

引发剂、阻聚剂及促进剂对 DMC 固化性能及存放期的影响

俞丽珍

(常熟理工学院化学与材料工程系, 江苏常熟 215500)

摘要: 本文研究引发剂、阻聚剂及促进剂对 DMC 固化性能及存放期的影响。研究结果表明, 联用引发剂过苯甲酸叔丁酯和过辛酸叔丁酯, 既不影响固化性能, 又可提高生产效率。此外还可通过阻聚剂对苯二酚或促进剂异辛酸钴来调节固化速度和存放时间, 不仅缩短固化时间, 而且也保证模塑料有一定的存放时间, 并可降低成本。

关键词: DMC; 引发剂; 阻聚剂; 促进剂; 固化性能; 存放期

中图分类号: TQ31 文献标识码: A 文章编号: 1003-0999(2007)06-0038-03

1 前言

不饱和聚酯玻璃纤维团状模塑料(DMC)是随着不饱和聚酯的热压成型工艺发展而发展起来的一类热固性塑料^[1]。DMC 系列产品已成为目前国内市场普遍应用的酚醛类模塑料和三聚氰胺类模塑料的升级换代产品, 可广泛应用于电子电器、汽车、电器仪表等工业部门, 成为制造各类电器开关外壳及绝缘零件的理想材料, 也是出口电器产品配套的理想材料。由于 DMC 的应用日益广泛, 为进一步提高生产率同时满足使用工艺的要求, 就必须研究引发剂、阻聚剂及促进剂对 DMC 固化性能及存放期的影响, 这样不仅可降低成本, 而且使用安全。

2 实验部分

2.1 原料及设备

实验用原料有不饱和聚酯树脂, 江苏富菱化工有限公司; 过苯甲酸叔丁酯, 宜兴市宏达塑料化工有限公司; 过辛酸叔丁酯, 江苏强盛化工有限公司; 1,1-(二叔丁过氧)环己烷, 江苏强盛化工有限公司; 过氧化苯甲酰, 江苏强盛化工有限公司; 对苯二酚, 盐城凤阳化工有限公司; 异辛酸钴, 上海长风化工厂; 硬脂酸锌, 张家港市中鼎化工有限公司; 无碱短切玻璃纤维, 浙江巨石集团; 氢氧化铝, 山东铝业有限公司。

实验用设备有如皋市新光捏合机制造有限公司产 Z型 DY-100 捏合机。

2.3 制造工艺^[2]

DMC 是以不饱和聚酯树脂为粘合剂, 玻璃纤维为增强材料, 再添加防收缩剂、引发剂、填充剂、脱模剂和颜料等加工而成的粘稠团状热固性复合材料。DMC 的制造工艺分为两步: 第一步, 用高剪切型搅

拌机制取树脂糊, 即将树脂、引发剂、脱模剂和颜料等先加入搅拌机中搅拌均匀, 然后再加入填料继续搅拌, 使之分散均匀, 形成树脂糊; 第二步, 将搅拌好的树脂糊倒入 Z型捏合机或犁式混料机中, 并加入玻璃纤维进行捏合, 混合均匀后即成成品。

3 结果与讨论

3.1 引发剂联用对 DMC 固化性能及存放期的影响

引发剂是不饱和聚酯与交联单体进行固化反应的一种添加剂, 引发剂的主要作用是能够分解产生游离基以引发交联固化过程。在选用一种合适的引发剂时, 需要考虑树脂特性、存放期、成型温度控制、固化速度、模组件的厚度等因素^[3]。

引发剂在最适温度下分解产生的游离基可被树脂充分利用。温度过高, 固化时间不能缩短, 固化性能反而下降。温度过低, 固化时间过长, 效率降低。在实际生产中有很多情况必须降低模温进行生产。如一些厚壁的产品, 完全采用高温引发剂, 模压温度较高, 制件传热慢, 短时间内急剧放出的热不能及时散开, 会产生复杂的内应力使产品变形甚至开裂。又如需要 DMC 模塑料包覆的电器产品, 其中含有聚乙烯保护层的电线, 模温高会熔化聚乙烯保护层而破坏产品。因此通过联用引发剂来适当降低模压温度既不影响固化质量, 而且还可提高生产效率, 试验结果如表 1 所示。

由表 1 可知, 在单一的过苯甲酸叔丁酯的固化体系中, 模压温度 121℃时固化时间为 5~6min, 生产效率太低。在过苯甲酸叔丁酯或 1,1-二(叔丁基过氧)环己烷中, 加入少量过辛酸叔丁酯, 可使固化时间和存放时间明显缩短, 并且过辛酸叔丁酯占的比

收稿日期: 2007-03-12

作者简介: 俞丽珍 (1966), 女, 高级工程师。

例越大,这种变化就越大。从表中还可看出,当过苯甲酸叔丁酯为0.83,过辛酸叔丁酯为0.17时,存放期为12d,用户在这样一个使用周期内是完全可行的。

表 1 单一引发剂及引发剂联用固化体系的固化性能与存放期

序号	引发混合物 /phr		凝胶时间 /min	121°C 下固化性能		32°C 下存放期 /d
	甲组分	乙组分		固化时间 /min	放热峰温度 /°C	
1	过苯甲酸叔丁酯	1.0	0.0	4.2	5.6	217
2	过苯甲酸叔丁酯	0.83	过辛酸叔丁酯	0.17	2.3	3.1
3	过苯甲酸叔丁酯	0.7	过辛酸叔丁酯	0.3	1.2	1.6
4	1,1-(二叔丁过氧)环己烷	0.9	0.0	2.7	3.7	209
5	1,1-(二叔丁过氧)环己烷	0.9	过辛酸叔丁酯	0.1	2.2	3.1
					204	40

3.2 阻聚剂对 DMC 固化性能及存放期的影响

为保证树脂在室温下贮存稳定,树脂中需要加阻聚剂,阻聚剂的作用是在一定时间内阻止树脂聚合,从而延长贮存期。在 DMC 模塑料所用的树脂中加阻聚剂,不仅为了树脂贮存稳定,同时也要保证 DMC 模塑料存放稳定。在这种特定系统中,选用合适的阻聚剂应考虑到以下四方面的因素:①室温下在贮罐中的存放期要尽量延长;②在贮存期间,凝胶与固化特性的漂移要尽量减少;③凝胶时间要足够长,使树脂在模具中充分流动;④固化时间要短,使模制周期尽量缩短。

表 2 使用阻聚剂的固化体系的固化性能与存放期

序号	引发剂混合物 /phr		对苯二酚质量浓度 /%	32°C 下存放期 /d	120°C 固化时间 /min
	过苯甲酸叔丁酯	过氧化苯甲酰			
1	0.8	0.25	0.01	5	2.1
2	0.8	0.5	0.01	3	1.2
3	0.5	0.8	0.03	10	0.7
4	0.5	0.8	0.05	25	0.7

由表 2 可知,中温引发剂过氧化苯甲酰加的比例越大则固化时间相应明显缩短。但由于加入了阻聚剂,贮存时间已不随过氧化苯甲酰的加入而缩短,相反随着阻聚剂的加入而延长。这就给 DMC 模塑料的生产提供了一个有利的依据,即在适当的限度内,不仅可以缩短固化时间,还可以延长存放期。

3.3 促进剂对 DMC 固化性能及存放期的影响

促进剂可以使引发剂活化,在较低温度下分解产生游离基,还可以使引发剂的分解速度加快,从而使树脂凝胶、固化时间缩短,使放热峰温度升高。但促进剂用量很有限,若促进剂用量过度,制品的硬度就会下降,且存放期会大大缩短。促进剂在室温固

化的体系中较常用,特别在手糊成型产品中使用很广泛,生产效率完全取决于固化时间。在热固化的 DMC 模塑料中尝试性加入促进剂,也是可行的。

常用的阻聚剂有对苯二酚、苯醌、特丁基对苯二酚、特丁基邻苯二酚和甲基对苯二酚,选用对苯二酚不仅能延长树脂的存放时间,而且对固化性能影响最小。

下面进行引发剂过苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酰及阻聚剂对苯二酚不同加入量的试验(过氧化苯甲酰溶解在邻苯二甲酸二辛酯中制成浆糊状),从试验中发现它们有不同的存放期和固化时间,如表 2 所示。

表 3 使用促进剂的固化体系的固化性能与存放期

序号	引发剂 (质量浓度 %)	促进剂 (质量浓度 %)	66°C 固化时间 /min	150°C 固化时间 /min	室温存放时间 /d
1	过苯甲酸叔丁酯 (1.0)	异辛酸钴 (0.0)	90	1.2	90
2	过苯甲酸叔丁酯 (1.0)	异辛酸钴 (0.2)	42	0.5	20

(下转第 48 页)

定范围内, 随增强体含量增加, 材料冲击强度会增大。但当增强体用量超过一临界比例时, 因纤维-基体界面粘结状况下降, 冲击强度减小。增强纤维自身的性质及其与基体间界面的粘结强度对材料的摩擦磨损性能也有一定的影响;

(3) 在进行聚合物基摩擦材料的配方设计时, 要根据所选用酚醛树脂和增强纤维的种类, 合理控制用量以达到较好的摩擦磨损性能和冲击韧性。

参考文献

- [1] 吴人杰. 复合材料 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2002.
- [2] Burkhardt T, Oberness P, Ohring P K T. The Chemistry and Application of Phenolic Resins or Phenoplasts [M]. London: SITA Technology Limited, 1998.

[3] 刘文卿. 实验设计 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2005.

[4] 林荣会, 郭英欣, 邵艳霞等. 纳米铜改性酚醛树脂及其应用性能 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(6): 114-118.

[5] Gopal P, et al. Friction and wear characteristics of a glass fiber reinforced phenolic friction material [J]. Wear, 1994, 174: 119-127.

[6] Gopal P, et al. Load, speed and temperature sensitivities of a carbon fiber-reinforced phenolic friction material [J]. Wear, 1995, 913: 181-183.

[7] Veman A P, et al. Effect of resin modification on friction and wear of glass phenolic composites [J]. Wear, 1996, 193: 193-198.

[8] 曹献坤等. 片状增强摩擦材料摩擦磨损机理研究 [J]. 机械科学与技术, 1997, 16: 261-263.

EFFECT OF PHENOLIC RESIN AND REINFORCING FIBER ON ATTRIBUTES OF POLYMER BASED FRICTIONAL MATERIALS

MENG Chun-ling, ZHANG Li, ZHANG Yang

(College of Mechanical Engineering and Automation, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037, China)

Abstract Effect of the amount of phenolic resin on friction coefficient and specific wearability and reinforcing fiber on impact strength are experimentally studied. And influence of reinforcing fiber on friction and wear is theoretically discussed. The result reveals that the amount of phenolic resin and reinforcing fiber should be reasonably controlled in formula design of polymer-based frictional materials.

Key words phenolic resin; reinforcing fiber; friction; wear; impact strength

(上接第 39页)

由表 3 可知, 在单一过苯甲酸叔丁酯引发剂的固化体系中加入促进剂异辛酸钴明显缩短固化时间, 且存放时间也是可接受的, 操作也简便可行。

4 结 论

(1) 通过联用引发剂过苯甲酸叔丁酯和过辛酸叔丁酯(过苯甲酸叔丁酯含量为 0.83, 过辛酸叔丁酯含量为 0.17 较为合适), 保证了 DMC 模塑料不仅有一定的存放时间, 即确保使用模塑料的使用周期, 而且在尽可能短的时间内固化成型或在较低的温度下成型, 适应用户对生产效率的追求, 使用价值较大;

(2) 加入阻聚剂对苯二酚不仅可缩短固化时间, 还可延长存放期, 以适应不同的工艺要求;

(3) 加入促进剂异辛酸钴可提高引发剂的活性, 达到我们所需要的固化速度和存放时间, 并且可降低成本。

参考文献

- [1] 刘庆, 周缄. DMC 的成型技术 [J]. 绝缘材料通迅, 1997, (3): 27.
- [2] 郎永富, 杨凌恒. 影响玻璃纤维增强不饱和聚酯塑料性能的主要因素 [J]. 合成树脂及塑料, 1994, 11(2): 69.
- [3] 沈开猷. 不饱和聚酯树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.

INFLUENCES OF INITIATOR, INHIBITOR AND ACCELERATOR ON CURING PROPERTY AND STORING TIME FOR DOUGH MOULDING COMPOUND

YU Lin-zhen

(Department of Chemical and Material Engineering, Changshu Technical Institute, Jiangsu 215500, China)

Abstract In this paper, influences of initiator, inhibitor and accelerator on curing property and storing time for dough moulding compound are studied. The combination of two initiators such as eributyl perbenzoate and tert-butyl peroctoate, not only improved the production efficiency but also ensured the curing property. In addition, the curing time is shortened, the storing time is ensured and the cost of production is reduced by the addition of hydroquinone or cobalt 2-ethylcaproate.

Key words DMC; initiator; inhibitor; accelerator; curing property; store time