



聚双环戊二烯反应注射成型

黎华明 刘朋生 陈红枫

(湘潭大学化学系, 湘潭, 411105)

提要 本文介绍了国外有关聚双环戊二烯反应注射成型的研究进展, 讨论了国内进行聚双环戊二烯反应注射成型开发研究的现实意义, 并对这一领域的发展进行了展望

关键词 反应注射成型、聚双环戊二烯、聚合物加工

1 前言

反应注射成型(Reaction Injection Molding, 以下简称 RIM)是把液态单体或低聚物在高压条件下, 经过激烈的碰撞混合后注入模具中, 并直接从模具中得到制品的一种成型加工方法。该工艺具有高效、节能、产品性能好、制品设计灵活等优点。早在1966年, 前西德 Bayer 公司便开始对其进行研究。1969年, 在伦敦举行的塑料展览会上, 西德 Kauss - Mafer 公司首次展示了 RIM 成型机, 到1972年便开始有聚氨酯(PU)制品投放市场。随后, 该工艺在美国和西欧各国得到了迅速推广, 先后开发了环氧树脂、尼龙6、聚脲、丙烯酸-苯乙烯共聚物等的 RIM 生产方法。近年来, 我们对 PU 的 RIM 技术进行了广泛的研究。其中《陶瓷等静压成型高分子模具材料的研究》列入“八五”攻关课题^[1~5]。1985年, 美国的 Hercules 公司成功地开发了聚双环戊二烯的 RIM 生产方法^[6], 聚双环戊二烯(以下简称 PDCPD)是一种在无水无氧条件下形成的交联聚合物, RIM 是制备 PDCPD 的唯一方法^[7]。

2 国外有关双环戊二烯 RIM 的研究现状

双环戊二烯(以下简称 DCPD)RIM 最早是由美国 Hercules 公司开发的, 近年来, 国外对此

领域的研究日见深入, 尤以美国、日本为盛, 每年均有文献报道。表1列举了国外有关 DCPD-RIM 研究的体系、催化剂及反应条件等。从表1可以看出国外有关这一领域的研究工作有下列特点。

(1)从总体来看, 都是着重于制备工艺和反应条件方面的研究, 而有关基础理论和应用开发方面的研究报道很少。

(2)从研究的体系来看, 大多是纯 DCPD-RIM 或者在 DCPD 中加入一定量的添加剂进行制品改性。例如, 加入一定量的填料、阻燃剂、弹性体等, 而对于加入第二单体与 DCPD 进行共聚 RIM 的研究报道较少。

(3)从催化剂体系来看, 基本上都是采用 WCl_6 作为主催化剂, 甲苯为溶剂, Et_2AlCl 、 $EtAlCl_2$ 、 $Al(n-C_9H_{19})_3$ 等为活化剂, 同时在催化剂中加入一定量的 Lewis 碱或螯合剂, 在活化剂中加入一定量的醚、酮、醇或酯以控制催化体系的活性, 延长反应物料的存放期, 而对于廉价的新的催化体系的开发研究报道较少。



黎华明 25岁。理学硕士, 1989年~1992年期间在湘潭大学化学系刘朋生教授的指导下从事 PDCPD-RIM 的开发研究。现在广东省四会互感器厂材料研究所工作。

表 1 国外有关 PDCPD RIM 的研究情况

体 系	催 化 体 系		反 应 条 件			主 要 研 究 内 容	参 考 文 献
	Cat/溶剂	活化剂	模具温度	注射压力	成型周期		
			K	10 ⁴ Pa	sec		
DCPD	C1	Et ₂ AlCl	308.5	6.9	30	DCPD 的纯化、催化体系的活性调节、PDCPD 及加有弹性体 PDCPD 的 RIM 制备方法	〔9〕
DCPD/弹性体		EtAlCl ₂	~373.5	~34.5			
DCPD	C2	Et ₂ AlCl	308.5	6.9	120	催化剂的制备及活性控制，PDCPD 的 RIM 生产方法	〔10〕
			~373.5	~34.5			
DCPD	C1	Et ₂ AlCl	323.5	~689.7	30	催化体系的活性调节，PDCPD 及 PDCPD/弹性体的 RIM、RRIM 制备方法	〔11〕
DCPD/弹性体			~333.5				
DCPD/玻纤							
DCPD	C1	Et ₂ AlCl	323.5	6.9	30	活化剂的活性调节、PDCPD 的 RIM 生产方法	〔12〕
		TNOA	~333.5	~34.5			
DCPD/VBH	C1				120	催化体系的活性控制 DCPD/VBH、DCPD/EBH 共聚物的 RIM 制备方法	〔13〕
DCPD/EBH		Et ₂ AlCl	~343.5				
DCPD	C1	SnR ₃ H	~383.5		1500	重点介绍 Cat 的制备及活性调节，PDCPD 的 RIM 生产方法	〔14〕
DCPD	C1	TNOA	~353.5		180	重点在活化剂的活性控制、PDCPD 的 RIM 生产方法	〔15〕
		DOAI					
DCPD	C1	TNOA	~353.5		55~120	活化剂的活性控制、PDCPD 的 RIM 生产方法	〔16〕
		DOAI					
DCPD/PCTP	C1	TNOA	~343.5	6.9	30~40	阻燃剂 PCTP、BPCTP 的制备及含有阻燃剂 PDCPD 的 RIM 生产方法	〔17〕
DCPD/BPCTP				~34.5			
DCPD/发泡剂	C3	Et ₂ AlCl	373.5	6.9	30~120	泡沫 PDCPD 的 RIM 生产方法	〔18〕
			~398.5	~10.3			
DCPD/NNC	C1	TNOA			30~70	NNC、NMC、ENB 的制备及其和 DCPD 共聚物的 RIM 生产方法	〔19〕
DCPD/NMC		DOAI	343.5				
DCPD/ENB			~373.5				
DCPD	C1	TNOA			30	采用加热的方法，使 DCPD 在低温下仍保持液态，及低温下 PDCPD 的 RIM 生产方法	〔20〕
		DOAT	323.5	~689.7			
			~333.5				
DCPD/RX	C1	Et ₂ AlCl	308.5	6.9	20~30	催化体系的活性控制及 PDCPD (含 RX) 的 RIM 生产方法	〔21〕
			~373.5	~34.5			
DCPD/ENE	C4	Et ₂ AlCl/	367.5		300	P(DCPD/ENE) 的 RIM 生产方法	〔22〕
		SiCl ₄	~377.5				
DCPD/ENE	C1	Bu ₃ SnH/			180	PDCPD 的 RIM 生产方法，催化剂的制备及活性控制	〔23〕
		BF ₃ ·OEt ₂	~373.5				
DCPD/ENE	C1	Et ₂ AlI	~380.5		~180	DCPD/ENE 共聚物的 RIM 生产方法，及用炭黑增强的 RRIM 生产方法	〔24〕

C1—WCl₆/toluene C2—TaCl₅/toluene NMC—[(5-norbornenyl)methyl]-5-(5'-methyl-norbornenylcarboxylate)

C3—WCl₆/acetylacetone C4—[(C₁₀H₂₁)₃NH]₃MoO₄ ENB—5-ethylidene-norbornene

TNOA—tri-*n*-octylaluminum; PCTP—hexaphenoxy cyclotriphosphazene

VBH—5-vinylbicyclo(2.2.1)hept-2-ene; BPCTP—hexakis-(4-bromphenoxy)cyclotriphazene

EBH—5-ethylidene bicyclo(2.2.1)hept-2-ene; ENE—ethylidenenorbornene

DOAI—dioctylaluminum iodide; RX—卤代烃

NNC—[(5-norbornenyl)methyl]-5'-norbornenylcarboxylate

(4)从 RIM 的工艺条件来看,大都是低温、低压,模具温度一般在308.5~373.5 K,注射压力为68970 Pa~344850 Pa,成型周期为30~120 sec。

目前,美国 Hercules 公司和日本帝人公司正联合进行市场开发,现有一定量的商品供应市场,商品名为“METTON”^[8]。

3 研究 DCPD RIM 的现实意义

3.1 原料来源

近年来,DCPD 越来越多地引起广大研究者的关注,这是由于 DCPD 是活性很大的单体。目前,以其为原料的产品显著增多,以及由于乙烯生产的发展使以这些为原料的产品逐年增加。

DCPD 来源按其生产方法可分为3种:(1)合成法;(2)从煤焦油苯头馏分中回收,经过精馏提纯而得纯品;(3)从石油乙烯裂解副产品 C₅ 馏分中分离出 DCPD。

上述3种方法,对于第一种,由于工艺及成本等原因一般已不采用。目前世界上,大多数发达国家采用第三种方法。如日本的日立化学工业公司、瑞瓮公司可生产出纯度为90%~95%的 DCPD,法国开发的方法可生产98%的 DCPD,美国是 DCPD 的主要生产者,其中 Exxon、Monsanto、Union、Carbide 等几家公司的生产总量约为10 万 t/年,年增长率约为2%^[25]。

当前,我国 DCPD 的唯一来源是采用第二种方法生产。如上海焦化厂现建有200 t/年精制加工能力的装置^[26]。就当前的生产水平来说,我国的 DCPD 产量是有限的,但随着大庆、齐鲁、扬子、上海等30 万 t/年的乙烯装置相继投产,随着石油 C₅ 馏分分离 DCPD 的方法的解决,预计近几年内,DCPD 的产量会增至4~6万 t/年,为 DCPD 的应用提供了可靠的资源保证。因此,进行 DCPD-RIM 的开发研究,不但可以综合利用 DCPD 资源,而且对石油 C₅ 馏分分离技术的加速解决起到一定的推动作用,从某种意义上来说,这项工作是有超前意义的。

上来说,这项工作是有超前意义的。

3.2 DCPD RIM 的能耗及制品性能、用途

PDCPD RIM 原料体系的粘度小(约为0.3 Pa·s),故流动性好,混合容易,充模压力低,锁模压力下降,适于生产大型及形状复杂的制品。另外,PD CPD-RIM 可在室温下进行,所以节约能源(见表2),而且不需要使用脱模剂,工艺较简单,设备生产率高,能耗少,成本低。PD-CPD RIM 制品比一般注射成型制品成本低60%~80%(见表3)^[27]。因此,这种材料在市场很有竞争力。

表 2 不同 RIM 原料系统的成型条件

RIM 原料系统	成 型 条 件		
	原料加热温度	模具温度	注射压力
	K	K	MPa
聚 氨 酯	305.5~322.5	349.5~366.5	10.5~17.5
尼 龙	344.5~403.5	403.5~411.5	1.4~5.6
环 氧 树 脂	310.5~344.5	366.5~422.5	3.5~10.5
聚双环戊二烯	303.5~308.5	347.5~350.5	3.5~7.0

表 3 DCPD RIM 与热塑性塑料注射成型工艺比较

工 艺	混合压力 MPa	合模压力 MPa	成型周期 min	电力消耗	设备费用	施具造价	自动化程度	操作环境
RIM	3.5~7	0.3	0.5~2	小	小	便宜	可	良
TIM	100~180	30~50	2~3	大	大	高价	可	良

RIM — PDCPD-RIM

TIM — 热塑性塑料注射成型

PDCPD-RIM 制品具有优良的耐候性、优良的涂装性能以及优良的机械性能,它的抗冲击强度、弯曲模量及抗蠕性能比 PU 和 Nylon 都好,而且其性能与环境湿度无关,可在较宽的湿度和温度范围内使用,并可在热水介质中使用。表4中所列 PDCPD 的性能数据是当今的世界水平^[28]。

PDCPD 的用途很广泛,可在汽车工业、船舶工业、电信、电气机器、农业机具、运动器材、家用电器等方面应用,关于 PDCPD 制品的应用

表 4 PDCPD 的性能表

性 质	测试方法	未增强	20%玻纤增强
密度		1.04	1.16
弯曲弹性模量,MPa	D790	1860	2895
弯曲强度,MPa	D790	62	76
抗张强度,MPa	D638	34	34
伸长率,%	D538	70	25
平面抗冲击强度,J(300.5K)	—	15	12
平面抗冲击强度,J(244.5K)	—	12	12
缺口 Izod 抗冲击强度,J/m	D256	427	187
热变形温度,K	D648	458.5	368.5
线性热膨胀系数 10 ⁻⁶ m/m·K ⁻¹	D696	121	50
成型收缩率,m/m	D955	0.015	0.010
玻璃化转变温度,K	—	368.5	380.5

也将是一个有待于开发的崭新课题。

4 PDCPD RIM 的研究展望

目前,采用 RIM 生产 PDCPD 也还存在一些问题,主要是原料的纯度要求高,料液的存放期短,聚合反应易提前发生而影响注模。当前,DCPD 主要是从煤焦油的苯头馏分及石油的 C₅ 馏分中提炼出来的,组成复杂,纯化困难。DCPD 的纯度及料液的存放期的长短都将直接影响制品性能。其次是反应条件比较苛刻,要求在隔绝空气和湿气的条件下进行,第三是反应过程中放出大量的热,由于 PDCPD 的导热性差,因此,存在很大的温度梯度,对聚合物的性能产生不利影响。综上所述,今后 DCPD - RIM 的研究方向主要集中在以下几个方面。第一,在原料体系上对催化剂进行改进以降低 DCPD 的纯度要求,延长料液的存放期,缓和反应条件。第二,加强基础理论方面的研究,包括聚合反应机理,聚合物性质与其影响因素间的定量关系以及“RIM 单元操作”的理论研究,其目的是为了通过控制反应条件来控制制品的性能。第三,成型设备上的改进,如为了能达到精确计量和控温

的目的,在成型设备上使用微处理机以校正 A、B 两组分的比率和控制 RIM 加工参数;为了提高碰撞混合水平而改进混合头的结构等。

5 结束语

综上所述,由于 RIM 工艺先进,DCPD 原料丰富价廉,PDCPD 产品性能优良,制品用途广泛,因此,进行 DCPD - RIM 的开发研究是很有现实意义的。

6 参考文献

- 1 刘朋生等,聚氨酯反应注射成型中 B 料的研究,中国塑料,1990,3(4):44
- 2 刘朋生等,聚氨酯弹性体反应注射成型的研究(Ⅰ)——多元醇 2M134 与 MDI 合成 B 料,湘潭大学自然科学学报,1990,4(12):42
- 3 刘朋生等,聚氨酯弹性体反应注射成型——由混合多元醇液化改性 MDI,合成橡胶工业,1991,14(4):263
- 4 刘朋生等,聚氨酯弹性体反应注射成型的研究——多元醇 3MD46 与 MDI 合成 B 料,高分子材料科学与工程,1991,5(7):60
- 5 刘朋生等,陶瓷等静压成型高分子模具材料的研究,湘潭大学自然科学学报,1991,4(13):78
- 6 Hercules Corporated, Wilmington Del.,Celluar Thermoset Polydicyclopentadiene. United States Patent, 4496668. 1985
- 7 Gear R P. Proc. Nat. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. Detroit, 1985. 28(30):104
- 8 Macosko. C. W. PDCPD :A New Structural Resin,Plast, Eng,1985,11(4):21
- 9 Clenn M. Tom, Wilmington Del,Cycloolefin,Purification Method and Polymerization Composition, United States Patent,4584425,1986
- 10 Hercules Plaza,Method for Making a Cross - linked Dicy - Clopentadiene Polymer, European Patent,142861,1985
- 11 Daniel. W. Klosiewicz. Method for Making a Dicyclopentadiene theRmoset Polymer. United States Patent,4400340, 1985
- 12 Donglas R. Leach. Method, Composition and Product, Produced by Delation in the Polymerization of Cycloolefins. United States Patent,4598102. 1986
- 13 Minato - Ku Tokyo (JP). Production of Polysubstituted Norbornenes,European Patent,264260,1988
- 14 Willem Badhuisweg. Bulk Polymerization of Dicyclopent -

- adiene. European Patent 222432, 1986
- 15 Nelson, Lawrence Lee. Rate Moderated two Component Metathesis Catalyst System European Patent, 294620, 1988
- 16 Hercules Incorporated, Wilming Del. Thermally Activated two Componset Metathesis Catalyst System. United States Patent, 4727125. 1988
- 17 Paul A. Silver, Alexander Lukaces, Phorphazene Flame Retardants for RIM Polydicyclopentadiene. United States Patent, 4607077. 1986
- 18 Lawrence Lee. Thermoset Polydicyclopentadiene. United States Patent, 4476668, 1985
- 19 Hara Shlgeyoshi. Metathesis Polymerized Copolymer. European Patent, 286839, 1988
- 20 Herbert H. Espy. Coversion of Solid Dicyclopentadiene to a Liquid Monomer for Use in RIM. United States Patent, 4751337. 1988
- 21 Norman R, Nowburg, Method for Making Thermoset Polydicyclopentadiene and the Product so Produced. United States Patent, 4481344. 1985
- 22 Nippon Zeon Co. Process for Preparing Thermosetting Resin. European Patent, 286871. 1988
- 23 Hercules Incorporated. Bulk Polymerization of Cycloolefins, Coating Microencapsulated Blowing Agent RIM. European Patent, 348852, 1990
- 24 Hara Shlgeyoshi. Black Pigmented Polymer Compositions for RIM, European Patent, 374997. 1990
- 25 浅井治海, 双环戊二烯应用, 石油化工译丛, 1983, 14(6), 70, 1984, 15(1): 57
- 26 张焕全, 双环戊二烯(或环戊二烯)的开发和应用途径, 化学世界, 1991, 4: 97
- 27 Macosko C. W. PDCPD: a New Structural Resin Poised for the 80's. Plast. Eng, 1985, 11(4): 26
- 28 Libor Matejka. Polymerization of Dicyclopentadiene: A New RIM System. Journal of Applied Polymer Science, 1985, 30(5): 2787—2803

Polydicyclopentadiene Reaction Injection Molding

Li Huaming, Liu Pengsheng, Chen Hongbiao

(Department of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Summary In this paper, the research achievement and development of polydicyclopentadiene reaction injection molding (PDCPD RIM) were reviewed, The importance and purpose of making a study on it were also discussed, And finally the development trend and prospect in the field of PDCPD RIM to future were given.

Key words Reaction injection molding, Polydicyclopentadiene, Polymer processing