

# 自动浇注包覆工艺用不饱和聚酯树脂固化反应速率研究

李 焕<sup>1</sup>, 付小龙<sup>1</sup>, 刘奔奔<sup>2</sup>, 陈国辉<sup>1</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安, 710065; 2. 北京理工大学, 北京, 100081)

**摘 要:** 为了掌握自动浇注包覆工艺用包覆剂固化规律, 研究了固化剂含量、促进剂含量、温度及剪切速率对不饱和聚酯树脂固化反应速率的影响规律。结果表明: 随着固化剂及促进剂含量的增加, 不饱和聚酯树脂固化速率加快, 凝胶时间逐渐缩短, 应根据工艺要求选择合适的固化剂及促进剂含量; 随着温度升高, 凝胶时间逐渐缩短, 温度升高 10℃, 可使凝胶时间缩短 1/2; 高剪切速率下, 样品凝胶时间受剪切速率影响不明显, 低剪切速率 10 s<sup>-1</sup> 下, 凝胶时间提前。

**关键词:** 固体推进剂; 不饱和聚酯树脂; 固化反应速率; 凝胶时间

中图分类号: TQ560.4

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2021.01.013

## Study on Curing Reaction Rate of Unsaturated Polyester Resin for Automatic Pouring Coating Process

LI Huan<sup>1</sup>, FU Xiao-long<sup>1</sup>, LIU Ben-ben<sup>2</sup>, CHEN Guo-hui<sup>1</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, 710065; 2. Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081)

**Abstract:** In order to control the curing quality of coating agent for automatic pouring coating process, the effects of curing agent content, accelerant content, temperature and shear rate on curing reaction rate of unsaturated polyester resin were studied. The results show that with the increase of curing agent content and accelerant content, the curing rate of unsaturated polyester resin is accelerated, and the gel time is gradually shortened. The appropriate curing agent content and accelerant content should be selected according the process requirements. As the temperature goes up, the gel time gradually decreases. The gel time can be reduced by half if the temperature goes up by 10 degrees. At high shear rate, the gel time of the sample is not significantly affected by the shear rate, but at low shear rate of 10 s<sup>-1</sup>, the gel time is advanced.

**Key words:** Solid propellant; Unsaturated polyester resins; Curing reaction rate; Gel time

不饱和聚酯树脂 (UPR) 包覆层力学性能优良、固化速度快, 固化过程无挥发物, 与推进剂相容性好, 可作为基体材料广泛应用于固体推进剂装药包覆<sup>[1]</sup>。浇注成型工艺是包覆层重要的成型工艺之一, 不饱和聚酯树脂的固化速率和固化质量直接决定了浇注包覆工艺能否在自动化的条件下完成<sup>[2]</sup>。

目前国内外主要采用 DSC、流变学等方法对不饱和聚酯树脂的固化行为开展研究。Martin<sup>[3]</sup>对过氧化

甲乙酮—环烷酸钴引发 UP 树脂固化反应进行研究, 推测固化过程中存在 2 个独立的固化反应。Merline<sup>[4]</sup>将三聚氰胺甲醛树脂固化的 DSC 曲线中出现的 2 个放热峰归咎为 2 步交联固化的结果。杨士山<sup>[5]</sup>研究了不同功能添加剂对不饱和聚酯包覆层料浆的黏度和凝胶时间的影响。周杰、成文俊<sup>[6-7]</sup>等研究了不饱和聚酯树脂的固化过程, 确定了不饱和聚酯树脂的凝胶温度、固化温度和后固化温度等。

收稿日期: 2020-08-14

作者简介: 李焕 (1985-), 女, 工程师, 主要从事固体推进剂绝热包覆技术研究。

不饱和聚酯树脂的交联固化反应十分复杂,加入固化剂和促进剂能够使树脂交联固化,形成三维交联不溶不熔的体型结构<sup>[8]</sup>。本文从成分、温度、时间及剪切速率方面研究其对过氧化环己酮-环烷酸钴体系不饱和聚酯树脂包覆剂固化反应速率影响,探究不饱和聚酯树脂固化反应速率的影响规律。

## 1 试验部分

### 1.1 主要原材料及样品制备

不饱和聚酯树脂, 79-III, 常州华科聚合物股份有限公司; 过氧化环己酮(固化剂), 常州天马集团有限公司; 环烷酸钴(促进剂), EI, 常州华科聚合物股份有限公司。

将配置好的样品搅拌均匀后, 放入真空干燥箱中, 抽空除去工艺气泡 5min, 进行样品测试。

### 1.2 仪器及测试方法

旋转流变仪: HAAKE MARS III, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司。转子型号选用 Pi35/Ti, 上平板 35mm, 下平板 60mm, 间隙 1mm。

采用振荡幅度扫描模式进行样品线性黏弹区测试, 剪切应力范围 10~200Pa, 频率 1Hz。采用振荡时间扫描进行模量测试, 剪切应力  $\sigma_0$  为 170Pa, 振荡频率为 1Hz。振荡时间扫描中的储能模量  $G'$  表示黏弹性在形变过程中由于弹性形变而储存的能量, 反映材料弹性大小。损耗模量  $G''$  表示黏弹性在形变过程中由于粘性形变而损耗的能量, 反映材料黏性大小。 $G'$  和  $G''$  相交的交点可以看作是凝胶点, 对应的时间为凝胶时间<sup>[9]</sup>。采用旋转模式时间扫描进行黏度测试, 剪切速率为  $10\text{ s}^{-1}$ ,  $25\text{ s}^{-1}$ ,  $40\text{ s}^{-1}$ ,  $55\text{ s}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 固化剂对不饱和聚酯树脂固化速率的影响研究

样品配方为不饱和聚酯树脂 96%, 促进剂含量 0.3%。不同固化剂含量下储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  随时间变化曲线见图 1。

从图 1 可以看出, 起初样品储能模量  $G'$  几乎不

变, 损耗模量  $G''$  持续缓慢增大。当固化剂含量为 2% 时,  $G'$  和  $G''$  在 3 500s 时快速增大并相交, 交点即凝胶点时间为 3 690s, 之后  $G'$  相比  $G''$  增长更快速。固化剂含量为 3% 时, 储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  在 2 300s 时快速增大, 凝胶点时间为 2 520s。固化剂含量为 4% 时, 储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  在 1 500s 时快速增大, 凝胶点时间为 1 589s。随着固化剂含量由 2% 增加至 4%, 凝胶时间由 3 600s 逐渐缩短至 1 500s 不等。不饱和聚酯的固化反应过程一般为固化剂中的烯类单体和不饱和聚酯的双键发生反应, 遵循自由基共聚反应机理, 反应历程分为链引发、链增长、链终止和链转移<sup>[10]</sup>。链引发为过氧化环己酮在环烷酸钴的催化作用下, 常温下 O=O 双键打开产生大量自由基, 并且这种游离自由基和不饱和聚酯树脂中的苯乙烯 C=C 双键发生自由基共聚反应。链增长为单体不断地加和到产生的自由基上, 分子链不断增长。链终止为两个自由基结合, 终止反应, 自由基数量减少。链转移为一个增长着的大的游离基团与其他分子, 如溶剂分子或者抑制剂反应, 使活泼链成为稳定大分子, 不再增长, 而新的自由基重新开始增长。因此, 在反应的阶段, 在相同条件下, 随着固化剂含量增加, 产生自由基的速度加快, 单体聚合的速度加快, 凝胶时间也会相应提前。

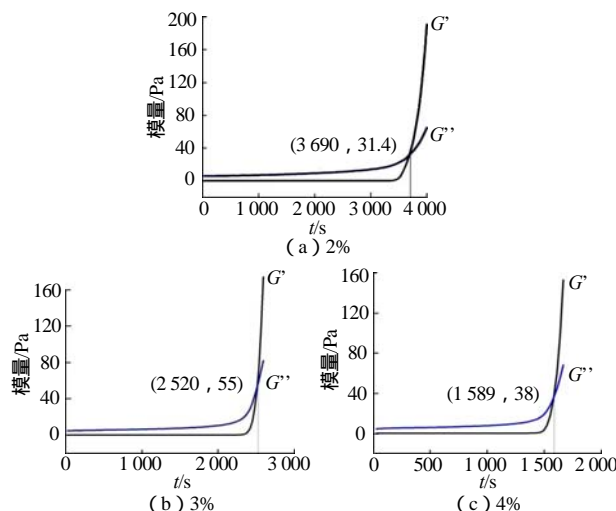


图 1 不同固化剂含量下  $G'$ ,  $G''$  随时间变化曲线  
Fig.1  $G'$ ,  $G''$  vs time under different curing agent contents

图 2 为不同固化剂含量时, 样品黏度—时间曲线, 可以看出随着固化剂含量的增加, 凝胶时间逐渐缩短。

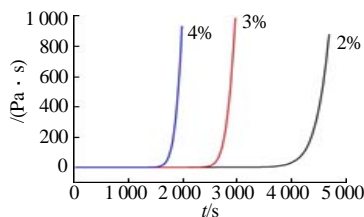
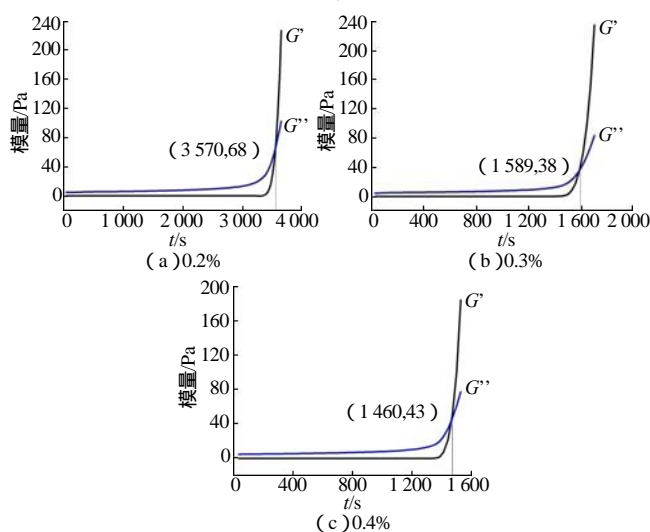


图 2 不同固化剂含量下黏度随时间变化曲线

Fig.2 Viscosity vs time under different curing agent contents

## 2.2 促进剂对不饱和聚酯树脂固化速率的影响研究

样品配方为不饱和聚酯树脂 96%，固化剂含量 4%。不同促进剂含量下储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  随时间变化曲线如图 3 所示。

图 3 不同促进剂含量下  $G'$ ,  $G''$  随时间变化曲线Fig.3  $G'$ ,  $G''$  vs time under different accelerant contents

同样，从图 3 可以看出，起初样品储能模量  $G'$  几乎不变，损耗模量  $G''$  持续缓慢增大。当促进剂含量为 0.2% 时， $G'$  和  $G''$  在 3300s 时快速增大，凝胶点时间为 3570s，之后  $G'$  相比  $G''$  增长更快速。当促进剂含量为 0.3% 时， $G'$  和  $G''$  在 1500s 时快速增大，凝胶点时间为 1589s。当促进剂含量为 0.4% 时， $G'$  和  $G''$  在 1400s 时快速增大，凝胶点时间为 1460s。随着促进剂含量增加，凝胶时间逐渐缩短。促进剂在不饱和聚酯树脂的链引发阶段主要起促进固化剂分解的作用，促进剂浓度的增大加快固化剂分解产生自由基的速率，使固化速率加快，凝胶点提前。但当促进剂的含量过多时，会导致反应速率过快，放热量骤增，从而使制品在固化过程中急剧收缩，影响制品质量<sup>[11]</sup>。

图 4 为不同促进剂含量时，样品黏度——时间曲线，可以看出随着促进剂含量的增加，凝胶时间逐渐缩短。

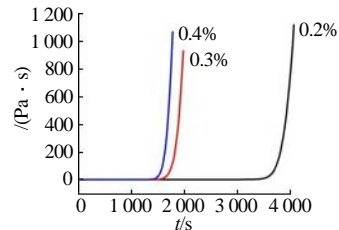
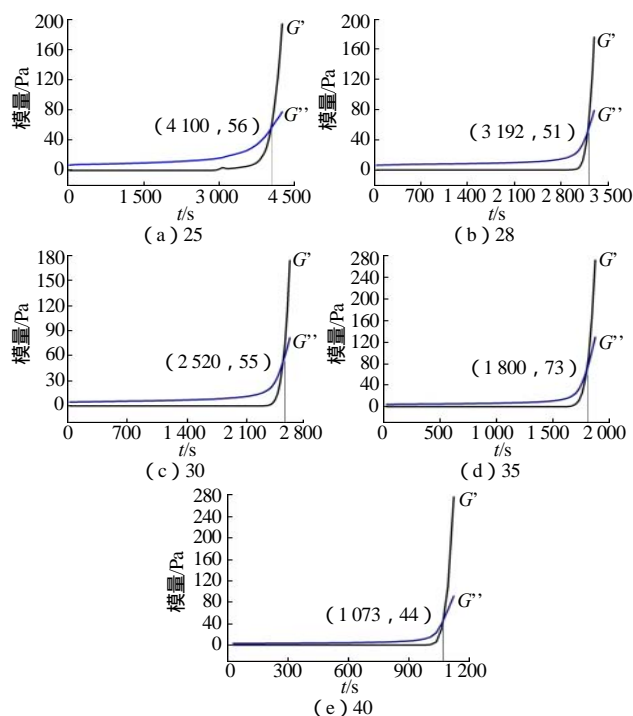


图 4 不同促进剂含量下黏度随时间变化曲线

Fig.4 Viscosity vs time under different accelerant contents

## 2.3 温度对不饱和聚酯树脂固化速率的影响

样品配方为不饱和聚酯树脂 97%，固化剂 3%，促进剂 0.3%，通过改变试验温度，研究温度对不饱和聚酯固化速率的影响。在 23℃ 下，样品直至试验进行到 10800s 时仍未凝胶，损耗模量基本一直维持 0Pa。25℃、28℃、30℃、35℃、40℃ 下储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  随时间变化曲线如图 5 所示。

图 5 不同温度下  $G'$ ,  $G''$  随时间变化曲线Fig.5  $G'$ ,  $G''$  vs time under different temperatures

从图 5 可以看出，起初样品储能模量  $G'$  几乎不变，损耗模量  $G''$  持续缓慢增大。随着温度的升高，样品的凝胶时间逐渐缩短，表明温度是不饱和聚酯树脂固化过程中非常重要的影响因素。对于过氧化环己酮/环烷酸钴体系，链引发的反应临界较低，温度升高 10℃，可使凝胶时间缩短 1/2，如 25℃ 时，凝胶点时间为 4100s，而当温度升高至 35℃ 时凝胶时间为不到 2000s。温度较低时，固化剂不能不断释放自由基，使得连锁反应不易进行，从而导致固化反应不完全。

而温度过高时,不仅可能会产生爆聚现象(即不饱和聚酯固化反应速率过快),而且如果初期产生的自由基数量过多,会造成产生短链的过程,从而影响成品不饱和聚酯的质量。

图6为不同温度条件下样品黏度—时间曲线,可以看出在23℃下样品未凝胶,25℃后随着温度升高,凝胶时间逐渐缩短,黏度对温度的敏感度增加。

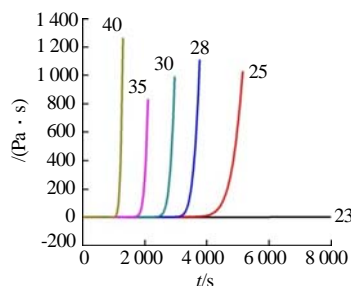


图6 不同温度下黏度随时间变化曲线

Fig.6 Viscosity vs time under different temperatures

#### 2.4 剪切速率对不饱和聚酯树脂固化速率的影响

样品配方为不饱和聚酯树脂96%,固化剂4%,促进剂0.4%。不同剪切速率条件下样品黏度随时间变化曲线如图7所示。

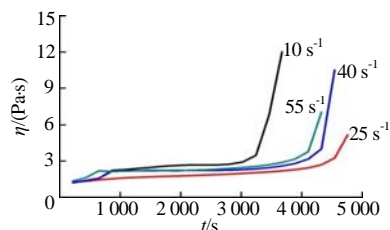


图7 不同剪切速率下黏度随时间变化曲线

Fig.7 Viscosity vs time under different shear rates

从图7可以看出,随着剪切速率从25s<sup>-1</sup>、40s<sup>-1</sup>变化至55s<sup>-1</sup>,树脂维持低黏度平台时间缩短,出现凝胶拐点的时间分别为4500s、4300s、4100s,凝胶时间受剪切速率影响不明显。而剪切速率为10s<sup>-1</sup>时出现凝胶拐点的时间为3400s,相比55s<sup>-1</sup>时缩短了700s,降幅接近21%,相比25s<sup>-1</sup>时缩短了1300s,降幅为38%。说明高剪切速率在树脂固化过程中持续提供剪切作用,影响了其分子固化交联过程,应选择合适的剪切速率以适应自动浇注包覆工艺。

### 3 结论

(1) 固化剂含量影响不饱和聚酯树脂的固化速

率,固化剂含量增大,凝胶点时间缩短,需根据工艺要求选取合适的固化剂含量。促进剂含量增加,固化速率加快,凝胶时间逐渐缩短。

(2) 样品在23℃下未达到凝胶状态。在25~40℃时,随着温度的升高,凝胶时间逐渐缩短。

(3) 高剪切速率下,样品凝胶时间受剪切速率影响不明显,低剪切速率(10s<sup>-1</sup>)下,凝胶时间提前。

#### 参考文献:

- [1] 吴海艳,周莉,臧树良.不饱和聚酯树脂固化动力学研究进展[J]. 热固性树脂, 2011, 26(3): 50-53.
- [2] 许小强,周权,等. 结晶性树脂对不饱和聚酯树脂体系固化行为影响的研究[J]. 北京化工大学学报, 2017, 44(3): 45-51.
- [3] Martin J L. Kinetic analysis of two DSC peaks in the curing of an unsaturated polyester resin catalyzed with methylethylketone peroxide and cobalt octoate[J]. Polymer Engineering & Science, 2007, 47(1): 62-70.
- [4] Merline D J, Vukusic S, Abdala A A. Melamine formaldehyde: Curing studies and reaction mechanism[J]. Polymer Journal, 2013, 45(4): 413-419.
- [5] 杨士山,张伟,王吉贵,等. 功能添加剂对不饱和聚酯包封剂黏度和凝胶时间的影响[J]. 火炸药学报, 2011, 34(4): 75-82.
- [6] 周杰,曹国荣,等. DSC法研究不饱和聚酯树脂的固化反应动力学及其固化过程[J]. 玻璃纤维, 2011(5): 16-20.
- [7] 成文俊,黄任军,等. 不饱和聚酯树脂/可膨胀微球体系的非等温固化动力学[J]. 塑料, 2013, 42(3): 5-8.
- [8] 王芳芳,黑东盛. 热固性树脂的固化动力学影响因素研究进展[J]. 塑料助剂, 2016(2): 15-19.
- [9] Xiao-long Fu, Xue-zhong Fan. Curing reaction kinetics of HTPC polymer studied by simultaneous rheometry and FTIR measurements[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016(125): 977-982.
- [10] 陈杰,马春柳,刘邦,等. 热固性树脂及其固化剂的研究进展[J]. 塑料科技, 2019, 47(2): 95-102.
- [11] 吴雄军,王陈禹,李中兴. 共促进剂2,4-戊二酮对不饱和聚酯树脂固化性能的影响[J]. 广东化工, 2013, 40(19): 39-40.