

低收缩剂

张少国 张成武 张晓文

(秦皇岛耀华三荣玻璃钢有限公司 066009)

摘要: 本文介绍了低收缩添加剂(LPA)的研究和其发展以及在SMC等方面的应用。

关键词: LPA 研究 应用

1 前言

不饱和聚酯树脂(UP)是用于生产复合材料的重要的热固性树脂。以UP为基体,模压成型的各形状复合材料制品在民用建筑和汽车上已广泛应用。UP的固化是树脂中的双键和苯乙烯单体(ST)的交联反应^[1~4],UP在固化时,体积收缩率一般为7%~9%,这种收缩在复合材料成型过程中会使制品产生裂纹、弯曲、尺寸精度和表面平滑性不良以及玻璃纤维与树脂界面剥离导致的强度降低等。为了减小固化收缩,一般加入热塑性树脂做为低收缩剂(LPA),随着成型方法的完善和发展,现在正在使用的LPA有许多种。

2 LPA的种类

表1列出了常用的几种低收缩剂及其特征。根据Atkins^[5]说法,LPA的开发可分为以下四个阶段。

表1 几种常用的LPA及其特性

| LPA | 特 性 |
|--------|-------------|
| PST | 低收缩性中 可着色 |
| PMMA | 低收缩性良 |
| PE | 低收缩性差 可着色 |
| SBS | 低收缩性良 可着色 |
| PVAc | 低收缩性良 机械强度差 |
| 饱和聚酯树脂 | 低收缩性良 有可能着色 |

第一代:聚苯乙烯(PST)和聚乙烯及其非极性聚合物的使用。收缩率约为0.2%~0.4%。第二代:通过丙烯酸聚合物和高反应性UP的结合,使收缩率达到0.05%。第三代:零收缩系统聚醋酸乙烯酯(PVAc)的开发。第四代:膨胀系统PVAc衍生物及其它LPA的开发(收缩率为0.03%~0.04%),用于生产A级轿车的外壳。

根据LPA与UP之间的相溶性,将这些有代表性的LPA进行分类,可以分为如PVAc或饱和聚酯

树脂类的相溶型的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、PST或苯乙烯-丁二烯异分子聚合物等非溶型。

3 低收缩机理

结合LPA的开发,通过用电子显微镜对固化过程进行细微观察和研究,提出了多种低收缩理论。如:沸腾理论^[6]:在分散到UP连续相位中的LPA相位,某个苯乙烯单体沸腾并抵消了收缩,在LPA相位上出现空隙;LPA热膨胀理论^[7];还有裂纹理论^[8];即随着固化,内部应力集中到连续相位和LPA的界面上而发生裂纹并出现空隙等等。最近,Lee^[9]等人用膨胀计和DSC等,研究了固化过程并观察了细微结构。在用PVAc作LPA情况下,固化前的UP混合物是均匀的;开始固化,生成微粒凝胶,随着分子量的增大,固化部分的极性发生变化,在其周围出现较多PVAc分散相位,发生相位分离,决定了其基本的结构。这些相位分离发生于固化的最初期,而胶凝时间和体积的变化与细微构造的形成密切相关;在非相溶型的PMMA或PST的情况下,固化前开始是不均匀的,在LPA分散较多相位上,发生与PVAc同样的反应。Suspen^[10]等人运用从相位图研究透明点或雾化点的组成与温度的关系。SMC是高压下的固化反应,也有人对此过研究。安田^[11]等人认为SMC成型收缩率大,冷却收缩的影响比混合物的固化缩更大。通过采用与UP相溶性良好的LPA进行低压成型,冷却收缩率变小,而使固化收缩减少。虽然有各种各样的理论被提出来,但是至少可以说二相位构造的形成以及由于LPA相位中或界面上UP固化缩引起微隙的生成是低收缩化的主要原因。

4 LPA的最近发展动向

如表1所示,LPA各有其优缺点,例如:PST虽然可以着色,但在UP中的分散性差,PVAc的低收缩性优良而机械强度差等。为了解决这一问题,现在有在一个分子中集中各种功能成分的接枝聚合物。PST和PVAc的聚合物在UP中的分散稳定性好,

在低收缩、着色、强度等方面也较好。为了改良表面特性,使用了弹性材料 SBS(合成橡胶),弹性材料其自身的低收缩性能虽然较好,但是与 UP 混合时存在粘度上升和分散稳定性不好的问题,因此和其它的 LPA 一起使用。表 2 表示 MODIPA(日本油脂公司产品)/S501(PST/PVAc=50:50)和 SBS 混用的分散稳定性^[12],可以看出分散性有了大幅度提高。此外,还有含聚己内酯的接合体^[13]以及 UP 和乙烯组成的聚合物^[14]等方面的报告。

表 2 LPA 在 UP 中的分散稳定性 (分散度/%)

| 时间/d | S501 | SBS | SBS/S501 (60/40) |
|------|------|-----|---------------------|
| 0 | 0 | 100 | 0 |
| 7 | 0 | 100 | 0 |
| 30 | 0 | 100 | 0 |

注:UP(iso系)/LPA30%,ST=50:50(重量)

LPA 与 SMC 配合的重要目标之一是着色性和无收缩。象原理中所提到的那样,如果加入低收缩剂,则使微隙增加,结果由于白色化而使着色性下降。Atkins^[15]等人认为,着色困难的原因有两个:一是由于微隙导致的颜色模糊;二是型模内颜料粒子流动时和硬化时的局部交叉产生的杂色斑点。为了解决这一问题,他们对^[1]温度/固化剖面^[2]、填充剂的种类和粒径^[3]、复合物的粘度^[4]、型模温度^[5]和压力等各方面影响因素进行了研究。结果表明,固化剂对 UP 和 LPA,填充剂对杂色斑点的影响很大。这意味着固化速度和相位转换的时间受到固化剂种类的控制。为了完成这一课题,这不仅是 LPA 的开发问题,有必要结合所有的成型技术加以研究。

人工大理石^[16]广泛用于厨房操作台、浴盆、梳妆台等,其中有透明感且带有花纹的最受好评。为了加快成型周期,FRP 成型已逐步向中温成型或 BMC 成型转变。成型温度较高会出现因固化收缩产生断裂,

导致成品率低的问题,所以急需透明而有效的 LPA。从原来的低收缩的原理来看,低收缩和保持透明性是相互矛盾的两方面,以下两点^[17]可做解决问题的思路:(1)UP 混合时 LPA 的均匀溶解;(2)防止能够相互反应的 UP 和 LPA 基团在固化时发生相位分离。此外,还有人提出将粒子三次元化使 UP 膨胀,以防止相位分离,以及使 LPA 与 UP 的折射率相适应等办法。其表层有反应基的 3 次元交联粒子,交联 PST 或碱性树脂等。

使用 DSC、膨胀计或转矩测量计研究 UP 的固化过程,用电子显微镜观察微观结构,弄清 UP 固化特性和 LPA 的机理,这是开发新型 LPA 的重要基础。在着色、无收缩 SMC 和透明人工大理石的应用中,LPA 将发挥越来越大的作用。

参考文献

- 1 K. Horie, I. Mita, H. Kanbe. j. Polym. Sci. . 1970A 1, 8: 2839
- 2 J. F. Stevenson: Polym. Eng. Sci. . 1986, 26: 746
- 3 H. Ng, I. M. Zloczower. ibid. 1986, 29: 1097
- 4 Y. S. Yang, L. J. Lee. Polymer. 1988, 29: 1973
- 5 K. E. Atkins, R. D. Gandy, R. R. Gentry. 37th Annual Conference. SPI, 1982, 7C
- 6 E. J. Bartkus, C. H. Krokri. Polymer Blends And Composites. Appl. Polym. Symp, 1970, 15: 113
- 7 K. E. Atkins, D. R. Pandey, S. Newman. Polymer Blends. Academic Press N. Y. 1978: 391
- 8 V. A. Patsion, R. R. Hinderstein, W. T. Schmerts. J. Appl. Polym. Sci. , 1974, 18: 2763
- 9 M. KinKeleear, C. P. Hsu, L. J. Lee. 45th Annual Conference, SPI, 1990, 1+E
- 10 L. Supene, Y. S. Yang: 46th Annual Conference, SPI, 1991, 7C
- 11 安田雅昭,川上幸,佐木晶一,柴田宪彦:热硬化树脂,1992, 13: 73
- 12 日本油脂技术资料. 低收缩剂モチイパー
- 13 特开平 2 24311
- 14 特开平 3- 173324
- 15 K. E. Atkins, G. C. Red: 48th Annual Conference, SPI, 1993 6- D
- 16 K. Harada, Y. Odagawa, E. Iwami, K. Nomaguchi: 48
- 17 菅源正纪. 热硬化性树脂, 1993, 14: 42

LOW PROFILE ADDITIVES

Zhang Shaoguo Zhang Chengwu Zhang Xiaowen
(Qinhuangdao yaohua GRP Ltd.)

Abstract: The article introduces the study and development of low profile additives (LPA) and application in SMC.

Key words: LPA study application

收稿日期: 1999- 10- 29