

DCPD改質不飽和聚酯樹脂之物理性質

陳素貞 邱顯堂

摘要

本研究選擇DCPD為改質劑，探討DCPD含量對改質UPR之加工性及物理特性的影響。經由 H^1 NMR鑑定及DMA之測試，確認改質UPR之化學結構，隨DCPD含量之增加，UPR之反式結構有下降之趨勢，導致二元環所形成之立體障礙隨之增大，硬化物之物理性質隨UPR反式結構比例增加表現優良，證實經DCPD改質之UPR可獲得易加工、低收縮性及良好機械性質的特性，最佳莫耳量控制在0.75mole~1.00mole之間。

關鍵字：改質不飽和聚酯、玻璃轉移溫度、體積收縮率。

Physical Property of Unsaturated Polyester Resin Modified by Dicyclopentadiene

Su-Chen Chen and Hsien-Tang Chiu

Abstract

In the current study, the effect of DCPD contents to the processibility and physical properties of modified unsaturated polyester are examined. From the results of the H^1 NMR identification for the chemical structure of modified UPR, it is confirmed that the trans-structure of UPR decreases as the DCPD content increases thus the increase of stereo obstacles formed by binary rings. Physical properties of the cured materials increase as the trans-structure in the UPR increase. It is found that the DCPD modified UPR may obtain good characteristics, such as easy to process, low volumetric contraction, and excellent mechanical properties. The optimal mole content of DCPD added in the UPR system is controlled within 0.75 ~ 1.00 mole.

Keywords: Dicyclopentadiene(DCPD), modified, Unsaturated polyester resin (UPR), glass transition temperature (T_g), volumetric reduction ratio.

一、前言

不飽和聚酯樹脂(unsaturated polyester resin UPR)是由不飽和二元酸、二元醇與作為改質之飽和酸所共聚合而產生，不飽和聚酯樹脂常應用於各種工業製品，如強化塑膠、塗料....等領域。為了因應各種不同性能之需求，發展出不飽和聚酯樹脂的改質方法，最常使用的是以物理添加，混合去達到改質目的，例如抗收縮劑的添加⁽¹⁾，增稠劑的添加⁽²⁾，與耐火材摻合，期望達到較少的體積收縮率⁽³⁾、改變加工性及耐燃的目的。但物理改質方法效果有限，並且有相容性的問題存在，因此，化學改質的方法逐漸受到重視。經由化學改質後的不飽和聚酯樹脂具有較穩定的性質，並且沒有相容性的問題出現，這是因為化學改質是利用合成聚合過程導入改質單體，以達成改質的目的；最近的報告指出，於UPR中導入DCPD可獲致高反應性、低黏度及較佳耐燃性之效果⁽⁴⁻⁶⁾，但有關DCPD改質UPR物理性質之文獻則很少；因此，本研究擬對DCPD改質劑含量對UPR硬化物之物理性質影響加以探討，利用

¹H NMR, DMA, tensile tester, 以瞭解DCPD改質UPR之結構與物理性質之相關性，瞭解加工性與物理性質平衡點，並確立DCPD改質UPR之最佳莫耳含量。

二、實驗

2.1 modified UPR的製備

本研究採用之實驗原料有順丁烯二酸干Maleic anhydride,(MA ; Riedel-De Haen AG Seelzn-Hannover 產品)、二乙二醇Diethylene glycol ,(DEG ; Ferak Berlin) 、雙環戊二烯Dicyclopentadiene,(DCPD ; Ferak Berlin)、觸媒Hydrofluoroboric acid (HBF₄)、抑制劑1,4-dihydroxybenzene、硬化劑tert-butyl perbenzate(TBPB)。以上原料依表1的比例配方配成五種實驗樣品：No.1至No.5，反應參數為改質劑DCPD的含量。

樣品的合成過程皆採用二段式實驗。No.1在第一階段先行加入所需MA量的三分之一(1/3)莫耳數與足量的DEG，在170°C下進行聚縮合反應，待

酸值達200以下後，再加入餘留的MA，慢慢升溫至200°C繼續反應，直至黏度達200~300Pa*S止。No.2至No.5則同時配合半酯化法。在第一階段反應，先加入足量之MA(1.25mole)與DEG(1.00mole)反應至酸值達200以下，降溫至125°C，加入觸媒 HBF_4 、慢慢滴入DCPD至反應平衡，再次升溫至170°C，爾後逐漸升溫至200°C，直至反應終了。

2.2 核磁共振光譜 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

少量樣品No.1~No.5溶入 CDCl_3 中完全溶解後，置入內徑4mm高4.2~4.5cm的測試管，使用Resonance instruments公司的MARAN 20之NMR儀器進行鑑定。

2.3 試片製作

取100份之樣品No.1~No.5，加入4phr之硬化劑 (tert-butyl perbenzotate TBPB)，以二段昇溫方式先於100°C下，烘烤30分鐘到2.5小時，再昇溫至130°C，在烘箱內進行硬化反應30分

鐘。所得試片供性質測試之用。

2.4 動態機械分析(dynamic mechanical analyzer DMA)

使用Du Pont公司的動態機械儀，型號DMA983，以1Hz之共振頻率5°C/min掃描速率測量，試片尺寸長度3.6~6.5cm，厚度2mm。

2.5 硬度測試

使用Future-tech 公司型號FR-e 的Rockwell type 硬度計進行硬度測試。

2.6 機械強度 (Mechanical properties)

尺寸為2mm x 5mm x 10mm的試片，以萬能強度拉力試驗機(Universal tension tensile tester)在5mm/min的速度下，測得最終斷裂強度及伸長率。

2.7 黏著強度測試

利用3cm x 10cm之鋁片，將少量modified UPR塗於兩片鋁片之間，使接觸面積約2cm x 2cm，再經由二段昇溫方式硬化，第一段在104°C加熱後，再

以130°C 加熱使之硬化，使兩片鋁片接著後，以萬能強度拉力試驗機在5 mm/min的速度下，測得黏著強度。

2.8 體積收縮率

硬化後樹脂的比重- 樹脂液比重
----- =體積收縮率
硬化後樹脂的比重

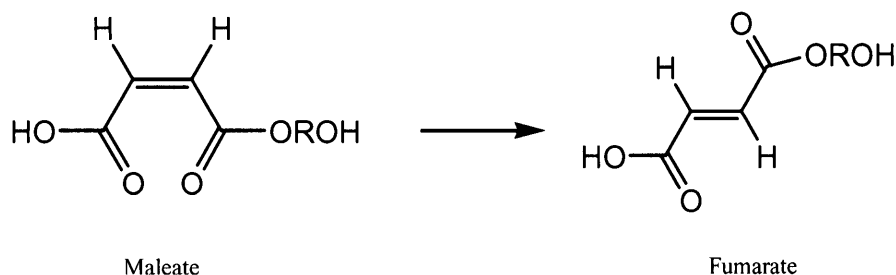
其中，硬化後樹脂以小數點下四位的微量天平測得，而液體比重則經由10ml之華頓比重瓶測得。

三、結果與討論

3.1 DCPD改質UPR之化學結構

利用核磁共振光譜(NMR)，可得知

由於 maleate - fumarate isomerization發生在聚酯反應之前，且受反應環境、反應物(酸、二元醇)及觸媒的影響反應如下〔8,9〕：



由圖1(a)~(e)中，可以發現隨DCPD莫耳含量增加，6.2ppm及6.8ppm之位移相對量有明顯之變化。由於6.2ppm之maleic Acid位置屬cis Form，而6.8ppm之Fumaric

不同成分組成，在受外加磁場的影響之下，有不同之共振效應，當同一結構組成在不同化學環境下，因不同之遮蔽效應(shielding effect)會有不同之化學位移表現在NMR光譜圖中，可決定各官能基結構排列狀況^{〔7〕}。圖1(a)~(e)為不同DCPD含量之H¹-NMR譜圖。

H¹-NMR光譜中吸收峰面積與核子數目有直接比例關係，經由H¹-NMR的光譜圖中積分面積的大小，可得各組成之含量多寡。在位移6.2ppm及6.8ppm分別表示maleic acid及Fumaric acid 位置，以此兩位置出現之吸收峰面積，可以判別改質不飽和聚酯樹脂之異構化率。

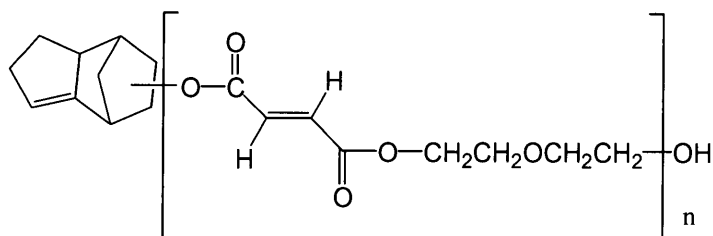
Acid 位置屬 trans Form；若將此兩位置出現之吸收峰面積以異構化率，即ISO(%)表示之，則

$$\text{ISO}\% = (\text{trans}/(\text{trans}+\text{cis})) \times 100\%$$

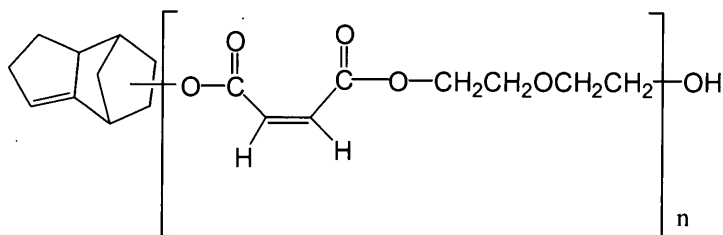
經計算後，可得表2 DCPD含量與異構化率之關係表，結果顯示，DCPD含量增加，異構化率隨之下降，亦即trans之比率隨DCPD含量之增加，由83.8%降低到31.4%。

cis and trans結構分別表示如下：

trans-結構



cis-結構



此種cis及trans 結構對交鏈形成網狀結構之反應性具有密切之關係，一般而言，不飽和酸以trans結構存在時，較易與交鏈單體形成網狀結構，因此，由表 2之結果可推估0.75 mole DCPD改質之UPR，由於具有較高 trans比率，故

較有利於交鏈之硬化反應。

3.2 DCPD改質UPR之分子運動性

不飽和聚酯樹脂受硬化劑(TBPB)引發而與交鏈單體進行網狀成形交鏈反應。^(8,9) 網狀成形交鏈反應主要有三

個階段 (1) 短距離的化學交鏈反應，包括styrene- styrene自身聚合、styrene-UPR共聚合及UPR-UPR雙鍵聚合 (2) Microgel 粒子與Microgel 粒子間距離的結合反應 (3) 結合(1)與(2)的結構形成巨大的網狀分子。第一階段受到TBPB的引發產生自由基，第二階段Microgel粒子的產生，此時對應的時間為凝膠點，第三階段Microgel粒子與Microgel粒子間逐漸結合凝聚成巨大網狀分子。其中第一階段的短距離化學反應與TBPB的濃度有關，隨著TBPB濃度增加，產生的自由基越多，分子間的鍵結機會很大，因此凝膠點附近黏度增加的越慢，第二階段以後的反應，則由反應官能基團的數目及反應性所決定，因第二階段控制反應因子為擴散反應，唯有較高濃度及較高溫度影響反應的進行。

圖2為，加入定量 4phr 硬化劑 (TBPB)的硬化成形物，經由DMA測試的結果，其玻璃轉移溫度整理於表3。

由圖2中顯示未含有DCPD之UPR出現明顯的玻離轉移溫度，比含有DCPD改質的UPR還低，另未含有

DCPD之UPR出現兩個特性峰，含有DCPD莫耳量之UPR卻只出現一個特性峰，顯示硬化過程中未含有DCPD之UPR有相分離的現象發生，使在較低溫度下有特性峰出現，表示未含有DCPD之UPR經硬化後的交鏈密度不如含有DCPD之UPR來得緻密，造成此現象的原因，可能是因為有DCPD的添加，使得在UPR結構中的立體障礙現象增加，將未交鏈的小分子包覆在裡面，因此無相分離的現象。交鏈硬化主要是以第二階段的大分子團與大分子團之間交鏈鍵結為主，因為大分子團不易移動，所以Tg溫度提高。此外，隨著DCPD莫耳含量的增加Tg有下降的趨勢，推測是因為DCPD莫耳含量增加時，烯類之不飽和雙鍵逐漸被環內雙鍵所取代，環內雙鍵反應性較低，使得網狀構造不易緊密結合。

3.3 體積收縮率

表4顯示不同DCPD莫耳含量之體積收縮率，發現隨DCPD莫耳含量的增加體積收縮率明顯的由6.3%下降至2.6%；體積收縮率之問題對於不飽和

聚酯樹脂而言是一直存在的，因此有關這方面的研究很多，但大部分皆以物理性的添加方式去改善，如典型的低收縮劑(low profile agent LPA)。而在以DCPD改質方面發現除了降低黏度有利於加工，還可達到降低體積收縮率之功效，這是因為以線性長鏈狀方式存在之不飽和聚酯預聚物，經硬化後成為高度交鏈之網狀結構，當鏈長越長且交鏈點距離越遠時，體積收縮的情況就更嚴重了，而DCPD改質之不飽和聚酯樹脂首要功用就是縮短鏈長，再加上雙鍵間的距離會因形成含內雙鍵而縮短，因此達到降低之體積收縮率是可預期的。

3.4 靜態機械性能

圖3為不同含量DCPD改質UPR之stress - strain 曲線，由圖中發現，當DCPD含量為0.75 ,1.0 mole 時表現很好的抗張強度伸長率，但增加至1.25 mole 時抗張強度已降低，增加至1.50 mole 時，改質UPR抗張強度伸長率明顯低，並表現出脆性。此現象對應於 H^1 -NMR之異構化率及DMA之玻璃轉移溫度可得到相關的解釋，由表2知當DCPD含

量在0.75及1.0 mole時，其異構化率為66.4 %與64%，對應於圖7，DCPD含量在0.75及1.0 mole時，它們stress - strain曲線很相似並接近，推估因異構化率高為具有較高之trans比率，較利於交鏈反應，因此表現高的應力與應變值，以及高的玻璃轉移溫度88.76°C 與98.76°C，當含量增加至1.25mole及1.50 mole，異構化率降至32.3% and 31.4%，其trans比率降低，不易交鏈，亦改變硬化後產品之性質，其抗張強度與伸長率有下降的趨勢，其玻璃轉移溫度相對降至69.89°C及74.86°C。

3.5 硬度

由表5得知DCPD莫耳含量改變，對於最終產品的硬度影響並不大，由於硬度的大小關係著最終硬化成形的產品好壞，當硬度差距不大時，可以視為硬化成形結果相當。

3.6 黏著強度

圖4為不同DCPD含量黏著強度值，圖中發現在DCPD含量0.75 mole 時，改質UPR的黏著強度明顯的由

40.2Kg/mm²上升至45.75 Kg/mm²比未含有DCPD改質UPR增加，此表示DCPD對UPR黏著力有提高之助力，但DCPD含量太多時，其黏著強度逐次的降低。

四、結論

綜合上述研究，DCPD改質UPR硬化後，對物性的影響有具體的結果：

1. 在體積收縮率測試結果，發現DCPD的改質有助於不飽和聚酯樹脂在加工時體積收縮率的問題，DCPD含量愈高相助性愈好。
2. DCPD改質UPR的力學性能，經由動態的DMA與靜態機械性能測試結果，發現0.75mole ~1.0mole DCPD含量表現出較高的玻璃轉移與機械特性。
3. 對硬化後的成形物，DCPD的加入對硬度影響不大。但在黏著力方面DCPD 0.75mole含量時，黏著強度明顯增加。

由以上的結果，當 DCPD改質UPR在其加工性與物理特性平衡的要求下，DCPD 莫耳含量最佳控制在0.75mole~1.00mole之間。

Reference

1. Reiko Saito, Wai-Ming Kan and L. James Lee, *Polymer*, 37(16), 3567 (1996)
2. Yuen-yuen Chiu, Reiko Saito and L. James Lee, *Polymer*, 37(11) 2179 (1996)
3. Ronald R. Hill, Jr. Shailesh, V. Muzumdar, *Polym. Eng. Sci.*, 35, 10 (1995)
4. Uwe Schulz, Mikael Skrifvars, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 527 (1997)
5. Shailesh V. Muzumdar and L. James Lee, *Polym. Sci.*, 31, 23 (1991)
6. R. Dell' Erba, E. Martuscelli, P. Musto, and G. Ragosta, *Polym. Networks Blends*, 7(1), 1 (1997)
7. Karin Hietal, Andrew Root, Mikael Skrifvars, Franciska Sundholm, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 77 (1997)
8. Y. S. Yang, J. P. Pascauit, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 133 (1997)
9. Y. S. Yang, J. P. Pascauit, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 147 (1997)

表1 實驗樣品成份比例

Material (mole)	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
MA	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
DEG	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
DCPD	0.00	0.75	1.00	1.25	1.50

1. catalyst, HBF_4 : $\text{wt}(\%) = (\text{MA} + \text{DEG} + \text{DCPD}) \times 0.04 \%$

2. inhibitor: $\text{wt}(\%) = (\text{MA} + \text{DEG} + \text{DCPD}) \times 0.4 \%$

3. dilute agent, styrene: $\text{wt}(\%) = (\text{MA} + \text{DEG} + \text{DCPD}) \times 30\%$

表2 不同含量DCPD改質UPR 異構化率

DCPD Mole Content	0	0.75	1.00	1.25	1.50
Degree of Isomerization ^(a)	83.8%	66.4%	64.0%	32.3%	31.4%

(a) $\text{ISO} \% = (\text{trans} / (\text{trans} + \text{cis})) \times 100\%$

表3 不同含量DCPD改質UPR之硬度值

DCPD mole content	0	0.75	1.00	1.25	1.50
Hardness(shore D)	63.7	68.2	70.1	68.3	69.4

表4 由DMA測試之不同含量DCPD改質之UPR

DCPD (mole)	Tg (°C)
0	11.13 67.76
0.75	88.85
1.00	98.76
1.25	69.89
1.50	74.86

表5 不同含量DCPD改質UPR之體積收縮率

DCPD	Density	density	Volumetric
Mole content	before Cure	after cure	Reduction Ratio
	(g/cc)	(g/cc)	(%)
0.75	1.275	1.194	6.3%
1.00	1.274	1.232	3.3%
1.25	1.243	1.205	3.0%

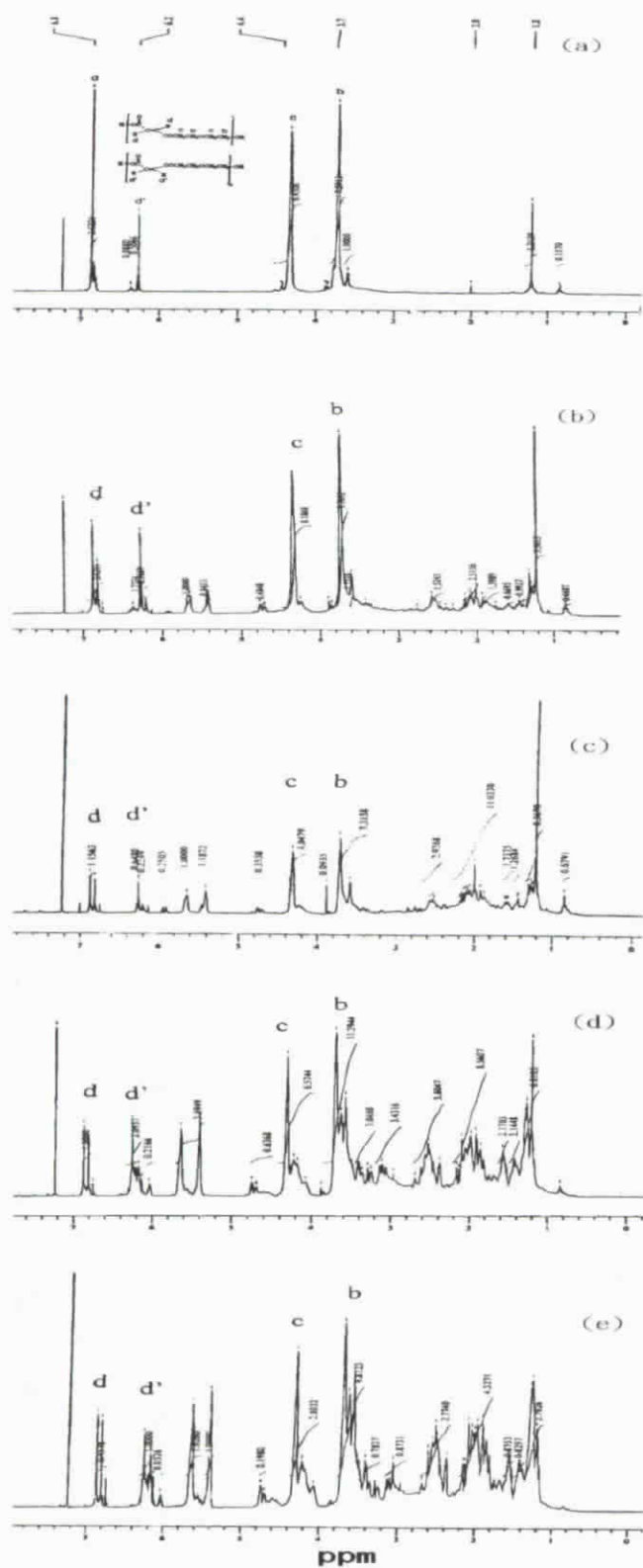


圖1 不同含量DCPD改質之UPR的 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜 (a) 0 mole (b) 0.75 mole (c) 1.00 mole (d) 1.25 mole (e) 1.50 mole

圖2. 不同含量DCPD改質之UPR之 DMA 圖

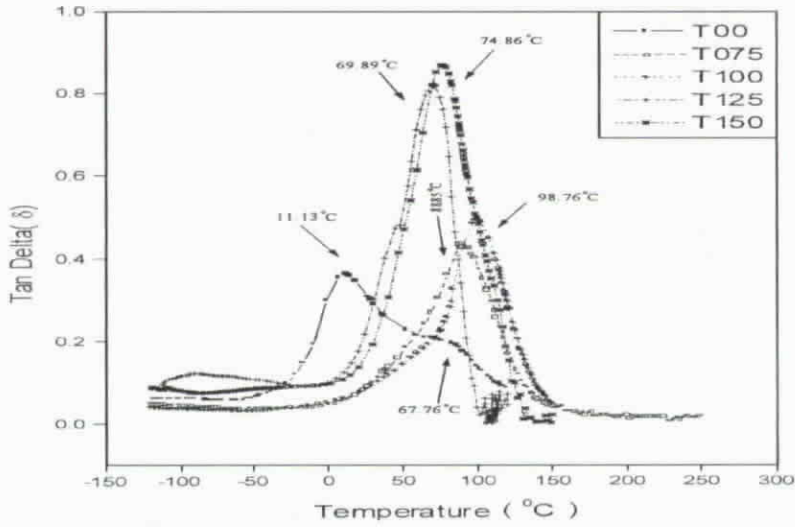
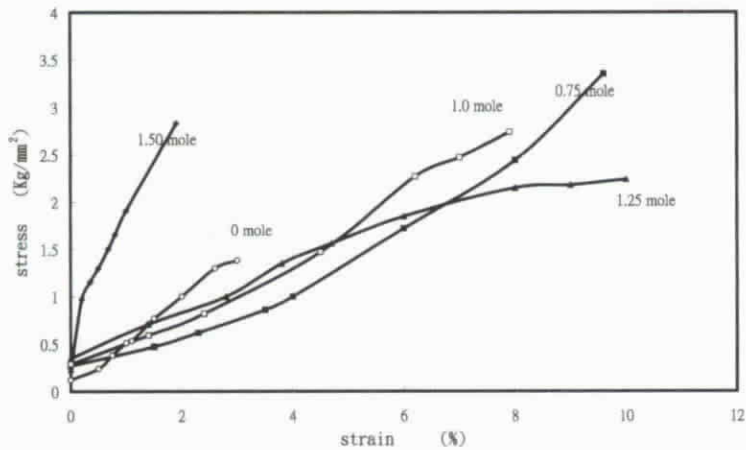


圖3 不同含量DCPD改質之UPR應力-應變關係圖



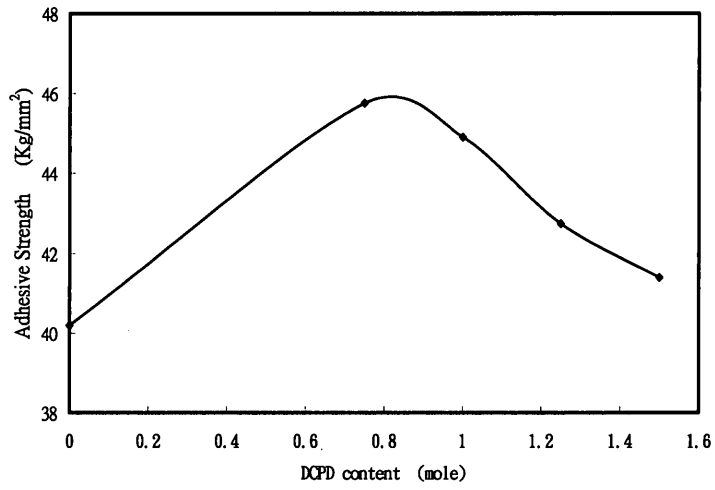


圖4. 不同含量DCPD改質之UPR粘著強度