

文章编号: 1006-9941(2001)01-0034-03

硫酸二乙酯酸值对 123 树脂固化的影响研究

罗雪梅, 左玉芬, 黄黎明, 秦 蛟

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 用微热量热法研究了用不同酸值的硫酸二乙酯作固化剂时 123 树脂的固化过程, 结果表明, 酸值大于 1% 的硫酸二乙酯对 123 树脂的固化速率与固化反应深度有较大影响。当酸值小于 1% 时, 固化的速率、深度和热效应基本不变。用 FTIR 研究了 123 树脂的固化机理, 发现随着固化反应的加深, 1651 cm^{-1} 处的 >C=C< 特征峰、 $3095 \sim 3075\text{ cm}^{-1}$ 和 $3040 \sim 3010\text{ cm}^{-1}$ 处的 =CH_2 特征峰强度明显减弱, 表明交联反应发生在单体的不饱和双键处。

关键词: 123 树脂; 硫酸二乙酯; 微量热法; 酸值; 固化

中图分类号: O63

文献标识码: A

1 引言

123 树脂是由季戊四醇与丙烯醛缩合而成的预聚物, 其固化反应可采用硫酸二乙酯、对甲苯磺酸、硫酸乙酯等作为固化剂。其中硫酸二乙酯最常用。由于硫酸二乙酯遇水会逐渐分解, 因此该产品在存放过程中极易出现酸值增高而纯度降低的现象。为了解固化剂酸值的变化是否对 123 树脂的固化产生影响, 我们用微热量热计和 FTIR 技术研究了不同酸值的硫酸二乙酯对 123 树脂固化反应的影响, 并探讨了 123 树脂的固化机理。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

仪器: RD496 - II 型和 BT215 型微热量热计; FTIR 光谱仪。试剂: 123 树脂; 不同酸值的硫酸二乙酯。

2.2 实验

123 树脂的固化实验在微热量热计中进行。实验条件为: 固化温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 固化时间大于 8 h, 参比池为空池。实验用硫酸二乙酯的酸值 (以硫酸计) 为 0.024%、0.47%、0.012%、0.12%、15.42%、27.20%。

实验用 123 树脂与硫酸二乙酯的混合物按质量比 50/50 混合。

用 FTIR 技术考察固化机理, 实验条件为: 将涂有该混合物的盐片置 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内固化, 选取固化前、固化 1, 2, 3, 8 h 的样品作 IR 光谱分析。

3 结果与讨论

3.1 固化剂的酸值对 123 树脂固化反应的影响

不同酸值的硫酸二乙酯与 123 树脂的固化反应热流曲线见图 1 (当时间为零时电势 E 为零, 由于以上五条曲线接近重合, 为区分起见, 依次将纵坐标值上移 200, 400, 600, 800 μV), 由热流曲线得到的结果见表 1。

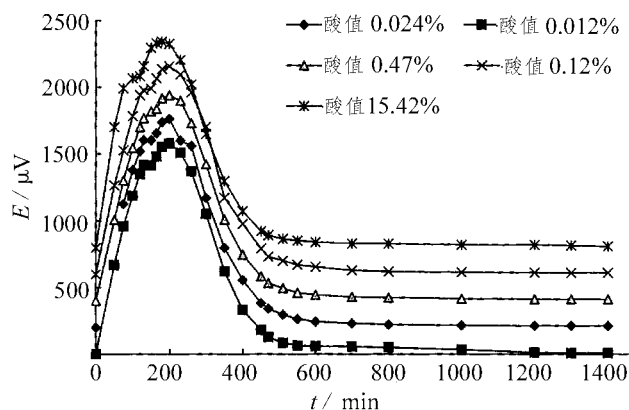


图 1 123 树脂固化过程的热流曲线

Fig. 1 Heat flow curves of the curing process of 123 resin

收稿日期: 2000-06-15; 修回日期: 2000-11-29

作者简介: 罗雪梅 (1970 -), 女, 助理研究员, 现从事材料的热分析工作, 已发表论文 2 篇。

由图3可见,在固化过程中IR谱没有明显变化,但随着固化反应深入,3 095 ~ 3 075 cm^{-1} 和3 040 ~ 3 010 cm^{-1} 处的 $=\text{CH}_2$ 特征峰^[2]有所减弱,1 651 cm^{-1} 处的 $>\text{C}=\text{C}<$ 特征峰^[2]明显减弱。据此判断,123树脂的固化是不饱和双键打开进行交联,而硫酸二乙酯则是起引发剂的作用。由于双键化合物的聚合反应,路易斯酸、碱能起催化作用^[3],因此硫酸二乙酯中酸含量较高,对123树脂的固化反应有明显的催化作用。

4 结论

(1) 硫酸二乙酯酸值的变化对123树脂的固化反应有明显影响。

(2) 在适当酸值范围内(一般选取酸值小于1%)

的硫酸二乙酯对123树脂的固化基本没有影响,而且固化后产物均匀,无孔隙。

(3) 123树脂的固化机理是不饱和双键打开进行交联,而酸对双键化合物的聚合反应有催化作用。

致谢:在该项工作中,得到了本部红外光谱岗位王晓川和王茜等的大力协助,在此特表谢意。

参考文献:

- [1] 董海山,周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京: 科学出版社,1989.
- [2] 王宗明,何欣翔,孙殿卿. 实用红外光谱学[M]. 北京: 石油化学工业出版社,1978.
- [3] 中国腐蚀与防护学会主编. 合成树脂及玻璃钢[M]. 北京: 化学工业出版社,1989.

Influence of Acid Value in Diethyl Sulfate on the Curing Process of 123 Resin

LUO Xue-mei, ZUO Yu-fen, HUANG Li-ming, QIN Jiao

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The curing process of 123 resin was studied by means of microcalorimetry with diethyl sulfate as a curing agent. The results show that the acid value (greater than 1 percent) of diethyl sulfate has an effect on the curing rate and cured degree. When acid values of diethyl sulfates vary in a proper range (less than 1 percent), curing rate, cured degree and curing heat of 123 resin will not be affected. The curing mechanism of 123 resin was studied through FTIR technique. It shows that with the deepening of cured degree, the magnitude of characteristic peaks of $>\text{C}=\text{C}<$ at 1 651 cm^{-1} , $=\text{CH}_2$ at 3 095 ~ 3 075 cm^{-1} and 3 040 ~ 3 010 cm^{-1} attenuates sharply, indicating that the cross-link reaction takes place on the non-saturated double bond within the $>\text{C}=\text{C}<$ group for monomers I and II.

Key words: 123 resin; diethyl sulfate; microcalorimetry; acid value; cure