

酚醛环氧型乙烯基酯树脂固化过程的研究

(Investigations of Curing Processes of Novolac-
epoxy Type Vinyl Ester Resin)

胡春圃 王惠琼 茅俐兰(华东化工学院)

酚醛环氧型乙烯基酯树脂(以下简称W2-1树脂),是一类新型的不饱和聚酯树脂。它可用通用不饱和聚酯树脂室温固化的引发体系进行室温固化,固化树脂具有优良的机械强度、耐温性能以及耐腐蚀性能。然而,固化树脂的各种化学、物理性能在很大程度上取决于固化树脂的结构。本文研究了多种不饱和聚酯树脂的氧化-还原引发体系及固化条件对W2-1树脂固化过程及最终固化树脂性能的影响,并与通用不饱和聚酯树脂(307树脂)和双酚A型聚酯树脂(323树脂)进行了比较。

试验方法

一、不同室温固化配方

研究W2-1树脂(由实验室合成)的室温固化过程时,选用了表1所示的固化配方。试验所用的几种过氧化物的活性氧含量经测定,其结果如表2所示。

表 1. 试验所用的各种室温固化配方^{*1}

| 组 分 | 室温固化配方型号 | | | | | | | |
|--------------------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 树 脂 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 过氧化甲乙酮 (60%) | 1.5 | | 1.5 | | 1.5 | | | |
| 过氧化环己酮 (50%) | | 2.0 | | 2.0 | | 2.0 | | |
| 过氧化二苯甲酰 | | | | | | | 1.0 | 1.0 |
| 过苯甲酸叔丁酯 | | | | | 0.5 | 0.5 | | 0.5 |
| 环烷酸钴 ^{*2} | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | | |
| 二甲基苯胺 (10%) | | | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 2.0 | 2.0 |

* 1. 各组份均为重量份数。

* 2. 含钴量为6%。

表 2. 几种过氧化物的活性氧含量

| 过氧化物类型 | 活性氧含量(%) |
|---------|----------|
| 过氧化甲乙酮 | 9.39 |
| 过氧化环己酮 | 5.84 |
| 过氧化二苯甲酰 | 6.63 |

二、树脂固化时放热曲线的测定

测定了树脂固化时的 SPI 标准放热曲线^[1]。固化配方: 树脂 100 份(重量份数, 具体用 10 克)、过氧化二苯甲酰 1 份。将树脂与引发剂秤量入Φ20mm 的玻璃试管中搅匀后, 立即在 82°C 时测定放热曲线。

三、评价树脂固化过程的其他试验方法

1. 树脂固化度的测定 将已秤量的粉末状固化树脂包覆在定量滤纸中, 然后放在沙氏萃取器中用丙酮回流萃取 15 小时(回流时间与萃取程度曲线表明, 经 13 小时后已萃取完全)。最后在 80°C 烘箱中干燥 2 小时, 计算树脂萃取后的保留部分, 称为固化度。

2. 固化树脂热变形温度的测定 用 WX-2 型热变形温度测定仪测定。测定时负载 4 公斤/毫米², 升温速度 3~5°C/分。试样面积为 1 厘米²左右、厚为 5 毫米左右的浇铸体。

3. 弯曲强度与巴柯硬度的测定 按常规方法测定。

结 果 和 讨 论

一、不同的室温引发体系对树脂固化过程的影响

SPI 标准放热曲线因为固定了引发体系与固化温度, 可以用来比较不同类型的不饱和聚酯树脂在固化过程中的活性(见图 1)。

由于 W2-1 树脂与 307 树脂中阻聚剂含量不同, 因此从图 1 的曲线无法比较两者的凝胶时间与固化时间。但图 1 的曲线显示出两种树脂放热曲线上的转折温度接近, 而 W2-1 树脂的最高放热峰温度(232°C)要比 307 树脂的(195°C)高得多。由此可见, W2-1 树脂较 307 树脂有较高的活性。

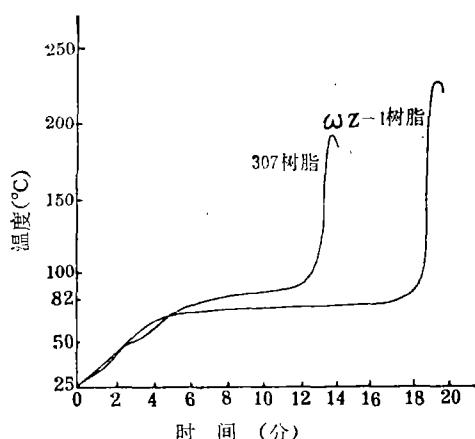


图 1. W2-1 树脂与 307 树脂的 SPI 标准放热曲线

表 3. 不同的室温引发体系对 W2-1 树脂固化后物理性能的影响

| 室温固化配方类型 | 固化度 (%) | 热变形温度 (°C) | 巴柯硬度 | 弯曲强度 (公斤/厘米²) |
|----------|---------|------------|------|---------------|
| 1 | 85 | 67 | 44 | 728 |
| 2 | 82 | 64 | 37 | 672 |
| 3 | 91 | 89 | 39 | 913 |
| 4 | 90 | 66 | 39 | 824 |
| 5 | 92 | 78 | 40 | 904 |
| 6 | 88 | 72 | 38 | 742 |
| 7 | 87 | 129 | 47 | 718 |
| 8 | 90 | 119 | 51 | 1207 |

表 4. W2-1 树脂与 323 树脂在不同的室温引发体系下固化后的物理机械性能

| 室温固化配方 | 固化度 (%) | | 热变形温度 (°C) | | 巴柯硬度 | | 弯曲强度 (公斤/厘米²) | |
|--------|---------|--------|------------|--------|---------|--------|---------------|--------|
| | W2-1 树脂 | 323 树脂 | W2-1 树脂 | 323 树脂 | W2-1 树脂 | 323 树脂 | W2-1 树脂 | 323 树脂 |
| 1 | 85 | 83 | 67 | 51 | 44 | 34 | 728 | 342 |
| 7 | 87 | 85 | 129 | 90 | 47 | 29 | 718 | 764 |

同时研究了不同的室温引发体系(见表 1)引发 W2-1 树脂固化时的活性,且测定了 W2-1 树脂固化后的固化度以及多种物理性能,并与 323 树脂进行了比较(见表 3 和 4)。通过一系列试验可知,不同的室温引发体系引发 W2-1 树脂固化时的活性并不相同,它们按下列顺序递减:

过氧化二苯甲酰体系 > 过氧化甲乙酮体系 > 过氧化环己酮体系。

引发体系中各组分的用量对树脂的性能也有很大影响(见表 5)。

表 5. 引发体系各组分用量不同时,对固化树脂性能的影响

| 室温固化配方 | 热变形温度 °C |
|---------|----------|
| 配方 3 | 89 |
| 改进配方 3* | 135 |

* 改进配方 3 中各组份用量(重量份数)为:
树脂 100; 过氧化甲乙酮 2;
环烷酸钴 2; 二甲基苯胺 0.5,

表 6. 不同条件下加热后固化对室温固化的 W2-1 树脂性能的影响

| 后固化条件 | 室温固化配方 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|--------|----------|------|-------------|-------|----------|------|-------------|-------|----------|------|-------------|-------|----------|------|-------------|--|
| | 1 | | | | 2 | | | | 3 | | | | 4 | | | | |
| | 固化度 % | 热变形温度 °C | 巴柯硬度 | 弯曲强度 公斤/厘米² | 固化度 % | 热变形温度 °C | 巴柯硬度 | 弯曲强度 公斤/厘米² | 固化度 % | 热变形温度 °C | 巴柯硬度 | 弯曲强度 公斤/厘米² | 固化度 % | 热变形温度 °C | 巴柯硬度 | 弯曲强度 公斤/厘米² | |
| 室温固化 | 85 | 67 | 44 | 728 | 82 | 64 | 37 | 672 | 91 | 89 | 39 | 913 | 90 | 66 | 39 | 824 | |
| 室温固化 + 80°C/3 小时 | 90 | 132 | 54 | 693 | 88 | 120 | 51 | 627 | 94 | 132 | 51 | 716 | 90 | 111 | 51 | 697 | |
| 室温固化 + 100°C/3 小时 | 94 | 143 | 53 | 794 | 97 | 135 | 52 | 879 | 95 | 162 | 51 | 533 | 90 | 131 | 54 | 709 | |
| 室温固化 + 120°C/3 小时 | 96 | 141 | 55 | 885 | — | 134 | 46 | 822 | 93 | 162 | 52 | 558 | 90 | 147 | 52 | 763 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | 6 | | | | 7 | | | | 8 | | | | | |
| 室温固化 | 92 | 78 | 40 | 904 | 88 | 72 | 38 | 742 | 87 | 129 | 47 | 718 | 90 | 119 | 51 | 1207 | |
| 室温固化 + 80°C/3 小时 | — | 119 | 50 | 764 | 90 | 135 | 50 | 705 | 87 | 115 | 49 | 551 | 92 | 156 | 49 | 821 | |
| 室温固化 + 100°C/3 小时 | 95 | 136 | 52 | 865 | 96 | — | 50 | 881 | 90 | 131 | 51 | 582 | 91 | 150 | 51 | 783 | |
| 室温固化 + 120°C/3 小时 | 94 | 141 | 50 | 779 | 92 | — | 51 | 626 | 90 | 141 | 47 | 822 | 92 | 159 | 51 | 498 | |

二、后固化对固化树脂性能的影响

不饱和聚酯树脂在室温固化后，若进一步在升温条件下进行后固化，则物理、化学性能有明显提高，对于乙烯基酯树脂加热后固化尤为重要^[2,3,4]。为此研究了 W2-1 树脂在不同的室温引发体系引发固化后，再在不同温度下的后固化过程。表 6 的实验数据指出，经不同温度的后固化，固化树脂的物理性能明显提高。而且用热变形温度来评价树脂的固化程度较妥当。

在测定过程中发现弯曲强度的数据有较大的离散度，从表 6 的数据可以看出如下的趋势：活性较大的固化体系室温固化后有较高的弯曲强度，但随着后固化的进行，弯曲强度又下降；而由活性较低的引发体系室温固化的树脂虽弯曲强度稍低，但随升温后固化而增高。由于固化树脂的弯曲强度不仅反映了它本身强度，同时也反映了树脂在固化过程中所形成的交联网结构的结构^[5]，所以作者认为，上述实验现象可能与固化树脂网络结构的不均匀性有关。

结 论

1. 研究了几种常用的室温引发体系对 W2-1 树脂室温固化过程的影响，发现其活性按下列顺序递减：过氧化二苯甲酰/二甲基苯胺体系 > 过氧化甲乙酮/环烷酸钴体系 > 过氧化环己酮/环烷酸钴体系。实验同样发现，过苯甲酸叔丁酯对上述引发体系中的过氧化

二苯甲酰/二甲基苯胺及过氧化甲乙酮/环烷酸钴体系有较大的协同效应。

2. 这几种室温引发体系使 W2-1 树脂室温固化后，若再升温后固化，则大体上均可使树脂充分固化，不同引发体系的影响较小。

3. 固化树脂的热变形温度可作为评价树脂固化程度的依据，若仅用巴柯硬度或弯曲强度指标进行评价，常会导致片面性。

致谢：本工作是在李世培和赵德仁两位教授的热情关怀下完成的，谨致深切的谢忱。

参 考 文 献

- [1] S. S. Oleksy, J. G. Mohr, "Handbook of Reinforced Plastics of SPI" Reinhold Publishing Corp., 36 (1964).
- [2] P. Varco, SPI 30th Annual Conference Proceedings, 6-C (1975).
- [3] B. G. Pixon, D. M. Longenecker, J. Ferrarini, SPI 31st Annual Conference Proceedings, 15-D (1976).
- [4] L. L. Sams, T. F. Anderson, J. G. Piegsa, SPI 28th Annual conference Proceedings, 13-A (1973).
- [5] 胡春圃（上海化工学院玻璃钢教研室编），“合成树脂”，中国建筑工业出版社，156~161 (1979)。

制备甲基丙烯酸的高效阻聚剂

(Highly Efficient Polymerization Retarder
in Production of Methyl Allyl Acid)

潘 治 平(上海科技大学)

甲基丙烯酸 (MAA) 及其酯类的用途十分广泛，至今绝大部分 MAA 是用浓硫酸对丙酮氯醇脱水转位先制得甲基丙烯酰胺硫酸盐 ($\text{MAM} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) 再进行水解制得。MAA 中的双键十分活泼，特别在微量水分存在下极易发生聚合。一些常用的阻聚剂如对苯二酚、对羟基苯甲醚、硫酸铜、硫酸铁等即使用量很大，在它的生产过程中也难以起到有效的阻聚作用，这不但引起收率下降，产品质量低劣，且会使管路堵塞，聚合物在锅壁上结成厚厚一层，使生产中止，连续化生产无

法进行。

国外发表了大量有关甲基丙烯酸酯类及丙烯酸酯类的专利，但适用于 MAA 的专利[1~5]却很少，而且这些专利中的阻聚剂配方在高浓度硫酸及含水量下，以及在 130°C 以上的高温下阻聚效果大部分欠佳，易产生炭化物，有的对产品发生污染。这些阻聚剂又难以搞到。为此寻找在 $\text{MAM} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 水解制得 MAA 这个最容易发生聚合的工艺步骤中的高效阻聚剂配方，成为 MAA 生产中的关键。