

玻璃纤维浸润剂专用聚酯乳液的研制

王光江

(西北工业大学 西安 710072)

摘要：本文介绍了聚酯树脂合成工艺、配方、乳化工艺条件及乳液在玻璃纤维浸润剂中的应用，探讨了反应条件，单体配比对乳液和玻纤制品性能的影响。

关键词：聚酯树脂 乳液 浸润剂

1 引言

玻璃纤维新品种的开发，其关键在于浸润剂技术。浸润剂中重要组份是成膜剂。除对纤维起保护作用外，它对玻璃纤维硬挺性集束性、短切性、分散性，浸透性等起着关键的作用^[1]。因此，研制出所希望的成膜剂，就能开发出新的玻纤制品。玻璃纤维浸润剂的开发和研究在国外很受重视。无论是美国 OCF 公司或 PPG 公司，还是日本的 NTB 公司或法国的圣戈班公司都拥有实力雄厚的科研开发中心，每年在浸润剂品种开发上均有大量的科研成果。同时各大公司每年还要支付巨额给各大学从事有关基础理论的研究。科研开发经费占其支出的很大一部分^[2,3]。相对而言，我国浸润剂研究还处在成长发展阶段，能作为浸润剂的专用成膜剂种类少，性能差。对于缠绕、拉挤专用纱的软质浸润剂与国外差距较小，但对于喷射、短切、BMC 等用纱的硬质浸润剂在成膜剂和配方选择上均未取得最佳，尤其浸透性和防静电性能较差^[4]。我国玻璃纤维喷射纱成膜剂目前主要是聚酯酸乙烯乳液。由于聚酯酸乙烯乳液采用聚乙烯醇做为胶体保护剂，与基体树脂结合浸透性较差^[2,3,5~8]。为改善喷射纱的浸透性，对聚酯乳液型成膜剂进行了多年的研究，成功地合成出满足喷射纱性能及成型工艺要求的专用聚酯乳液。

2 实验部分

2.1 原料及配比

原料配见表 1 所示。

2.2 合成工艺

将二元醇和饱和二元酸投入带惰性气体反应釜中升温；待物料全部熔化后开始搅拌，通入氮气，控温 180~200℃，缩合脱水，当酸值低于 80mgkoH/g 时，加入不饱和二元酸，温度控制在 200~230℃之间

继续进行反应，当实际出水量接近理论计算值时，测定酸值；当酸值低于 30mgkoH/g 时降温停止反应，降温到 130~140℃时加入阻聚剂，然后进行乳化。根据聚酯树脂水乳性和最终固含量控制，确定去离子水总用量。将三分之一水量投入乳化反应釜中，升温到 70℃；将上述不饱和聚酯树脂放入热水中快速搅拌。树脂逐渐由棕黄色变为乳白色，继续搅拌约 30min 后，将剩余的三分之二水量在 2h 内慢慢加入，水温控制在 60~70℃之间。此时，乳液由油色水相逐渐变为水色油相。然后取样，乳液如在冷水中能完全溶解，不出现絮状物，即可降温到 40℃，放料得到淡黄色粘稠状聚酯乳液。其主要性能指标见表 2。

表 1 原材料名称、规格及重量百分比

组 份	规 格	重量百分比/%
间苯二甲酸	工业品	30~45
苯 酐	工业品	3.0~6.0
富马酸	工业品	8~15
聚乙二醇	分子量 5000~7000mol	10~20
新戊二醇	工业品	15~25
丙二醇	工业品	25~35
氢 醌	化学纯	适量

3 结果与讨论

3.1 聚酯乳液成膜剂组份的选择

玻璃纤维浸润剂聚酯乳液是二元醇和二元酸的缩聚物。其组份的选择决定聚酯树脂与 FRP 基体树脂是否具有良好相溶性。作为浸润剂原材料不仅要求纯度高，而且要具有一定的特殊结构。国外就有一批专门生产浸润剂用化工原料的公司。到目前为止我国仍未有厂家专门生产和提供浸润剂原材料。这在选材上具有一定局限性。聚酯树脂的合成如采

用饱和二元酸和对称性二元醇反应，分子链段结构整齐，不具有一定的不饱和度，成膜剂和基体树脂相容性差，玻璃钢制品强度低。如用不饱和二元酸代替部分饱和二元酸，树脂具有一定的不饱和度，同时采用不对称二元醇，降低树脂结晶性能，可以有效地提高玻纤成膜剂的浸透速度，满足玻纤工艺性能要求。

表 2 聚酯乳液的性能

项 目	性 能
外 观	淡黄色粘稠状乳液
酸值/mgkoH · g	30 ± 5
固含量/%	30 ± 1
粘度/S(涂 - 4 杯 25℃)	22 ~ 25
粒 径/μm	05 ~ 10
PH 值	6 ~ 7
稀释稳定性	任意稀释，不破乳
贮存稳定性	放置半年无沉淀分层
浸润剂匹配性	良 好

3. 2 合 成 工 艺

聚酯树脂的合成工艺有一步法，一步半法和二步法。我们在实验和生产中均采用二步法。将丙二醇、新戊二醇和饱和二元酸苯酐、间苯二甲酸充分反应，直到酸值降到很低后，再加入不饱和二元酸富马酸。这样可以使双键排列更加均匀规整，有利于提高玻纤的浸透速度。

聚酯反应温度的控制也十分重要。反应刚开始时，温度不应太高。否则容易使低沸点的二元醇损

失，组份发生变化。最终酸值很难降下来。随着反应的进行，温度可以逐渐提高，但最高温度不应超过 230℃。当实际出水量接近理论计算值时，取样测酸值，酸值达到规定指标即可降温进行乳化。

3. 3 乳 化 剂 选 择

浸润剂用聚酯树脂必须先乳化成乳液方能使用。乳化聚酯树脂必须选择适当的乳化剂。乳化剂既能降低体系的表面张力，又能在乳液粒子表面形成一层保护膜，使粒子稳定地悬浮在水中。采用聚乙二醇非离子型乳化剂，其分子量分布最好控制在 5000 ~ 7000mol。分子量低易乳化，但影响成膜硬度等性能，分子量高，聚酯树脂难乳化，而且与基体树脂相容性差。

4 结 论

所研制的聚酯乳液已投入批量生产。产品性能稳定。无捻粗纱的硬挺度、短切性、集束性和浸润速度等性能较使用聚醋酸乙烯乳液成膜剂有明显的改善，取得了良好的效果。

参考文献

- 1 张燕,王秀艳. 玻璃纤维, 1996, 3: 17 ~ 20
- 2 洪继兴等. 玻璃纤维, 1998, (1): 15 ~ 18
- 3 王健等. 玻璃纤维, 1998(3): 15 ~ 18
- 4 姜肇中. 玻璃纤维, 1998, (2): 12 ~ 15
- 5 张贵学. 玻璃钢/复合材料, 1996, (1): 3 ~ 7
- 6 王光江等. 火炸药学报, 1998, (2): 61 ~ 62
- 7 任川荣,王光江等. 玻璃纤维, 1998, (2): 2 ~ 5
- 8 杨卫疆,郑安呐等. 中国胶粘剂, 1997, 6(5): 14 ~ 15

POLYESTER RESIN EMULSION DEVELOPED SPECIALLY FOR GLASS FIBER SIZINGS

Wang guangjiang

(Northwestern polytechnical university)

Abstract: Formulation. Synthetic technology and emulsion process of the polyester resin and application of the product used for glass fiber sizings are introduced. Effect of reaction conditions and monomer's ratio on the properties of emulsion and glass yarn were discussed.

keywords: polyester resin emulsion sizings

收稿日期 :1999-11 - 08