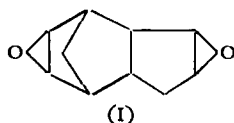


二氧化双环戊二烯的固化*

邓先模 黄志鏞

(中国科学院化学研究所)

一般双酚-A 环氧树脂虽已在各方面获得广泛的应用,但由于在高温下的机械强度较差,同时粘度较大,工艺性能不够好,因而限制了它在某些方面的应用。作者等曾报导过酚醛类环氧树脂^[1],由于它们比双酚-A 环氧树脂具有较大的官能度,固化后能得交联程度较大的结构,因而改进了在高温下的力学性能。但这类环氧树脂粘度更大,在室温下皆为固体,工艺性能未有改进。近年来,在文献上报导了一类新型的环氧化多烯树脂^[2-4],在结构上的变化要远多于酚类环氧树脂,现有的不少品种皆为工艺性能优良的低粘度液体。一般环氧基与脂环直接连接的环氧化多烯固化后在高温皆具有良好的机械性能,而二氧化双环戊二烯(I)即为其中典型的一个例子,本文系报导有关二氧化双环戊二烯固化的工作。



二氧化双环戊二烯在早期即以过苯甲酸氧化双环戊二烯制得^[5,6];现已以价廉的过醋酸为氧化剂进行小规模的生产^[7,8]。但对它的固化的研究,除某些专利文献^[9-11]外,尚未见有报导**。

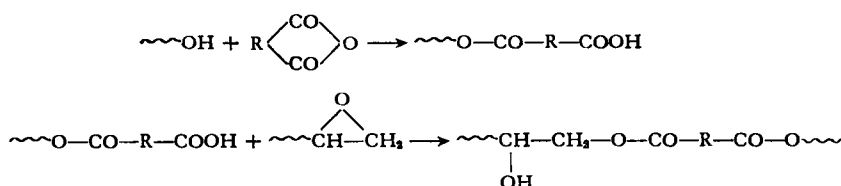
作者等所用的二氧化双环戊二烯系将内式双环戊二烯(ends-form)以约40%的过醋酸氧化而得,此法易于操作,适用于一般实验室合成。曾企图分析其中环氧基的含量,采用习用于分析一般双酚-A 环氧树脂的盐酸-吡啶法,结果没有作用;而采用盐酸-甲乙酮法^[12]则测定结果环氧基含量只约为理论值的一半左右,这说明二氧化双环戊二烯中的两个环氧基与盐酸的反应性能是不一致的,作者等并已证实环戊烷上的环氧基的反应性能要大于双环[2,2,1]庚烷上的环氧基,这个结论与 Durbetaki^[11]的结果恰是相反,关于这方面的工作将另文报导。

在研究二氧化双环戊二烯的固化时,首先采用常用于一般环氧树脂的酸酐或胺类为固化剂,如顺丁烯二酸酐或三乙烯基四胺,结果发现皆不能使其固化,与酸酐或胺类相混后在160°加热,皆不能获得铸塑料,而在160°的电热板上测定凝胶时间时,由于相互难于作用,仍以小分子存在,因而大部分皆挥发而逸去,不能测定凝胶时间。但在酸酐中再加入含有活泼氢的化合物(如甘油)为固化剂时,则能很好的使二氧化双环戊二烯固化。单独施用酸酐不能使二氧化双环戊二烯固化是易于理解的,因酸酐与环氧基难起反应,而酸酐作为环氧树脂固化剂时真正与环氧基作用的是酸,由于一般双酚-A 环氧树脂中皆含

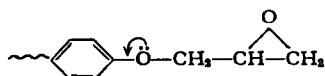
* 1964年2月17日收到。本文曾在1962年5月中国化学会北京分会论文报告会上宣读。

** 在1963年曾有报导有关二氧化双环戊二烯固化的文献^[13]。

有羟基,则它首先使酸酐酯化并形成酸,然后再去进攻环氧基,反应方式如下:



而二氧化双环戊二烯中并不含有羟基,因此以酸酐作为固化剂时必须加入含有活泼氢的化合物(如醇类)以引发固化作用的发生。至于胺类难于使二氧化双环戊二烯固化的原因是由于酚类环氧树脂皆具有下列的结构:



连于苯环的氧原子上的未成对电子与苯环上的 π -电子互成共轭,使此氧原子处于缺电子的状态,而诱使其旁的环氧基团亦处于缺电子的状态,因而这种环氧基团就易受亲核试剂的进攻,但环氧化多烯树脂并无此种效应,二氧化双环戊二烯亦是如此,因此就难于被胺所固化。

在肯定了酸酐加醇类为固化剂后,曾比较了顺丁烯二酸酐与邻苯二甲酸酐的优劣,在相同克分子的配比下,测定了凝胶时间及固化物的温度形变曲线,结果分别见表1及图1。

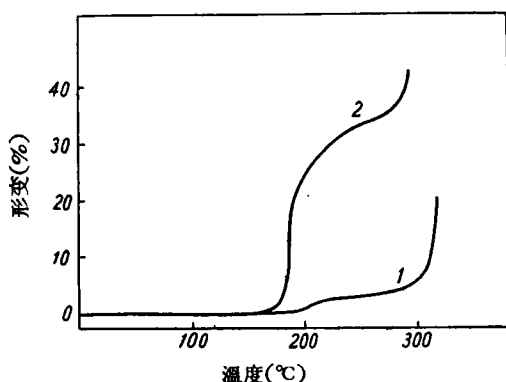


图1 用不同酸酐为固化剂所得塑料的温度形变曲线
曲线1及2分别相应于表1中编号1及2的配比。

从表1可看出施用顺丁烯二酸酐时,凝胶时间不到邻苯二甲酸酐的一半。而从图1则可以看出以顺丁烯二酸酐固化所得的塑料比用邻苯二甲酸酐要具有较高的玻璃化转变

表1 不同酸酐对凝胶时间的影响

编号	二氧化双环戊二烯用量, 克分子	酸酐用量, 克分子	甘油用量, 克分子	凝胶时间 160°C, 分
1	1	顺丁烯二酸酐, 2	0.2	9.1
2	1	邻苯二甲酸酐, 2	0.2	21.1

温度及较小的高弹形变,亦即在高温下具有较好的力学性能。而更重要的是二氧化双环戊二烯虽为高熔点的固体,但与顺丁烯二酸酐及甘油相混后,在室温时可得仍为流动性很好的液态物,应用方便,工艺性能良好;而采用邻苯二甲酸酐时,在加热下虽可混溶为液体,但一冷至室温即凝为固态,应用不便。鉴于上述的各种事实,因此仅对以顺丁烯二酸酐与甘油为固化剂进行了一些工作。

固定顺丁烯二酸酐的用量,改变甘油用量时对凝胶时间及温度形变曲线的影响分别见表2及图2。从表2可看出随着甘油用量的增加,凝胶时间亦随着缩短,但甘油用量从0.2克分子增加至0.8克分子,凝胶时间变化是不大的。从图2的结果看来,在甘油用量较少时(0.1—0.3克分子)所得塑料具有较高的玻璃化转变温度,高弹形变亦较小,随着甘油用量的增大,玻璃化转变温度降低,而高弹形变亦变大。从上述结果看来,甘油用量在

表 2 不同甘油用量对凝胶时间的影响

编号	二氧化双环戊二烯用量,克分子	顺丁烯二酸酐用量,克分子	甘油用量克分子	凝胶时间160℃,分
1	1	2	0.1	14.5
2	1	2	0.2	9.1
3	1	2	0.3	9.6
4	1	2	0.5	7.1
5	1	2	0.8	7.0

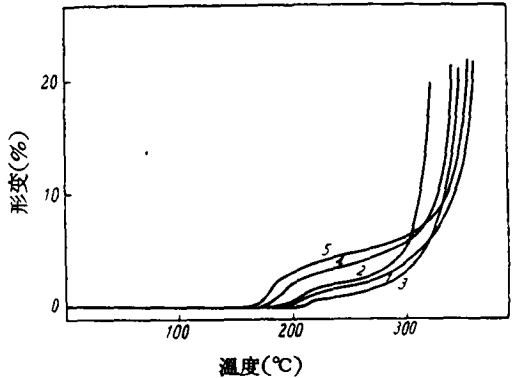


图 2 不同甘油用量所得塑料的温度形变曲线
曲线 1—5 分别相应于表 2 中编号 1—5 的配比。

0.2—0.3 克分子是较为合适的。

固定甘油的用量,改变顺丁烯二酸酐用量时,对凝胶时间及温度形变曲线的影响分别见表 3 及图 3。从表 3 可看出,随着顺丁烯二酸酐用量增多,凝胶时间亦随着缩短;但从图 3 的结果看来,随着顺丁烯二酸酐用量增多,在高温下力学性能逐渐变坏,特别是用过量的顺丁烯二酸酐时(曲线 4),在较低温度即出现形变,而形变值也最大。若环氧基的开环完全依靠与酸酐作用而生成酯键,则理论上每个环氧基需要消耗一克分子酸酐,而二氧化双环戊二烯应消耗二克分子酸酐,但从图 3 的结果来看,仅其半量即可获得优良性能的塑料,这说明环氧基的开环除与酸酐形成酯键外,可能形成醚键的开环也起着重要的作用。用酸酐固化一般酚类环氧树脂亦有同样的情况,每个环氧基亦不需要一克分子的酸酐。

表 3 不同顺丁烯二酸酐用量对凝胶时间的影响

编号	二氧化双环戊二烯用量克分子	顺丁烯二酸酐用量克分子	甘油用量克分子	凝胶时间160℃,分
1	1	1	0.2	23.5
2	1	1.5	0.2	18.0
3	1	2	0.2	9.1
4	1	3	0.2	8.6

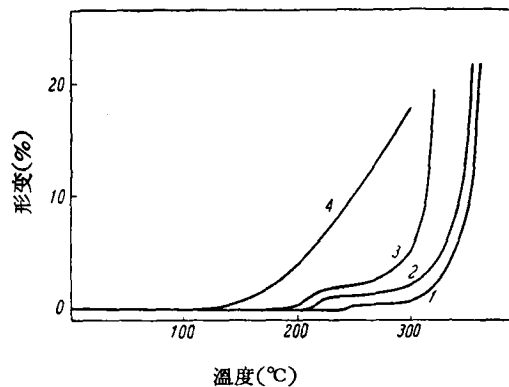


图 3 不同顺丁烯二酸酐用量所得塑料的温度形变曲线
曲线 1—4 分别相应于表 3 中编号 1—4 的配比。

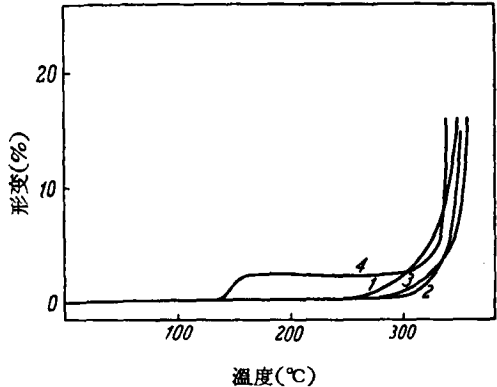


图 4 经 200° 后热处理后的温度形变曲线
曲线 1—3 分别相应于表 3 中编号 1—3 的配比
曲线 4 为双酚-A 环氧树脂,以顺丁烯二酸酐固化。

將上述所得的塑料在 200°C 再經 2.5 小時的後熱處理,除酸酐用量為 3 克分子的发生裂紋外,其餘的在高温下的力學性能皆有較大的改善,其溫度形變曲線如图 4 所示。在图 4 中并列入以順丁烯二酸酐固化双酚-A 环氧树脂,并經 200° 处理的样品的溫度形變曲線^[1]以資比較。从图 4 的結果可以看出在 160° 固化的样品經 200° 熱处理后,能繼續发生交联,致使在分解溫度(約 300°)之前不出現玻璃化轉變。双酚-A 环氧树脂在 155° 即出現玻璃化轉變,对这一类环氧树脂,要消除在分解溫度前出現玻璃化轉變,須提高官能度,形成多环氧化合物才行,如酚醛环氧树脂^[1]。虽然二氧化双环戊二烯亦是一种双环氧化合物,但以順丁烯二酸酐固化后在分解溫度前并不出現玻璃化轉變,其原因主要是在高分子鏈中引入了脂环,而环氧基又直接連于脂环上,因此減少了分子鏈的柔軟性,而使分子鏈难于活动之故。

实 驗 部 分

二氧化双环戊二烯的制备: 置 26.4 克內式双环戊二烯(熔点, 30.5—31.5°)和 26.4 克苯于一装有溫度計、滴液漏斗和攪拌器的三口燒瓶中,緩慢地滴加 77.8 克浓度为 42% 的过醋酸^[2](預用 3.5 克无水醋酸鈉处理过),維持反应溫度在 20—25° 之間。加完后升温到 30°,攪拌 1 小时。將反应混合物冷至 20° 左右,分去水层,依次以飽和氯化鈉水溶液、稀氫氧化鈉溶液和飽和氯化鈉水溶液洗至中性。以无水硫酸鈉干燥,蒸去苯,即得二氧化双环戊二烯的白色結晶,重 24.6 克(75%),熔点 178—181°,以乙醇复結晶后熔点 184—185°,經升华后为 188—189°,与文献值^[7]相符。但在进行固化研究时皆用熔点为 184—185° 的产品。紅外光譜分析結果,分別在 852 厘米⁻¹及 835 厘米⁻¹有吸收帶,亦与文献記載^[2]相符。

鑄塑料的制备: 按一定配比加热混溶为均匀溶液,傾入小試管中,依次在 80° 加热 3 小时,120° 加热 2.5 小时,160° 加热 3 小时。

凝胶時間的測定: 在 160° 的电热板上按常法測定。

溫度形變曲線的測定: 同文献^[1]所用的方法。

摘 要

二氧化双环戊二烯难于被胺或单独的酸酐所固化,但能很好的被酸酐与醇所固化。曾采用不同量的順丁烯二酸酐及甘油进行固化,并确定了对凝胶時間及溫度形變曲線的影响。二氧化双环戊二烯虽是一种双环氧化合物,但由于能形成較为僵硬的分子鏈,因此在适当的固化剂用量及固化条件下,能得在分解溫度(約 300°C)前不出現玻璃化轉變的塑料。

致謝: 張德祿同志代作紅外光譜并解釋結果,謹此致謝。

参 考 文 献

- [1] 黃志鑑、鄧先模, 高分子通訊 6, 36 (1964).
- [2] D. R. Beasley, SPE Journal 15, 289 (1959).
- [3] G. A. Trigaux, Mod. Plast. 38, No. 1, 147 (1960).

- [4] C. W. Johnston, F. P. Greenspan, *Mod. Plast.* **38**, No. 8, 135 (1961).
- [5] H. Wieland, F. Bergel, K. Schwarz, R. Schepp, L. Fukelman, *Ann.* **446**, 13 (1925).
- [6] K. H. Bauer, O. Baehr, *J. prakt. Chem.* **122**, 201 (1929).
- [7] J. Pirsch, *Monatsh. Chem.* **85**, 154 (1954).
- [8] F. C. Frostick, Jr., B. Phillips, P. S. Starcher, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3350 (1959).
- [9] B. Phillips, C. W. McGary, Jr., C. T. Patrick, Jr., U. S. 2934508, Apr. 26, 1960; C. A. **54**, 16016a (1960).
- [10] B. Phillips, C. W. McGary, Jr., C. T. Patrick, Jr., U. S. 2962469, Nov. 29, 1960; C. A. **55**, 9947d (1961).
- [11] C. W. McGary, Jr., C. T. Patrick, Jr., *Brit.* 859307, Jan. 18, 1961; C. A. **55**, 12924i (1961).
- [12] C. W. McGary, Jr., C. T. Patrick, Jr., P. L. Smith, *J. Appl. Polymer Sci.* **7**, 1 (1963).
- [13] G. Jung, W. Kleeberg, *Kunststoffe* **51**, 714 (1961).
- [14] A. J. Durbetaki, *J. Org. Chem.* **26**, 1017 (1961).
- [15] F. P. Greenspan, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 907 (1946).

THE CURE OF DICYCLOPENTADIENE DIOXIDE

DENG HSIEN-MU AND HUANG CHIH-TANG

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Dicyclopentadiene dioxide was hardly cured by amines or acid anhydrides alone, but can be well cured by acid anhydrides mixed with alcohols. The curing process using different amounts of maleic anhydride and glycerol were studied, and the influence on gel time and temperature-deformation curve were determined. Although dicyclopentadiene dioxide is a diepoxide compound, the cured resin formed a more rigid molecular chain, therefore a plastic which shows no glass transition point before the decomposition temperature (ca. 300°) may be obtained under optimum amount of curing agent and proper curing conditions.