

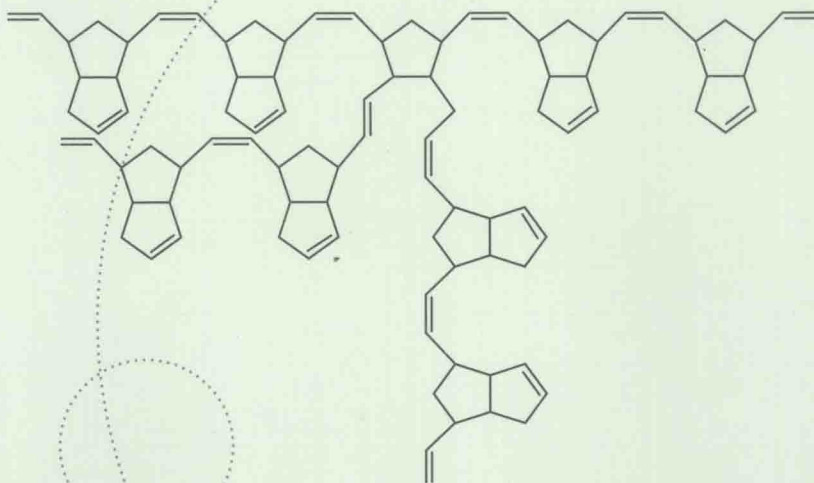
张玉清 等编著

PDCPD

聚双环戊二烯

—— 聚合·成型·改性·应用

- 第一章 绪论
- 第二章 DCPD的开环易位聚合机理
- 第三章 双环戊二烯聚合反应催化体系
- 第四章 双环戊二烯聚合反应及大分子结构
- 第五章 聚双环戊二烯反应注射成型
- 第六章 PDCPD的改性
- 第七章 聚双环戊二烯性能与应用



化学工业出版社

聚双环戊二烯

——聚合·成型·改性·应用

张玉清 等编著



化学工业出版社

本书结合作者多年的研究成果对聚双环戊二烯的有关技术进行了系统总结,详细介绍了双环戊二烯的性质、开环易位聚合机理、催化体系、聚合反应及大分子结构,同时介绍了聚双环戊二烯在反应注射成型、材料改性和应用等方面的进展。

本书可供功能材料、高分子材料、工程塑料等领域的技术人员参考,也可供高等院校高分子化学与物理、高分子材料科学与工程专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

聚双环戊二烯——聚合·成型·改性·应用/张玉清
等编著. —北京:化学工业出版社, 2015.1

ISBN 978-7-122-22222-0

I. ①聚… 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(2014)第 253787 号

责任编辑:傅聪智

文字编辑:孙凤英

责任校对:王素芹

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 17 字数 402 千字 2015 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 88.00 元

版权所有 违者必究

前言

聚双环戊二烯 (PDCPD) 以其优异的综合力学性能广泛应用于工程车、载重车、农用车、体育娱乐器械、化工环保设备以及建筑材料等行业, 是当今最引人注目的新型工程材料之一。

关于双环戊二烯的开环易位聚合反应, 早在20世纪70年代就已经有溶液聚合的报道。到了80年代初期, 以 $\text{WCl}_6/\text{Et}_2\text{AlCl}$ 作为催化剂在室温下首次实现了双环戊二烯开环易位本体聚合反应, 成功开发了一种交联的热固性聚双环戊二烯。鉴于该材料的优异性能, 美国 Hercules 公司、Goodrich 公司和日本瑞翁公司等大力投入, 分别开发出了数十种不同特性、不同用途的聚双环戊二烯系列产品。

在20世纪90年代初, 国内科研单位跟踪国外报道, 开始了 PDCPD 材料的探索。但由于我国的石化产业相对落后, 由碳五馏分分离出的双环戊二烯 (DCPD) 产量很少, 加上国内对 PDCPD-RIM 制品的需求基本没有市场, 所以, 对于 DCPD 基础研究和应用开发研究曾一度停滞不前。随着我国经济飞速发展, 国内对 PDCPD-RIM 制品的需求日益增加, 国外 PDCPD-RIM 制品的引进促进了国内各行业对该材料的认识。同时, 我国石化生产中的碳五馏分也越来越多, 能够满足 PDCPD-RIM 制品生产的需求。因此, 对 PDCPD-RIM 技术与制品的研发环境逐渐成熟。进入21世纪后, 国内多家研究单位开始关注该领域并进行了积极的探索, 同时使用该材料的行业也逐渐增加, 市场前景非常广阔。

然而, 国内目前还没有一本关于 DCPD 聚合及其成型技术方面的专著。已经成熟的研发环境和广阔的市场前景为我国 PDCPD 工程材料的发展提供了十分有利的条件。因此, 迫切需要一本新颖、全面介绍 PDCPD 材料制备及其成型技术方面的专著, 使从事 PDCPD 材料研发、生产和应用的单位和人员能够快速了解 PDCPD 高分子及材料成型方面的基础知识、反应原理和成型技术, 并在一定程度上熟悉与掌握其制备方法、性能和应用等诸多方面的内容。这对提高我国 PDCPD 材料的技术水平、尽快开发完善我国的 PDCPD-RIM 技术、实现原料和工艺技术的国产化、摆脱国外的技术束缚、

满足我国相关行业的要求并参与国际竞争有着非常重要的意义。

本书作者多年来跟踪国际上关于 PDCPD 材料的最新研发动态,带领研究生在双环戊二烯开环易位催化剂的合成、PDCPD 材料的改性以及成型工艺方面进行了较系统的研究,开发出了以国产原料与成型设备组成的系列成型工艺技术,形成了多项自主知识产权成果。本书主要以国内外研究文献为主,结合作者的一些研究结果编写而成,尽可能地反映出该领域的新理论、新知识和新成果。

本书由河南科技大学学术著作出版基金资助出版。全书共分七章,郭萌编写了第二章,赫玉欣编写了第五章和第六章的前四节,张航编写了第七章,张玉清编写了其余部分,并对全书进行了校阅。

本书编写过程中参考了大量文献,在此向参考文献的作者致谢。在本书编写过程中得到了中国工程院李俊贤院士的关心和很多建议,在此表示衷心的感谢。在本书的资料收集、整理及编写过程中还得到了作者指导过的各届研究生的帮助,在此一并表示感谢。

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,书中纰漏和错误在所难免,热切希望读者斧正为盼。

编著者

2014年7月于洛阳

目 录

第一章 绪论

1

第一节 双环戊二烯性质	1
一、双环戊二烯化学结构	1
二、物理性质	2
三、毒性与卫生标准	2
四、双环戊二烯化学性质	3
第二节 双环戊二烯的化学反应	3
一、热聚反应	3
二、加成反应	4
三、氧化反应	6
四、加聚反应	7
五、环戊二烯开环易位聚合	8
第三节 双环戊二烯单体生产	8
一、来源	8
二、分离工艺	9
第四节 双环戊二烯供需	10
一、全球供需概况	10
二、国外生产商	11
三、国内生产商	12
参考文献	14

第二章 DCPD 的开环易位聚合机理

15

第一节 开环易位反应简介	15
一、烯烃易位反应	15
二、易位反应的类型	16

第二节 开环易位聚合机理	17
一、Truett 机理	18
二、Calderon 机理	18
三、Herison 机理	18
四、金属卡宾的产生与终止	19
五、开环易位聚合反应的发展及应用	23
第三节 DCPD 聚合机理	32
参考文献	38

第三章 双环戊二烯聚合反应催化体系

41

第一节 经典催化体系	41
一、主催化剂	41
二、助催化剂	52
第二节 金属卡宾和次烷基化合物	53
一、钼和钨的单组分催化剂	53
二、钌类单组分催化剂	54
三、潜伏型 Grubbs 催化剂	59
参考文献	64

第四章 双环戊二烯聚合反应及大分子结构

69

第一节 概述	69
第二节 双环戊二烯聚合反应	70
一、经典催化剂体系的聚合反应	71
二、Grubbs 催化剂的聚合热效应	75
第三节 双环戊二烯聚合反应热力学	79
第四节 双环戊二烯聚合反应动力学	80
第五节 PDCPD 的分子结构	84
一、红外光谱分析	84
二、核磁共振分析	88
参考文献	91

第一节 反应注射成型简介	93
第二节 DCPD 反应注射成型	95
一、DCPD 反应注射成型工艺特点	96
二、DCPD 反应注射成型工艺要求	98
第三节 PDCPD-RIM 工艺及制件质量分析	101
一、PDCPD-RIM 的工艺流程	101
二、PDCPD-RIM 工艺参数分析	103
三、PDCPD 其他成型方法	104
第四节 DCPD 反应注射成型设备	109
一、反应注射成型设备的发展	109
二、PDCPD-RIM 设备	114
第五节 DCPD 反应注射成型模具	115
一、PDCPD-RIM 制品模具概述	115
二、PDCPD-RIM 模具结构与设计	116
第六节 PDCPD-RIM 制件质量问题分析	119
一、反应不良	119
二、混合不良	120
三、接缝与裂痕	120
四、气泡	120
参考文献	120

第一节 无机填料改性 PDCPD	124
一、无机填料的表面改性	125
二、无机填料改性 PDCPD	125
三、展望	171
第二节 PDCPD 的阻燃改性	172
一、PDCPD 材料的阻燃	172
二、添加型阻燃剂	174
三、反应型阻燃剂	180
四、后卤化阻燃技术	181

五、展望	184
第三节 纤维改性 PDCPD	185
一、纤维/PDCPD 复合材料	185
二、展望	197
第四节 PDCPD 的除臭改性	197
一、提高转化率除臭法	198
二、改进聚合工艺除臭法	201
三、成型体表面处理除臭法	203
四、其他除臭方法	205
五、展望	205
第五节 聚合物改性 PDCPD	206
一、互穿网络聚合物简介	206
二、聚合物改性 PDCPD	207
三、展望	213
第六节 PDCPD 材料的表面改性	214
一、聚合物表面改性方法	214
二、PDCPD 材料的表面改性	215
三、展望	220
第七节 PDCPD 泡沫材料	220
第八节 自愈技术	227
第九节 催化共聚改性	233
参考文献	239

第七章 聚双环戊二烯性能与应用

243

第一节 PDCPD-RIM 材料性能	243
一、性能概述	243
二、性能对比	244
第二节 应用	246
一、车辆	246
二、化工行业管道及容器	247
三、污水处理槽	247
四、医疗设备	247
五、体育娱乐	248

目次

六、卫浴产品	248
七、其他应用	248
第三节 国内外 PDCPD 应用研究及生产厂商	249
一、国外概况	249
二、国内概况	257
参考文献	260

第一章

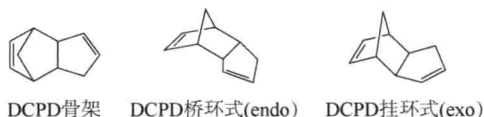
绪论

第一节 双环戊二烯性质

一、双环戊二烯化学结构

双环戊二烯(dicyclopentadiene, DCPD)系环戊二烯(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。1933年由 K.Alder 等^[1]确定的化学结构(骨架)如下:



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^[1,2]。桥环式异构体凝固点33℃, 挂环式异构体凝固点19.5℃。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 isomers), 熔点27.8℃。如将新蒸馏的 DCPD 在15℃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℃, 表明已转变为桥环式结构^[1]。采用三氯化铝、镍或硅铝催化剂可使桥环式 DCPD 进行异构化^[3~6]。

室温下环戊二烯二聚生成桥环式 DCPD, 而加热到150℃高温下则主要二聚生成挂环式 DCPD。约73%的桥环式 DCPD 和27%的挂环式 DCPD 混合物在室温下为透明液体。

二、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170℃，熔点31.5℃，密度0.979g/mL，折射率 n_D^{35} 1.5061，闪点32.22℃，自燃点680℃。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，亦可溶解在 CS₂、CCl₄、醋酸和苯胺中。只微溶于水，但与水可形成共沸物，共沸点为98℃，共沸物组成：水55.7%，DCPD44.3%。环戊二烯与双环戊二烯的物理性质见表1-1。

表 1-1 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（桥环式）
沸点/℃	41.5	170
熔点/℃	-85	33.6
物理形态	无色液体	无色结晶
气味	类似甜蒎烯	类似樟脑
密度/(g/cm ³)	0.8024	0.979
燃烧热/(kJ/mol)	700	1378.4
蒸发热/(kJ/mol)	7.0	9.2
裂解热/(kJ/mol)	—	24.6
熔化热/(kJ/mol)	—	0.5
比热容/[kJ/(kg·K)]	—	0.411
燃点/℃	—	510

三、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点。当空气中 DCPD 的浓度为 0.014×10^{-6} 时，人即可嗅到气味^[7]，达到 $(5\sim6)\times10^{-6}$ 时便有不愉快感觉。动物实验结果表明，在 DCPD 浓度为 200×10^{-6} 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、心动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 的卫生标准规定为工作环境空气中的 DCPD 蒸气浓度最高允许

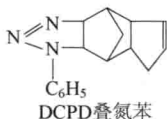
为 5×10^{-6} ，在水中的浓度为 0.0001 mg/L [8,9]。

四、双环戊二烯化学性质

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烯烃，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 kJ/mol ，而后的张力能为 20.84 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） [10~12]。

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 CCl_4 试剂，则显示蓝色反应，同时生成黑色沉淀，此为 DCPD 的特征性反应 [13]。DCPD 在甲醇中与 HgCl_2 反应生成浅黄色的 $\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OCH}_3$ ，为针状结晶配合物，亦可用来定性检验。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 [1]。



第二节 双环戊二烯的化学反应

一、热聚反应

在隔绝空气的容器中，CPD 很容易发生二聚反应形成 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。随着加热温度的提高和反应时间的延续，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 AlCl_3 ）具有加速向多聚体转变的作用。表1-2为温度和时间对 DCPD 热聚合结果的影响 [14]。CPD 的三、四聚体为晶体，五聚体以上为树脂状无定形固体。各种聚合体熔点如下：三聚体 66°C 、四聚体 $188 \sim 190^\circ\text{C}$ 、五聚体 270°C 、六聚体 373°C [15]。

制备 PDCPD 制品的最好方法是反应注射成型（RIM），该工艺要求反应物料体系必须是黏度较低的液态。但是 DCPD 的熔点为 33.6°C ，在常温下为固态，

给实际生产带来不便。为了使反应物料在常温下保持液态，必须对体系进行降凝改性。其中一种方法就是采用热聚法对 DCPD 进行改性，将 DCPD 在氮气氛下加热到一定温度，使部分 DCPD 热聚为环戊二烯的三聚体 (tri-CPD)、四聚体 (tetra-CPD)，与 DCPD 形成一种混合物，从而达到降低凝固点的作用。

表 1-2 温度和时间对 DCPD 热聚合结果的影响

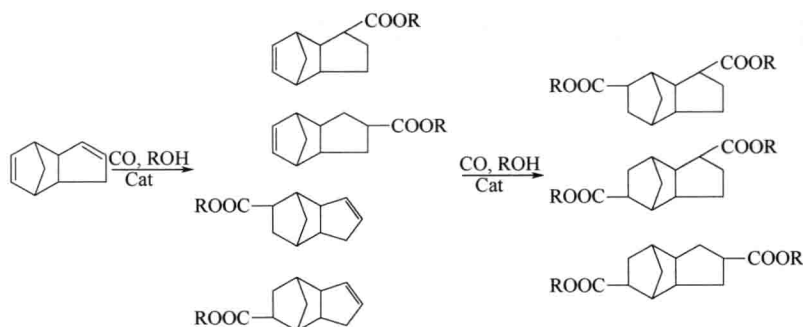
加热时间/h 加热温度/℃	14 150~160	22 170~180	90 200
单体+二聚体(质量分数)/%	50	10	5
三聚体(质量分数)/%	40	50	25
四聚体(质量分数)/%	10	30	45
五聚体(质量分数)/%	2	5	10

米镇涛等^[16]采用热聚法研究了 DCPD 不同温度和时间对聚合的影响，发现在反应温度为 145~150℃ 的范围内，适宜的反应时间为 4~6h，此时的凝固点 $T_f \leq -10^\circ\text{C}$ 。并根据实验数据通过多元线性回归建立了凝固点降低的数学模型，见下式。

$$T_f = 17.2 - 6.33 \times 10^{12} \exp[-95.0 \times 10^3 / (RT)] t^{0.783}$$

二、加成反应

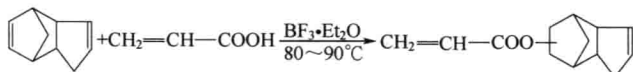
(1) 双环戊二烯通过均相催化与一氧化碳及乙醇 (或甲醇) 反应生成四种三环单酯或三种三环双酯^[17~19]，其反应式如下：



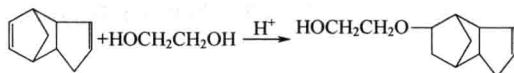
三环双酯是高级增塑剂，也可用作农药、医药等。经过还原，生成三环双醇，具有麝香型的香味，可用作檀香油的定香剂。三环单酯可以还原为三环单醇，三环单醇也是合成香料的中间体^[20,21]。

(2) 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的多脂环基团，使聚合物有较高的玻璃

化转变温度及其他特性。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。前者可使其进行自由基聚合，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^[22]：

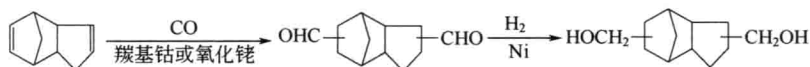


(3) 双环戊二烯与乙二醇在硫酸催化作用下进行醚化反应可制备乙二醇基双环戊二烯基醚，但双环戊二烯炭化剧烈，副产物多，产品分离困难。于洪艳等^[23]采用双环戊二烯与乙二醇在对甲基苯磺酸催化作用下发生醚化反应来合成乙二醇基双环戊二烯基醚，反应式如下：



乙二醇基双环戊二烯基醚在常温下为油状淡黄色液体，能够溶于环己烷、苯、甲苯、碳酸二甲酯、醇类等多种有机溶剂。具有强烈的花香气味，可作为香料成分，也可作为高沸点溶剂使用。

(4) 在羰基钴或氧化铈催化剂存在下，DCPD 与 CO 经羰基合成反应生成二醛，二醛加氢合成的多元醇可用作增塑剂：

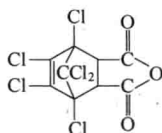


(5) 采用高温加氢催化剂，DCPD 与 H_2 发生氢化反应，得到 DCPD 的 9,10-二氢或 1,2-二氢化物，进一步氢化可得到四氢化物：

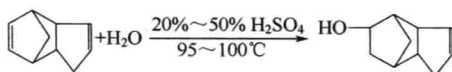


桥环式 9,10-二氢化物和四氢化物的熔点分别为 57°C 和 77°C 。它们都是有特殊用途的高温溶剂，四氢化物又是竞赛汽车和导弹的高能燃料。

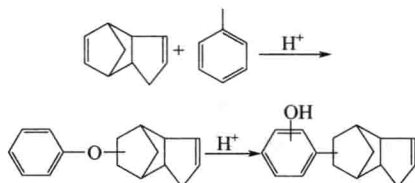
(6) 由 DCPD 出发，经六氯环戊二烯与顺丁烯二酸酐反应合成的氯丹酸酐是聚酯树脂的阻燃剂和环氧树脂的固化剂。



(7) 在酸性催化剂作用下，DCPD 与 H_2O 加成，得到 9-羟基双环戊二烯或 10-羟基双环戊二烯，二者是许多有机化合物的中间体：



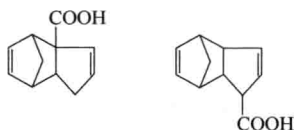
(8) 于酸性介质中, DCPD 与苯酚反应, 生成苯氧基双环戊二烯, 经转位得到双环戊二烯基苯酚, 可作为双环戊二烯基苯酚树脂的单体^[24]。



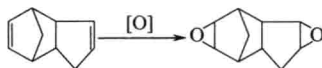
(9) 在加热条件下, DCPD 与丙烯酸、顺丁烯二酸等不饱和酸反应, 生成这些酸的双环戊二烯酯, 用作干性油或聚酯树脂的改性剂。

三、氧化反应

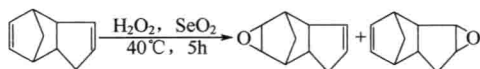
(1) DCPD 在空气中极易发生自动氧化反应, 生成叔碳或仲碳过氧化物, 过氧化物为黄色黏稠状物质。自动氧化速率随溶于 DCPD 中氧浓度的增大、时间的延长和温度的提高而加快。DCPD 完全曝露在空气中, 只要时间足够长, 最后将完全被氧化^[1]。



(2) 双环戊二烯通过过氧化物(如过氧化苯甲酰)进行氧化反应可得到二氧化双环戊二烯, 反应式如下^[25]:



(3) 以 SeO_2 为催化剂, DCPD 与水反应, 得到 9,10-环氧化物或 1,2-环氧化物^[26]:

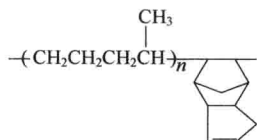


双环戊二烯的环氧化物是新型环氧树脂的单体。二氧化双环戊二烯在六元环内存在一个稳定的亚甲基桥, 环氧基直接连接在脂环结构上, 固化后成为交联紧密的刚性高分子结构, 因此热变形温度可达 300°C 以上, 并且有较高的强度。由于分子结构中没有苯环存在, 不受紫外线的影响, 因此具有优

越的耐候性。

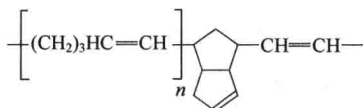
四、加聚反应

(1) 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 中的含量 (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^[27]。

(2) 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, 则可显著提高聚合效率^[28]。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^[29]。但由于聚合效率较低和亚乙烯基型聚合物含量较高, 以及经济上的原因, 至今还只限于理论研究方面。

(4) 傅-克催化剂与二取代或三取代芳基卤甲烷反应生成的阳离子鎓盐可催化双环戊二烯的加成, 得到相对分子质量达 10 万的可溶性聚合物^[30]。

(5) 抽提异戊二烯后含有 DCPD 和 CPD 的 C_5 馏分也可直接用来制备石油树脂^[31]。其方法是將这种馏分加热至 200~250℃ 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 含量和其他反应性烯烃的种类、含量和聚合条件不同而异。由 C_5 馏分制备石油树脂是日本瑞翁公司 (Zeon Co. Ltd.) 研究成功的关于 C_5 馏分综合利用的一个新的途径。这种树脂主要用于增黏剂、增塑剂、涂料、防锈剂和印刷油