

双环戊二烯苯酚树脂的合成新工艺

孙豪健 马艺闻 王元瑞 张 龙*

(长春工业大学化学工程学院, 吉林省石化资源与生物质综合利用工程实验室 长春 130012)

摘 要 以双环戊二烯(DCPD)和苯酚为原料, 甲磺酸为催化剂, 合成了双环戊二烯苯酚树脂。适宜工艺条件: 苯酚与 DCPD 摩尔比为 5、反应温度 120 ℃、反应时间 5 h、催化剂质量分数为 1.5%, 收率 89%。所得的双环戊二烯苯酚树脂(DPR)经催化加氢法在 H₂ 气压力 1.5 MPa、催化剂 Pd/Al₂O₃ 用量为原料质量分数的 0.5%、反应温度 80 ℃条件下对树脂进行脱色处理。得到浅黄色双环戊二烯苯酚树脂, 收率 89%, 经 IR 和 ¹H NMR 表征分析其为目的产物, 产物指标达到国际同类产品的质量要求。

关键词 双环戊二烯, 苯酚, 脱色, 双环戊二烯苯酚树脂

中图分类号: O624

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2011)06-0629-05

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2011.00469

电子塑封材料用环氧树脂的性能很大程度取决于其化学结构^[1]。目前研究最多的是在分子骨架中引入萘环和联苯单元, 降低树脂中的羟基和醚键数量, 以提高耐热性并降低吸水率^[2-5]。双环戊二烯(DCPD)苯酚树脂其分子结构含有酚羟基、苯环、五元环和六元环等多个功能基团, 具有良好的电绝缘性能、耐热性能和化学反应性能。可用于合成高耐热、耐酸碱、低应力、低吸水性、低膨胀系数和低收缩的双环戊二烯苯酚环氧树脂。普遍认为双环戊二烯与苯酚可通过酸催化作用进行 Friedel-Crafts 烷基化反应合成双环戊二烯苯酚树脂(DPR)^[6-10]。用于 Friedel-Crafts 烷基化反应的催化剂多采用传统的 Lewis 酸(如 AlCl₃、BF₃·Et₂O 等)和质子酸(如 H₂SO₄ 等)。国外如日本和美国等公司已商品化生产^[11-12], 国内也正处于研究阶段^[13-14]。但目前采用的催化剂大多为 BF₃·Et₂O 类, 所得产品为深色粘稠状固体或液体树脂。而此类催化剂对反应条件要求苛刻, 遇水易挥发潮解, 产生大量废液使产物后处理困难、环境污染严重。且生成的产品颜色深, 限制了树脂的应用范围。本文以甲磺酸作为 Friedel-Crafts 烷基化反应的催化剂, 有效降低环境的污染。并优化了树脂脱色方法, 为制备浅色的双环戊二烯苯酚环氧树脂提供原料。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

双环戊二烯(DCPD, 95%), 工业级; 苯酚、甲苯、甲磺酸、水合肼等均为分析纯试剂; BS-S500H 摇摆式加氢反应器(杭州艾贝科技有限公司); SHB-111A 型旋转蒸发器(海豫康科教仪器有限公司)。树脂结构采用 AVATAR-360 傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司), KBr 压片法进行测试; AV400 型核磁共振波谱仪(400 MHz, 瑞士 Bruker 公司), 溶剂为甲醇。

1.2 双环戊二烯苯酚树脂的合成

在带有搅拌器、冷凝回流装置和温度计的 500 mL 四口烧瓶中, 加入 30 g 苯酚, 甲苯做溶剂, 甲磺酸催化剂, N₂ 气保护, 升温至 60 ~ 80 ℃, 使苯酚完全溶解。升温至 100 ~ 120 ℃, 缓慢滴加适量 DCPD, 恒温反应 2 ~ 4 h 后升温至 150 ~ 180 ℃继续反应。降温冷却后加入 NaOH 搅拌至中性。水洗过滤, 减压蒸馏除去溶剂和未反应的原料, 得到深棕色粘稠状液体双环戊二烯苯酚树脂(DPR)。

1.3 树脂脱色

1.3.1 水合肼还原法 将制得的 DPR 树脂用甲苯溶解,按比例加入质量分数 80% 的水合肼对反应物进行滴加,颜色由深逐渐变浅,直至不发生明显变化,反应结束后水洗过滤,减压蒸馏得到浅棕色粘稠液体,产率可达 75% 以上。

1.3.2 催化加氢法 取适量的 DPR 树脂溶于少量正己烷,加入质量分数 0.5% 自制的 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, H_2 气压力 0.5 ~ 1.5 MPa, 温度 50 ~ 80 °C 下反应 3 ~ 5 h。过滤回收催化剂,水洗分层得到产物为浅黄色半透明粘稠液体,产率可达 89% 以上。

2 结果与讨论

2.1 树脂合成条件的选择

2.1.1 原料配比的影响 固定反应温度 120 °C, 反应时间 5 h, 催化剂质量分数 1.5% 的条件下,通过控制原料不同摩尔比 $n(\text{苯酚}):n(\text{DCPD})$ 下的反应进程,并分析其对产率的影响,实验结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,在相同条件下不同的原料配比下产物的收率不同(产物收率 = 树脂质量/反应原料总质量 $\times 100\%$),当苯酚与 DCPD 摩尔比达到 5:1 时产物收率最大,继续增大苯酚摩尔数时,收率反而减小,这说明在苯酚与 DCPD 摩尔比为 5:1 时苯酚与 DCPD 充分反应。摩尔比增大时,苯酚过量会发生副反应,产物中含有大量残余苯酚影响树脂性能,同时增加回收过程中的能量消耗。在保证产物的收率较高的前提下,使苯酚含量最低能量消耗最小,取产物收率最大时的苯酚与 DCPD 摩尔比 5:1 为最佳原料配比。

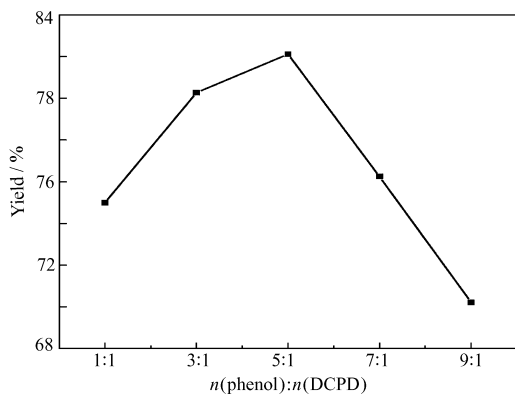


图 1 原料比对产物收率的影响

Fig. 1 Effect of raw material molar ratios on the product yield

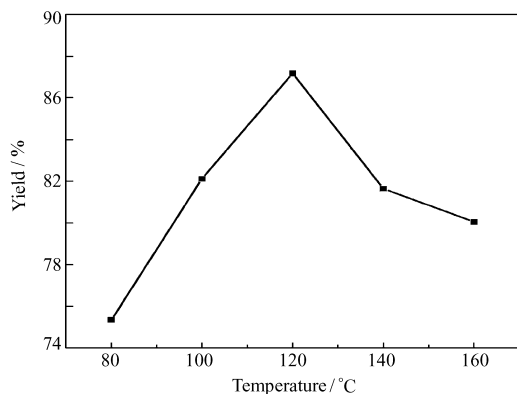


图 2 反应温度对产物收率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on the product yield

2.1.2 反应温度的影响 反应温度对反应过程有重要的影响。固定原料摩尔比 $n(\text{苯酚}):n(\text{DCPD}) = 5:1$, 反应时间 5 h, 催化剂质量分数为 1.5% 的条件下,考察了反应温度对产物收率的影响,实验结果如图 2 所示。从图 2 可知,随着温度的升高,产物收率呈抛物线变化,并在 120 °C 时达到最大值,此时反应充分完成;当温度高于 120 °C 时,会引起 DCPD 分解成环戊烯并发生自聚,使 DCPD 不能充分与苯酚反应,因而产率下降。

2.1.3 反应时间的影响 保持原料摩尔比 $n(\text{苯酚}):n(\text{DCPD}) = 5:1$, 反应温度 120 °C, 催化剂质量分数为 1.5% 时,比较不同反应时间下产物收率的变化,实验结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着反应时间的增加,产物收率升高,在达到 5 h 之后产物收率相对较高且变化较小。说明反应时间在 5 h 时,反应接近完成。但实际操作时应取时间较短者,并且反应时间过长,产物的表现性状变差。故最适宜反应时间为 5 h。

2.1.4 催化剂用量的影响 当 $n(\text{苯酚}):n(\text{DCPD}) = 5:1$, 反应温度 120 °C, 反应时间 5 h 条件下,催化剂质量分数对产物收率的影响如图 4 所示。由图 4 可知,产物收率的变化随着催化剂质量分数的增加

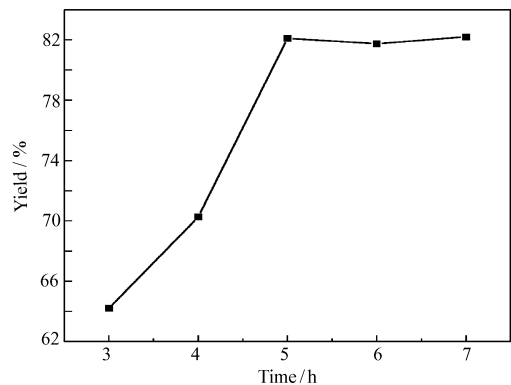


图3 反应时间对产物收率的影响

Fig.3 Effect of reaction time on the product yield

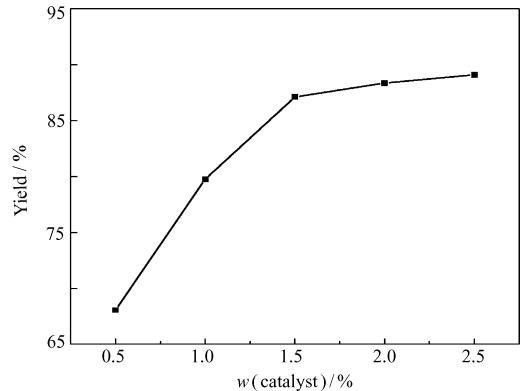


图4 催化剂用量对产物收率的影响

Fig.4 Effect of the amount of catalyst on the product yield

而增大,当催化剂使质量分数超过 1.5% 时,产物收率的变化不明显。催化剂用量过大会提高生产成本,因此催化剂质量分数选择 1.5% 的为宜。

通过比较不同反应条件对产物 DPR 收率的影响,最终确定合成反应的最佳工艺条件为:温度 120 ℃、 $n(\text{苯酚}):n(\text{DCPD})=5:1$ 、时间 5 h、催化剂质量分数为 1.5% 时,产物收率可达到 89%。

2.1.5 DCPD 苯酚树脂的脱色 影响树脂色泽有很多因素,一般主要有原料设备原因和工艺技术原因。对已有资料相对于影响树脂色泽原因的理论分析,得出影响树脂色泽的原因主要为碳五烯烃树脂聚合物链节中含有不饱和键,容易氧化成生色物质。并且原料苯酚游离的酚等杂质容易氧化成醌类等生色物质并最终导致树脂产生颜色^[15]。产物中因氧化而生色的物质可通过利用还原性物质对其进行还原处理,同时对不饱和键进行加成取代以达到降解颜色的目的^[16]。

本研究通过大量实验研究在保证选用原料为高纯化的前提下对 DCPD 苯酚树脂(DPR)进行颜色降解处理。将 $n(\text{苯酚}):n(\text{DCPD})=5:1$ 、反应时间 5 h、反应温度为 120 ℃ 和催化剂用量为总物料量的质量分数 1.5% 的工艺条件下制得的产物,在 H_2 气压力 1.5 MPa,催化剂 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 用量为原料质量分数的 0.5%,反应温度 80 ℃ 条件下对树脂进行脱色处理。所得产物 DPR 与国内外同类产物进行比较如表 1 所示。

表 1 国内外 DPR 的比较^[17-18]

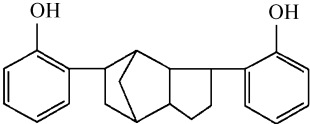
Table 1 Performance comparison of homemade and abroad DPR^[17-18]

	Color/Appearance	Yield/%
DPR	Light yellow viscous liquid	89
Native	Red solid	90 ~ 98
Abroad	Yellow brown solid	89 ~ 95

由表 1 的比较结果可以看出,经过催化加氢法进行脱色处理的 DPR 产物为浅黄色半透明液体树脂,产物颜色优于国内外的同类产物^[17-18],且收率也基本接近,由此可以说明,通过脱色处理后得到颜色更浅的产物,在对浅色树脂要求较高的领域,本产物有更好的应用价值。

2.2 DPR 结构表征

DPR 的¹H NMR 定量分析, δ :1.41 ~ 2.85 处的共振峰为脂环上的 H, δ 4.78 为酚羟基的 H, δ 6.80 ~ 7.30 为苯环上的 H。树脂中 3 种不同基团苯环、羟基、脂环的 H 质子数比为 8:2:14,由此可推算出相应基团的摩尔比为 $n(\text{苯环}):n(\text{酚羟基}):n(\text{脂环})=2:2:1$,其中的脂环结构含有 14 个 H 质子,从而可以



Scheme 1 Chemical structure of DPR

确定该 DCPD 苯酚树脂的化学结构,如 Scheme 1 所示。

产物 DPR 的红外光谱图如图 5 所示。从图 5 可以看出,曲线中波数为 3434 和 1353 cm^{-1} 的峰对应的是羟基的振动峰;波数为 2942 cm^{-1} 的是芳烃的振动峰;波数为 1596 、 1588 、 1495 和 1452 cm^{-1} 的峰对应的是苯环骨架的振动峰;波数为 751 cm^{-1} 对应的是脂环碳链骨架振动峰。DCPD 苯酚树脂结构中含有以上特征基团结构,可以判定产物为 DCPD 苯酚树脂。

3 结 论

本文以甲磺酸作为催化剂,苯酚与双环戊二烯直接反应成功地制备了双环戊二烯苯酚树脂,确定了适宜的合成工艺条件为: $n(\text{苯酚}):n(\text{DCPD})=5:1$,催化剂质量分数为 1.5% ,反应温度 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间 5 h 时,目的产物收率为 89% 。以催化加氢法对双环戊二烯苯酚树脂进行脱色处理,得到浅黄色半透明液体双环戊二烯苯酚树脂。本文为高质量的双环戊二烯苯酚树脂的合成提供了一条绿色的合成路线。

参 考 文 献

- [1] SUN Manling. Principle and Technology of Epoxy Resin[M]. Beijing:China Machine Press,2002:35-40(in Chinese). 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京:机械工业出版社,2002:35-40.
- [2] Zhang X H,Zhang Z H,Xia X N,*et al.* Synthesis and Characterization of a Novel Cycloaliphatic Epoxy Resin Starting from Dicyclopentadiene[J]. *Eur Polym J*,2007,**43**:2149-2154.
- [3] Ren H, Sun J Z, Wu B J, *et al.* Synthesis and Characterization of a Novel Epoxy Resin Containing Naphthyl/Dicyclopentadiene Moieties and Its Cured Polymer[J]. *Polymer*,2006,**47**:8309-8316.
- [4] Hwang H J, Li C H, Wang C S. Dielectric and Thermal Properties of Dicyclopentadiene Containing Bismaleimide and Cyanate Ester. Part IV[J]. *Polymer*,2006,**47**:1291-1299.
- [5] Hwang H J, Li C H, Wang C S. Synthesis and Properties of Bismaleimide Resin Containing Dicyclopentadiene or Dipentene. VI[J]. *Polym Int*,2006,**55**:1341-1349.
- [6] Hwang H J, Hsu S W, Chung C L, *et al.* Low Dielectric Epoxy Resins from Dicyclopentadiene-Containing Poly(phenylene oxide) Novolac Cured with Dicyclopentadiene Containing Epoxy[J]. *React Funct Polym*,2008,**68**:1185-1193.
- [7] Shieh J Y, Lin C Y, Huang C L, *et al.* Synthesis and Characterization of Novel Dihydrobenzoxazine Resins[J]. *Appl Polym Sci*,2006,**101**:342-347.
- [8] Hwang H J, Lin C Y, Wang C S. Flame Retardancy and Dielectric Properties of Dicyclopentadiene-Based Benzoxazine Cured with a Phosphorus-Containing Phenolic Resin[J]. *Appl Polym Sci*,2008,**110**:2413-2423.
- [9] Hwang H J, Shieh J Y, Li C H, *et al.* Dielectric and Thermal Properties of Polymer Network Based on Bismaleimide Resin and Cyanate Ester Containing Dicyclopentadiene or Dipentene III[J]. *Appl Polym Sci*,2007,**103**:1942-1951.
- [10] Shieh J Y, Hwang H J, Yang S P, *et al.* Synthesis and Properties of a Cyanate Ester Containing Dicyclopentadiene (II) [J]. *Polym Sci Part A: Polym Chem*,2005,**43**:671-681.
- [11] Nanlon Hiroaki, Kojima Eiji, Tamao Masato. Manufacture and Purification of Phenol-Dicyclopentadiene Polymers. JP 6399224[P],1986-10-16.
- [12] Daniel J Riley, Roman Loza. Process for the Preparation of Dicyclopentadiene Modified Polyester Resins. US 6515071B1 [P],2003-02-04.
- [13] KONG Zhenwu. Synthesis and Structure Characterization of Dicyclopentadiene Phenol Resin[J]. *Adhesion China*,1999,**20**(5):1-4(in Chinese).

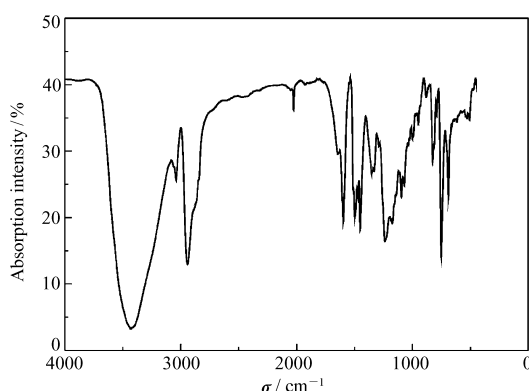


图5 DPR 的 FT-IR 光谱图

Fig.5 FT-IR spectrum of DPR

- [14] YU Meng, WANG Tao, ZHANG Lixin, *et al.* Synthesis and Curing of Dicyclopentadiene-Containing Epoxy Resin[J]. *J Beijing Univ Chem Technol*, 2006, **33**(3):89-93 (in Chinese).
于萌, 王涛, 张立新, 等. 苯酚双环戊二烯环氧树脂的合成与固化性能研究[J]. 北京化工大学学报, 2006, **33**(3):89-93.
- [15] ZHU Jianglin, WAN Shiguan, WANG Yonggang, *et al.* Synthesis and Application of Dicyclopentadiene Unsaturated Polyester Resin Used in Coatings[J]. *Paint Coat Ind*, 2008, **38**(10):52-55 (in Chinese).
朱江林, 万石官, 王永刚, 等. 涂料用双环戊二烯型不饱和聚酯树脂的合成及应用[J]. 涂料工业, 2008, **38**(10):52-55.
- [16] LIANG Pinghui. Formation of Epoxy Resin Colour and Its Preventive Measure[J]. *Thermosetting Resin*, 1998, (3):48-52 (in Chinese).
梁平辉. 环氧树脂颜色形成及其降低方法[J]. 热固性树脂, 1998, (3):48-52.
- [17] PAN Qiyang. Preparation of Dicyclopentadiene Phenol Resin[J]. *Peak Oil Fiber*, 2004, **3**:20-23 (in Chinese).
潘奇艳. 双环戊二烯苯酚树脂的制备[J]. 金山油化纤, 2004, **3**:20-23.
- [18] Mori S, Shimizu I. Processes for Producing Hydrocarbon/Phenol Resin and Producing Epoxy Resin. US 7060779B1[P], 2006-06-13.

New Synthetic Process of Dicyclopentadiene Phenol Resin

SUN Haojian, MA Yiwen, WANG Yuanrui, ZHANG Long*

(Jilin Provincial Engineering Laboratory for the Complex Utilization of Biomass and Petroresources,
School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012)

Abstract Dicyclopentadiene phenol resin (DPR) was prepared from dicyclopentadiene and phenol with methane sulfonic acid as the catalyst. The optimum conditions for the synthesis were as follows: $n(\text{phenol})/n(\text{DCPD}) = 5$; $w(\text{catalyst}) = 1.5\%$; temperature = 120 °C; time = 5 h; yield = 89%. The light yellow dicyclopentadiene phenol resin was obtained by the decoloring of catalytic-hydrogenation. The optimal conditions for the decolorization were as follows: hydrogen pressure = 1.5 MPa, $w(\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.5\%$, temperature = 80 °C, yield = 89%. FT-IR and ^1H NMR analysis identified the desired product. The product properties reached the international quality standards.

Keywords dicyclopentadiene, phenol, decolorization, dicyclopentadiene phenol resin