

磷酸與草酸亞錫對不飽和 聚酯樹脂酸價之影響

Effect of Phosphoric Acid and Stannous Oxalate on
Acid Number for Preparing Unsaturated Polyester

摘 要

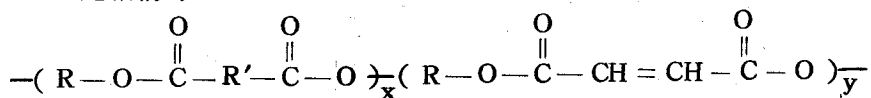
張立源

酸價在不飽和聚酯樹脂中佔著極重要的地位，本實驗係以馬來酸酐 (Maleic Anhydride)、酞酸酐 (Phthalic Anhydride) 及丙二醇 (Propylene Glycol) 為原料經縮合聚合製備不飽和聚酯樹脂，並以草酸亞錫為催化劑及磷酸為穩定劑，探討其對不飽和聚酯樹脂酸價之影響。

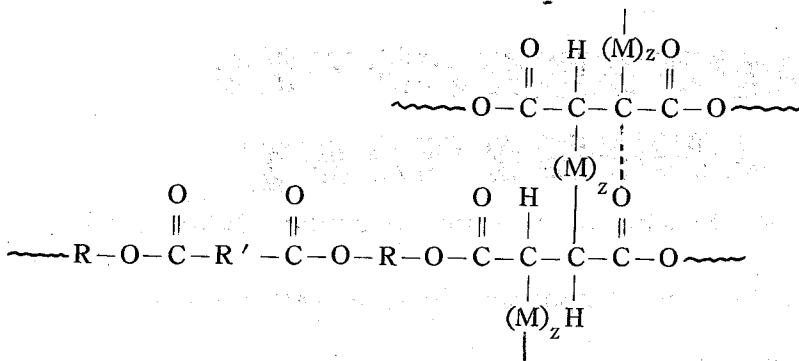
1. 前 言

一般所稱之聚酯 (Polyester)，即是分子鏈上含有酯結合 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ 之高分子化合物，如聚酯纖維特多龍 (Tetoron) 等，稱為飽和聚酯樹脂。另外一種聚酯，稱為不飽和聚酯樹脂 (UP, Unsaturated Polyester)，含有不飽和雙鍵與苯乙烯 (Styrene) 等單體，經由催化劑與促進劑等作用，產生交聯結構 (Crosslinking)，形成強韌、耐撞擊之塑膠，也就是俗稱玻璃纖維補強塑膠 (FRP, Fiberglass Reinforced Plastics)，可製成浴缸、游艇等，FRP 係利用未經交聯之不飽和聚酯樹脂與玻璃纖維加工而成，其品質之優劣對其使用壽命有極大之影響，所以如何製得品質優良之不飽和聚酯樹脂，對於 FRP 製品，實是一個重要之課題，今日，不飽和聚酯樹脂所代表的複合材料，是以 FRP 為中心，非常具有將來性，其他如用於汽車、電機用的預混合材料 (Premix)，塗料用、注型用、裝飾用的鈕扣、化粧板及樹脂混凝土，其應用範圍相當廣泛。^{1,2,3}

UP 之結構可寫為下式，一般係由不飽和多羧基酸、飽和多元基酸及二醇類經縮合聚合



而成，再由單體如苯乙烯等稀釋，然後經過交聯作用後可得下式結構。

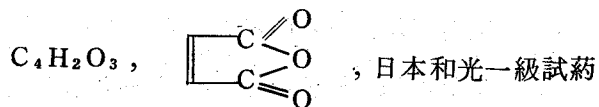


在飽和聚酯PET (Polyethylene Terephthalate) 的製程中，常加入穩定劑，以降低成品之酸價。各廠家之穩定劑皆不相同，以磷酸當為PET 製程中之穩定劑，係是瑞士 Inventa 公司製造PET 的技術，但以磷酸應用在不飽和聚酯樹脂上之研究，似乎未曾有人發表，故本研究係在UP 之合成上，探討磷酸對其酸價之效用。

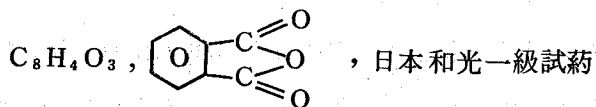
2. 實 驗

2 - 1 試藥

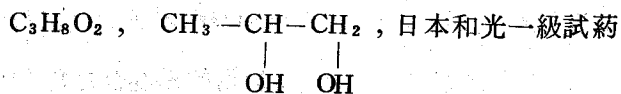
①馬來酸酐 (MA, Maleic Anhydride)



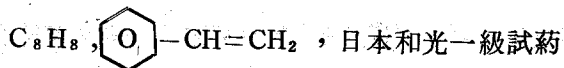
②酞酸酐 (PA, Phthalic Anhydride)



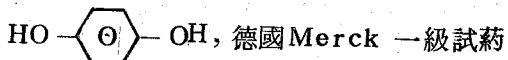
③丙二醇 (PG, Propylene Glycol)



④苯乙烯 (St, Styrene)



⑤ p - Hydroquinone



⑥丙酮 (Acetone)

日本和光一級試葯

⑦磷酸 (Phosphoric Acid) , 85 %

H_3PO_4 , 日本和光一級試葯

⑧草酸亞錫 (Stannous Oxalate)

$S_nC_2O_4$, 德國Merck 一級試葯

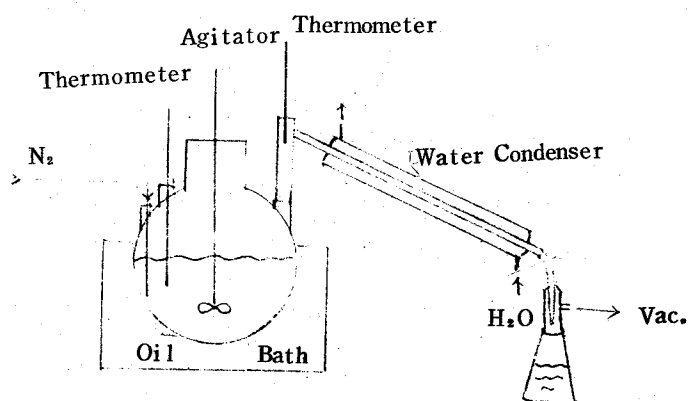
⑨氮氣 (Nitrogen)

N_2 , 市販 50kg 鋼瓶裝實驗室用氮氣

⑩ 0.1 N KOH - EtOH 溶液

以乾燥之鄰苯二甲酸氫鉀 (KHP, Potassium Acid phthalate) 標定之。

2 - 2 實驗裝置



2 - 3 實驗方法

- ①將丙二醇 320g (4.2mole , 5 % 過量)、馬來酸酐 196g (2mole)、酞酸酐 296g (2mole) , 85%磷酸 0.26g (320 ppm) 及草酸亞錫 0.36g (440ppm) 加入四孔圓底燒瓶中並攪拌之, 且通入氮氣。^{2,4,5,6}
- ②用油浴將溫度徐徐提升, 約至 94 °C 時, 即成溶液狀態, 20min後溫度升至 174 °C , 此時反應產生之水開始餾出, 再經 40 min 後溫度提升至 180 °C , 再 30 min 後升至 194 °C, 反應溫度保持在 190 ~ 200 °C 。
- ③自開始加熱起, 每隔 1 hr 或 0.5hr 取樣品 1 ~ 2 g , 溶於 50ml 丙酮中, 用 0.1 N KOH - EtOH 溶液滴定之, 測其酸價。
- ④經 6 hr 後, 因反應已大部份完成, 餾出之水變成甚少, 故改用抽真空 (300mm Hg), 將水抽出。

- ⑤反應 10hr 後即停止實驗，並將其冷卻至 100°C，迅速倒入含 0.02g p-Hydro-quinone 之苯乙烯單體 140ml 中，並一邊攪拌之。
- ⑥重複①~⑤之實驗，但將磷酸之含量改為 0, 100, 200, 500 及 700 ppm。
- ⑦重複①~⑤之實驗，但將 SnC_2O_4 之含量改為 0, 100, 200, 300, 600 及 800 ppm。
7,8,9,10

2 - 4 分析方法

酸價之分析 (Acid Number Analysis)

取不飽和樹脂樣品 1~2 g 加入 50ml 丙酮中，溶解後加入三滴酚酞乙醇溶液當指示劑，用 0.1N KOH-EtOH 溶液滴至淡粉紅色為止，並量取 50ml 丙酮如上述方法作空白實驗。(因丙酮中含有約 0.003% 之醋酸)。

$$\text{Acid No. (mg/g or g/kg)} = 56.1 \times N \times \frac{A - B}{E}$$

A = KOH-EtOH 溶液被不飽和聚酯消耗之毫升數

B = KOH-EtOH 溶液被 50ml 丙酮消耗之毫升數

E = 不飽和樹脂樣品重 (克)

N = KOH-EtOH 溶液之克當量濃度 (Normality)

3. 結果與討論

Table 1. SnC_2O_4 含量 440 ppm, 反應溫度 190~200°C, 酸價與反應時間之關係

酸價 反應時間	H_2PO_4 (PPM)	0	100	200	320	500	700
2 hr		120	99	94	80	80	79
3 hr		107	86	83	69	68	69
4 hr		96	77	71	58	60	58
5 hr		83	67	64	46	47	46
6 hr		71	58	54	41	40	40
7 hr		64	52	49	33	34	33
8 hr		59	47	45	30	30	30
9 hr		56	45	43	30	30	30
10 hr		58	45	42	30	29	30

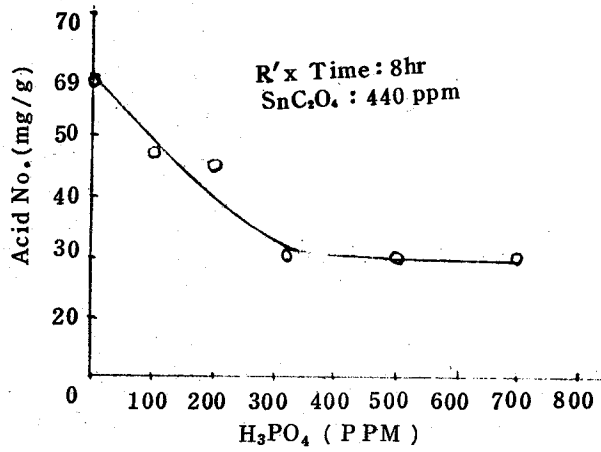
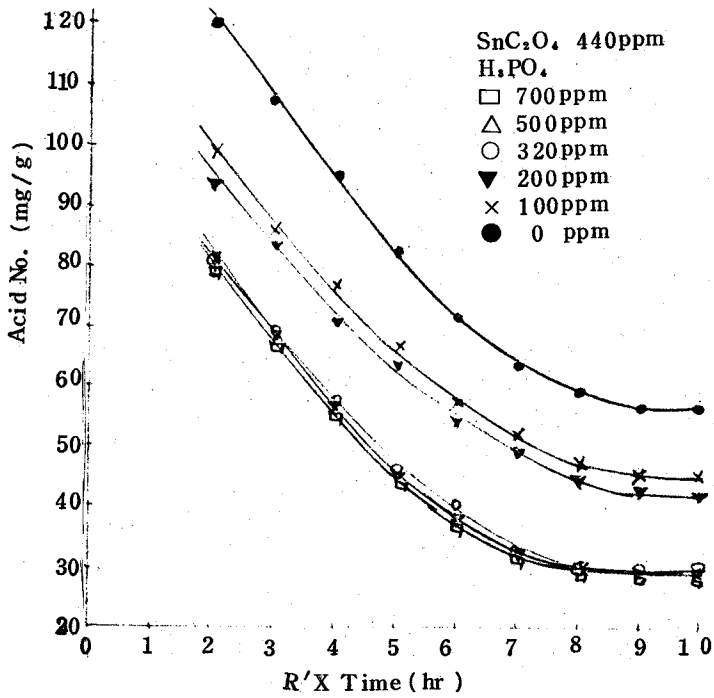
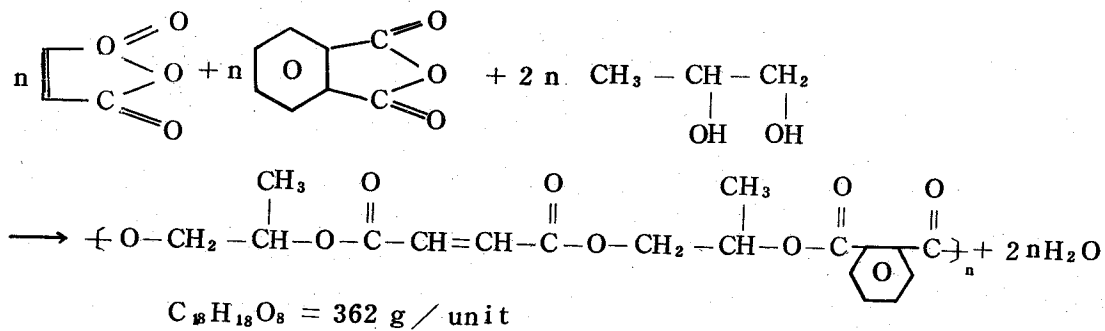


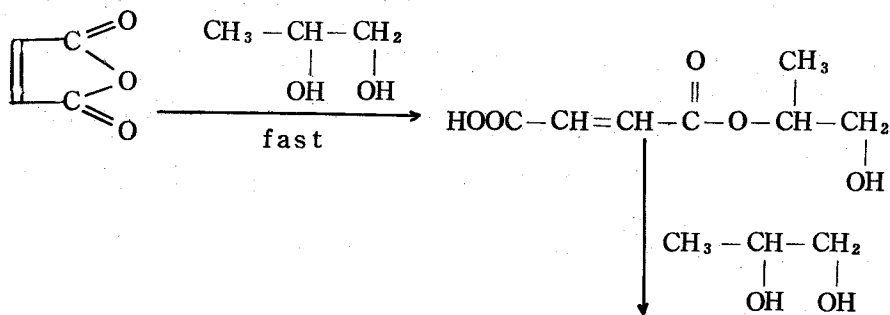
Fig2. H₃PO₄ 含量對酸價之影響

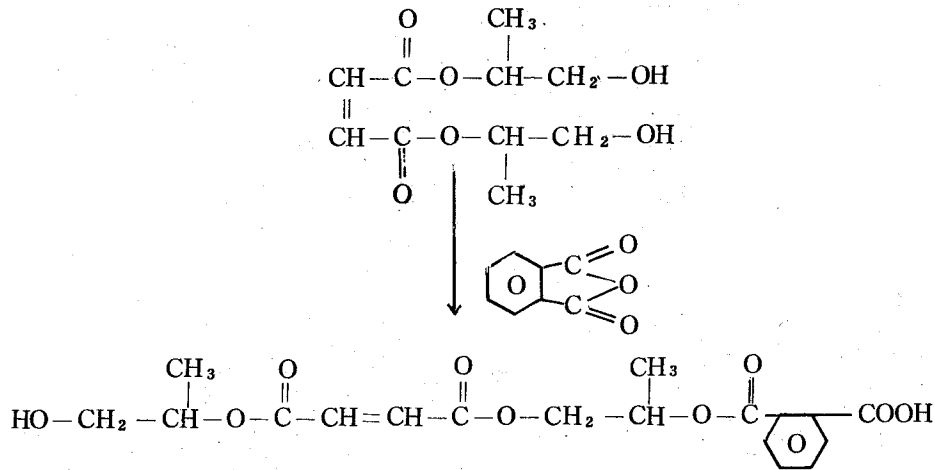
Fig1. 酸價與反應時間之關係

不飽和聚酯樹脂之總反應方程如下：

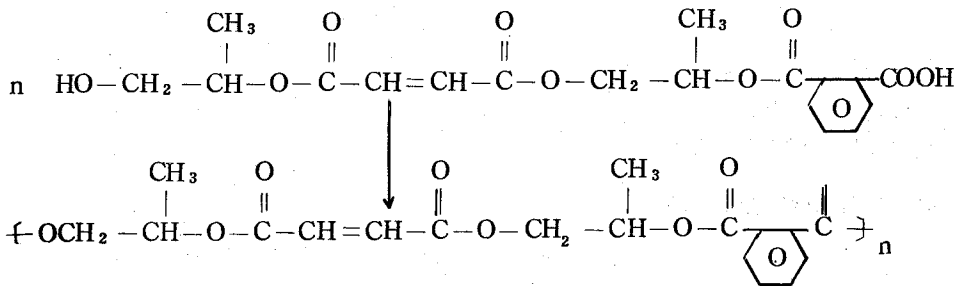


其反應可分為兩個階段，第一階段為MA、PA之開環反應。





第二階段為酯化反應 (Esterification) 。



反應速率第一階段較第二階段快，因第一階段之酐基 (Anhydride Group) 較第二階段之酸基 (Acid Group) 易於與氫氧基起反應，且第一階段之開環反應為放熱反應，故在加溫時需徐徐加熱，以防放熱反應之發生而使溫度急遽上升。

由 Table 1. 及 Fig 1.、Fig 2. 可知，磷酸對不飽和聚酯樹脂之酸價影響甚鉅，不加磷酸時在反應 2 hr 之酸價為 120 mg/g，反應 8 hr 取樣分析，其酸價仍高達 59 mg/g，即使再增長反應時間，酸價也不顯著降低，且有略微回升之趨勢，因反應末期長時間之加熱，裂解之因素就顯得重要，部份的裂解，就會使酸價提高。磷酸含量為 100 及 200 ppm 時，酸價漸顯降低，反應 8 hr 之酸價在 45 ~ 50 mg/g 之間，顯然磷酸已有降低酸價之效用，唯用量偏低，酸價未臻理想。磷酸含量高於 300 ppm 以後酸價大幅降低，反應 2 hr 之酸價已低至 80 mg/g，反應 8 hr 之酸價為 30 mg/g，反應時間再增長，酸價已不復降低，此時因反應已完全。磷酸含量增到 500 及 700 ppm 時，對酸價之影響與 320 ppm 時同等效力，未見增加其效果，足見在不飽和聚酯樹脂之合成中，磷酸含量約在 300 ppm 時最為適宜。

Table 2. 反應溫度 $190 \sim 200^{\circ} \text{C}$, 反應 8 hr, H_3PO_4 含量 320 ppm, SnC_2O_4 含量與 Acid No. 之關係

SnC_2O_4 (ppm)	0	100	200	300	440	600	800
Acid No. (mg/g)	40	36	33	30	30	29	30

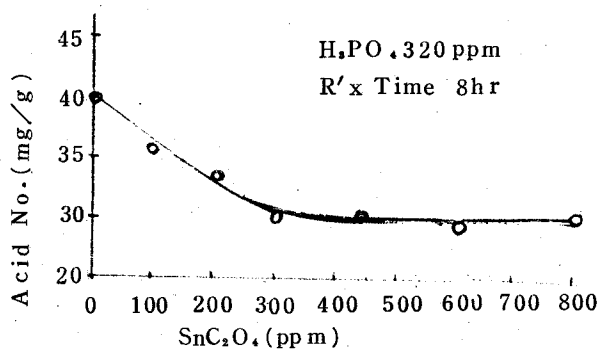


Fig. 3 SnC_2O_4 含量對 Acid No. 之影響

在此實驗中，以草酸亞錫當為縮合聚合之催化劑。加入磷酸 320 ppm 當穩定劑而無加入草酸亞錫時，反應 8 hr 之酸價為 40 mg/g ，當草酸亞錫之含量為 300 ppm 以上時，酸價則約為 30 mg/g ，且不因草酸亞錫含量增多而再降低，故草酸亞錫對酸價只略有影響，並未具有顯著之效用。

4. 結 論

- (一) 磷酸對不飽和聚酯樹脂酸價之降低，顯然有效，磷酸含量在 300 ppm 以上時，可將酸價降至 30 mg/g 。
- (二) 本實驗以草酸亞錫當縮合聚合之催化劑，在磷酸含量 320 ppm 下做實驗，草酸亞錫對酸價略有影響，唯其效用並非異常顯著。

參考資料

1. Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Edition, Vol. 20 p. 791
2. ポリエステル樹脂, 滝山榮一郎。
3. Plastics Technology, Robert V. Milky
4. Organic Polymer Chemistry, Saunders
5. Polymer Chemistry, Stevens

8

6. Techniques of Polymer Synthesis & Characterization, Braun,

p. 211 ~ 212

7. Japan 26714 (1974)

8. Japan Kokai 72391 (1974)

9. Japan Kokai 66798 (1974)

10. Chem. Abstract Vol. 85 47548 e