

制造钮扣的不饱和聚酯树脂

甄谓先 周菊兴

(应用化学研究所)

摘 要

介绍了己二酸、一缩二乙二醇和不饱和二元酸不同摩尔比对用于制扣的不饱和聚酯的影响,并对调色工艺进行了研究。

关键词 不饱和聚酯树脂、钮扣、饱和酸、不饱和酸、调色剂。

当前国际市场上的聚酯钮扣基本上已取代了有机玻璃钮扣;在国内因轻纺工业的发展和外贸市场的开拓,纷纷从国外引进成套聚酯钮扣制造设备,研究和合成钮扣用的不饱和聚酯树脂已成为国内当务之急。制造钮扣用的不饱和聚酯树脂(UP)与通用型树脂的要求不同,特别是浇铸棒材用的不饱和聚酯树脂,如用蜡制的管状模具,在环境温度 $35\sim 36^{\circ}\text{C}$ 固化时,最高放热温度不能超过石蜡的熔点($52\sim 56^{\circ}\text{C}$),否则固化时,石蜡熔融倒塌,管状变形;其次,要求聚酯的胶凝时间短,但硬化时间要长,便于进一步加工制钮扣坯。除此之外,树脂的色泽要浅,粘度要高,酸值要低。我们在前几年工作的基础上,近2年又与生产聚酯和钮扣的厂家紧密结合,经过上百次的试验和探索,找到了合成不同用途的不饱和聚酯的规律。

1 实验与结果

1.1 钮扣用不饱和聚酯配方的筛选

通用型不饱和聚酯树脂固化成型后,很快硬化,硬度高,不易冲坯加工。制造钮扣用的聚酯,要求有一定的韧性,耐冲击,易切削加工。国内已有的各种型号的不饱和聚酯树脂,均不能满足上述要求。为此,我们参阅了国内外有关文献资料⁽¹⁾,在34种二元酸、二元醇及多元醇中挑选能赋予树脂柔性的原材料6种,即己二酸、癸二酸、一缩二乙二醇(DEG)、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇等。这些原料的特点是分子链为直链,柔性随分子链增长而增大。从分子结构可知,二元醇柔性的顺序为:1,6-己二醇 $>$ 1,5-戊二醇 $>$ 1,4-丁二醇 $>$ 一缩二乙二醇。二元酸的柔性顺序为:癸二酸 $>$ 己二酸 $>$ 丁二酸。

考虑到国内原材料的来源,首先选用了己二酸和一缩二乙二醇,以及其他的二元醇与二元酸作试验,进行配方筛选,结果如下。

1.1.1 己二酸含量对冲击强度(σ)的影响

——本文1987年10月11日收到。

表1 己二酸与苯酐不同摩尔比对树脂性能的影响

树脂类型	mol				
	UP ₁	UP ₂	UP ₃	UP ₄	UP ₅
己二酸(AA)	0.0	1.0	1.5	2.0	3.0
苯酐(PA)	3.0	2.0	1.5	1.0	0.0
反丁烯二酸(FA)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
丙二醇 ¹⁾ (PG)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
苯乙烯(Su) ²⁾	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
酸值(Av)	48	50	46	49	49
平均分子量(\bar{M})	725	736	711	745	745
转化率(P)	0.908	0.904	0.899	0.906	0.906
冲击强度($\sigma / \text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	17	27	38	53	88

1) 二元酸过量 5%~10%; 2) 为质量百分比, 表 2、3 亦同。

表 1 的数据表明: 己二酸和邻苯二甲酸酐的摩尔比不同时, 冲击强度 σ 随着己二酸含量增加而增大。当冲击强度大于 2.7 时, 可以制造薄板钮扣⁽²⁾; UP₃ 可以浇铸厚板钮扣。

1.1.2 一缩二乙二醇对冲击强度的影响

表2 一缩二乙二醇不同摩尔比对树脂性能的影响

树脂类型	mol				
	UP ₆	UP ₇	UP ₈	UP ₉	UP ₁₀
DEG	0.0	2.2	3.3	4.4	6.6
PG	6.6	4.4	3.3	2.2	0.0
FA	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
PA	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
St	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
Av	48	45	45	39	46
\bar{M}	725	808	805	892	793
P	0.908	0.906	0.906	0.917	0.898
$\sigma / \text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	17	34	60	69	77

表 2 的数据表明: 一缩二乙二醇部分代替丙二醇, 会使冲击强度明显提高, UP₇ 适宜于浇铸厚板钮扣; UP₈, UP₉ 适宜于浇铸棒材。

1.1.3 不饱和二元酸含量对冲击强度的影响

在不同树脂配方中丙二醇和一缩二乙二醇的摩尔比恒定为 2.3 的条件下, 改变不饱和二元酸与饱和二元酸的摩尔比, 测定冲击强度 σ 的变化。原料配比和结果列于表 3。结果表明不饱和双键在聚酯分子链中降低, 意味着交联密度减少, 但芳香环的相对量的提高, 却使硬度增高。另一方面, 不饱和二元酸和饱和二元酸的摩尔比若小于 1, 则合成的聚酯是低活性树脂^[3], 是制造棒材的好材料。

表3 不饱和二元酸不同摩尔比对树脂性能的影响

树脂类型	mol				
	UP ₁₁	UP ₁₂	UP ₁₃	UP ₁₄	UP ₁₅
FA	3.0	2.0	1.5	1.0	0.75
PA	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
PG	4.6	3.83	3.45	3.06	2.85
DEG	2.0	1.67	1.50	1.34	1.25
St	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
\bar{A}_v	60	60	58	61	60
\bar{M}	664	665	684	660	669
P	0.880	0.878	0.881	0.873	0.874
$\sigma / \text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	36	25	2	20	14

日本触媒化学工业株式会社钮扣树脂冲击强度指标, 列于表4, 可作比较。

表4 钮扣专用树脂冲击强度(σ)

机械强度	kJ / m^2		
	Epolac G-465B	Epolac G-582A	Epolac G-227
σ	36	28	57
主要用途	厚型钮扣	薄型钮扣	浇铸干燥花、贝壳花等

1.1.4 不饱和聚酯树脂调色工艺的研究⁽⁴⁾

根据两种色光互补的原理, 通过调色来改善树脂的色泽。由于合成的不饱和树脂常常带有深浅不同的黄色, 可加入蓝紫色的试剂调色, 使树脂的颜色接近无色。

1) 色阶的配制: 按不饱和聚酯树脂国家标准测定方法, 配制8个等级标准色阶, 由浅到深编为1~8号。

2) 调色剂的配制: 准确称取调色剂0.1g, 溶于适当的溶剂中, 转入1L的容量瓶中定容, 摇匀后移至试剂瓶中备用。

3) 调色、比色方法: 取与配制标准色阶同样规格、质地的比色管, 以调色前的树脂样与色阶进行比较, 其中与试样颜色相同的色阶, 或两个色阶间的颜色与试样颜色接近, 试样颜色等级直接以标准色阶号码表示, 或以标准色阶的两个号码表示, 这样便可确定调色前树脂的颜色等级。定量取调色剂逐步进行调色, 调至合适颜色后, 按上法进行比色, 确定调色后树脂颜色的等级。UP₁、UP₂、UP₃、UP₄色阶号调色前为6, 4, 3, 2, 调色后为4~5, 1~2, <1, <1, 均下降1~3个等级。调色前树脂颜色越浅调色效果越好。

1.1.5 耐腐蚀试验

进行了钮扣专用不饱和聚酯树脂浇铸体对水、稀碱、稀酸的耐腐蚀性能的实验研究, 结果列于表5。实验证实试样能耐稀碱、稀酸的腐蚀, 并不怕沸水煮沸。

2 讨论

1) 一般不饱和聚酯树脂的机械力学性能皆能达到制作钮扣的基本要求, 但是由于加

表5 试样对 H₂O, NaOH, HCl 耐腐蚀试验结果

试样	水(煮沸 2h)			1%NaOH(煮沸 2h)			1%HCl(煮沸 2h)		
	试样外观	溶液颜色	质量变化 × 10 ²	试样外观	溶液颜色	质量变化 × 10 ²	试样外观	溶液颜色	质量变化 × 10 ²
1	几乎不变	无色	0.38	稍有变化	淡黄色	-1.05	几乎不变	淡黄色	0.30
2			0.50			-0.95			0.47
3			0.59			-1.29			0.59
4			0.67			-1.37			0.61

工工艺不同, 对冲击强度比较敏感, 薄型板材与厚型板材要求不同, 我们选用了己二酸、一缩二乙二醇以及不同的醇酸摩尔比作筛选, 获得了制作薄板、厚板以及棒材的最佳配方。本文研制的树脂满足钮扣工艺加工要求的固化时放热峰不高和固化后有较长的塑胶期, 有便于制成扣坯, 不损坏石蜡模具, 不易爆裂, 不伤刀具的优点。

2) 制做浅色钮扣要求树脂颜色要浅, 为此必须在合成树脂中严格控制温度, 最好不超过 190℃。采用溶剂法生产比熔融法获得的树脂色泽好, 利用调色剂可使淡黄色树脂变为水白色。制做白色钮扣时, 尚可加适量的增白剂, 以满足对白度的要求。

参 考 文 献

- 1 周菊兴, 柏孝达. 不饱和聚酯树脂. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985.
- 2 Polyester Handbook, Scott Bader Company Limited Wollaston, Wellingborough Northamptonshire NN9 7RL, U K.
- 3 Klams G, Roland W. Unsaturated polyester resin for molding compound, Ger (East). 138 426.(cl C08G63 / 56), 31 Oct, 1979.
- 4 Raichle K, Rudolph H. Copper-phosphorus Complexes, U S 3360589, December 26, 1967.

UNSATURATED POLYESTER RESIN MOLDING COMPOUNDS FOR BUTTON MAKING

Zhen Weixian Zhou Juxing

(Institute of Appliance Chemistry)

Abstract

The effects of adipic acid, diethylene glycol with different mol fraction to unsaturated and saturated acids are examined, in the manufacture of unsaturated polyester resins molding compounds for button. A color improver, a colorless product is obtained for improving the appearance of the buttons.

Key words unsaturated polyester resin, button, saturated acid, unsaturated acid, color improver.