

新型低压片状模塑料增稠方法的研究

黄志雄¹, 李 建¹, 秦 岩¹, 梅启林¹, 明瑞锋²

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070; 2. 湖北大雁玻璃钢厂, 十堰 442000)

摘 要: 研究了低压片状模塑料的 3 种单一增稠体系, 讨论了各种增稠剂用量对不饱和聚酯树脂增稠性能的影响情况。分析对比了各种增稠剂在增稠过程中的优缺点, 从而采用联合增稠剂的方法, 即将碱金属氧化物或氢氧化物(一般用氧化镁)与结晶树脂、端异氰酸酯基化合物与结晶树脂联合增稠不饱和聚酯树脂体系。研究表明, 联合增稠剂的增稠效果比单一增稠剂的增稠效果要好, 更加符合低压模塑的粘度和工业化生产的低成本要求。

关键词: 低压; SMC; 联合增稠; 粘度

中图分类号: TQ 320.6

文献标志码: A

文章编号: 1671-4431(2005)03-0015-04

A New Thickening System of Low Pressure Sheet Molding Compound

HUANG Zhi-xiong¹, LI Jian¹, QIN Yan¹, MEI Qi-lin¹, MING Rui-feng²

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Dayan Hubei FRP Company, Shiyan 442000, China)

Abstract: Three single thickening systems were studied. The effect of the using amount of each thickener on the thickening property of unsaturated polyester resin were discussed and the superiorities and inferiorities of each thickener in the process of thickening were analyzed and compared, too. By means of using combined thickeners, the earth oxide thickening agent was combined with crystalline polyester and the earth oxide thickening agent was combined with polymer terminated with-NCO groups to thicken the UP(unsaturated polyester) resin system, the thickening effect was improved. The results showed that the thickening effect of combined thickeners which were well suitable for viscosity conditions of low pressure molding and low cost conditions of industrialized production, was better than single thickener.

Key words: low pressure; SMC(sheet molding compound); combined thickeners; viscosity

低压片状模塑料(简称低压 SMC)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(1.0~3.0 MPa)、低温成型(95~103℃)^[1,2]的要求,其增稠体系主要是采用结晶树脂进行物理增稠或采用端异氰酸酯基化合物进行化学增稠,而不像普通 SMC(成型压力为 3.5~7.0 MPa,成型温度为 130~150℃)那样仅采用碱金属氧化物或氢氧化物(一般用 MgO)进行化学增稠。普通 SMC 的增稠是通过聚酯的端羧基与氧化镁进行离子键及氢键键合反应形成网状结构,进而使聚酯粘度增大。这种氧化镁增稠剂虽然价格低,但增稠速度很慢,外在影响因素比较多,增稠效果不稳定。

结晶树脂的增稠^[3,4]是一种物理增稠过程。结晶树脂的熔点一般为 55℃左右,在这个温度下,结晶树脂为液体,均匀地分散于整个低压 SMC 体系内以达到降低树脂粘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,从而使低压 SMC 达到“机械增稠”而不粘手。整个增稠过程需要使预混料保持在 55℃以上。

收稿日期: 2004-10-28.

基金项目: 国家“863”项目(2003AA333070).

作者简介: 黄志雄(1963-),男,博士,教授. E-mail: zhixiong@mail.whut.edu.cn

端异氰酸酯基化合物增稠体系类似于氧化镁增稠体系。端异氰酸酯基化合物^[5~7]与不饱和聚酯树脂的端羟基反应生成一种交替分散的高分子网状片段,这种网状片段是一种互穿网络结构,是由2种聚合物经交联与互穿所形成的一种精密聚合物。这一反应可以迅速提高体系粘度以达到增稠目的。但在该过程中,体系粘度上升得太快,不易控制。对每一种单一增稠体系进行了研究,讨论了各种增稠剂用量对UP树脂增稠性能的影响。对比了各种增稠剂在增稠过程中的优缺点,从而采用联合增稠剂的方法,即将氧化镁与结晶树脂、端异氰酸酯基化合物与结晶树脂联合增稠UP树脂体系。

1 试 验

1.1 原材料

不饱和聚酯树脂 P17-903B, 金陵帝斯曼树脂有限公司; MgO(活性 60), 上海敦煌化工厂; 结晶树脂(熔点 60 ℃), 自制; 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI), 上海化学试剂厂; 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; 过氧化苯甲酰(BPO), 分析纯, 上海化学试剂厂; 碳酸钙(400目), 成都雅安。

1.2 低压 SMC 树脂糊的制备和增稠

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,在搅拌机上混合均匀,并使糊的温度达到 30~32 ℃,再按要求加入增稠剂,在搅拌机上搅拌 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。

1.3 粘度测定

用 Brookfield 粘度仪测定树脂糊的起始粘度(树脂糊从烘箱中取出时),然后在室温中定期测定树脂糊的粘度。作出树脂糊粘度随时间的变化曲线。

2 结果与讨论

2.1 MgO 含量对树脂糊粘度的影响

调整树脂糊中 MgO 的质量分数,观察其变化对树脂糊粘度的影响。图 1 为不同含量 MgO 树脂糊的增稠曲线。可以看出,在同一时间点, MgO 含量高,树脂糊的粘度高,而且 MgO 含量高的树脂糊的粘度增长速度较快。然而 MgO 含量过高时,树脂糊粘度增长速度较快,不利于低压模塑,也不利于 SMC 中树脂对纤维的浸润。只有当树脂糊粘度处于 10~20 kPa·s 范围时,低压 SMC 树脂在模压时才会有有效的流变特性。很显然,1.5% MgO 含量的树脂糊只有在最初的 4~5 d,才符合低压模塑粘度要求,即在低压模塑条件下,树脂预混料的储存期只有 4~5 d,这不利于工业化生产。1.0% MgO 含量的树脂预混料则有 2~3 周的储存期,可以进行低压模塑,然而其粘度增长平台不够稳定。而 0.5% MgO 含量的树脂预混料增稠速度太慢,2 周以后,树脂预混料才比较适合低压模塑,再加上外在影响因素比较多,增稠效果也很不稳定。

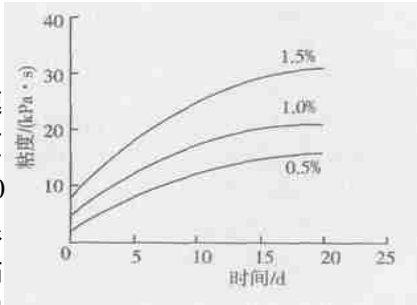


图 1 不同含量 MgO 树脂糊的增稠曲线

2.2 结晶树脂含量对树脂糊粘度的影响

调整树脂糊中结晶树脂的含量,定期测定树脂糊的粘度以观察结晶树脂含量对树脂糊粘度的影响情况,见图 2。可以看出,当结晶树脂质量分数为 10% 时,树脂糊预混料在 3~4 周内皆适于低压模塑,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,树脂糊的粘度越大,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到了双重增稠的作用,即当温度超过其熔点时,结晶树脂熔化为液体,当冷却成室温时,使树脂糊粘度上升,起到第一重增稠作用,同时结晶树脂也均匀分散于树脂糊中,增稠效果提高。当预混料在模内受热,结晶树脂重新熔化,冷却成室温时,使预混料粘度再一次急剧上升,起到第二重增稠作用。这样使得树脂糊在整个增稠过程中,粘度增长平

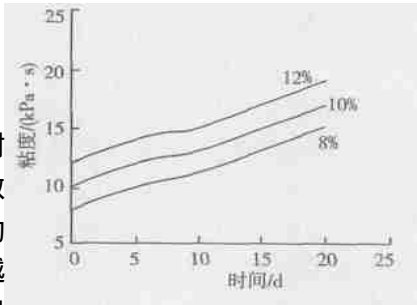


图 2 结晶树脂含量对树脂糊粘度的影响

台趋于平稳。然而由于结晶树脂的生产工艺较为复杂, 故生产成本偏高。这也成为低压 SMC 要想普及生产的最大阻碍。

2.3 TDI 含量对树脂糊粘度的影响

改变树脂糊中 TDI 的含量, 定期测定树脂糊的粘度以观察 TDI 含量对树脂糊粘度的影响情况, 见图 3。可以看出, 10% TDI 的树脂糊在初始 2 d 内, 粘度增长迅速, 而后又趋于平稳。这是因为, TDI 分子中的端异氰酸酯基与基体树脂(不饱和聚酯树脂) 的端羟基反应, 产生一种散置的高分子体网状结构, 导致树脂糊粘度急剧上升, 见式(1); 同时, 过量的 TDI 在水(基体树脂中附带) 存在的条件下, 与醇羟基产生硬质泡沫的发泡反应, 使树脂糊硬化, 阻碍了树脂糊粘度的上升, 见式(2)。

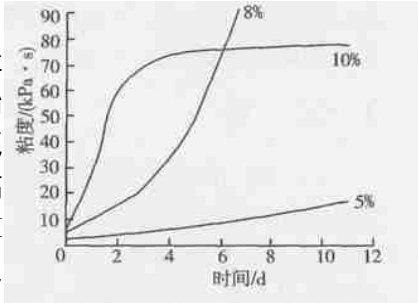
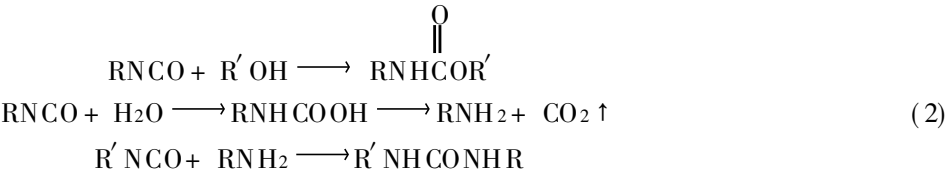
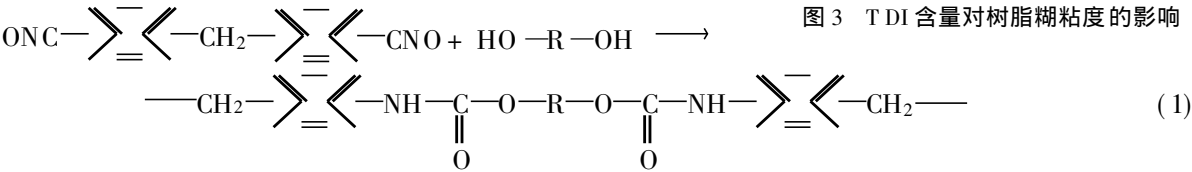


图 3 TDI 含量对树脂糊粘度的影响



8%TDI 的树脂糊的粘度增长平台较为平稳, 然而相对低压模塑条件而言, 粘度增长速度仍然过快。而 5% TDI 的树脂糊的粘度增长又相对较慢, 也不适合低压模塑。因此, 如何控制 TDI 含量和粘度增长速度, 使其适于低压模塑粘度要求, 是主要研究方向。

2.4 不同配比 MgO 与结晶树脂用量对树脂糊粘度的影响

由于 MgO 增稠剂的价格比较低, 而结晶树脂的价格相对较高。为此采用联合增稠剂的办法, 将 MgO 与结晶树脂联合起来使用, 调整它们的比例以控制粘度增长情况, 使其适于低压模塑粘度要求, 同时也起到降低生产成本的作用。图 4 是不同配比 MgO 与结晶树脂用量对树脂糊粘度的影响曲线, 其中联合增稠剂用量占总树脂糊质量的 10%。由于结晶树脂熔化以后与基体树脂成分相同, MgO 可以与熔融结晶树脂的羧基反应形成体形网络结构, 2 种增稠剂之间存在一个互增稠过程。加上结晶树脂本身的双重增稠作用, 此体系是一个三重增稠体系。由图 4 可知, 当 MgO 与结晶树脂用量比为 1: 9 时, 树脂糊粘度增长曲线均匀而又平稳。在 3~ 4 周内, 树脂糊粘度均符合低压模塑粘度要求, 而且生产成本也得到了很大的降低, 因此, 这是一个相当理想的低压模塑增稠体系。

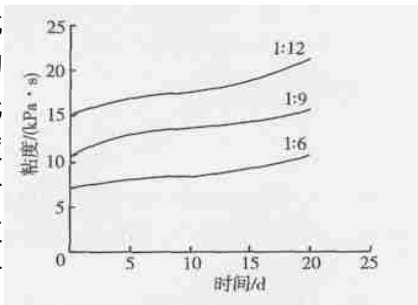


图 4 MgO 与结晶树脂用量比对树脂糊粘度的影响

2.5 不同配比 MgO 与 TDI 用量对树脂糊粘度的影响

鉴于增稠剂 MgO 增稠速度慢、价格低, TDI 增稠速度快, 将 MgO 与 TDI 联合使用, 调整它们之间量的关系, 观察整个树脂糊体系的粘度变化情况, 如表 1 所示。当 MgO 与 TDI 用量比为 1: 15 时, TDI 量大而易生成脲键, 使树脂糊过早硬化, 不利于模压; 当 MgO 与 TDI 用量比为 1: 5 时, TDI 量少, 外加 MgO 增稠速度慢, 从而导致整个树脂糊体系粘度增长缓慢, 不利于实施工业化生产。研究表明, 当 MgO 与 TDI 用量比为 1: 10 时, 树脂糊的粘度能得到有效的控制, 此间粘度增长平台相当平稳, 比较适于低压模塑。氧化镁与

表 1 不同配比 MgO 与 TDI 用量的树脂糊粘度变化情况

时间 /d	$w(\text{MgO})/w(\text{TDI})$		
	1: 15	1: 10	1: 6
初始	1.5	0.9	0.4
1	1.65	1.08	0.48
2	1.82	1.15	0.58
3	2.0	1.25	0.7
4	3.4	1.37	0.84
5	5.0	1.52	1.0
10	6.0	1.7	1.1
15	8.0	1.9	1.32
20	8.7	1.96	1.4
25	9.0	2.01	1.45

注: 联合增稠剂用量占总树脂糊质量的 15%。

不饱和聚酯树脂的端羧基进行离子键及氢键键合反应形成网状结构,而异氰酸酯基与不饱和聚酯树脂的端羟基反应生成一种交替分散的高分子互穿网络结构。前者增稠速度慢,外在影响因素多,树脂流动不十分均匀;后者增稠速度快,在混合和增稠期间不需要温度和湿度的控制,树脂流动相当均匀,两者综合从而得到较为适中的增稠速度。

3 结 论

a. MgO 增稠剂虽然价格低,但增稠速度很慢,增稠效果不稳定。结晶树脂增稠剂的双重增稠使得树脂糊在整个增稠过程中,粘度增长平台趋于平稳。然而由于结晶树脂的生产工艺较为复杂,价格比较昂贵。MgO 与结晶树脂联合使用,当它们的配比为 1:9 时,粘度增长情况可以得到有效的控制,从而使其适于低压模塑粘度要求,同时也起到了降低生产成本的作用;是一个相当理想的低压模塑增稠体系。

b. TDI 分子中的端异氰酸酯基与基体树脂的端羟基反应,产生一种散置的高分子体网状结构,导致树脂糊粘度急剧上升;但在该过程中,体系粘度上升得太快,不易控制。MgO 与 TDI 联合使用,当它们的配比为 1:10 时,可以使树脂糊得到低压模塑所需的粘度要求。粘度增长平台也十分均匀、平稳;增稠速度较为适中,也是一个比较理想的低压模塑增稠体系。

参考文献

- [1] Atkins K E. New Developments in Low Pressure SMC[J]. Modern Plastics International, 1996, (3): 57~ 60.
- [2] Tsukamoto T Y, Fukuda, Arisawa S. Development of New Materials for Low Pressure and Low Temperature Molding[J]. Modern Plastics International, 1995, (4): 48.
- [3] 吴德山. 低压片状模塑料的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 1996, (2): 22~ 25.
- [4] Sano Fumiaki. Sheet Molding Compound for Low-pressure Molding[P]. 日本专利: JP7179739, 1995-07-18.
- [5] 王 均. 低粘度不饱和聚酯树脂的合成与改性研究[J]. 武汉理工大学学报, 2001, 23(7): 15~ 18.
- [6] 黄家康. 聚酯模塑料生产与成型技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [7] 王 均. 不饱和聚酯/聚氨酯共混改性研究[J]. 武汉理工大学学报, 2001, 23(9): 7~ 9.

(上接第 11 页)

参考文献

- [1] 海普本, 阎家宾. 聚氨酯弹性体[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1985.
- [2] 文庆珍, 朱金华, 姚树人. 硬段结构对聚氨酯相容性及阻尼性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 117~ 120.
- [3] Chang M C O, Thomasand D A, Sperling L H. Group Contribution Analysis of the Damping Behavior of Homopolymers, Statistical Copolymer and Interpenetrating Polymer Networks Based on Acrylic, Vinyl and Styrenicmers[J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1968, 26(8): 1627~ 1640.
- [4] Chang M C O, Thomasand D A, Sperling L H. Charaterization of the Area Under Loss Modulus and Tan δ -temperature Curves Acrylic Polymers and Their Sequential Interpenetrating Polymer Networks[J]. J Appl Polym Sci, 1987, 34(1): 409~ 422.
- [5] Fay J J, Thomas D A, Sperling L H. Evaluation of the Area Under Linear Loss Modulus-temperature Curves[J]. J Appl Polym Sci, 1991, 43(9): 1617~ 1623.
- [6] Hepburn C. Polyurethane Elastomers[M]. New York: Applied Science Publishers, 1982.
- [7] 杨宇润, 陈永林, 王得宁, 等. 丁苯、丁腈基聚氨酯的形态与性能[J]. 高分子学报, 2002, (6): 795~ 801.
- [8] Reifer D, Windet R, Kumpf R J, et al. AFM and TEM Investigations of Polypropylene/Polyurethane Blends[J]. Thin Solid Films, 1995, 26(4): 148~ 152.
- [9] Mclean S, Scott S, Bryan B. Tapping-mode AFM Studies Using Phase Detection for Resolution of Nanophase in Segmented Polyurethane and Other Block Copolymer[J]. Macromolecules, 1997, 30: 8314~ 8317.