

LPA对UPR收缩率和力学性能的影响

孙志杰

薛忠民

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083) (北京玻璃钢研究设计院, 北京 102101)

杨 博 张佐光

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 针对不饱和聚酯树脂(UPR, Unsaturated Polyester Resin)收缩率高和脆性大的缺点, 研究了加入两种低轮廓添加剂(LPA, Low Profile Additives)——聚醋酸乙烯酯类的 LPA-4016 和聚苯乙烯类的 LPA-7310——对 UPR 浇注体的体积收缩率和力学性能的影响, 分析了两种体系的相结构转变及不同的低收缩控制机理, LPA-4016 主要是通过 LPA 颗粒相周围形成许多均匀分散的空隙来抵消树脂的固化收缩; 而 LPA-7310 则主要是通过自身充分膨胀来抵消树脂的固化收缩。结果表明, LPA-4016 对 UPR 的收缩控制存在一个较合适的加入量范围, 且与 LPA-7310 相比, 其可改善 UPR 的脆性, 提高冲击强度, 但两者都会降低 UPR 的拉伸强度。

关 键 词: 不饱和聚合物; 收缩; 添加剂; 力学测试

中图分类号: TB 32; TB 33

文献标识码: A **文章编号:** 1001-5965(2005)10-1096-05

Effect of low profile additives on the shrinkage and mechanical properties of unsaturated polyester

Sun Zhijie

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Xue Zhongmin

(Beijing FRP Research & Design Institute, Beijing 102101, China)

Yang Bo Zhang Zuoguang

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to reduce the high shrinkage ratio and great brittleness of UPR(unsaturated polyester resin), two kinds of LPA(low profile additives), which are LPA-4016 of polyvinyl acetate and LPA-7301 of polystyrene, are added into UPR cast separately. The effects of LPA on the shrinkage rate and mechanical properties of UPR cast are studied, and then the phase structure transitions of these two systems and their different control mechanisms of low shrinkage rate are analyzed. For LPA-4016, it is by formatting amounts of uniform and disperse voids around the LPA phase to buck the shrinkage during resin cure; while for LPA-7310, this is realized primarily by the sufficient expansion of LPA itself. The results show that there exists an optimal quantity for LPA-4016 to reduce shrinkage rate of UPR, and it can improve the brittleness of UPR and increase its impact strength in contrast with LPA-7310. But both of them tend to reduce the tensile strength of UPR.

Key words: unsaturated polymers; shrinkage; additives; mechanical testing

不饱和聚酯树脂(UPR, Unsaturated Polyester Resin)具有性能良好、固化方便和价格便宜等优点,是迄今复合材料制品生产中应用最为广泛的树脂基体^[1],但 UPR 具有两大缺点:固化收缩率高和固化物脆性大。前者影响制件的尺寸精确度和表面光洁度,后者使得制品的耐冲击、耐开裂和耐疲劳性能较差^[2]。对于前者,国外广泛使用低轮廓添加剂(LPA, Low Profile Additives)来降低固化过程中的收缩,已进行了详细的研究^[3-10],但对后者的研究较少。国内对这两方面的研究均较少^[11-13]。

本文主要研究聚醋酸乙烯酯类 LPA-4016 和聚苯乙烯类 LPA-7310 对 UPR 的收缩控制效果及其对固化物力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料及试样制备

聚醋酸乙烯酯类 LPA-4016: 亚什兰化学试剂公司生产; 聚苯乙烯类 LPA-7310: 上海精细化学试剂有限公司生产; UPR 为 Palatal P6-988KR: 金陵帝斯曼树脂有限公司生产; 引发剂为过氧化甲乙酮(含有 8.9% 活性氧): 阿克苏公司生产; 促进剂为环烷酸钴(含有 10% 活性钴离子): 北京玻璃钢研究设计院。UPR: 引发剂: 促进剂 = 100: 1.5: 0.5 (质量比)。LPA 加入量分别为 0 份, 3 份, 4.5 份, 7 份, 9 份和 11 份(质量份)。

将按上述比例配制的树脂浇注体在所定固化温度(实验中选用了 3 种固化温度, 分别为 30℃, 55℃ 和 82℃) 下固化 10 h, 随炉冷却至室温。

1.2 测试仪器与设备

- 1) 电子天平: BH315-W01(精度 0.000 1g);
- 2) 拉伸性能试验机: CMT5105 微机控制电子万能试验机, 深圳新三思材料检测有限公司;
- 3) 冲击性能试验机: 1409-5 型冲击试验机, 吴忠材料试验机厂;
- 4) 扫描电镜: JSM-5800 扫描电镜, 日本国立电子公司。

1.3 实验方法

- 1) 拉伸性能测试: 按 ASTM D638M-93 进行;
- 2) 冲击性能测试: 将树脂浇注体平板试样切割成 55 mm × 6 mm × 4 mm 的长条, 按 GB/T2567-1995 和 GB/T2571-1995 进行;
- 3) 体积收缩率测试: 按 ISO3521 执行;
- 4) 相结构观测: 对冲击试样的断口喷金后采用扫描电镜观测。

2 结果及讨论

2.1 LPA 对 UPR 浇注体体积收缩率的影响

分别加入不同量 LPA-4016 和 LPA-7310 的 UPR 在 30℃, 55℃ 和 82℃ 下固化试样的体积收缩率变化情况见图 1 和图 2。

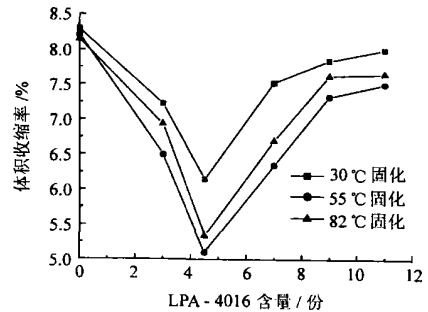


图 1 体积收缩率随 LPA-4016 含量的变化

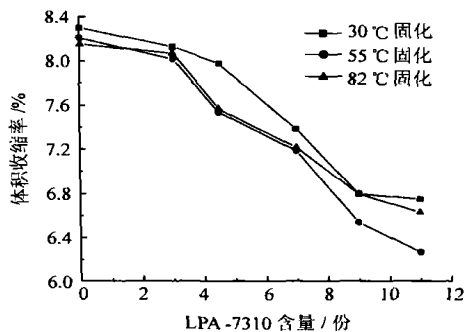


图 2 体积收缩率随 LPA-7310 含量的变化

图中曲线显示, 不同温度下固化的 UPR 的收缩率随 LPA 含量的变化趋势是一致的。对比图 1 和图 2, 可看出, 随着两类 LPA 含量的变化, 收缩控制效果不同。由于两者的影响规律不同, LPA 含量较低(< 5 份)时, LPA-4016 的低收缩效果较好, 而在 LPA 含量较高时相反。而且, 对于 LPA-4016, 存在一个较佳收缩控制效果的用量范围(4.5 份左右)。而添加 LPA-7310, 在实验研究的范围内, 随其用量的增加, 固化物收缩率一直减小。

图 3 和图 4 分别为 UPR 加入 4.5 份的两种 LPA 后浇注体的断口破坏形貌电镜图像, 可以明

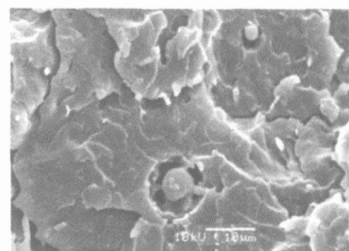


图 3 加入 4.5 份 LPA-4016 的 UPR 的两相结构

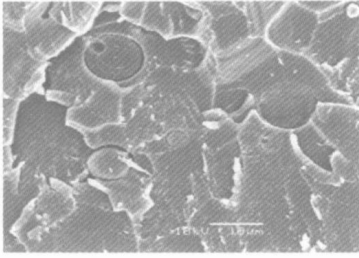


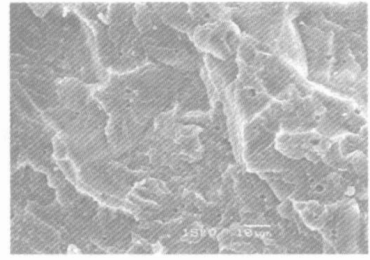
图4 加入4.5份LPA-7310的UPR的两相结构

显地看出不同类型LPA对固化后试样相结构的影响。众所周知,相分离和微孔的形成是目前已一致公认的LPA起收缩控制作用的两个关键因素^[13]。图中显示出,两种LPA在UPR固化后均发生了明显的相分离,并形成了一定的空隙。但不同的是,在LPA-4016分散相的周围出现较大的空隙,而LPA-7310分散相的周围只存在较小的间隙。较大的空隙更有利于补偿UPR固化过程中的收缩。因此,添加4.5份的LPA-4016时,收缩控制效果明显,而LPA-7310则需要更高的添加量才能达到同样的收缩控制效果。

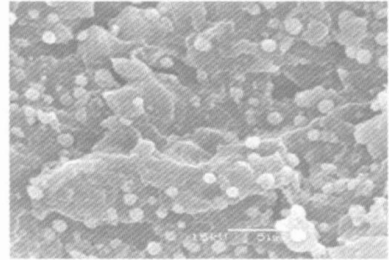
可以用图5和图6对于加入UPR的LPA-4016和LPA-7310的含量变化对体积收缩率的影响进行解释。

当LPA-4016加入量为3份时如图5a所示,固化试样断裂面的形态表现为一两相结构,LPA相以球状颗粒的形式分散在连续的UPR相中。由于加入的LPA较少,所以LPA相的颗粒较小(小于1 μ m)且分布稀疏,整体形貌以致密的树脂连续相为主。当固化收缩时,LPA所起的作用还很小。当LPA-4016加入量增加到4.5份时如图5b,分散的LPA颗粒相大大增多,在颗粒相周围有许多的微孔形成。在固化收缩时,这些微孔的存在有效地补偿了体积的收缩。当LPA含量继续增加到9份和11份时(如图5c和图5d),LPA-4016颗粒相逐步紧密地聚集在一起,在小区域内连成一片,中间空隙的含量减少,因而微孔对体积的收缩的补偿作用减弱了。

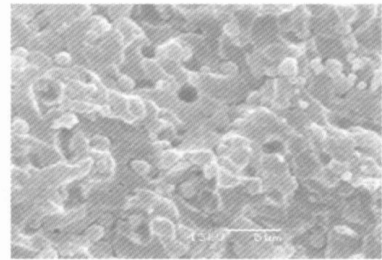
对于LPA-7310,如图6所示,由于其与液态UPR的极性相差较大,UPR固化前与树脂已是两相体系,固化时非极性的LPA较难处于树脂的交联聚合中心。从图6可以看出,固化后LPA呈微珠形式不均匀分散存在,在树脂固化时形成一个个分离的微区,散布在连续的固化树脂相中,与树脂之间不形成较大的微孔。所以,其主要是通过自身的充分膨胀来抵消树脂固化收缩以实现收缩控制的^[14],因此,随着LPA-7310加入量的增加,LPA



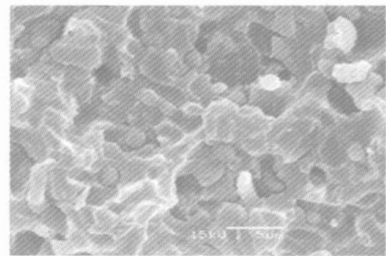
a 加入3份



b 加入4.5份



c 加入9份



d 加入11份

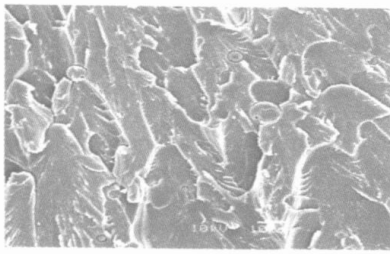
图5 LPA-4016加入量不同时55℃下固化UPR浇注体的断口形貌

分散相变大、变多,其热膨胀作用对收缩补偿的作用亦相应逐渐增大。

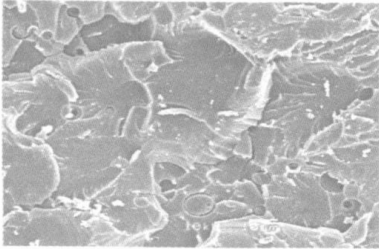
2.2 LPA对UPR浇注体力学性能的影响

2.2.1 LPA类型对UPR浇注体冲击强度的影响

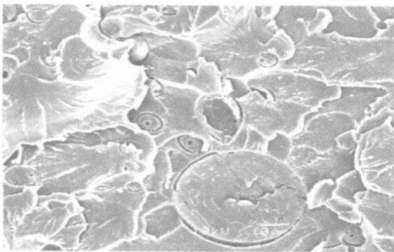
图7为UPR中加入LPA-4016和LPA-7310的冲击性能的比较。可以看出,加入LPA-4016后,UPR浇注体的冲击强度有所提高,而加入LPA-7310则会使UPR浇注体的冲击强度降低。这说明LPA-4016对UPR有增韧作用,而LPA-7310却反而会降低UPR的韧性。这是因为,尽管加入的LPA-4016和LPA-7310都是热塑性树脂,但由于两者的热膨胀系数、玻璃转化温度、极性等不同,在



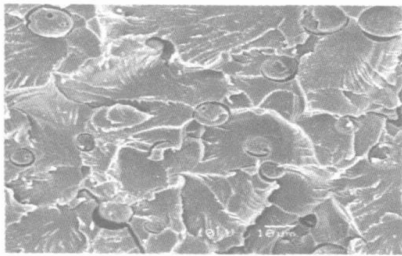
a 加入 3 份



b 加入 4.5 份



c 加入 7 份

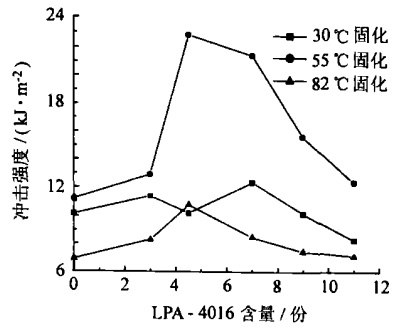


d 加入 9 份

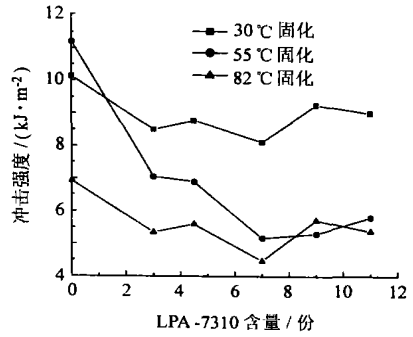
图 6 LPA-7310 加入量不同时 30℃ 下 UPR 固化物试样断面口形貌

固化过程中与 UPR 形成的两相结构也不同。

由图 3 和图 5b 可以看出, LPA-4016 颗粒相分布较均匀, 且界面处分布有较大的空隙, 承受冲击载荷时, 这些分散的 LPA-4016 颗粒作为大量的应力集中核, 可引发大量的裂纹, 从而吸收大量的冲击能量。同时由于大量裂纹之间应力场的互相干扰, 又可以阻止裂纹的进一步发展, 因而大大提高了不饱和聚酯树脂的韧性^[15]; 而 LPA-7310 颗粒相的尺寸均匀性及分布均匀性均不及 LPA-4016 颗粒相, 且 LPA-7310 颗粒相表面光滑, 界面处的空隙也较小。因此, LPA-7310 颗粒相作为弱相, 在冲击实验中, 不仅不能吸收更多的能量, 反而加速了



a 添加 LPA-4016

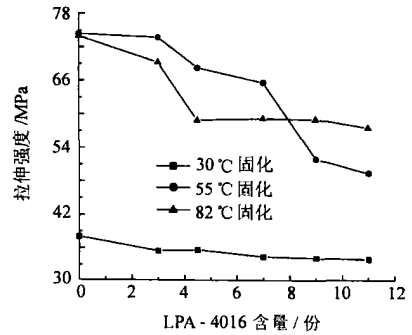


b 添加 LPA-7310

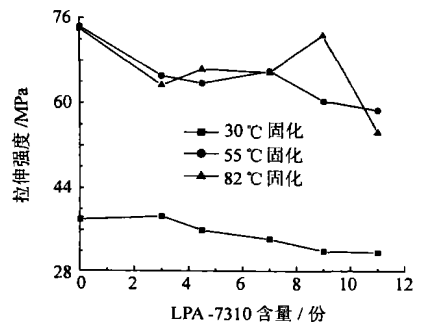
图 7 添加不同类型 LPA 后 UPR 浇注体的冲击强度断裂的发生, 图 4 中可明显地观察到 LPA-7310 颗粒相断裂后形成的半球, 断裂面很光滑。因此, UPR 浇注体的韧性降低。

2.2.2 LPA 类型对 UPR 浇注体拉伸性能的影响

图 8 为加入 LPA-4016 和 LPA-7310 的 UPR 浇注



a 添加 LPA-4016



b 添加 LPA-7310

图 8 添加不同类型 LPA 后 UPR 浇注体的拉伸强度

体的拉伸强度的比较.可以看出,这两种 LPA 添加剂的加入都降低了 UPR 浇注体的拉伸性能.这是由于 LPA 加入后,UPR 的部分破坏了其连续性,因而使其拉伸强度降低.

3 结 论

1) LPA-4016 对 UPR 收缩控制效果存在一个较合适的添加量范围,而 LPA-7310 对 UPR 的收缩控制效果在实验范围内随着加入量的增加收缩率一直减小;

2) LPA-4016 的收缩控制作用主要在于其均匀分散的 LPA 颗粒相周围形成了许多的空隙,这些空隙抵消了树脂固化时的收缩;而 LPA-7310 则主要是通过其本身的充分膨胀来抵消树脂的固化收缩;

3) LPA-4016 的添加可改善 UPR 脆性大的缺点,可提高 UPR 的冲击性能,而 LPA-7310 却反而使 UPR 的韧性降低;

4) LPA 的添加量太大会明显降低 UPR 浇注体的拉伸性能,因而实际中应根据需要,选择合适的添加量.

参考文献 (References)

[1] 邱桂杰,王侃.低收缩添加剂对聚酯树脂固化的影响[J].玻璃钢复合材料,2003,(2):27~29
Qiu Guijie, Wang Kan. Study on the effects of low profile additives on unsaturated polyester curing [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composite Materials, 2003, (2): 27~29 (in Chinese)

[2] 杨睿,潘安徽,赵世崎.不饱和聚酯树脂的原位同时增韧和降收缩研究[J].高分子材料科学与工程,2003,19(7):140~142
Yang Rui, Pan Anhui, Zhao Shiqi. Simultaneously in situ toughening and low shrinking of unsaturated polyester resin [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(7): 140~142 (in Chinese)

[3] Li W, Lee L J. Low temperature cure of unsaturated polyester resins with thermoplastic additives I dilatometry and morphology study [J]. Polymer, 2000, 41(2): 685~696

[4] Wang Kan. The effect of low profile additives on unsaturated polyester resins during curing at low/medium temperature: shrinkage behavior study [J]. Key Engineering Materials, 2003, (249): 351~

354

[5] Suspene Laurent, Fourquier Dominique, Yang YeongShou. Application of phase diagrams in the curing of unsaturated polyester resins with low profile additives [J]. Polymer, 1991, 32(9): 1593~1604

[6] Huang Yanji. Effects of poly(vinyl acetate) and poly(methyl methacrylate) low profile additives on the curing of unsaturated polyester resins II. Morphological changes during cure [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 55(1): 323~342

[7] Li W, Lee L J. Low temperature cure of unsaturated polyester resins with thermoplastic additives III. Modification of polyvinyl acetate for better shrinkage control [J]. Polymer, 2000, 41: 711~717

[8] 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: 697~710

[9] Cao X, Lee L J. Effect of copromoter and secondary monomer on shrinkage control of unsaturated polyester (UP)/styrene/low profile additive (LPA) systems cured at low temperatures [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(11): 738~749

[10] Huang Yanji. Effects of low profile additives on volume shrinkage characteristics in the cure of unsaturated polyester resins [A]. Annual Technical Conference ANTEC, Conference Proceedings [C]. 1995, 1: 897~901

[11] 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
Feng Qingping, Xue Zhongmin, Zeng Hongming. LPA research progress and developing trend [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composite Materials, 2001, (1): 46~49 (in Chinese)

[12] 冯青平,薛忠民,熊传溪.低收缩相态结构的研究综述[J].玻璃钢复合材料,2000,(4):43~46
Feng Qingping, Xue Zhongmin, Xiong Chuanxi. Study of LPA phase structure [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composite Materials, 2000, (4): 43~46 (in Chinese)

[13] 王侃,王继辉,薛忠民,等.国外低轮廓UPR固化收缩控制研究发展动态[J].玻璃钢复合材料,2003,(4):34~37
Wang Kan, Wang Jihui, Xue Zhongmin, et al. Study progress in shrinkage control of low profile unsaturated polyester resin during cure [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composite Materials, 2003, (4): 34~37 (in Chinese)

[14] Atkins K E, Rex G C. The low profile effect: morphology and internal pigmentation [J]. Part II, SPI Session 6 C, 1993

[15] 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理[M].上海:复旦大学出版社,1983.223~224
He Manjun, Chen Weixiao, Dong Xixia. High polymer physics [M]. Shanghai: Fudan University Press, 1983. 223~224 (in Chinese)