

不饱和聚酯树脂增稠特性和固化行为的研究

王 庆 王庭慰 魏无际

(南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要 以氧化镁、氢氧化钙增稠不饱和聚酯 (UP) 树脂, 通过测定树脂糊初期和后期的粘度及固化反应曲线, 对影响增稠特性的几个重要因素和固化行为进行了研究。结果表明, 氧化镁比氢氧化钙的增稠效果好, 适宜用量为 2 ~ 4 份; 增稠温度 40℃ 较为适中; 微量水促进初期增稠, 但对最终粘度影响不明显; 氧化镁与氢氧化钙复配增稠体系中, 氢氧化钙能抑制初期增稠, 而促进后期增稠; 随增稠剂含量增加, 增稠后树脂糊固化反应的峰顶温度升高, 放热量减小; 由不同升温速率的固化曲线可以确定凝胶温度、固化温度、后处理温度等工艺条件。

关键词 不饱和聚酯树脂 增稠 粘度 固化反应

片状模塑料 (SMC) 由于具有操作简单、贮存性能好、容易实现工业化生产等优点而被广泛用于玻璃钢行业。制备 SMC 的关键技术之一是树脂的增稠^[1~3], 不饱和聚酯 (UP) 树脂分子的端羧基提供了增稠反应的可能性, 常用作 SMC 的基体树脂^[4,5]。

从经济角度和增稠效果来讲, 目前大量使用的 UP 树脂增稠剂主要是二价碱土金属氧化物和氢氧化物。笔者以氧化镁、氢氧化钙为增稠剂, 通过测定树脂糊初期、后期粘度和增稠后的固化反应曲线, 对影响 UP 树脂增稠特性的几个重要因素及其固化行为进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

UP 树脂: P171-904 邻苯类, 固体含量 70%, 南京金陵帝斯曼树脂有限公司;

氧化镁 (MgO)、氢氧化钙 [Ca(OH)₂]: 分析纯, 西陇化工厂;

过氧化苯甲酸叔丁酯 (TBPB): 上海凌峰化学试剂有限公司;

碳酸钙 (CaCO₃): 12 μm, 工业品, 市售。

1.2 主要仪器与设备

旋转式粘度计: NDJ-79 型, 同济大学机电厂;

针入度试验仪: SYD-2801A 型, 上海昌吉地质仪器有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: CRD-34P 型, 上海精密科学仪器公司。

1.3 树脂糊的制备及增稠

将填料 CaCO₃、引发剂 TBPB 加入到 UP 树脂中, 得到 UP 树脂糊。称取一定量的 UP 树脂糊倒入烧杯中, 按比例加入增稠剂, 混合均匀, 再放入烘箱中稠化。试样会因苯乙烯大量挥发而造成不断增稠

的假象, 使测试结果不能反映实际情况, 所以存放时必须在上面加盖一层防止苯乙烯挥发的薄膜, 并贮存在带盖的金属罐内, 测完立即密封好, 能较有效地防止苯乙烯挥发。树脂糊的配方为: UP 100 份, CaCO₃ 100 份, TBPB 2 份。

1.4 性能测试

初期粘度: 粘度小于 10³ Pa·s 数量级, 采用旋转式粘度计测定;

后期粘度: 粘度大于 10³ Pa·s 数量级, 采用针入度仪测定^[6];

固化反应: 采用 DSC 测定树脂的固化反应曲线。

2 结果与讨论

2.1 增稠剂及其用量对树脂糊增稠的影响

在制备 SMC 时, 要求树脂糊开始增稠速度慢, 以保证树脂糊对玻纤的充分浸润, 当玻纤被浸润后, 又要求增稠速度迅速增大, 能尽快适合于模压操作^[7]。为了选择合适的增稠剂用量, 在 40℃ 用 MgO 和 Ca(OH)₂ 对树脂糊进行增稠, 其初期、后期粘度分别见图 1 和表 1。

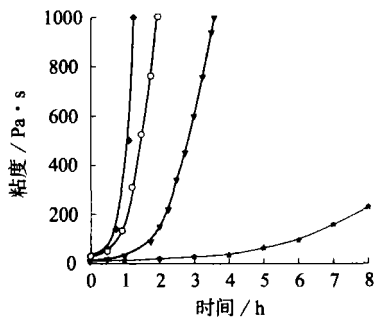
表 1 增稠剂用量与树脂糊后期粘度 (针入度) 的关系 0.1 mm

增稠时间 /d	MgO /份				Ca(OH) ₂ /份		
	1	2	4	6	4	6	8
1	360	85	42	32	355	332	330
3	346	62	33	26	335	292	241
5	316	45	25	21	304	265	218
7	256	37	22	14	296	254	192

注: 所有测试均在环境温度 25℃ 进行。

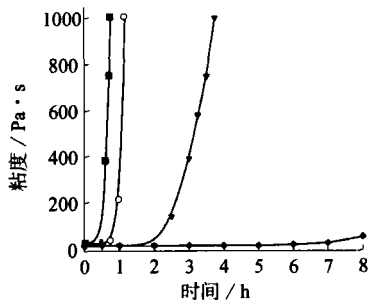
从图 1 和表 1 可以看出, 增稠剂用量愈多, 树脂粘度增长愈快, 但若用量过多, 材料的耐水性会下降。同 MgO 相比, Ca(OH)₂ 初期增稠速度慢, 可能

收稿日期: 2006-01-23



◆—6份; ○—4份; ▼—2份; *—1份

(a)



■—8份; ○—6份; ▼—4份; ◆—2份

(b)

a—MgO; b—Ca(OH)₂

图1 增稠剂用量与树脂糊初期粘度的关系

是 MgO 比 Ca(OH)₂ 更容易离子化, 与 UP 上的羧基反应形成盐^[8]; Ca(OH)₂ 增稠的最终粘度也明显比 MgO 的小, 虽有利于浸渍玻纤, 但达不到理想的粘度, 所以选择 MgO 增稠, 其适宜用量为 2~4 份。

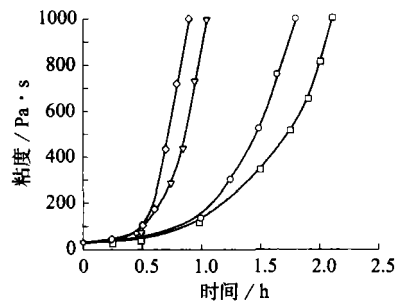
2.2 温度对树脂糊增稠的影响

树脂糊中加入 4 份 MgO, 分别在 25、40、50、60℃ 增稠, 其粘度变化见图 2。

从图 2 可看出, 温度越高, 粘度增长越快。这是因为升高温度, 使分子布朗运动加快, 加速了增稠剂的扩散, 使反应活性增大。50℃ 和 60℃ 时初期增稠速度很快, 不利于玻纤的浸渍。1 d 后粘度仍很大, 且后面几天的粘度变化不明显。其原因有, 一是增稠过程中树脂由液体变成冻胶状, 抑制了增稠剂的扩散; 二是羧基浓度降低。二者共同导致 MgO 与羧基的碰撞几率减少, 从而导致粘度增幅减小; 25℃ 时, 树脂糊增稠较慢, 7 d 后粘度增加才趋于平缓, 增稠时间太长; 40℃ 增稠, 无论从初期增稠速度还是后期粘度都较为适中。因此为了控制增稠速度, SMC 一般在 40℃ 烘箱内增稠 1 d 后, 室温静置, 备用。

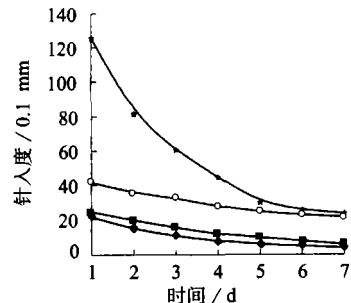
2.3 微量水对树脂糊增稠的影响

树脂糊中加入 4 份 MgO, 并添加微量水, 分别测



□—25℃; ○—40℃; ▼—50℃; ◇—60℃

(a)



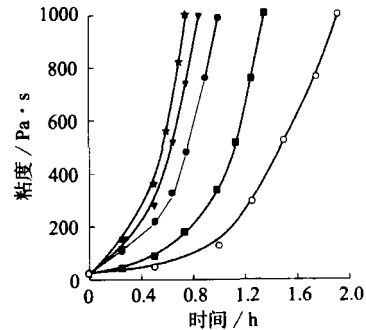
*—25℃; ○—40℃; ■—50℃; ◆—60℃

(b)

a—初期粘度; b—后期粘度

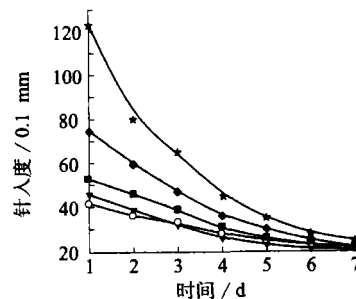
图2 温度对树脂糊增稠的影响

定粘度增稠情况, 结果见图 3。



○—0份; ■—0.23份; ●—0.46份; ▼—0.74份; *—1.04份

(a)



○—0份; ▼—0.23份; ■—0.46份; ◆—0.74份; *—1.04份

(b)

a—初期粘度; b—后期粘度

图3 微量水对树脂糊增稠的影响

从图 3 可看出, 初期增稠阶段, 树脂糊粘度对微量水的存在是极其敏感的。当树脂糊中水量大于

0.46份时,不到1h粘度就迅速增到1000 Pa·s,这可能是微量水起到成盐反应的催化作用,使初期增稠变快,难以浸渍玻纤,但对最终粘度影响不明显。若水量大于1.04份时,后期增稠极慢,树脂糊残留粘性,测不出针入度。因此要严格控制SMC原材料中的水分,使用前必须测定含水量,做增稠试验。

2.4 复配体系增稠效果的比较

单独使用MgO不能得到理想的增稠效果,可采用MgO与Ca(OH)₂复配体系增稠。以2份MgO和少量的Ca(OH)₂复配,增稠情况见表2。

表2 MgO与Ca(OH)₂复配体系的增稠效果(针入度) 0.1mm

时间/d	Ca(OH) ₂ 用量/份				
	0	0.54	1.04	1.50	1.96
1	59	322	296	132	81
3	58	49	57	55	60
5	45	40	52	41	46
7	37	18	19	19	15

从表2看出,加入少量Ca(OH)₂延缓了MgO的增稠,这样能抑制初期粘度增长,有利于玻纤浸渍。7d后的树脂糊粘度比单独使用MgO的要高,说明Ca(OH)₂发挥了增稠作用,促进了后期增稠。

2.5 增稠对树脂固化行为的影响

将不同MgO用量的树脂糊增稠1d后放入DSC仪进行固化反应(升温速率10℃/min),得到反应曲线见图4对应的固化反应的峰顶温度和放热量(ΔH)与MgO用量的关系见图5。图5中的峰顶温度是dH/dt最大时的温度。

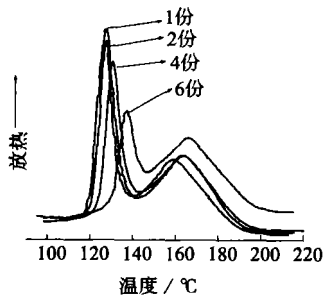


图4 不同MgO用量的树脂糊固化反应DSC曲线

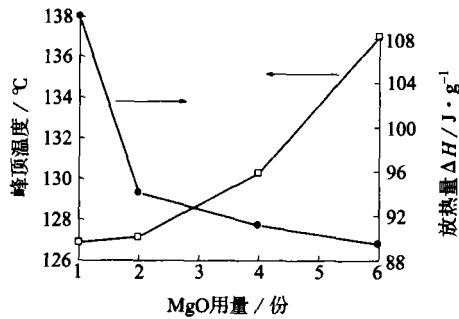


图5 峰顶温度和放热量与MgO用量的关系

从图4和图5可看到,树脂糊固化过程中均有两个放热峰,随着MgO用量的增加,复合体系的峰顶温度向高温方向移动,且ΔH变小。这可能因随增稠剂用量增加,增稠反应的程度越高,因而树脂体系粘度也越高,导致苯乙烯的双键与UP中双键的接触几率下降^[9],形成交联反应的程度降低,放热量因此也减少。粘度越高也使反应需要更多热量使分子活化,所以峰始温度、峰顶温度、峰终温度移向高温。

2.6 固化工艺温度参数的确定

根据实验配方,选择几种不同的增稠体系进行DSC固化反应。以含4份MgO增稠1d后的树脂糊为例,分别在5、10、15、20℃/min升温速率下固化,固化反应的参数见表3。

表3 4份MgO增稠1d后的树脂糊的固化参数

升温速率 $\beta/^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	峰始温度 $T_i/^\circ\text{C}$	峰顶温度 $T_p/^\circ\text{C}$	峰终温度 $T_f/^\circ\text{C}$	放热量/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
5	116.38	127.81	191.06	80.20
10	119.98	132.82	202.14	90.99
15	121.64	142.77	214.35	97.52
20	123.14	152.33	221.85	115.93

由表3可看出,升温速率不同,DSC曲线峰值位置也不同,这使SMC的实际固化温度难以确定,为此采用外推法来确定固化温度近似值^[10]。4份MgO增稠树脂糊固化的T-β关系见图6。

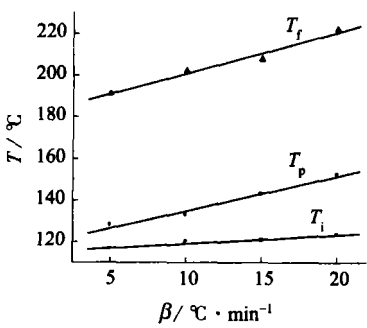


图6 树脂糊固化的T-β关系图

由图6可得到升温速率外推为零时,即当T_i、T_p、T_f三条直线的横坐标为零时,其T_i、T_p、T_f的纵坐标值即分别为该体系的凝胶温度、固化温度、后处理温度,分别约为114、120、180℃。这些数据将成为确定树脂固化工艺的重要参数。

3 结论

通过粘度试验比较,选择MgO为增稠剂,其适宜用量为2~4份;增稠温度为40℃;水分对不饱和聚酯增稠的影响很大;Ca(OH)₂在复配增稠体系中能延缓初期增稠,而促进后期增稠。树脂增稠导致

固化反应温度移向高温,且放热量变小,同时由不同升温速率的固化曲线可以确定固化反应的工艺条件。

参 考 文 献

1 Fekete F. Thickeners for RP sheet and bulk molding compounds Mod Plast 1970, 47(10): 154

2 Wond A S. For really better parts New SMC technologies Mod Plast 1980, 57(1): 56

3 王继辉, 薛理辉, 沈大荣, 等. 新型酚醛 SMC增稠剂及增稠机理的研究. 复合材料学报, 1997, 14(4): 26

4 Yang Y S, Pascault J.P. Modeling of unsaturated polyester prepolymer structures II Hydroxyl and carboxyl functionalities J Appl Polym Sci 1997, 64(1): 147

5 Volqstadt F.R, Sieqlaff C.L. Chemical thickening of low profile polyester resin system. Polym Eng Sci 1974 14(2): 143

6 李述枚, 段吉玉. 不饱和聚酯树脂增稠效应的探讨. 玻璃钢/复合材料, 1980(3): 11

7 黄家康, 沈玉华. 玻璃钢模压成型工艺. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982

8 Ernesto L, Rodrigue Z. On the thickening mechanism of unsaturated polyesters by alkaline earth oxides and hydroxides J Appl Polym Sci 1990 40(11): 1847

9 Lu M, Shim M, Kim S. Reaction mechanism of an unsaturated polyester system containing thickeners Eur Polym J 2001, 37: 1075

10 杨安乐. 邻甲酚甲基醚环氧树脂固化体系的研究. 玻璃钢/复合材料, 1998(2): 10

STUDY ON THICKENING CHARACTERISTICS AND CURING BEHAVIOR OF UNSATURATED POLYESTER RESIN

Wang Qing Wang Tingwei Wei Wujie

(College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT Unsaturated polyester(UP) resin was thickened by magnesium oxide(MgO) and calcium hydroxide[Ca(OH)₂]. Several important factors affecting thickening characteristics and curing behavior were studied by measuring the viscosity of the paste at initial stage and later stage as well as the curing curves. The results indicated that MgO had a better effect than Ca(OH)₂ on UP thickening and the suitable dosage was 2-4 phr. The moderate thickening temperature was 40℃; micro-water accelerated initial thickening but no evident effect on final viscosity. Ca(OH)₂ could hold initial thickening but promote later thickening in the MgO, Ca(OH)₂ combined thickening system; the increasing contents of thickening agents would result in higher peak temperature and less quantity of heat in the curing of after-thickening paste; we could also reduce the gel temperature, curing temperature and post-curing temperature in the crafts from curing curves at different dynamic scans.

KEYWORDS unsaturated polyester resin, thickening, viscosity, curing reaction

2006年塑料橡胶行业展览会(部分)一览表

举办时间	展会名称	展会地点
2006年 4月 20日 - 22日	2006中国北方软包装、塑料包装工业(青岛)展览会	青岛国际会展中心
2006年 4月 21日 - 24日	第四届中国(陈村)机床及橡塑设备博览会	顺联国际机械博览中心
2006年 4月 26日 - 29日	第二十届中国国际塑料橡胶工业展览会	上海新国际博览中心
2006年 5月 20日 - 22日	2006永康第三届机床模具、塑胶工业展览会	浙江永康中国科技五金城展览中心
2006年 5月 21日 - 26日	第十三届华南国际塑胶展	广东国际会展中心
2006年 5月 25日 - 27日	2006中国烟台国际塑胶及包装工业展览会	烟台国际会展馆
2006年 5月 25日 - 27日	2006苏州国际塑胶及包装工业展览会	苏州高新国际会展中心
2006年 5月 25日 - 28日	2006中国西部国际塑料机械及橡胶工业展览会	成都世纪城·新国际会展中心
2006年 5月 29日 - 31日	第六届中国哈尔滨国际塑胶机械及包装工业展览会	哈尔滨国际会展中心
2006年 5月 29日 - 31日	2006中国·威海国际机床、工模具及塑胶工业展览会	威海国际会展中心
2006年 6月 6日 - 8日	新疆国际塑料橡胶工业展览会	新疆国际博览中心
2006年 7月 5日 - 8日	2006大连国际橡塑工业展览会	大连世博广场
2006年 7月 7日 - 10日	第四届珠三角国际橡塑及包装展览会	广东现代国际展览中心
2006年 7月 24日 - 27日	第八届中国青岛国际塑料橡胶工业展览会	青岛国际会展中心
2006年 8月 15日 - 18日	第九届亚太国际塑料橡胶工业展览会	北京中国国际展览中心
2006年 8月 23日 - 26日	2006苏州国际橡塑胶及包装技术设备展览会	苏州国际博览中心
2006年 8月 29日 - 9月 2日	2006第七届中国国际塑料、橡胶工业展览会	北京中国国际展览中心