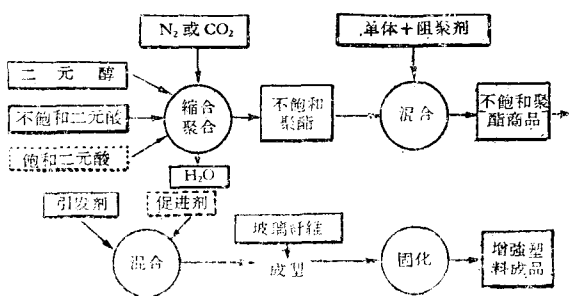


有关不飽和聚酯及其耐热性和自熄性玻璃鋼的最新成就

王 致 祿

不飽和聚酯树脂是用各种飽和的与不飽和的二元酸和二元醇縮聚而得的綫型高聚物，在引发剂的作用下，可以与烯类单体共聚合，变成立体型的不溶和不熔的固体产物，称之为不飽和聚酯塑料。如果用不飽和聚酯树脂把玻璃纖維粘接起来，固化后，变成非常坚硬的材料，称为增強塑料，习惯上也叫玻璃鋼。用不飽和聚酯作的玻璃鋼，有很多的优良性能：最突出的就是机械強度高，优質玻璃鋼(玻璃纖維以单向排列)的抗拉、抗压、抗弯曲和抗冲击等，都可达到或超过一般鋼鉄的強度；比重小，一般說来玻璃鋼的比重只有鋼的 $1/5$ 到 $1/4$ ，比鋁还要輕一倍，因此这在航空和运输制造业上以及超音速飞行材料上有着特別重大意义；其他如化学稳定性



(二) 主要的原料和选用

1. 二元醇

表 2 各种二元醇的物理性能

二元醇	化 学 式	分子量	沸点 ℃	閃点 °F	比重 20/20℃	折射率 n_D^{20}
乙二醇	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	62	197.6	240	1.1155	1.4316
丙二醇-[1, 2]	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	76	187.4	225	1.0381	1.4326
丁二醇-[1, 3]	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	90	207.5	250	1.0059	1.4401
丁二醇-[2, 3]	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	90	182.5	185	1.0093	1.4377
丁二醇-[1, 4]	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$	90	230.0	—	1.0200(20/4℃)	—
二乙二醇	$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_2-\text{H}$	106	245.0	290	1.1184	1.4472
三乙二醇	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{H}$	150	287.4	330	1.1254	1.4559

- (1) 二元醇的碳鏈愈长, 固化后产物的柔韌性愈好, 例如用己二醇代替一部分乙二醇时, 結果产物的柔韌性有显著的增加。
- (2) 在二元醇中如有氧桥(醚鍵)存在的, 結果增加树脂对水的敏感性, 特别是当氧桥含量較多的, 如用七縮乙二醇 $[\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}]$ 制成的聚酯树脂, 有水溶性的特性。为了减小树脂固化后的吸水性和增加对苯乙烯的互溶性, 最好不用带氧桥的二元醇, 而用高級的(碳鏈較长的)飽和二元醇。但如使用带氧桥的二元醇代替一部分乙二醇时, 結果得到的树脂粘度較低, 而分子量并不低, 可以提高树脂的某些机械性能。
2. 不飽和的二元酸和酸酐 从效果和經濟的观点来看, 反丁烯二酸和順丁烯二酸(或酸酐)是最常用的不飽和酸, 其他如易得的話亦可用之。
3. 飽和的二元酸 在不飽和聚酯中引入飽和的二元酸, 如邻苯二甲酸酐或己二酸等, 主要的目的也在于增加树脂固化后的柔韌性, 并可以相应的減緩树脂与单体共聚的速度。凡是碳鏈較长的脂肪族二元酸都具有較好的增塑作用。
4. 烯类单体 不論从使用上和价值上, 特别是从电性能上来考虑, 苯乙烯是一个最常用的单体, 因为它在室温的蒸汽压較小, 且对聚酯有一定的溶解度。但使用它所制得的产物其耐热

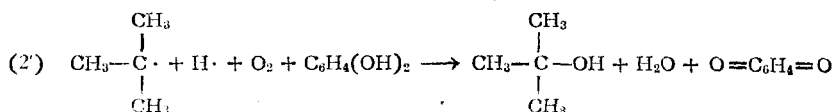
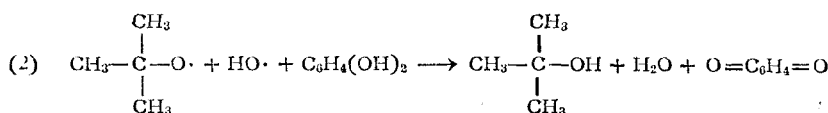
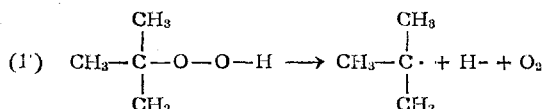
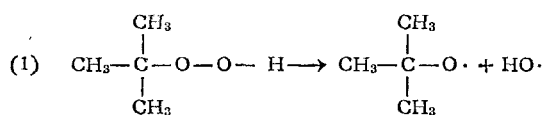
表 3 各种不饱和二元酸(酐)的物理性能

二 元 酸	化 学 式	分子量	比 重	熔 点	电离常数 K_1 (25°C)
顺丁烯二酸	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	116	1.609	130	1.42×10^{-2}
顺丁烯二酸酐	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{C}=\text{O} \\ \parallel \quad \diagup \\ \text{HC}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	98	1.500	52.8	—
反丁烯二酸	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{HOOC}-\text{CH} \end{array}$	116	1.635	286	9.5×10^{-4}
甲基顺丁烯二酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	130	1.617	92	3.8×10^{-3}
甲基反丁烯二酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	130	—	242	8.5×10^{-4}
分解乌头酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	130	1.630	165	1.4×10^{-4}

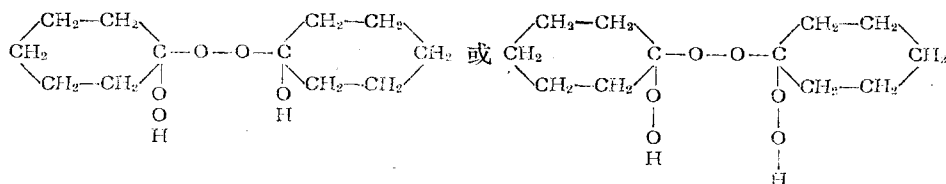
性差。其他常用的单体还有甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈和邻苯二甲酸二丙烯酸酯等,这其中以使用后的耐热性较好。

5. 阻聚剂 不饱和聚酯中,因含有大量的双键,虽不加引发剂(接触剂),由于光、热和某些氧化物的影响,亦可缓慢的聚合,为了保持较长的储存时期,需要加入适量(0.01—0.05%)的阻聚剂。用量不足时,粘度随时间增加较快,而且受温度的影响也大。用量适当时,粘度随时间的增加很慢,受温度的影响也小。如果用量超过0.1%时,与0.05%的用量没有什么好的现象,但容易使树脂发黄,并且降低了耐候性。常用的阻聚剂有对苯二酚、邻苯二酚和芳香胺等。

阻聚剂具有还原的作用,可以供出H原子,致使某些过氧化物和过氧化氢化物裂变时所产生的自由基破坏,因而抑制了聚合反应的进行。见下式:

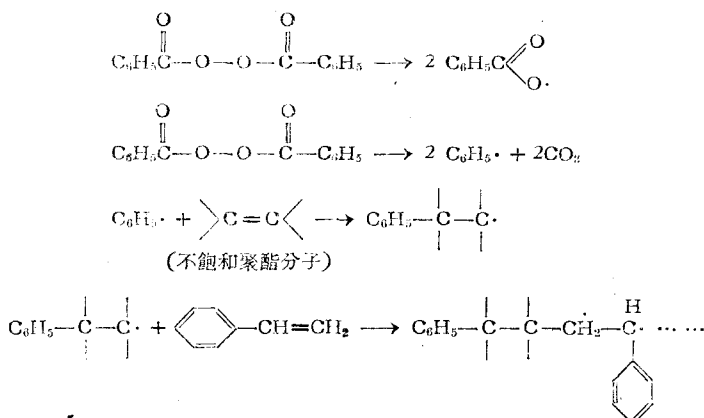


6. 引發剂(接触剂)和促進剂 用作不饱和聚酯树脂共聚合的引发剂可分为两类: 一类是加热时分解成自由基(亦称为游离基)的引发剂, 常用的有过氧化苯甲酰($\sim 100^{\circ}\text{C}$), 二叔丁基过氧化物($\sim 130^{\circ}\text{C}$)等; 另一类是在室温加促進剂而使其分解成自由基的引发剂: 如过氧化甲乙酮和过氧化环己酮(它有时与

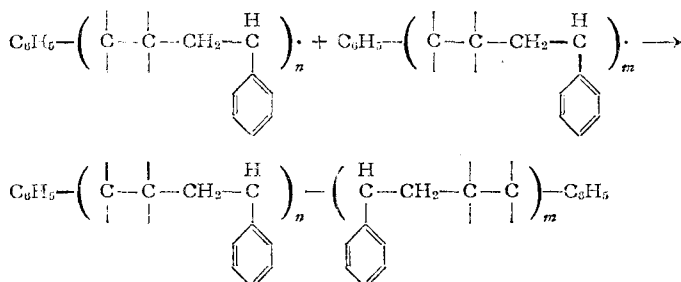


作成苯二甲酸二甲酯的糊状物, 混合使用)等, 它們多以二甲基苯胺、二乙基苯胺或萘酸鈷等作为促進剂。

引发剂的作用, 第一步就是先分解而形成自由基, 这些自由基与被聚物(不饱和聚酯分子与交联的单体)碰撞后, 使被聚物本身也变成自由基(分子活化), 如是可以引起鏈鎖聚合反应:



在鏈鎖聚合反应中, 一旦当任两个自由基碰在一起时, 即馬上形成鏈的終止:

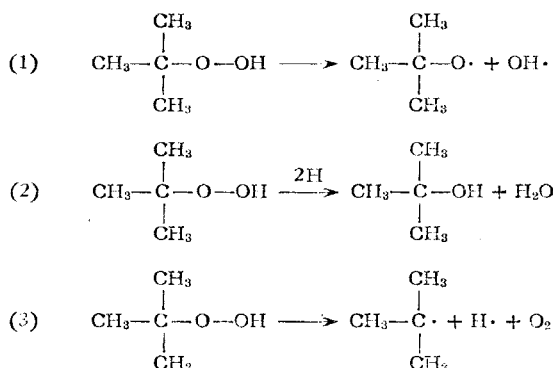


由是可以看出引发剂的自由基型聚合与离子型聚合不同, 引发剂的自由基以端基的形式参加聚合物的分子組成, 可以通过紫外光譜証明。

引发剂之所以需要加热或在室温才起引发作用, 这要由引发剂本身分解的速度而定, 如过氧化苯甲酰只有在 50°C 时才有一定的分解速度, 因而一般在 $70-100^{\circ}\text{C}$ 之間使用。但过氧化甲乙酮有萘酸鈷存在时, 在室温即可分解, 因而它在室温即可起引发作用。一般的說, 經加热固化的玻璃鋼比室温固化的玻璃鋼具有較大的硬度和較好的机械性能, 而且在時間上也比較經濟。

引发剂用量(浓度)的变更,能够影响高聚物的分子量及反应速率(因为聚合速率与引发剂浓度的平方根成正比)。当引发剂的用量愈大,树脂的聚合速度愈快,相应的单位时间放出的聚合热也愈大,可使树脂迅速固化,如是分子间密度骤然增加,而体积收缩,当内部应力大于塑料本身强度时,塑料就会自行破裂,抑或是非常的脆。因此,调节引发剂的用量,对塑料的性能有很大的影响。同时也应考虑加入的阻聚剂的量,因为有一小部分引发剂是要消耗在中和阻聚剂上。通常引发剂的用量大约在 0.5—2.0%。

使用促进剂的主要目的是活化某些引发剂,从而促进聚酯的共聚速度。如果单纯使用那些室温固化的引发剂时,必须要相当大的用量,才能使树脂较快的硬化,然而硬化后产物的性能并不好。也曾有人尝试把这类引发剂用加热的方法加速树脂固化,但结果产物容易发生气泡和破裂的现象。因此必需用适当的促进剂来活化这类引发剂,才有良好的结果。虽然它的作用历程现在还不太清楚,但是可以确信它要和引发剂发生反应。例如:用一滴 *N,N*-二甲基苯胺加到干的过氧化苯甲酰中,就可以发生爆炸反应。在个别的专利中,曾这样的解释:认为某些促进剂系由于接受过氧化物中的氧,因而促进了引发剂的解离。例如:



在以上三个反应式中说明叔丁基过氧化氢的解离可以三个方向解离:在(1)式中仅仅产生自由基;在(2)式中由于接受了 2 个 H 没有自由基生成;在(3)式中,有 2 个自由基和 O_2 生成。由于某些促进剂接受了氧,结果有力的促使反应按(3)式进行。这类促进剂为还原性的活化剂,如苯膦酸等是。

7. 玻璃纖維 請見他文。

(三) 制备过程摘要数点如下:

1. 反应温度最好维持在 160—200℃,如果在反应物中有卤代物时,反应温度最好低于 180℃,以免树脂变黄,为了防止空气中的氧在高温时的氧化作用,一定要通入惰性气体(CO_2 或 N_2)保护。酯化时生成的水,要随着反应的进行而被蒸出。

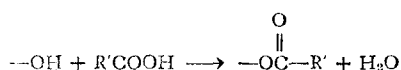
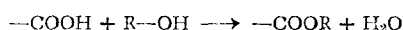
2. 在进行缩聚反应(酯化)的过程中,一般都不用什么接触剂,为了加速反应的完成,而是随着反应的进行把酯化生成的水蒸出来。在某些专利中曾用了一些接触剂,如对甲苯磺酸、气体氯化氢和芳香胺等,用量多在 0.5~2% 之间。至于每种接触剂的选用,当然和使用的原料有关,但是更主要的是这种接触剂在反应完了后,是否容易除去或被破坏,否则将导致过度聚合、变色和影响其他的机械性能。缩聚反应完毕后,为了防止聚酯中双键过早的交联,要加入阻聚剂。

3. 制备不饱和聚酯中所用的二元醇,最好都是伯醇基,因为仲醇基的酯化速度较慢。最近丙二醇也在大量使用,虽然在它的分子中含有一个伯醇基和一个仲醇基,但是它和反丁烯二酸形成的聚酯与苯乙烯的互溶性最好。通常所用的二元醇与二元酸应当是等克分子的,但是为

了补偿乙二醇在反应过程中的损失,往往需要輕微的过量,它們的克分子比为 1.1:1.0.

4. 单纯用乙二醇和順丁烯二酸酐作成的聚酯树脂,因其中双键含量过多,与烯类单体交联后所生成的热固性刚体,虽然很硬,但是很脆. 为了改进这一缺点,在实际生产中,往往用饱和酸代替一部分不饱和酸,以調节分子中双键密度. 这样所得的聚酯仍旧是不饱和的,还可以起交联作用,但結果比較柔韌,而且耐冲击. 同时这种树脂与烯類单体的互溶性也較好,可以避免乳浊的晶体析出. 常用的饱和二元酸有邻苯二甲酸酐和己二酸等.

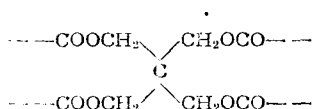
5. 为了制备分子量較小、粘度較低的聚酯树脂,可以引入小量的单元酸或单元醇,因为它們的分子中只含有一个反应基团,可以致使某些鏈反应的終止. 如下式:



6. 縮聚反应的进行程度,主要依靠酸值的測定(每克树脂中游离酸相当 KOH 的毫克数)和粘度的測定. 通常反应在 200℃ 下进行 4—6 小时,如酸值降至 30—40,即可认为反应完了,降温至 90℃,加入 0.01—0.02% 的阻聚剂(对苯二酚)和 30% 的苯乙烯单体(按树脂的重量計算).

聚酯树脂的酸值愈低,相应的分子量就愈高,則产物的性能普遍提高. 但当树脂的酸值降低,相应的粘度也增加,对制备大型增強塑料制品的施工殊为困难. 为了降低粘度而不降低分子量,最好使用一定量的二乙二醇代替一部分乙二醇,結果良好.

如欲制备較高分子量和較大粘度的聚酯树脂,不能一味的延长反应時間,因为那样容易过早的凝胶化. 最好是在反应中間加入少量的多元酸或多元醇. 如加 1% 的季戊四醇(在醋酸丁酯溶液中),則反应時間可以延續一倍,如是树脂的分子量和粘度都有显著的提高. 这可能是由于季戊四醇中的四个羥基与聚酯分子末端的羧基互相結合,形成十字架形的結構.



7. 烯类单体的用量,以等于聚酯中双键克分子数的物理机械性能較好. 如用量超过此值,树脂固化后較硬,而且可以提高耐热性,然而收縮率大,其他并无显著的影响. 低于此值,則大部分性能普遍降低.

耐热的增強塑料

增強塑料的性能当然是由树脂的类型、玻璃纖維的強度和填充物的性能所决定. 但是有些性能象靜弯曲強度、热传导性、电絕緣性、化学稳定性等,主要将决定于树脂的类型. 而象抗张強度和冲击強度等則与玻璃纖維填充物之強度更有关. 当然玻璃鋼的冲击強度和树脂关系也很重要.

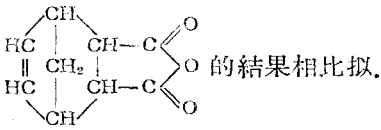
现仅就不饱和聚酯本身而論,影响它的性能的因素,可能有以下几个:

1. 制备聚酯树脂所用酸和醇的結構;
2. 在聚酯中可聚合基团的几率;
3. 聚酯的分子量;
4. 使用烯类单体的类型;
5. 聚酯树脂和烯类单体的比例.

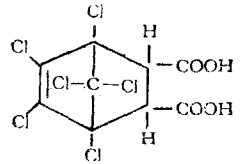
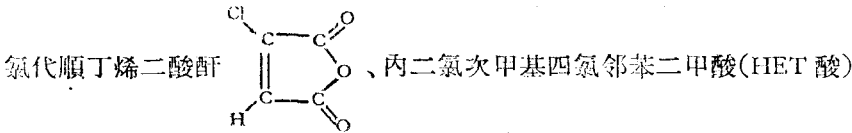
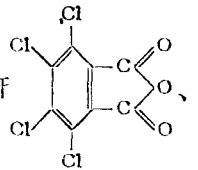
不饱和聚酯增强塑料的耐热性能，主要的是依据保持室温的弯曲强度和重量损失情况而定，如在高温下经过长时间的热老化试验，此两数据如无显著的降低，则说明该玻璃钢是耐热的。但用一般类型不饱和聚酯所作的玻璃钢，只适用于 100℃ 左右，不能耐更高温，是其致命点。

从最近工作看来，改性聚酯树脂的本身成分，收效是比较小的，而在改性烯类单体的工作却有很大的进展和良好的效果。目前最高的可耐 250—300℃ 的高温(热扭变点)。

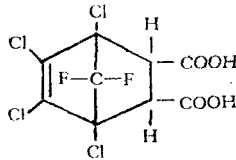
曾有人把制备聚酯的各种成份和比例作了一系列的比较实验，尤其是苏联在这方面作了很多的工作，得出以乙二醇和顺丁烯二酸酐为基础的玻璃钢以及以乙二醇、顺丁烯二酸酐和己二酸为基础的玻璃钢其热稳定性都比较好。而英美的专利得出以反丁烯二酸和邻苯二甲酸的丙二醇酯所作的玻璃钢耐热性好，可以和使用环戊二烯与顺丁烯二酸酐的加成物



另外如果在树脂中引入一定量含氯或含氟的衍生物：如四氯邻苯二甲酸酐



和内二氟次甲基四氯邻苯二甲酸



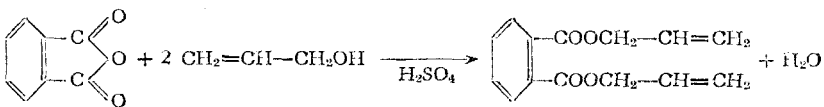
等，亦能显著的提高树脂的热稳定性和耐火性。

和耐火性。

虽然以上这些工作使不饱和聚酯的耐热性有了一定的改进，但是终究有一定的限度，那就是由于参加共聚单体苯乙烯的影响，因为在这里起交联作用的聚苯乙烯热稳定性差，易于从该处破坏。

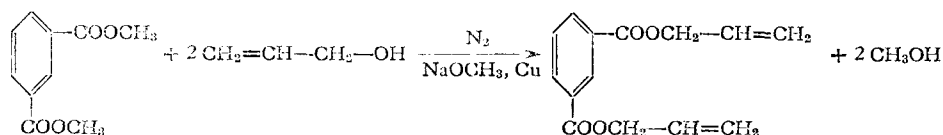
因此，目前多数工作都在从事于制备新型交联的单体。几种效果较好的单体可将聚酯的热稳定性由原来的 100℃ 提高到 150—260℃，甚至于在断断续续的加热情况下，可提高到 300℃。常用的单体有以下几种：

1. 邻苯二甲酸二丙烯酯



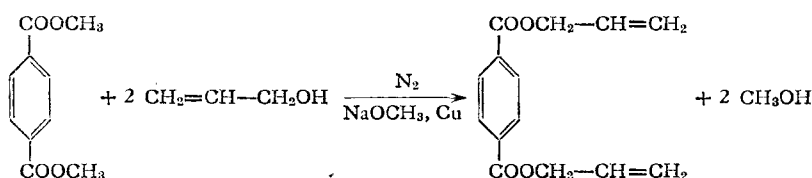
用 1 克分子邻苯二甲酸酐、2.2 克分子的丙烯醇、80ml 无水苯和 0.3ml 硫酸(催化剂)在一圆底烧瓶中反应，烧瓶上要按一套能分离出水分的水分离器，在油浴中回流，至无水份蒸出为止。把苯蒸出后可得粗产品，用 5% 的碳酸钠水溶液洗，再用水洗，用无水硫酸钠干燥后，可在 149—159℃/4 mm 下蒸出产物(168 克)。

2. 間苯二甲酸二丙烯酸酯



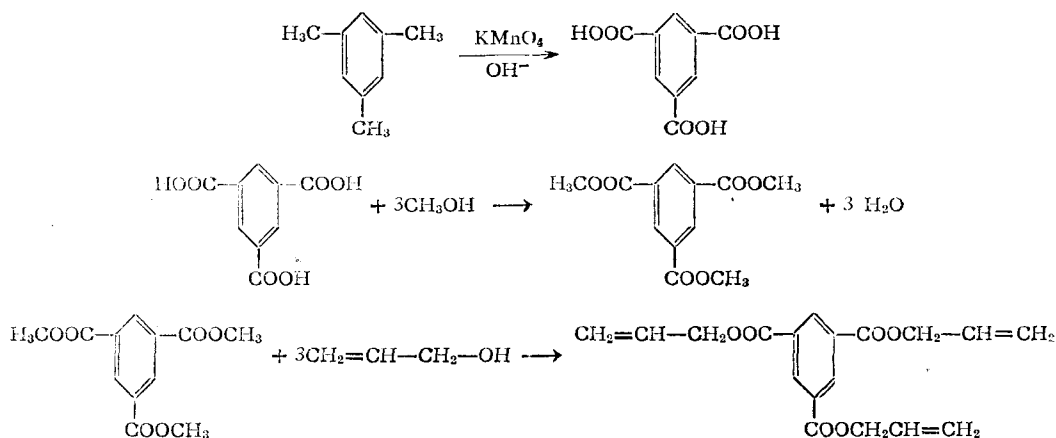
把新蒸餾的丙烯酸醇(9 克分子)、間苯二甲酸二甲酯(1.34 克分子)和甲醇鈉 2.5 克, 在一連有蒸餾柱的三口燒瓶中(另兩口裝溫度計和攪拌器)攪拌加熱。 為了防止烯類聚合, 可以加入 0.2 克的青銅粉作阻聚劑, 並且需要通入氮氣保護。 當反應溫度上升到 96—97°C (丙烯酸醇的沸點), 則不再有甲醇蒸出, 濾出微量的絮狀物, 在減壓下移去過剩的丙烯酸醇, 即可在 153—156°C/2.5mm 下蒸出產物。 產量可達 215 克 (65%)。

3. 對苯二甲酸二丙烯酸酯



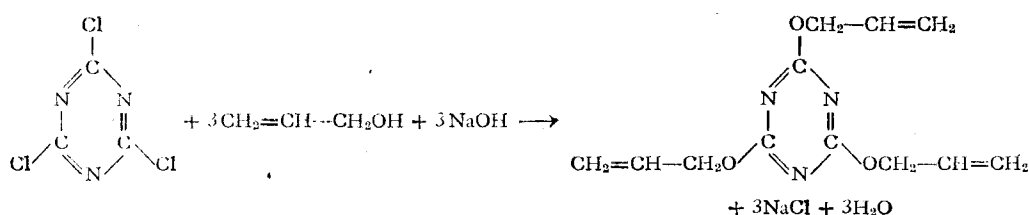
制备方法同上。

4. 1,3,5-苯三甲酸三丙烯酸酯



制法同上。然而由于苯三甲酸三丙烯酸酯在高温下有聚合的倾向, 故而最好将反应后的混合物在 40°C/4mm 下移去丙烯酸醇, 然后用醚提取。 提取液再經水洗、干燥和脫色等处理, 最后在干燥的空气中蒸发, 而得到熔点在 25—26°C 的白色固体, 收率可达 50% 以上。

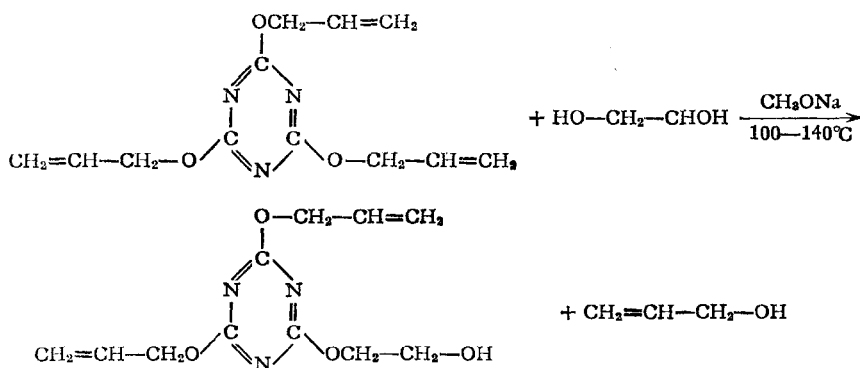
5. 三聚腈酸三丙烯酸酯



用 1 克分子的三氯三聚腈、3 克分子的氫氧化鈉和大過量的丙烯酸醇在 15—20°C 下, 長時

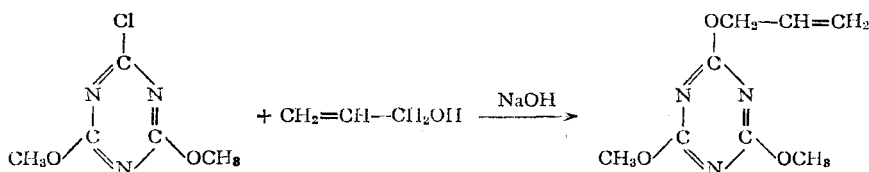
間的反应,最后把生成的水和多余的丙烯醇在减压下蒸走,洗去氯化鈉,干燥,减压蒸餾即可得,沸点 $162^{\circ}\text{C}/2\text{mm}$.

6. 三聚腈酸 β -羟乙基二丙烯酸酯

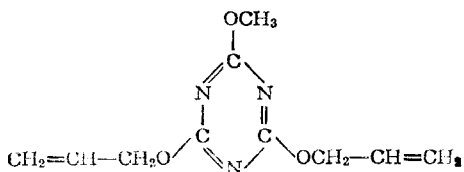
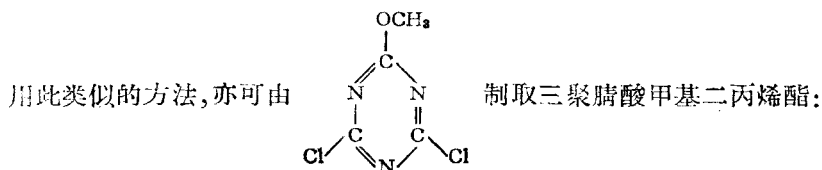


用 1 克分子的乙二醇、1 克分子的三聚腈酸三丙烯酸酯和 0.65% 的甲醇鈉(反应物总重的 0.65%) 在一装有冷却器和搅拌器的三口瓶中加热,通入氮气保护,加热到蒸餾物不再蒸出为止,当蒸餾主要部分蒸出后,反应温度由 100°C 升至 $140\sim 142^{\circ}\text{C}$,可认为反应已基本完了.把醇解好的产物溶于苯;如有不溶物可经过滤除去,再經水洗和真空干燥即得.

7. 三聚腈酸二甲基丙烯酸酯



先将 350 毫升丙烯醇(5.2 克分子)和氫氧化鈉溶液(29 克 NaOH 溶于 17 毫升水中)混合,保持在 $25\sim 30^{\circ}\text{C}$ 下加入 126 克 2-氯-4, 6-二甲氧基-均三氮杂苯,在室温放置 2 天后,减压蒸出丙烯醇,用醚提取,减压蒸餾在 $125\sim 142^{\circ}\text{C}/2\text{mm}$ 下可得 80 克产品.



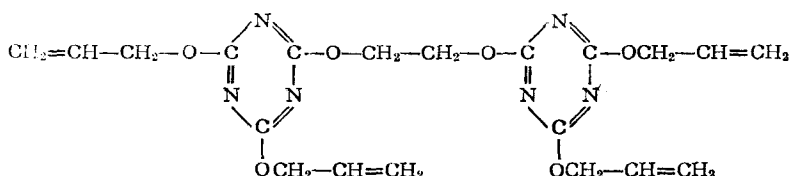
但所得的产品不純,多系一些异构体的混合物.

在以上这些单体中,前四种为苯核羧酸酯系化合物,耐热性的顺序如下: 1, 3, 5-苯三甲酸三丙烯酸酯 > 间苯二甲酸二丙烯酸酯 > 对苯二甲酸二丙烯酸酯 > 邻苯二甲酸二丙烯酸酯. 尤其是前两种表現有极好的耐热性能. 在保持室温弯曲强度方面可与一些三聚腈酸酯类相比. 但是它們在热老化时的重量損失較高.

后面几种单体为均三氮杂苯核系化合物,它們的耐热顺序为:三聚腈酸 β -羟乙基二丙烯酸

酯>三聚腈酸三丙烯酸酯>三聚腈酸甲基二丙烯酸脂>三聚腈酸二甲基丙烯酸酯。这些衍生物在热老化试验时的重量损失较苯核体系或其他同类碳氮化合物为低,这可能是由于均三氮杂苯环的负电性较强的关系,结果使裂解作用及重量的损失值有所降低。

从以上这些单体总的看来,耐热性能与单体中的官能度和基团的对称性有着很大的关系,虽然說三聚腈酸 β -羟乙基二丙烯酯的官能度只有二,而其耐热性能却最高,这可能是由于某些副反应使其官能度增加为四的原故。



另外在硬化的聚合物中的羟基乙基, 經老化后, 能够相互作用而使聚合物产生交联, 它起的作用与增加三聚腈酯的官能度相同。

自熄的增强塑料

不論自熄的或不自熄的聚酯夾層塑料都是可燃的,在 700°C 以上的高溫下,這兩種類型的樹脂是很難區分的。而是當夾層塑料自火焰中移出後,看其是否還能繼續燃燒,而加以區分之,如果能很快熄滅的,則稱之為自熄的。另外凡自熄性的樹脂所作成的材料,耐火性都比較強,一旦與煙頭、火柴等余燄接觸而不致引起燃燒,這具有很大的實際意義。

一般的聚酯由于含 C、H 的成份很高，虽然它们已经完全的聚合了，可是它们还是很容易着火，而且能自燃。当它们燃烧时有一种特殊甜的味道，同时产生大量的黑烟。用玻璃蓆作的层压塑料板，比相同厚度的鑄塑料更容易着火，但是用上好玻璃布作的层压塑料板，就比较难于着火。当然，这与树脂的类型、层压板的薄厚、含胶量的多少，以及与火焰的接触点都有关系。

目前有六种常用的方法可以减小聚酯树脂的燃烧速度。在商业上,一般多采用两种或两种以上的方法接合起来使用,很少有单独使用一种方法的。

1. 物理法加添无机填料

无机填料不一定都能减小树脂的燃烧速度,例如玻璃纤维的层压板,有时可能比同等厚度无填料的塑料更容易燃烧。当填入大量的白垩或二氧化硅,只能轻微地减小燃烧速度,而填入硼和明矾的亚磷酸盐,则结果较好。近数年来,聚酯中最有效的无机阻燃剂要算氧化锡,但它经常与高度氯代的石蜡或二苯基化合物合并使用,所得的效果最好。氧化锡比较价廉而且易于在树脂中分散,但是它使树脂形成不透明,同时由于氯代石蜡的存在对树脂来说也是有影响的。

2. 物理法加添有机的阻燃剂

有机的氯代石蜡化合物与氧化錫合并使用在上面已經提过了。在氯代的石蜡中有些是液体的,有些是蜡状固体的,但是它們都含有相当高成份的 Cl。一般在 50—80%,它們在制备自熄的树脂中已被广泛使用。目前在商业上有一种很有价值的,就是由多种长鏈氯代的碳氢化合物制成的混合体,趋近的組成可用 $C_{22}H_{48}Cl_{20}$ 表示。虽然氯代的石蜡,对生成自熄性的树脂很有效,但是它們最大的缺点就是影响树脂的其他性能:例如当这种树脂制备的层压板在室外經久的暴露后,可自表面渗出液体,有如出汗一般;同时这种层压板軟化的也較快。

在混合物中，如加入三甲酚磷酸酯用以代替氧化錫时，可以改善使用氯代石蜡的自熄性能。又如三氯代乙基磷酸酯亦可用作阻燃剂，可以单独使用，但经常多与改性的树脂混用。另

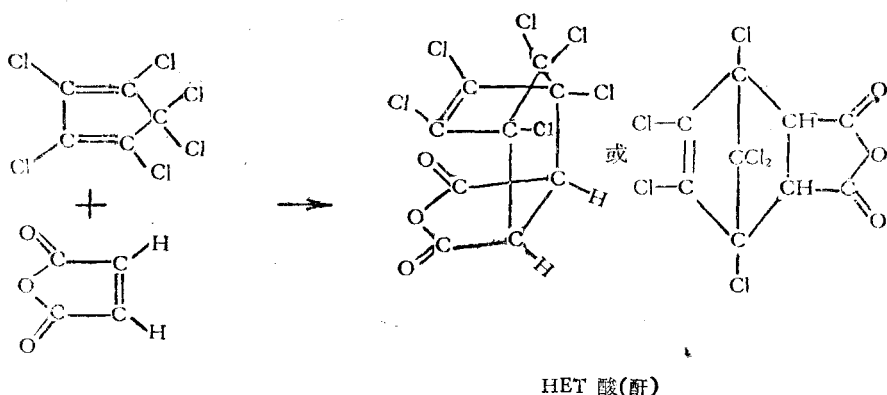
外三乙基磷酸酯与其类似的含磷化合物也能使用。但它們皆需在树脂的酯化过程中加入,于是有些和聚酯发生了交换反应。因此,它們已不能被看成简单的物理混合。三苯基錫也能加到含有氯代石蜡的聚酯中,用以代替磷酸酯,效果尚好。

此处所用的加添物,每种用量多在 20%,与聚酯树脂合并使用。

3. 化学法改性树脂中的饱和酸

最常用的方法就是把树脂中饱和的邻苯二甲酸酐用四氯邻苯二甲酸酐来代替,可以抑制树脂的燃烧程度。但是单纯使用这种方法,结果作用并不很大,而且四氯邻苯二甲酸酐价值较高。为了提高它的效能,最好加入氯代的石蜡或三氯代乙基磷酸酯混合使用。

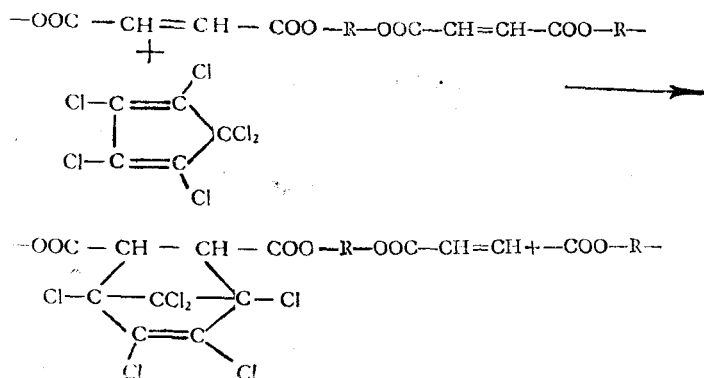
使用 HET 酸,能够制成含氯量更高的聚酯树脂。HET 酸的含氯量很大(超过 50%),它系由六氯环戊二烯与顺丁烯二酸酐进行双烯加成反应而制得的:



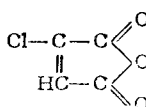
用 HET 酸作的聚酯树脂,自熄性能很好。用 B. P. F 检验方法,在 1 秒以内即可自熄,而且不需要加添任何的阻燃剂。但是这种树脂比较脆,而且在空气曝露日久则变黄。因此工业上制备 HET 酸树脂,多系采用较低的含氯量的办法,以减少这种弊病,但是这对树脂的耐火程度亦有相应的降低。如加入取代的二苯酮和其他强的紫外光吸收剂,可以改善日久变黄的现象。

如果使用内二氟次亚甲基四氯邻苯二甲酸代替聚酯树脂中的饱和二元酸,结果最好。这种树脂在 200°C 以上经过 30 天,它的重量只丢失 6.7%,而相应的用邻苯二甲酸酐作成的树脂丢失 25.6%,HET 酸作成的树脂丢失 14.4%。

另外用六氯代环戊二烯与聚酯中的不饱和双键进行双烯反应,亦能得到较好的耐火性。



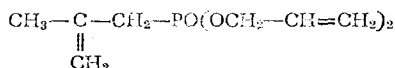
4. 化学方法改性树脂中的不饱和酸

用氯代的順丁烯二酸酐  亦能代替不饱和酸而制成树脂。由于它的含氯量較

低,对树脂的耐火性有影响,但它并不需要加阻火剂(氧化鋇)。另外氯代的順丁烯二酸酐还能与环戊二烯进行双烯加成反应,生成的加成物亦能制备自熄的聚酯树脂。

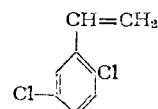
5. 化学法改性烯类单体

用苯膦酸二丙烯酸酯  代替全部或部分的苯乙烯作为聚酯树脂的交联剂,可以得十分好的自熄性聚酯树脂。其他如异丁烯膦酸二丙烯酸酯



亦可使用。

自熄性的聚酯树脂发展到目前为止,可能是以苯膦酸二丙烯酸酯作为交联剂型的最好,它对火焰的阻滞性能非常的高,同时对树脂的其他性能几乎没什么影响。然而由于价值过昂,限制了它們的应用。

氯代的苯乙烯,一般多用 2,5-二氯代苯乙烯  ,也能代替苯乙烯作交联剂

用。这样形成的树脂,自熄性并不很好。但可用它交联以上任一种自熄性的树脂,效果尚好。同样的,膦酸三 α -丙烯酸酯 $\text{PO}(\text{OCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2)_3$ 也可以使用,然而这些树脂的硬化时间都較长,是一个值得考虑的問題。

6. 化学法使有机金属化合物与树脂化合

过去已經作了一些工作,就是把金属鋇或鈦的化合物引进树脂中去。最常用的就是 $\text{Sb}(\text{OCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2)_3$ antimony alloxide。以 HET 酸为基础,大約需要 2% 的 $\text{Sb}(\text{OCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2)_3$ 与树脂反应,其中有些酯发生互换反应,产生丙烯酸醇,但它在制备过程可以被蒸出来。

总之,聚酯树脂都是可燃的,但是可以通过加添物或化学法改性树脂(或二者并用之)以降低它們的燃烧程度。自熄性树脂的制备尚有改善的余地;最好能长久地保持对火焰的阻滞性;而且經過长期在室外暴露后并不分解或裂紋,尙待今后进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] 不饱和聚酯增强塑料的制造,性质及其工业上的应用(内部資料)。
- [2] 王源玉、蔣曙光等:北京化工研究院及沈阳分院院报,第二卷第三期 37 頁(1959)。
- [3] A. A. 別什赫諾夫,同上,第二卷第五期 4 頁(1959)。
- [4] T. E. Bockstahler, etc, I. E. C. 46, 1639 (1954)。
- [5] Merrill Cohen & George A. Cypher, I. E. C. 50, 1541 (1958)。
- [6] P. Robitschek & C. Thomas Bean, I. E. C. 46, 1628 (1954)。
- [7] Arthur L. Smith, I. E. C. 46, 1613 (1954)。
- [8] Phillip Morgen, Glass Reinforced Plasties (1957)。
- [9] Johan Bjorksten, Polyesters & their applications (1957)。
- [10] Жур. прик. хим. 31, 116 (1958)。
- [11] 有机化学工业技术报导,第二卷第五期 30 頁(1959)。