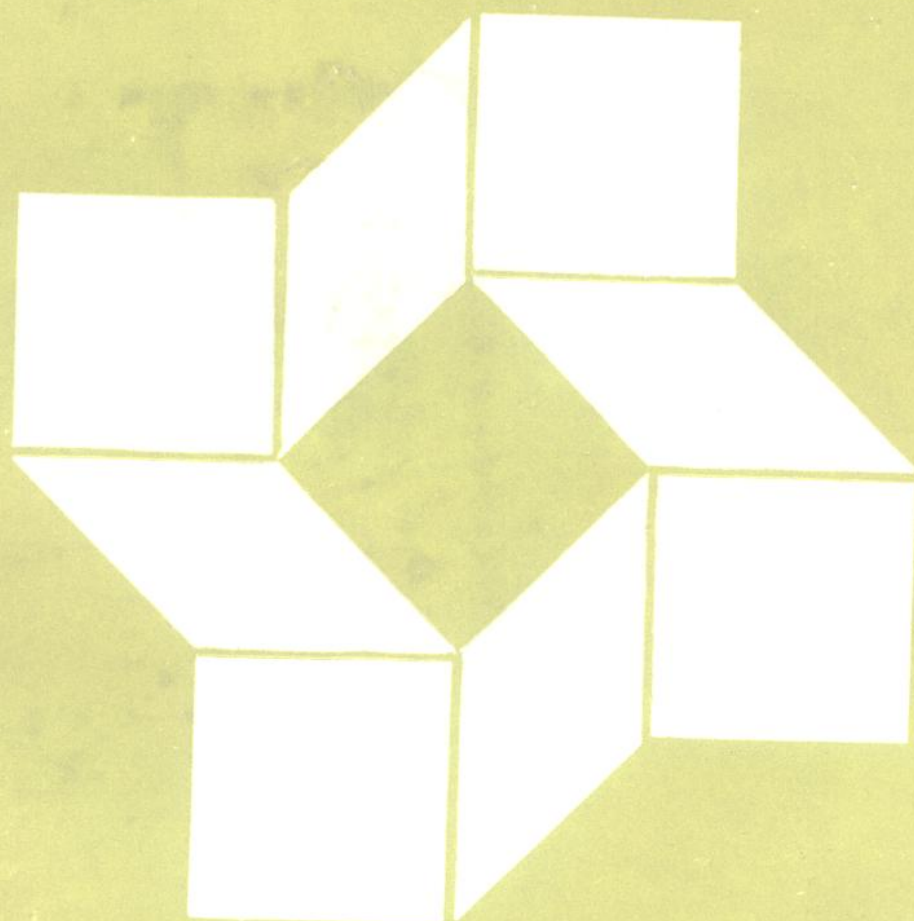


复合材料聚合物基体

赵玉庭 姚希曾 主编

高等学校试用教材



武汉工业大学出版社

378384

高等学校试用教材

复合材料聚合物基体

赵玉庭 姚希曾 主编



武汉工业大学出版社

鄂新登字 13 号

内容提要

本书是全国高校复合材料专业教材编写委员会审查通过的复合材料专业本科教学用书。

聚合物基复合材料是由聚合物基体与增强材料或其他材料制成的材料。本书全面介绍了不饱和聚酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂等热固性树脂和热塑性树脂的结构、合成、固化及改性,对高性能树脂也作了介绍。

本书还可供从事复合材料/玻璃钢的科研、设计、生产的有关技术人员参考。

高等学校试用教材

复合材料聚合物基体

赵玉庭 姚希曾 主 编

责任编辑 黄 春

武汉工业大学出版社出版(武汉市武昌路14号)

新华书店湖北发行所发行 各地新华书店经销

湖北省通城县印刷厂印刷

开本:787×1092mm 1/16 印张:13 字数:285千字

1992年7月第一版 1992年7月第一次印刷

印数:1—2000册 定价:3.45元

ISBN 7-5629-0623-8/TQ·53

前 言

聚合物基复合材料是由聚合物基体与增强材料或其他材料制成的复合材料。这种复合材料由于具有许多优异的性能,已在国民经济各个领域中获得了广泛应用。聚合物基复合材料的许多物理、化学性能(如力学、热学、电学以及耐化学介质腐蚀等)在很大程度上取决于聚合物基体,所以在复合材料专业中复合材料聚合物基体这门专业课程具有重要地位。

本书是全国高校复合材料专业教材编审委员会审查通过的复合材料专业6门专业课程之一,是遵照编审委员会核准的教学大纲编写的。本书由华东化工学院赵玉庭、姚希曾主编,哈尔滨建筑工程学院宋中健参加编写。编者有赵玉庭(第三、四章,第五章第一、二、三、四节)、姚希曾(第一、二章,第五章第五、六、七节)、宋中健(第六章)。

本书由西北工业大学蓝立文副教授、武汉工业大学李运良副教授主审,国家建材局人材开发司、武汉工业大学、哈尔滨建筑工程学院、国防科技大学、南京航空学院、西北工业大学、北京航空学院、上海交通大学、哈尔滨工业大学、哈尔滨玻璃钢研究所、上海玻璃钢研究所等单位的有关同志参加了本书大纲的审查。对他们提出的宝贵意见我们表示深切的谢意。

由于我们水平有限,书中会有不妥和错误之处,希望读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 不饱和聚酯树脂.....	(1)
§ 1-1 引言	(1)
§ 1-2 不饱和聚酯树脂的合成	(1)
§ 1-3 不饱和聚酯树脂的固化	(10)
§ 1-4 不饱和聚酯树脂的增粘特性.....	(23)
§ 1-5 其他类型的不饱和聚酯树脂.....	(24)
第二章 环氧树脂.....	(50)
§ 2-1 引言	(50)
§ 2-2 缩水甘油醚类环氧树脂.....	(52)
§ 2-3 缩水甘油酯类环氧树脂.....	(68)
§ 2-4 缩水甘油胺类环氧树脂.....	(70)
§ 2-5 脂环族环氧树脂.....	(73)
§ 2-6 脂肪族环氧树脂.....	(75)
§ 2-7 含其他元素的环氧树脂.....	(76)
§ 2-8 环氧树脂通过逐步聚合反应的固化过程.....	(77)
§ 2-9 环氧树脂通过离子型聚合反应的固化过程.....	(92)
§ 2-10 环氧树脂通过其他反应的固化过程	(96)
§ 2-11 环氧树脂的固化程度和常用固化剂体系的特性	(96)
§ 2-12 环氧树脂稀释剂和增韧剂	(98)
第三章 酚醛树脂	(104)
§ 3-1 引言	(104)
§ 3-2 酚醛树脂的合成原理	(104)
§ 3-3 酚醛树脂的合成方法	(114)
§ 3-4 酚醛树脂的固化	(116)
§ 3-5 酚醛树脂的改性	(123)
第四章 其他类型的热固性树脂	(131)
§ 4-1 呋喃树脂	(131)
§ 4-2 1,2-聚丁二烯树脂	(134)
§ 4-3 热固性丁苯树脂	(138)
§ 4-4 有机硅树脂	(140)
§ 4-5 脲醛树脂	(144)
§ 4-6 三聚氰胺甲醛树脂	(150)
第五章 热塑性树脂	(154)
§ 5-1 聚烯烃树脂	(154)
§ 5-2 氟树脂	(158)
§ 5-3 聚酰胺树脂(尼龙)	(161)

§ 5-4	聚酯树脂(涤纶)	(163)
§ 5-5	聚甲醛树脂	(165)
§ 5-6	聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂(ABS)	(168)
§ 5-7	其他热塑性树脂	(171)
第六章	高性能树脂	(176)
§ 6-1	聚酰亚胺(PI)	(176)
§ 6-2	聚芳醚酮	(188)
§ 6-3	聚砜(PSF)、聚芳醚砜(PES)	(189)
§ 6-4	聚苯醚(PPO)	(193)
§ 6-5	聚苯硫醚(PPS)	(196)
§ 6-6	其他高性能树脂	(200)

第一章 不饱和聚酯树脂

§ 1-1 引言

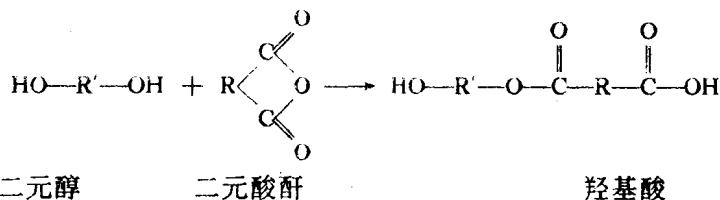
不饱和聚酯树脂是指不饱和聚酯在乙烯基类交联单体(例如苯乙烯)中的溶液。而不饱和聚酯是由不饱和二元羧酸(或酸酐)、饱和二元羧酸(或酸酐)与多元醇缩聚而成。

不饱和聚酯的发现是在 30 年代后期,由于在聚酯链中存在着不饱和双键,在适当条件下可转变成不溶、不熔状态。之后又发现,若再加入乙烯基单体,则不饱和聚酯树脂的固化速率可提高 30 多倍,不饱和聚酯与乙烯基单体快速交联反应的这一重大发现,使得不饱和聚酯树脂于 1941 年起获得大规模的应用。

§ 1-2 不饱和聚酯树脂的合成

1-2-1 不饱和聚酯的合成原理

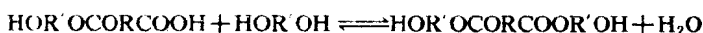
通常,不饱和聚酯是由不饱和二元酸或酸酐(例如:反丁烯二酸、顺丁烯二酸酐等)、饱和二元酸或酸酐(例如:间苯二甲酸、邻苯二甲酸酐等)与二元醇(例如:乙二醇、1,2-丙二醇等)经缩聚反应合成的相对分子质量不高的聚合物,它的合成过程完全遵循线型缩聚反应的历程。以酸酐与二元醇进行缩聚反应为例,它的特点在于首先进行酸酐的开环加成反应,形成羟基酸,即开始链反应:



生成的羟基酸仍具有可以起反应的两个官能团,可进一步进行缩聚反应,即链增长。例如羟基酸分子间缩聚:



或羟基酸与二元醇进行缩聚反应:



等等。

由羟基酸出发进行的聚酯化反应的历程完全与二元酸与二元醇的线型缩聚反应的历程相同。

1-2-2 原料酸和醇的类型对聚酯性能的影响

不饱和聚酯链中由于存在着不饱和双键,因此可以在加热、光照、高能辐射以及引发剂的

作用下与交联单体进行共聚,交联固化成具有三向网络的体型结构。不饱和聚酯在交联前后的性质可以有广泛的多变性,这种多变性取决于以下二种因素:①二元酸的类型及数量;②二元醇的类型。

1. 二元酸

虽然不饱和聚酯链中的双键都是由不饱和二元酸提供的,但为了调节其中的双键含量,工业上合成不饱和聚酯时采用不饱和二元酸和饱和二元酸的混合酸组分。后者还能降低聚酯的结晶性,增加与交联单体苯乙烯的相容性。

(1) 不饱和二元酸

工业上用的不饱和酸是顺丁烯二酸酐(简称顺酐)和反丁烯二酸,主要用顺酐,这是因为顺酐熔点低,反应时缩水量少(较顺酸或反酸少 $1/2$ 的缩聚水),而且价廉。

顺酐在缩聚过程中,它的顺式双键要逐渐转化为反式双键,但这种转化并不完全。而在不饱和聚酯树脂的固化过程中,反式双键较顺式双键活泼,这就有利于提高固化反应的程度,树脂固化后的性能随反式双键含量提高而有所差异。而顺式双键的异构化程度与缩聚反应的温度、二元醇的类型以及最终聚酯的酸值等因素有关。

反丁烯二酸由于分子中固有的反式双键,使不饱和聚酯有较快的固化速率,较高的固化程度,还使聚酯分子链排列较规整。因此,固化制品有较高的热变形温度,良好的物理、力学与耐腐蚀性能。

此外还可选用其他的不饱和二元酸,见表 1-1。

表 1-1 用于不饱和聚酯合成的其它不饱和二元酸

二 元 酸	分 子 式	相对分子质量*	熔点(°C)
顺 丁 烯 二 酸	$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	116	130.5
氯代顺丁烯二酸	$\text{HOOC}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{COOH}$	150	
衣康酸(2-次甲基丁二酸)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	130	161(分解)
柠康酸(顺式甲基丁烯二酸)	$\text{HOOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOH}$	130	161(分解)
中康酸(反式甲基丁烯二酸)	$\text{HOOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOH}$	130	

* 相对分子质量、相对原子质量以前称为分子量、原子量——编者注

(2) 饱和二元酸

生产不饱和聚酯树脂时,加入饱和二元酸共缩聚可以调节双键的密度,增加树脂的韧性,降低不饱和聚酯的结晶倾向,改善它在乙烯基类交联单体中的溶解性。

常用的饱和二元酸是邻苯二甲酸酐(简称苯酐)。苯酐用于典型的刚性树脂中,并使树脂固化后具有一定的韧性。在混合酸组分中,苯酐还可以降低聚酯的结晶倾向,以及由于芳环结构导致与交联单体苯乙烯有良好的相容性。

用间苯二甲酸可使树脂固化后具有更佳的力学强度、坚韧性、耐热性以及耐腐蚀性。这种聚酯的粘度较高,允许比通常的苯酐型聚酯有较高的苯乙烯比例,但对固化树脂的性能无明显影响。间苯二甲酸型不饱和聚酯树脂大部分用来制备胶衣(gel coat)树脂。

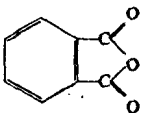
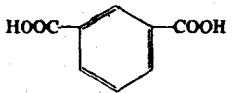
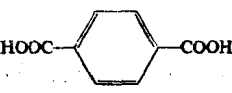
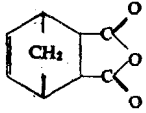
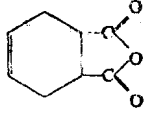
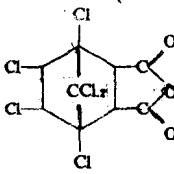
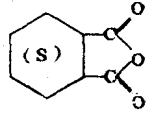
要求特殊性能的不饱和聚酯可选用其它的芳族二元酸。例如用对苯二甲酸制得的不饱和聚酯固化后拉伸强度特别高。用内次甲基四氢邻苯二甲酸酐可制得耐热性不饱和聚酯,树脂固化后的热稳定性和热变形温度均有提高。用四氢邻苯二甲酸酐制得的不饱和聚酯可使树脂固化后的表面发粘情况有所改善,而由六氯内次甲基四氢邻苯二甲酸(HET 酸)可得到自熄性不

饱和聚酯。

如选用脂肪族二元酸,例如己二酸、癸二酸等,则由于在聚酯的分子结构中引入较长的柔性脂肪链,使分子链中不饱和双键间的距离增大,导致固化树脂的韧性增加。

表 1-2 中列出常用的一些饱和二元酸

表 1-2 常用的饱和二元酸

二元酸	分子式	相对分子质量	熔点(°C)
苯 酐		148	131
间苯二甲酸		166	330
对苯二甲酸		166	
纳狄克酸酐(NA)		164	165
四氢苯酐 (THPA)		152	102~103
氯蒽酸酐 (HET 酸酐)		371	239
六氢苯酐 (HPA)		154	35~36
己二酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	145	152
癸二酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	202	133

(3) 不饱和酸与饱和酸的比例

以由顺酐、苯酐和丙二醇缩聚而成的通用不饱和聚酯为例,其中顺酐和苯酐是等摩尔比投

料的。若顺酐/苯酐的摩尔比增加,则会使最终树脂的凝胶时间、折光率和粘度下降,而固化树脂的耐热性提高,以及一般的耐溶剂、耐腐蚀性能也提高。若顺酐/苯酐的摩尔比降低,由此制得的聚酯树脂将最终固化不良,制品力学强度下降。所以,为了合成特殊性能要求的聚酯,可以适当增加顺酐/苯酐的比例。

2. 二元醇

合成不饱和聚酯主要用二元醇,一元醇用作分子链长控制剂,多元醇可得到高相对分子质量,高熔点的支化的聚酯。

最常用的二元醇是1,2-丙二醇,由于丙二醇的分子结构中有不对称的甲基,由此得到的聚酯结晶倾向较少,与交联剂苯乙烯有良好的相容性。树脂固化后具有良好的物理与化学性能。

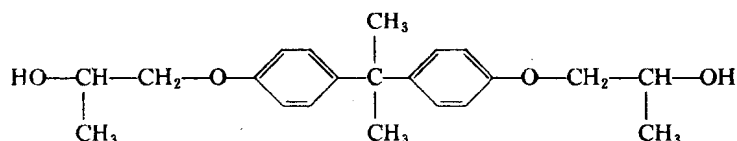
乙二醇具有对称结构,由乙二醇制得的不饱和聚酯有强烈的结晶倾向,与苯乙烯的相容性较差。为此常要对不饱和聚酯的端羟基进行酰化,以降低结晶倾向,改善与苯乙烯的相容性,提高固化物的耐水性及电性能。如在乙二醇中添加一定量的丙二醇,亦能破坏其对称性,从而降低结晶倾向,使所得的聚酯和苯乙烯混溶性良好,而且固化后的树脂在硬度和热变形温度方面也较单纯用乙二醇所制得的树脂为好。

分子链中带醚键的一缩二乙二醇或一缩二丙二醇,可制备基本上无结晶的聚酯,并使不饱和聚酯的柔性增加。然而分子链中的醚键增加了不饱和聚酯的亲水性,固化树脂的耐水性能降低。用七缩乙二醇制得的不饱和聚酯将有部分水溶性,与苯乙烯的相容性很差。

在二元醇中加入少量的多元醇(例如季戊四醇),使制得的聚酯带有支链,从而可提高固化树脂的耐热性与硬度。但加入百分之几的少量季戊四醇代替二元醇就使聚酯的粘度有很大增加,并易于凝胶。

用2,2'-二甲基丙二醇(新戊二醇)制得的不饱和聚酯具有较高的耐热性、耐腐蚀性和表面硬度。

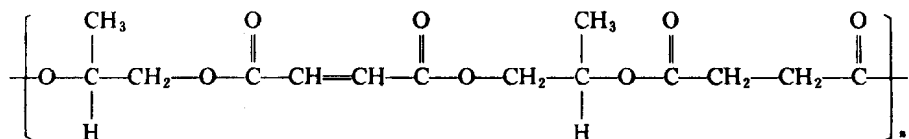
由二酚基丙烷与环氧丙烷的加成物——二酚基丙烷二丙二醇醚



制得的不饱和聚酯有良好的耐腐蚀性能,特别是具有良好的耐碱性。但这种相对分子质量较高的二元醇必须同时与丙二醇或乙二醇混合使用,因为单独用它制得的不饱和聚酯固化速度太慢。

1-2-3 不饱和聚酯的相对分子质量对固化树脂性能的影响

一般,在合成不饱和聚酯时二元醇约过量5~10%(摩尔),其相对分子质量在1000~3000左右,聚酯的相对分子质量对固化树脂的性能有一定的影响。例如由2.1mol 丙二醇,1mol 丁二酸和1mol 反丁烯二酸合成的不同相对分子质量的不饱和聚酯,并用苯乙烯按聚酯/苯乙烯质量比为7/3稀释。这种不饱和聚酯的结构为:



研究结果表明:这类不饱和聚酯树脂浇铸体的物理性能,如力学强度、耐热性和电性能随不饱和聚酯的缩聚度(n)增加而明显提高(图 1-1~图 1-3)。其他的性能如耐水性和耐腐蚀性能也随不饱和聚酯的相对分子质量增加而有所提高。

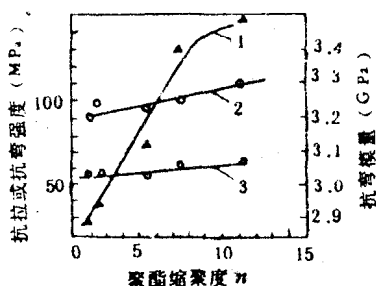


图 1-1 由丙二醇、丁二酸、反丁烯二酸合成的不饱和聚酯树脂的缩聚度和树脂浇铸体的机械强度的关系

1—抗弯模量;2—抗弯强度;3—抗拉强度

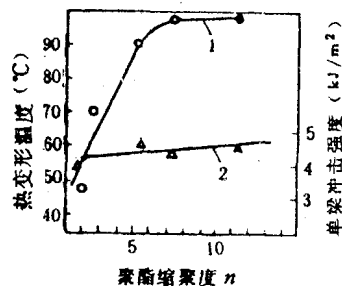


图 1-2 由丙二醇、丁二酸、反丁烯二酸合成的不饱和聚酯树脂的缩聚度和树脂浇铸体的热变形温度、抗冲击强度的关系

1—热变形温度;2—抗冲击强度

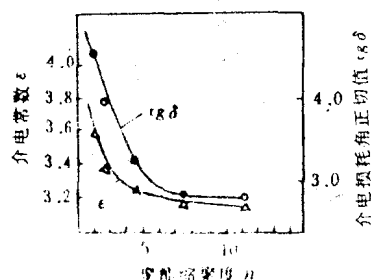


图 1-3 由丙二醇、丁二酸、反丁烯二酸合成的不饱和聚酯树脂的缩聚度和树脂浇铸体电性能的关系

由图 1-1~图 1-3 的数据表明,不饱和聚酯的缩聚度 $n=7 \sim 8$ (酸值 30~25, 相对分子质量为 2000~2500 左右) 时,固化树脂具有较好的物理性能。因此,在不饱和聚酯的合成过程中必须正确控制原料酸和醇的投料比以及聚酯化缩聚过程,以保证得到具有一定相对分子质量的不饱和聚酯,以使固化树脂具有最适宜的性能。

1-2-4 聚酯化过程中顺式双键的异构化

1. 影响顺式双键异构化的因素

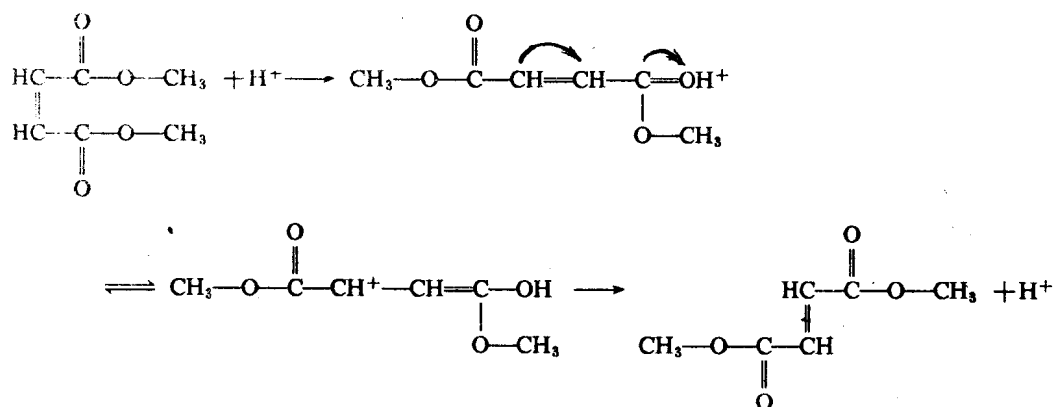
在聚酯化过程中,顺式双键要向反式双键异构化。而树脂在固化过程中,聚酯大分子链上的反式双键与交联单体(例如苯乙烯)的共聚活性要比顺式双键大得多。如果聚酯大分子链中全为反式双键,则由此得到的固化树脂的三向网络结构比通过顺式双键固化的要紧密得多。因此,即使用同样配方的顺酐合成的不饱和聚酯,若其中顺式双键异构化成反式双键的程度不同,则所得不饱和聚酯树脂的性能就有较大差异。

在聚酯化过程中影响顺式双键异构化的因素有:

- (1) 随反应程度(聚酯化程度)提高、反应体系酸值下降,则异构化的几率增大;
- (2) 若聚酯化反应条件恒定,则异构化几率与所用二元醇的类型有关:
 - ① 1,2-二元醇比 1,3-或 1,4-二元醇异构化的几率要大,即
2,3-丁二醇 > 1,3-丁二醇 > 1,4-丁二醇
 - ② 具有仲羟基的二元醇较伯羟基的二元醇异构化的几率要大,即
2,3-丁二醇 > 丙二醇 > 乙二醇

③含苯环的饱和二元酸比脂族二元酸有较大的促进异构化的作用。所以苯酐比丁二酸、癸二酸对双键的异构化有较大的促进作用。

一般认为,顺式双键向反式双键的转化是在酸催化下进行的,反应历程如下:



除酸催化外,卤素、碱金属、硫磺以及硫化物等也能提高顺式双键的异构化程度。为了提高顺式双键的异构化程度,在多元羧酸存在的同时,可以考虑再添加一些适当的催化剂。

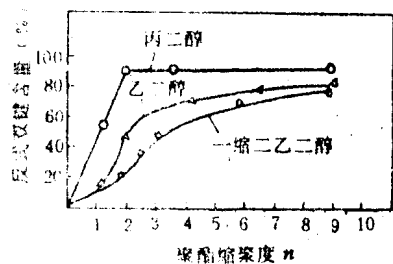


图 1-4 在顺酐与不同二元醇聚酯化过程中, 顺式双键的异构化程度、不饱和聚酯组成:
二元醇: 顺酐: 苯酐=2.2: 1.0: 1.0(摩尔)

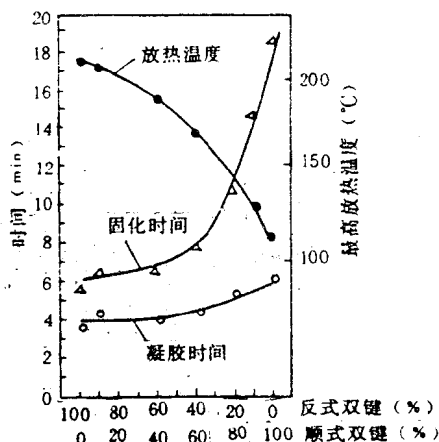


图 1-5 不同含量反式双键与顺式双键的不饱和聚酯树脂的固化性能

图 1-4 表明:用顺酐、苯酐、丙二醇合成的通用不饱和聚酯在控制反应条件一定的情况下,其顺式双键异构化的程度要比相同条件下用乙二醇或一缩二乙二醇合成的不饱和聚酯大得多,用丙二醇合成的不饱和聚酯其中绝大部分的顺式双键在聚酯化过程中都已转化为反式双键。

2. 顺式双键异构化程度对不饱和聚酯树脂性能的影响

研究表明:随顺式双键向反式双键转化程度的提高,树脂的固化时间与凝胶化时间缩短,放热温度升高(图 1-5)。

随顺式双键异构化程度不同,固化树脂的性能也有差别(表 1-3)。由丙二醇合成的不饱和

聚酯因为顺式双键的异构化程度很大,不论用顺丁烯二酸酐还是反丁烯二酸,对于树脂固化以及固化树脂的性能都影响不大。但是用一缩乙二醇时,因为在聚酯化过程中顺式双键的异构化程度较小,所以两种树脂固化后的性能有较大差别。

表 1-3 分别用不同二元醇和顺丁烯二酸或反丁烯二酸合成的不饱和聚酯树脂的性能

不饱和聚酯类型 ^①	凝胶时间 (min)	硬化时间 (min)	最高放热 温度(℃)	热变形 温度(℃)	抗弯强度 (MPa)	抗弯模量 (MPa)
PG-IPA-FA	5.33	7.78	210	100	129	3800
PG-IPA-MA	5.33	7.73	210	101	126	3830
DEG-IPA-FA	4.50	6.85	202	53	108	2780
DEG-IPA-MA	4.66	8.30	183	42	76	2170

① PG——丙二醇, DEG——一缩乙二醇, IPA——间苯二甲酸, FA——反丁烯二酸, MA——顺丁烯二酸。IPA/FA 或 IPA/MA 的摩尔比为 1:1,树脂中苯乙烯含 40%。

在用顺酐作为不饱和酸合成不饱和聚酯树脂时,由于在聚酯化过程中顺式双键的异构化程度对树脂的性能有很大影响,所以在不饱和聚酯合成过程中必须考虑到影响双键异构化程度的各种因素,例如原料醇的合理选用以及反应条件的控制。在聚酯化过程中若控制不同的顺式双键的异构化程度可以得到适合不同要求的不饱和聚酯树脂。例如,浇铸用的顺酐型不饱和聚酯树脂要求有较低的放热效应、适宜的固化速度以及固化树脂有适当的韧性,因此必须控制异构化程度不要过高;而要求有较好耐腐蚀性能的聚酯,则要求有较高的异构化程度。

1-2-5 不饱和聚酯树脂的合成方法

不饱和聚酯树脂的合成过程包括线型不饱和聚酯的合成和用苯乙烯稀释聚酯两部分。

图 1-6 为目前工厂生产不饱和聚酯树脂的工艺流程。合成不饱和聚酯的反应釜,装有搅拌装置、回流冷凝分离器与夹套加热或冷却装置。稀释釜是在缩聚反应完成后将不饱和聚酯用乙烯基单体(例如苯乙烯)稀释溶解用的,其容积大于反应釜,并装有搅拌装置、回流冷凝器与夹套保温装置。

虽然不饱和聚酯树脂品种、牌号甚多,但其主要差异在于所选用的原料单体不同,或混合酸组分中不饱和酸和饱和酸的比例不同,或投料方式的不同,由此合成具有不同性能的不饱和聚酯树脂,但是这些树脂的生产过程大致相似。现以通用型不饱和聚酯树脂为例,阐明其生产过程。

通用型不饱和聚酯树脂主要原料及配比为:

丙二醇	2.15mol
邻苯二甲酸酐	1.00mol
顺丁烯二酸酐	1.00mol

按上述配比称料后,先向反应釜中通入二氧化碳,排除反应系统中的空气,然后投入二元醇,再投

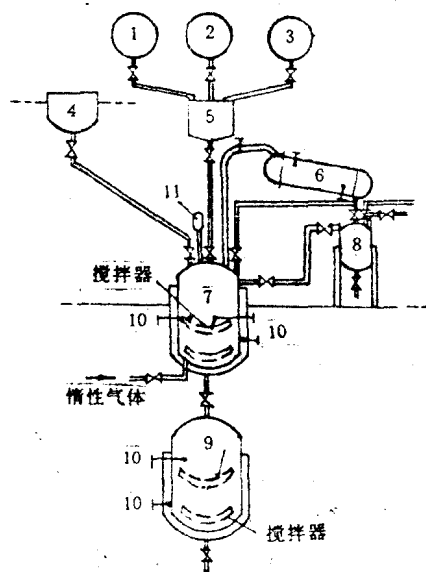


图 1-6 不饱和聚酯树脂生产流程简图
1—丙二醇;2—乙二醇;3—苯乙烯;4—预熔化器;5—称量桶;6—冷凝器;7—反应釜;
8—接受器;9—稀释釜;10—热测量器;
11—连接压力表或真空计

入二元酸。待二元酸熔化后启动搅拌装置,反应釜的投料系数不超过 80%,否则易产生泛泡现象。加热反应体系,使料温逐渐升至 190~210℃,竖式回流冷凝分离器出口温度控制在 105℃ 以下,以防止二元醇挥发损失。在反应过程中,逐渐排除由缩聚反应放出的水分,反应终点由测定不饱和聚酯的酸值来控制。当酸值达到 40±2mgKOH/g 时,即为反应终点。

待酸值合格后,把料温降至 190℃,加入计量的石蜡(防止树脂固化后表面发粘)与阻聚剂(氢醌、叔丁基邻苯二酚,以增加树脂的贮存稳定性),再搅拌 30min,待进一步稀释。

在稀释釜内预先投入计量的苯乙烯、阻聚剂和光稳定剂,搅拌均匀。然后将反应釜中的不饱和聚酯缓缓放入稀释釜,控制聚酯流速,使混合温度不超过 90℃。稀释完毕,将树脂冷却至室温,过滤,包装。

通用型不饱和聚酯树脂具有下列技术指标

粘度(Pa·s)	0.2~0.5
酸值(mgKOH/g)	28~36
凝胶时间(25℃,min)	10~25
固体含量(%)	60~66

上述通用型不饱和聚酯树脂在生产过程中原料酸和醇是在反应初期一次投料进行缩聚的,工业上称为一步法。若原料酸和醇分两批投入,首先把二元醇与苯酐投入反应釜反应至酸值为 90~100 时,再投入顺酐反应至终点,工业上称为二步法。

结果表明,在其他条件相同的情况下,两种方法生产的树脂性能有差异,二步法树脂的一些物理性能高于一步法。表 1-4 列出两种方法生产的通用型不饱和聚酯树脂(其中含 35% 苯乙烯)固化后的性能。

表 1-4 两种方法生产的通用型不饱和聚酯树脂固化后的性能

树 脂	热扭变点(℃)	巴柯硬度	弯曲模量(MPa)
一步法树脂	68	50	2800
二步法树脂	76	56	3600

部分国产和国外各有关厂商生产的不饱和聚酯树脂的牌号、主要技术指标和性状见表 1-15 至 1-21。

1-2-6 交联单体的选用

不饱和聚酯树脂是由不饱和聚酯与交联单体两部分组成的溶液,因此交联单体的种类及其用量对固化树脂的性能有很大影响。常用的交联剂可分为单官能团单体、双官能团单体以及多官能团单体,下面介绍几种常用交联单体。

1. 苯乙烯

苯乙烯与不饱和聚酯相容性良好,固化时与聚酯中的不饱和双键能很好共聚,以及固化树脂的物理性能较好等优点,而且价格便宜,是最常用的单体。

固化树脂的物理性能受苯乙烯含量的影响较大,为了获得最佳的物理性能,苯乙烯的含量有最适宜的范围,这一范围随所用原料酸和醇制得的聚酯结构类型、其中不饱和酸的含量以及聚酯链的相对分子质量有关。柔性不饱和聚酯中不饱和酸成分较低,通常需要较高的苯乙烯含量以获得较好的拉伸强度。而有较高不饱和成分的聚酯,则仅需较低的苯乙烯含量来获得最适宜的性能,苯乙烯含量超过某一限度后,使固化物的脆性增加并具有较低的热扭变点。苯乙烯

含量对丙二醇-顺酐-苯酐不饱和聚酯树脂固化后的性能影响见表 1-5。

表 1-5 苯乙烯含量对不饱和聚酯树脂固化产物性能影响

顺酐/苯酐 (摩尔比)	苯乙烯含量 (%)	固化时最高 放热温度(℃)	抗弯强度 (MPa)	抗拉强度 (MPa)	热变形温度 (℃)	伸长率 (%)	25℃, 14h 后 的吸水率(%)
40/60	20	323	145	57.6	147	1.2	0.17
40/60	30	347	113	55.6	158	1.31	0.21
40/60	40	349	100	64.0	172	1.73	0.17
40/60	50	340	110	66.8	176	1.85	0.17
50/50	20	340	140	57.0	158	1.3	0.19
50/50	30	380	134	58.3	194	1.32	0.23
50/50	40	392	120	64.7	201	1.7	0.21
50/50	50	396	105	56.2	199	1.7	0.20
60/40	20	356	134	56.2	169		0.22
60/40	30	400	121	60.5	219	1.38	0.25
60/40	40	407	125	50.6	226	1.46	0.25
60/40	50	404	124	46.5	225	1.23	0.28

2. 乙烯基甲苯

工业上常用的乙烯基甲苯是 60% 间位与 40% 对位的混合物, 乙烯基甲苯比苯乙烯活泼, 所以它比苯乙烯有较短的固化时间与较高的固化放热峰温度。乙烯基甲苯用作交联单体的主要优点是吸水性较苯乙烯固化的树脂低, 电性能尤其是耐电弧性有所改善。用乙烯基甲苯固化树脂的体积收缩率比苯乙烯固化的树脂要低 4% 左右。

3. 二乙烯基苯

二乙烯基苯非常活泼, 它与聚酯的混合物在室温时就易于聚合, 常与等量的苯乙烯并用, 可得到相对稳定的不饱和聚酯树脂, 然而它比单独用苯乙烯的活性要大得多。

二乙烯基苯由于苯环上有两个乙烯基取代基, 因此用它交联固化的树脂有较高的交联密度, 它的硬度与耐热性都比苯乙烯交联固化的树脂好, 它同时还具有较好的耐酯类、氯代烃及酮类等溶剂的性能, 缺点是固化物脆性大。

4. 甲基丙烯酸甲酯

甲基丙烯酸甲酯本身与不饱和聚酯中的不饱和双键的共聚倾向较小, 经常与苯乙烯并用。甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯并用作交联单体的最大优点在于能改进固化不饱和聚酯树脂的耐候性。同时, 用甲基丙烯酸甲酯作交联单体的树脂粘度较小, 有利于提高对玻璃纤维的浸润速度。它的折射率较低, 使固化树脂与玻璃纤维有相近的折光率。它的缺点是沸点较低, 易于挥发, 以及与苯乙烯并用后使固化树脂的体积收缩率大于单独用苯乙烯固化的树脂。

5. 邻苯二甲酸二烯丙酯

邻苯二甲酸二烯丙酯的反应活性比乙烯类单体及丙烯酸类单体要低, 即使有催化剂(引发剂)存在, 也不能使不饱和聚酯树脂室温固化。由于它的挥发性及固化树脂时的放热峰温度都较低, 广泛用来制备聚酯模压料(片状模压料, 料团状模压料等), 模压制品开裂及出现空隙的现象较少。

§ 1-3 不饱和聚酯树脂的固化

1-3-1 不饱和聚酯树脂的固化过程

1. 固化的含义

粘流态树脂体系发生交联反应而转变成为不溶、不熔的具有体型网络结构的固态树脂的全过程称为树脂的固化。由此可见,树脂的固化过程伴随着物理状态的转变,即由粘流态转变为具有一定硬度的固态,因此这个过程也可叫硬化或者变定。硬化或固化指的是同一个过程,研究的是同一个问题,即如何把可溶、可熔的树脂转变为不溶、不熔的固体树脂,但研究的角度有所不同,前者侧重于从宏观的物理变化来观察,而后者侧重于从微观的化学变化来研究。各种物理量的变化都是化学结构变化的表现,各种微观的化学变化又都会通过宏观的物理性能变化而反映出来。因而这二方面的研究相互补充,无论用硬化或固化这二个名称中任意一个时,既指树脂在转化过程中的物理状态的变化,又指过程中发生的化学变化。

2. 不饱和聚酯树脂的固化特征

热固性树脂在固化过程中一般具有三个不同的阶段,从起始粘流态的树脂(或加热时可流动的固态树脂)转变为不能流动的凝胶,最后转变为不溶、不熔的坚硬的固体。在酚醛树脂的固化过程中,上述的三个阶段称之为A阶、B阶与C阶。

不饱和聚酯树脂在固化过程中也有三个阶段,如果沿用酚醛树脂的术语,也可叫它们为A阶、B阶与C阶。但在不饱和聚酯树脂的固化过程中有自己的术语,即可分为凝胶、定型和熟化三个阶段。凝胶阶段是指从粘流态的树脂到失去流动性形成半固体凝胶,这一阶段对应于通常所说的A阶向B阶的过渡。定型阶段是从凝胶到具有一定硬度和固定的形状。显然,处于定型阶段的树脂未完全固化,但已比较接近于C阶的特征。但由于它的性能还未完全稳定,还处于中间的阶段,还不能称为C阶,确切地说是处于C阶前期。熟化阶段是从定型阶段到从表观上已经变硬而具有一定力学性能,经过后处理即具有稳定的化学与物理性能而可供使用的这样一个阶段,大体上可称为C阶,但不饱和聚酯树脂从定型阶段达到熟化阶段所需要的时间比通常习用的从B阶达到C阶所需的时间要长,这是不饱和聚酯树脂固化过程中的另一个特点。

若用通常的B阶来衡量,不饱和聚酯树脂固化过程中的这一阶段较短,并且不明显,为了获得近于B阶的树脂要经过特殊的组成配方。

不饱和聚酯树脂一般可通过引发剂、光、高能辐射等引发不饱和聚酯中的双键与可聚合的乙烯类单体

(通常为苯乙烯)进行游离基型共聚反应,使线型的聚酯分子链交联成具有三向网络结构的体型分子,可用图1-7示意地来表示。

图1-7形象地表明,相对分子质量不高的线型聚酯(室温下为粘性的液体或蜡状固体),通过与乙烯类单体共聚而交联成坚硬的三向网状结构的体型分子,此时共聚物的相对分子质量

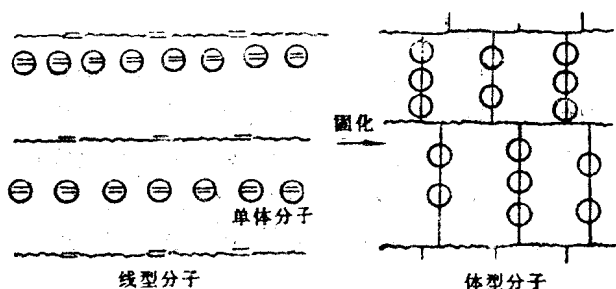


图 1-7 聚酯体型分子网络结构示意图

理论上趋于无穷大,可以作为具有力学性能的高分子材料使用。

1-3-2 不饱和聚酯树脂的固化原理

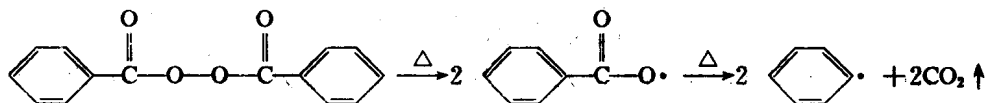
1. 共聚过程

不饱和聚酯树脂的固化是一种游离基型共聚反应,具有链引发、链增长及链终止三个游离基型聚合反应的特点。

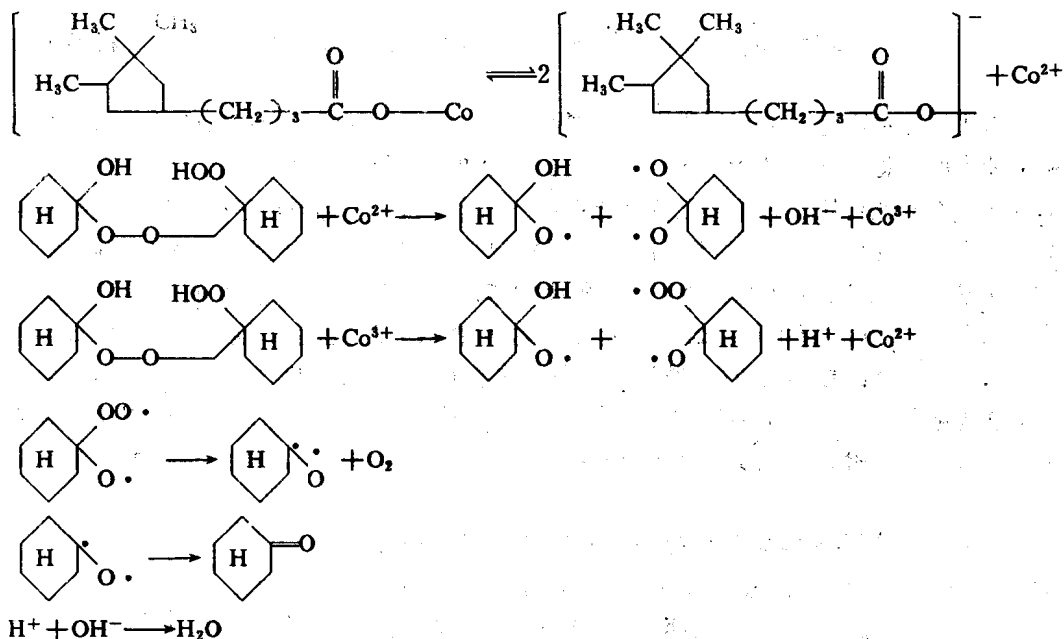
(1) 链引发

一般可用有机过氧化物或氧化-还原体系进行链引发,例如过氧化二苯甲酰,过氧化环己酮-环烷酸钴等,也可采用紫外光引发。

用过氧化二苯甲酰作为引发剂:



若用过氧化环己酮-环烷酸钴的氧化-还原体系,则 Co^{2+} 与过氧化环己酮可进行一系列复杂的反应:



在上述反应过程中形成的游离基,可以引发不饱和聚酯树脂的固化过程。但是对不饱和聚酯树脂来说,引发剂的引发效率比较低,这是由于过氧化物引发剂除了过氧键均裂成初级游离基外,还伴有复杂的副反应,而且形成的初级游离基还会进行相互重合反应(即笼效应)。

(2) 链增长

当不饱和聚酯和乙烯类单体(以苯乙烯为例)中的双键引发后,就进行着链增长反应,在这一过程中同样有四个增长反应进行竞争:式(1-1)为它们的共聚组成方程式:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (1-1)$$

表示在共聚时的某一瞬间共聚物中两种单体链节的比例。

在共聚过程中的四个链增长反应影响着共聚物中两种单体链节的组成与排列,而其中的