

# 双环戊二烯 在 高分子材料中的应用

张玉清 陆 昶 等 编著

DCPD



科学出版社

# 双环戊二烯在高分子材料中的应用

张玉清 陆昶等 编著



科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书共 9 章,系统地介绍双环戊二烯的来源、化学性质及分离技术,以及双环戊二烯石油树脂、双环戊二烯不饱和树脂、双环戊二烯酚型树脂、双环戊二烯环氧树脂、双环戊二烯开环易位聚合、官能化双环戊二烯聚合物和双环戊二烯配位共聚物及其应用。

本书适合双环戊二烯高分子材料的科研、生产与应用领域的人员参考,也可供大专院校师生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

双环戊二烯在高分子材料中的应用/张玉清等编著. —北京: 科学出版社, 2017.7

ISBN 978-7-03-053989-2

I. ①双… II. ①张… III. ①环戊二烯—研究 IV. ①O624.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 173403 号

责任编辑: 刘 冉 孙静惠 / 责任校对: 王晓茜

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 北京图阅盛世

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2017 年 7 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2017 年 7 月第一次印刷 印张: 13 3/4

字数: 270 000

POD定价: 98.00元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

# 前 言

双环戊二烯 (DCPD) 主要来自乙烯的副产品碳五 (C5) 馏分和煤炭焦化副产品轻苯馏分, 化学性质非常活泼, 在降冰片烯类中属化学性质最活泼的一种, 可以发生多种化学反应, 用于香料、农药、增塑剂、溶剂、阻燃剂的合成, 并经聚合反应可得到多种高分子产物。

美国、欧洲、日本的双环戊二烯开发利用较早, 目前的消费领域主要在不饱和聚酯树脂、石油树脂、亚乙基降冰片烯、反应注射成型材料和环烯烃共聚物等方面。日本主要偏重反应注射成型及石油树脂, 而美国和欧洲则侧重不饱和聚酯树脂和石油树脂的生产。

20 世纪 90 年代以前, 我国乙烯裂解的副产物 C5 主要用作燃料, C5 的利用率小于 10%, 其产生的附加效益低, 造成了资源的浪费。90 年代以来, 随着我国双环戊二烯改性不饱和聚酯树脂、石油树脂等装置的相继投产, C5 的利用率提高很快, 但与国外相比, 我国的 C5 资源利用规模总体偏小, 高端产品较少, 综合利用程度较低, 对 C5 资源的分离产物的利用仍处于初级阶段。

随着我国乙烯工业生产能力与产量的快速增加, 裂解 C5 馏分的资源量也不断增加, 已经成为不容忽视的宝贵资源。充足的 DCPD 资源量及其高附加值的下游产品, 正吸引着国内外众多企业对 DCPD 产品的开发与投资热情。充分利用好 DCPD 产品来生产高附加值产品, 提高资源利用水平, 发展循环经济, 提高资源利用率, 成了提高乙烯工业竞争力和经济效益的重要途径之一, 因此, DCPD 的开发利用具有很重要的实际意义。

目前, 我国关于 DCPD 在高分子材料应用方面的研究比较活跃, 但大多还处于实验室阶段, 实际开发出的产品较少, 特别是缺乏高、精、尖的产品。为了促进我国科学及产业界加快对 DCPD 聚合材料的研发, 我们对国内外关于该领域的研究成果进行整理归纳, 编写出《双环戊二烯在高分子材料中的应用》一书。希望使从事 DCPD 高分子材料研发与生产的人员能够全面了解合成 DCPD 高分子材料方面的基础知识、反应原理和制备技术, 并熟悉各种产物的性能和应用等。

本书由张玉清、陆昶、余东升、高喜平和张航共同编写, 张玉清负责全书的编撰策划和校阅。书中引用了大量的文献和图表, 在此向原作者表示感谢。并特别感谢河南科技大学资助本书出版。

作者在编写过程中力图全面、准确地介绍国内外在该领域的最新进展, 但限于专业水平, 难免挂一漏万, 望读者斧正。

作 者

2017 年 5 月于河南科技大学 (洛阳德园)

# 目 录

|                     |    |
|---------------------|----|
| 第1章 绪论              | 1  |
| 1.1 双环戊二烯来源         | 1  |
| 1.2 双环戊二烯供需         | 1  |
| 1.3 双环戊二烯性质         | 4  |
| 1.3.1 化学结构          | 4  |
| 1.3.2 物理性质          | 4  |
| 1.3.3 毒性与卫生标准       | 5  |
| 1.3.4 化学性质          | 5  |
| 1.4 双环戊二烯的化学反应      | 6  |
| 1.4.1 加成反应          | 6  |
| 1.4.2 环氧化反应         | 10 |
| 1.4.3 开环易位聚合        | 11 |
| 参考文献                | 11 |
| 第2章 双环戊二烯分离         | 14 |
| 2.1 概述              | 14 |
| 2.2 C5 馏分中双环戊二烯的分离  | 14 |
| 2.2.1 裂解 C5 资源概况    | 14 |
| 2.2.2 裂解 C5 馏分的典型组成 | 15 |
| 2.2.3 裂解 C5 馏分的分离   | 17 |
| 2.3 C9 馏分中双环戊二烯的分离  | 38 |
| 2.3.1 裂解 C9 资源概况    | 38 |
| 2.3.2 裂解 C9 馏分的典型组成 | 38 |
| 2.3.3 裂解 C9 馏分的分离   | 40 |
| 参考文献                | 45 |
| 第3章 双环戊二烯石油树脂       | 48 |
| 3.1 石油树脂分类及来源       | 49 |
| 3.1.1 混合 C5 石油树脂    | 50 |
| 3.1.2 脂肪族 C5 石油树脂   | 50 |
| 3.1.3 脂环族 C5 石油树脂   | 51 |

|       |                    |    |
|-------|--------------------|----|
| 3.1.4 | 芳香族 C9 石油树脂 .....  | 51 |
| 3.1.5 | C5/C9 共聚石油树脂 ..... | 52 |
| 3.1.6 | 氢化 C5 石油树脂 .....   | 53 |
| 3.2   | 石油树脂生产现状 .....     | 54 |
| 3.3   | DCPD 石油树脂概述 .....  | 57 |
| 3.4   | 双环戊二烯石油树脂的制备 ..... | 58 |
| 3.4.1 | 热聚合法 .....         | 58 |
| 3.4.2 | 催化聚合法 .....        | 58 |
| 3.4.3 | 引发聚合法 .....        | 59 |
| 3.4.4 | 三种方法对比 .....       | 59 |
| 3.5   | 双环戊二烯石油树脂的改性 ..... | 60 |
| 3.5.1 | 物理改性 .....         | 60 |
| 3.5.2 | 引入极性基团 .....       | 60 |
| 3.5.3 | 共聚改性 .....         | 65 |
| 3.5.4 | 氢化改性 .....         | 66 |
| 3.6   | 石油树脂的应用 .....      | 67 |
| 3.6.1 | 橡胶中的应用 .....       | 67 |
| 3.6.2 | 涂料中的应用 .....       | 68 |
| 3.6.3 | 黏合剂中的应用 .....      | 69 |
| 3.6.4 | 印刷油墨中的应用 .....     | 70 |
| 3.6.5 | 造纸的应用 .....        | 72 |
| 3.6.6 | 彩色沥青 .....         | 72 |
|       | 参考文献 .....         | 72 |

## 第 4 章 双环戊二烯不饱和树脂 .....

|       |                         |    |
|-------|-------------------------|----|
| 4.1   | 概述 .....                | 75 |
| 4.1.1 | 不饱和树脂简介 .....           | 75 |
| 4.1.2 | 双环戊二烯型不饱和树脂的发展 .....    | 76 |
| 4.2   | 双环戊二烯不饱和树脂的研究现状 .....   | 77 |
| 4.3   | 双环戊二烯不饱和树脂的制备 .....     | 85 |
| 4.3.1 | Diels-Alder 反应 .....    | 86 |
| 4.3.2 | 双环戊二烯直接加成反应 .....       | 86 |
| 4.4   | 双环戊二烯改性不饱和树脂的影响因素 ..... | 89 |
| 4.4.1 | 原料的影响 .....             | 90 |
| 4.4.2 | 双环戊二烯的影响 .....          | 91 |
| 4.4.3 | 聚酯酸值的影响 .....           | 93 |
| 4.4.4 | 反应温度的影响 .....           | 93 |

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 4.4.5 反应时间的影响 .....             | 94  |
| 4.5 双环戊二烯不饱和聚酯树脂的应用 .....       | 95  |
| 4.5.1 在增强型材料中的应用 .....          | 95  |
| 4.5.2 在非增强型材料中的应用 .....         | 96  |
| 4.5.3 在阻燃材料中的应用 .....           | 97  |
| 4.5.4 在涂料中的应用 .....             | 98  |
| 4.5.5 双环戊二烯改性不饱和聚酯树脂的研究方向 ..... | 100 |
| 参考文献 .....                      | 100 |
| 第 5 章 双环戊二烯酚型树脂及其环氧树脂 .....     | 103 |
| 5.1 概述 .....                    | 103 |
| 5.2 双环戊二烯酚及酚型环氧树脂 .....         | 107 |
| 5.2.1 DCPD 酚型树脂及其应用 .....       | 107 |
| 5.2.2 DCPD 酚型环氧树脂及其应用 .....     | 110 |
| 5.2.3 DCPD 环氧树脂的应用展望 .....      | 117 |
| 参考文献 .....                      | 119 |
| 第 6 章 双环戊二烯环氧树脂 .....           | 122 |
| 6.1 环氧树脂概述 .....                | 122 |
| 6.1.1 环氧树脂的分类 .....             | 122 |
| 6.1.2 环氧树脂的性能 .....             | 123 |
| 6.1.3 脂环族环氧树脂的特点 .....          | 124 |
| 6.1.4 脂环族环氧化物的合成方法 .....        | 126 |
| 6.2 二氧化双环戊二烯及其应用 .....          | 128 |
| 6.2.1 二氧化双环戊二烯的结构与性质 .....      | 129 |
| 6.2.2 二氧化双环戊二烯的合成方法 .....       | 129 |
| 6.2.3 二氧化双环戊二烯的应用 .....         | 136 |
| 参考文献 .....                      | 142 |
| 第 7 章 双环戊二烯开环易位聚合 .....         | 145 |
| 7.1 开环易位反应简介 .....              | 145 |
| 7.1.1 烯烃易位反应 .....              | 145 |
| 7.1.2 开环易位聚合反应 .....            | 145 |
| 7.2 双环戊二烯聚合机理 .....             | 146 |
| 7.3 双环戊二烯聚合反应催化体系 .....         | 148 |
| 7.3.1 经典催化体系 .....              | 149 |

|                                     |            |
|-------------------------------------|------------|
| 7.3.2 金属卡宾和次烷基化合物 .....             | 151        |
| 7.4 聚双环戊二烯反应注射成型材料 .....            | 152        |
| 7.4.1 反应注射成型简介 .....                | 152        |
| 7.4.2 双环戊二烯反应注射成型 .....             | 154        |
| 7.4.3 聚双环戊二烯反应注射成型材料性能 .....        | 156        |
| 7.4.4 聚双环戊二烯反应注射成型材料应用 .....        | 159        |
| 参考文献 .....                          | 161        |
| <b>第 8 章 官能化双环戊二烯及其聚合物</b> .....    | <b>165</b> |
| 8.1 丙烯酸类多脂环酯聚合物 .....               | 165        |
| 8.1.1 (甲基)丙烯酸双环戊二烯酯 .....           | 165        |
| 8.1.2 (甲基)丙烯酸双环戊烯基氧烷基酯 .....        | 170        |
| 8.1.3 高透明功能高分子的设计与合成 .....          | 171        |
| 8.1.4 (甲基)丙烯酸双环戊基酯 (HDCP(M)A) ..... | 174        |
| 8.2 热可逆共价交联热塑性弹性体 .....             | 177        |
| 参考文献 .....                          | 186        |
| <b>第 9 章 双环戊二烯配位共聚物</b> .....       | <b>190</b> |
| 9.1 环烯烃配位共聚 .....                   | 190        |
| 9.2 双环戊二烯的配位聚合 .....                | 191        |
| 参考文献 .....                          | 202        |

# 第1章 绪 论

## 1.1 双环戊二烯来源

双环戊二烯 (DCPD) 由乙烯裂解副产的 C5 馏分和 C9 分离得到, 而以 C5 馏分为主。一般以石脑油或轻柴油为裂解原料的 C5 馏分产率较高, 石脑油作裂解料时 C5 产率约为乙烯产量的 12%~15%, 双环戊二烯在 C5 馏分中的含量一般为 15%~22%。据工业和信息化部公布, 我国 2014 年乙烯产量 1704.4 万 t, 比上年增长 7.6%, 最新报道, 2016 年我国乙烯产量达 1781.1 万 t, 累计增长 3.9%<sup>[1]</sup>。按平均含量估算, 2016 年双环戊二烯产量已达到 45 万 t 左右。

但是, 由于 C5 馏分中组分较多, 各组分沸点比较接近, 相对挥发度小, 相互之间还能产生共沸, 采用普通分离方法很难得到高纯度 CPD 和 DCPD。以裂解 C9 为原料制得的 CPD、DCPD, 由于 DCPD 与甲基苯乙烯沸点非常接近, 采用普通分离法很难得到高纯双环戊二烯。

双环戊二烯由于含有多个不饱和双键, 化学性质非常活泼, 可与多种化合物反应, 生成种类繁多的衍生物, 尤其是在高分子合成和改性中的应用越来越广泛, 并且随着其产品价格的降低, 其应用更加广阔。

## 1.2 双环戊二烯供需

2009 年全世界 DCPD 生产能力 58 万 t, 产量 40.5 万 t, 美国是世界最大的 DCPD 生产国, 生产能力为 20 万 t, 产量 14.3 万 t; 欧洲的生产能力 10.2 万 t, 产量 7.8 万 t; 日本的产能和欧洲接近, 产能 10.6 万 t, 产量 8.4 万 t (表 1-1)。今后随着世界乙烯裂解原料的轻质化, C5 供应量将减少, 因此降低了有效 DCPD 的生产能力。未来产能的增长将主要来自亚洲 (日本除外), 尤其是中国。中国 DCPD 的生产企业超过 16 家, 主要来自上海金山、山东玉皇、鲁华化工、宁波金海德旗等大型 C5 全分离企业。国内还有一些企业从 C5 分离企业采购粗 DCPD 生产精 DCPD, 也有一些企业从 C9 分离直接提供生产精 DCPD。由于 DCPD 的供应已经满足市场需求, 价格也比较低, 因此进口货源已基本退出了国内市场。我国生产的粗 DCPD 主要在国内消费, 有部分精 DCPD 出口, 且近年出口量增长较为迅速<sup>[2]</sup>。

亚洲的 DCPD 产量和消费量分别占全球的 39.8%和 41.6%，存在约 3000t 的供需缺口。北美、中南美和欧洲的 DCPD 均可以实现自给，是 DCPD 的输出国；而非洲、中东等地区无 DCPD 产能，是 DCPD 的输入国，但需求量较少。

表 1-1 国外主要双环戊二烯生产商及其产能<sup>[3]</sup>

| 生产商                           | 产能/（万 t/a） |
|-------------------------------|------------|
| 美国                            |            |
| Equistar                      | 6.0        |
| Texmark                       | 5.0        |
| Shell                         | 4.0        |
| Cymetech                      | 2.5        |
| Chevron Phillips              | 2.0        |
| Nisseki                       | 1.5        |
| 加拿大                           |            |
| NOVA                          | 3.0        |
| 巴西                            |            |
| Braskem S.A.                  | 2.5        |
| 欧洲                            |            |
| Dow Benelux                   | 2.8        |
| ExxonMobil Chemical           | 2.0        |
| Shell                         | 2.0        |
| Polimeri Europa SpA（Versalis） | 1.0        |
| 日本                            |            |
| 瑞翁（Zeon）                      | 6.4        |
| JSR                           | 1.5        |
| Maruzen Petrochemical         | 1.2        |
| JX Nippon Oil & Energy        | 1.3        |
| 韩国                            |            |
| Kolon                         | 4.0        |
| LG Chem                       | 0.5        |

2013 年国内 C5 分离装置产能 168 万 t，双环戊二烯产量 21.55 万 t 左右，出口量约为 6 万 t。其中精分离装置产能 127 万 t，双环戊二烯产量 15.65 万 t；粗分离装置产能 41 万 t，双环戊二烯产量 5.9 万 t。国内高纯双环戊二烯分为粗双环精制和 C9 分离得到的高纯双环戊二烯，粗双环精制受制于成本，国内主要产量集中在 C9 分离，暂时忽略粗双环精制。2013 年，国内 C9 分离高纯双环戊二烯产量约 3.5 万 t，主要在国内消耗，用于农药等精细化工，2013 年国内双环戊二烯产量和消费量列于表 1-2～表 1-5<sup>[4]</sup>。

表 1-2 2013 年国内 C5 精分离装置粗双环戊二烯产量表

| 厂家名称   | 双环含量    | 双环产量 (万 t/a) | C5 分离产能 (万 t/a) |
|--------|---------|--------------|-----------------|
| 淄博鲁华   | 85%     | 1.05         | 7               |
| 山东玉皇   | 84%     | 2.7          | 18              |
| 上海金山   | 85%~87% | 3.45         | 23              |
| 宁波金海德旗 | 85%     | 5            | 15              |
| 茂名鲁华   | 85%     | 2.25         | 8               |
| 抚顺伊科斯  | 84%~85% | 1.2          | 15              |
| 南京源港   | 83%~85% | 2.25         | 13              |
| 燕山石化   | 84%~85% | 1.95         | 15              |
| 武汉石化   |         | 0.80         | 13              |
| 总计     |         | 20.65        | 127             |

表 1-3 2013 年国内 C5 粗分离装置粗双环戊二烯产量表

| 厂家名称 | 双环含量    | 双环产量 (万 t/a) | C5 分离产能 (万 t/a) |
|------|---------|--------------|-----------------|
| 淄博凯信 | 84%     | 0.6          | 5               |
| 濮阳新豫 | 83%~84% | 0.5          | 5               |
| 淄博联碳 | 84%~85% | 0.1          | 1               |
| 抚顺华兴 | 80%~83% | 0.5          | —               |
| 兰州鑫兰 | 82%~83% | 2            | 10              |
| 大庆华科 | 80%~82% | 1.0          | 15              |
| 辽阳石化 | 82%~83% | 0.7          | —               |
| 濮阳瑞森 | 84%~85% | 0.5          | 5               |
| 总计   |         | 5.9          | 41              |

表 1-4 2013 年国内 C9 分离装置高纯双环戊二烯产量表

| 厂家名称      | 双环含量    | 双环产量 (万 t/a) | C9 分离产能 (万 t/a) |
|-----------|---------|--------------|-----------------|
| 北京祥泰隆盛    | 95%~97% | 0.25         | 5               |
| 天津鲁华化工    | 96%     | 0.72         | 7               |
| 山东齐隆化工    | 98%左右   | 0.95         | 4               |
| 濮阳市盛和石油化工 | 96%以上   | 0.6          | 2               |
| 浙江恒河石油化工  | 97%     | 0.9          | 10              |
| 总计        |         | 3.42         | 28              |

表 1-5 2011~2013 年双环戊二烯表观消费统计

| 年份          | 2011 | 2012 | 2013 |
|-------------|------|------|------|
| 产能/ (万 t/a) | 24   | 26.5 | 32.5 |
| 产量/ (万 t/a) | 21   | 23   | 23   |

续表

| 年份            | 2011   | 2012   | 2013   |
|---------------|--------|--------|--------|
| 出口量/(万 t/a)   | 5.8    | 6.3    | 7.5    |
| 表观消费量/(万 t/a) | 15.2   | 16.7   | 15.5   |
| 出口依存度         | 27.62% | 27.39% | 32.61% |

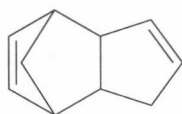
随着三元乙丙橡胶 (EPDM)、反应注射成型 (RIM) 制品和环烯共聚物的市场迅速扩张, 以及其他领域中的应用, 2016 年, 我国双环戊二烯消耗量已突破 23 万 t。

## 1.3 双环戊二烯性质

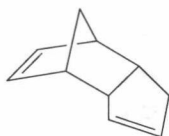
### 1.3.1 化学结构

双环戊二烯 (dicyclopentadiene, DCPD) 是环戊二烯 (cyclopentadiene, CPD) 的二聚体, 分子式  $C_{10}H_{12}$ , 属降冰片烯类。

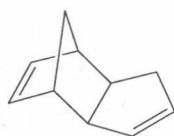
DCPD 于 1886 年由 H. E. Roscoe 首先从苯酚热裂产物中发现, 其化学结构如下<sup>[5]</sup>:



DCPD 骨架



DCPD 桥环式 (endo)



DCPD 挂环式 (exo)

DCPD 的分子内含有一个带亚甲基的桥六环和一个五元环, 两环中各有一个双键, 但并非共轭, 其中 9,10-双键较 1,2-双键活泼。DCPD 在空间构型上有桥环式 (endo-form) 和挂环式 (exo-form) 两种异构体<sup>[5,6]</sup>。桥环式异构体熔点为  $33^{\circ}\text{C}$ , 挂环式异构体熔点为  $19.5^{\circ}\text{C}$ 。C. E. Waring 等进一步发现, 介于桥环式和挂环式之间还存在一种动态异构体 (dynamic isomer), 熔点为  $27.8^{\circ}\text{C}$ 。如将新蒸馏的 DCPD 在  $15^{\circ}\text{C}$  时放置即可形成这种异构体, 此结构不稳定, 随即熔点增至  $31.5^{\circ}\text{C}$ , 表明已转变为桥环式结构<sup>[5]</sup>。采用三氯化铝、镍或硅铝催化剂可使 endo-DCPD 进行异构化<sup>[7,8]</sup>。

室温下环戊二烯二聚生成桥环式, 而加热到  $150^{\circ}\text{C}$  高温下则主要二聚生成挂环式。约 73% 桥环式和 27% 挂环式混合物在室温下为透明液体。

### 1.3.2 物理性质

工业上使用的双环戊二烯以桥环式为主, 室温下为无色结晶体, 沸点为  $170^{\circ}\text{C}$ , 熔点为  $31.5^{\circ}\text{C}$ , 密度为  $0.979\text{g/cm}^3$ , 折射率  $n_D(35^{\circ}\text{C})$  为 1.5, 闪点为  $32.22^{\circ}\text{C}$ ,

自燃点为  $680^{\circ}\text{C}$  (表 1-6)。含有杂质的 DCPD 为浅黄色油状液体, 有类似樟脑的气味。DCPD 的两种异构体均可与脂肪烃、环烷烃、芳香烃、卤烷、醇类、醚类等互溶, 也可溶解在  $\text{CS}_2$ 、 $\text{CCl}_4$ 、乙酸和苯胺中。只微溶于水, 但与水可形成共沸物, 共沸点为  $98^{\circ}\text{C}$ 。共沸物组成: 水 55.7%, DCPD 44.3%。

表 1-6 环戊二烯与双环戊二烯的物理性质

| 物理性质                         | 环戊二烯   | 双环戊二烯 (endo) |
|------------------------------|--------|--------------|
| 沸点/ $^{\circ}\text{C}$       | 41.5   | 170          |
| 熔点/ $^{\circ}\text{C}$       | -85    | 33           |
| 物理形态                         | 无色液体   | 无色结晶         |
| 气味                           | 类似蒎烯   | 类似樟脑         |
| 密度/ $(\text{g}/\text{cm}^3)$ | 0.8024 | 0.979        |

### 1.3.3 毒性与卫生标准

DCPD 对人体及哺乳动物的毒性较强, 具有刺激性和积累性等特征。当空气中 DCPD 的浓度为  $0.014\text{ppm}$  ( $1\text{ppm}$  为  $10^{-6}$ ) 时, 人即可嗅到气味, 达到  $5\sim 6\text{ppm}$  时便有不愉快的感觉。动物实验结果表明, 在 DCPD 浓度为  $200\text{ppm}$  的空气中, 老鼠 4h 死亡; 家兔可在 10min 内被 DCPD 蒸气麻醉, 麻醉后出现呼吸急促、心率过速并伴随有痉挛等症状, 经 18h 方才苏醒。人体长期在有 DCPD 蒸气的环境中会有头痛、失眠、食欲下降等现象。所以, 一切有关 DCPD 的操作都必须有良好的通风环境。

DCPD 的卫生标准规定, 工作环境空气中的 DCPD 蒸气浓度最高允许为  $5\text{ppm}$ , 在水中的浓度为  $0.0001\text{mg/L}$ <sup>[9,10]</sup>。

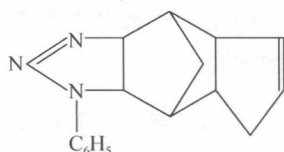
### 1.3.4 化学性质

双环戊二烯上的双键具有不饱和烯烃的性质, 化学性质非常活泼, 在降冰片烯类中属化学性质最活泼的一种, 可以发生各种加成反应, 生成种类繁多的衍生物。产物多用于香料、农药、增塑剂、溶剂、阻燃剂和涂料等有机化学产品方面。

DCPD 分子中包含一个降冰片烯环和一个环戊烯环, 前者的张力能为  $83.7\text{kJ/mol}$ , 而后的张力能为  $20.84\text{kJ/mol}$ , 在合适的催化条件下高张力能的降冰片烯环很容易发生开环易位聚合 (ring opening metathesis polymerization, ROMP)<sup>[11-13]</sup>。

DCPD 可用显色反应进行定性。向含有 DCPD 的烃类溶液中滴加 10% 溴的  $\text{CCl}_4$  试剂, 则显示蓝色, 同时生成黑色沉淀, 此为 DCPD 的特征性反应<sup>[14]</sup>。DCPD 在甲醇中与  $\text{HgCl}_2$  反应生成浅黄色的  $\text{ClHg}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OCH}_3$ , 为针状结晶络合物, 也可

用来定性检验。DCPD 的另一个特征性反应是与叠氮苯分子结合，生成化合物，此物质可被无机酸分解游离出氮气，而 9,10-二氢双环戊二烯无此反应<sup>[5]</sup>。



DCPD 叠氮苯

## 1.4 双环戊二烯的化学反应

### 1.4.1 加成反应

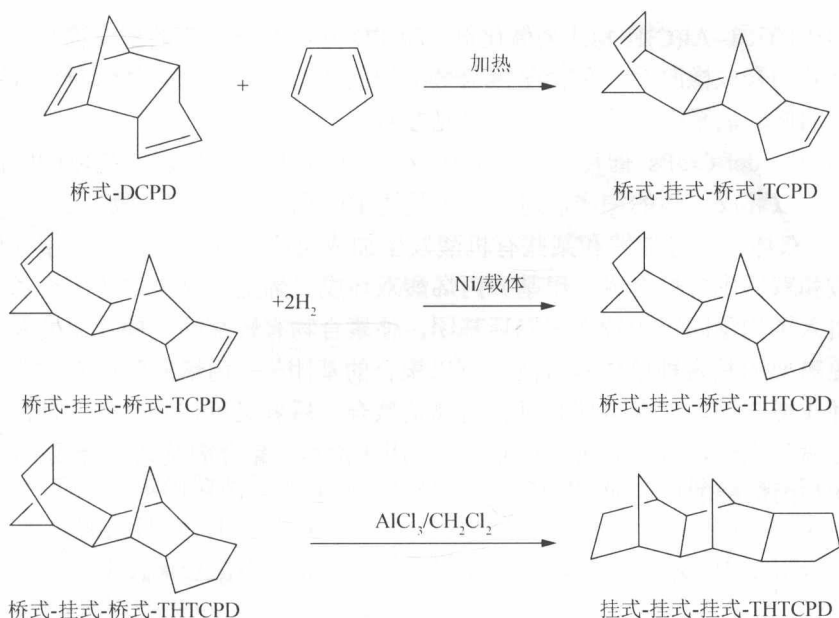
1) 在隔绝空气的容器中，CPD 很容易发生二聚作用形成 DCPD。在加热下，DCPD 可以加聚为三、四、五、六和多聚体，形成一种各种聚合体的混合物。随着加热温度的升高和时间的延续，四、五聚体以上的多聚体增加，二、三聚体减少，以至完全转变为多聚体。金属卤化物（如  $\text{AlCl}_3$ ）具有加速向多聚体转变的作用。表 1-7 为温度和时间对 DCPD 热聚合影响结果<sup>[15]</sup>。CPD 的三、四聚体为晶体，五聚体以上为树脂状无定形固体。三聚体熔点为  $66^\circ\text{C}$ 、四聚体  $188\sim 190^\circ\text{C}$ 、五聚体  $270^\circ\text{C}$ 、六聚体  $373^\circ\text{C}$ <sup>[16]</sup>。

表 1-7 DCPD 的热聚合

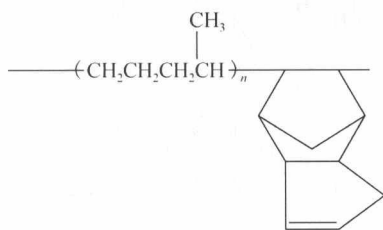
| 加热时间/h                 | 14      | 22      | 90  |
|------------------------|---------|---------|-----|
| 加热温度/ $^\circ\text{C}$ | 150~160 | 170~180 | 200 |
| 单体+二聚体/%（质量分数）         | 50      | 10      | 5   |
| 三聚体/%（质量分数）            | 40      | 50      | 25  |
| 四聚体/%（质量分数）            | 10      | 30      | 45  |
| 五聚体/%（质量分数）            | 2       | 5       | 10  |

利用 DCPD 的这种性质，将其加热至  $200\sim 250^\circ\text{C}$  进行热聚合，控制时间即可得到不同分子量的聚合物。聚合物的组成，因原料中 DCPD 和 CPD 含量及其他反应性烯烃的种类、含量和聚合条件不同而异。这种树脂主要用于增黏剂、增塑剂、涂料、防锈剂和印刷油墨等方面<sup>[17,18]</sup>。

多聚体经氢化后得到高密度烃，可作为高能燃料用于航天<sup>[19]</sup>。专利报道了全氢环戊二烯三聚体的合成方法，以双环戊二烯为原料，通过热聚合生成环戊二烯三聚体，加氢后得到熔点为  $49^\circ\text{C}$  的固体，在酸催化下异构获得密度为  $1.03\text{g}/\text{cm}^3$ 、冰点低于  $-40^\circ\text{C}$ 、体积热值为  $43.2\text{ MJ/L}$  的液体燃料，但燃料收率较低（约 30%）<sup>[20-22]</sup>。

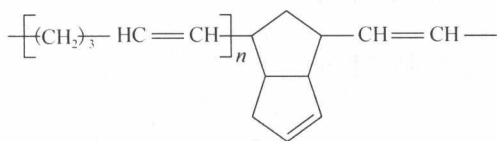


2) 在均相 Ziegler-Natta 型催化剂如  $\text{VOCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  或高效载体 Ziegler-Natta 型催化剂存在下, 于己烷等烃类溶剂或液态丙烯介质中, 乙烯、丙烯与双环戊二烯共聚合, 得到以 DCPD 为第三单体的乙丙橡胶 (EPDM):



DCPD 在 EPDM 中的质量分数通常为 5%~10%。乙丙橡胶由于分子主链为饱和结构, 呈现卓越的耐候性、耐臭氧性、耐老化性等许多特点, 得到普遍的应用<sup>[23]</sup>。

环戊烯与 DCPD 共聚合可合成聚环戊烯橡胶。所用催化剂通常为  $\text{WCl}_6\text{-AlR}_3$ , 如用  $\text{WCl}_6\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , 并以 2,3,4,6-四氯苯酚为活性剂, 可显著提高聚合效率<sup>[24]</sup>。聚合反应中 DCPD 的 9,10-双键旁单键断裂, 即开环聚合。共聚物结构如下:

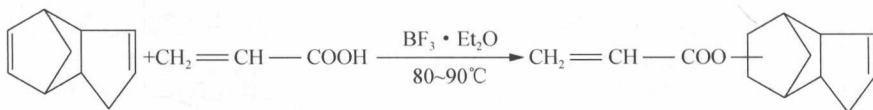


聚环戊烯橡胶是一种新型通用合成橡胶, 其最大特点是机械强度高, 居所有通用合成橡胶之首, 并能与天然橡胶媲美。

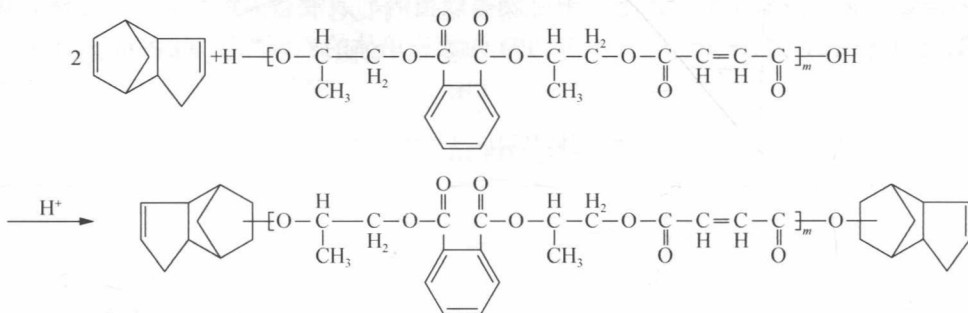
3) 以  $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  为催化剂, DCPD 开环聚合生成的聚合物是一种力学性能良好的合成橡胶<sup>[25]</sup>。但由于聚合效率较低和乙烯撑型聚合物含量较高, 以及经济上的原因, 至今还只限于理论研究方面。

4) Friedel-Crafts 催化剂与二取代或三取代芳基卤甲烷反应生成的阳离子镧盐可催化双环戊二烯的加成, 得到分子量达 10 万的可溶性聚合物<sup>[26]</sup>。

5) 双环戊二烯能够和某些有机酸发生加成反应生成酯, 因此可用 (甲基) 丙烯酸和双环戊二烯合成 (甲基) 丙烯酸双环戊二烯酯。这类单体聚合后在聚合物中引入了构象固定的较大多酯环基团, 使聚合物有较高的玻璃化温度及其他特性。更重要的是这种单体具有两个可以聚合的基团——丙烯酸酯的双键和多脂环上的环戊烯双键。前者可使其进行游离基聚合, 后者又可使其类似干性油在空气中进行氧化聚合, 即气干性, 因而可广泛用于涂料、黏合剂及其他合成材料领域。DCPD 与丙烯酸的反应如下<sup>[27]</sup>:

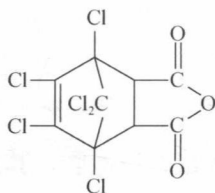


利用这个性质可以将 DCPD 引入不饱和聚酯树脂:

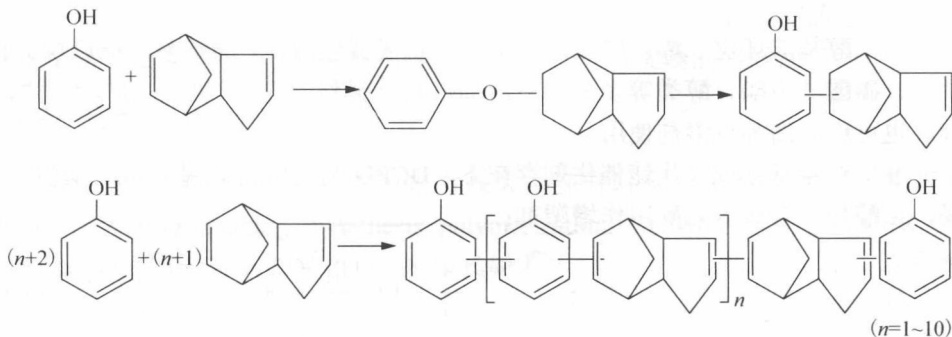


在不饱和聚酯分子中引入了含亚甲基桥式结构及不饱和键, 固化后的制品耐热、耐光性能优良, 抗老化性能强, 热变形温度高, 耐化学性能好, 越来越受到广泛的重视。这类改性不饱和聚酯树脂是高分子材料领域的一个重要品种, 用途广, 用量大<sup>[28]</sup>。

由 DCPD 出发, 经六氯环戊二烯与顺丁烯二酸酐反应合成的氯丹酸酐是聚酯树脂的阻燃剂和环氧树脂的固化剂。

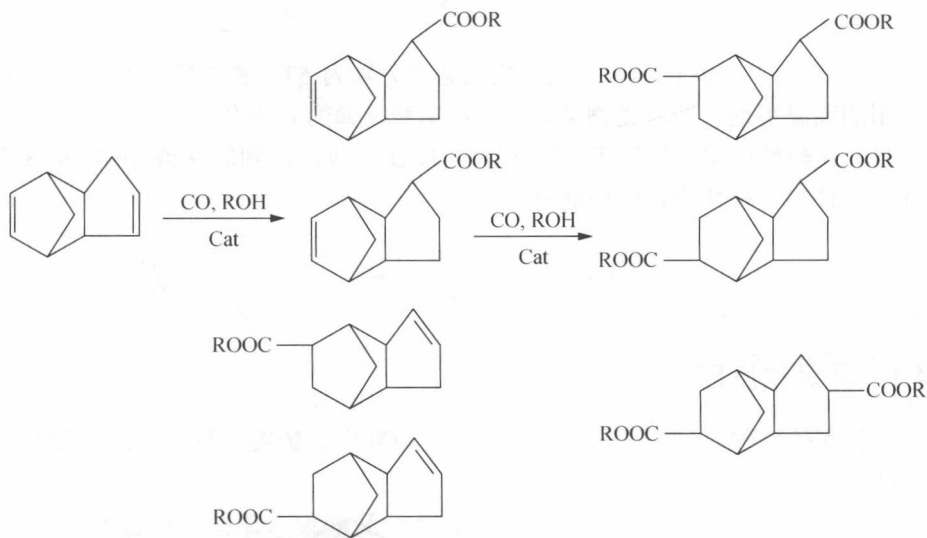


6) 于酸性介质中, DCPD 与苯酚反应, 生成苯氧基双环戊二烯, 经转位得到双环戊二烯基苯酚, 作双环戊二烯基苯酚树脂的单体<sup>[29]</sup>。



双环戊二烯基苯酚树脂是半导体密封材料的重要原料, 也可用于生产橡胶抗氧剂、环氧树脂改性剂、印刷油墨载体、黏合剂、层压板和粉末涂料等<sup>[30]</sup>。

7) 双环戊二烯通过均相催化与一氧化碳及乙醇或甲醇反应生成四种三环单酯或三种三环双酯<sup>[31-33]</sup>, 其反应式如下:



三环双酯是高级增塑剂, 也可用作农药、医药等。经过还原, 生成三环双醇, 具有麝香型的香味, 可用作檀香油的定香剂。三环单酯可以还原为三环单醇, 其也是合成香料的中间体<sup>[34]</sup>。

8) 双环戊二烯与乙二醇在硫酸催化作用下进行醚化反应可制备乙二醇基双环戊二烯基醚, 但双环戊二烯碳化剧烈, 副产物多, 产品分离困难。于洪艳等<sup>[35]</sup>采用双环戊二烯与乙二醇在对甲基苯磺酸催化作用下发生醚化反应的合成方法, 反应式如下: