

松香改性不饱和聚酯合成的研究*

周菊兴 周梅英 关淑贞

(北京师范大学化学系)

张昭惠 谭桂芝 蒋淑真 周桂芝

(北京制药工业研究所)

摘 要

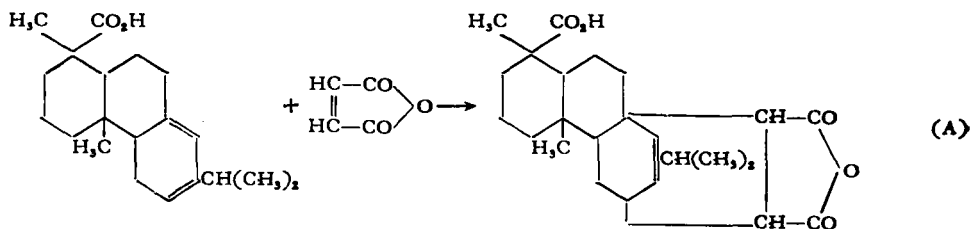
本文提出了松香改性不饱和聚酯的最佳合成工艺条件以及制备了某些模型化合物,并用 IR、UV、NMR、MS 等方法分析鉴定。松香酸中的羧基与不饱和聚酯中的羟基反应生成酯,使聚酯端基失去活性不能再进一步反应;另一方面,Diels-Alder 加成物产生支链,降低了结晶倾向。改性不饱和聚酯与苯乙烯能相互混溶,固化制品具有良好的抗水性与耐药品腐蚀性。

为了改进不饱和聚酯的抗水性、耐药品性以及苯乙烯的混溶性等,我们在合成聚酯的过程中,添加具有共轭双键的松香酸作为端基封闭剂,获得预期的效果,并已投入批量生产^[1]。松香酸封端的不饱和聚酯,在国内有人用松香与丙烯酸反应制成改性松香来合成不饱和聚酯^[2]或用松香代替部分邻苯二甲酸酐做触变性聚酯腻子用^[3]。本文将报导松香改性不饱和聚酯的性能及其合成反应的有关反应机理的研究。

实 验 部 分

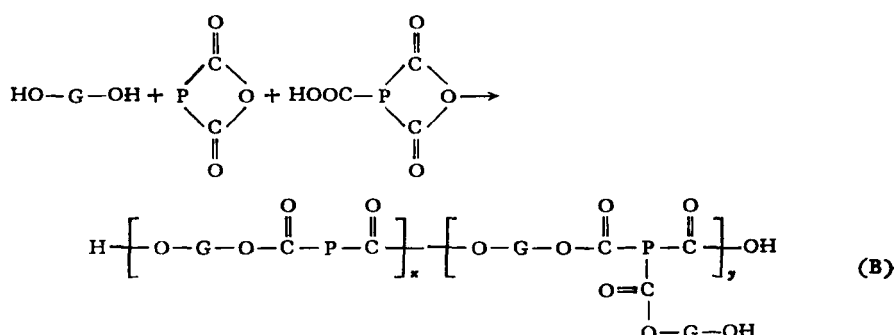
合成反应分两步进行

松香酸与顺丁烯二酸酐或反丁烯二酸发生 Diels-Alder 反应生成三元酸,反应方程式如下:



二元醇与二元酸(饱和的与不饱和的)或三元酸间的酯化反应,即:

* 1981年5月15日收到。



式中 G 代表二元醇除羟基以外的碳碳键；P 代表除二元酸酐或三元羧基以外的饱和或不饱和的余基； x 和 y 是聚合度。

酯化反应是逐步进行的，首先是酸酐开环酯化，生成单酯，其次是生成的单酯进一步缩合生成二元醇酯即二元酸的两个羧基酯化；若三元酸的三个羧基酯化，生成带支键的线性聚酯。反应一直进行到所要求的酸值为止。

树脂的合成

表 1 原材料规格

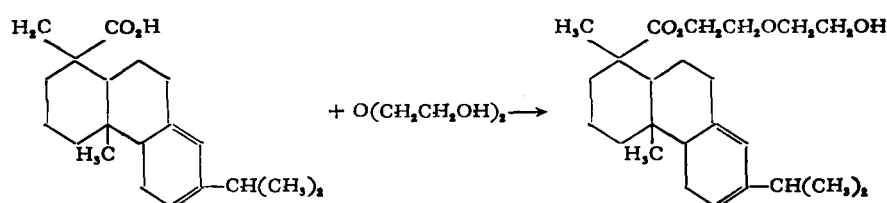
原料名称	熔点(沸点)(°C)	分子量	规格
乙二醇	(197.8)	62.07	工业品，一级。太原化工厂产品
一缩二乙二醇	(244.8)	106.12	工业品，一级。太原化工厂产品
邻苯二甲酸酐	130.8	148.11	工业品，一级。北京化工二厂产品
顺丁烯二酸酐	52~53	98.06	工业品，一级。日本制造
松香	55~65	302	工业品，特级。广西桂林化工厂产品
苯乙烯	(145.2)	104.1	工业品，一级。上海高桥化工厂产品
对苯二酚	173	110.11	试剂，化学纯

典型配方 乙二醇 186 克(3 克分子)、一缩二乙二醇 318 克(3 克分子)、顺丁烯二酸酐 394 克(3 克分子)、邻苯二甲酸酐 296 克(2 克分子)、松香 302 克(1 克分子)，在配有搅拌器、直管冷凝器、温度计、惰性气体导入管的四颈圆底烧瓶中制备。温度控制在 200—210°C，最高可达 240°C。为了证实反应 (A) 和 (B) 的进行历程，特制备了下列样品：

样品 I 松香酸与顺丁烯酸酐的加成产物。投料克分子比为松香/顺丁烯二酸酐 = 1:1。反应最高温度达 170°C，共热 3 小时，反应完成后，得较松香更脆、更暗的树脂状固体，在冰醋酸中重结晶后，得乳白色晶体。熔点：225—229°C。反应式同 (A)。

样品 IA 松香酸与反丁烯二酸的加成产物。投料克分子比为松香/反丁烯二酸 = 1:1。反应最高温度达 230°C，3 小时后，得树脂状固体，在冰醋酸中重结晶，成品为白色晶状物。熔点：222—226°C，反应方程式与 (A) 式相同，为 Diels-Alder 加成反应。

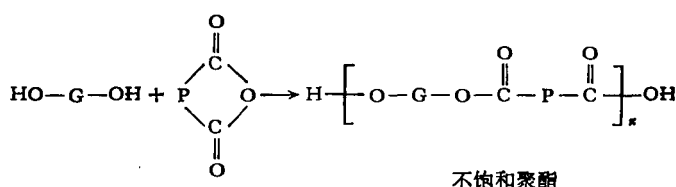
样品 II 松香酸与一缩二乙二醇反应生成一缩二乙二醇松香酸酯。投料克分子比为松香/一缩二乙二醇 = 1:3，每克分子松香加 0.3 克醋酸锌做催化剂。反应温度最高达 240°C，终点酸值 15.6。反应产物有如下结构：



样品 III_a 松香与顺丁烯二酸酐一起投料, 投料克分子比为松香/顺丁烯二酸酐 = 1:3, 同时加入 3 克分子的乙二醇与 3 克分子的一缩二乙二醇, 2 克分子的苯酚。终点酸值测定为 23.8, 反应温度最高达 240℃。反应式同 (B) 式。

样品 III_b 首先制成多元醇与多元酸的缩聚产物不饱和聚酯, 投料的克分子比同上, 加温反应至酸值达 50 左右 (实测值: 46.3), 再加入松香, 终点酸值 29.4。反应温度最高达 224℃, 反应历程与 (B) 不同, 分以下两步进行:

第一步 二元醇与二元酸间的酯化反应, 生成线性聚酯, 即:



第二步 线性不饱和聚酯与一元酸进行酯化即:

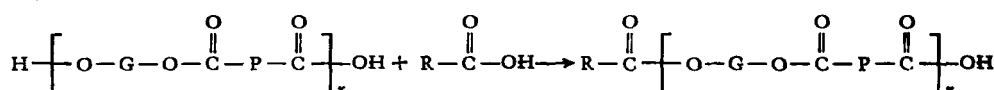


表 2 松香酸聚酯树脂浇铸体耐药品性能

介 质	外 观 变 化	重 量 变 化 (%)				
		7 天	15 天	45 天	120 天	240 天
80% 硫酸	放入即变深色, 20 小时后变深褐色, 表面松散	—	—	—	—	—
30% 盐酸	20 小时后, 变茶色	+0.66	+1.11	+2.06	+2.01	+0.95
20% 硝酸	180 天后表面出现水泡	+0.20	+0.22	+0.66	+1.46	+6.75
80% 醋酸	45 天后样品裂解	—	—	—	—	—
85% 磷酸	保持原样	-0.13	-0.20	-0.15	-0.21	+0.23
30% 氢氧化钠	45 天后样品碎裂	—	—	—	—	—
25% 氢氧化铵	180 天后变深茶色, 并有裂纹	+10.0	+13.5	+13.6	+12.0	+8.33
饱和氯化钠	保持原样	+0.34	+0.46	+0.73	+1.02	+1.00
30% 铬酸水溶液	略变深, 但有光泽	+0.26	+0.25	+0.49	+0.61	+1.28
苯	5 天即裂解	—	—	—	—	—
丙酮	3 天后裂解	—	—	—	—	—
二氯乙烷	3 天后裂解	—	—	—	—	—
95% 酒精	略变深, 仍有光泽	+2.79	+4.32	+7.77	+3.64	+4.29
120# 汽油	略变深, 仍有光泽	+0.037	+0.023	+0.086	+0.095	+0.23
自来水	保持原样	+0.46	+0.59	+0.87	+1.30	+2.02
37% 甲醛	保持原样	+0.39	+0.57	+1.97	1.28	+2.35
5% 苯酚	试件变深色并肿胀	+6.13	+7.25	+9.39	+11.30	—
30% 硫酸	样品、介质均呈粉红色	+0.027	+0.027	+0.87	+0.17	+0.27

式中 G 代表二元醇除羟基以外的碳碳键；P 代表除二元酸酐以外的饱和或不饱和的余基；R 代表除羧基以外的松香酸分子。

耐药品性能试验

试验内容 在常温常压下将松香酸聚酯树脂浇铸体浸泡在 18 种不同浓度的介质中，作连续浸泡半年以上的耐药品性能的试验，观察外观及测定重量变化，结果列于表 2。

结果分析：由外观与重量的变化可以得出初步结论，松香酸聚酯对自来水、37% 甲醛溶液耐蚀性较好；对 120# 汽油有优异的抗蚀性；能耐 30% 盐酸、85% 磷酸、30% 铬酸和 20% 硝酸，重量增减皆不超过 $\pm 2.0\%$ ，而且外观变化不明显。对有机溶剂，如苯、二氯乙烷、丙酮等无抗蚀能力；对氢氧化钠、氢氧化铵耐蚀性不良。与未用松香改性的不饱和聚酯相比较耐药品性能都有提高。

松香酸聚酯可与苯乙烯以任何比例 (70/30 至 30/70 重量比) 相混溶，久置而不分层；而一般的不饱和聚酯，特别是用乙二醇-邻苯二甲酸酐-顺丁烯二酸酐为原料合成的聚酯，与苯乙烯的混溶性不良，如苯乙烯超过 30%，放置一周就要出现分层现象。

结 果 与 讨 论

样品 I 的 NMR 图谱上，共轭双键质子的波峰出现于 5.35ppm 处，与松香的 NMR 图谱相对照，有明显的差异，松香的共轭双键质子的波峰出现于 5.53ppm 与 5.15ppm 处；样品 I 的 IR 图上，五元环的特征谱带在 1780cm^{-1} 和 1840cm^{-1} 处，这与文献值 1770cm^{-1} 和 1830cm^{-1} 相符^[4]。样品 IA 的 NMR、IR 图与样品 I 相同，这是反丁烯二酸在强烈加热条件下进行分子重排生成顺丁烯二酸酐所致^[5]。松香的 UV 图在 242nm 处出现吸收峰^[6]，生成加成物样品 I 和 IA 后， λ_{max} 242nm 消失，而出现末端吸收。

表 3 NMR 化学位移数据 (ppm)

基 团		松 香	松香酸与顺酐加成物 (样品 I)	一缩二乙二醇松香酸酐 (样品 II)
非环上	$-\text{CH}_3$	1.06, 1.12	1.06, 0.52	0.71, 1.12
	$-\text{CH}_2-$	0.80~2.10	0.80~1.70	0.80~2.20
$-\text{CH}(\text{CH}_2)_2$		0.88	0.88	0.90
$-\text{COOH}$		9.35	9.30	—
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}- \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{H} \end{array}$		5.15, 5.53	5.32	5.15, 5.53
$-\text{COOCH}_2-$		—	—	4.08
$-\text{CH}_2\text{O}-$		—	—	3.45
$-\text{OH}$		—	—	3.4 附近

上述的 NMR、IR、UV 等数据，证实了松香酸与 MA 或 FA 进行 Diels-Alder 加成反应。

样品 II 的结构用 MS 测定, 测得分子离子峰 (M^+ 390) 与元素组成 $C_{24}H_{38}O_4$ 相一致, 基峰为 m/e 45; m/e 256 和 m/e 302 为羧基与环以及羧基与侧链的麦氏重排所致, 测定数据如下:

表 4 一缩二乙二醇松香酸酯的 MS 数据

m/e	45	75	256	302	241	213	390
相对强度	100	58	32	26	22	12	6

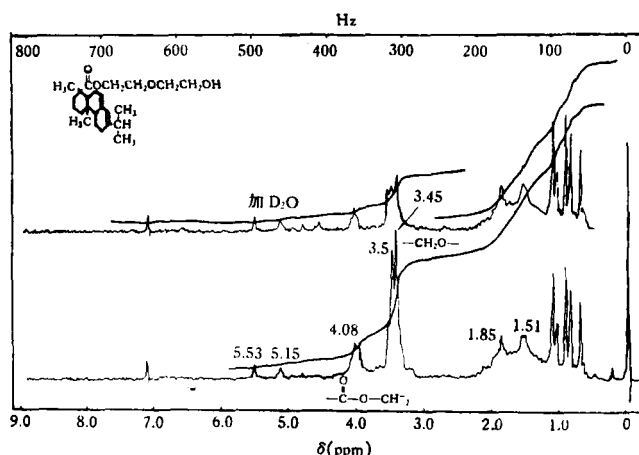


图 1 一缩二乙二醇松香酸酯(样品 II)

溶剂: CCl_4

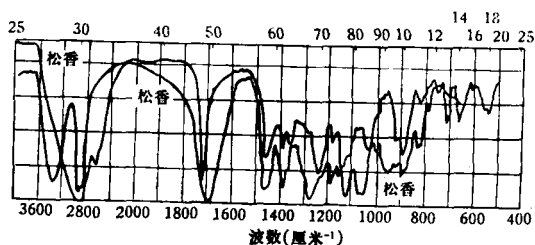


图 2 松香、一缩二乙二醇松香酸酯(样品 II)

样品 II 的 NMR 图上, 酯基邻近质子的波峰出现于 3.45ppm 及 4.08ppm 处有不规则的三重峰, 前者是由于 $-CH_2-$ 连到醚氧原子上, 后者是由于 $-CH_2-$ 连到酯氧原子上, 这是松香酸中的羧基与一缩二乙二醇中的羟基生成酯基的鉴证。

样品 III_a 和 III_b 的 IR 图上已见不到邻苯二甲酸在 $1855cm^{-1}$ 与 $1775cm^{-1}$ 处以及顺丁烯二酸酐在 $1850cm^{-1}$ 及 $1785cm^{-1}$ 处的特征吸收峰, 而在 $1725cm^{-1}$ 处出现了一个酯基特征吸收峰, 而且强度很高, 证实酯化反应已经完成。而 III_a 的 IR 图上在 $1780cm^{-1}$ 处有一吸收峰, 在 $1840cm^{-1}$ 处有一肩, 此二吸收峰与松香酸和顺丁烯二酸酐的加成产物生

成五元环的特征吸收峰相一致(图 3)。

样品 III_a 和 III_b 的 NMR 图谱上,在 5.32ppm 处,有明显的差异,在 III_a 的图上,在 5.32ppm 处出现化学位移(图 4),而 III_b 的 NMR 图却没有。这证实了 III_a 制备过程中发生了 Diels-Alder 加成反应。

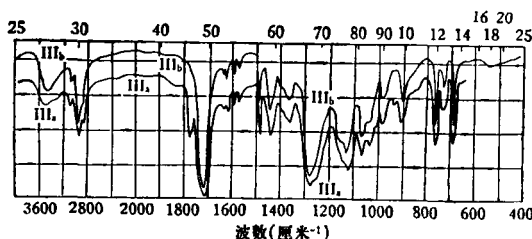


图 3 样品 III_a 和 III_b 的 NMR 图

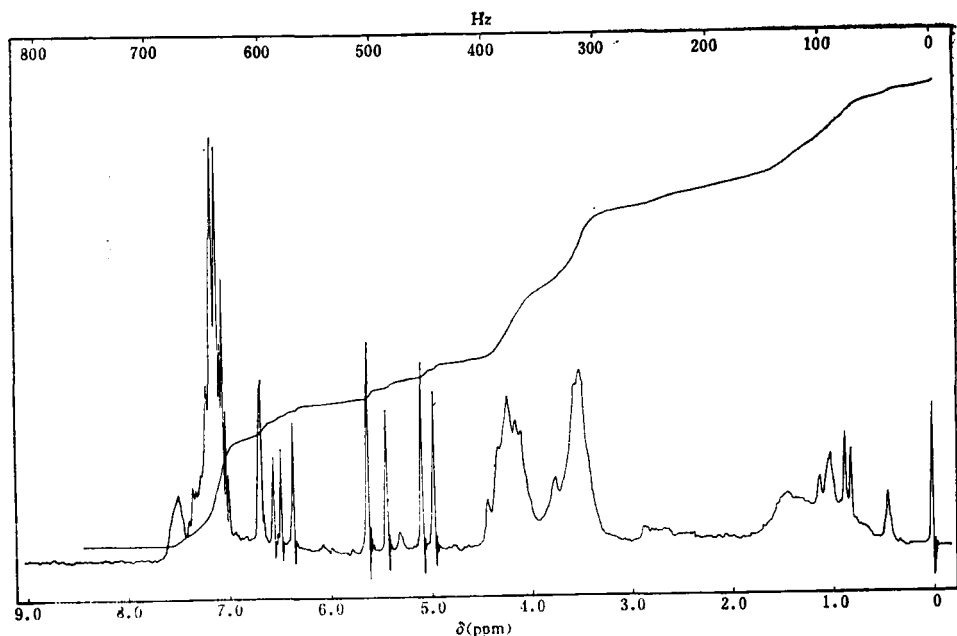


图 4 松香酸封端不饱和聚酯(样品 III_a)

从测定结果可得出二点结论: 第一不饱和聚酯用松香酸作端基封闭剂, 可以提高抗水性、耐药品性以及和苯乙烯的混溶性。第二探索了合成机理, 若在反应初期, 先投入松香可以发生 Diels-Alder 加成反应, 使线型聚酯发生支化; 若在反应后期投入松香, 则发生 Diels-Alder 加成反应的可能性很小。用 NMR、IR 等技术, 确证松香酸分子中的双烯结构与不饱和聚酯中的双键进行了加成反应; 同时松香酸的羧基与聚酯分子中的端羟基发生酯化作用, 起到端基封闭的效果。

致谢: 本文曾得到中国科学院化学研究所王有槐同志的指导, 特致以衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] 煤炭科学研究院建井研究所、北京师范大学化学系、淮南矿务局玻璃钢厂：《林化科技》中国农林科学院林化所出版，1980，(2)，93—102.
- [2] 广东省林科所：《松香改性制不饱和聚酯树脂研究报告》1977.
- [3] 广州机床研究所等：《涂料工业》1977，(1)，40.
- [4] Masahiro Abo: *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1960, 33, 800.
- [5] Fieser, L. F., and Fieser, M. A., "Advanced Organic Chemistry" 1961, p. 94.
- [6] Parkin, B. A., Jr., Schuller, W. H., Lawrence, R. V., Ind, *Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* 1969, 8, 429—31.

SYNTHESIS OF ROSIN-MODIFIED UNSATURATED
POLYESTERS

Zhou Juxing, Zhou Meiyong and Guan Shuzhen

(Department of Chemistry, Beijing Normal University)

Chang Zhaohui, Tan Guizhi, Jiang Shuzhen and Zhou Guizhi

(The Industrial Medical Institute, Beijing)

ABSTRACT

The optimal conditions of rosin modification of unsaturated polyesters were found and the reaction mechanism which consists of both Diels-Alder addition reaction and esterification were investigated by means of IR, UV, NMR, and MS and by comparison with some related model compounds. It has been found that this chemical modification is mainly due to the reaction of the terminal hydroxyl groups of the polyesters and the branching effect of Diels-Alder products, and hence, the water resistance, chemical resistance and the compatibility with styrene of the polyesters are improved.