

聚 酯-环 氧 玻 璃 鋼 的 研 究*

陶婉蓉 姚希曾 朱月蘭 趙德仁 李世璿**

(华东化工学院塑料研究室)

聚酯玻璃鋼既具有接触成型的工艺特点,制造大型制件极为方便,又具有优良的机械性能、电性能与化学稳定性,因而在机械、电气、建筑、交通运输等部门得到了广泛的应用。近年来,在改善它的机械强度、提高电性能、耐热性、耐燃性等方面,有过不少的研究工作。在不饱和单体(交联剂)中引入耐热基团或增加官能度可提高聚酯玻璃鋼的耐热性^[1,2]。引入氯、磷等原子于不饱和聚酯树脂结构中可提高它的耐燃性^[3]。最近,聚甲基丙烯酸聚酯^[4]、聚二元酸二丙烯酸酯^[5]的研究工作,也获得了一定的进展。但是这些途径均需要通过合成新的交联剂或改变不饱和聚酯树脂的结构,因而在制造上都是较复杂的过程。如欲用简便的方法达到改性的目的,则用环氧树脂改性聚酯树脂是较有价值的, Молотков 等研究的結果, 聚酯-环氧玻璃鋼的抗弯强度达 3200—3500 公斤/厘米², 馬丁耐热 > 300 °C^[6]。

本文旨在用环氧树脂改性聚酯树脂制成玻璃鋼,以期改善聚酯玻璃鋼的机械强度和 提高其热稳定性,并保持接触成型的特点。确定了聚酯-环氧复合物的配方,研究了玻璃布織法,潤滑剂含量、含胶量及后处理对产品抗拉强度的影响。测试了聚酯-环氧玻璃鋼的机械性能、电性能、热性能,均获得滿意的結果。

实 驗 部 分

粘結剂的配制

1. 配方

聚酯-环氧复合物由下列組分組成:

(1) 不飽和聚酯树脂

不飽和聚酯树脂系乙二醇(C. P.), 順丁烯二酸酐(C. P.), 邻苯二甲酸酐(C. P.), 己二酸(C. P.) 及其他的脂肪族二元酸以一定配比縮聚而得。反应在带有攪拌器、迴流冷 凝管的反应器中在 CO₂ 的气流下进行, 加热迴流、脫水, 并緩慢升温至 200°C 保持在 200 ± 10°C 进行反应, 直到酸值达到 50 为止, 得淡黃色的透明树脂。

(2) #634 环氧树脂——环氧值 0.37—0.42

(3) 苯乙烯——純度 99% 以上

(4) 順丁烯二酸酐——C. P.

我們初步試探的結果, 认为聚酯-环氧复合物中环氧树脂的含量以 25—35% 为适宜。

* 本文曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀。

** 馬国璋、潘家雄参加工作。

2. 制备

取不飽和聚酯树脂、环氧树脂在 90—100°C 攪和，加入粉状的順丁烯二酸酐，加热至呈透明微紅色。冷却后，配以溶有过氧化苯甲酰的苯乙烯，攪拌均匀即可供成型用。

成型

利用斜紋玻璃布、平紋玻璃布或緞紋玻璃布作为填料，玻璃布經丙酮浸漬后，再用肥皂水洗去潤滑剂，也可不經去除潤滑剂而使用。

取玻璃布于真空下經 80—100°C 干燥去除表面吸附的微量水份后，利用上述粘結剂真空浸漬，后經迭合，赶气泡，控制含胶量，最后在 140°C 保持 16 小时，并經适当的后处理。

各种因素对玻璃鋼强度的影响

玻璃布的織法及潤滑剂的含量对聚酯-环氧玻璃鋼抗拉强度的影响

利用上述粘結剂，分別用 0.2 毫米厚、0.25 毫米厚的平紋玻璃布，0.2 毫米厚的斜紋玻璃布为填料(去除或不去除潤滑剂)，按照上述方法成型而得的玻璃鋼，測定它們的抗拉强度，結果如表 1 所示。可知(1)以斜紋玻璃布制成的玻璃鋼的抗拉强度比平紋玻璃布制成的玻璃鋼的抗拉强度高。(2)玻璃布上潤滑剂的存在与否对由平紋玻璃布制成的玻璃鋼的抗拉强度有显著的影响，而对由斜紋玻璃布制成的玻璃鋼抗拉强度的影响并不显著。

表 1 不同玻璃布对聚酯-环氧玻璃鋼抗拉强度的影响*

玻 璃 布 类 型	抗拉强度公斤/厘米 ²
0.2 毫米厚的平紋玻璃布用洗滌法去除潤滑剂	3440
0.25 毫米厚的平紋玻璃布用洗滌法去除潤滑剂	3350
0.25 毫米厚的平紋玻璃布未去除潤滑剂	2300
0.2 毫米厚的斜紋玻璃布未去除潤滑剂	3900
0.2 毫米厚的斜紋玻璃布用洗滌法去除潤滑剂	3740

* 玻璃鋼成型时玻璃布經過經緯交叉迭压制成，如若不經交叉强度各可提高 1000 公斤/厘米²。

上述研究結果，可用下述理由解释：

(1) 斜紋玻璃布与平紋玻璃布的玻璃纖維单絲强度虽然是相同的，但由于紡織方法的不同，斜紋玻璃布比平紋玻璃布柔軟节点少，因而在浸漬过程中，粘結剂容易渗入玻璃纖維的内部，改善了粘結剂与玻璃布的粘結状况，从而使玻璃鋼受負載时，充分发挥玻璃纖維的作用，提高了玻璃鋼的抗拉强度。

(2) 玻璃布上潤滑剂的存在对粘結剂与玻璃布的粘結是起不良的影响的，但在去除潤滑剂的过程中玻璃布的强度下降。对于斜紋玻璃布而言，因为質較柔軟，浸漬时粘結剂容易渗透，因而潤滑剂的存在影响并不显著。而平紋玻璃布上潤滑剂的存在，妨碍了粘結剂与玻璃布的充分粘結，以致玻璃鋼强度大大下降，用洗滌法去除潤滑剂后，可使这种情况获得改善。这是因为平紋玻璃布的强度虽于去除潤滑剂的过程中稍有損失，但是改善

了粘結剂与玻璃布的粘結状况,从而提高了玻璃鋼的抗拉強度。

但值得注意的,用斜紋玻璃布成型的玻璃鋼其楊氏模量仅 1.9×10^5 公斤/厘米²,而用平紋玻璃布,則可达 3×10^5 公斤/厘米²。

含胶量对玻璃鋼抗拉強度的影响

以聚酯-环氧复合物为粘結剂,以 0.2 毫米厚的斜紋玻璃布为填料,用上述方法成型,改变不同的含胶量,以观察其对玻璃鋼抗拉強度的影响。实验結果如表 2 所示,含胶量对抗拉強度的影响极为显著。如含胶量过小,則因粘結不良以致強度下降;如含胶量过大,則由于树脂強度比玻璃布为低,因此玻璃鋼的強度也随之降低,其中以含胶量 35—37% 为最佳。

表 2 含胶量对聚酯-环氧玻璃鋼抗拉強度的影响

含 胶 量 %	抗拉強度公斤/厘米 ²
33.3	3990
35.6	4410
36.3	4500
37.0	4530
38.9	3400

表 3 后处理对聚酯-环氧玻璃鋼抗拉強度的影响

溫 度 °C	时 間 (时)	抗 拉 強 度 公斤/厘米 ²
200	0	4630
200	1	4950
200	1.5	4870
200	2	4000

后处理对玻璃鋼抗拉強度的影响

同样利用上述的粘結剂和斜紋玻璃布,树脂含量控制在 35—37%,成型制成玻璃鋼,在 200°C 分別經 1 小时、1.5 小时、2 小时的处理,并測定其抗拉強度。从表 3 可看出适当的后处理可保証熟化,提高強度,但時間过长則导致結構破坏,強度下降。最适宜的条件为 200°C 經 1 小时。

再者上述玻璃鋼于涂胶成型时均經真空浸漬,其抗拉強度較未經真空浸漬者高 500 公斤/厘米²。这主要是由于粘結剂渗入玻璃布内部,改善了粘結剂与玻璃布的粘結状况。

聚酯-环氧玻璃鋼的性能

根据上列研究結果,以聚酯-环氧复合物为粘結剂,以 0.2 毫米厚的斜紋玻璃布为填料,涂胶时真空浸漬,树脂含量控制在 35—37%,經 140°C、16 小时制得的玻璃鋼于 200°C 下处理 1 小时后其主要的性能測定于下:

(一) 聚酯-环氧玻璃鋼的物理性能

比 重	1.73
吸 水 率 (海水浸漬 24 小时) %	0.12
馬 丁 耐 热* °C	>300

* 按化工部部頒标准測定

(二) 聚酯-环氧玻璃鋼的电性能*

表面电阻系数	欧姆	$2.52-3.10 \times 10^{11}$
体积电阻系数	欧姆-厘米	$2.56-3.19 \times 10^{14}$
介电常数	(50 赫芝)	4.88
	(10 ⁶ 赫芝)	4.73
介电损耗角正切	(50 赫芝)	0.02
	(10 ⁶ 赫芝)	0.0174
击穿电压		
(垂直于板层)	千伏/毫米	25—28
(平行于板层)		2.6

* 按化工部部頒标准測定

(三) 聚酯-环氧玻璃鋼的机械性能*

抗拉强度	公斤/厘米 ²	4300—5000
静弯曲强度		
(垂直于板层)	公斤/厘米 ²	4600—5390
(平行于板层)		4400—5100
冲击强度	公斤-厘米/厘米 ²	400—500
拉伸楊氏模量	公斤/厘米 ²	1.9×10^5
弯曲楊氏模量		
(垂直于板层)	公斤/厘米 ² **	2.0×10^5
(平行于板层)		1.8×10^5
抗压强度(垂直于板层)	公斤/厘米 ²	>4615

* 按化工部部頒标准測定,由本室鉴定組測定。

** 按 Гост 标准測定。

摘 要

本文旨在用环氧树脂改性不飽和聚酯树脂制成玻璃鋼,以改善聚酯玻璃鋼的机械强度与提高其热稳定性,并保持接触成型的特点。

聚酯-环氧玻璃鋼系以聚酯-环氧复合物为粘結剂(不飽和聚酯树脂, #634 环氧树脂, 順丁烯二酸酐, 苯乙烯与过氧化苯甲酰的混合物), 以 0.2 毫米厚的斜紋玻璃布为填料, 树脂含量控制在 35—37% 之間, 真空浸漬层压而成, 并于 200°C 加热处理 1 小时。

研究了玻璃布的織法、玻璃布上潤滑剂的含量、含胶量及后处理对玻璃鋼抗拉强度的影响。

所得的聚酯-环氧玻璃鋼的抗弯强度达 4600—5390 公斤/厘米², 击穿电压 25—28 千伏/毫米, 馬丁耐热 > 300°C。

致謝: 本实验中, 电性能、馬丁耐热由上海化工厂物理性能鉴定室代为測定, 在此致以謝意。

参 考 文 献

- [1] Б. А. Киселев, "Стеклопластики" Госхимиздат, Москва, 1961, стр 69.
- [2] W. Cummines, M. Botwick, Ind. Eng. Chem. **47**, 1317 (1955).
- [3] И. М. Альшин, Г. А. Штрайхман, Д. М. Рудковский, Р. Т. Лучко, Е. К. Ремиз, Хим. Пром. № 3, 26 (1961).
- [4] А. А. Берлин, Т. Я. Кеферли, Ю. М. Филипповская, Ю. М. Сивергин, Высокомол. Соед. **2**, 411 (1960).
- [5] H. Reach, Jr., J. L. Thomas, Mod. Plast. **38**, No. 10, 143 (1961).
- [6] Р. В. Молотков, Т. А. Лыкова, Пласт. Массы **2**, № 12, 16 (1960).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИПОЛИЭФИРНОГО СТЕКЛОПЛАСТИКА

ТАО Вань-Жун, ЯО Ши-Ценг, ЧЖУ Юе-Лань,

ЦЗАО Дэ-Жэнь и ЛИ Ши-Цзинь

*(Научно-исследовательский кабинет пластмасс Химико-технологического
института Восточного Китая)*

Резюме

В настоящем сообщении изучена модификация эпоксидной смолой ненасыщенного полиэфирного стеклопластика с целью улучшения его механических свойств, повышения его теплостойкости и сохранения характера контактного формования.

Метод получения эпоксиполиэфирного стеклопластика состоит из формовки вакуумной пропиткой и нагревания в течение 1 час при 200°C последовательно. В качестве связителей служит эпоксиполиэфирная композиция (смеси ненасыщенной полиэфирной смолы, эпоксидной смолы #634, ангидрида малеиновой кислоты, стирола и перекиси бензоила), содержание которой составляет 35—37% на вес стеклопластика, а в качестве наполнителя выбрана саржевая стеклоткань толщиной 0,2 мм.

Исследовано влияние сорта стеклоткани, количества замасливателя на стеклоткани, содержания связующего и последующей термообработки при 200°C на предел прочности при растяжении.

Предел прочности полученного эпоксиполиэфирного стеклопластика при статическом изгибе равен 4600—5390 кг/см², пробивное напряжение 25—28 кв/мм, теплостойкость по Маргенсу > 300°C.