

顺酐聚酯多元醇的合成及应用研究

左晓兵^{1,2}, 朱亚辉¹, 俞丽珍¹, 高坡¹, 王娟¹

(1. 常熟理工学院化学与材料工程系, 江苏常熟 215500;

2. 江苏省新型功能材料重点实验室, 江苏常熟 215500)

摘要: 制备出一种新型聚氨酯漆包线漆。将顺酐、乙二醇、甘油进行共缩聚, 合成出一种顺酐聚酯多元醇, 然后与异氰酸酯交联剂配合制备出漆包线漆。研究表明: 采用顺酐、甘油、乙二醇在 200℃ 反应约 3 h, 再采用二甲苯共沸回流 40 min, 制备出一种酸值 1.2、熔点 40 ~ 50℃、数均分子量 4 396、无色透明的顺酐聚酯多元醇; 所制备漆包铜线的直焊温度为 330℃, 软化击穿温度为 230℃, 击穿电压 5.3 kV, 介质损耗曲线的拐点温度值达到 145℃。

关键词: 顺酐聚酯多元醇; 漆包线漆; 直焊性

中图分类号: TM245 + .1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)11-0064-03

Preparation and application of maleicanhydride modified polyester polyols

ZUO Xiao-bing^{1,2}, ZHU Ya-hui¹, YU Li-zhen¹, GAO Po¹, WANG Juan¹

(1. Department of Chemistry and Material Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China;

2. Jiangsu Laboratory of Advanced Functional Materials, Changshu 215500, China)

Abstract: A novel polyurethane enamel is prepared by isocyanate adhesive and polyester polyol, which is synthesized by copolycondensation of maleicanhydride, glycol and glycerol. The results show that at the conditions of the reaction of maleic anhydride, glycol and glycerol at 200℃ for 3 hours and then 200℃ for 40 min in xylene, a colorless transparent maleic anhydride modified polyester polyol with 1.2 of acid value, 0 ~ 50℃ of melt point and 4 396 of molecular weight is synthesized. The enamel wire exhibits good performance of solderability temperature of 330℃, cut through temperature of 230℃, breakdown voltage of 5.3 kV, the tgδ curve inflexion temperature of 145℃.

Key words: maleicanhydride modified; polyester polyol; enamel; solderability

聚酯多元醇是一类重要的低聚物, 在制备电子元器件灌封材料、绝缘布、绝缘层压板、硅钢片绝缘漆、浸渍绝缘漆、漆包线漆等绝缘材料领域内业已获得广泛的应用^[1-2]。目前漆包线漆工业上使用的聚酯多元醇大多为以苯酐和苯二甲酸为主材料的芳香族聚酯多元醇, 然而含有大量芳香结构的聚酯多元醇脆性大, 易老化, 聚合物外观色泽不良, 合成过程中醇酸缩聚反应活性低^[3-4]。脂肪族聚酯多元醇合成过程中醇酸缩聚活性虽然较高, 但其强度弱, 很难直接用于各种绝缘材料的制备^[5-6]。因此, 笔者拟定顺酐、乙二醇、甘油三元共缩聚体系, 合成一种顺酐改性的脂肪族聚酯多元醇; 然后将其与异氰酸酯交联剂配合、涂制固化成漆包铜线, 并测定其绝缘漆膜性能, 期望获得柔韧性和耐热性俱佳的新型聚氨酯漆包线漆新品种。

1 实验部分

1.1 主要原料

己二酸、顺酐、乙二醇、甘油、甲酚、二甲苯、环烷酸锌均为市售工业级原材料; 催化剂、异氰酸酯交联

剂由本实验室提供。

1.2 聚酯多元醇的合成

在装有回流冷凝管、温度计、搅拌器及分水器的四口反应器中加入计量反应物, 通入氮气, 升温至 130℃ 左右, 同时开动搅拌, 缓慢升温至 200℃, 维持 200℃ 反应至出水量很少时, 向分水器中加入二甲苯带水, 再维持 200℃ 回流至反应结束。

1.3 漆包铜线的涂制

将上述的聚酯多元醇、异氰酸酯交联剂、甲酚、二甲苯、环烷酸锌按一定比例混合均匀, 制得透明的漆液。然后将洁净铜丝浸取漆液, 在 250℃ 下烘烤 3 min, 重复操作 2 次即可。

1.4 分析与测试

用美国 Thermo 公司生产的 NICOLET380 傅里叶红外光谱仪测定聚酯多元醇的红外光谱; 用瑞士 Mettler Toledo 公司生产的 TGA/SDTA851° 型热失重分析仪测定聚酯多元醇的热失重曲线; 用英国 Polymer Laboratories 公司生产的 PL-GPC50 凝胶渗透色谱仪测定聚酯多元醇的分子质量; 用瑞典 Rheological Instrument AB 公司生产的旋转流变仪测定聚酯

多元醇的动态流变性能;用上海迪安电工器材有限公司生产的介质损耗仪测定漆包线的介质损耗曲线;聚酯多元醇的熔化温度、酸值、羟值分别按 GB 5536—85、HG—569—77、GB 7193.2—87 方法测定;漆包铜线的性能按 GB/T 4074.1—2008 方法测定。

2 结果与讨论

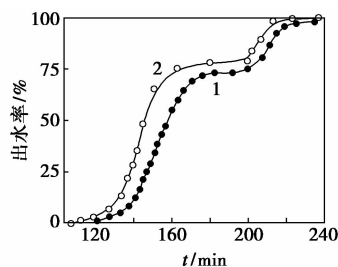
2.1 聚酯多元醇的合成与表征

采用顺酐、乙二醇、甘油共缩聚制备出一种顺酐聚酯多元醇(MAPOL)。为便于比较,采用己二酸等摩尔代替顺酐在相同条件下制备出己二酸聚酯多元醇(AAPOL)。表1列出了2种聚酯多元醇的性质和分子质量。2种聚酯多元醇均为无色透明的黏性半固体,分子质量相近;酸值均很小,说明羧基反应完全;MAPOL比AAPOL具有相对较高的熔点,这是由于MAPOL分子链上顺酐结构单元含有双键,双键影响碳碳键的内旋转,导致分子链的刚性和链间作用力增加。

表1 顺酐聚酯多元醇与己二酸聚酯多元醇的性质及分子质量

聚酯多元醇	外观	熔点/ ℃	酸值/ mg(KOH)·g ⁻¹	M _n	M _w
MAPOL	无色透明黏性半固体	40~50	1.2	4396	8835
AAPOL	无色透明黏性半固体	30~40	1.1	4405	8854

聚酯多元醇合成的本质是醇酸缩聚反应,因此通过测定反应过程中出水率随时间的变化可以方便地研究其反应过程。图1为聚酯多元醇合成过程中出水率与时间的关系曲线。合成过程的2个阶段对应曲线上出水率为0%~70%和70%~100%两部分。曲线第一部分在反应3h,出水率达70%左右时,曲线趋于平缓,说明缩聚反应开始减慢,然而当缩聚过程进入曲线的第二部分,出水率再次快速

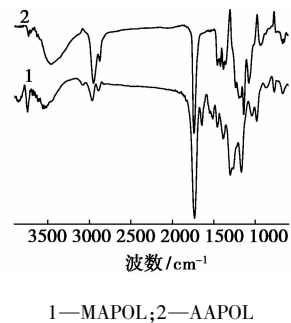


1—MAPOL;2—AAPOL

图1 聚酯多元醇合成过程中出水率与时间关系

增加,大约40min出水率便接近100%。说明在缩聚过程的后期采用二甲苯带水回流工艺可以加快缩聚反应,提高反应程度。比较两曲线,合成MAPOL过程中的出水率慢于AAPOL,说明顺酐的缩聚活性低于己二酸。这是由于顺酐分子中的双键和酯羰基存在 $\pi-\pi$ 共轭作用,因此减弱了缩聚过程中醇羟基对酯羰基碳原子的亲核反应活性。

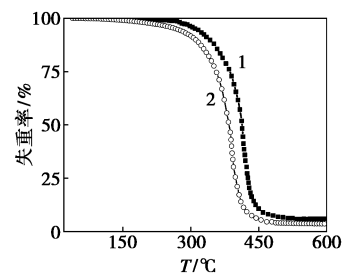
图2为2种聚酯多元醇样品的红外光谱曲线。在 3450 cm^{-1} (O—H伸缩振动), 2956 cm^{-1} 和 2867 cm^{-1} (分子链上的C—H伸缩振动), 1727 cm^{-1} (酯羰基C=O伸缩振动), 1300 cm^{-1} 和 1244 cm^{-1} (酯键C—O伸缩振动), 731 cm^{-1} (酯基C—O面外变形振动)为聚酯多元醇的特征吸收峰。比较两曲线,MAPOL在 1631 cm^{-1} 有C=C伸缩振动特征吸收峰,说明在所设定的反应条件下顺酐结构单元被成功地引入到聚酯多元醇分子链上。



1—MAPOL;2—AAPOL

2.2 聚酯多元醇的性能研究

图3是2种聚酯多元醇的热失重曲线。可以看出,MAPOL在相同失重温度下的失重残留率比AAPOL均高,说明顺酐结构单元的引入能提高聚酯多元醇的热分解稳定性。在失重温度大于 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,2种失重曲线趋于接近,并均具有约6%的分解残留,这个检测结果对提高漆包线漆膜的焊锡性能、减少焊锡残渣是非常有利的。

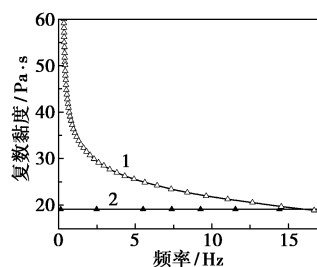


1—MAPOL;2—AAPOL

图3 聚酯多元醇的热失重曲线图

在漆包线漆涂装和热固化过程中,聚酯多元醇

的流变性能将会对漆膜表面和内在性能产生重要影响,因此测定了2种聚酯多元醇的动态流变性能。图4是聚酯多元醇黏度与剪切频率的关系曲线。在较低剪切频率下 MAPOL 具有较高的复数黏度,而随剪切频率增加,黏度迅速下降至与 AAPOL 相近。MAPOL 这种具有明显剪切变稀的性能将有助于漆液流平,形成良好的漆膜表面。



1—MAPOL;2—AAPOL

图4 聚酯多元醇复数黏度与频率的关系曲线

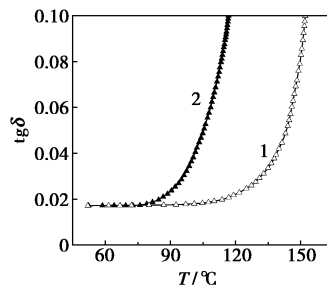
2.3 漆包铜线的性能

表2列出了由2种聚酯多元醇制备的漆包铜线的性能。在330℃下均可直焊,说明具有很好的直焊性能。由MAPOL制备的漆包铜线具有更高的软化击穿温度、击穿电压以及更优的耐盐水针孔性。说明将顺酐引入聚酯多元醇分子链中,在不影响漆膜焊锡性的同时,可以有效改进漆膜的耐温性、绝缘性、漆膜柔韧性和附着力。

表2 由MAPOL和AAPOL制备的漆包铜线性能

制备漆包铜线 的聚酯多元醇	3%延伸 针孔/个	焊锡性 330℃/s	软化击穿温度 2 min/℃	击穿电压/ kV
MAPOL	0	1	230	5.3
AAPOL	2	1	160	3.5

为进一步考察所制备绝缘漆膜的实用性,测定了上述2种漆包铜线的介质损耗曲线,进一步表征绝缘漆膜的耐热等级。图5为2种聚酯多元醇制备的漆包铜线的介质损耗曲线。比较2种曲线,由MAPOL制备的漆包铜线的介质损耗曲线的拐点温度高出约50℃,曲线的拐点温度值达到145℃。



1—MAPOL;2—AAPOL

图5 由MAPOL和AAPOL制备的漆包线的
介质损耗曲线

3 结语

①采用顺酐、甘油、乙二醇在200℃反应约3h,再采用二甲苯共沸回流40min,可以制备出一种数值1.2、熔点40~50℃、数均分子量4396、外观为无色透明的顺酐聚酯多元醇。②采用顺酐聚酯多元醇制备的漆包铜线的直焊温度为330℃,软化击穿温度为230℃,击穿电压5.3kV,拉伸盐水零针孔,介质损耗曲线的拐点温度值达到145℃。与相同条件下己二酸聚酯多元醇制备的漆包铜线相比,在漆膜热性能、绝缘及漆膜附着性等方面均有较大幅度提高。可见顺酐聚酯多元醇可以用于制备综合性能较好、耐热等级接近155级的新型聚氨酯漆包线漆。

参考文献

- [1] 晃国库,郭武学,赵亚娟. 聚酯多元醇的合成方法研究[J]. 长春工业大学学报:自然科学版,2007,28(1):17-21.
- [2] 左晓兵,蒋锡群,朱俊,等. 含THEIC聚酯多元醇齐聚物的合成、表征及性能研究[J]. 高分子材料科学与工程,2002,18(3):81-85.
- [3] 赵术娟,钟宏,曹占芳. 聚酯漆包线漆的研究进展[J]. 铜业工程,2007(4):33-36.
- [4] 瞿金清,黄洪,黎永津,等. 聚氨酯涂料的研究进展[J]. 广东化工,2001(1):14-23.
- [5] 张新峰,俞建勇. 高分子量聚己二酸乙二醇酯的合成及表征[J]. 纺织科技进展,2007(2):30-33.
- [6] 邓铭明,于九皋. 酶催化脂肪族聚酯的合成[J]. 高分子通报,2007(3):61-66. ■

欢迎浏览《现代化工》网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的,目前开通近10年,已成为编辑部和外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容,为浏览者提供更多有价值的信息,编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的《现代化工》网站不但可以提供电子版期刊内容,同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>。