 的性能比较

DCPD 改性 UPR 与通用 UPR 的性能比较见表 3。由表 3 可知,与通用型 UPR 相比,改性 UPR 在弯曲强度和气干性上都比通用型有很大提高,且具有黏度小、固含量高、性能良好,是一种具有良好的电气性能和力学强度特性的复合材料基体。

表 3 通用 UPR 和改性 UPR 的性能比较

项目	通用 UPR	改性 UPR
黏度/(Pa·s)	1.35	1.4
固含量/%	71.14	73.15
酸值/(mg KOH·g ⁻¹)	25.8	23.7
弯曲强度/MPa	59.14	88.17
气干性	60%	0.5%

3.4 DCPD 改性 UPR 与通用 UPR 的 FTIR 分析

图 1 为 DCPD 改性 UPR 和通用 UPR 的 FTIR 谱图。从图 1 可见,3494 cm⁻¹ 处为醇羟基的吸收峰,DCPD 改性 UPR 的醇羟基峰面积比通用 UPR 的小,这是因为 DCPD 改性 UPR 分子中纯自由羟基比通用 UPR 的要少,其在固化时氧对体系的固化阻力小,所以,DCPD 改性 UPR 的气干性要比通用 UPR

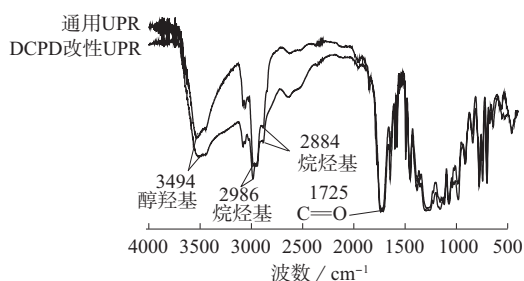


图 1 DCPD 改性和通用 UPR 的 FTIR 谱图

的好;DCPD 的改性使得其中的烷烃基 2986 cm⁻¹ 处的峰面积也降低;此外,由于 C=C 参与了固化交联反应而被消耗,因而,1645,980,912,778 cm⁻¹ 处的峰在改性 UPR 的谱图上消失,其它吸收峰基本没有变化^[11-12]。

3.5 DCPD 改性 UPR 与通用 UPR 的 DSC 曲线

图 2 分别为 DCPD 改性 UPR 与通用 UPR 的 DSC 曲线。由图 2 可知,曲线主要呈单分解放热峰。随着测试温度的提高,DCPD 改性 UPR 的热分解反应特征温度(起始温度、终止温度和峰值温度)升高,说明其热稳定性越来越好,当温度低于 420℃ 时,DCPD 改性 UPR 与通用 UPR 均具有较好的热稳定性^[13]。

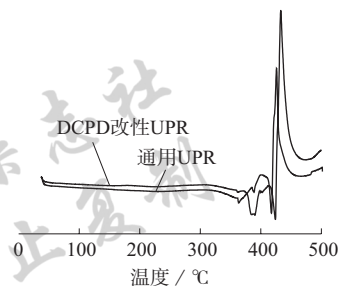


图 2 DCPD 改性和通用 UPR 的 DSC 曲线

4 结论

(1) DCPD 的纯度对 UPR 的理化性能没有影响,但杂质会加深 UPR 的颜色;当 DCPD/顺酐=0.3 时,DCPD 改性 UPR 的性能较好。

(2) DCPD 改性 UPR 的综合性能要优于通用 UPR,特别是弯曲强度和气干性有很大程度提高,DSC 和 FTIR 分析进一步证实了 DCPD 改性 UPR 具有优异的性能。

参考文献

- [1] 马捷. 双环戊二烯的市场分析及预测 [J]. 化学工业, 2012(7): 17-20.
Ma Jie. Analysis and forecast for dicyclopentadiene in market [J]. Chemical Industry, 2012(7): 17-20.
- [2] 尹若祥. 高性能不饱和聚酯树脂的合成研究 [D]. 淮南: 安徽理工大学, 2005, 48(6): 25-28.
Yin Ruoxiang. Study on Synthesis of high performance unsaturated polyester resin [D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2005, 48(6): 25-28.
- [3] 张春琪, 顾健峰, 周林江, 等. 快干型改性不饱和聚酯树脂的制备和性能研究 [J]. 绝缘材料, 2013(3): 41-44.
Zhang Chunqi, Gu Jianfeng, Zhou Linjiang, et al. Investigation on preparation and properties of fast-dry modified unsaturated

- polyester[J]. *Insulation Materials*, 2013(3):41-44.
- [4] 薄高清,吕爱峰,孙雪峰,等.由工业级双环戊二烯制备浅色不饱和聚酯树脂[J]. *上海涂料*, 2013, 51(3):22-24.
- Bo Gaoqing, Lv Aifeng, Sun Xuefeng, et al. Light color unsaturated polyester prepared via industrial scale dicyclopentadiene[J]. *Shanghai Coating*, 2013, 51(3):22-24.
- [5] 周洪柱.热聚合合成双环戊二烯石油树脂[J]. *化工进展*, 2005, 24(10):147-150.
- Zhou Hongzhu. Thermal polymerization of synthesis of dicyclopentadiene petroleum resin[J]. *Progress in Chemical Industry*, 2005, 24(10):147-150.
- [6] 张伟民,王平,耿会英,等.双环戊二烯改性不饱和聚酯热固剂的研究[J]. *热固性树脂*, 2003, 18(4):4-6.
- Zhang Weimin, Wang Ping, Gen Huiying, et al. Dicyclopentadiene modified unsaturated polyester thermosetting agents[J]. *Thermosetting Resin*, 2003, 18(4):4-6.
- [7] 王庆.不饱和聚酯树脂固化和增稠特性的研究[D].南京:南京工业大学, 2007:1-86.
- Wang Qing. Research on curing and thickening characteristics of unsaturated polyester[D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2007:1-86.
- [8] Akiyama M, Shigematsu S, Matsumura A. Unsaturated polyester resin composition:US, 4745141[P]. 1988-05-17.
- [9] 韩晓辉,叶芳胜.DCPD改性UPR的合成新工艺及性能研究[J]. *塑料工业*, 2007, 35(11):15-18.
- Han Xiaohui, Ye Fangsheng. Study of new technology and properties on synthesis of DCPD modified UPR[J]. *Plastics industry*, 2007, 35(11):15-18.
- [10] Ho K W. Polyesters from dilute dicyclopentadiene:US, 5777065[P]. 1998-07-07.
- [11] 周菊兴,董丙祥.红外光谱法鉴别不饱和和聚酯的研究[J]. *热固性树脂*, 2003, 18(4):22-24.
- Zhou Juxing, Dong Bingxiang. Study on identification of unsaturated polyester by Infrared spectroscopy[J]. *Thermosetting resin*, 2003, 18(4):22-24.
- [12] Wen Ten-Chin, Wang Yeong-Jyh. Application of experimental design to the conductivity optimization for water-borne polyurethane electrolytes[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1999, 38:1415-1419.
- [13] 李爱元,张慧波,张永春,等.DCPD/苯乙烯共聚树脂的热分析研究[J]. *中国胶粘剂*, 2010, 19(8):10-13.
- Li Aiyuan, Zhang Huibo, Zhang Yongchun, et al. Thermal analysis of DCPD/styrene copolymer resin[J]. *China Adhesives*, 2010, 19(8):10-13.

PET 再生塑料可实现无限循环利用

地球上所有的能源都无法实现“取之不尽,用之不竭”,而 PET 再生塑料的出现却打破了传统,实现“用之不竭”。据悉, PET 再生塑料瓶可以实现无限次的再生循环利用,这是我国触手可及的环保工艺技术。

PET 再生塑料可以用来制造衣服、摩托车头盔、钓鱼线、打包绳,或者干脆用在食品包装物上。由于塑料包装的原材料来自石油,为了节约资源,许多发达国家研制出了塑料包装的回收再利用技术,早在 1991 年就已经将再生 PET 切片用于食品包装物。PET 材料的良好阻隔性使其成为各种碳酸饮料、果汁、奶乳制品、茶饮料、矿泉水等食品和饮料最主要的包装材料。

在北京市范围内,每年废弃的 PET 塑料瓶总量高达 15 万 t,约为 60 亿只废旧塑料瓶,对环境造成极大的危害。随着制造再生 PET 切片的技术发展,再生食品级 PET 切片可以直接用于食品包装,从而达到 100% 的无限循环再利用, PET 再生塑料瓶的再生利用大大节省了石油资源的消耗。

作为国内、亚洲领先的再生食品级 PET 切片生产企业,盈创再生资源有限公司实现了从原材料制成 PET 塑料瓶产品,到利用回收废弃塑料瓶制成再生 PET 切片并用于 PET 塑料瓶产品的闭环反馈式再循环、再利用的模式,并达到了国家相关标准,其再生 PET 切片属于食品级标准,可以用于生产食品包装。

在我国,目前所有的 PET 塑料瓶全部是由从石油中提

炼的原生 PET 原料制造而成的,每年高达 300 万 t 的 PET 塑料瓶产量消耗了超过 1 800 万 t 的石油,同时也造成了巨大的环境压力。PET 再生塑料瓶的再生利用,有利于节约资源。

(中聚网)

巴斯夫最新抗菌塑料产品亮相

巴斯夫公司在近日在德国杜塞尔多夫举行的 Compamed 贸易展上展示最新研究的抗菌塑料 HyGentic 系列产品。

HyGentic 抗菌 PUR-T 产品主要用来生产医疗器械,比如导管、导尿管等。HyGentic SA 是一种抗菌的苯丙共聚物,和聚碳酸酯的硬度差不多。这种产品是透明的,加工起来十分方便,因此是医疗设备外壳和插入式接头的理想材料。HyGentic SBC 是一种透明的抗菌注塑苯乙烯-丁二烯共聚物混合物,这种混合物可以被用作生产医疗设备,比如吸入器、过滤器。HyGentic PA 是一种抗菌玻璃纤维增强型模塑聚酰胺混合物,这种混合物特别适合生产医疗设备的元器件。

巴斯夫医疗设备材料业务开发经理 Edgar Eichholz 表示,所有 HyGentic 牌号的混合物都拥有十分出色的抗菌效果。巴斯夫拥有十分专业的医疗设备服务团队,可以为客户定制应用导向的配方并且测试产品的抗菌效果。巴斯夫还有专门的微生物团队检查所有配方的抗菌效果。Eichholz 解释道:“对有机和无机抗菌成分的选择性组合增强了产品的协同效应,并且提高了单个组件的效率。”

(环聚网)