

# 封端不饱和聚酯树脂的合成及性能研究

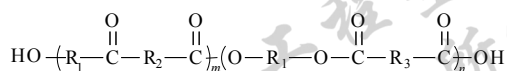
刘世香 王晓轩 张 颖 李玉满

( 济南大学化学化工学院, 济南 250022)

**摘要** 在合成通用型不饱和聚酯(UP)树脂的基础上,反应后期分别用环己醇、苯甲酸及环己醇/苯甲酸进行封端处理,得到封端改性 UP 树脂。对封端前后 UP 树脂的性能进行了研究,发现封端后 UP 树脂的性能与通用型 UP 树脂的性能基本相当,但耐腐蚀性明显提高,其中酸值 50 mg KOH/g 时封端的 UP 树脂的耐腐蚀性比酸值 80 mg KOH/g 时封端强,而采用环己醇/苯甲酸同时封端后耐腐蚀性提高更为明显。

**关键词** 不饱和聚酯树脂 环己醇 苯甲酸 耐腐蚀性

不饱和聚酯(UP)树脂是热固性树脂的主要品种之一,也是复合材料的三大基体树脂之一。由于其具有优良的力学性能、电性能和耐化学药品性能,且可常温固化成型,加工工艺简单,固化时间短,制品表面光亮丰满、硬度高、耐磨性好<sup>[1]</sup>,因而得到了广泛应用。通用型 UP 树脂一般是指邻苯型 UP 树脂,即采用邻苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐、乙二醇、丙二醇等常用原料合成聚酯,然后溶解于交联单体苯乙烯中而得到<sup>[2]</sup>,其分子结构式如下:



式中:  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  分别为二元醇、不饱和酸和饱和酸中除活性端基以外的基团。

这种 UP 树脂分子的端基为极性的端羟基或端羧基,因而能与极性介质分子相互吸引、吸附、吸收并向聚酯内部渗透与扩散,从而造成材料腐蚀<sup>[3]</sup>。为提高 UP 树脂的耐腐蚀性能,可在反应后期加入封端剂,利用羧基与端羟基<sup>[4-7]</sup>或端羧基<sup>[8]</sup>发生酯化反应,从而达到封闭端基的作用,以提高 UP 树脂的耐水、耐酸、耐碱等性能。常用的端基封闭剂有松香<sup>[9-10]</sup>、双环戊二烯<sup>[4,11]</sup>,以及一元羧酸、酸酐类化合物<sup>[12]</sup>。

笔者分别以环己醇、苯甲酸及环己醇/苯甲酸为封端剂,合成了封端改性 UP 树脂,并对其耐水、耐碱、耐酸等性能进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

邻苯二甲酸酐:天津市秋竹科技发展有限公司;

顺丁烯二酸酐:天津市科密欧化学试剂开发中心;

1,2-丙二醇:天津市申泰化学试剂有限公司;

环己醇:天津市科密欧化学试剂开发中心;

苯甲酸:武汉有机合成化工厂;

对苯二酚:天津市大茂化学试剂厂;

苯乙烯:天津市大茂化学试剂厂;

KOH:天津市天达净化材料精细化工厂;

甲苯:北京化工厂;

无水乙醇:天津市天达净化材料精细化工厂;

95% 乙醇:莱阳市康德化工有限公司;

丙酮:莱阳市康德化工有限公司;

以上试剂均为分析纯。

### 1.2 仪器及设备

电子天平:JY3002 型,上海良平仪器仪表有限公司;

电热鼓风干燥箱:101FAB-0 型,上海树立仪器仪表有限公司;

液压式压力试验机:YE-30 型,济南试验机厂;  
简支梁冲击试验机:X CJ-4 型,河北承德试验机厂;

电子万能材料试验机:Instron5569 型,美国 Instron 公司。

### 1.3 试样制备

将物质的量比为 0.88 0.4 0.4 的丙二醇、邻苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐加入 4 口瓶中升温,通氮气。升温至 160℃保温 1 h,然后继续升温到 190℃,当体系的酸值达到 80 mg KOH/g(或 50 mg KOH/g)时停止实验,将此组分作为空白样。分别向上述空白样中加入环己醇、苯甲酸、环己醇/苯甲酸封端剂后使温度保持在 190 ~200℃,当酸值趋于稳定时降温到 140℃,分别加入占树脂总量 0.02% 的对苯二酚,然后加入苯乙烯,搅拌混合均匀即得封端 UP 树脂。将不同封端剂封端的 UP 树脂制成试样。

1.4 性能测试

酸值按 GB/T 2895 - 1982 测定;  
粘度按 GB/T 7193.1 - 1987 用涂 -4 杯测定;  
固体含量按 GB/T 7193.3 - 1987 测定;  
压缩强度按 SN/T 0308 - 1993 测试;  
拉伸强度按 GB/T 2568 - 1995 测试;  
冲击强度按 GB/T 2571 - 1995 测试;  
巴氏硬度按 GB/T 3854 - 2005 测试;  
耐腐蚀性按 GB/T 7194 - 1987 测试, 试验介质分别为 10% 的 NaOH、50% 的硫酸和水。

2 结果与讨论

2.1 酸值

在反应温度 190 ~200℃ 条件下, UP 树脂的合成反应进程可利用测定酸值来判断, 当酸值不再降低或酸值降低速率很慢时表明反应已基本结束。通用型 UP 树脂的合成反应中, 一般当酸值降低到 50 mg KOH/g 左右时酸值就降低得很慢, 所以酸值达到 50 mg KOH/g 左右时就可以判定此反应结束。图 1 示出反应过程中酸值随反应时间的变化。

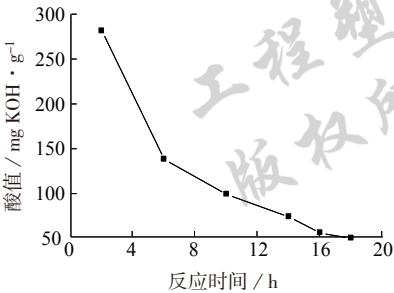


图 1 酸值与反应时间的关系曲线

由图 1 可以看出, 开始时酸值下降幅度大, 说明开始时反应速率很快, 但随着反应的进行, 酸值下降越来越慢, 反应速率也越来越慢。当反应进行到 18 h 时, 体系的酸值降低到 50 mg KOH/g 左右, 而后酸值几乎不再下降, 此时可判定达到了反应的终点。

笔者在合成通用型 UP 树脂的基础上在其反应后期分别采用环己醇、苯甲酸、环己醇/苯甲酸作为封端剂对其进行了封端处理。最终产物的酸值如表 1 所示。

表 1 不同封端剂封端后 UP 树脂的酸值

| 项 目                                                | 封端剂             |     |     |         |
|----------------------------------------------------|-----------------|-----|-----|---------|
|                                                    | 无 <sup>1)</sup> | 环己醇 | 苯甲酸 | 环己醇/苯甲酸 |
| 酸值 50 mg KOH/g 封端后<br>酸值 /mg KOH · g <sup>-1</sup> | 35              | 15  | 26  | 19      |
| 酸值 80 mg KOH/g 封端后<br>酸值 /mg KOH · g <sup>-1</sup> | 62              | 20  | 34  | 29      |

注: 1) 无封端剂, 加入苯乙烯混合得到的 UP 树脂, 下同。

由表 1 可以看出, 利用不同的封端剂封端后 UP 树脂的酸值均降低, 其中用环己醇封端后其酸值最低, 而用苯甲酸封端后其酸值最高, 使用环己醇和苯甲酸同时封端后其酸值介于两者之间。其主要原因是: 封端时间一般在 5 h 以上, 在此期间大分子链端基除了与封端剂反应外, 分子链端基之间也互相反应, 因此降低了最终产物的羧基浓度, 随之酸值也就降低; 另外, 用环己醇封端时, 环己醇只与分子链两端的羧基反应, 而用苯甲酸封端时由于苯甲酸本身酸值很高, 所以开始阶段体系的酸值先提高, 而后酸值才降低到较低水平。

2.2 粘度

用涂 -4 杯对不同封端剂封端后的 UP 树脂进行粘度测定, 结果如表 2 所示。

表 2 不同封端剂封端后 UP 树脂的粘度

| 项目                           | 封端剂  |      |      |         |
|------------------------------|------|------|------|---------|
|                              | 无    | 环己醇  | 苯甲酸  | 环己醇/苯甲酸 |
| 酸值 50 mg KOH/g 封端后粘度 /Pa · s | 0.44 | 0.47 | 0.46 | 0.46    |
| 酸值 80 mg KOH/g 封端后粘度 /Pa · s | 0.38 | 0.40 | 0.39 | 0.39    |

由表 2 可以看出, 酸值较低的 UP 树脂粘度较高, 酸值较高的 UP 树脂粘度较低, 说明酸值较低的 UP 树脂分子量大、反应程度高。封端前后 UP 树脂的粘度没有大的变化, 由此可见封端不会影响 UP 树脂的粘度。

2.3 力学性能及其它性能

表 3、表 4 分别列出不同酸值(封端前, 下同) 时不同封端剂封端后 UP 树脂试样的压缩强度、拉伸强度和冲击强度等力学性能。

表 3 酸值 50 mg KOH/g 时不同封端剂封端后 UP 树脂的力学性能

| 项 目                        | 封端剂  |      |      |         |
|----------------------------|------|------|------|---------|
|                            | 无    | 环己醇  | 苯甲酸  | 环己醇/苯甲酸 |
| 压缩强度 /MPa                  | 36.6 | 36.7 | 36.4 | 35.6    |
| 拉伸强度 /MPa                  | 28.7 | 25.6 | 26.2 | 24.6    |
| 冲击强度 /kJ · m <sup>-2</sup> | 3.09 | 3.00 | 3.02 | 2.92    |
| 巴氏硬度 /kg · m <sup>-2</sup> | 39   | 40   | 39   | 37      |

表 4 酸值 80 mg KOH/g 时不同封端剂封端后 UP 树脂的力学性能

| 项 目                        | 封端剂  |      |      |         |
|----------------------------|------|------|------|---------|
|                            | 无    | 环己醇  | 苯甲酸  | 环己醇/苯甲酸 |
| 压缩强度 /MPa                  | 25.6 | 24.2 | 25.6 | 27.4    |
| 拉伸强度 /MPa                  | 18.6 | 15.6 | 16.3 | 15.1    |
| 冲击强度 /kJ · m <sup>-2</sup> | 2.80 | 2.88 | 2.72 | 2.65    |
| 巴氏硬度 /kg · m <sup>-2</sup> | 36   | 35   | 32   | 30      |

由表 3、表 4 可以看出, 酸值较低时封端的 UP 树脂的力学性能较好, 但无论酸值高低, 封端前后

UP 树脂的力学性能基本相当。可以认为, 树脂固化后的力学性能与聚酯组分和结构有关, 由于酸值较低时封端的 UP 树脂反应时间长、反应程度较高, 其分子量较大, 所以力学性能较好。

表 5、表 6 分别列出了不同酸值时不同封端剂封端后 UP 树脂的色泽、透明度等其它性能。

表 5 酸值 50 mg KOH/g 时不同封端剂封端后 UP 树脂的其它性能

| 项目     | 封端剂 |     |     |         |
|--------|-----|-----|-----|---------|
|        | 无   | 环己醇 | 苯甲酸 | 环己醇/苯甲酸 |
| 色泽     | 淡黄色 | 淡黄色 | 淡黄色 | 淡黄色     |
| 透明度    | 透明  | 透明  | 透明  | 透明      |
| 固体含量/% | 55  | 53  | 56  | 55      |

表 6 酸值 80 mg KOH/g 时不同封端剂封端后 UP 树脂的其它性能

| 项 目    | 封端剂 |     |     |         |
|--------|-----|-----|-----|---------|
|        | 无   | 环己醇 | 苯甲酸 | 环己醇/苯甲酸 |
| 色泽     | 淡黄色 | 淡黄色 | 淡黄色 | 淡黄色     |
| 透明度    | 略浑浊 | 略浑浊 | 略浑浊 | 略浑浊     |
| 固体含量/% | 51  | 48  | 51  | 50      |

由表 5、表 6 可以看出, 封端前后试样的色泽、透明度、固体含量等都没有明显的改变。说明其基本物理性能在封端前后基本相当, 但酸值较低时封端的 UP 树脂的基本物理性能较好。

通过上述比较, 可认为封端前后 UP 树脂的性能基本相当。早在 1999 年汪上上等<sup>[12]</sup>就对一元羧酸封端的 UP 和 191<sup>®</sup>通用型 UP 树脂基玻璃纤维复合材料的性能进行了比较, 发现其力学性能完全可以达到或超过 191<sup>®</sup>的水平。2007 年刘卫红等<sup>[2]</sup>对环己醇封端的 UP 和 191<sup>®</sup>通用型 UP 树脂的性能进行了比较, 发现在相同固体含量情况下, 环己醇封端改性制备的 UP 树脂的性能与通用型 191<sup>®</sup>UP 树脂的大部分性能基本相当, 封端后树脂浇注体的热变形温度有所提高。由此可见, 本研究结果与前人的研究结果是一致的。

2.4 耐腐蚀性

表 7、表 8 分别列出不同酸值时不同封端剂封端后 UP 树脂的耐水性、耐酸性和耐碱性测定结果 (反应温度为沸腾温度, 处理时间为 100 h, 以其质量变化率表示)。

表 7 酸值 50 mg KOH/g 时 UP 树脂在不同侵蚀介质下的质量变化率

| 项目  | 封端剂    |        |        |         |
|-----|--------|--------|--------|---------|
|     | 无      | 环己醇    | 苯甲酸    | 环己醇/苯甲酸 |
| 耐水性 | 0.254  | 0.192  | 0.212  | 0.183   |
| 耐酸性 | 0.356  | 0.310  | 0.348  | 0.291   |
| 耐碱性 | -0.829 | -0.616 | -0.719 | -0.586  |

表 8 酸值 80 mg KOH/g 时 UP 试样在不同侵蚀介质下的质量变化率

| 项目  | 封端剂    |        |        |         |
|-----|--------|--------|--------|---------|
|     | 空白     | 环己醇    | 苯甲酸    | 环己醇/苯甲酸 |
| 耐水性 | 0.309  | 0.285  | 0.294  | 0.279   |
| 耐酸性 | 0.478  | 0.426  | 0.428  | 0.413   |
| 耐碱性 | -1.238 | -1.069 | -1.028 | -0.996  |

从表 7、表 8 可以看出, UP 树脂在水和酸性介质中均表现为增重, 而在碱性介质中则表现为失重。根据腐蚀机理<sup>[13]</sup>, 树脂浇注体在化学介质的浸泡过程中首先是吸水、渗透、扩散的溶胀过程即物理腐蚀过程, 此时树脂表现为增重; 当溶胀达到平衡后, 扩散进入树脂基体内的水与酯基发生水解反应, 使酯键断裂, 被破坏的部分流失在介质中, 此时树脂表现为失重。所以各试样在水和酸性介质中均表现为物理腐蚀, 而在碱性介质中表现为化学腐蚀。酸值 50 mg KOH/g 时封端 UP 树脂的耐腐蚀性比酸值 80 mg KOH/g 时封端的试样要强, 这是因为酸值较高时反应没有进行到底, 反应不完全, 分子量较低, 固化后分子间作用力较弱, 使得其耐腐蚀性较低; 而酸值趋于稳定时, 反应得完全, 分子量较高, 固化后分子间作用力较强, 使得其耐腐蚀性较强。

无论是酸值 50 mg KOH/g 还是 80 mg KOH/g 时封端, 封端后 UP 树脂的耐腐蚀性都比不封端时增强, 其中用环己醇/苯甲酸封端后耐腐蚀性提高得更为明显。主要是由于双向封端后分子中的羟基和羧基大为减少, 这样更不容易受到外界 H<sup>+</sup> 和 HO<sup>-</sup> 的进攻, 更能保持分子链的稳定性。

3 结论

在 UP 树脂的制备过程中(二元醇过量) 分别加入环己醇、苯甲酸及环己醇/苯甲酸可以达到封闭端基的目的, 封端改性后 UP 树脂的性能与通用型 UP 树脂的性能基本相当, 但耐腐蚀性明显提高, 其中酸值 50 mg KOH/g 时封端 UP 树脂的耐腐蚀性要比酸值 80 mg KOH/g 时强, 而用环己醇/苯甲酸封端后其耐腐蚀性提高得更明显。

参考文献

[1] 张伟民, 汪辉亮, 周菊兴. 无色透明不饱和聚酯树脂的研究 [J]. 工程塑料应用, 1999, 27(7): 8-10.

[2] 刘卫红, 赵林, 周兰芳. 环己醇封端不饱和聚酯树脂的合成及性能研究 [J]. 精细石油化工进展, 2007, 8(5): 49-51.

[3] 刘卫红, 赵林, 周兰芳. 苯甲酸封端间苯型不饱和聚酯树脂的合成及性能研究 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2007(1): 39-41.

[4] 于同福, 肖淑红. 封端法制备双环戊二烯型不饱和聚酯树脂 [J]. 热固性树脂, 2003, 18(2): 23-25.

- [5] 林宗基,赵之山.端基封闭法合成双环戊二烯改性不饱和聚酯[J].石油化工,1995(2):86-90.
- [6] Klang J A. Process formaking dicyclopentadiene polyetheresterres-ins: US,5780558[ P] .1998-07-14.
- [7] Cai Gangfeng. Processfor making high-performance polyetherester-resins and thermosets: US,5696225[ P] .1997-12-09.
- [8] Hsu C P. Aromatic polyol end-capped unsaturated polyetherest-er resins and resin compositions containing the samehaving improved chemical and/orwater resistance: US,6830804[ P] .2004-12-14.
- [9] 于传昊,朱成实,刘涛.松香改性不饱和聚酯树脂的合成研究[J].辽宁化工,1999(2):115-116.
- [10] 张俭.松香系列不饱和聚酯树脂的合成研究[J].热固性树脂,1995(1):20-25.
- [11] 杨凯,朱海斌,胡剑青.双环戊二烯改性不饱和聚酯的研究[J].石油化工,2007,10(1):4-7.
- [12] 汪上上,李小红,孙蓉.一元羧酸封端不饱和聚酯树脂的合成研究[J].郑州工业高等专科学校学报,1999,15(1):10-12.
- [13] 周菊兴,董永祺.不饱和聚酯树脂——生产及应用.北京:化学工业出版社,2000.

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF END-CAPPED UNSATURATED POLYESTER RESIN

Liu Shixiang, Wang Xiaoxuan, Zhang Ying, Li Yuman

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

**ABSTRACT** On the basis of synthesizing general unsaturated polyester resins, cyclohexanol, benzoic acid and cyclohexanol/benzoic acid were used as end-capped processing aids, and end-capped unsaturated polyester resins were obtained. The end-capped unsaturated polyester resins had the same properties as the general ones. But its corrosion resistance was improved, and the corrosion resistance of resin end-capped at acid value 50 mg KOH/g was stronger than that at 80 mg KOH/g. The corrosion resistance of cyclohexanol/benzoic acid end-capped unsaturated polyester resin were improved obviously.

**KEYWORDS** unsaturated polyester resin, cyclohexanol, benzoic acid, corrosion resistance

### Woodbridge 推出轻质车用聚氨酯泡沫

世界著名汽车聚氨酯泡沫厂商加拿大 Woodbridge 集团近日引进 GreenLite 汽车泡沫解决方案以满足消费者不断增长的对高品质、性能好、质量轻的环保型聚氨酯泡沫的需求。

Woodbridge 集团称他们的流体结构化学传递系统可以赋予产品不同的密度任由客户选择以满足他们对低质量泡沫产品的需求,最低可达  $24 \text{ kg/m}^3$ 。而传统的泡沫相比该产品可以减轻质量的 30%~50%。

GreenLite 汽车泡沫解决方案对高时效性的汽车制造者来说显得尤为重要,Woodbridge 全球市场销售部副总裁解释道:“它更适合 OEM 的需求,在不降低其他任何性能的前提下显著减轻质量,使汽车舒适美观,在兼顾了功能性的同时丝毫不降低汽车品质。”

GreenLite 系统包括 ComfortLite 汽车坐垫泡沫,它可以使座椅更为轻便。有了“Frequency of Use”、“Distinct Comfort-Zones”、“SmartCoring”的参与,座椅从内部到底垫的质量都能达到质轻的要求。其它的轻质泡沫还包括座架、顶棚、车内地面和消音减震解决方案。

除了轻质泡沫以外,该集团还引进 BioFoam 植物油基多元醇系列聚氨酯产品线。为了更好地促进环境保护工作的顺利进行,这个产品系列针对每个性能等级的环保程度都达到了最高水平。

(PUWORLD)

### 欧洲橡塑机械行业报喜亦担忧

EUROMAP 协会主席 Bernhard Merki 在大会中指出,2008 年欧洲的生产将增长约 5%,总产值将增加到 182 亿欧元,在全球市场中所占份额很可能仍超过 50%。这种大好形势是受益于 2007 年和 2008 年初的订单。所占份额最大

的主机(62.8%)将会增加 6%,模具和模头仍处于 2007 年的水平,辅助设备将会增长约 8%。

2008 年春季开始,在多个细分行业都出现了订单下滑迹象。据意大利和德国塑料和橡胶机械协会(这两家的产值之和占 EUROMAP 总产值的 70%)判断,在 2009 年,主机的产量很可能将下降 3%~5%。

Merki 强调,预测明年的不稳,是基于经过多年增长后的周期性下滑,并未包括金融行业可能出现的动荡在内。

尽管如此,Merki 认为欧洲业内厂商仍可以依靠实力取得成功。实力之一是尖端的技术和对高质量的关注,而制造最节能橡塑机械的能力是欧洲供应商最强大的实力体现。为此协会已创立多个技术委员会,希望为个别机器类型订立出权威性的、准确的能量计量方式,以让外界客观地评价机器在不同环境下在节能上的表现。

尽管预计来年 EUROMAP 成员的经营会更困难,然而 Anceschi 认为,从长远角度看 EUROMAP 的良好势头还会持续几年。尽管国际金融形势有可能会恶化,短期内用于投资的资金量会减少,但 EUROMAP 坚信,金融市场最终会稳定并恢复正常,从而将会提供新的商业机遇。其次,低成本竞争国自身的成本也在由于工资和环境治理成本的上涨而而上升。中国最明显,特别是东部沿海地区,政府所颁布的愈来愈多的环保法规更是加剧这种形势。同时,中国对侵犯知识产权的惩罚力度也在加大。第三,全球塑料工业将持续增长。对于最终用户而言,塑料产品的质量优势会越来越显着,尤其是其质轻有利于节约燃油,这是汽车工业对塑料部件有较大需求量的主要原因,同时,由于塑料具有隔热性能,这又是建筑实现节能的关键所在。

(雅工网)