

片状模塑料快速固化引发体系

孙巍^{1,2}, 王继辉¹, 郑学森², 翟国芳², 潘徽辉²

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070; 2. 北京汽车玻璃钢有限公司, 北京 102101)

摘要: 主要针对片状模塑料(SMC)快速固化引发体系进行了研究。通过对不同类型的引发剂以及不同复合比例的引发体系对树脂糊固化特性及贮存寿命影响的研究,得到了复合引发体系的最佳比例,实现了树脂糊贮存寿命与固化时间的平衡。同时,还研究了复合引发体系对 SMC 物理机械性能的影响。结果表明:采用复合引发体系可以实现 SMC 固化时间缩短 40%,材料的各项物理机械性能基本保持不变。

关键词: 快速固化; SMC; 复合引发体系; 贮存寿命

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

文章编号: 1671-4431(2008)01-0032-04

Research on Compound Rapid Cure Initiation System for SMC

SUN Wei^{1,2}, WANG Ji-hui¹, ZHENG Xue-sen², ZHAI Guo-fang², PAN Hui-hui²

(1. School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Beijing FRP Auto Parts Corp Ltd, Beijing 102101, China)

Abstract: A dual initiator system for rapid cure SMC processing was developed and an optimum recipe of the dual initiator system was obtained by investigating the effects of initiator types and their proportions on the cure and shelf life of SMC paste, with the balance of curing time and shelf life of SMC paste achieved. Furthermore, the effects of the rapid cure initiator system on the mechanical properties of SMC were investigated. The results showed that the balance between curing time and shelf life of SMC could hardly be realized by single initiator and that the dual initiator system which combined high temperature and low temperature initiators could offer an optimal solution. The curing time of SMC using the dual initiator system was shorter 40 percent than that using single high temperature initiator, and mechanical properties haven't obviously difference.

Key words: rapid cure; SMC; compound initiation system; shelf life

随着汽车新材料需求量的持续增长,对材料质量提出了更高的要求,片状模塑料(SMC)制品尤其是大型模压制品的种类和生产规模不断增加,迫切需提高国内 SMC 制品的质量和成型效率。SMC 固化体系是制约 SMC 模压工艺和生产效率的关键,对 SMC 制品的性能有着至关重要的影响。国内外研究工作者对不饱和聚酯树脂的引发体系开展了许多工作^[1-3],但多为方向性、指导性内容。国外发达国家多采用快速固化体系,结合自动化辅助生产设备和高精度压机实现 SMC 制品成型的高效率^[4,5]。目前国内工业界 SMC 的固化体系一直沿用单一过氧化苯甲酰叔丁酯(TBPB)体系,大多只能依靠增加压机台数或延长压机的运行时间来满足大批量的供货要求。因此开展 SMC 固化引发体系的理论和实验研究,对提高 SMC 制品生产效率、优化工艺参数、降低模具工装设备投资、节约能源、满足大批量供货具有重要的理论和实际意义。该文针对不同类型的引发剂进行了研究,通过采用高温引发剂与低温引发剂复合的方法,在保持 SMC 贮存寿命基本不变的同时实现了产品的快速固化成型。

收稿日期:2007-09-27.

基金项目:国家 863 项目(2001AA335020).

作者简介:孙巍(1962-),男,教授,博导. E-mail:jhwang@whut.edu.cn

1 实 验

1)原材料 试验所用不饱和聚酯树脂为 DS901、低收缩和低轮廓添加剂分别为 DH804 和 DP829,由金陵帝斯曼树脂有限公司提供,具体指标见表 1。所用引发剂均由阿克苏过氧化物有限公司提供,物理特性见表 2。

2)试验仪器及方法 贮存期用 500 g 团状模塑料(BMC)树脂糊在 30 ℃ 由上海利浦自动化仪表厂生产的恒温箱中进行测定;平板胶凝时间用 8 g 树脂在可加热的平板上测定;最短成型时间和最大流动时间用位移计在模具上测定;127 ℃ 反应活性按照 GB 7193.4 使用上海自动化仪表有限公司的反应活性测试仪测定;材料力学性能在 Instron1341 型万能材料实验机上进行测试。拉伸强度按 GB 1447—83 执行;弯曲强度按 GB 1449—83 执行;冲击强度按 GB 1451—83 执行;巴氏硬度按 GB 3854 执行;收缩率按 JIS K6911 执行。试验使用的 BMC 树脂糊及 SMC 的组成见表 3。

3)快速固化引发体系选择机理 一般 SMC 的固化反应是自由基链增长聚合的过程。在这一过程中有 4 个关键的描述参数:引发时间 t_i ,到达最大反应速率的时间 t_m ,固化时间 t_c 及反应时间 t_r 。这 4 个参数都是固化温度的函数。对于理想的模塑料,为了缩短成型周期应该使固化时间 t_c 尽可能短,而引发时间 t_i 应足够长以满足模压料流动需要和防止过早固化,即从成型的角度应使反应时间 t_r 尽可能短。

SMC 的引发剂主要是过氧化物,通常采用高温引发剂 TBPB,其半衰期分解温度为 120 ℃,达到足够引发反应的自由基浓度的时间较长,使 SMC 树脂体系启动固化反应的时间较长,因此需要选择与引发分解温度更低的引发剂复合使用,利用其协同效应,可以在降低成型温度的同时提高固化速度、延长贮存期以及改善产品质量,适应于快速固化 SMC 成型工艺。

2 结果与讨论

2.1 单一引发体系的选择

表 4 是不同类型的引发剂在标准 BMC 树脂糊中的特性测试结果。由表可见对于引发剂 C1、C2 和 C3 由于其活化温度较低,使得由其制备的树脂糊的贮存期和胶凝时间均较短,但固化速度较快;C4 的贮存期中等,胶凝时间较短;C5 和 C6 的贮存期、胶凝时间以及固化速率均为中等。对于活化温度为 80 ℃ 的引发剂 C7、C8 和 C9,其贮存期中等,流动期较长,但固化速率稍慢一些。

根据快速引发体系选择的机理,所选择的引发剂应能在常温安全贮存且活化温度中等,同时要求其应用于 SMC 中保证其贮存期足够长,流动期中等,

表 1 不饱和聚酯树脂及添加剂的物理性能

名称	粘度/(Pa·s) (23 ℃)	固含量/ %	酸值/ (mgKOH·g ⁻¹)	胶凝时间/min (127 ℃)
DS901	18.6	67	17.6	12
DH804	20.0	40	3.9	
DP829	22.3	43	5.2	

表 2 不同引发剂的物理特性

特性	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
贮存温度/℃	20	20	20	20	25	25	25	25	25
活化温度/℃	60	60	60	60	70	80	80	80	80

表 3 测定所用团状模塑料组成

BMC/SMC 类型	标准型	低收缩型	低轮廓型
DS901	100	65	60
DH804		35	
DP829			40
苯乙烯	5	5	5
硬脂酸锌	5	5	5
填料	200	200	200
增稠剂	0.75	0.75	0.75
引发剂	可变	可变	可变

表 4 不同引发剂在标准 BMC 树脂糊中的特性

引发剂	存储期 (30 ℃)/d	最短成型时间 (145 ℃)/s	平板胶凝时间/s	
			120 ℃	140 ℃
C1	10	12	10	4
C2	12	12	12	4
C3	13	14	13	5
C4	50	14	16	5
C5	>180	33	32	10
C6	50	46	56	17
C7	55	59	83	22
C8	65	60	85	22
C9	>180	95	170	30

固化速度较快。由表 4 的分析可见,使用单一的引发体系很难达到树脂糊贮存寿命和固化时间之间的平衡。

2.2 复合引发体系的选择

表 5 是不同比例的复合引发体系在纯树脂中 127 ℃ 下的固化活性和 30 ℃ 下的存放寿命。根据快速固化机理,要达到树脂糊存放寿命和固化时间的平衡,使用复合引发体系是最佳的选择^[6]。由表 5 的结果可知,采用

表 5 复合引发体系对纯树脂中固化活性和存放寿命的影响

过氧化物	胶凝时间/min	固化时间/min	放热峰温度/℃	存放寿命(30 ℃)/d
$w(C8)/w(C4)$				
100/0	2.9	3.8	200	46
90/10	1.9	2.6	189	34
80/20	1.5	2.4	184	28
50/50	0.8	1.7	177	23
0/100	0.5	1.5	168	20
$w(C5)/w(C4)$				
100/0	1.4	2.3	186	95
90/10	1.3	2.1	179	53
80/20	1.2	2.0	178	41
50/50	0.6	1.5	168	22
0/100	0.5	1.5	168	20

存放期中等、流动期较长、固化速率稍慢的引发剂 C8 和存储期中等、固化和胶凝时间较短的引发剂 C4 的复合体系较单一引发剂 C8 时凝胶和固化时间明显缩短。如加入 10% 的 C4 后能使以 C8 为引发剂的树脂糊在 127 ℃ 下的固化时间由 3.8 min 减少到 2.6 min,缩短约 32% 的固化时间。同时由复合引发体系制备的 SMC 贮存寿命较单一引发剂 C4 的长,综合考虑认为二者的最佳复合比例应该为 C8:C4=80:20,按这一比例的复合引发体系可以很好地实现树脂糊贮存寿命和固化时间之间的平衡。当使用贮存期较长,胶凝时间和固化时间中等的引发剂 C5 和 C4 复合后,由于二者胶凝时间和固化时间基本一致,仅可部分达到树脂糊存放寿命和固化时间的平衡,效果不太明显。C8 和 C4 复合后能加快固化反应速率的基本原理可以被认为是,在树脂糊的固化过程中,活化温度较低的引发剂 C4 首先开始分解生成活化的自由基,树脂糊被引发开始交联反应,树脂糊交联反应放出热量,使局部温度迅速升高,此时活化温度较高的引发剂 C8 也开始分解,进一步加快了树脂糊的反应速率,从而达到复合后快速固化的效果。这与许多学者的研究结论基本一致^[7,8]。

2.3 快速固化体系对 SMC 固化特性的影响

表 6 为采用 $w(C8):w(C4)=80:20$ 的快速复合引发体系在 150 ℃ 模压条件下对不同类型 SMC 固化特性影响结果。由表 6 可见,使用复合引发体系后,对于标准型 SMC 的贮存期略有降低,但对于低收缩型和低轮廓型 SMC 基本无影响。由此可见,采用复

表 6 快速固化引发体系对不同类型 SMC 固化特性的影响

固化特性	存储期 30 ℃ /d	最长流动时间/s	最短成型时间/s
标准型	62	12	27
低收缩型	65	15	30
低轮廓型	65	15	32

合引发体系时在 2 种引发剂比例适当的条件下,可以实现模塑料贮存期与单一高温引发剂的贮存期基本相同,即使用 20% 的 C4 替代 C8 对模塑料的使用寿命基本无影响。使用复合引发体系后,对于标准型模塑料的最大流动时间由单一使用 C8 引发剂的 22 s 降低到 12 s,最短成型时间也由 60 s 降低到 27 s,缩短 55%;对于低收缩型和低轮廓型模塑料成型时间分别缩短了 50% 和 46.7%。因此,该复合引发体系不仅可以显著缩短模塑料的成型时间,同时还能保持模塑料的使用寿命基本不变,很好地实现了存储期和固化时间二者之间的平衡关系。

2.4 快速固化体系对 SMC 物理机械性能的影响

表 7 是采用 $w(C8):w(C4)=80:20$ 的复合引发体系对低轮廓型 SMC 物理机械性能影响的结果。由表 7 可见,在保压时间缩短 40% 后,采用复合引发体系的低轮廓型 SMC 的拉伸强度、弯曲强度与采用单一 C8 引发剂时相比基本没有变化,冲击强度略有降低,但间接表征固化程度的巴氏硬度还略为升高。因此认为采用复合引发剂在成型周期缩短 40% 后,产品的物理机械性能基本保持不变。

表 7 引发体系对 SMC 物理机械性能的影响

引发剂类型	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	冲击强度/(kJ·m ⁻²)	巴氏硬度	收缩率/%
C8 应发剂	75	176	81	55	0.01
复合应发剂	74	174	77	57	0.01

3 结 论

- a. 使用单一的引发体系很难实现 SMC 贮存寿命和固化速度之间的平衡,采用高温引发剂与低温引发剂的复合体系是实现二者平衡的最佳方法。
- b. 高温引发剂 C8 和低温引发剂 C4 按 $w(C8):w(C4)=80:20$ 进行复合,可实现 SMC 贮存寿命和固化时间优化。
- c. 采用快速固化引发体系 SMC 和采用单一高温引发剂 SMC 相比,固化时间缩短约 40%,各项物理机械性能均无明显变化。

参考文献

[1] Pichaud S, Duteurtre X, Fit A, et al. Chimiorheological and Dielectric Studies of Epoxy-amines for Processing Control[J]. Polymer Int, 1999,48:1205-1218.

[2] 黄家康. 聚酯模塑料生产与成型技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002.

[3] 郭逢治. 不饱和聚酯树脂固化放热曲线的测试及其应用[J]. 塑料工业,1981,(4):38-41.

[4] Lee L J. Curing of Compression Moulded Sheet Moulding Compound[J]. Polym Eng Sci, 1981, 21(8): 483-497.

[5] Ramis X, Salla J M. Effect of Initiator Content and Temperature on the Curing of an Unsaturated Polyester Resin[J]. J Polym Sci, 1999,37(8):751-68.

[6] Dai-Soo L, Chang Dae H. Effect of Chemical Structure of Low-profile Additives on the Curing Behavior and Hemorheology of Unsaturated Polyester resin[J]. Polym Eng Sci, 1997,27(13):964-975.

[7] Kenny J M, Opalicki M. Process of Short Fibre/thermosetting Matrix Composites[J]. Composite Part A,1996,27(3): 229-238.

[8] Massardier-Nageotte V, Cara F, Maazouz A, et al. Prediction of the Curing Behavior for Unsaturated Polyester-styrene Systems Used for Monitoring Sheet Moulding Compounds (SMC) Process[J]. Composites Science and Technology, 2004, 64: 1855-1862.