

低收缩型不饱和聚酯树脂的研究进展

陈剑楠, 李 玲

(中北大学, 山西 太原 030051)

摘 要: 综述了目前不饱和聚酯树脂低收缩性的研究进展, 探讨了包括聚醋酸乙烯酯、聚苯乙烯、聚氨酯和嵌段共聚等在内的添加低收缩添加剂和改变原料或工艺对收缩率的影响。论述了新型低收缩不饱和聚酯的合成和工艺方法等。参考文献 13 篇。

关键词: 不饱和聚酯树脂; 低收缩添加剂; 收缩率

中图分类号: TQ323.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7432(2006)03-0035-03

Research advances in unsaturated polyester resin with low shrinkage

CHEN Jian-nan, LI Ling

(North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Research advances in unsaturated polyester resin with low shrinkage were reviewed in this paper, and the effect of low shrinkage additive including polyvinyl acetate, polystyrene, polyurethane and some block copolymers, thermoplastic polymer and inorganic additives and the change of material or technology on its shrinkage were discussed and novel kind of unsaturated polyester blends with low shrinkage was also introduced with 13 refs.

Key words: unsaturated polyester resin; low shrinkage additive; shrinkage rate

0 引言

不饱和聚酯树脂 (UPR) 价格较低, 固化后树脂综合性能良好, 但一般有 7%~8% 的固化收缩率, 给制品的尺寸稳定性带来一定的影响, 尤其是制作模具、板材、聚合物混凝土及整体成型时, 容易引起制品收缩变形、翘曲, 形状复杂、厚度不均的制品, 还会出现脱模困难等, 这一缺陷在一定程度上限制了它的应用。

至于收缩的原因, 有理论认为, UPR 的交联是许多单元集结的成核过程, 反应开始时, 每个单元的 UPR 向其中心收缩, 当表面至聚合物中心所有应力逐步消除时, 聚合物产生收缩现象。因此, 降低收缩率可以通过添加低收缩剂(对于 BMC 或 SMC 称低轮廓剂)消除应力实现或合成新型低收缩 UPR。本文主要围绕这 2 个方面对低收缩 UPR 的研究情况作一概述。

1 低收缩添加剂

低轮廓收缩剂(LPA)主要是一些热塑性聚合物如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醋酸乙烯、热塑性聚氨酯和聚酯等, 添加低收缩剂降低收缩是目前常用的一种方法。

对低收缩现象的解释有许多, 典型苯乙烯/不饱和聚酯/低收缩添加剂体系的一般低收缩机制的历程如下^[1]:

第 1 步: 搁置阶段—在室温下, 搁置期间或反应前, 低收缩树脂可能是单相体系, 也可能是分散的两相体系。

第 2 步: 加热阶段—模塑期间, 随着温度的升高体系的可混性增大, 当温度高于相应的混浊温度时, 体系可溶、透明。

第 3 步: 相分离阶段—发生反应时, 在体系中形成高度交联的高分子质量凝胶微粒, 降低了整个体系的可混性。当体系达到相应的动态混浊点时, 发生相分离。

第 4 步: 宏观凝胶化阶段—当微凝胶或微粒的浓度达到一定时, 经过微粒或微粒凝胶的交联作用

【收稿日期】2005-12-13; 【修回日期】2006-02-15

【作者简介】陈剑楠(1976-), 女, 硕士生, 研究方向为复合材料。

开始建立大网络结构。

第 5 步: 微孔形成阶段—在反应进行到接近最大反应速度时, UP 相中会快速反应产生强大的收缩应力。应力通过界面进入 LPA 相, 之后在 LPA 相形成微孔。形成的微孔可消除收缩应力, 并补偿部分由树脂收缩产生的体积变化。

从这个过程可以看出, 两相结构以及微孔的形成是收缩补偿的主要因素。

以下简要叙述几种比较典型的 LPA 降低收缩率的研究实例。

1.1 酯类和聚苯乙烯类

孙志杰、薛忠民等人^[2]针对 UP 脆性和收缩率大, 加入聚醋酸乙烯酯类的 LPA4016 和聚苯乙烯类的 LPA7310 进行改性。2 种体系低收缩控制机理不同, LPA4016 主要通过 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 LPA7310 则主要是通过自身充分膨胀抵消树脂的固化收缩。结果表明, 随着 LPA4016 含量的增加, 体积收缩率和冲击强度都先减小后增大, 添加量 4.5% 时体积收缩率最小, 为原来的 62%。固化温度对二者有较大影响, 在 30 °C、55 °C、82 °C 3 种情况下, 55 °C 时性能最好。随 LPA7310 的加入, 收缩率会持续降低, 冲击性能也有不同程度的降低, 以 30 °C 的综合性能最好。2 类 LPA 的加入都部分破坏了 UP 的连续性, 因而会降低 UP 的拉伸强度。

因聚苯乙烯(STP)与不饱和聚酯(UP)相容性差, 导致 STP/UP 体系不稳定而分层, 影响使用。鄢南邦等^[3]合成了 1 种以苯乙烯为主链、聚酯为支链的梳状接枝共聚物作为低收缩剂的分散剂。通过确定各组分最佳组成及成型温度可实现固化体积收缩率由低收缩变为零收缩甚至负收缩。但由于 UP 体系中 STP 的抗收缩作用而引起固化物内部产生了孔隙和细裂纹, 使得机械强度降低。目前可用在机械强度要求不高而需收缩率低的领域。

针对多数研究或侧重于增韧或侧重于降收缩, 没有考虑将二者结合起来。杨睿等^[4,5]将增韧和降收缩结合起来, 合成了丙烯酸酯类液体聚合物作为添加剂, 获得了同时增韧和收缩率降低的不饱和聚酯树脂。研究表明, 合成的 LPA 使 UP 断裂韧性提高了 4.5 倍, 体积收缩率降低了近 80%, 且综合性能远好于商品降收缩剂 H870。通过 SEM 分析发现, 微观结构与增韧及降收缩效果之间有一定的关系: LPA 与 UP 有很好的相容性时, 分相效果差, 外观

透明, 分散相颗粒小而少; 相容性较差时, 虽然固化前相容, 但在 UP 未到达凝胶时 LPA 就会析出, 而且会迁移到体系的表面, 导致最终固化物表面发黏, 二者增韧和降收缩效果都不好。这就要求添加剂与 UP 相容性不能太好也不能太差, 能在固化物中形成粒径分布适中的分散第 2 相。但是, 由于添加剂是低分子质量的柔性液体聚合物, 客观上起增塑作用, 使得固化物的拉伸性能下降了 25%~35%, 热变形温度下降了 19 °C 左右。

1.2 聚氨酯

葛蜀一等^[6]合成了数均摩尔质量为 2 000~13 000 g/mol 的活性端基聚氨酯弹性体 MAPU 与 UP 共聚合。从共混物的 SEM 照片可以看出: 固化前, 二者相容性好, 未发生分层现象; 随着固化进行, 先是 MAPU 分子开始聚集成核, 然后 MAPU 分子链扩散凝集, 使核扩大形成橡胶粒子, 粒子中心可能包裹有少量 UP, 最终形成“海岛”结构, 实现相分离。性能测试发现 MAPU 良好的粒径分布可以大幅度提高 UP 冲击性能, 冲击强度可提高 55% 以上, 收缩率可降低 70% 多。不过, 弯曲强度以及马丁耐热温度下降, 保持率约 60%。

以上几种 LPA 降收缩效果显著, 但大多由于 LPA 粒子会对 UP 固化交联的连续性有破坏作用, 热塑性弹性体本身强度较低, 且分相结构界面处可能产生裂纹和空隙等缺陷, 会使得 UP 的力学性能降低。

1.3 组合型

组合型 LPA 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。

段华军等^[7]自制了组合型 LPA, 当树脂中加入 20% 的该类低收缩添加剂时, 树脂的固化收缩率为 2.1%, 弯曲强度保持率可达 88%, 弯曲模量没有明显变化。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表征, 可以明显看出, 纯 UP 固化体系为均相结构, 而加有 LPA 的 UP 固化体系中存在大量孔穴。这是因为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。

以上学者多认为树脂固化收缩与残余应力之间有着密切的联系, 但大多是理论上定性的说明。夏

雨等^[8]利用自制的测试固化应力的仪器, 测试研究了在凝胶点后的树脂固化时一维固化收缩应力的产生过程, 收缩与应力间的定量关系进行了初步研究。分析试验结果, 认为收缩与固化应力的形成是非线性的, 凝胶前的体积变化对应力的形成没有影响, 一段时间后拉伸应力减小, 在 LPA 含量和固化温度较高时, 固化后期的膨胀甚至导致压缩应力的产生, 进一步验证了加入 LPA 可降低收缩甚至实现零收缩。

从以上的研究现状可以看出, 在结构中既实现相分离和形成微孔以增韧和降收缩, 又不破坏甚至是加强 UPR 的固化交联网, 以提高其他力学性能是目前的主要难点。

除了热塑性聚合物, 还可以用无机填料如氢氧化铝粉和超细煅烧高岭土来降低收缩率^[9]。研究表明, 超细高岭土对降收缩有更为明显的效果, 采用硅烷偶联剂对高岭土进行处理后填充使用, 因为粒子本身脆性、刚性大, 拉伸强度可比空白对比试样提高 5%, 弯曲强度提高 20%, 冲击强度略有下降, 而收缩率可降至 1.7%。最佳配比为: m (191[#] 聚酯): m (超细高岭土) = 3: 1。

采用低收缩添加剂对现有不饱和聚酯树脂进行改性, 在降低固化收缩率方面有一定的效果, 不过不能得到透明制品, 而且大多数力学性能有所下降。因而合成新型低固化收缩率不饱和聚酯树脂也成为 1 个重要的发展方向。

2 新型低固化收缩率不饱和聚酯树脂的合成

2.1 引入环戊二烯

曾黎明^[10]在邻苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐、丙二醇等共聚合单体以外, 加入了环戊二烯, 合成了 1 种低固化收缩率的不饱和聚酯树脂。该树脂比较通用不饱和聚酯树脂冲击强度、硬度有所提高, 拉伸强度降低 30% 以上, 但透光性高于 90%, 收缩率低于 3%, 是 1 种具有良好使用价值的树脂。

2.2 改善加工工艺

EB84 低收缩不饱和树脂系黄棕色黏性液体, 属二甲苯型不饱和聚酯树脂。由于结构中引进了分子质量较大的二元醇-二甲苯甲醛树脂, 代替常用的小分子二元醇, 使这类不饱和聚酯树脂结构中含有较多的苯环结构, 降低了酯基的密度, 因而可以提高树脂的耐热性及耐化学介质腐蚀性, 并且价格远低于国内其他耐腐蚀树脂, 比通用型聚酯只高了约 20% ~ 40%。

化百南等^[11]针对二甲苯型不饱和聚酯树脂合成的特点, 采取了特殊工艺, 通过 2 步法适当降低树脂中双键的含量, 制备了 EB84 低收缩不饱和树脂, 有效降低了树脂的收缩率, 收缩率低于 0.35%, 是目前已知不饱和聚酯树脂中最低的。因此, EB84 低收缩不饱和树脂在耐腐蚀玻璃钢和地坪建筑防腐及电气绝缘材料等方面有着非常好的发展前景。

3 结论

同时增强、增韧和降低收缩率, 提高 UPR 的综合性能是目前 UPR 的研究热点与发展趋势。国内在降低 UPR 收缩率研究方面已取得了较大进展, 在降低收缩率的同时, 力学性能普遍有所降低, 研究还有待进一步深化。此外, 目前超低收缩乙烯基酯树脂^[12, 13]力学性能大多优于聚酯树脂, 固化收缩率只有 0.015%, 对于要求保证强度和尺寸精度的产品, 可以考虑研制使用超低收缩乙烯基酯树脂, 或用超低收缩乙烯基酯树脂对 UPR 进行改性。

参考文献:

- [1] 田晶(编译). 不饱和聚酯树脂低收缩机理的研究 [J]. 纤维复合材料, 1996 (3): 42-48.
- [2] 孙志杰, 薛忠民. LPA 对 UPR 收缩率和力学性能的影响 [J]. 北京航空航天大学学报, 2005, 31 (10): 1096-1100.
- [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] 杨睿, 潘安徽, 赵世琦. 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 (4): 140-143.
- [5] 杨睿, 潘安徽, 赵世琦. 改性不饱和聚酯树脂的形态和性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20 (1): 108-111.
- [6] 葛易一, 柳华实, 张国辉. 不饱和聚酯/聚氨酯弹性体共聚改性的研究 [J]. 塑料工业, 2004, 32 (3): 40-43.
- [7] 段华军, 王钧, 杨小利. 新型低收缩添加剂研究 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2004 (4): 11-13.
- [8] 夏雨, 薛忠民, 王继辉. 一维固化收缩应力的研究 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2005 (1): 10-12.
- [9] 张垣, 庄瑛, 成志钢. FRP 门窗型材用树脂固化收缩率的研究 [J]. 新型建筑材料, 2003 (5): 42-43.
- [10] 曾黎明. 低固化收缩率不饱和聚酯树脂的合成与性能研究 [J]. 纤维复合材料, 2000 (3): 3-4.
- [11] 化百南, 张儒. EB84 低收缩不饱和树脂的性能及应用 [J]. 四川化工与腐蚀控制, 2003, 6 (5): 52-54.
- [12] 沈伟, 王天堂, 陆士平. 超低收缩乙烯基酯树脂的应用 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2003 (4): 51-53.
- [13] 王雄伟. 超低收缩环氧乙烯基酯树脂应用逐渐推广 [J]. 中国石油和化工, 2005 (2): 83-84.