

# 新型低收缩添加剂研究

段华军, 王 钧, 杨小利

(武汉理工大学, 武汉 430070)

**摘要:** 本文研究了自制低收缩添加剂用量对不饱和聚酯树脂固化收缩率与力学性能的影响。结果表明, 在不饱和聚酯树脂中加入 20% 的该类低收缩添加剂, 树脂的固化收缩率为 2.1%, 弯曲强度保有率为 88%, 弯曲模量没有明显变化; 并利用 SEM 对加有低收缩添加剂的树脂固化试件的断面形貌进行了表征, 分析了低收缩添加剂的作用机理。

**关键词:** 低收缩添加剂; 固化收缩率; 不饱和聚酯树脂; 机理

**中图分类号:** TQ327.1      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1003-0999(2004)04-0011-03

不饱和聚酯树脂(UPR)由于工艺性能良好, 适合于多种成型工艺, 如手糊、模压、拉挤和注射等, 但在上述成型过程中存在一个共同缺陷—制品的固化收缩率大。众所周知, UPR 体积收缩率一般为 6~10%。在 UPR 中加入适量的低收缩添加剂或低轮廓添加剂(LPA)可显著降低制品的收缩率。因而, 对低收缩率添加剂的制备及机理研究引起了人们广泛的关注<sup>[1~3]</sup>。

LPA 的研究和发展经历了以下几个阶段: ①非极性低收缩添加剂, 以聚苯乙烯(PS)为代表, 此类低收缩添加剂与树脂的相容性差, 在树脂固化前与树脂为两相体系, 较简单的利用热塑性塑料的受热膨胀性来抑制树脂的固化收缩; ②非极性低收缩添加剂与极性低收缩添加剂之间的过渡类型。以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为代表, 此类低收缩添加剂由于其极性增加, 在树脂中的稳定性有所提高, 固化时与树脂的分相结构得以改善, 玻璃钢制品的收缩率得到控制; ③极性低收缩添加剂。以聚醋酸乙烯酯(PVAc)<sup>[4]</sup>为代表, 此类低收缩添加剂与树脂相容性好, 树脂固化前与 LPA 为一相体系, 固化后均匀分相, 具有十分优良的低收缩效果, 能使玻璃钢制品的收缩率达到 0.05% 以下或达到零收缩, 缺点是制品的机械强度差; ④组合型 LPA。此类低收缩添加剂的代表有嵌段型的醋酸—苯乙烯聚合物、接枝型的芯壳聚合物等, 它们在内着色、低收缩、力学强度等方面具有良好的综合性能。本文自制的低收缩添加剂属于组合型 LPA。本文主要研究了自制低收缩添加剂用量对 UPR 固化收缩率与力学性能的影响, 并利用 SEM 对加有低收缩添加剂的树脂固化试件的断面形貌进行了表征, 分析了低收缩添加剂

的作用机理。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料及 LPA 配制

191 不饱和聚酯树脂、苯乙烯、过氧化甲乙酮、环烷酸钴及热塑性聚合物 WD 等均为工业品原料。WD 为无色透明的颗粒状聚合物, 溶于苯乙烯。为了增加 WD 在树脂中的相容性, 先将 WD 与本乙烯配成一定浓度的溶液, 配制过程需要边加热边搅拌, 加热温度为 50~60℃, 时间约 0.5~1h。混匀后的低收缩添加剂为无色透明的粘稠液体。

### 1.2 测试

先将树脂与一定量低收缩添加剂混匀, 然后加入固化剂并搅匀。在经过标定的定量容器中加入计量的树脂胶液, 测得树脂胶液固化前的体积  $V_1$ , 用排水法测得胶液固化后的体积  $V_2$ , 则该树脂体系的固化体积收缩率为  $(V_1 - V_2) / V_1 \times 100\%$ 。树脂浇铸体的弯曲强度及弯曲弹性模量的测试按 GB 2570-81 进行。设备为深圳瑞格尔仪器有限公司的 RGT-30 型微机控制电子万能材料试验机。树脂浇铸体试件的弯曲强度测试完毕后, 用扫描电镜观察其断裂面形貌。设备为日本电子株式会社的 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 低收缩添加剂用量对树脂固化收缩率的影响

在 191 树脂中加入不同用量的自制低收缩添加剂所测得的固化收缩率变化见图 1。

从图 1 可以明显看出, 随着低收缩添加剂用量的增加, 树脂的固化收缩率呈下降趋势。纯 191 树脂的固化收缩率为 9.5%, 当加入 20% LPA 后其固化收缩率为 2.1, 降幅接近 80%, 可见, 低收缩添加

收稿日期: 2004-01-17

作者简介: 段华军 (1974-), 男, 讲师, 硕士。

剂具有十分显著的低收缩特性。当 LPA 用量在 20% 以内, 树脂固化收缩率下降较快; 当其用量大于 20% 后, 树脂的固化收缩率变化趋于平缓。

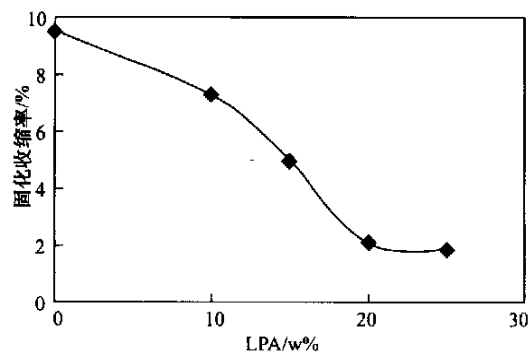


图 1 LPA 用量对树脂固化收缩率的影响

2.2 低收缩添加剂用量对树脂力学性能的影响

在 191 树脂中加入不同用量的自制低收缩添加剂所测得树脂浇铸体的弯曲强度见图 2。

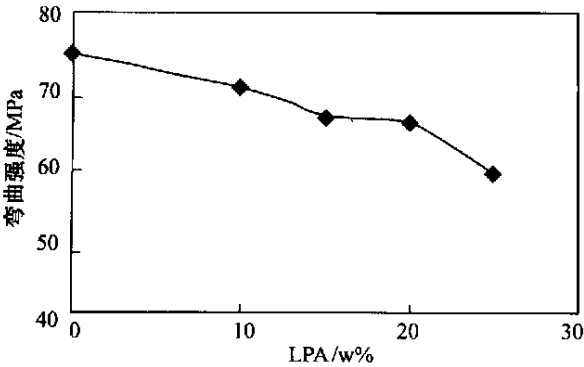


图 2 LPA 用量对树脂浇铸体弯曲强度的影响

由图 2 可知, 随着低收缩添加剂用量的增加, 树

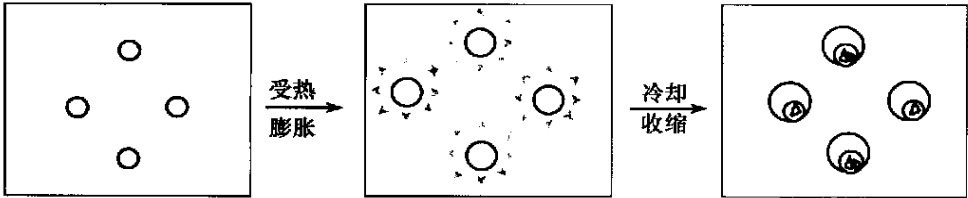


图 5 LPA 作用机理

图 3 是纯 UP 树脂固化试件断面的形貌。图 4 是 UPR 中加入 20% LPA 固化试件断面的形貌。图 5 是 LPA 作用机理示意。可以明显看出, 纯 UPR 树脂固化体系为均相结构, 而加有 LPA 的 UPR 树脂固化体系中存在大量孔穴, 这是 UPR 树脂固化时 LPA 收缩引起的。根据 LPA 膨胀抵消 UPR 收缩

脂浇铸体的弯曲强度逐渐降低。纯 191 树脂的弯曲强度为 74.4MPa, 当加入 20% LPA 后弯曲强度为 65.3MPa, 强度保有率为 88%, 且弯曲弹性模量变化不大; 当其用量超过 20% 后, 弯曲强度下降变快。LPA 的最佳用量为 20%。

2.3 固化试件的断面形貌观察

用 SEM 对 UPR 与 LPA/UPR 体系固化试件的断面形貌进行表征, 见图 3、4。

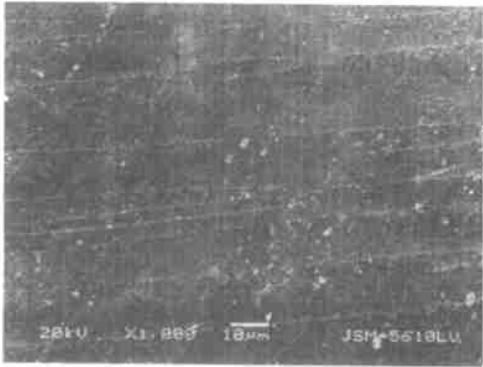


图 3 纯 UP 树脂固化试件断裂面



图 4 UP 树脂中加入 20% LPA 固化试件断裂面

理论<sup>[5]</sup>, UPR/LPA 体系在自由基作用下, UPR 与苯乙烯、UP 与 UP、苯乙烯与苯乙烯之间将进行聚合反应。随着交联聚合反应的进行, 连续相中游离苯乙烯的浓度逐渐降低。相应地, 分散相中上述三种聚合反应的速度要慢, LPA 对苯乙烯起蓄积作用, 并逐渐分离成一相。当交联聚合反应达到最高

峰时, 连续相及分散相中的所有不饱和键都参与反应, 聚合反应形成的热量使处于相分离状态的 LPA 膨胀, 抵消了聚酯因固化交联引起的收缩。随着体系温度的下降, LPA 和已固化的聚酯同时收缩。由于已固化聚酯的收缩速率比 LPA 小得多, 从而在两者界面处分离形成孔穴, 图 5 说明了这一过程, 图 4 较好地验证了这一机理。

### 3 结 语

自制低收缩添加剂对不饱和聚酯树脂具有良好的低收缩效果, 在该 UPR 树脂中加入 20% 低收缩添加剂, 树脂的固化收缩率为 2.1%, 弯曲强度保有率达 88%, 而弯曲弹性模量变化不大。

### 参考文献

- [1] 冯青平, 薛忠民, 曾鸿鸣. 低收缩添加剂的研究进展及发展方向[J]. 玻璃钢/复合材料, 2001, (1): 46-49.
- [2] Li W, Lee L J. Low temperature cure of unsaturated polyester resins with thermoplastic additives II: Structure formation and shrinkage control mechanism[J]. Polymer, 2000, 41(2): 697-710.
- [3] 鄢南邦, 王丽, 吴良义. 低收缩型不饱和聚酯的研制[J]. 热固性树脂, 2001, 16(2): 14-18.
- [4] K E Atkins, R L Seats, G C Rex. New development in low profile additives: low viscosity poly(vinyl acetate) LPA's [A]. International Composites Expo Proceeding [C], 1998. session 5 D.
- [5] 尚钢, 连军, 王继辉. SMC/BMC 低收缩添加剂发展动态及趋势[J]. 玻璃钢/复合材料, 1998, (6): 40-41.

## STUDY ON NEW TYPE OF LOW PROFILE ADDITIVE

DUAN Hua jun, WANG Jun, YANG Xiao li

(Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** This paper studies the self-made low profile additive and its influence on shrinkage rate and mechanical properties of UP resin. It shows that after adding 20% low profile additive to the UP resin, the shrinkage rate of cured resin is 2.1%, the retention rate of bending strength is 88% and no change in flexural modulus. Using SEM characterizes the fractured UP samples with the low profile additive and analyzes the mechanism of the low profile additive.

**Key words:** low profile additive; shrinkage rate; UP resin; mechanism

(上接第 42 页)

- [8] 梅启林. 改性酚醛泡沫材料的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2002, 24(6): 22-24.
- [9] 石晓. 酚醛泡沫塑料的共混改性研究[J]. 材料开发与应用, 2000, 15(6): 11-13.
- [10] 郑秀兰. 酚醛泡沫塑料的研制[J]. 河南化工, 2000, (1): 15-16.
- [11] 钱瑞莉等. 聚氨酯改性酚醛泡沫塑料[J]. 辽宁化工, 1994, (6): 18-20.
- [12] 伊廷会. 高性能酚醛树脂改性研究进展[J]. 化工进展, 2001, (9): 13-16.
- [13] 方科等. 高性能阻燃材料用酚醛树脂[J]. 北京化工大学学报, 1999, 26(4): 33-35.

## STUDY OF PHENOLIC FOAM TOUGHENING MODIFICATION

LI Shao-tang, GE Dong-biao, WANG Shu-zhong, HU Fu-zeng

(Institute of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** In this paper the additives used in phenolic foaming are introduced in details and the mechanisms are also discussed. The different toughening methods of phenolic foam are described systematically.

**Key words:** phenolic foam; foaming additives; toughening modification; blending; chemical toughening