

端异氰酸酯基 PU 增稠端羟基不饱和聚酯 SMC 的研究*

赵大伟¹ 刘义红² 张玉军¹ 刘立柱¹

(1. 哈尔滨理工大学, 150040) (2. 上海欧亚合成材料有限公司, 201102)

摘 要 本文以端异氰酸酯基聚氨酯(PU) 预聚物为增稠剂对端羟基不饱和聚酯树脂(UPR) 进行增稠, 通过红外分析和相容性测试对增稠机理进行了研究, 在此基础上制备出以 PU 增稠端羟基不饱和聚酯的片状模塑料(UPR/PU-SMC), 并对其力学性能进行测试。结果表明: PU 预聚物的-NCO 基与 UP 树脂上的羟基反应形成高分子量的线形氨基甲酸酯结构而增稠, 随着 W_{PU} 值变化, PU 与 UPR 的相容性有较大变化, 而当 $W_{PU}=36\%$ 时, UPR-PU-SMC 的各项力学性能都能达到较高值。

关键词 片状模塑料, 不饱和聚酯, 聚氨酯, 增稠

A Study of SMC of Hydroxyl- Terminated Unsaturated Polyester
Thickened by Polyurethane Terminated with NCO Groups

Zhao Dawei¹ Liu Yihong² Zhang Yujun¹ Liu Lizhu¹

(1. Harbin University of Science and Technology, 150040)

(2. Shanghai European- Asian Synthetic Material Co. Ltd., 200052)

ABSTRACT The hydroxyl- terminated unsaturated polyester resin (UPR) was thickened by the polyurethane (PU) prepolymer terminated with NCO groups. By means of the infrared spectrum and measurement of compatibility, the thickening mechanisms have been studied. Then sheet moulding compounds of UPR/PU (UPR/PU-SMC) were prepared for mechanical properties measurement. The results show that the high molecular linear carbamate was formed during the reaction of the-NCO of PU and-OH of UPR, resulting in thickening, the compatibility of UPR and PU varies with the amount of PU, but composite mechanical properties of UPR/PU-SMC is excellent when W_{PU} is 36%.

KEYWORDS SMC, unsaturated, polyester, polyurethane, thickening

1 前 言

片状模塑料(SMC)法是一种先进的复合材料成型方法, 制备 SMC 的关键技术之一是树脂的增稠。一般用氧化镁增稠不饱和聚酯。通过聚酯的端羧基与氧化镁配位形成网状结构, 进而使聚酯的粘度增大。这种增稠剂虽然价格低, 但增稠速度慢, 而且氧化镁的粒度、分散性、活性等因素对不饱和聚酯树脂的增稠性能也有较大影响, 增稠效果常常不稳定, 生产的 SMC 制品强度不高, 所以人们正在寻找更加有效的增稠剂与增稠方法^[1]。

二异氰酸酯类化合物增稠不饱和聚酯是最近研发的增稠技术, 它与带羟基的不饱和聚酯反应而生成一种交替分散的网状片段。这种技术可以更快、更有效地控制粘度, 而且模压制品收缩率低, 冲击强度高, 容易得到强韧性材料^[2]。因此如何采用二异氰酸酯增稠不饱和聚酯是国内 SMC 生产厂家迫切

关心的问题。

本文采用二异氰酸酯与聚乙二醇反应, 生成端异氰酸基的液体线性聚氨酯对端羟基的不饱和聚酯增稠, 并通过红外分析和相容性测试, 讨论增稠机理及二者共混的可行性, 通过 UPR/PU-SMC 的力学性能测试与用 MgO 增稠的传统不饱和聚酯 SMC 进行比较, 讨论 PU 预聚物对 UPR/PU-SMC 力学性能的影响。

2 实验部分

2.1 原材料

- 1) 端羟基不饱和聚酯树脂: 本实验室合成;
- 2) 增稠剂 PU 预聚物原料: 聚乙二醇(PEG-200)、2,4- 甲苯二异氰酸酯(TDI);
- 3) 引发剂: 过氧化苯甲酰叔丁酯(TBPB);
- 4) 稀释剂: 苯乙烯;
- 5) 填料: $CaCO_3$;

* 本研究得到黑龙江省教育厅科学技术研究项目资助(10511104)
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- 6) 脱模剂:硬酯酸锌;
- 7) 增强纤维:短切 E- 玻璃纤维。

2.2 端异氰酸基 PU 的合成

采用 TDI 和 PEG-200 以 2:1 的摩尔比反应,得到异氰酸酯基封端的液体聚氨酯^[3],简写作 PU。

2.3 UPR/PU 基体树脂试样的制备

将 PU 以不同配比混入到不饱和聚酯树脂中,按国标要求倒入相应的模具,室温放置 24 小时,开始进行红外光谱分析;在 80℃ 下,固化 2 小时,在 120℃ 下恒温 1 小时,以备相容性测试用。

2.4 UPR/PU 树脂糊及其 SMC 的制备

- 1) 按配方将引发剂分散于苯乙烯中;
- 2) 称取一定量的苯乙烯加入到盛有 UP 树脂的烧瓶中,并开动搅拌器,至溶解为止;
- 3) 将含有引发剂的苯乙烯溶液加入烧瓶中,搅拌至分散均匀为止;
- 4) 加入填料;
- 5) 加入 PU 增稠剂和脱模剂,高速搅拌,得到分散均一的不饱和聚酯糊;
- 6) 将 UP/PU 树脂糊在浸渍机上浸渍 15~20mm 无序短切玻璃纤维,用易剥离的聚乙烯薄膜为隔膜,经辊压后,放入 35℃ 的烘箱中熟化 1~2 天,达到预期的程度后,贮存^[4]。

2.5 仪器分析和性能测试

- 1) FT-IR 分析 用 PE FT-IR 1700 型红外光谱仪测试;
- 2) 羟值测定 采用 GB 7193.2-287 方法测定
- 3) 相分离测试 按 GB 1409-78 用 CC5 型介电仪连续测定介质损耗角的正切值,以介电损耗正切~温度($\tan\delta\sim t$)绘制曲线,曲线中最大峰值代表材料的 T_g ;
- 4) 冲击性能测试 按 GB 2571-81 用 WPM 型摆锤冲击实验机测定;
- 5) 拉伸性能测试 按 GB 2568-81 用岛津 AG2000A 型万能材料力学性能实验机测定。

3 结果与讨论

3.1 增稠过程中的红外分析

用红外光谱图跟踪增稠过程中某些基团的变化。图 1 为 UP 在增稠过程中的红外光谱图。将同-KBr 试样片上开始增稠的样品经不同时间后分别扫描,得到图 1 中谱线 a、b、c、d 中 2275cm^{-1} 处的-NCO 特征峰,其随增稠时间增加而逐渐减小,说明了异氰酸酯中的-NCO 基团参与了增稠反应。O-H 的特征峰变化被 N-H 的特征峰所掩盖,因此无法看到。

3.2 羟值在增稠过程中的变化

用化学滴定法测定体系的羟值随时间的变化

$W_{PU}=5\%$ 。在增稠过程中体系羟值随增稠的进行发生了不同变化,具体可分为三个阶段。增稠初期,羟值变化不大,说明-NCO 与-OH 反应需要短时间的诱导期。增稠中期,羟值下降速度很快,说明增稠反应进行的较快。增稠后期,羟值下降速度开始缓慢,说明增稠速度放缓。其原因可能是羟基浓度低导致 TDI 与羟基的碰撞机会减少。从羟值的变化可以看出,UP 树脂的增稠是靠羟基与异氰酸酯基的反应来实现的。

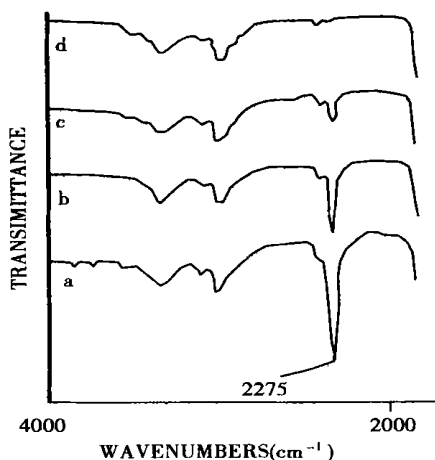


图 1 UP 在增稠过程中-NCO 浓度随时间的变化
增稠时间: a 为 1 天, b 为 3 天, c 为 5 天, d 为 7 天

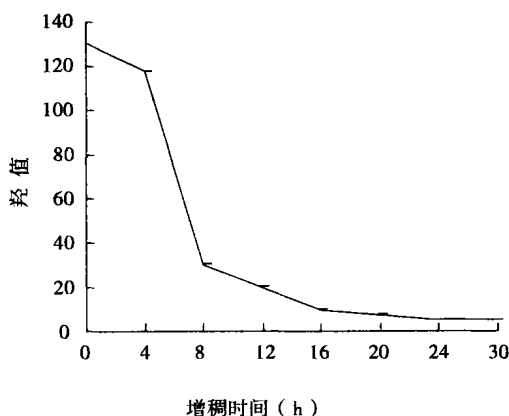


图 2 体系羟值随增稠时间的变化

3.3 UPR 与 PU 相容性的研究

异氰酸酯封端的液体聚氨酯与端羟基的不饱和聚酯反应而生成一种交替分散的高分子网状片段,在两种聚合物未发生化学交联的相界面内,由于两种聚合物大分子链段的互相扩散与缠绕,而形成了较多的物理的交联点。它具有使两种聚合物的相界面能达到一定程度强迫互溶的功能,因此将两种聚合物的性能相结合,可得到一种综合性能优良的改性聚合物材料^[3]。PU 加入量对两种聚合物相容性具有较大的影响,这种影响可以从 UPR 的介电损耗正切随温度的变化曲线中得到体现, W_{PU} 不同的 UPR 的 $\tan\delta\sim t$ 变化曲线如图 3 所示。

从图 3 可以看出: 当 $W_{PU} \leq 10\%$ 时, 两组份间有较好的相容性, $\tan \delta \sim t$ 图上表现为单一的 T_g , 随着 W_{PU} 的增加, PU 与 UPR 之间的相容性降低, 材料由单一的 T_g 逐渐分离为两个 T_g ; 当 $W_{PU} \geq 42\%$ 时, 共混物表现出明显相分离的特征。

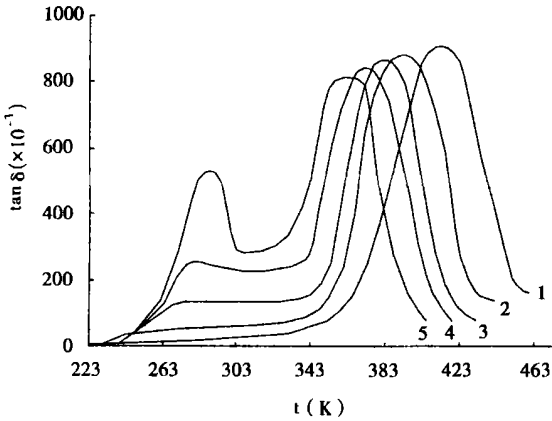


图 3 PU 质量百分含量不同的 UPR 的 $\tan \delta \sim t$ 谱
1. $W_{PU} = 0\%$, 2. $W_{PU} = 10\%$, 3. $W_{PU} = 25\%$, 4. $W_{PU} = 30\%$, 5. $W_{PU} = 42\%$

3.4 UPR/PU-SMC 的力学性能

UPR 分子为刚性直链, 经交联固化后所生成的是网状的体型结构, 大分子间相互牵制, 即使受热也很少发生滑动和形变, 这在宏观上便形成了毫无弹性的刚性固体, 对外界的振动和冲击不具有吸收能力。PU 预聚物与不饱和聚酯树脂共混后, 经交联固化, 形成含有一定量聚氨酯嵌段体的体型大分子结构。PU 预聚物中含有醚键, 形成了无规卷曲排列的无定型相。PU 和 UPR 中都含有苯环等刚性的硬链节, 由于分子间的作用力, 或者冷却, 或者在外力作用下, 某些链节趋向于规整排列的结晶相。这种-UP-PU-UP-嵌段体结构使结晶相与基体的界面连接很好。因此在固化物的大分子构象中, 就存在有各种大小不等的硬链段微小晶区悬浮分散在无定形相中, 构成了独特的“微相分离”的结构。在宏观上结晶相给聚合物提供了强度、刚性和耐热性; 而无定形相则提供了柔顺性、弹性和耐低温性。为了考察 PU 的增韧效果, 我们以不同质量百分含量的 PU 增稠 UPR 制成 SMC 试样并测其冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率, 结果见图 4 和表 1。

由图 4 可见: 试样的冲击强度随 W_{PU} 的增加而发生不同的变化, 冲击强度在曲线前段增加缓慢, 在中段增加较快, 在后段出现下滑趋势。其原因可能是: 当 $W_{PU} \leq 20\%$ 时, PU 无定型相起到提高材料形变能力和阻止裂纹扩散的作用, 同时还起到应力集中点的作用, 因此冲击强度曲线呈缓慢上升趋势; 当 W_{PU} 达到 25% 时, UPR/PU 共混物开始出现微观相分离的特征(见图 3), 导致 PU 对 UPR 的增韧较为显著, 表现为曲线中段上升加快; 当 $W_{PU} \geq 42\%$ 时, PU 与体系中可供反应的官能基团的反应性变差, 进而

导致两相间的相容性变差, 表现为试样的冲击强度降低。

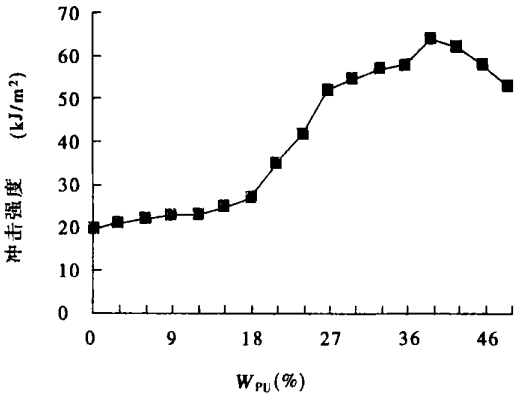


图 4 W_{PU} 对 UPR-PU-SMC 冲击强度的影响

表 1 固化物的拉伸性能和冲击强度

组成	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	冲击强度 (kJ/m ²)
UPR-SMC ($W_{MgO} = 20\%$)	52.6	2.1	20
UPR/PU-SMC ($W_{PU} = 10\%$)	62.8	3.5	24
UPR/PU-SMC ($W_{PU} = 20\%$)	62.6	4.9	34
UPR/PU-SMC ($W_{PU} = 30\%$)	60.3	6.4	55
UPR/PU-SMC ($W_{PU} = 36\%$)	58.1	6.9	58
UPR/PU-SMC ($W_{PU} = 40\%$)	38.6	6.5	62

由表 1 的数据可见, PU 的加入使 UPR/PU-SMC 的延伸率有较大幅度的提高, 但当 PU 的加入量超过 36% 时, 其拉伸强度开始明显下降。可见, W_{PU} 存在一个最佳值, 为 36%, 在最佳值处, UPR/PU-SMC 的拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度都能维持在一个较高的数值。

4 结 论

- 1) 通过红外光谱和羟值变化曲线证明, 增稠机理是: -NCO 基与 UP 树脂上的羟基反应形成高分子量的线形氨基甲酸酯结构而增稠。
- 2) 当 $W_{PU} \leq 10\%$ 时, UPR 与 PU 间有较好的相容性; 当 $W_{PU} \geq 25\%$ 时, 共混物表现出微观相分离特征; 当 $W_{PU} \geq 42\%$ 时, 共混物表现出明显相分离特征。
- 3) 当 $W_{PU} = 36\%$ 时, UPR/PU-SMC 的综合性能良好, 拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度都能达到较高值。

参 考 文 献

1 刘睦家, 王颖. SMC 中不饱和聚酯的增稠[J]. 工程塑料应用, 1991 (1): 17~ 20
2 Seiko Saito. Thickening Behavior and Shrinkage Control of Low Profile Unsaturated Polyester Resins [J]. Polymer, 1996, 37(16): 3567~ 3576
3 许美萱等. 不饱和聚酯/聚氨酯复合体系的研究[J]. 高分子学报, 1995(4): 453~ 458
4 周菊兴. 不饱和聚酯树脂生产及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000