

# 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、耐高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	1.5		1.5		1.5			
(60%)								
过氧化环己酮		2.0		2.0		2.0		
(50%)								
过氧化二苯甲酰							1.0	1.0
叔丁醇					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. 各组分均为重量份数。

\* 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<sup>[1]</sup>。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。将树脂与引发剂称量入  $\phi 20\text{mm}$  的玻璃试管中搅匀后,立即在  $82^\circ\text{C}$  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 将已称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  $80^\circ\text{C}$  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<sup>2</sup>,升温速度  $3\sim 5^\circ\text{C}/\text{分}$ 。试样面积为 1 厘米<sup>2</sup>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( $232^\circ\text{C}$ )要比 307 树脂的( $195^\circ\text{C}$ )高得多。由此可见, W2-1 树脂较 307 树脂有较高的活性。

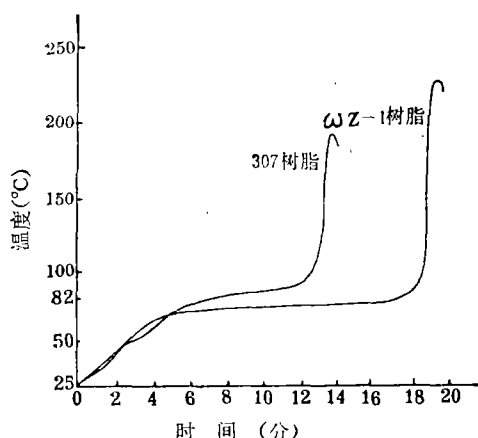


图 1. W2-1 树脂与 307 树脂的 SPI 标准放热曲线

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 <sup>2</sup> )
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	33	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 <sup>2</sup> )	
	W 2-1 树脂	323 树脂	W 2-1 树脂	323 树脂	W 2-1 树脂	323 树脂	W 2-1 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 中各组分用量(重量份数)为:  
树脂 100; 过氧化甲乙酮 2;  
环烷酸钴 2; 二甲苯胺 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%	热变温度℃	巴柯硬度	弯曲强度公斤/厘米 <sup>2</sup>	固化度%	热变温度℃	巴柯硬度	弯曲强度公斤/厘米 <sup>2</sup>	固化度%	热变温度℃	巴柯硬度	弯曲强度公斤/厘米 <sup>2</sup>	固化度%	热变温度℃	巴柯硬度	弯曲强度公斤/厘米 <sup>2</sup>
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℃/3小时	90	132	54	693	88	120	51	627	94	132	51	716	90	111	51	697
室温固化+100℃/3小时	94	143	53	794	97	135	52	879	95	162	51	533	90	131	54	709
室温固化+120℃/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℃/3小时	—	119	50	764	90	135	50	705	87	115	49	551	92	156	49	821
室温固化+100℃/3小时	95	136	52	865	96	—	50	881	90	131	51	582	91	150	51	783
室温固化+120℃/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<sup>[2,3,4]</sup>。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的强度,同时也反映了树脂在固化过程中所形成的交联网络的结构<sup>[5]</sup>,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: 本工作是在李世璠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. Oleesky, 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,至今极大部分 MAA 是用浓硫酸对丙酮氰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,聚合体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<sup>[1~5]</sup>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。