

不饱和聚酯树脂合成工艺及成型工艺进展

唐小磊 (江苏亿贝森投资有限公司, 江苏 常州 213100)

胡建国 (阿贝尔化学(江苏)有限公司, 江苏 泰兴 225400)

沈光波 (常州中源工程技术有限公司, 江苏 常州 213126)

摘要: 近些年来复合材料在工业中的发展速度也越来越快, 在几年前全球复合材料的产量大约到了千万吨以上。并且全球聚酯树脂复合材料每年平均增长率达到了 5% 以上, 其中在亚中太地区的增长率已经可达 7% (中国约达到了 9.5%, 印度约为 15%, 欧美和北美地区约为 4%), 在这个地区是全球复合材料产量高速增长是行业发展最明显的趋势之一。在当前的经济发展中, 我国复合材料行业的发展形式将会逐渐变好。

关键词: 不饱和聚酯树脂; 合成工具; 成型工艺

1 不饱和聚酯树脂的合成原材料

合成不饱和聚酯树脂主要应用二元酸, 饱和二元酸和不饱和二元酸结合着使用二元醇, 经过了一定的缩聚反应而形成的一种线性的聚合物, 在结构上具有非对称性, 能够制造出结晶的不饱和聚酯树脂。现在使用的半个二元醇主要是以使用 1,2 丙二醇为主, 这种醇类在结构上具有非对称性, 由于这一特性, 通常讲它与二元醇结合或者其他醇类混合使用, 能够明显的生成具有结晶性的不饱和聚酯树脂, 可以使产品达到了较好效果。

不饱和的二元酸, 主要使用以顺丁烯二酸酐和顺丁烯二酸, 因为顺丁烯二酸酐在化学性质上具有较低的熔点, 因此它的使用较为广泛。通常在合成不饱和聚酯树脂时, 一般会将不饱和的二元酸和饱和的二元酸混合使用, 使得所得到的产品树脂中的不饱和键增多, 聚酯树脂固化交联程度的会越高, 从而使树脂得到较高的反应活性并且能够达到改进树脂活性和固化性能的化学目的。

饱和的二元酸, 主要以邻苯二甲酸酐作为主要反应原材料, 主要是由于邻苯二甲酸酐原料比较容易获取和价格低廉等优点。化学结构上可以高效的调节聚酯分子链之间双键的距离, 并且能够有效改善与苯乙烯的相容性。能够制备出的不饱和聚酯树脂具有更良好的透明性和综合性能。交联剂, 主要是以苯乙烯为主。苯乙烯作为一类低粘度液体, 通常与树脂及各种辅助成分有良好的相容性, 发生共聚合反应的时候更能形成组分较为均匀的共聚物。

2 主要的合成方式

主要是按照一定的比例将原材料, 在所用的装置体系中, 按照所规定的步骤进行操作。一般是液相装置体系中通入保护气体, 并利用排空装置将系统中的空气排出, 再投入二元醇。根据反应所事宜的条件, 加热到一定的温度, 之后在此投入二元酸当加入后, 使用搅拌器, 之后开始进行脱水反应。升温反应体系中的温度应在 190-210 度之间, 回流装置中出口的温度应该控制在 105 度以下, 进而可以避免二元醇的挥发进而影响产品质量。应该使不饱和聚酯树脂的酸度调控在 40mg KOH/g 左右时, 这样就可以判断反应是否达到了终点。将体系温度降低至 190 度时应该加入一些相关添加剂, 进行搅拌, 放料, 投入预先计量的苯乙

烯阻聚剂和光增剂, 搅拌均匀后应进行稀释。稀释过程中的温度应该控制在 90 度, 冷却至室温就完成可过滤包装, 得到完整的产品了。

合成不饱和聚酯树脂主要用到了四个系统, 聚合反应设备, 检测控制系统, 稀释系统和辅助系统四大类别。在聚合反应系统中主要使用反应釜和蒸汽排除和冷凝装置, 进行回流冷凝分流所得到的初步产品。在稀释系统中主要是将初步反应完的产品, 进行稀释, 将缩聚产物送入缩聚产物的输送管道中去, 在进入稀释罐中进行稀释, 将低浓度。对原材料的控制, 严格控制好酸和酸酐, 二元醇或者是其他醇类, 交联剂单体的选择, 和促进剂, 引发剂的质量问题。还有控制好产品的质量, 严格控制生产工艺, 温度的控制和搅拌速率的控制及一些惰性气体流量的控制, 最重要的是将酸值和粘度值控制好。酸值是判定不饱和聚酯树脂反应进行程度的一项重要指标。我们也通常使用一步法或者是两步法进行合成不饱和聚酯树脂。通常所形成的不饱和性聚酯树脂在生成过程中主要是将酸和碱在反应的初期进行一次性的投入的来进行缩聚反应的这一类方法在工业上被称作“一步法”。如果是将原料分别分两步进行投入, 首先是将二元醇和苯酐投入到反应釜中去, 直到酸值达到一定稳定后, 再加入顺酐直至反应终点, 这种方法工业生产通常称之为“两步法”。

3 成型工艺

不饱和聚酯树脂的发现是我国近代工业发展中的一个最为重要的发展品种, 不仅在工业、农业、交通和建筑上面有使用, 同时还使用在了国防工业等方面也有着广泛的应用。如使用纤维材料来增强的聚酯树脂, 同样也是近代复合材料中应用最为最普遍的一种成型的工艺, 这一工艺被俗称玻璃钢。最早时期的成型工艺还是以手糊成型工艺为主。由于不饱和聚酯树脂可以还可以在一般温度下成型, 这种操作十分的方便, 简单的使用手工法就可以得到这类不同尺寸、不同构型、不同特性的制品。但这类工艺也有较大的缺点, 由于这类工艺其生产效率低下, 劳动量大, 产品的情况和质量也不好把控。紧接着就逐渐出现了喷射成型的工艺。这种喷射成型的方法在维持原有相关外界条件的基础上, 将切断的玻璃纤维和 (下转第 112 页)

在结垢很多、硬度较强的管柱中也有着很好的除垢效果。井口把控通常是运用液压卡瓦、环形以及单闸板防喷器这些辅助工具来展开,能够在作业管柱中完成清垢管柱的下放,借助密封来完成对于油管的环空把控与卡紧把控,保障管柱在提前确定的位置再进行作业。在管柱构成上,能够借助小油管、加重杆以及螺杆钻具这些来进行循环钻进。为了保障螺杆钻具能够形成动力供给,并产生闭环式循环这样的操作空间,还应该用加压设施来对井口处的高压油井来实施管柱的辅助下放,借助修器械来完成对井口处低压油井的管柱升降,应该结合水泥车以及修器械这些地面工具。在落实油管下入清垢这个工作期间,待钻到特定深度就需要开展加单根操作,但是因螺杆泵并不是单向移动,因此在井中压力的影响下会导致液体会从钻头水眼这些部位渗入,导致钻井泥屑在螺杆泵当集中堵塞,添加单流阀能够很好地解决这个问题。然而单流阀在运用当中应重视钻压增加不要太大,避免泵车排量超过了螺杆泵规定排量导致设施损坏或是操作失败。

2.3 机械堵塞与管柱配套技术

在注水管柱出现堵塞当中,在配水期间需要运用空心型配水器来完成堵塞,借助油井当中水芯子的细致打捞与配水器的投入,才可以达到作业的目标。而水芯子难以在打捞期间运用水芯堵塞器来完成井口的封闭,偏心配水期间运用偏心型配水器或是筒堵塞器。油井中清垢操作结束以后,能够借助油管堵塞器在该操作部位开展投堵与封堵

作业,在带压情况下利用小油管或是电缆这些把堵塞器放到油井的油管当中,借助丢手和座封这些试验对于封堵成效进行检验;待封堵检验结束以后,对于油管与井口进行放压,在到达常压以后把提高短节以及液压起下设施这些进行拆卸;最后结合施工的目的,开展带压修井操作工具下入修井。在带压修井这个技术的运用中,应该研究运用的液体胶塞,有助于进行深井油管堵塞,进而对操作部位实施油管和油层封堵。在研制液体胶塞这种胶体材料时应该拥有较好的低温耐压能力,保障其可以适应井底低温以及高压这些操作环境。

3 结束语

总而言之,油田勘探期间,带压施工尤其是老油田注水井带压修井工作强度的持续增加,借助搭配运用对应的工具与工艺技术来实施带压水井,有助于在不关闭井的情况下进行修井施工,提高修井施工的效率与质量,为老油田勘测更好的服务。

参考文献:

- [1] 李磊.油水井带压修井工艺技术研究[J].云南化工,2020,47(06):165-166.
- [2] 王建.发展带压修井技术的可行性浅析[J].化学工程与装备,2019(04):105-106.
- [3] 郭志军,张玉鹏.带压作业技术在气井修井作业中的应用[J].云南化工,2018,45(04):64.

(上接第 110 页)树脂一起喷射到模具上,直到能够达到所需要的标准厚度为止。

到目前为止,为了迎合当前市场使得低温低压下模塑合成技术也得到了广泛发展和应用,真空辅助树脂(VARTM)工艺和真空注射模塑(VIMP)工艺就是在这种低温低压状态下的模塑的成型工艺,现在已经广泛应用于舰船领域、军事设施、国防工程等领域。VIMP 工艺的主要原理要就是在使用的模具面上铺放上增强材料,并且将型腔边缘密封严实,密封严实之后在型腔内抽成真空的环境状况,在将这些材料通过设计好的树脂分配体系在真空作用下注入模腔内,逐渐浸渍并且增强材料,一直将真空压力保持直至树脂凝胶。在一些学者对 VIMP 成型工艺的使用在不饱和聚酯树脂的研究中,发现了具有低粘度的不饱和聚酯树脂可以达到 VIMP 制作工艺的要求。同时凝胶时间的可控性已经成为了成型过程中的关键。

同时聚酯树脂体系的固化特性对于促进剂的用量十分敏感,促进剂用量在 0.4%~1% 的时候,凝胶的时间与促进剂用量成近似的线性关系,反应变化也是比较缓慢,更容易把控低收缩添加剂在树脂体系中的最佳含量为 10% 左右,与浇筑体断面的扫描电镜结果分析吻合。VARTM 工艺就是在 RTM 工艺基础上发展起来的一种低成本的液体模型的新型的成型技术,在一些工作者们对于 VARTM 工艺对不饱和聚酯树脂的合成问题研究上,逐渐发现了只有保证制品质量的关键才是确保了树脂充分浸渍增强材料预成

型。

4 结束语

近代工业中不饱和聚酯树脂作为现代工业行业主要产品,如果想要适应市场发展的所有需求,就必须要在原有的基础上对生产艺术中存在的不足进行全面化的分析。只有通过了试验操作分析,才能进一步的确定不饱和聚酯树脂合成时所需要的工艺特点和相关要求。将试验结果与工业的生产工艺进行综合性分析,并且搭配着合适的成型工艺,能够保证最终所得产品足以满足市场需求,并且能够不断寻找适合不饱和聚酯树脂合成的方法和成型方式。

参考文献:

- [1] 范腾.不饱和聚酯树脂的合成工艺探讨[J].中国化工贸易,2019(02).
- [2] 郭灼荣,徐贵红,符若文.废 PET 的醇解及其在不饱和聚酯树脂合成中的应用[J].热固性树脂,2017,32(06):39-44
- [3] 杨波,苏建伟.不饱和聚酯树脂合成工艺及成型工艺进展[J].辽宁化工,2017(06).
- [4] 范智杰.耐高温不饱和聚酯树脂制备及其固化方法探究[J].化工中间体,2015(04).

作者简介:

唐小磊(1984),男,江苏睢宁人,大学本科,总经理助理,化工工程师新材料-不饱和聚酯树脂的合成及应用,食品接触材料的合成研究,油漆涂料生产-醇酸树脂、丙烯酸树脂等树脂合成研究。