

低压片状模塑料中结晶树脂的增稠机理探讨*

李 建, 黄志雄, 秦 岩, 于 浩

(武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 本研究合成了熔点为81.3℃的结晶树脂, 然后通过改变结晶树脂的加入含量, 考察了增稠效果, 并对结晶树脂增稠的机理进行了探讨。研究表明, 当结晶树脂质量百分含量为5%时, 结晶树脂的增稠效果最好; 而在结晶树脂的增稠过程中, 有三种作用: 溶胀、氢键和诱导结晶作用, 其中溶胀和诱导结晶作用最为明显。该研究为LPMC生产工艺的制定提供了理论依据。

关键词: 低压; LPMC; 增稠机理; 溶胀; 诱导结晶

中图分类号: TQ327.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2006)05-0185-04

低压片状模塑料(Low pressure sheet molding compounds, 简称LPMC)是一种新型短切玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂(UP)的模塑料, 为达到低压模塑(1.0~3.0MPa)、低温成型(95~103℃)的要求, 其增稠体系主要是采用结晶树脂进行物理增稠。结晶树脂的增稠是一种物理增稠过程。结晶树脂的熔点一般在45~89℃之间, 在这个温度下, 结晶树脂为液体, 从而均匀地分散于整个LPMC体系内以达到降低树脂黏度和浸渍增强材料的目的。当冷却至室温, 结晶树脂又恢复至固态相, 从而使LPMC达到“机械增稠”而不粘手。LPMC研究主要出现20世纪80年代^[1~3], 目前仍多见报道于专利^[4], 国内鲜见这方面的研究报道。

本研究合成了熔点为81.3℃的结晶树脂, 然后通过改变结晶树脂的加入百分含量, 考察了增稠效果, 并对结晶树脂增稠的机理进行了探讨, 为LPMC生产工艺的制定提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原材料

对苯二甲酸(分析纯, 上海化学试剂厂); 己二酸(分析纯, 上海试剂三厂); 乙二醇(分析纯,

天津市大茂化学试剂厂); 新戊二醇(分析纯, 无锡锡化学试剂厂); 氢醌(实验试剂, 北京市北郊化工厂); 有机锡(实验试剂, 上海化学试剂公司)。

不饱和聚酯树脂(P17-903B, 金陵帝斯曼树脂有限公司); 硬脂酸锌(一等品, 南京金陵化工厂); 聚苯乙烯(自配); 苯乙烯(分析纯, 上海化学试剂厂); 1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯(分析纯, 均为天津阿克苏诺贝尔过氧化物公司生产); 碳酸钡(400目, 成都雅安)。

1.2 LPMC用结晶树脂的合成工艺

采用“二步法”^[5~7]合成LPMC用结晶树脂, 将二元酸分二步进行投料, 不饱和二元酸放在后一阶段投入, 整个物料中醇酸比为1.2:1。首先, 按配比在三口烧瓶中投入二元醇、二元酸、有机锡, 通入N₂, 开始加热反应, 当醇、酸熔解时, 开动搅拌器开始搅拌, 同时使温度缓慢上升至170℃。然后梯度升温至210℃, 整个反应为8h。当物料酸值降至10mgKOH/g或10mgKOH/g以下时, 将体系温度降至170℃左右, 保温1h, 然后加入另外称量好的二元酸, 梯度升温至220℃, 整个反应为7h。当物料酸值降至20mgKOH/g或20mgKOH/g以下时, 降

* 收稿日期: 2005-07-06; 修订日期: 2005-10-20

基金项目: 国家“863”项目(2003AA333070)和国家自然科学基金项目(50473013)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net
联系人: 李 建, 主要从事树脂基复合材料及其应用研究, E-mail: lijian_0711@126.com

温至 170 ℃，加入氢醌，缓慢降温冷却即得到结晶树脂。该结晶树脂的配方和部分性能如 Tab. 1 所示。

Tab. 1 The recipe and some property indexes of crystalline polyester

component	value[mol]	property indexes	index value
neopentyl glycol	1. 6	melting point[℃]	81. 3
ethylene glycol	0. 8	acid number[mgKOH. g ⁻¹]	13
terephthalic acid	0. 8	crystallinity[%]	47
adipic acid	1. 2	gel time[min]	10
hydroquinone[wt/ %]	0. 015	exothermic peak temperature[℃]	< 165
organic tin compound[wt/ %]	0. 3	thermal stability(80 ℃, 24 h)	no change

1. 3 LPMC 树脂糊的制备和增稠^[8]

按照一定配比将脱膜剂、低收缩添加剂、交联剂、固化剂、填料加入到不饱和聚酯树脂中，在搅拌机中混合均匀，并使糊的温度达到 70 ℃~ 90 ℃，再按要求加入增稠剂，继续搅拌 1 min，然后，将其倒入塑料(或纸)罐中，增稠 48 h (温度保持在 35 ℃左右)。取出，置于室温下继续增稠。

1. 4 测试

- (1) 采用 Brookfield 黏度仪测定黏度。
- (2) 采用美国 PE DSC-2C 型示差扫描量热仪进行 DSC 测试，升温速率 5 ℃/ min。
- (3) 采用美国 PE 公司生产的 P-E680 型红外光谱仪测取红外光谱，扫描范围 4000 cm⁻¹ ~ 400 cm⁻¹。

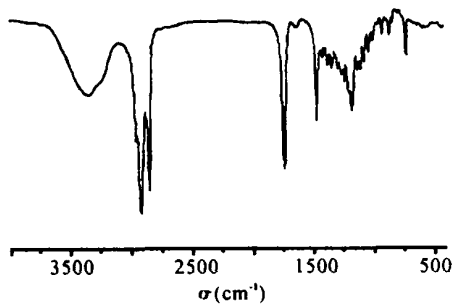


Fig. 1 FT-IR spectrum of crystalline polyester

2 结果与讨论

2. 1 二元醇和二元酸的选择

LPMC 用结晶树脂与通用聚酯树脂有较大的差异，通用聚酯树脂在常温下为粘稠液体，而 LPMC 用结晶树脂由于熔点在 45 ℃~ 89 ℃之间，故在常温下为固体。通过控制两种酸的比值，可制取熔点在 45 ℃~ 89 ℃、适用于 LPMC 的结晶性聚酯树脂，通过采用完全对称结构的

二元酸和二元醇以增大树脂的结晶性，从而获得熔程窄、结晶度高的结晶性聚酯树脂。 Fig. 1 为所制结晶树脂的红外光谱图。

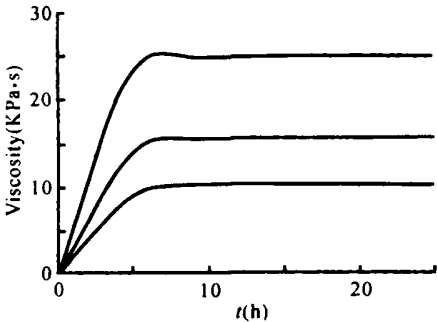


Fig. 2 Effect of crystalline polyester content on the viscosity of resin paste

2. 2 结晶树脂质量百分含量对树脂糊黏度的影响

调整树脂糊中结晶树脂的含量，定期测定树脂糊的黏度以观察结晶树脂含量对树脂糊黏度的影响情况。

由 Fig. 2 可以看出，当结晶树脂含量为 3% 时，树脂糊预混料在三四个小时内迅速达到低压模塑所需要的黏度，而后黏度基本保持不变，一直处于可压状态，由此证明结晶树脂是一种较为理想的低压模塑增稠剂。在同一时间点，结晶树脂的含量越高，树脂糊的黏度越大，而且 3 种不同含量结晶树脂的增稠曲线均非常平稳。这是因为结晶树脂在整个增稠过程中起的是一种物理增稠作用，即当温度超过其熔点时，结晶树脂熔化为液体，使树脂糊黏度降低，同时结晶树脂也均匀分散于树脂糊中，浸润效果提高。当树脂糊冷却时，结晶树脂迅速重新结晶为固态，预混料黏度则急剧上升，达到物理增稠的目的；当结晶树脂完全结晶后，树脂糊的黏度保持不变，这样使得树脂糊在整个增稠过程中，黏度

增长平台趋于平稳; 另外由于在此过程中无化学反应进行, 所以增稠过程完成后, 树脂糊黏度也保持不变, 适于储存。

2.3 结晶树脂的增稠机理

结晶树脂的增稠是一种物理增稠过程, 不涉及化学反应, 没有化学键的生成。为研究结晶树脂增稠的机理, 特做如下试验和推测:

(1) 不饱和聚酯树脂+ 结晶树脂, 二者质量比为20: 1, 树脂糊黏度增加, 加热熔融颜色不变, 冷却至室温后最终成冻胶状;

(2) 苯乙烯+ 结晶树脂, 二者质量比为7: 1, 溶液逐渐变浑浊, 加热熔融但颜色未发生变化, 冷却至室温后最终成冻胶状;

(3) 乙烯基甲苯+ 结晶树脂, 二者质量比为7: 1, 溶液逐渐变浑浊, 加热熔融但颜色未发生变化, 冷却至室温后最终成冻胶状;

(4) 甲基丙烯酸甲酯+ 结晶树脂, 二者质量比为7: 1, 溶液逐渐变浑浊, 加热熔融颜色未发生变化, 冷却至室温, 但最终并未成冻胶状。

从上面四个试验可以看出, 结晶树脂与四种物质分别混合后, 混合体系的颜色均未发生变化。前三组试验的结果基本相同, 最终都成冻胶状, 最后一组则没有。产生这样的结果, 主要是由于不同溶剂的溶胀作用不同。不饱和聚酯树脂以苯乙烯作为稀释剂, 而均匀分散在不饱和聚酯树脂中的结晶树脂在苯乙烯中溶解膨胀, 整体上导致溶剂量的相对减少, 树脂糊黏度增加, 另外, 结晶树脂在苯乙烯中并未达到溶解平衡, 所以树脂糊最终成冻胶状。前三组试验, 结晶树脂在溶剂苯乙烯和乙烯基甲苯中的溶解度参数大致相同, 试验结果基本相似; 而甲基丙烯酸甲酯对结晶树脂的溶解性比苯乙烯和乙烯基甲苯更好, 在同样质量下黏度较低, 无法成胶。

结晶树脂在增稠过程中, 除了溶剂的溶胀作用外, 还存在氢键作用, 氢键是范德华力中一种较强的偶极-偶极力。Fig. 3 是不饱和聚酯树脂、不饱和聚酯树脂+ 结晶树脂的红外光谱比较图。由Fig. 3 可以看出, 当在不饱和聚酯树脂中加入结晶树脂后, 在 3229 cm^{-1} 处出现一个宽但弱的峰, 联系Fig. 1, 这是因为结晶树脂 3348 cm^{-1} 处的醇—OH 加入到不饱和聚酯树脂中与不饱和聚酯树脂中的 $\text{C}=\text{O}$ 形成氢键, 使峰

向低波数段移动, 即形成 3229 cm^{-1} 处的氢键峰。另外总树脂糊中结晶树脂与不饱和聚酯树脂质量比为20: 1, 结晶树脂量较少, 所以形成的氢键峰较弱。

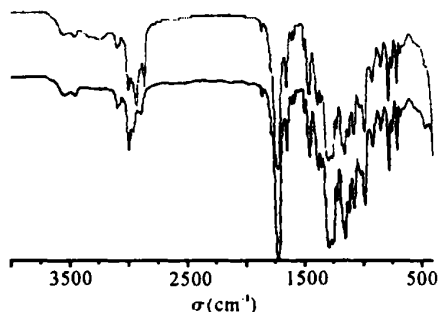


Fig. 3 FT-IR spectrum of unsaturated polyester with crystalline polyester (the weight ratio is 20: 1), unsaturated polyester

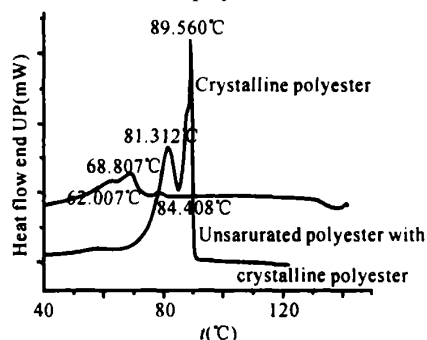


Fig. 4 DSC of unsaturated polyester with crystalline polyester (the weight ratio is 20: 1), unsaturated polyester

对结晶树脂、不饱和聚酯树脂+ 结晶树脂分别进行DSC 分析, 测试结果如Fig. 4 所示。从Fig. 4 可以看出, 在不饱和聚酯树脂中加入结晶树脂后, 混合体系的玻璃化转变温度 57.376°C 相对结晶树脂的玻璃化转变温度 74.704°C 而言下降很多, 这是因为溶剂苯乙烯与结晶树脂诱导结晶作用, 降低了结晶树脂的玻璃化转变温度和结晶活化能的结果。分散在不饱和聚酯树脂中的结晶树脂在降温过程中会再次形成结晶, 结晶颗粒在不饱和聚酯树脂中相当于形成了一个晶核, 诱导不饱和聚酯树脂随同结晶, 从而在整体上导致混合体系的黏度增长, 起到增稠作用。

总之, 在结晶树脂的增稠过程中, 有三种作用: 溶胀、氢键和诱导结晶作用。其中溶胀和诱导结晶作用最为明显。

2. 4 低压 SMC 树脂糊的制备工艺

由于低压 SMC 的增稠过程与普通 SMC 的增稠过程完全不同: 前者为物理增稠, 后者为化学增稠, 所以低压 SMC 树脂糊的制备工艺会有少许不同. 低压 SMC 树脂糊的制备过程为: 首先将聚苯乙烯糊加入到不饱和聚酯树脂中, 经充分搅拌后得树脂液, 再将填料和脱模剂经球磨后得到干混料加入到树脂液中, 然后加入引发剂, 最后在高速搅拌下将熔化后的结晶树脂加入到树脂液中, 搅拌 5 min ~ 10 min 得到分散均匀的树脂糊. 在加入结晶树脂前, 整个树脂液保温在 80 ℃. 因为温度过低, 结晶树脂会发生结晶, 不利于增强材料的浸润和树脂糊的均匀混合; 温度过高, 苯乙烯产生自聚, 而且引发剂开始引发, 缩短了诱导期, 同样不利于增强材料的浸润, 会严重影响低压 SMC 片材的生产质量.

3 结论

- (1) 采用完全对称结构的二元酸和二元醇以增大树脂的结晶性, 从而获得熔程窄、结晶度高的结晶性聚酯树脂.
- (2) 当结晶树脂含量为 3% 时, 树脂糊预混料在三四个小时内迅速达到低压模塑所需要的黏度, 而后黏度基本保持不变, 一直处于可压状态, 是理想模压所需结晶树脂的最佳含量, 同时

也证明结晶树脂是一种较为理想的低压模塑增稠剂.

- (3) 在结晶树脂的增稠过程中, 有三种作用: 溶胀、氢键和诱导结晶作用. 其中溶胀和诱导结晶作用最为明显.
- (4) 在制备 LPMC 树脂糊的过程中, 需保持整个树脂液温度在 80 ℃.

参考文献:

[1] Atkins K E, Seats R L, Reid C G, *et al.* Modern Plastics International, 1996, (17): 2D1 ~ 2D9.

[2] Tsukamoto, Fukuda T Y, Arisawa S. Modern Plastics International, 1995, (13): 73.

[3] 吴德山 (WU De-shan). 玻璃钢/复合材料 (Fiber Reinforced Plastics/Composites), 1996, (2): 22 ~ 25.

[4] Sano Fumiaki. Japanese Patent: JP7179739. 1995-07-18.

[5] 黄志雄 (HUANG Zhi-xiong), 李建 (LI Jian), 秦岩 (QIN Yan), 等. 粘接 (Adhesion in China), 2005, 26 (3): 1 ~ 3.

[6] 王均 (WANG Jun), 段华军 (DUAN Hua-jun), 马会茹 (MA Hui-ru), 等. 武汉理工大学学报 (Journal of Wuhan University of Technology), 2001, (7): 15 ~ 18.

[7] 黄家康 (HUANG Jia-kang) 编. 聚酯模塑料生产与成型技术 (Producing and Molding Technique of Polyester Molding Compounds). 北京: 化学工业出版社 (Chemical Industry Press), 2002.

[8] 黄志雄 (HUANG Zhi-xiong), 李建 (LI Jian), 秦岩 (QIN Yan), 等. 武汉理工大学学报 (Producing and Molding Technique of Polyester Molding Compounds), 2005, 27(3): 15 ~ 18.

Research on the Thickening Mechanism of Crystalline Polyesters Using in Low Pressure Sheet Molding Compounds

LI Jian, HUANG Zhi-xiong, QIN Yan, YU Hao
(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, 430070)

ABSTRACT: Crystalline polyester resin, whose melting temperature is 81.3 ℃, was synthesized in this article. The thickening effect of resin paste was investigated by varying the amount of crystalline polyester resin and the thickening mechanism of crystalline polyesters using in low pressure sheet molding compounds was studied, too. Results show that the thickening effect is excellent when the amount of crystalline polyester resin using in resin paste is 5%, and there are three kinds of functions acting in the processing of thickening. That is: swelling, hydrogen bonds and induction crystallization. The research supports the producing processing for low pressure SMC with theory basement.

Keywords: low pressure; LPMC; thickening mechanism; swelling; induction crystallization