

工艺研究

SMC 中不饱和聚酯树脂增稠及贮存性能的研究

林茂青 张玉军 刘胜平

(黑龙江省分析测试中心, 150050) (哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 150080)

摘 要 本文以甲苯二异氰酸酯(TDI) 及其预聚物 PU₄₀₀、PU₂₀₀为增稠剂对端羟基的不饱和聚酯进行增稠, 通过树脂的粘度变化、螺线流动实验对这种新型增稠体系的增稠性能和片材的贮存稳定性进行了研究。并与以 MgO 为增稠剂的片材进行了对比研究, 结果表明: (1) 异氰酸酯预聚体的增稠性能优于异氰酸酯单体。(2) 增稠剂 PU₄₀₀ 的质量百分数 W_{PU} 应该小于 10%。在相同的 -NCO 浓度下, 不饱和聚酯树脂的增稠速度随分子量的提高而加快; 在 273K 下, 不饱和聚酯树脂能在 4 天内完成增稠, 在 323K 下, 能在 8 小时内完成增稠。(3) 聚酯片材贮存三个月后, 由异氰酸酯增稠体系制备的片材的螺线长度, 低于氧化镁增稠体系的下降幅度。

关键词 SMC, 不饱和聚酯, 异氰酸酯, 增稠, 贮存稳定性

Study on Thickening Behavior and Storage Stability of Unsaturated Polyester in SMC

Lin Maoqing¹ Zhang Yujun² Liu Shengping²

(1. Heilongjiang Province Analysis and Test Center, 150050)

(2. Material Science & Engineering College, Harbin Univ. of Sci. Tech., 150080)

ABSTRACT The hydroxy- terminated unsaturated polyester is thickened by 2, 4- toluene diisocyanate (TDI) and diisocyanate compounds. By means of the analysis of viscosity changes and the spiral flowing, the thickening behavior and the storage stability have been investigated. The results show that: (1) The thickening property of preliminary diisocyanate polymer is better than diisocyanate monomer. (2) The usage of PU₄₀₀ should be under 10%, otherwise the preliminary viscosity growth would be faster and the wetting of glass fabric will be difficult; When the -NCO concentration of diisocyanate compounds is the same, the thickening rate will be faster with the increase of its molecular weight; The unsaturated polyester can be thickened by PU₄₀₀ within four days at 273K, while within 8 hrs at 323K. (3) The spiral flowing length of sheet compound thickened by diisocyanate compounds decreases from 105mm to 86mm in three months.

KEYWORDS SMC, UP, diisocyanate, thickening, storage stability

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。通用的不饱和聚酯一般采用氧化镁增稠, 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。这种氧化镁增稠剂虽然价格低, 但增稠速度慢, 其粒度、分散性、活性等因素对树脂的增稠性能也有较大影响, 从而导致其增稠效果不稳定^[1]。使用二异氰酸酯化合物进行增稠也称 ITP (Interpenetrating Thickening Process) 技术, 它以二异氰酸酯作为增稠剂, 利用二异氰酸酯化合物与

不饱和聚酯反应生成一种交替分散的高分子网状片段, 这种网状片段是由两种聚合物经交联与互穿所形成的网络组成的一种精密聚合物。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]。采用这种技术制成的具有独特机电性能的 SMC 片材, 其贮存稳定性长达一年, 且制品长期暴露在高湿环境下电气性能仍很高。因此如何采用二异氰酸酯增稠不饱和聚酯是国内不饱和聚酯 SMC 生产厂家迫切关心的问题。本文采用二异氰酸酯化合物对端羟基的不饱和聚酯增稠, 并通过树脂的粘度变化、螺线流动实验对这种新型增稠体系的增稠性能和片材的贮

* 黑龙江省教育厅科学技术资助项目 (10511104)
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

存稳定性进行了研究。

2 实验部分

2.1 聚氨酯的合成

用 TDI 和二元醇(乙二醇或聚乙二醇)以 2:1 的摩尔比以混合,得到异氰酸酯封端的液体聚氨酯^[4],简写作 PU。若聚乙二醇分子量为 200,则预聚体代号为 PU₂₀₀;若聚乙二醇分子量为 400,则预聚体代号为 PU₄₀₀。

2.2 SMC 片材的制备及熟化

称取一定量的 UP 树脂(自制)倒入烧杯中,加入增稠剂,均匀混合制备 UP/PU 树脂糊,摊在薄膜上,上面加盖一层薄膜,放入 35℃ 的烘箱中熟化 1~2 天,达到预期的程度,贮存^[5]。

2.3 性能测试

①粘度测试 采用 NDJ-1 型旋转式粘度计测定,实验温度 20℃。

②螺线流动长度测定 按 JB3757-84 标准测试,实验条件为:加料室温度 100℃,螺线模板温度 140℃,试验压强 100kg/cm²,加料量 10g,加压时间为 30sec,固化时间 3min,浇口孔径 Φ=2mm。

3 结果与讨论

3.1 增稠剂的选择

异氰酸酯单体 TDI 在贮存过程中,尤其在常温下贮存,易发生自聚形成二聚体而改变其性能,为防止其自聚需在 0℃ 以下低温贮存、运输,不仅不方便,还增大贮运费用。当采用异氰酸酯单体对不饱和聚酯树脂增稠时,-NCO 基团的反应活性很强,增稠剂的加入速率不能太快否则在搅拌不均匀的情况下,树脂可能出现凝胶现象,同时异氰酸酯单体初期增稠过快,各种增稠剂的增稠曲线见图 1。(实验中 TDI、PU₂₀₀、PU₄₀₀所含 -NCO 当量浓度相同,实验温度 293K)。

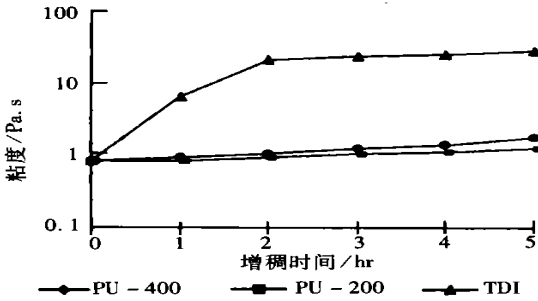


图 1 增稠剂对 UP 初期粘度的影响

4hr 中粘度增长平缓;当采用 TDI 单体对 UP 增稠时,增稠过程中初期粘度增长较快,2 小时后树脂粘度达 21.4Pa.S,这一粘度会给玻璃纤维的浸渍带来困难。产生这种变化的原因可能是 TDI 的两个 -NCO 基中,对位的活性比邻位的活性高 8~10 倍^[6]。当采用 TDI 对不饱和聚酯树脂增稠时,对位 -NCO 基易与树脂中羟基反应,因此体系的粘度增加较快。而在 PU₂₀₀或 PU₄₀₀中,对位的 -NCO 基已反应,剩下的是活性较弱的邻位的 -NCO 基。因此采用异氰酸酯预聚体对不饱和聚酯树脂增稠时,由于 -NCO 基团的反应活性减弱,所以树脂增稠速率均匀,而且不易凝胶,可见采用 PU₄₀₀或 PU₂₀₀等异氰酸酯预聚物对 UP 增稠是比较适宜的。

3.2 PU 用量对 UP 树脂增稠性能的影响

在 UP 树脂中,分别加入 1%、5%、10%、15% 的 PU₄₀₀,其粘度随时间变化如图 2 所示(增稠温度为 293K)。

由图 2 可见,随着增稠剂的增加,增稠效果变好。这可以归因于随着增稠剂的增加,体系中 -NCO 基浓度增大,反应速度加快。但当 W_{PU} 达到 15% 时,树脂的初期粘度增长过快,2 小时后粘度达到 24.6Pa.S,因此增稠后的树脂糊在 2 小时之后已无法正常浸渍玻璃纤维。可见采用 PU₄₀₀对不饱和聚酯树脂增稠时,增稠剂的质量百分用量要限制在 10% 以内,否则树脂无法正常浸渍玻璃纤维。

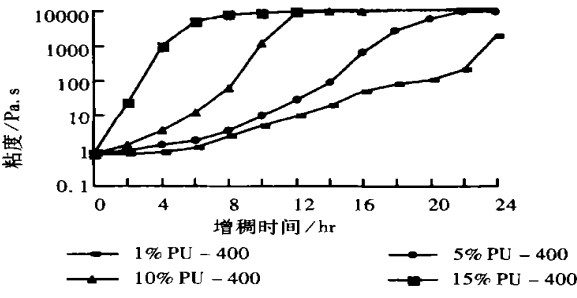


图 2 PU 用量对 UP 粘度的影响

3.3 PU 分子量对 UP 树脂增稠性能的影响

在树脂中,分别加入 5% 的 TDI、PU₂₀₀、PU₄₀₀作增稠剂,其增稠曲线如图 3(增稠温度为 293K)。

由图 3 可见,在相同的 W_{PU} 下,增稠速度随增稠剂分子量的增大而下降,其原因可能是:在相同 W_{PU} 下,增稠剂分子量越大,其分子数越少,体系中 -NCO 基浓度越低,因而增稠速度越慢。

3.4 增稠温度对 UP 树脂增稠性能的影响

温度对不饱和聚酯的增稠影响颇大。提高温度,体系中分子的布朗运动加速,加快了增稠剂的

当采用 PU₂₀₀和 PU₄₀₀对 UP 增稠时,在初始的

扩散,使增稠反应加速。树脂粘度与增稠温度的关系如图 4 所示(增稠温度分别为 273K、293K、323K)。

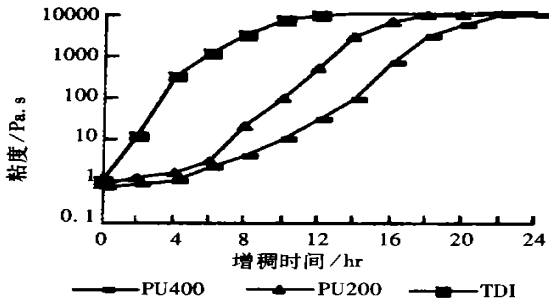


图 3 PU 分子量对 UP 粘度的影响

在 273K(0℃)下,尽管树脂增稠较为缓慢,但在四天内仍可完成增稠。在 293K(即室温 20℃)下,初期增稠较慢,一天后基本完成增稠。在 323K(50℃)下增稠速度很快,在 8hr 内即可完成增稠。可见,异氰酸酯对 UP 树脂的增稠温度存在一定的依赖性,但这种依赖性并不影响异氰酸酯对 UP 树脂的增稠,无论在 273K,还是在 293K, 323K 下,增稠的过程都能在四天内完成。

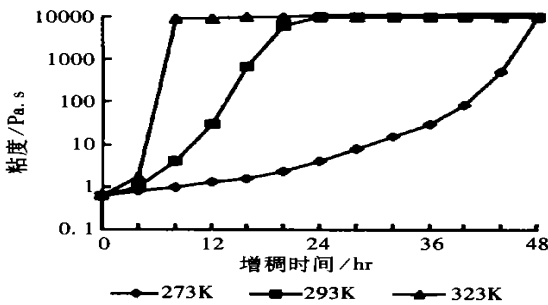


图 4 增稠温度对 UP 粘度的影响

3.5 SMC 片材的贮存稳定性的研究

SMC 片材熟化后,在高温固化之前应具有优异的贮存稳定性,即粘度不应有显著的增加,物料在模压时应保持良好的流动性。热固性注射塑料螺线流动实验是测量这种流动性的一种方法。因此,可根据测量物料在规定条件下通过浇口进入螺线模腔中的流动长度来评价片材的贮存稳定性。图 5 为分别使用 MgO 和异氰酸酯预聚体增稠的 SMC 片材的螺线长度随贮存时间的变化。(贮存温度: 10℃)

图 5 表明无论采用 MgO 增稠体系还是异氰酸酯增稠体系,SMC 片材的螺线流动长度都随贮存时间的延长而缩短。贮存三个月后,由异氰酸酯增稠体系制备的片材的螺线长度变化较小,仅从 105mm 降到 86mm,而 MgO 增稠体系的片材的螺线长度从 120mm 降到 48mm。比较而言,MgO 增稠的树脂体系贮存稳定性较差,而异氰酸酯增稠的树脂体系贮存

稳定性相对稳定,其片材的加工流动性很好。产生这种现象的原因可能是 MgO 增稠的树脂在增稠结束后和贮存过程中,由于金属氧化物的存在,发生了进一步的络合反应或催化不饱和双键的聚合反应,导致物料在高温模压时流动性变差。而异氰酸酯增稠的树脂在增稠过程中已经稠化得很彻底,不再催化进一步的络合反应或不饱和双键的聚合反应,因而异氰酸酯增稠的树脂片材具有良好的贮存稳定性。

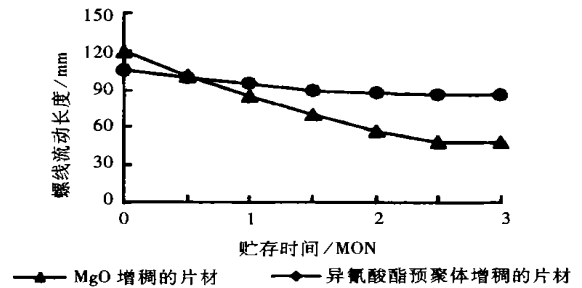


图 5 螺线流动长度随贮存时间的变化

4 结 论

(1) 异氰酸酯预聚体的增稠性能优于异氰酸酯单体。

(2) 增稠效果与增稠剂用量、分子量和增稠温度有关。增稠剂 PU₄₀₀的 W_{PU}应该小于 10%,否则树脂粘度增长过快,无法正常浸渍玻璃纤维。在相同的 W_{PU}下,增稠速度随分子量的提高而下降。在 273K 下,UP 能在 4 天内完成增稠,在 323K 下,UP 能在 8 小时内完成增稠。

(3) 异氰酸酯预聚体增稠的 UP 片材的贮存稳定性优于氧化镁的增稠体系。UP 片材贮存三个月后,由异氰酸酯增稠体系制备的片材的螺线长度变化较小,仅从 105mm 降到 86mm。

参 考 文 献

- 1 周菊兴编. 不饱和聚酯树脂—生产及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2000
- 2 朱力新等. BMC 用不饱和聚酯增韧改性[J]. 绝缘材料通讯,2000 (4): 17- 21
- 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 胡福增等. 乙烯基树脂的增稠[J]. 复合材料学报,1992,9(1): 31 - 36
- 5 孔宪青等. 热固性树脂 SMC 片材制作工艺探讨[J]. 玻璃钢/复合材料,1993
- 6 唐传林等编. 绝缘材料工艺原理[M]. 北京:机械工业出版社,1993,10