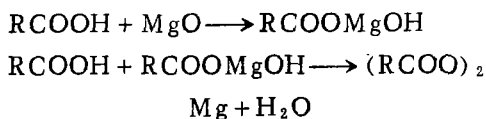


不饱和聚酯树脂增稠效应的探讨

北京玻璃钢研究所 李述枚 段吉玉

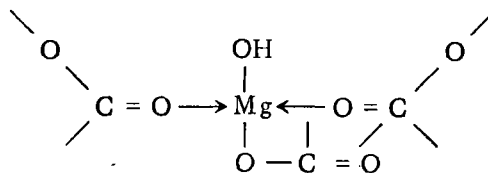
片状模塑料(简称 SMC)一九六〇年首先在西德拜尔公司投入生产,其后在西欧、美国、日本等国相继得到发展。从它一问世就受到人们极大的重视,发展很快。片状模塑料之所以能获得巨大的成功,其原因之一是因为化学家们发现了不饱和聚酯具有化学增稠性,而且通过一系列的研究把这一化学反应巧妙的运用到玻璃钢成型工艺中。这种工艺克服了预混料模压成型、预成型坯模压成型等成型方法中玻璃纤维飞扬、苯乙烯挥发等对空气严重的污染及模压流动性差和制品质量粗劣的缺点。它使模塑料的生产有可能成为自动化、机械化程度高,既清洁又方便的工序,并赋予它良好的流动性。了解化学增稠的机理,寻找合适的化学增稠剂,掌握增稠规律,是保证 SMC 质量稳定,使这种工艺成功地实现工业化生产的关键。近年来,国外相继发表很多文章介绍有关对不饱和聚酯增稠的研究。

常用作增稠剂的是周期表上第二族 A 组碱土金属的氧化物或氢氧化物。对增稠机理有多种解释,较普遍地认为是两阶段反应。第一阶段是二官能团的碱土金属的氧化物或者氢氧化物与不饱和聚酯大分子端基的羧基反应,使大分子产生线性联接,分子量成倍增加,致使粘度提高。



第二阶段反应是聚酯分子中的羰基和氧原子与体系中存在的羟基形成氢键。即羧基与镁原子间形成配位络合物。这使线型的聚酯分子链间形成网状结构,因此体系粘度进一步增

加。第二阶段反应是以次价键的力相结合,它比较弱,在热压成型时自动除去或减弱。



氧化镁在国外普遍用作增稠剂。结合国情从增稠速度、原料来源、成本核算、设备条件等综合考虑,也以采用氧化镁最可行。因此,我们以氧化镁为增稠剂,对不饱和聚酯的增稠规律,以及提高氧化镁增稠速度的措施作了一些研究,现介绍如下。

一、试验部分

研究 SMC 树脂糊的增稠规律,必须对它不同时期的粘度进行测定。树脂糊的粘度变化很大,约从 10^3 到 10^6 厘泊。SMC 树脂糊是一种固液混合的多相体系,属非牛顿型流体,有明显的触变性,它的表观粘度不是体系的物理特性,不仅随温度变化,而且与测试前是否搅动、测试时所施加的剪切应力、剪切速率的大小有关,它的测定是一项复杂的流体力学问题。为了反映工艺上的实际工作状态,使数据和曲线有可比性,必须规定适当的测试方法和取样方法。目前国外大多采用布洛克菲得型粘度计。它利用更换测量转子和测量转速的办法能测定整个粘度增长范围。我们根据现有条件,在粘度小于 10^6 厘泊阶段,用西德 Rotovisco 旋转粘度计,大于 10^6 厘泊时用针入度法测定。

1. 旋转法测定粘度

Rotovisco 旋转粘度计, 能方便而快速地测出试样的绝对粘度值。我们选用其中的高粘度体系 (SV 体系) 测量。它由测量杯和转子组成, 转子有十挡速度, 可根据试样粘度大小来选择, 测试范围 $1 \sim 1.2 \times 10^6$ 厘泊。其原理是: 试样处在测量杯和转子间的环形缝隙间, 转子以一定的速度旋转, 根据它所受的扭力大小来测定出试样的粘度 (以厘泊表示)。树脂糊是非牛顿体, 用不同的挡 (即用不同的剪切速率) 测其粘度, 其结果相差很大。实际测定中又必须根据体系粘度的增长, 频繁的变换测量挡, 所以在对比各配方的起始粘度和作增稠曲线时, 剪切速率对粘度值的影响不能排除, 这是用它测定树脂糊粘度的不足之处。为了排除温度的影响, 测定在 25°C 恒温下进行。

2. 针入度法

树脂糊粘度超过 10^6 厘泊时, 我们就改用针入度法测其粘度。它是用具有一定重量 (150 克) 的伞形标准针在五秒钟内垂直插入树脂糊的深度 (单位为 $\frac{1}{10}$ 毫米) 来相对表示粘度大小。树脂糊粘度大于 10^6 厘泊 (针入度 260 以下), 时它有明显的触变性, 所以测前严禁搅动, 否则得不到稳定的结果。试样的存放也必须注意, 否则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模塑料的实际状态。把试样贮存在一带盖的金属罐内, 测完立即盖紧, 密封好, 能较有效地防止苯乙烯挥发。

二、影响氧化镁增稠的因素

通过 2510 型 SMC 的批量生产, 我们发现化学增稠方面仍存在很多尚未摸清的规律。我们过去的认识是片面的, 这就使生产的模塑料质量不稳定, 曾因增稠不好, 而影响了产品的质量。针对这一问题我们较系统地研究了影响氧化镁增稠的因素。

1. 氧化镁活性的影响

由于增稠反应是一多相反应, 所以反应速

度和界面大小有关。化学组成和纯度都相同的氧化镁, 由于其物理形态不同、比表面积大小不同, 增稠速度差别很大。工业上用碘吸附值来衡量氧化镁比表面积的大小, 比表面积愈大, 碘吸附值愈高, 反之碘吸附值愈低。我们选用了不同碘吸附值的氧化镁, 观察其增稠反应的速度。

氧化镁活性对树脂糊增稠的影响 表 1

针入度, $\frac{1}{10}$ 毫米	活性氧化镁	轻质氧化镁
时间, 天		
2	236	299
4	182	257
9	145	218
15	104	168

注: ①活性氧化镁的活性值为 70.0 毫克当量/100 克, 上海化工原料厂生产;
轻质氧化镁活性值为 22.1 毫克当量/100 克, 北京灰石厂生产。

②树脂配方 (重量份)

191 聚酯	100
苯乙烯	20
氯-醋共聚物	20
碳酸钙	120
过氧化二异丙苯	1
硬脂酸锌	2
氧化镁	3

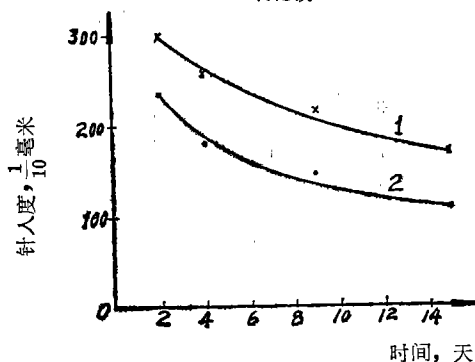


图 1

1—轻质氧化镁; 2—活性氧化镁

从表 1 和图 1 看, 活性值对增稠的影响是明显的。经大量实验证明, 对于 196 聚酯, 氧化镁的活性值低于 40 毫克当量/100 克时, 会使模塑料长期达不到模压粘度, 给模压过程带来很多麻烦, 以致生产出质量低劣的产品。所

以,我们定义活性值在 40 以上者为活性氧化镁。目前上海化工原料厂生产的活性氧化镁的活性值有>40和>55两种,以活性值>55那种更好。北京灰石厂生产的轻质氧化镁没有这一项指标,我们曾多次取样化验,其活性值一般在20~30,其增稠效果就不如活性氧化镁。

活性氧化镁在贮存过程中,会因吸附水分而变成氢氧化镁,致使活性不断下降。

活性氧化镁的活性值与贮存期的关系 表 2

贮存时间,月	0	3	7	9	18	36
活性值	>55	45.38	40.83	34.28	32.75	22.4

综上所述,氧化镁的活性明显地影响树脂糊的增稠,而活性又是一不断变化的指标,所以选用的氧化镁必须在使用前重新测定它的活性值,若低到不能满足工艺要求时,不能勉强使用,否则会造成工艺上的困难和影响产品质量。

氧化镁的活性值在贮存过程中不断降低的主要原因除氧化镁和空气中的水分作用生成氢氧化镁外,还会和空气中的二氧化碳作用生成碳酸镁。所以它要干燥和密闭贮存。

2.树脂类型的影响

不同类型的聚酯树脂的反应活性有很大的区别,一般地说通用型聚酯树脂(苯酐-顺酐-二元醇型)反应活性大增稠最快,间苯二酸型次之,双酚A型较慢。

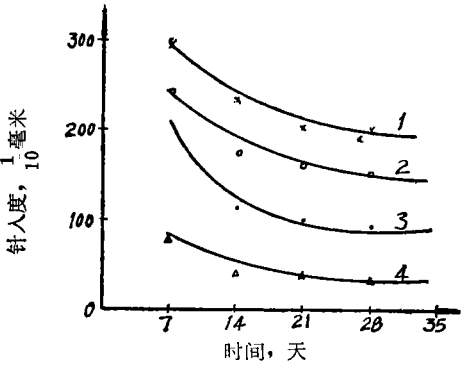


图 2 各类聚酯树脂增稠曲线

1—对苯型聚酯; 2—3301聚酯; 3—191聚酯;
4—松香改性聚酯

从表 3 和图 2 可见,由于树脂分子结构和分子量的不同,其增稠特性有很大差别。我们曾用上面四种树脂制作了一批模塑料,发现用松香聚酯制得的模塑料,在室温下存放3~4天后就能达到模压要求,聚乙烯薄膜能方便而干净地揭下,模压时流动性好,强度也高。用对苯型聚酯制得的模塑料长期加温熟化也达不到模压粘度,以致薄膜无法揭去,模压时树脂不能带动纤维同时流动,得到的制品有翘曲、开裂、纤维浮现等缺陷,不适合用来制作 SMC。用双酚A类型的3301聚酯制得的SMC,起始稠化并不慢,但它能达到的最大粘度还不够 2×10^7 厘泊(模压范围的下限)。所以薄膜不好揭,树脂糊的流动性过大,制品的强度、光泽度略差。

通用型的聚酯树脂,如 191、196、198 等牌号,它们的增稠速度也有显著的差别。191

不同类型树脂增稠情况 表 3

针入度, $\frac{1}{10}$ 毫米 时间, 天	191聚酯	196聚酯	对苯型聚酯	3301聚酯	松香改性聚酯
7	209	272	295	246	79
14	116	189	236	172	43
21	102	157	205	161	42
28	96	148	200	152	41

注: 树脂糊配方(重量份) 不饱合聚酯 100 苯乙烯 26 氯-醋共聚物 20 碳酸钙 120
过氧化二异丙苯 1 硬脂酸锌 2 轻质氧化镁 3

表 4

体系总水量, %	0.20	0.19	0.32	0.49	0.62
加水量					
粘度, 针入度	未 加	未 加	4	8	12
1小时(厘泊)	80740	56230	149226	224920	129760
3天	243	250	253	264	298
8天	176	181	/	/	/
10天	/	/	/	186	285
13天	154	170	151	182	279
	(粉状原料在800℃烘过)				

注: ①配方同表 3 注, 树脂是191聚酯; ②体系总水份含量用卡尔—费休法量定; ③加水量以1000份树脂量为基准;
④针入度单位为1/10毫米。

聚酯的增稠速率和所能达到的最大粘度都比196、198快和高, 这主要是由于它的酸值较高之故。同一牌号不同批次聚酯树脂, 增稠速度亦有差别, 这可能是由于它们的酸值、羟值及微量杂质含量不同之故。所以在选择作为SMC的树脂时必须谨慎, 每一批都要作增稠曲线。

3. 体系中微量水分对增稠的影响

水分对聚酯树脂的化学增稠反应是很敏感的。表4列出含水量不同的体系的粘度增长情况。从表4中列出的结果可看出, 在初期, 微量水分对体系粘度增长的影响是极其剧烈的。体系中总水分为0.49%时, 1小时后粘度就猛增到20多万厘泊, 而对后期增稠看不出明显的影响, 从工艺上说体系中含水是有损无益的。含水量>0.3%时, 1小时内粘度已增至十几万厘泊, 以致影响制作模塑料时纤维的浸渍(浸渍纤维的操作一般在树脂糊配完后一小时内完成), 而它又不能加速模塑料的熟化。我们在批量生产中发现, 同一配方在冬天其起始粘度(加入氧化镁混匀后20分钟测)为6,000~8,000厘泊, 而在夏天起始粘度为20,000~25,000厘泊。这主要是因为夏天北京的湿度比冬天大得多, 各种原料所吸附的水分增加, 体系的总水分增加, 初期增稠快, 在氧化镁加入后20分钟测得粘度就有很大区别。为了避免体系中水分含量过大造成对模塑料质量的不良影响, 原材料必须妥善地贮存, 防止吸水。

4. 温度的影响

为了研究温度对增稠速度的影响, 我们用同一配方的树脂糊分别在45℃、35℃、20℃(室温)下进行稠化, 其粘度变化列在表5和图3中。增稠速度随温度升高而加大, 在35℃和45℃下的增稠速度明显大于在20℃下的, 所以

不同温度下粘度值变化情况 表 5

针入度, $\frac{1}{10}$ 毫米	温 度		
	20℃	35℃	45℃
2天	236	138	115
4天	182	104	80
6天	/	85	66
9天	145	83	61

注: ①配方同表 3 注, 树脂是191聚酯, 活性氧化镁;
②粘度一律在20℃下测定。

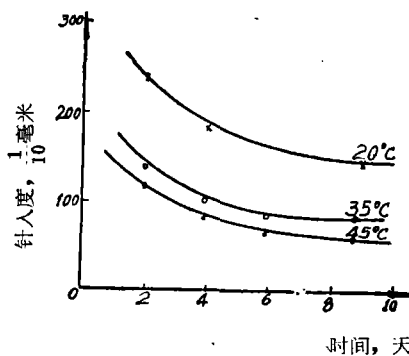


图 3

制备模塑料时,可将它置于45℃的烘房中加速稠化。

增稠反应是一复杂的多相反应,在众多的影响因素中上述的四点是主要的,只要控制树脂类型、氧化镁活性、体系中水分含量和温度这四方面,就能得到比较稳定的增稠。这就改变了过去不能控制增稠反应而使模塑料质量不稳定的局面。

三、提高增稠速度的途径和方法

由于我国目前尚无SMC专用的树脂,高活性的氧化镁又不能及时供应,所以如何从其它途径提高增稠速度,就成为摆在我们面前的急需课题。为此,我们从恢复活性和加入增稠促进剂两方面入手做了一些工作。

1. 活性的恢复

活性氧化镁在空气中长期贮存后活性会大大降低,下降的速度和贮存条件有很大关系,表2只是我们多次测定中选出的一例。为了使活性降低的氧化镁恢复活性,我们进行了高温煅烧的条件试验,表6是煅烧温度和活性值的关系。

经不同温度煅烧后氧化镁的活性值 表6

处理温度	活性值 (毫克当量/100克)	比表面积 (米 ² /克)
未处理	6.64	22.71
400℃	89.13	91.35
450℃	86.17	109.15
500℃	72.09	63.58
600℃	48.27	35.71

注:①煅烧时间为30分钟到1小时;

②比表面积的测定采用ST-03型比表面积仪。

要使氧化镁的活性恢复,必须让它表面生成的碳酸镁分解。碳酸镁的分解温度为350℃,煅烧温度只有高于350℃,它的活性才可能恢复,但若高于450℃,氧化镁的物理状态改变,从无定型转化成 α 型,活性又下降了,所以煅烧温度必须控制在350~400℃之间。

400℃下煅烧时间和活性值的变化 表7

时间,小时	氧化镁种类	烧前活性值	烧后活性值
0.5	上海活性氧化镁	22.1	73.15
4	上海活性氧化镁	22.1	42.58
0.5	北京轻质氧化镁	20.60	52.75
4	北京轻质氧化镁	20.60	33.85

从表7的结果分析,煅烧时间长,活性反而低,这是由于碳酸镁在400℃下1分钟内就分解成为氧化镁,比表面积迅速提高。在高温下长时间加热后,表面的结晶状态改变了,比表面积又下降了。所以在煅烧时,必须根据它的厚度,选取尽可能短的时间,最好采用沸腾床煅烧。在工业化生产后,可建立小型煅烧炉。用这种途径就能解决目前因氧化镁活性低而增稠慢的问题。

2. 加入增稠促进剂

许多资料报导,某些物质能促进增稠,理想的增稠促进剂使初期增稠不快,纤维能得到良好的浸渍,几十分钟后粘度增长迅速,能在最短时间内达到模压粘度,以后又长期稳定在这一阶段,有尽可能长的使用期。我们选用了几种常用的酸酐作试验,结果如表8。

由表8可以看出,顺酐和均苯四酸酐起了抑制增稠的作用,而苯酐和六氯苯二甲酸酐对增稠有明显的促进作用。苯酐价格便宜,来源广泛,宜于选作促进剂。

3301聚酯树脂一般情况增稠太慢。为了加速它的增稠,我们用苯酐作促进剂,对其用量进行了选择,从表9可见,苯酐加入量为1~2%(树脂重量计)时,增稠速度已较快了。

同时,我们对促进剂加入后对制品强度、制品表现的影响进行了考查。从我们压出的试件和产品来看,苯酐对外观没有不利的影响,只是弯曲强度略有下降(原来是1260公斤/厘米²,加入2%苯酐是1120公斤/厘米²),这证明用加入苯酐来提高增稠的速率是完全可行的。

在SMC的研究和试制中认识到树脂糊的

加入不同酸酐后粘度变化情况

表 8

促进剂 针入度,1/10毫米	顺酐	苯酐	六氢苯二甲酸酐	均苯四酸酐	未加
3天	几乎 不增 稠	243	216	几乎 不增 稠	286
6天		186	183		256
10天		104	115		220
18天		80	90		196

注：配方同表 8 注，191 聚酯，工业轻质氧化镁。

苯酐加入量对 3301 树脂增稠的影响 表 9

加入量, % 针入度 1/10 毫米	1	2	8
半小时, 厘泊	23069	23069	25232
2天	255	236	212
8天	110	85	73
25天	83	68	52
39天	72	53	40

增稠是一个较复杂而又必须解决的问题，尚需继续深入、细致地工作。通过以往的工作，我们初步总结以下几点：

1. 目前我国生产的 191 聚酯和松香改性聚酯增稠较快；

2. 用活性氧化镁做增稠剂较好。它的活性值若降低到 30 以下，可以采取煅烧措施以提高活性。煅烧温度为 400℃，厚度要尽量薄一些，时间要尽量短，一般情况半小时就足够了；

3. 对 3301 等具有特殊性能而又增稠较慢的聚酯，可加入适量苯酐以促进增稠；

4. 进行批量生产时，必须对树脂的酸值和氧化镁的活性值进行测定，并制作增稠曲线。

尽管我们对树脂糊的增稠进行了一些研究，但由于水平有限和经验不足，有的认识片面甚至有错误，欢迎大家批评指正。