

一缩二乙二醇不饱和聚酯树脂的研究

赵之山 林宗基
(化工系)

提 要

本文研究一缩二乙二醇用量对不饱和聚酯树脂性质、树脂浇铸体和玻璃钢机械性能的影响。同时还研究了异构化催化剂(KBr)对树脂活性的影响。从而获得不饱和聚酯树脂中一缩二乙二醇和KBr的最佳含量。

关键词：一缩二乙二醇、聚酯树脂

一、前言

在不饱和聚酯树脂的研究中，虽然丙二醇、丁二醇、戊二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇等对树脂的化学和与物理性质的影响早有报导^[1、2、3]，不同分子量(分子量从600—10000)的聚乙二醇对树脂性能的影响也有报导^[4]，但一缩二乙二醇用量对树脂的化学和物理性质影响的全面研究至今未见系统报导。

本研究以国内较为丰富的一缩二乙二醇为二元醇成分之一，着重就其用量对聚酯树脂的化学和与物理性质的影响进行考察。同时还考察了在苯酐、顺酐和一缩二乙二醇缩聚反应中异构化催化剂(KBr)的作用。从而为不饱和聚酯树脂生产中，对一缩二乙二醇的合适用量提供一定的理论依据。

二、实验部分

1. 不饱和聚酯的合成

由不同比例的苯酐、顺酐、丙二醇和一缩二乙二醇按一步法熔融缩聚制得不饱和聚酯。本实验控制两种酐醇比，即酐：醇=1:1.05与酐：醇=1:1.08(摩尔比)，终点酸值均为48—50。测试用的不饱和聚酯树脂含35%(重量)的苯乙烯。

2. 异构化实验

在不饱和聚酯的缩聚过程中加入一定量的异构化催化剂KBr^[5]，合成方法同上。通过红外光谱和胶凝时间的测定，考察顺式双键向反式双键转化的情况。

3. 树脂及制件性能测试标准

本文1987年5月15日收到。

*参加本项工作的还有郑坚森、厅文华等。

酸值测定根据GB2895—82；树脂浇铸体和玻璃钢试块的抗拉、抗压、抗冲击性能及其吸水率、比重等的测试根据GB2567—2571—81、GB1447—1451—83和GB1462—1463—78。硬度测试系用P、HB—625型工程塑料硬度计(HB2.5/62.5/60)。

三、结果与讨论

1. 一缩二乙二醇的含量对树脂浇铸体和玻璃钢性能的影响

众所周知，随着一缩二乙二醇用量的增大，树脂的胶凝时间可明显变长，粘度减小。实验表明，树脂浇铸体的体积收缩率、浇铸体和玻璃钢的吸水率也明显增大，见图1。

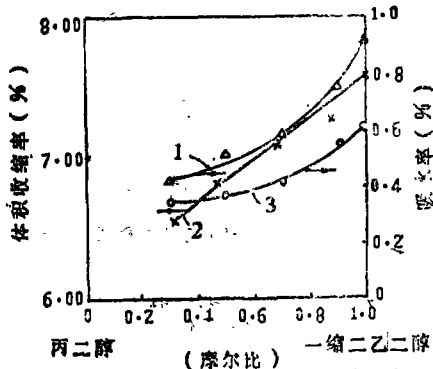


图1 一缩二乙二醇含量对树脂收缩率和吸水率的影响

- 1—树脂浇铸体吸水率
- 2—树脂浇铸体体积收缩率
- 3—树脂玻璃钢吸水率

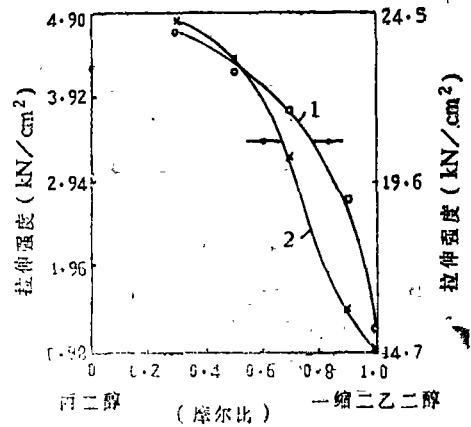


图2 一缩二乙二醇含量对树脂浇铸体和玻璃钢拉伸强度的影响

- 1—玻璃钢
- 2—浇铸体

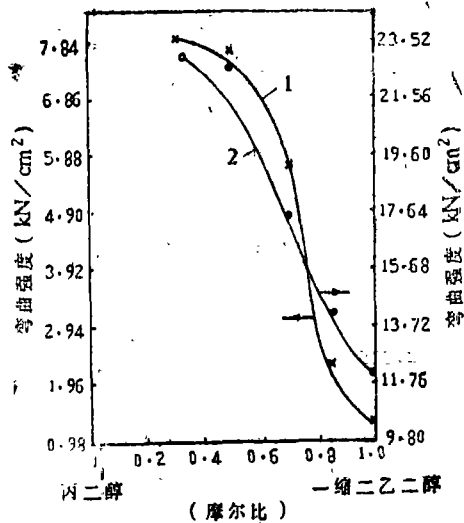


图3 一缩二乙二醇含量对树脂浇铸体和玻璃钢弯曲强度的影响

- 1—浇铸体
- 2—玻璃钢

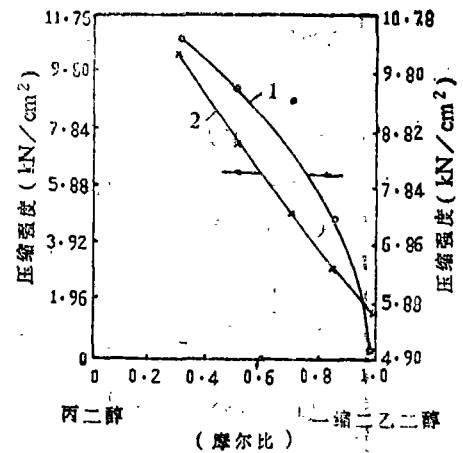


图4 一缩二乙二醇含量对树脂浇铸体和玻璃钢压缩强度的影响

- 1—玻璃钢
- 2—浇铸体

从图2—图6又可看出, 随着一缩二乙二醇的含量增加, 树脂浇铸体和玻璃钢的拉伸强度、弯曲强度(包括沸水煮2小时)、压缩强度和硬度均明显下降, 而冲击强度则明显上升。两种酞醇比的影响规律基本上是一样的, 文中各图所示均系酞:醇=1:1.08。

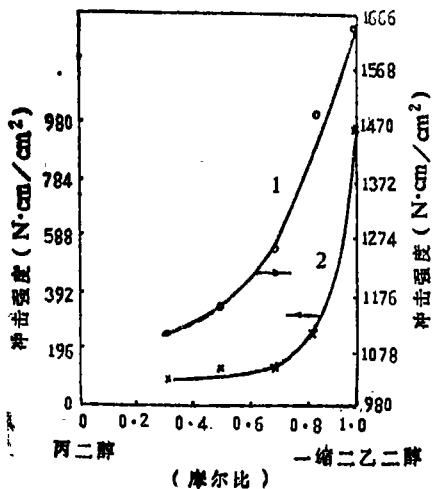


图5—一缩二乙二醇含量对树脂浇铸体和玻璃钢冲击强度的影响
1—玻璃钢
2—浇铸体

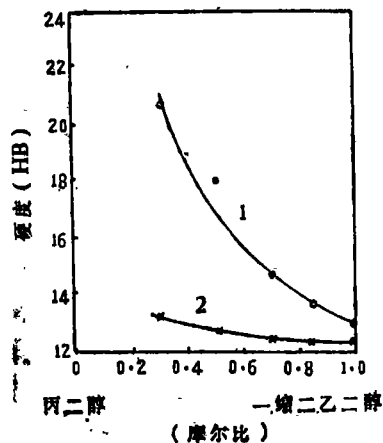


图6—一缩二乙二醇含量对硬度的影响
1—玻璃钢
2—浇铸体

但从实验数据可以看出, 一缩二乙二醇用量占树脂总投料量的10—15%(重量), 所得树脂的机械力学性能仍接近优于通用型树脂, 见表(1)。

表1 树脂浇铸体和玻璃钢力学性能比较

树脂类别 力学性能	浇 铸 体			玻 璃 钢		
	I *	2 *	3 *	1 *	2 *	3 *
拉伸强度 (N/Cm ²)	4959	2568	2793	25725 25000	26695	25637
压缩强度 (N/Cm ²)	11760 8614	12054	13230	10192 9241	9173	9545
弯曲强度 (N/Cm ²)	7360 7154	8820	7252	22738 21815	22452	24814
冲击强度 (J/Cm ²)	0.59—0.91	0.43	0.34	13.52	14.80	14.31
硬 度HB	18.1	17.7	17.4	21.5~ 18.5	19.9	21.5

注: 1*树脂为本试验制品。

2*、3*树脂分别为国内通用型189*、191*树脂。

一缩二乙二醇对树脂性质的影响主要原因是分子链中存在醚键(—C—O—C—)和酯键长度的增大。致使粘度降低、收缩率增大、对水的亲和力增强。高分子的柔顺性增大,则使树脂浇铸体和玻璃钢的抗拉、抗弯、抗压强度和硬度下降,提高了抗冲击强度。

2. 加KBr异构化的影响

在不饱和聚酯中能与苯乙烯交联生成网状结构的是高分子链中的活泼双键。需要提出的是顺丁烯二酸酯和苯乙烯虽有良好的共溶性,但不能很好地共聚^[6]。因此在使用顺丁烯二酸酐为原料合成不饱和聚酯时,务必将顺丁烯二酸酯式结构转变为反丁烯二酸酯式结构。而以一缩二乙二醇为二元醇合成不饱和聚酯树脂时,由于分子链中醚键的存在,不利于顺式双键向反式双键的转化,致使树脂胶凝时间延长,固化不佳,机械力学性能下降。为了促使顺式双键向反式双键转化,以提高树脂的活性,可藉缩聚过程中加入异构化催化剂KBr。

在酐:醇=1:1.08时,我们对五种不同原料配比制得的聚酯树脂作红外光谱和胶凝时间测定,结果见表2。用反丁烯二酸为原料时,反式双键特征峰很强,且无顺式酯出现。而用顺丁烯二酸酐为原料时,以一缩二乙二醇制得的不饱和聚酯树脂,在波数为 809.7cm^{-1} 处有顺式双键的峰。当加入异构化催化剂KBr后,则顺式双键特征峰消失(见图7、图8)。实验表明,在这种情况下,适当提高一缩二乙二醇的含量,制得的树脂仍有较为满意的物理机械性能和工艺性能。

表2 顺式双键向反式双键转化的特性分析

反应物料*	催化剂	胶凝时间	红外光谱特征吸收峰		
			酯基	顺式酯	反式酯
			1725CM^{-1}	809CM^{-1}	769.2CM^{-1}
苯酐、反酸、一缩二乙二醇	/	17'48"	有、强	无	有、强
苯酐、反酸、丙二醇	/	12'58"	有、强	无	有、强
苯酐、顺酐、一缩二乙二醇	KBr	13'19"	有、强	无	有、强
苯酐、顺酐、一缩二乙二醇	/	20'46"	有、强	有	有、强
苯酐、顺酐、丙二醇	/	13'28"	有、强	无	有、强

*反应物料的配比(克分子比)均为:苯酐:反酸(或顺酐):二元醇=0.5:0.5:1.08

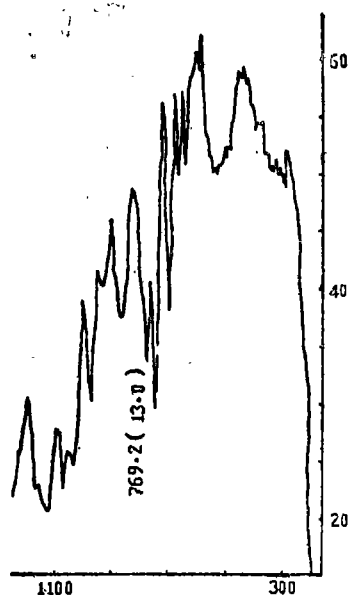


图7 在KBr存在下, 一缩二乙醇不饱和聚酯IR图

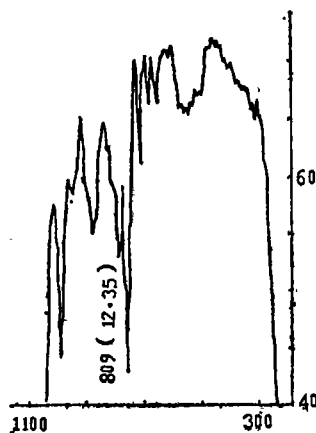


图8 无KBr存在时, 一缩二乙醇不饱和聚酯IR图

参 考 文 献

- [1] H.V.Boening, Unsaturated polyesters structure and properties, Ch. 6, New York: Elsevier Publishing Co., (1964).
- [2] Brian parkyn, Polyesters, Vol.1, London: Iliffe Books Ltd. , (1967).
- [3] 上海化工学院玻璃钢教研室, 合成树脂, 第8章, 北京: 中国建筑工业出版社, (1979).
- [4] S.N.Tong and D.S.Chen, Polymer Engineering and Science, vol.25(1), 54 (1985).
- [5] Pavlacka, Eduard, Unsaturated Polyester Resins, 210, 367(1983).
- [6] 刘同保、陈新等, 不饱和聚酯的合成。涂料工业, (6), 1—5(1983)。

A study of Diethylene Glycol Unsaturated polyester Resin

Zhao Zhishan Lin zongji

(Department of Chemical Engineering)

Abstract

The effect of diethylene glycol content on the properties of unsaturated polyester resin and on the mechanical properties(tensile, flexural, impact, compress and hardness) of their casting and fiberglass-reinforced plastics were well investigated. The role of isomerization catalysts (KBr) played on the activity of resins were also studied. Hence, the optimal content of diethylene glycol and KBr in the unsaturated polyester resin were found.

Keywords: diethylene glycol, polyester resin