

不饱和聚酯树脂增稠特性的研究

张兰芬, 吴 盾, 刘春林

(江苏工业学院材料科学与工程学院, 江苏常州 213164)

摘要: 采用旋转流变仪研究了增稠剂的种类和用量、增稠温度以及填料种类等对不饱和聚酯树脂(UP)增稠体系粘度的影响,分别通过酸值滴定和红外分析等手段探讨了 MgO 和 MDI 的增稠机理,结果表明,四种增稠剂的增稠速度不同,其中 MgO 最快;增加增稠剂的用量均可加快增稠速度,增稠速度也随增稠温度的增加而加快;填料的加入使得体系的粘度迅速增大,并且不同种类的填料对体系粘度的影响不同,与 CaCO₃ 相比,ATH 使体系的粘度增加更多。因此工业生产中要综合考虑各方面因素,以获得合适的增稠工艺。

关键词: 不饱和聚酯; 增稠剂; 增稠机理; 增稠速度

中图分类号: TQ327.1*2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-0999 (2009) 05-0023-04

以不饱和聚酯作为基体树脂的玻璃钢复合材料被广泛应用于汽车、电气、建筑等行业。不饱和聚酯树脂的化学增稠是片状模塑料(SMC)生产过程中的关键步骤,它可以使树脂、填料、玻璃纤维和其它添加剂组成的低粘度混合物在特定时间内增稠为不粘手的片材。生产中的稠化速度和程度要适当,若稠化太快,玻璃纤维和填料难以浸透,材料的流动性差,模压时容易产生缺料或模具磨损;稠化太慢,则贮存运输困难,模压时容易产生树脂流失,纤维析出,从而导致 SMC 制品开裂和力学性能不稳定^[1],因此 SMC 增稠工艺的研究对工业化生产具有重要的指导意义。国内外许多学者^[2~7]对不饱和聚酯树脂的增稠技术进行研究,得出了若干影响体系粘度的因素和一些新型的增稠方法^[8~11]。本实验主要通过旋转流变仪测试低剪切速率下增稠剂的种类及用量,增稠温度和填料种类对增稠体系粘度的影响,并分别采用酸值滴定和红外谱图分析探讨了 MgO 和 MDI 的增稠机理。

1 实验部分

1.1 原材料

不饱和聚酯树脂,FL-9506,江苏富菱化工有限公司;MgO、PF 粉、Mg(OH)₂、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),常州市同创复合材料有限公司提供;CaCO₃,800 目,常州市同创复合材料有限公司提供;氢氧化铝(ATH),1250 目,山东铝业有限公司。

1.2 仪器与设备

多功能电动搅拌机,D-8401W 型,天津市华兴

科学仪器厂;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9140A 型,上海精宏实验设备有限公司;旋转流变仪,Physica MCR 301,德国 Anton Paar 公司;傅立叶变换红外光谱仪,Avater 370,USA Thermo Nicolet 公司。

1.3 树脂糊的制备及增稠

按照配方称取原料,电动搅拌机搅拌混合,制成树脂糊以备用。

将配好的树脂糊常温增稠,分别测试 1h、2h、3h、5h、7h、1d、2d、3d 等不同时刻的粘度;研究增稠温度变化时,将树脂糊放入烘箱中设定不同温度进行增稠;测试时温度设为 25℃。

1.4 性能测试

粘度测试:采用旋转流变仪测试体系粘度。选择平行板模型,直径 25mm,平板间隙 1.0mm,测试温度为 25℃,剪切速率恒定为 0.01s⁻¹,表征物理量为粘度 η ;

酸值测定^[12]:按照 GB 2895-82《不饱和聚酯树脂酸值的测定》标准进行测试;

FT-IR 分析:采用 KBr 压片法进行傅立叶变换红外光谱测试。具体方法如下,取适量 KBr 粉末进行研磨压片,用玻璃棒蘸取少量样品涂于 KBr 片上,对其进行红外测试,观察增稠前后特征基团的变化。

2 结果与讨论

2.1 增稠剂的选择

在制备 SMC 时,增稠剂的选择占有重要地位。

收稿日期: 2008-09-11
作者简介: 张兰芬 (1983-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为高聚物的功能化和高性能化。

目前所用的增稠剂主要是Ⅱ_A族金属氧化物或氢氧化物,另外还有异氰酸酯类预聚体等新型增稠剂。理想的增稠剂需要使模塑料体系的初期粘度较低(通常为15~50Pa·s),便于玻纤浸渍;然后在短期内粘度迅速上升,达到一个稳定的适合模压的粘度平台(0.75~1.5×10⁵Pa·s)。为了便于增稠剂的选择,首先研究了增稠剂组分对UP粘度的影响。

2.1.1 单一增稠剂的种类和用量变化对体系粘度的影响

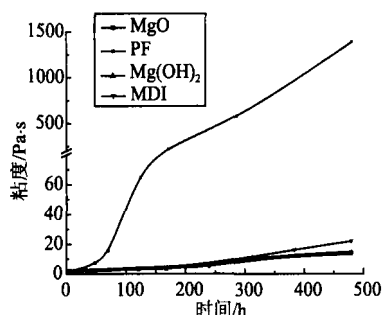


图1 增稠剂种类对增稠体系粘度的影响
Fig.1 Effect of diffeent thickening agents on the viscosity of thickening system

图1所示为增稠剂的种类对增稠体系(UP/增稠剂=100/1.2)粘度的影响。由图可知,不同的增稠剂增稠速率不同,其中MgO最快,MDI、Mg(OH)₂和PF粉的增稠速度相差不大,在初期的48小时内不同体系的粘度都在10Pa·s以内,但MgO的后期增稠速度快,7天达到了79.7Pa·s。这主要是由于MgO、Mg(OH)₂和PF粉都是金属氧化物或氢氧化物,它们与不饱和聚酯树脂的端羧基反应生成络合物而使体系的粘度成倍增加^[13],以MgO和Mg(OH)₂为例,图2分别是它们的增稠反应方程式,式(1)和(2)中MgO和Mg(OH)₂首先与不饱和聚酯树脂的端羧基进行酸碱反应,生成碱式盐,不同的是Mg(OH)₂生成了副产物水,抑制了增稠反应,所以MgO的增稠速度最快。式(3)中由生成碱式盐中的金属离子同不饱和聚酯分子中酯基的氧原子以配位键形成络合物。通过测试UP/MgO(100/1.2)体系增稠过程中不同时刻的酸值(见表1),发现体系的酸值随增稠时间的增加呈递减趋势,从22mgKOH/g降低到18mgKOH/g,这也说明不饱和聚酯树脂的—COOH基团参与了增稠反应。

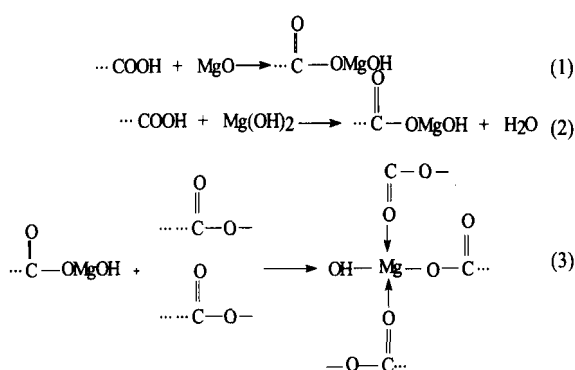


图2 MgO和Mg(OH)₂增稠反应方程式
Fig.2 The thickening equations of MgO and Mg(OH)₂

表1 MgO增稠过程中的酸值变化
Table 1 The acid values of MgO thickening process

时间/h	1	2	4	6	24	48	72	96	120	144
酸值/mg KOH·g ⁻¹	22	22	22	21	20	20	19	19	18	18

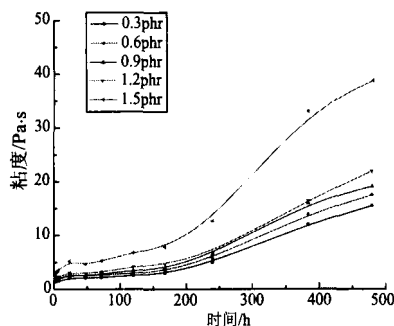


图3 MDI用量对体系粘度的影响
Fig.3 Effect of MDI content on the viscosity of system

在四种增稠剂中,MgO的增稠速度最快,但是由于粉状增稠剂不易分散均匀,导致增稠的重复性不好^[3],而液体MDI可以克服这一缺点。图3所示为MDI用量对体系粘度的影响。从图中可以看出,随着MDI用量的增加,树脂糊的增稠速率呈上升趋势。当加入量为2~3份(树脂100份)时,可以实现短时间内达到可模压的粘度^[14]。图4所示分别为纯MDI、纯树脂和增稠7天的UP/MDI(100/1.2)体系的红外谱图。纯MDI的a谱图中2273cm⁻¹处有明显的一NCO特征峰,而UP和MDI反应7天后的c谱图中此峰消失,说明了异氰酸酯中的一NCO基团参与了增稠反应。其次,对比b谱图和c谱图发现,在c谱图中出现了3363cm⁻¹的N—H特征峰,说明异氰酸酯中的一NCO与不饱和聚酯树脂中的一OH发生反应,生成了氨基甲酸酯基团,如图5所示。

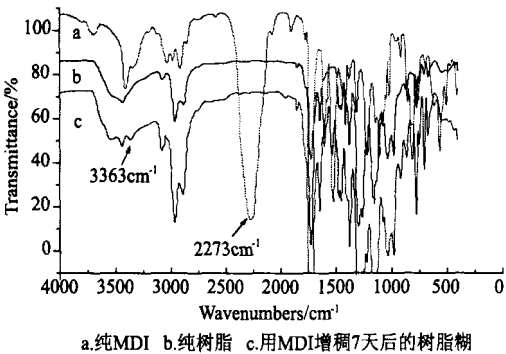


图 4 MDI 增稠前后的红外谱图

Fig. 4 FTIR spectrum of MDI thickening system

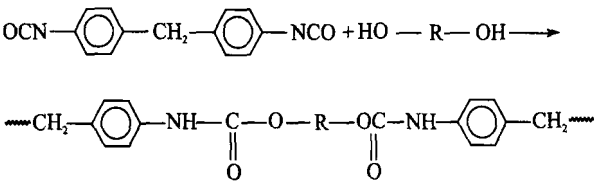


图 5 MDI 的增稠反应方程式

Fig. 5 The thickening equation of MDI

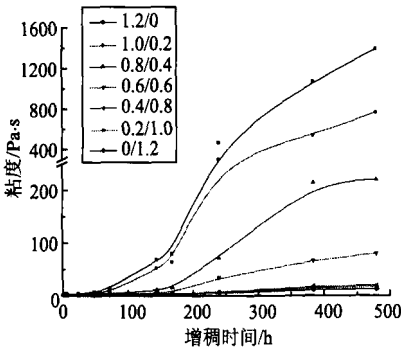


图 6 MgO/Mg(OH)₂ 配比对体系粘度的影响

Fig. 6 Effect of ratio of MgO/Mg(OH)₂ on the viscosity of thickening system

2.1.2 复配增稠剂对体系粘度的影响

MDI 容易分散,增稠重复性好,但是价格较高,应用受到一定限制。MgO 是工业生产中应用最广泛的一种增稠剂,由于其诱导期比较短,不利于玻璃纤维浸渍等一些工序的完成,为了克服这一缺点,本实验将 MgO 和 Mg(OH)₂ 进行复配研究其粘度变化曲线。图 6 所示为 MgO/Mg(OH)₂ 比对体系 (UP/增稠剂 = 100/1.2) 粘度的影响。由图可知,随着配比中 Mg(OH)₂ 用量的增加,体系粘度的上升趋势变得缓慢。对比单一的 MgO 和 Mg(OH)₂ 增稠曲线可知,复配增稠体系的粘度介于两者之间。实验证明,MgO 和 Mg(OH)₂ 混合使用可以延长诱导期,同时保持快速的熟化时间和获得稳定的可模压平台。这样可以增加初期玻璃纤维和填料浸渍的时间,缩短了熟化时间,有利于工业生产。

2.2 增稠温度对体系粘度的影响

温度对增稠的影响很大,提高温度可降低树脂糊发生化学增稠前的粘度,便于树脂糊的输送和玻纤的浸渍,另一方面,较高的温度能使浸渍后的体系粘度迅速增加并达到更高的粘度平台。图 7 所示为增稠温度对 UP/MgO/Mg(OH)₂ (100/0.8/0.4) 增稠体系粘度的影响。由图可知,随着增稠温度升高,树脂糊的增稠速度加快。增稠温度为 30℃ 时,增稠曲线较平缓,增稠 7 天粘度仅从 1.78Pa·s 上升到 7.68 × 10²Pa·s。而在 60℃ 的增稠温度下,体系的增稠速度很快,其粘度从 7.99Pa·s 增加到了 3.58 × 10⁴Pa·s,比 30℃ 多出 2 个数量级,不利于实际生产。这主要是因为较高温度下,分子的布朗运动加剧,增稠剂的活性增加,增稠剂与树脂端基碰撞的机率随之增加,增稠反应速率就会相应地加快,生成更多的络合物使得体系的粘度急剧上升。因此增稠温度越高,达到不粘手的粘度所需时间越短,但是为了便于玻纤和填料的浸渍,要求初期粘度较低。实际生产中,若要缩短 SMC 模塑料的启用期,可将其放在 35℃ ~ 40℃ 烘房内进行加速稠化。

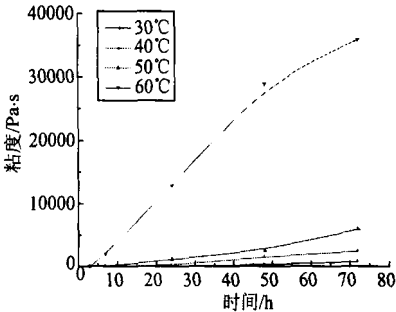


图 7 增稠温度对 UP/MgO/Mg(OH)₂ 增稠体系粘度的影响

Fig. 7 Effect of thickening temperature on the viscosity of UP/MgO/Mg(OH)₂ thickening system

2.3 填料种类对体系粘度的影响

填料是 SMC 中的主要成分之一,它可以降低材料的成本、改善树脂成型过程中的工艺性和制品的各项机械性能,但是也会带来弊病,如填料的加入增加了树脂糊的粘度,导致配料和浸渍玻纤困难。但是由于填料的价格远比树脂基体的价格低,在性能不显著降低的情况下,都尽可能地增加用量以降低成本,而且大量填料的加入还可以改善制品表面的光滑程度,防止成型过程中出现纤维和树脂的分离现象。填料的类型、颗粒形状、大小、颗粒度分布等对体系粘度均有影响^[14]。图 8 所示分别为未加填料、加入 100 份 CaCO₃ 和 ATH 体系的增稠曲线。由

该图可知,加入填料以后体系的初期粘度变大,增稠速率也随之增加,但是在2h以内体系的粘度均在 $50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,比较适合玻纤浸渍。这主要是由于粉状填料加入树脂糊中,填充了不饱和聚酯分子间的空隙,使树脂流动时的阻力增加,从而导致体系的粘度上升。其次由于ATH的粒径小于 CaCO_3 ,颗粒越小,比表面积越大,对树脂吸收性越强,使树脂粘度增加越快^[15,16]。所以在选择增稠剂时,为了便于初期玻璃纤维的浸渍,还要考虑加入填料的颗粒尺寸、吸油率等参数对增稠体系粘度的影响,有时为了满足制品的某些特殊性能,还可选择一些功能性的填料。

3 结论

(1)增稠剂种类对增稠效果影响不同,同种增稠剂随着用量的增加,增稠速度加快;复配增稠体系可延长增稠诱导期;随着增稠温度的增加,体系的增稠速度加快;填料加入可大大降低制品的成本,但同时也会增加体系粘度;

(2)SMC生产时,模塑料的增稠要综合考虑增稠剂、填料及增稠温度对体系粘度的影响和实际的生产工艺,选择合适的增稠工艺。

参考文献

- [1] 张玉军. SMC中不饱和聚酯增稠及固化行为的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2002.
- [2] 张林文,张德镛,杜志花. 超级分散氧化镁对SMC/BMC树脂糊粘度的影响[J]. 玻璃钢/复合材料,2001,(2):29-31.

- [3] 林茂青,张玉军,刘胜平. SMC中不饱和聚酯树脂增稠及贮存性能的研究[J]. 纤维复合材料,2002,(3):14-16.
- [4] 赵大伟,刘义红,张玉军等. 端异氰酸酯基PU增稠端羟基不饱和聚酯SMC的研究[J]. 纤维复合材料,2003,(2):20-22.
- [5] Reiko Saito, Wai-Ming J. Kan, L. James Lee. Thickening behaviour and shrinkage control of low profile unsaturated polyester resins[J]. Polymer, 1996, 37(16):3567-3576.
- [6] Yuen-Yuen Chiu, Reiko Saito, L. James Lee. Modification of unsaturated polyester resins for viscosity control[J]. Polymer, 1996, 37(11):2179-2190.
- [7] Mangeng Lu, Mija Shim, Sangwook. Reaction mechanism of an unsaturated polyester system containing thickeners[J]. European Polyester Journal, 2001, 37: 1075-1078.
- [8] Nowaczek. W, Kroli Kowski. W. The effect of chemical thickening of polyester moulding compounds on their properties[J]. Polimery, 1990, 135(1-2):26-30.
- [9] 梁苏旦. 改进不饱和聚酯树脂的增稠特性[J]. 热固性树脂, 1995,10(4):27-28.
- [10] 金柏青. SMC技术的最新进展[J]. 玻璃钢/复合材料,1992,(1):43-46.
- [11] 宋中键,王珍,卢萍. UP树脂光增稠研究[J]. 玻璃钢/复合材料,1997,(1):13-15.
- [12] 不饱和聚酯树脂酸值的测定[S]. GB 2895-82.
- [13] 刘雄亚,谢怀勤. 复合材料工艺及设备[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,1997:82-96.
- [14] 黄家康. 聚酯模塑料生产与成型工艺[M]. 北京:化学工业出版社,2002:54-63.
- [15] 沈开猷. 不饱和聚酯树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,1988:266-269.
- [16] 扬四海. SMC制备中树脂糊的粘度控制[J]. 玻璃钢/复合材料,1997,(4):11-12.

STUDY ON THICKENING CHARACTERISTICS OF UNSATURATED POLYESTER RESIN

ZHANG Lan-fen, WU Dun, LIU Chun-lin

(Department of Materials Science and Engineering,
Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In this paper, the effects of the type and content of thickening agents, thickening temperature and the type of filler on the viscosity of unsaturated polyester resin were studied by Physica MCR 301 rheometer. Otherwise, the thickening mechanisms of MgO and MDI were studied by acid value titration and infrared analysis respectively. The research results showed that, four kinds of thickening agents had different thickening rates, in which MgO was the fastest. As the content of thickening agents increased, the thickening rate increased. The thickening rate also increased with the increasing of the thickening temperature. The addition of fillers made viscosity increase, and different fillers had different effects, compared to CaCO_3 , the effect of ATH was bigger at the same content. Therefore, many factors should be considered to acquire appropriate thickening process in industrial production.

Key words: unsaturated polyester; thickening agent; thickening mechanism; thickening rate