

超低收缩乙烯基酯树脂的应用

(上海富晨化工有限公司 上海 200233)

摘要: 推荐了一种超低收缩乙烯基酯树脂的基本性能及其应用领域, 尤其是各类 FRP 模具的制作以及应用细节。

关键词: 超低收缩、乙烯基酯树脂、模具、玻璃钢、应用

1、前言

乙烯基酯树脂是由环氧树脂与甲基丙烯酸在催化剂存在下通过开环加成化学反应而制得。它保留了环氧树脂的基本链段, 又具有不饱和聚酯树脂的良好工艺性能, 它在适宜条件下固化后, 表现出某些特殊的优良性能。故自二十世纪六十年代以来, 获得了迅速发展, 首先由美国壳牌化学(Shell Chemical)推出 Epocrgl 品牌, 然后在 1966 年由美国 Dow 化学推出 Derakane 品牌, 紧随推出的是 Ashland 化学的 Hetron 品牌, 以及日本的昭和化学株式会社的 Ripoxy 品牌, 其它的国外品牌或生产商有 AOC、Interplastics 等, 而国内也研发系列乙烯基酯树脂。

乙烯基酯树脂作为不饱和聚酯树脂的范畴, 活性较高, 固化反应速度较快, 造成乙烯基酯树脂固化后有较大的固化收缩率, 随着国内外对于高性能树脂技术要求的提高, 希望寻找一些固化收缩较低的乙烯基酯树脂, 这是一个目前国内外许多厂家努力寻求的技术突破点, 而最新开发的一种超低收缩乙烯基酯树脂则基本解决这个技术问题, 并在国内外许多厂家和用户批量试用, 满足了用户需要, 现就这特殊树脂的技术与应用作一一介绍。

2、关于超低收缩乙烯基酯树脂

该树脂是双酚 A 环氧乙烯基酯树脂, 采用甲基丙烯酸与双酚 A 环氧树脂等通过专用催化剂反应合成, 已溶于苯乙烯溶液, 有关树脂的力学性能指标见表 2.1。该树脂在具有以下的特点:

- 1》 较好的韧性和延伸率;
- 2》 树脂的分子结构设计表明: 与普通乙烯基酯树脂(如富马酸改性型乙烯基酯树脂)相比, 该树脂具有改善玻纤浸润性和提高粘接力, 也可承受更高的外力冲击的化学基团;
- 3》 该树脂最大特色是超低固化线收缩率, 我们根据标准《环氧浇铸树脂线性收缩率的测定》(HG/T 2625-94)进行了试验, 试验结果见表 2.2, 并选取了富马酸改性的一乙烯基酯树脂进行对比。

由于超低收缩环氧乙烯基酯树脂以其具有的足够的机械强度和刚度、足够的尺寸稳定性、耐热循环、耐腐蚀的独特性能更好地满足了高品质 FRP 产品的要求。该产品的推出在国内外 FRP 业界引起了反响。在汽车、火车、厨卫、造船、模型、铸造等行业的 FRP 产品开发中得到广泛的应用。

表 2.1 树脂浇铸体的室温典型值:

项 目	数 值	测试方法
-----	-----	------

拉伸强度 MPa	75	GB2568—95
拉伸模量 MPa×10 ³	3.12	GB2568—95
延伸率 %	4.0	GB2568—95
弯曲强度 MPa	110	GB2570—95
弯曲模量 MPa×10 ³	3.45	GB2570—95
冲击强度(无缺口)KJ/M ²	20.2	GB2571—95
Barcol 硬度	38	GB3854—83
热变形温度 °C	100±5	GB1634—89

注：为了适应某些高温应用的技术需要，有耐高温型超低收缩树脂以供选择。

表 2.2 线收缩率测试结果

固化条件	固化线收缩率	
	超低收缩树脂	对比树脂
常温固化	0.015%	2.8%
常温固化后，80°C 2Hr 后固化处理	0.16%	3.6%

3、超低收缩乙烯基酯树脂的应用

3.1、FRP 模具的应用

近年来与 FRP 制品的外在材质竞争激烈，生产效率和质量管理要求也特别严格，对 FRP 模具的高性能化和高功能化要求不断增加，同时对于型芯和模腔配套的模具逐渐向低压（2-8kg/cm²），同时加热（40-80°C）的形态扩展，但对于一副高品质的 FRP 模具而言，必须具有以下要求：

- a) 足够的机械强度和刚度；
- b) 足够的尺寸稳定性；
- c) 足够的耐热性和耐热循环性；
- d) 优良的耐化学药品、耐磨耗和平整度，具有光泽。

故对模具制作所用材质提出更高的要求，树脂材质是构成模具的主体材料之一，是模具材料综合性能提高的重要基础，对模具适用树脂而言应具有以下特点：

- a) 低收缩特性，甚至达到零收缩。
- b) 良好的工艺性。
- c) 固化后能提供足够的机械强度和刚度。
- d) 良好的耐热性。
- e) 优良的耐腐蚀性

而对于市面上的现有材料，邻苯和间苯树脂均不能很好满足上述综合性能。其缺点如下：

- 1、因其耐热性较差，其聚酯玻璃钢在干态的耐热性小于 80°C，当利用模具在循环加热进行制品的后固化处理时，由于耐热不够，造成模具变形，表面玻璃纤维外露，影响制品表面质量；
- 2、收缩大，由于树脂的固化收缩会产生内应力，制品因此会产生微裂纹，形成表面缺陷，并影响制品的强度和刚度，尤其在温度交变情况或升温条件下，内应力得到释放就会影响模具强度；其次，由于收缩而影响模具的尺寸精度；另外，树脂的收缩会在模具表面形成玻璃钢纤维的痕迹，影响表面品质；
- 3、耐腐蚀性差。由于模具表面需上脱模液和脱模蜡，这些物质基本都是有机物并含有溶剂一类的物质，并且，制品在模具中成型的过程中树脂中产生苯乙

烯，这些物质对模具都有腐蚀作用。

随着环氧乙烯基酯树脂在 FRP 工业的推广应用，其优良的综合性能将 FRP 制品的品质推向一个新的台阶，对于一副模具而言，其品质和使用寿命的提高只是提高其表面约 8mm 的部位基体树脂，其品质和使用寿命将得到质的提高，因此目前国内外大量厂家在制作 FRP 模具时均会选取乙烯基酯树脂作为基材，而其综合成本并没有增加，目前模具的制作情况具体见表 3.1。而一直困扰 FRP 工程师的乙烯基酯树脂固化收缩的技术问题，并没有得到实质性的进展。更多的 FRP 工程师在进行 FRP 制品和模具设计和制造时通过经验来制定收缩余量，控制收缩，或通过添加填料、低收缩添加剂来控制收缩，保证制品的尺寸精度，但实际效果并不明显，或影响其他性能等。而超低收缩乙烯基酯树脂的成功开发和应用给 FRP 工程师带来更好的选择，制作出高品质的 FRP 制品和模具。给 FRP 工业带来深远的影响，下面就超低收缩乙烯基酯树脂在各类 FRP 模具制作中的应用作一介绍。

表 3.1 FRP 成型模的要点

序号	部位	性能要求	传统基材	现主流基材	增强材料
1	胶衣层	重视耐热、光泽、耐裂性、低收缩	间苯新戊二醇型树脂	乙烯基酯树脂	表面毡
2	FRP 表面层	重视耐热、光泽、耐裂性、低收缩	间苯二甲酸型树脂	乙烯基酯树脂	短切毡
3	FRP 中间层	重视强度 低收缩	间苯二甲酸型树脂	乙烯基酯树脂	短切毡和平纹布交替
4	FRP 背衬层	重视强度	邻苯、间苯型树脂	乙烯基、邻苯、间苯型树脂	短切毡和平纹布
5	补强层	重视强度	邻苯、间苯型树脂	乙烯基、邻苯、间苯型树脂	短切毡和平纹布等
6	模具补强	重视应变和变形	邻苯、间苯型树脂	乙烯基、邻苯、间苯型树脂	平纹布等

3.1.1、真空吸塑模具

真空吸塑工艺近来在玻璃钢领域得到发展，真空吸塑成型是将热塑性的塑料片板材固定于模具上用加热器进行加热，加热到片材的软化温度以上，用真空泵把板材和模具之间的空气抽掉，借助于大气压力，使板材覆盖于模具之上而成型，型件冷却后脱模。对于能否制造出合格的产品，模具是至关重要的，塑料的热成型温度一般都大于 100℃，而普通的聚酯玻璃钢的耐热性在干态情况下，一般不超过 80℃，故在模具制作材料上应选用耐热性较好的，强度、刚度较好的乙烯基树脂，而超低收缩乙烯基酯既满足了耐热，强度刚度等性能的要求，又提供了可靠稳定尺寸精度，因而该树脂在卫浴、汽车部件等真空吸塑 FRP 增强工艺中得到很好的应用，目前该树脂在国内外许多知名汽车的配套 FRP 厂家和卫浴设备制造厂家中得到大量的应用。

3.1.2、RTM 模具

RTM 成型工艺是 FRP 成型工艺中一种重要的成型工艺，该工艺对模具要求较高。具体要求如下：

- 1、保证制品尺寸，形状的精度以及上下模匹配的精度，使制品达到 A 级表面精度；
- 2、具有足够高的强度和刚度在 50-150Kpa 的注射压力下不损坏，不变形；
- 3、通电加热能经受一万次 85-120℃ 的热冲击的试验而不开裂，不变形；

4、具有较长使用寿命，至少安全生产 3000 只制品。

通常 RTM 模具有金属模、FRP 模等，由于 FRP 模具相应成本低，开发周期短，而得到广泛应用，但由于 FRP 模具在尺寸精度、强度、刚度、耐热性等方面性能的不足，一直困扰 RTM FRP 模具的开发利用，通常出现尺寸精度不够，模具强度刚度较差、耐热不够，导致使用寿命较短，现在超低收缩乙烯基树脂能有效解决这些问题。

3.1.3、人造大理石注形模

最近逐渐多起来的人造大理石浴槽模具，由于制品自身有较大的刚度，所以要特别考虑拔模斜度，不允许由于模具变形而发生倒锥度，造成脱模困难，因此对模具材料的收缩性和强度和刚度有更高的要求，而超低收缩乙烯基酯树脂的推出更好的满足了这一要求，且可以采用加温方式（40~80℃）以缩短制作周期，提高生产效率。

3.1.4、手糊和喷射成型模

对于 FRP 成型工艺中，手糊和喷射是两种最常见的主要成型方式，该工艺主要依赖于模具成型，而成型模基本上都是 FRP 模，超低收缩乙烯基酯树脂制成的模具，具有良好的尺寸精度，优良的表面质量，优良的强度和刚度，使用寿命长，提高制品品质，降低生产成本。

3.2、大面积 FRP 板材

目前随着 FRP 的轻质高强、易安排和可设计性的特点得到了广大客户的认可，整体 FRP 板材逐渐得到了大量的应用，比如大量应用于实验室中的理化板、交通工具上的台面板材等，以及目前国外的医疗器材平台和壳体等。上述提及的树脂应用中，均要求板材在制作完毕后有较高的尺寸稳定性和高强度的力学性能以便最后安装，而一些通用树脂等由于较大的收缩，从而导致 FRP 板材在脱模后，发生收缩卷曲、变形或中间凹陷现象（表面不平整），从而给安装带来了诸多不便，并最终影响美观及使用；另外若用作实验室的理化板制作时，要求树脂具有良好的耐酸碱腐蚀性能，常规的通用不饱和聚酯树脂则不符合耐腐蚀使用要求。我们对超低收缩乙烯基树脂的耐腐蚀性能作了大量的试验，一些结果具体见表 3.2:

表 3.2 超低收缩乙烯基树脂的耐腐蚀性

化学介质	浓度 (%)	建议使用温度 (°C)	化学介质	浓度 (%)	建议使用温度 (°C)
草酸	100	100	硫酸铜	100	100
盐酸	32	65	次氯酸钠	15	65
铬酸	20	40	溴化锂	100	100
氢氧化钠	50	85	高氯酸	10	65
硝酸	35	40	硅酸钠	6	100
硫酸	70	70	重铬酸钾	ALL	100
氨水	25	55	乙醇	50	40
氢氧化钾	50	50	柴油	100	80
水银	100	100	原油	100	100

3.3、聚合物混凝土 (Polymer Concrete)

聚合物混凝土是全部以聚合物代替水泥作为粘接材料，与骨料等填料固化结

合而成为聚合物混凝土，目前常见的人造大理石和整体树脂砂浆地坪就是聚合物混凝土形式。在聚合物混凝土制作中，树脂混凝土浇注之后其放热反应所产生的热量使混凝土温度上升，在放热反应开始后的一段时间内树脂混凝土仍处于从流动态到胶凝态阶段，放热的结果不会导致收缩应力的产生，在达到放热峰之后，开始降温并产生收缩，这时混凝土已经硬化，收缩越大所产生的拉应力也越大，因此聚合物混凝土制作中要求树脂的固化收缩低、放热峰低，否则在聚合物混凝土浇筑制作过程中，由于树脂固化产生的大量热量会导致树脂暴聚现象，从而导致聚合物混凝土的开裂等现象，同时较大的树脂收缩会导致聚合物混凝土内部较大的内应力存在，在高温或者温度交变情况下，内应力一旦释放就会导致聚合物混凝土强度的降低，因此，超低收缩乙烯基酯树脂则是很好的选择。

另外，目前许多人造大理石用于厨房设备或室外的建筑等，那人造大理石就会直接或间接受明火或阳光的作用，就对树脂的耐久性提出了较高的要求，作为甲基丙烯酸改性的乙烯基酯树脂，较通用不饱和树脂有更高的耐候性和耐骤冷骤热性。特别是用于厨房的台板，由于灶台周边温度较高，通用树脂制作的人造石板材由于受热会产生开裂，而乙烯基酯树脂耐热久性好能承受温度较高的热循环。

3.4、整体 FRP 制作

由于 FRP 制品的可设计性、制作方便的特点，在一些特殊行业中得到了大量的应用，包括汽车行业中的概念车制作与零部件制作、各类模型和模特儿等，在这些 FRP 产品中，不仅要求树脂玻璃钢具有精确的尺寸外，更要求基材树脂具有高强的力学性能，而乙烯基酯树脂作为一种高性能特种树脂，具有比通用不饱和树脂更好的力学性能，这是众所周知的。目前，该超低收缩乙烯基酯树脂在航模、汽车零部件等制作中得到大量的应用。

3.5、其它应用

目前超低收缩乙烯基酯树脂的应用也逐渐得到拓广，包括粘接、船舶制品等，其中由于树脂的高韧性和良好粘接性，适合用作碳钢等金属基体的内衬，能够较好的保证树脂基体与金属基体的界面性能，从而避免因应力或温差引起的界面失效而造成的腐蚀。

Application of shrinkage-free vinyl ester resin

Shen Wei Wang tiantang Lu Shiping
(Shanghai Fuchen Chemicals Corp; Shanghai 200233)

Abstract: in this paper, a new epoxy vinyl resin featured with shrinkage-free is introduced, and also its unique applications together technical tips are covered, especially in dies fabrications.

Keywords: shrinkage free vinyl ester, die, FRP, application