

文章编号:1008-374X(2001)01-0040-05

UP 树脂室温固化体系的影响因素及其进展概述

康潔丹,朱玉紅,武士威

(沈阳师范学院、化学与生命科学学院,辽宁 沈阳 110034)

摘要:介绍了不饱和聚脂树脂(UP)室温固化体系中,引发剂、促进剂的种类与用量对固化性能的影响,并介绍了近几年国内不饱和聚脂树脂室温固化体系的进展状况。

关键词:不饱和聚脂树脂;室温固化;引发剂促进剂

中图分类号:TQ320.61 **文献标识码:**A

不饱和聚酯(UP)树脂是生产纤维增强塑料应用最多的一类树脂,广泛用于手糊、喷射、模压、烧铸等工艺。UP树脂一般是由不饱和二元酸或酸酐混以一定量的饱和二元酸或酸酐和二元醇缩聚而成的线型聚合物,在生产后期,还必须经交联剂苯乙烯稀释(并加入适量的阻聚剂)形成具有一定粘度的树脂溶液。实际上使用的UP树脂就是这种树脂溶液,使用中再加入引发剂、促进剂等,使之固化成体型结构,而引发剂必须在外界条件下才能分解、活化,这种外界条件一是加热、一是化学反应,即再加入促进剂^[1]。而加热固化在生产上受到一定生产条件的限制,现在研究较多的是后者。室温条件下,选用不同的引发剂和促进剂以及二者之间合适的配比,均会影响UP树脂的性能。

1 引发剂对固化性能的影响

1.1 作为过氧化酮类引发剂,国内玻璃钢工业大多应用50%过氧化环己酮糊。纯净的过氧化环己酮为粉末状,很不稳定,需配成糊状产品使用。单独使用固化时间长,固化时常与钴类促进剂联用。对于苯酐、顺酐、乙二醇、一缩二乙二醇聚酯,当过氧化环己酮用量为2%时,需28h才能固化。如再联用0.01%的钴促进剂,1h即可固化。如果用叔胺类促进剂,也可使树脂常温固化,但使用中易变黄。

过氧化环己酮存在着易分层,在树脂中不易分散,活性低、添加量大、固化程度不高、在低温下易出现结晶等缺点,目前国外玻璃钢工业大多已改用过氧化甲乙酮。过氧化环己

收稿日期:2000-09-11

作者简介:康潔丹(1968-),女,辽宁省锦州市人,沈阳师范学院助理研究员,硕士生。

酮比过氧化甲乙酮的优点是放热峰温度较低,对固化温度的敏感性弱,固化应力小,在透明板材中颜色稳定.

1.2 过氧化甲乙酮

过氧化甲乙酮是 UP 树脂固化在世界上应用最广泛的引发剂. 90 %以上的喷射成型所用的引发剂是过氧化甲乙酮,其价格低、性能好,使用极为方便,和树脂容易混溶. 在喷射设备上使用时便于计量.

纯态过氧化甲乙酮很不稳定,易分解以致爆炸,有氧化着火危险,常用邻苯二甲酸二甲酯稀释后使用,与钴促进剂联用,适于室温固化. 固化温度范围 15 ~ 25 ,其用量对树脂的成型温度影响很大. 图 1 为一种浇注通用树脂在 25 下,和 0.012 % 钴促进剂联用时,不同过氧化甲乙酮用量的放热曲线.

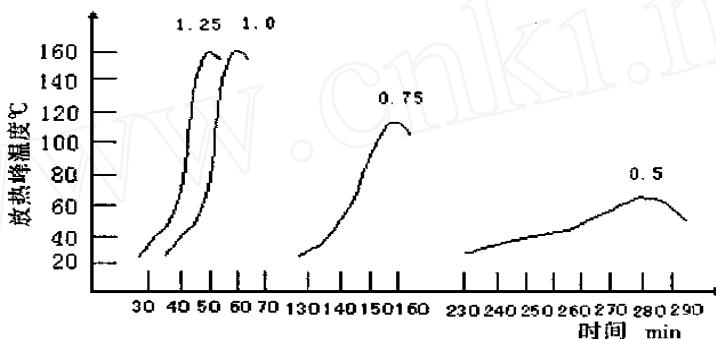


图 1 不同过氧化甲乙酮用量的放热曲线

由图 1 可见,在同样促进剂用量下,增加引发剂量,就可以提高放热峰温度,减少固化时间. 相反,减少引发剂用量,就可以降低放热峰温度,延长固化时间. 过氧化甲乙酮在层合树脂中常用量为 1 % ~ 2 %,在胶衣树脂中常用量为 2 % ~ 4 %.

1.3 过氧化苯甲酰

过氧化苯甲酰是 UP 树脂最早采用的引发剂,在室温固化方面用途不如过氧化环己酮和过氧化甲乙酮广泛. 纯的过氧化苯甲酰是白色颗粒状固体,性质稳定. 聚酯树脂中含量达 2 % 时,在常温下可稳定 10 天左右. 常与苯二甲酸酯增塑剂配成糊状使用. 在室温固化体系中用胺类促进剂,用钴类促进剂无效. 改变过氧化苯甲酰或二乙基苯胺的用量,对树脂固化时间与放热峰温度有明显的影响. 两者变化所影响的趋势相同,见表 1.

过氧化苯甲酰和二甲基苯胺固化系统虽然存在一定的缺点,如在存在空气时固化不充分,发热量大,制品发黄等,但它的固化不受水和填料的影响,并且固化速度快,可以低温固化,所以可用于螺钉锚固剂,混凝土玻璃钢内衬和聚酯混凝土等用途.

1.4 引发剂的联用

同时使用两种引发剂是改善成型工艺,提高生产效率的有效方法. 为了使两类固化体系的优缺点互补,可以采用双组分引发剂和双组分促进剂,但在实际操作中要分别加入四

表 1 不同过氧化苯甲酰、二乙基苯胺用量对固化参数的影响

过氧化苯甲酰(phr)	0.5	1	2	3	1	1	1	1
二乙基苯胺(phr)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.2	0.3
固化时间(min)	308	181	71	54	388	181	54	33
放热峰温度()	55	118	54	162	44	118	38	142

种组分,非常繁琐不便.为简化操作工序,可以把两种促进剂混合后一起加入,这只要选择一种共同的溶剂就可以做到,但如果把目前市场上的商品过氧化苯甲酰或过氧化酮类直接混合再加入,这样虽然简化了操作工序,但这种混合后的固化剂在贮存一段时间后,由于稳定性差,活性氧含量大大下降.

北京师范大学应用化学教研所周梅英等研究了一种稳定剂(DBS),把它加到双组分过氧化环己酮/过氧化苯甲酰(CYHP/BPO)中^[2],发现双组分固化体系较对应的单组分固化体系具有较短的凝胶时间和固化时间,较[#]固化体系凝胶时间缩短,缩短的相对量为51.2%~62.2%,较[#]固化体系凝胶时间缩短,缩短的相对量为41.0%~87.2%,并且双组分的最高放热峰较[#]有所升高.因此,说明稳定剂(DBC)可以增加双组分固化剂的稳定性.

当选用2.4—二氯化过氧化苯甲酰和过氧化二苯甲酰相混合,配以叔胺类促进剂,可以达到在室温条件下1min以内凝胶、10min内快速固化^[3].

2 促进剂对固化性能的影响

作为常温固化体系的促进剂,主要使用环烷酸和辛酸的金属盐与叔胺类化合物作促进剂.

2.1 金属化合物促进剂

金属化合物,特别是环烷酸钴,是当前应用最广泛的优良促进剂.采用钴促进剂对加速树脂的固化反应的效果很显著.实用中将其溶解于各种浓度的增塑剂、溶剂或苯乙烯中使用.

如同改变引发剂用量可以改变树脂的固化性能类似,在一定引发剂用量下,改变钴促进剂的用量可以改变树脂的固化性能.图2为通用的浇注树脂在25℃下,过氧化甲乙酮用量为0.75%时,不同钴促进剂用量的树脂放热曲线.从图2可以看出随着钴促进剂用量的增加,放热峰温度提高,固化时间缩短.

2.2 叔胺促进剂

叔胺促进剂用于促进过氧化物引发剂,如过氧化苯甲酰,使之在室温下固化.最常用的是二甲基苯胺、二乙基苯胺、二甲基对甲苯胺等.一般使用的是10%溶液,用量为1%~

4 %. 三种叔胺类促进剂的使用效果见表 2 ,二甲基对甲苯胺的促进效果优于二甲基苯胺 ,

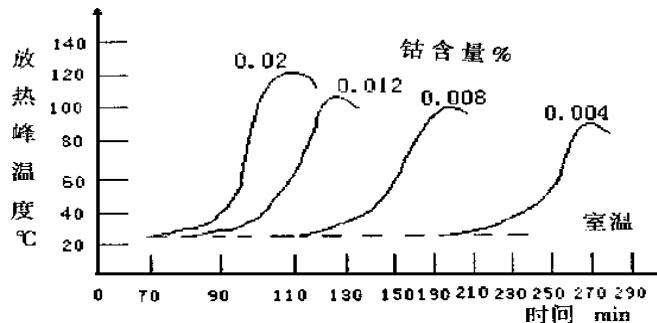


图 2 不同钴用量的放热曲线

二甲基苯胺效果优于二乙基苯胺 .

表 2 不同类叔胺对通用聚酯树脂凝胶时间的影响

材料	质量(g)		
通用聚酯树脂	100	100	100
过氧化苯甲酰糊(50 %)	2	2	2
二乙基苯胺	1.5	—	—
二甲基苯胺	—	1.5	—
二甲基对甲苯胺	—	—	1.5
20 下大致凝胶时间(min)	100	20	5

2.3 促进剂的用量

促进剂可以使引发剂活化 ,在较低温度下分解产生游离基 ;促进剂还可使引发剂的分解速度加快 ,从而使树脂的凝胶、固化时间缩短 ,使放热峰温度升高 . 但促进剂的用量不可过度 . 用量过度 ,不但不能起促进固化的作用 ,反而会造成不利影响 ,使产品质量下降 .

2.4 对钴促进剂的改进

钴促进剂长期以来主要使用的是环烷酸钴 . 而环烷酸钴存在着颜色深、杂质多、钴含量低、质量不稳定、粘度大、冬季不易施工等缺点 . 异辛酸钴粘度小 ,颜色浅、钴含量高 ,几乎无杂质、质量稳定^[4] . 异辛酸钴促进剂无论是在树脂浇铸成型上还是在玻璃钢固化性能中 ,其各种力学性能均优于环烷酸钴促进剂 .

据报道 ,钾、钙过渡金属元素对钴促进剂有协同促进的效能^[5] . 钾盐对钴促进剂协同作用较大 . 但作 FRP 制品的促进剂 ,钾的含量不宜过高 ,钴含量不宜过低 ,否则会影响 FRP 制品的强度 . 过渡金属元素对甲盐有很大的协同作用 ,而对钴盐无协同作用 ,甚至有延滞作用 . 但过渡金属元素的加入能较大地缩短胶凝时间和固化时间 ,降低放热峰温度 ,钴、钾过渡元素促进剂既可用于 FRP 制品 ,又可用于 UP 浇铸体制品 . 钙盐对钴、钾过渡金属元素不仅能起到固化促进作用 ,还可以起到增白的效果 ,使浇铸体外观颜色变浅或接近无色 .

2.5 促进剂的其它进展

哈尔滨建筑大学研制了过氧酯为引发剂,疏基化合物、金属盐类为促进剂的一种新型室温催化固化体系^[6]。研究证明,该 UP 树脂固化系统中,各种过氧酯均可作为 UP 树脂固化的引发剂,得到满意的凝胶时间(6~7) min 和固化时间(15~20) min。疏基化合物与金属盐结合对过氧酯的引发均具有有效的催化作用,其中 2- 疏基苯并噻唑极易溶解于 UP 树脂中且价格便宜,但对有透明性要求的制品不宜采用。氯化铜在 2- 疏基苯并噻唑和过氧化苯甲丁酯含量一定时可有效加速 UP 树脂固化反应。但当用量超过 0.03 份时,效果降低。少量氯化铁的加入可延长 2- 疏基苯并噻唑和氯化铜预促进树脂的贮存期。此催化固化体系有很大的配方选择余地且价格比普通的催化固化体系便宜。

室温固化用促进剂的其它进展还有,为进一步提高固化速度,开始使用二种促进剂。可以与环烷酸钴并用的促进剂为二甲基苯胺和 - 二酮。研究表明,对于某些种类的不饱和聚酯树脂,有机铁化合物促进剂可能比环烷酸钴和二甲基苯胺等的性能更加优越。近年来,国内已有多家工厂开发成功无色促进剂,仍使用环烷酸钴作为主要成分。

参考文献:

- [1] 沈开猷. 不饱和聚酯树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1988. 17.
- [2] 周梅英等. 双组分过氧化物固化剂的研究 [J]. 热固性树脂, 1996, (1): 5~8.
- [3] 张伟民等. 不饱和聚酯树脂快速固化剂的研究 [J]. 热固性树脂, 1997, (1): 5~6.
- [4] 陈亚平. 异辛酸钴促进剂的研究 [J]. 热固性树脂, 1997, (4).
- [5] 陈亚平. 钾、钙、过渡金属等元素对钴促进剂协调效应的研究 [J]. 热固性树脂, 1997, (1): 7~9.
- [6] 宋中健等. 不饱和聚酯树脂新型室温固化体系 [J]. 工程塑料应用, 1997, (5): 13~15.

A Survey of Influence Factors of Unsaturated Polyether Resins in Room Temperature and Progress

KANG Ying-dan, ZHU Yu-hong, WU Shi-wei

(Chemistry Department Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract: We have studied various factors that influence solidifying conditions for Unsaturated Polyether Resins in room temperature. These factors include kinds of initiators and accelerators. We also have introduced national progress states of Unsaturated Polyether Resins in room temperature in recent years.

Key words: Unsaturated Polyether; Resin; initiator accelerator