

不饱和聚酯片状模塑料的研究^{*}

张玉军¹ 巩桂芬¹ 陶 鑫² 金镇镐¹ 周浩然¹

(1. 哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150080; 2. 总装备部装甲兵驻济南地区军事代表室, 济南 250031)

摘要 采用聚氨酯预聚物作增稠剂对带端羟基的不饱和聚酯进行增稠, 制备出一种新型的不饱和聚酯片状模塑料(SMC), 并研究了其增稠性能、增韧性能及贮存稳定性。结果表明, 增稠剂 PU400 的用量要控制在 8% ~10%, 否则树脂糊无法正常浸渍玻璃纤维; 不饱和聚酯 SMC 的体积收缩率随 PU400 加入量的增加而明显变小; 当 PU400 含量为 36% 时, 不饱和聚酯 SMC 固化物的拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度都维持在一个较高的水平; 该不饱和聚酯 SMC 具有良好的贮存稳定性。

关键词 不饱和聚酯 片状模塑料 增稠性能 力学性能 贮存性能

在电气行业中, 不饱和聚酯片状模塑料(SMC)主要用来生产电器元件与电机部件、高低压开关柜隔板、天线罩、灭弧桶、户外绝缘子、电气化铁路分相分段绝缘器、通讯和送配电系统的箱体如电缆分配箱等。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用氧化镁(MgO)增稠, 通过聚酯的端羧基与 MgO 配位形成网状结构, 进而使聚酯的粘度增大。这种增稠剂虽然价格低, 但增稠速度慢, 而且 MgO 的粒度、分散性、活性等因素对不饱和聚酯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, 生产的 SMC 制品强度不高, 所以人们正在寻找更加有效的增稠剂与增稠方法^[1,2]。聚氨酯(PUR)预聚物增稠不饱和聚酯是最近出现的增稠技术, 它与带羟基的不饱和聚酯反应而生成一种交替分散的网状片段。这种技术可以更快、更有效地控制粘度, 容易得到高韧性 SMC, 且其模压制品收缩率低, 冲击强度高^[3]。笔者合成了带端羟基的不饱和聚酯树脂, 采用 PUR 预聚物对端羟基不饱和聚酯进行增稠制备出高性能的 SMC, 并对这种 SMC 的增稠性能、收缩性能、力学性能、贮存性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

间苯二甲酸: 工业级, 齐鲁石油化工公司;

顺丁烯二酸酐: 工业级, 淄博市周村有机化工厂;

二缩三乙二醇: 化学纯, 燕山石油化工公司;

苯乙烯: 分析级, 北京福星化工厂;

对苯二酚: 分析纯, 金山化工助剂厂;

过氧化苯甲酰(BPO): 化学纯, 金山化工助剂

厂;

氧化镁: 工业级, 飞达镁业有限责任公司;

2,4-甲苯二异氰酸酯: 分析纯, 武汉市同心化工

厂;

聚乙二醇: 化学纯, 平均分子量 400, 江苏胡隶助剂厂。

1.2 仪器与设备

旋转式粘度计: NDJ-1 型, 上海平衡仪器厂;

邵氏硬度计: A 型, 上海红旗仪器制造修配厂;

冲击试验机: X CJ-5000 型, 河北承德仪表机床厂;

万能材料试验机: XL-2500B 型, 广州试验仪器厂;

螺线流动长度测定仪: 自制。

1.3 性能测试

粘度测试温度 20℃。粘度小于 2000 Pa·s 采用旋转式粘度计测定; 粘度大于 2000 Pa·s 以硬度衡量, 采用邵氏 A 型硬度计测定;

冲击性能按 GB/T 2571-1981 测定;

拉伸性能按 GB/T 13022-1991 测定;

螺线流动长度按 JB 3757-1984 测试, 实验条件为: 加料室温度 100℃, 螺线模板温度 140℃, 试验压力 9.8 MPa, 加料量 10 g, 加压时间 30 s, 固化时间 3 min, 浇口直径 2 mm。

1.4 不饱和聚酯树脂及其 SMC 的制备

1.4.1 不饱和聚酯树脂的合成

不饱和聚酯树脂的合成配方见表 1。

按表 1 所示配方, 在四口烧瓶中依次投入称量

^{*} 黑龙江省教育厅科学技术资助项目(10511104)

收稿日期: 2004-02-09

表 1 不饱和聚酯树脂的合成配方

组分	配比	组分	配比
间苯二甲酸 /mol	1	苯乙烯 /mol	2
顺丁烯二酸酐 /mol	1	对苯二酚 /%	0.01
缩三乙二醇 /mol	2.6	过氧化苯甲酰 /%	0.01

好的顺丁烯二酸酐、间苯二甲酸、缩三乙二醇, 通氮气并开始加热。待烧瓶内固体物料开始熔化时开动搅拌机, 逐渐升温至 190 ~210℃并维持该温度, 尽量使出水速度恒定。继续反应至酸值达到 20 mg KOH/g 左右, 抽真空直到酸值小于 5 mg KOH/g, 即达反应终点。降温至 160℃, 控制蒸馏头温度在 104℃以下, 每隔 1 h 测量一次酸值。待酸值无明显变化, 冷却至 160℃以下, 加入称量好的对苯二酚, 再降温至 90℃左右, 即得到带端羟基的不饱和聚酯。

1.4.2 树脂糊的制备

将一定量的不饱和聚酯树脂溶于苯乙烯中(不饱和聚酯/苯乙烯=3 2, 质量比), 加入若干无机填料, 得到不饱和聚酯树脂糊。

1.4.3 增稠剂的制备

增稠剂为 PUR 预聚物, 由 2 mol 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI) 与 1 mol 二元醇(乙二醇或聚乙二醇) 反应制备。当聚乙二醇分子量为 400 时, 将其简写为 PU400。

1.4.4 不饱和聚酯 SMC 的制备

称取一定量的不饱和聚酯树脂糊倒入烧杯中, 加入增稠剂, 均匀混合, 然后倒入摊在薄膜上的玻璃纤维中进行充分浸渍, 上面加盖一层防止苯乙烯挥发的薄膜, 放入 35℃的烘箱中熟化 1 ~2 d, 达到预期的程度, 贮存^[4,5]。制备不饱和聚酯 SMC 的工艺流程如图 1 所示。

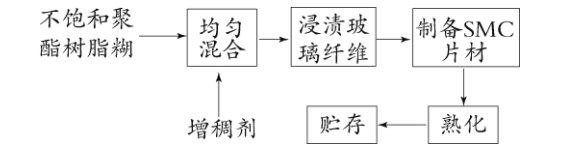


图 1 制备不饱和聚酯 SMC 的工艺流程

2 结果与讨论

2.1 不饱和聚酯 SMC 的增稠性能

图 2 为增稠剂 PU400 用量对不饱和聚酯粘度的影响。由图 2 可见, 随 PU400 用量的增加, 增稠效果变好。这可以归因于随着 PU400 的增加, 体系中—NCO 基浓度增大, 反应速度加快。但当 PU400 用量达到 13% 时, 树脂的初期粘度增长过快, 2 h 后

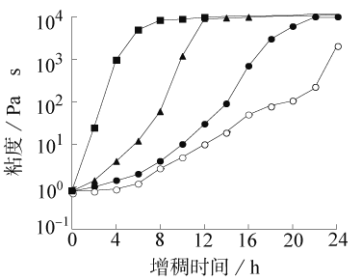


图 2 PU400 用量对不饱和聚酯粘度的影响

粘度达到 24.6 Pa·s, 而通常的树脂浸渍粘度应在 5 ~15 Pa·s, 因此经增稠后的树脂糊在 2 h 之后已无法正常浸渍玻璃纤维。可见当采用 PU400 对不饱和聚酯树脂增稠时, 其用量要限制在 8% ~10%, 否则无法正常浸渍玻璃纤维。

2.2 不饱和聚酯 SMC 的收缩性能

在收缩率较大的热固性树脂中, 一般要加入热塑性树脂如聚苯乙烯、聚氯乙烯等作为低收缩剂。笔者采用 PUR 预聚物增稠, 观察 SMC 收缩率的变化, 结果见表 2。

表 2 SMC 收缩率随 PU400 加入量的变化

PU400 加入量 /%	0	5	10	15
收缩率 /%	7.1	3.8	1.2	0.09

由表 2 可见, PU400 的加入使 SMC 的收缩率明显变小。其原因可能是 PU400 与不饱和聚酯交联固化时, 固化反应放热, 导致体系升温, 而 PU400 的 T_g 较低, 受热后易使 PUR 链节活动加强, 链段伸展膨胀, 抵消了不饱和聚酯的固化收缩。

2.3 不饱和聚酯 SMC 的力学性能

不饱和聚酯分子为刚性直链, 经过交联反应固化后所生成的是网状的体型结构, 在宏观上便形成了毫无弹性的刚性固体, 对外界的振动和冲击不具有吸收能力。PUR 预聚物与不饱和聚酯树脂共混后, 经过交联固化, 形成含有一定量 PUR 嵌段体的体型大分子结构。通过结构中的无定形相和结晶相构成“微相分离”的结构, 使聚合物具有了强度、刚性和耐热性; 而无定形相则提供了柔顺性、弹性和耐低温性。为了考察 PUR 预聚物的增韧效果, 笔者以不同质量分数的 PU400 混入不饱和聚酯 SMC 中, 制成试样并测试其拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度, 结果见表 3。从表 3 可以看出, PU400 的加入使不饱和聚酯固化物的断裂伸长率也有了较大幅度的提高, 但当 PU400 的加入量超过 36% 时, 其拉伸强度开始明显下降。说明 PU400 的加入量存在一个最

表 3 PU400 含量对 SMC 拉伸性能和冲击强度的影响

PU400 加入量 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长 率 / %	冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
0	252.6	1.2	0.2
10	260.8	1.45	1.1
20	264.3	1.52	1.4
30	263.3	1.72	1.6
36	270.1	1.92	1.8
40	232.6	1.68	1.8

注: 玻纤含量均为 60 %。

佳值, 为 36 % 左右, 在最佳值处, 不饱和聚酯 SMC 的拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度都能维持一个较高的水平。

2.4 不饱和聚酯 SMC 的贮存稳定性

不饱和聚酯 SMC 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试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 SMC 的贮存稳定性^[6]。图 3 为分别使用 MgO 和 PU400 增稠不饱和聚酯 SMC 的螺线流动长度随贮存时间的变化。

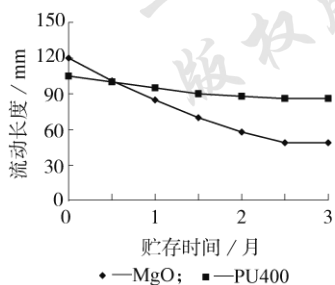


图 3 SMC 螺线流动长度随贮存时间的变化 (贮存温度为 10℃)

图 3 表明, 无论采用 MgO 增稠体系还是 PUR 预聚物增稠体系, 片材的螺线流动长度都随贮存时

间的延长而缩短。比较而言, MgO 增稠的树脂体系贮存稳定性较差, 而 PUR 预聚物增稠的树脂体系贮存稳定性相对稳定。其原因可能是 MgO 增稠的树脂在贮存过程中仍可发生进一步的反应, 即进一步的络合反应或催化不饱和双键的聚合反应, 进而导致某些交联反应的发生。而 PUR 预聚物增稠的树脂在增稠过程中已经稠化的很彻底, 且不再催化进一步的络合反应或不饱和双键的聚合反应, 因而具有良好的贮存稳定性。

3 结论

(1) PUR 预聚物增稠端羟基不饱和聚酯时, 增稠剂 PU400 的用量要控制在 8 % ~10 %, 否则树脂糊无法正常浸渍玻璃纤维。

(2) SMC 的体积收缩率随 PU400 加入量的增加而明显变小。

(3) 当 PU400 的加入量为 36 % 时, 不饱和聚酯 SMC 固化物的拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度都维持在一个较高的水平。

(4) PU400 增稠的不饱和聚酯 SMC 具有良好的贮存稳定性。

参考文献

- 周菊兴. 不饱和聚酯树脂——生产及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- 沈开道. 不饱和聚酯树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- 张玉军, 张文龙, 刘胜平. 异氰酸酯增稠端羧基不饱和聚酯的研究. 哈尔滨理工大学学报, 2001, 6(4): 71
- 孔宪青. 热固性树脂 SMC 片材制作工艺探讨. 玻璃钢/复合材料, 1993, 3(2): 23
- Kwok-Wailem. Rheology of unsaturated polyester III. Thickening behavior of unsaturated polyester and vinyl ester resins. Journal of Applied Polymer Science, 1983, 28(2): 779
- Roberd Burns. Study on thickening behavior of unsaturated polyester. Reinforced Plastics, 1995, 36(11): 34

STUDY ON SHEET MOLDING COMPOUNDS OF UNSATURATED POLYESTER

Zhang Yujun¹, Gong Guifen¹, Tao Xin², Jin Zhenhao¹, Zhou Haoran¹

(1. Institute of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China;

2. Military Representative Department, General Fitting Ministry in Jinan Area, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The polyurethane prepolymer was used as thickener to thicken hydrol-terminated unsaturated polyester, and a new sheet molding compounds (SMC) of unsaturated polyester was prepared. The thickening property, toughening property and storage stability were studied. The results showed that dosage of thickener had better be limited to 8 % ~10 %, otherwise the resin paste couldn't dip ly e glass fiber. The bulk shrinkage of unsaturated polyester SMC decreased with the increasing of thickener. When polyurethane content was 36 %, the curing unsaturated polyester SMC had high tensile strength, breaking elongation and impact strength. And the unsaturated polyester SMC had good storage stability.

KEYWORDS unsaturated polyester, sheet molding compounds, thickening property, mechanical property, storage stability