

SMC/BMC 用低收缩添加剂的研究进展

燕小然, 汪张兴, 高金涣, 陆昶

(1. 河南科技大学 化工与制药学院, 高分子科学与纳米技术校重点实验室, 河南 洛阳 471003;
2. 杭州杭申绝缘材料有限公司, 杭州 311234)

摘要:介绍了 SMC/BMC 用低收缩添加剂的发展、收缩控制机理研究概况以及发展方向。

关键词:SMC; BMC; 低收缩添加剂; 收缩控制机理

中图分类号:TQ323.4; TQ314.254 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2007)03-0018-04

Development and Mechanism of Low Profile Additives for SMC/ BMC

YAN Xiao-ran, LU Chang

(Chemical Engineering & Pharmaceutics School, Key Lab of Polymer Science
and Nanotechnology, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: The article introduces the development of low profile additives (LPA) for SMC/ BMC and studies of shrinkage control mechanism of LPA, the tendency of LPA is also described.

Key words:SMC; BMC; low profile additive; LPA; shrinkage control mechanism

1 引言

SMC(Sheet Moulding Compounds, 片状模塑料)和 BMC(Bulk Moulding Compounds)是一种重要的复合材料, 广泛应用于汽车、建筑、电子、电器等领域。BMC 和 SMC 一般由不饱和聚酯树脂(UP)、填料和玻璃纤维 3 部分组成。UP 固化过程中树脂的双键与苯乙烯单体(ST)发生交联反应, 其体积收缩率一般为 7%~9%^[1], 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。因此, 降低 UP 的收缩率已成为目前复合材料领域研究的热点问题。

2 低收缩添加剂的发展概况

1960 年, Boeing、Herman 将无机物掺入到 UP 中, 发现其固化收缩率明显降低。1970 年, Kroekel 发现, SMC/BMC 配方中加入热塑性树脂, 能明显降低收缩率, 同时 SMC/BMC 制品的表面质量有了很大的改观。同年, Rohm 和 Haas 提出了低收缩添加剂(LPA)的概念。Kinkelaar 等人研究了包含热塑性材料的 UPR 在高温下固化的收缩控制机理, 认为在加

热过程中热塑性材料的热膨胀和冷却过程中微孔结构的形成起到了收缩控制作用。低收缩添加剂的发展大致可分为以下几个发展阶段(以低收缩效果和着色性能等为分类标准)。

第一代, 使用的是非极性高分子添加剂如聚苯乙烯和聚乙烯。这种系统能使收缩率从 0.4%~0.5% 降低到 0.2%, 尽管没有完全奏效, 但这种系统的开发表明了研究的进展, 并且仍然在某些要求内着色的产品中应用着。第二代, 与特殊类型的不饱和聚酯树脂(马来酸酐-丙二醇的缩聚产品)相配对的丙烯酸基聚合物。这种系统可使收缩率达到 0.05% 的水平, 用它生产的 SMC 材料适用于某些轿车和卡车外部零件, 并且现在仍有某些用途。第三代, 聚乙酸乙烯酯聚合物作为低收缩控制添加剂, 它使得“零收缩”系统成为可能。这些材料可应用于多种结构的不饱和聚酯树脂, 因而, 发展了能满足各种要求的低波纹度添加剂。第四代, 组合型低收缩添加剂。此阶段的 LPA 必须在内着色性、优良的低轮廓性、良好的微观界面、良好的力学性能及耐小分子渗透性等方面取得平衡。此阶段的 LPA 是经过对 LPA 作用机理的深入研究后发展起来的。如通过 SEM 观察到 UP 与 LPA 各自的相态和微观界面, 通过 DSC 研究 LPA 加入 UP 前后的固化性能的变化等, 这些较先进的研究手段为深入研究微观界面与材料性能的关系提供了可靠的保障。综合性能优良的 LPA 才得以理性地设计、合成出

收稿日期: 2006-12-30 修回日期: 2007-05-08

作者简介: 燕小然(1979-), 女, 河南许昌人, 硕士研究生, 主要研究方向为不饱和聚酯的应用研究(电子信箱)yxr1224@163.com。陆昶, 通讯联系人(电子信箱)luchang139@sina.com。

来。此阶段的 LPA 的代表有接枝型的芯壳聚合物、嵌段型的聚醋酸-苯乙烯 (PVAc-St)、改性的轻度交联的聚苯乙烯、无机物改性的极性 LPA 等^[2,3]。几种常用的 LPA 的特性见表 1。

表 1 几种常用的 LPA 的特性

名称	防收缩性	其他特性
聚乙烯	稍差	适于粉末状使用, 涂装性不好, 着色性良好
聚苯乙烯	中等	液体粉末均可, 涂装性好, 着色性良好
聚甲基丙烯酸甲酯	良好	用于低轮廓, 涂装性好, 着色性稍差
聚醋酸乙烯酯	良好	用于低轮廓, 着色性稍差, 机械强度差
SBS	良好	涂装性好, 着色性中等
饱和聚酯	中等	涂装性好, 着色性中等

3 低收缩添加剂的作用机理

3.1 高温固化机理

UP 固化为高温固化, 因此, 高温固化收缩控制机理研究^[4~7]较早, 也较为成熟。其代表性的高温固化机理有以下几种。

Atkins 研究了 3 种有效的 LPA: PVAc、PMMA、PS(见图 1), 提出了 LPA 膨胀抵消 UP 收缩的理论。该理论认为: 当 UP/LPA 体系在自由基作用下, UP 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 3 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, 连续相分散相中的所有不饱和双键都参与了反应, 聚合反应形成的热量使处于相分离状态的 LPA 膨胀, 抵消了聚酯中因固化交联引起的收缩; 随着 UP/LPA 体系整体温度的下降, 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, 在两者相界面分离形成空穴。

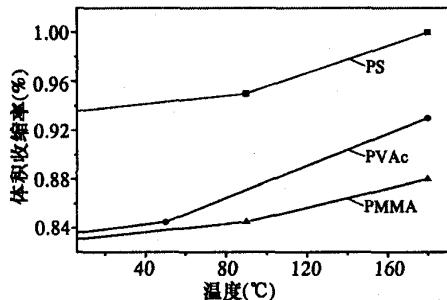


图 1 PS、PVAc、PMMA 的体积收缩率与温度的关系

Barkus 和 Kroekel 提出: 当 UP 与 LPA 充分混

合后, UP/LPA 体系为非均相体系, 其中连续相包括 UP 和苯乙烯, 分散相包括 LPA 和苯乙烯, 交联聚合反应发生后, 受反应动力学因素的影响, 分散相中苯乙烯参与交联聚合的速度比连续相中苯乙烯的反应速度慢, 因此连续相中尚未反应的苯乙烯在聚合热的作用下沸腾产生内压, 抵消了 UP 的固化收缩。

Doyle 和 Gardner 提出: 当 UP/LPA 体系凝胶后 LPA 区域中的苯乙烯单体向外迁移, 从而在 LPA 内形成空穴, 最后在每个 LPA 颗粒中将产生许多小的空穴, 抵消聚酯的固化收缩。

此外, 还有人提出将粒子三次元化使 UP 膨润, 以防止相位分离, 以及使 LPA 与 UP 的折射率相适应等办法。还有研究用相图来解释不饱和聚酯树脂的低收缩机理^[8], 采用 MA-PG 聚酯、苯乙烯和 PVAc 的三角相图, 用激光光散射仪 (SALLS)、扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 等手段研究固化过程中相分离、形态学, 并提出该树脂混合物体系从贮存到微孔形成 5 个阶段 (见图 2)。第一步, 搁置阶段: 反应前, 低收缩树脂可能是单相体系, 也可能是两相体系, 对于分散的两相体系, 相 A 代表苯乙烯多的相, 相 B 代表 UP 多的相。第二步, 加热阶段: 随着温度的升高, 体系的可混性增大。当温度 T 高于相应的混浊温度 $T_{浊}$ 时, 体系变成可溶的, 透明的。第三步, 相分离阶段: 当发生反应时, 在体系中形成高度交联的高分子量的凝胶微粒。这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, 相分离就发生了。第四步, 宏观凝胶化阶段: 当微粒凝胶或微粒达到一定浓度时, 经过微粒或微粒凝胶的交联作用开始建立大网络结构。由于反应物的消耗, 苯乙烯的相逐渐变为 LPA 多的相。第五步, 微孔形成阶段: 在反应进行到接近最大反应速度时, 在 UP 相中快速反应产生强大的收缩

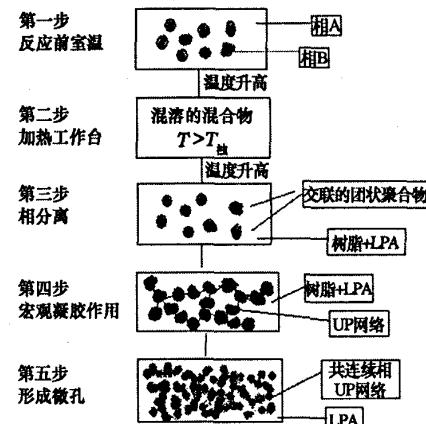


图 2 LPA 的作用机理

应力。应力通过界面进入 LPA 相, 之后在 LPA 相形成微孔。形成的微孔消除了收缩应力, 并补偿了部分有树脂收缩产生的体积变化。

近年来, Mohsan Haider 等人通过对低收缩添加剂的进一步研究发现, 低收缩添加剂的膨胀机理很大程度上与固化时弹性模量的增加有关。只有当树脂具备足够的弹性后, 低收缩添加剂才开始膨胀以抵消树脂的固化收缩^[9~11]。

综上所述, 高温固化 LPA 收缩控制机理的一般步骤为: ①加热材料, 温度上升, 系统开始产生热膨胀; ②温度升高引起引发剂分解, 系统开始发生交联聚合, 固化开始; ③当相容的热塑性材料变得不相容, 系统开始分相, 形成独立的两相; ④没有反应的苯乙烯与 UP 在热塑性材料相中汇聚; ⑤随着聚合的进行, 温度及聚合的程度增加, 随着温度的升高 UP 相收缩, LPA 及没有反应的单体占据的体积增加, 补偿聚合收缩; ⑥LPA 相中的单体开始反应, 由于聚合导致的应力通过界面进入 LPA 相, 之后在 LPA 相中产生微穴; ⑦最终开始冷却, 在高于 UP 相的 T_g 之上 LPA 相与 UP 相的热膨胀效率大致相当, 在低于 UP 相的 T_g 之下, UP 相的冷收缩比 LPA 相的冷收缩低得多, 这种冷收缩的差异是引起 LPA 相外围逐渐形成微穴, 直至达到 LPA 的 T_g 。

3.2 中低温固化机理

由于 SMC/ BMC 模压条件为高温成型, 可作为高温成型的热塑性 LPA 的选择余地比较大。随着中低温模塑成型工艺(如 RTM、SCRIMP 等)的发展, 中低温固化机理的研究也有了一定的进展。树脂在中低温下固化温度变化不大, 收缩控制中热膨胀因素削弱了。因此 LPA 在低温下固化收缩控制的机理应与高温时有所不同, Wen Li 和 James Lee^[12, 13]在这方面作了大量的实验研究, 这方面的研究工作国内涉及很少。

Xia Cao 和 James Lee 等人研究了低温固化时, 第二单体对 LPA 收缩控制的作用。他们发现, 加入反应活性大的第二单体到 LPA 中, 能加速 LPA 相中的反应和增大 LPA 分子量。这有助于微孔的形成, 因而有好的收缩控制效果^[14~18]。

从大量的实验研究数据中提出低轮廓 UP 低温固化的收缩控制机理, 低轮廓不饱和聚酯树脂的固化可以分为以下四个阶段: 引发、相分离(包含两种类型: 旋节线分离和合并与长大)、凝胶以及微孔形成。

4 低收缩添加剂的最近走向

在防收缩的前提下, 对机械性能、内着色亦提出了较高要求, 这就要求结合已有的低收缩控制机理来合成一系列新型的低收缩添加剂^[19~23]。同时, 随着研究的不断深入, 低收缩控制机理, 特别是中低温收缩控制机理也在逐步地完善。

参考文献:

- [1] 沈开猷. 不饱和聚酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- [2] Lee Jeng-Huei, Lai Duen-Horng, Huang Yan-Jyi. Effects of Reactive Low-profile Additives on the Properties of Cured Unsaturated Polyester Resins. I. Volume Shrinkage and Internal Pigmentability[J]. Appl Polym Sci, 2005(98): 264~275.
- [3] Cao Xia, James Lee L. Effect of Nanoclay on Efficiency of Low Profile Additives (LPAs) on Shrinkage Control of Unsaturated Polyester (UP) Resin[C]. Annual Technical Conference-ANTEC, Conference Proceedings, v4, Society of Plastics Engineers Annual Technical Conference 2005, ANTEC 2005-Conference Proceedings, 2005: 348~352.
- [4] Huang Yan-jyi, Chu Cheng-jou, Dong jyh-ping. Effects of Chemical Structure of Polyurethane-Based Low-profile Additives on the Miscibility, Curing Behavior, Volume Shrinkage, Glass Transition Temperatures, and Mechanical Properties for Styrene/Unsaturated Polyester/Low-profile Additive Ternary Systems. I: Miscibility, Curing Behavior, and Volume Shrinkage [J]. J Appl Polym Sci, 2000(78): 543~557.
- [5] Huang Yan-jyi, Chu Cheng-jou, Dong Jyh-ping. Effects of Chemical Structure of Polyurethane-Based Low-Profile Additives on the Miscibility, Curing Behavior, Volume Shrinkage, Glass Transition Temperatures, and Mechanical Properties for Styrene/Unsaturated Polyester/Low-profile Additive Ternary Systems. II: Glass Transition Temperatures and Mechanical Properties[J]. J Appl Polym Sci, 2000(78): 558~568.
- [6] Boukhili R, Boukehili H, Ben Daly H, et al. Physical and Mechanical Properties of Pultruded Composites Containing Fillers and Low Profile Additives[J]. Polymer Composites, 2006 (27): 71~81.
- [7] 夏雨, 田正刚, 薛忠民, 等. 树脂固化过程中相分离的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2004 (3): 45~46.
- [8] Tian Jing. A novel Explanation of the Low-Profile Mechanism for Unsaturated Polymer Resins Using Phase Diagrams[J]. Fibre Composites, 1996, 3(46): 42~48.
- [9] Boyard N, Vayer M, Sinturel C, et al. Study of the Porous Network Developed During Curing of Thermoset Blends Containing Low Molar Weight Saturated Polyester [J]. Polymer, 2005, 46(3): 661~669.

- [10] Boyard N, Vayer M, Sinturel C, et al. Investigation of Phase Separation Mechanisms of Thermoset Polymer Blends by Time - resolved SAXS [J]. European Polymer Journal, 2005, 41(6):1333 - 1341.
- [11] Mohsan Haider, Pascal Hubert, Larry Lessard. Cure Shrinkage Characterization and Modeling of a Polyester Resin Containing Low Profile Additives[J]. Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(3):994 - 1009.
- [12] Li W, James Lee L. Shrinkage Control of Low Profile Unsaturated Polyester Resins Cured at Low Temperature [J]. Polymer, 1998, 39(23):5677 - 5687.
- [13] James Lee L. Control of Unsaturated Polyester (UP) / Styrene (St)/Low - profile Additive (LPA) Systems Cured at Low Temperatures[J]. J Applied Polymer Science, 2001, 82(3):738 - 749.
- [14] Xia Cao, James Lee L. Control of Volume Shrinkage and Residual Styrene of Unsaturated Polyester Resins Cured at Low Temperatures. II. Effect of comonomer[J]. Polymer, 2003(44):1507 - 1516.
- [15] Xia Cao, James Lee L. Control of Shrinkage and Residual Styrene of Unsaturated Polyester Resins Cured at Low Temperatures: I. Effect of Curing Agents[J]. Polymer, 2003(44):1893 - 1902.
- [16] Li W, Lee L J, Hsu K H. 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.
- [17] Li qun Xu, James Lee L. Effect of Nanoclay on Shrinkage Control of Low Profile Unsaturated Polyester (UP) Resin Cured at Room Temperature[J]. Polymer, 2004(45):7325 - 7334.
- [18] Xia Cao, James Lee L. Effect of Co-promoter and Secondary Monomer on Shrinkage Control of Unsaturated Polyester (UP)/Styrene (St)/Low - profile Additive (LPA) Systems Cured at Low Temperatures[J]. J Applied Polymer Science, 2001(82):738 - 749.
- [19] 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.
- [20] 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(7):140 - 143.
- [21] Dong Jyh-Ping, Chiu Sheng-Guey, Hsu Mann-Wen, et al. Effects of Reactive Low - profile Additives on the Volume Shrinkage and Internal Pigmentability for Low-temperature Cure of Unsaturated Polyester[J]. J Applied Polymer Science, 2006(100):967 - 979.
- [22] Bulliard X, Michaud V, Manson J A E. Low - profile Mechanisms in a PVAc/Polyester blend[J]. Polymer Engineering and Science, 2006(46):303 - 313.
- [23] Mohamad Hosain Beheshty, Mehran Hayaty, Mehdy Vafayan. Evaluation of Low - profile Additives in the Curing of Unsaturated Polyester Resins at Low Temperatures[J]. Iranian Polymer, 2006(15):143 - 153.

(上接第 17 页)

1 - 氰乙基 - 2 - 乙基 - 4 - 甲基咪唑 (2E4MZ - CN)、2 - 十一烷基咪唑 (C11Z)、1 - 氰乙基 - 2 - 十一烷基咪唑 (C11Z - CN) 和 2 - 十七烷基咪唑 (C17Z) 这 5 种咪唑促进剂的丁腈橡胶增韧的环氧树脂胶粘剂的固化反应性、动态力学性能及其制备的 FCCL 的基本性能, 认为使用含 2E4MZ - CN 促进剂的环氧树脂/丁腈橡胶体系的胶粘剂制备挠性覆铜板最合适。

参考文献:

- [1] 蔡积庆. FPC 的新用途和材料技术[J]. 印制电路信息, 2004 (4):41 - 45.

- [2] Bobby Russell, Richard Chartoff. The Influence of Cure Conditions on the Morphology and Phase Distribution in a Rubber - modified Epoxy Resin Using Scanning Electron Microscopy and atomic Force Microscopy[J]. Polymer, 2005 (46):785 - 798.
- [3] Shinn - Gwo Hong, Chau - Kai Chan. The Curing Behaviors of the Epoxy/Dicyanamide System Modified with Epoxidized Natural Rubber[J]. Thermochemical Acta, 2004 (417):99 - 106.
- [4] 何崇军,蔡立彬,崔英德. 环氧树脂固化体系研究进展[J]. 广州化工, 2002, 30(4):109 - 111.
- [5] 张健,韩孝族. 液体橡胶增韧环氧树脂/咪唑体系的形态与力学性能[J]. 应用化学, 2005, 22(12):1333 - 1337.
- [6] 李非,姚兴芝,王西新. 1 - (β - 氰乙基) - 2 - 甲基咪唑的合成及性能研究[J]. 南阳师范学院学报, 2005, 4(6):52 - 53.