

工艺研究

SMC/ BMC 制备中树脂糊的粘度控制

黄志雄<sup>1</sup>, 王 伟<sup>2</sup>, 刘坐镇<sup>2</sup>

(1. 武汉理工大学复合材料学院, 武汉 430070) (2. 华东理工大学华昌聚合物有限公司, 上海 200237)

摘 要 本文研究了在 SMC/BMC 制作过程中分散剂氧化镁和二异氰酸酯化合物对树脂糊增稠特性的影响, 通过树脂糊的粘度变化, 考察新型增稠体系的增稠性能和片材的贮存稳定性。本研究对于改进 SMC/BMC 的成型压力、片材流动、制品质量、模塑料的贮存使用期有一定的指导意义。  
关键词 SMC/ BMC; 粘度控制; 增稠剂; 氧化镁(MgO); 二异氰酸酯

Viscosity Control of the Resin Paste in SMC/ BMC Preparation

HUANG Zhi- xiong<sup>1</sup>, WANG Wei<sup>2</sup>, LUI Zuo- zhen<sup>2</sup>

(1. Wuhan University of Technology, Wuhan 430070) (2. Huachang Polymer Co., Ltd of ECUST, Shanghai 200237)

ABSTRACT This paper studies the effect of dispersed agent magnesium oxide and 2, 4- toluene diisocyanate(TDI) on the thickening performance in preparing SMC/BMC resin paste. By means of analysis of viscosity changes, the thickening and the storage stability have been investigated. It has some guiding significance for improving SMC/ BMC molding pressure, sheet flow, product quality and storage life.  
KEYWORDS SMC/ BMC; Viscosity control; Thickening agent; MgO; TDI

1 前 言

SMC/ BMC (片状模塑料/ 团状模塑料) 是 20 世纪 60 年代在西德发展起来的一种新型玻璃钢模压材料, 由于它具有轻质高强、耐腐蚀的特点, 同时具有优良的电性能及成型工艺性, 已广泛应用于各个领域。

在制备 SMC/ BMC 中, 要得到高品质的片材, 需要控制的因素很多, 但最关键的是树脂糊的粘度控制, 这是影响片材质量最重要的因素。目前用于 SMC/ BMC 的增稠剂一般有两种: ①氧化镁; ②二异氰酸酯化合物。

2 MgO 增稠

通过不饱和聚酯(UP) 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。这一增稠方式中, 树脂糊的粘度可以通过两个阶段进行考察和控制, 即未增稠粘度和增稠粘度。

2. 1 树脂糊未增稠粘度

树脂糊未增稠粘度即树脂糊在未加入增稠剂前的粘度, 在增稠前, 其粘度取决于配方中各种原材料

的配比, 原材料本身的粘度特性及作业环境的温度。在配方中, 由于各原材料本身的粘度不同, 以不同的比例加以混合, 所得到的树脂糊粘度也各不一样, 尤其是固体原材料的加入, 对粘度的影响最大。其次是同一种填料, 填料的粒度和吸油值不同对粘度的影响也较大。粒度和吸油值是一对矛盾, 相对来说, 粒度越小, 吸油值就越大, 反之则相反。不同吸油值的填料对树脂糊的粘度也有很大的影响。所以在选择填料时, 除了要考虑制品本身的功能特性外, 还要根据工艺的要求合理选择一定粒度的填料。

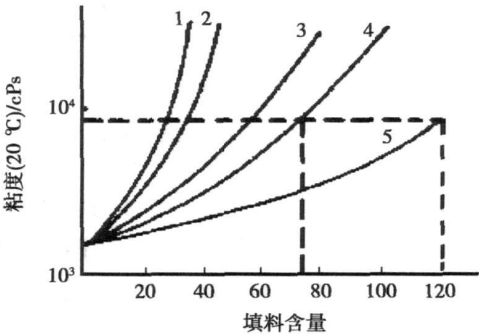
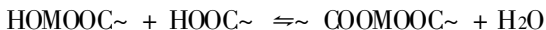


图1 填料对粘度影响  
注: 1- 滑石粉; 2- 碳酸钙; 3- 瓷土; 4- 白炭黑; 5- 方解石

## 2.2 树脂糊的增稠粘度

UP 中的羧基和碱金属氧化物发生反应生成中性盐和水,使树脂糊粘度大幅度上升,失去粘性,变成非粘性,这一过程叫增稠过程。在增稠反应中,碱金属氧化物只与树脂中的羧基发生反应,不干扰聚酯链和苯乙烯双键,所以增稠后的树脂不影响在制成品时的聚合反应。影响树脂增稠的因素很多,主要包括增稠剂的用量、增稠剂本身的活性、树脂的酸值、水分含量以及环境温度等。

据有关研究表明,树脂的增稠是分三个阶段进行的。首先是增稠剂的扩散,使增稠剂分散于树脂糊中;其次是增稠剂和树脂中的羧基反应生成碱式盐;最后碱式盐和羧基继续反应生成中性盐和水。



根据增稠机理和增稠过程可知:增稠反应是一个动态平衡过程,增稠剂用量增大,增稠速度也增加,而且,如果树脂的酸值越大,表明树脂中羧基的浓度就越大,增稠的速度也越快。树脂糊中微量水分对增稠粘度有极大的影响,在增稠初期,微量水分的存在起到了增稠反应的催化作用,使增稠反应速度加剧,树脂糊粘度在短时间内达到很高的粘度;同时,增稠反应中有水生成,如果树脂糊中含水量较大,就会抑制增稠反应,使树脂残留粘性,影响增稠反应的正常进行。实践表明,树脂糊中水分含量一般要求控制在 0.15% 以内为好。

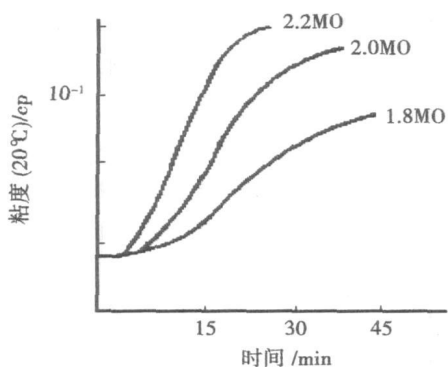


图2 增稠剂用量与粘度的关系

在粘度的控制当中,还有一个十分重要的因素,那就是温度,温度升高,使分子间的布朗运动加剧,利于增稠剂的扩散,同时提高了反应物的活化能,使增稠速度加快;树脂糊的增稠粘度增大。在实际生产中,树脂糊的温度控制在 30~35℃ 之间,粘度上升比较均匀,利于 SMC/BMC 的制备。

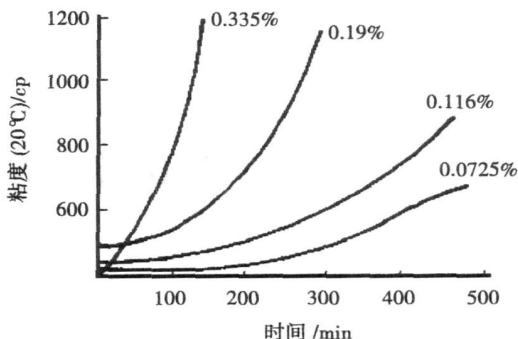


图3 水分含量对增稠剂的影响

## 2.3 树脂糊粘度与 SMC/BMC 质量的关系

制备 SMC/BMC 是靠树脂糊浸渍玻璃纤维完成的,玻纤的浸渍质量将直接关系到片材的质量。而玻纤的浸渍质量除玻纤本身因素外,主要取决于树脂糊的粘度,同时,不同的玻纤含量要求不同的粘度才能得到良好的浸渍。玻纤含量大,要求树脂糊粘度相对要小,反之则可以适当的增大。所以控制树脂糊的粘度是制备 SMC/BMC 的关键工序。

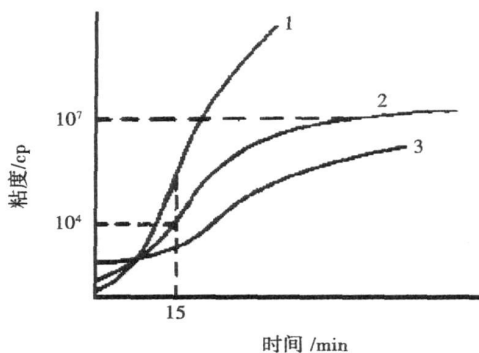


图4 增稠速度的工艺要求

注: 1- 增稠过快; 2- 理想曲线; 3- 增稠过慢

理想的增稠路线是:在片材复合的初期,要求树脂糊的粘度相对较小,以利于玻纤的浸渍,待玻纤浸渍完全后,又要求树脂糊的粘度迅速增大,不致于使胶液流失,并尽快的适合于模压操作。通常情况下,在初始的 15min 内,树脂糊的粘度不超过  $6 \times 10^4$  cp 为宜。

所以,要制备高品质的 SMC/BMC,首先要根据成品的性能要求确定玻璃纤维的含量,根据玻璃纤维的含量和增稠特性,正确的选择原材料及配方,选择正确恰当的粘度范围和增稠速度,同时通过对树脂糊粘度影响因素中外因的合理控制,使树脂糊达到理想的增稠速率,良好地浸渍玻纤。

3 二异氰酸酯化合物增稠

氧化镁增稠剂价格低, 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, 从而导致增稠效果不稳定。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。采用这种技术制成的具有独特机电性能的 SMC/ BMC 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。

甲苯二异氰酸酯(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, 这不仅不方便, 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 5。

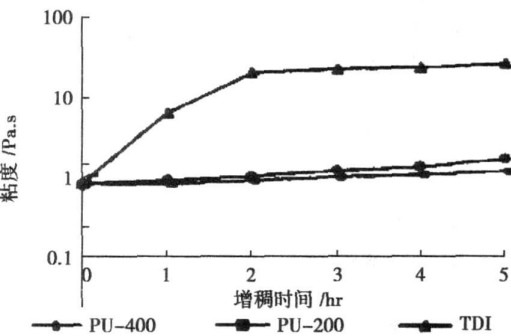


图 5 增稠剂对 UP 初期粘度的影响

注: TDI、PU 200、PU400 所含 -NCO 当量浓度相同, 293KPU-异氰酸酯封端的液体聚氨酯

当采用 PU<sub>200</sub> 和 PU<sub>400</sub> 对不饱和树脂(UP) 增稠时, 在初始的 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。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 PU<sub>200</sub> 或 PU<sub>400</sub> 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 PU<sub>400</sub> 或 PU<sub>200</sub> 等异氰酸酯预聚物对 UP 增稠是比较适宜的。

随着增稠剂的增加, 增稠效果变好(见图 6)。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<sub>PU</sub> 达到 15% 时, 树脂的初期粘度增长过快, 2hr 后粘度达到 24.6Pa·s, 因此增稠后的树脂糊在 2hr 之后已无法正常浸渍玻璃纤维。可见采用 PU<sub>400</sub> 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。

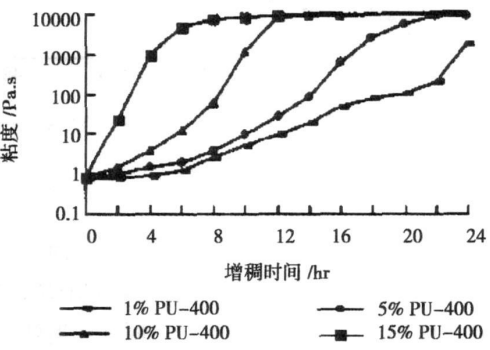


图 6 PU 用量对 UP 树脂增稠性能的影响 (增稠温度为 293K)

在相同的 W<sub>PU</sub> 下, 增稠速度随增稠剂分子量的增大而下降(如图 7 所示)。这是因为, 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。

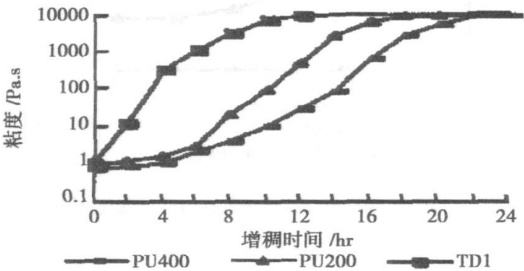


图 7 PU 分子量对 UP 树脂增稠性能的影响 (增稠温度为 293K)

温度对不饱和聚酯的增稠影响也颇大。提高温

度, 体系中分子的布朗运动加速, 加快了增稠剂的扩散, 使增稠反应加速。树脂粘度与增稠温度的关系如图 8 所示(增稠温度分别为 273K、293K、323K)。

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。

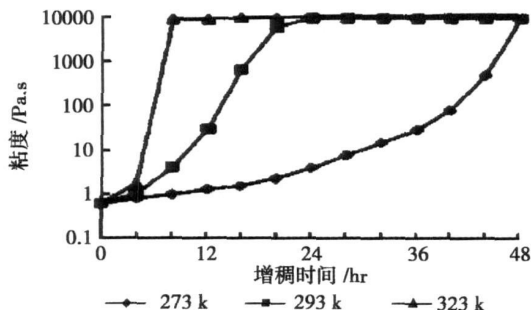


图 8 增稠温度对 UP 粘度的影响

SMC/BMC 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 9 为分别使用 MgO 和异氰酸酯预聚体增稠的 SMC/BMC 片材的螺线长度随贮存时间的变化(贮存温度: 10℃)。

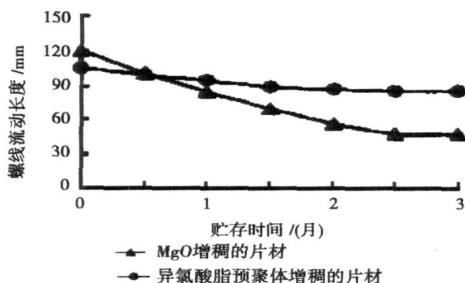


图 9 螺线流动长度随贮存时间的变化

图 9 表明无论采用 MgO 增稠体系还是异氰酸酯增稠体系, SMC/BMC 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。

## 4 结果与讨论

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要好, 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。

## 参 考 文 献

- 徐宗海. 玻璃纤维增强不饱和聚酯模塑料在成型过程中应注意的问题. 玻璃钢/复合材料, 2000, (5): 35
- 胡海青. 热固性塑料注射成型(六) 模塑料注射成型. 热固性树脂, 2001, 16(6): 4
- 卞忠义, 王宇洋. SMC 生产工艺质量管理. 玻璃钢/复合材料, 2002, (4): 43
- 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. 纤维复合材料, 2003, 20(2): 18
- 谢婷, 李军. 片状模塑料增稠反应控制探讨. 热固性树脂, 2003, 18(3): 3
- 郑学森, 朱姝, 翟国芳. SMC 制件精度的影响因素. 纤维复合材料, 2006, 23(3): 24
- 宋修宫, 孙巍, 王继辉. SMC 模压工艺参数对大型复杂汽车件表面针眼影响的研究. 玻璃钢/复合材料, 2006, (3): 43
- 孙巍, 尤勇刚, 靳贵涛. SMC 彩色屋面玻璃钢瓦的研制. 纤维复合材料, 2006, 23(4): 37
- 李忠恒, 张宁, 陶国良. SBS 改性 SMC 复合材料的研究. 玻璃钢/复合材料, 2007, (4): 35