第 14 卷 第 4 期 复 合 材 料 学 报 Vol. 14 No. 4
1997 年 10 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA October 1997

新型酚醛 SMC 增稠剂及增稠机理的研究

王继辉 薛理辉 沈大荣 李雪梅 梅启林
(武汉工业大学工程力学系, 武汉 430070)

摘 要 本文通过粘度实验, 研究了酚醛片状模塑料(P-SMC)的新型增稠剂。结果发现, B_2O_3 和 ZnO 混合体系是较好的酚醛树脂增稠剂; 当在 100 份树脂中加入 4 份 B_2O_3 和 1 份 ZnO 时, 可达到理想的增稠效果。文中还通过红外光谱探讨了 B_2O_3 和 ZnO 对酚醛片状模塑料的增稠机理, 分析表明 B_2O_3 对树脂有较好的增稠作用, ZnO 可延缓 B_2O_3 对树脂的增稠, 使增稠时间调节到较为理想的程度。

关键词 酚醛片状模塑料, 增稠机理, 红外光谱
中图分类号 V258

近年来, 不饱和聚酯基片状模塑料(UP-SMC)由于在工艺性、机械性、成本等方面的优点, 广泛应用于住宅建设、汽车等行业。但是随着对材料阻燃性能要求的提高, UP-SMC 的阻燃性、耐热性差的缺点使其应用受到了很大的限制; 使用阻燃聚酯可以在一定程度上满足使用要求, 但在应用中仍存在一系列问题, 例如, 采用卤素、氮或磷改性的不饱和聚酯 SMC, 由于其发烟率高, 着火时会产生有腐蚀性和毒性的副产品, 对人体造成致命的伤害。相比较而言, 酚醛片状模塑料(P-SMC)具有高阻燃性、低发烟密度、低毒、连续使用温度高以及与 UP-SMC 相当的力学性能, 高温时强度下降少等特点; 同时 P-SMC 料的粘度、线速度和其它机械参数类似于 UP-SMC, 可在生产 UP-SMC 的设备中制备等等, 这一切都充分显示了 P-SMC 的应用潜力。目前对 P-SMC 的开发、研究已成为世界范围内的热门课题[1~5]。

然而, 作为生产高质量 P-SMC 的关键之一: 增稠技术, 到目前为止尚未见到较为成熟的报导[6]。因此, 开展 P-SMC 增稠技术及增稠机理的研究, 无论在理论上, 还是实际应用上, 都具有重要意义。

1 增稠剂的确定

1.1 酚醛片状模塑料对增稠的要求

片状模塑料的增稠, 一般有以下三条途径[7]:

(1) 在 SMC 系统中加入有机盐或衍生物, 在碱金属或其他金属离子的作用下, 以化学螯合的形式键合, 增加分子量, 而不会产生凝胶的危险。

(2) 判断是否有类似离子交换物质的吸附作用的影响, 确定是否可形成高分子量物质。

(3) 调整增稠体系中的固态物质。例如: 阻聚剂、抑制剂等。

收修改稿、初稿日期: 1997-03-31, 1996-12-27。国家"九五"科技攻关项目资助项目

本文采用第一种途径增稠。

增稠剂种类很多。如 $Ca(OH)_2$, CaO, $Mg(OH)_2$, MgO, $ZnCl_2$, $CaCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, ZnO, Al_2O_3, BaO, B_2O_3, LiO, H_3BO_3, $Na_2B_4O_7$(四硼酸钠), $ZnO \cdot xB_2O_3$(硼酸锌), 偏硼酸等[7]。增稠剂对不同种类的树脂有着不同的增稠效果, 究竟哪一种或哪两种的复合适宜于钡酚醛树脂, 取决于P-SMC 的增稠要求。对P-SMC 这种半成品, 既要具有足够大的粘度以保持硬度, 又要在高温高压下具有可变性和柔软性, 还要在贮存中保持稳定, 也就是说, 不能导致流淌树脂, 不能由于自聚的变化而产生硬化。

1.2 粘度测试

1.2.1 原料和实验仪器

实验用钡酚醛树脂由北京玻璃钢研究设计院研制提供。粘度测试采用德国 HAAKE 公司的 RV2 型粘度计。

1.2.2 主要实验步骤

(1) 树脂糊的配制

将一定量的增稠剂加入至一定比例的稀释剂, 再加入到一定量的钡酚醛树脂中, 搅匀。

(2) 粘度测定

每种树脂糊至少增稠四天后测试粘度, 粘度测定每隔 2 小时一次, 记录下每种树脂糊的粘度变化过程。

1.2.3 实验结果及比较

典型粘度测试结果如图 1 至 6 及表 1 所示。

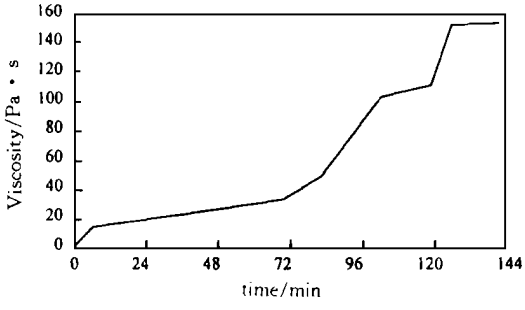


图 1　Ca 系增稠剂(1#)的粘度-时间曲线

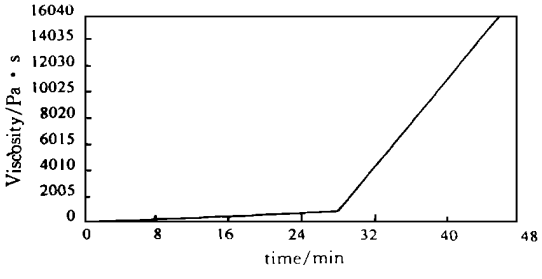


图 2　Al 系增稠剂(2#)的粘度-时间曲线

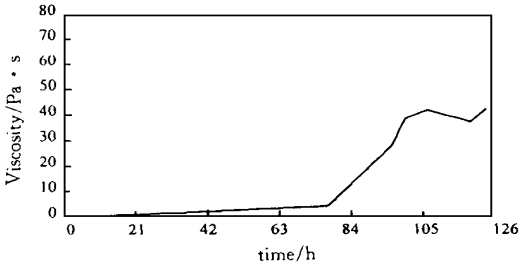


图 3　Mg 系增稠剂(3#)的粘度-时间曲线

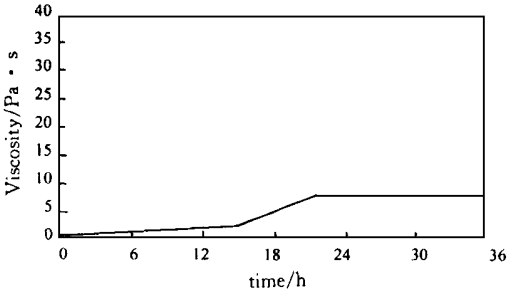


图 4　Fe 系增稠剂(4#)的粘度-时间曲线

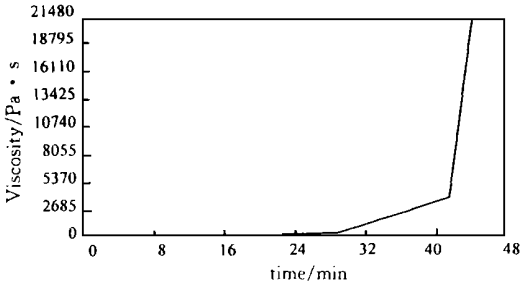


图 5 硼酸(5#)的粘度-时间曲线

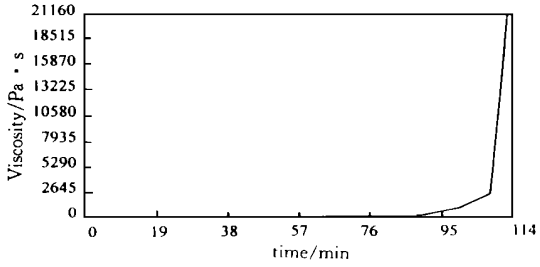


图 6 B_2O_3 和 ZnO 混和体系(6#)的粘度-时间曲线

表 **1** 不同增稠剂增稠情况比较

序号	增稠剂配方	三天内观察的现象	结 论
1#	$Ca(OH)_2/CaCl_2/CaO$ = 2∶2∶1	光泽不好, 红棕色粘稠液体	增稠缓慢, 且粘度不大, 达不到要求
2#	$Al_2O_3/AlCl_3$= 3∶2	棕色粘稠液体	低粘度时间长, 增稠缓慢, 粘度不够大
3#	$Mg(OH)_2/MgO$ = 3∶2	不变色	增稠缓慢, 达不到后期迅速增稠的粘度要求
4#	$FeCl_3$	蓝黑色液体	增稠效果不明显, 基本不增稠
5#	硼酸	光泽好, 深棕色	增稠效果明显, 粘度足以保证制品要求的外型, 但低粘度时间过短
6#	B_2O_3/ZnO= 4∶1	光泽好	增稠效果明显, 可保持适宜的低粘度时间, 粘度达到要求

注: 以上各样品中增稠剂所加份额为: 每 100 份(重量) 树脂加 5 份。

由实验结果可以看出, 1# ～4# 样品中所用增稠剂, 不适用于钡酚醛树脂, 达不到模压粘度要求, 而 5#、6# 样中所用增稠剂可使树脂达到压制粘度要求。但单独使用硼酸, 不但增稠过快, 而且考虑到硼酸具有弱酸性, 对成型模具有腐蚀性。因此选用硼酸锌作为增稠剂。

表 **2** 不同配比增稠剂效果比较

B_2O_3∶ZnO	增稠温度 / ℃	低粘度历时/ h	后期粘度/ cp	增稠效果
5∶0	40	6	3×10^7	过快
5∶1	40	12	1×10^7	稍快
4∶1	40	20	1×10^7	理想
4∶2	40	28	1×10^7	稍慢

注: 表中所示配比均为每 100 份(重量) 树脂所加增稠剂的量

1.2.4 增稠剂用量的确定

为了确定 B_2O_3 和 ZnO 混合体系中 B_2O_3 与 ZnO 的最佳百分比, 不同配比增稠剂的树脂糊样品粘度测试结果列于表 2。

由上述实验可知:

(1) B_2O_3 用量增加, 增稠速度加快, 粘度亦增加;

(2) ZnO 用量增加, 可延缓增稠历程, 但对后期粘度影响不明显;

(3) 当 B_2O_3 与 ZnO 的重量比为 4∶1 时, 可以达到较为理想的增稠效果。

2　增稠机理探讨

通过宏观和微观测试来研究 B_2O_3 和 ZnO 混合体系的增稠机理。

2.1　宏观实验及推测

进行如下实验:

(1) 树脂+ 水, 测其 PH 值, PH= 7, 树脂呈棕黄色;

(2) B_2O_3+ 水, PH= 6, 溶液透明;

(3) 树脂+ B_2O_3+ 水, PH= 3, 溶液变为绿色, 最终变为墨绿色, 粘度增加;

(4) 树脂+ ZnO+ 水, PH= 8, 溶液为淡黄色, 粘度无明显变化;

(5) 树脂+ B_2O_3+ ZnO, PH≈7, 溶液为淡绿色, 最终粘度增加, 但粘度增加不如(3) 明显。

从上述实验的前三个结果可以看出, 树脂与 B_2O_3 混合后, 体系的酸性增强, 说明混合后 H^+ 的相对浓度增加; 溶液由棕黄色变为绿色, 表明两物质间发生了化学反应; 溶液的粘度增加, 表明 B_2O_3 对酚醛树脂有增稠作用。在(4) 中, 往树脂中加入 ZnO 后, 体系的粘度无明显变化, 表明 ZnO 对树脂无增稠作用。在(5) 中, 同时往树脂中加入 B_2O_3 和 ZnO, 溶液接近呈中性, 表明 ZnO 具有中和作用; 最终粘度增加, 但不如(3) 明显, 表明 ZnO 的加入有延缓 B_2O_3 对树脂增稠作用的效应。

因此, 由上述宏观实验结果, 可作出如下推测:

(1) B_2O_3 对钡酚醛树脂有增稠作用;

(2) ZnO 有延缓 B_2O_3 对树脂增稠作用的效应。

2.2　红外光谱的分析

作纯 B_2O_3、纯酚醛树脂、酚醛树脂+ B_2O_3、酚醛树脂+ ZnO 的红外光谱图。

(1) 对 B_2O_3 红外光谱的分析:

由于 B_2O_3 的吸湿性极强, 暴露在空气中进行红外光谱测试易吸水形成硼酸, 在正常条件下所获得的 B_2O_3 谱图实际上是硼酸的红外光谱图, 将图 7 与标准硼酸[8]的红外谱图进行比较就可证实这一点。所以 B_2O_3 的增稠作用应为硼酸的增稠作用。

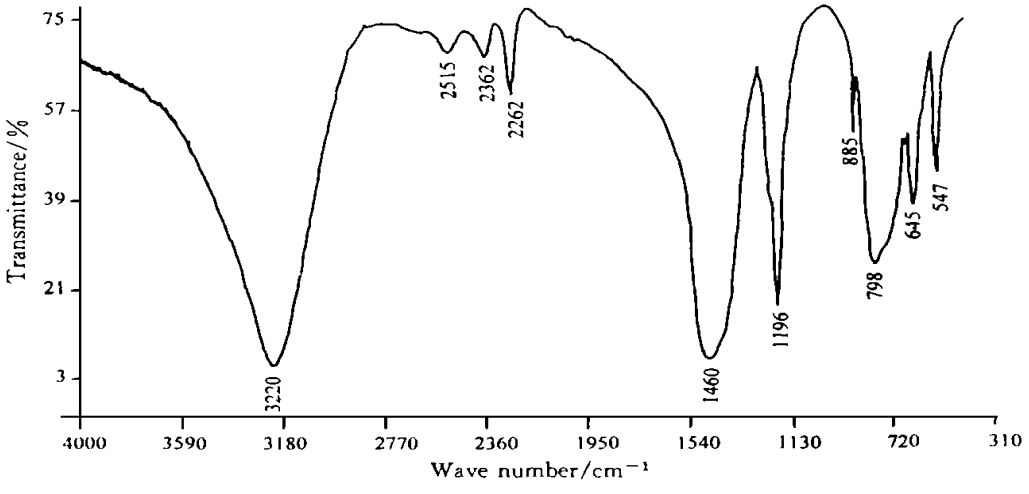


图7　B_2O_3 的红外光谱

图 7 中 3220cm^{-1}处的强宽峰为硼酸中氢键的伸缩振动吸收峰, 1460、1196cm^{-1}处的强峰为硼氧三角体的伸缩振动吸收峰, 798cm^{-1}附近的谱峰属硼氧键的弯曲振动及氢键的面外弯曲振动吸收峰, 而 2262、2362 与 2515cm^{-1}处的谱峰均为倍频与泛频峰[9]。

(2) B_2O_3 的作用

图 8(a) 为纯甲阶酚醛的红外光谱谱图, 图 8(b) 为甲阶酚醛树脂+ B_2O_3 的红外光谱谱图。从图 8(a) 中可以看出, 由于甲阶酚醛树脂中存在大量的羟甲基和苯酚—OH, 所以除了在 3373cm^{-1}处有强烈的—OH 振动吸收外, 还在 1000～1250cm^{-1}区域出现 C—O 伸缩振动吸收峰。756、828 及 887cm^{-1}表示苯环上的 1-2-6 与 1-2-4-6 取代, 苯环上的 C—H 伸缩振动表现在 3024cm^{-1}处的吸收峰, 2800～2941cm^{-1}处的吸收峰为亚甲基的伸缩振动, 亚甲基桥键的振动在 1483cm^{-1}处[10]。

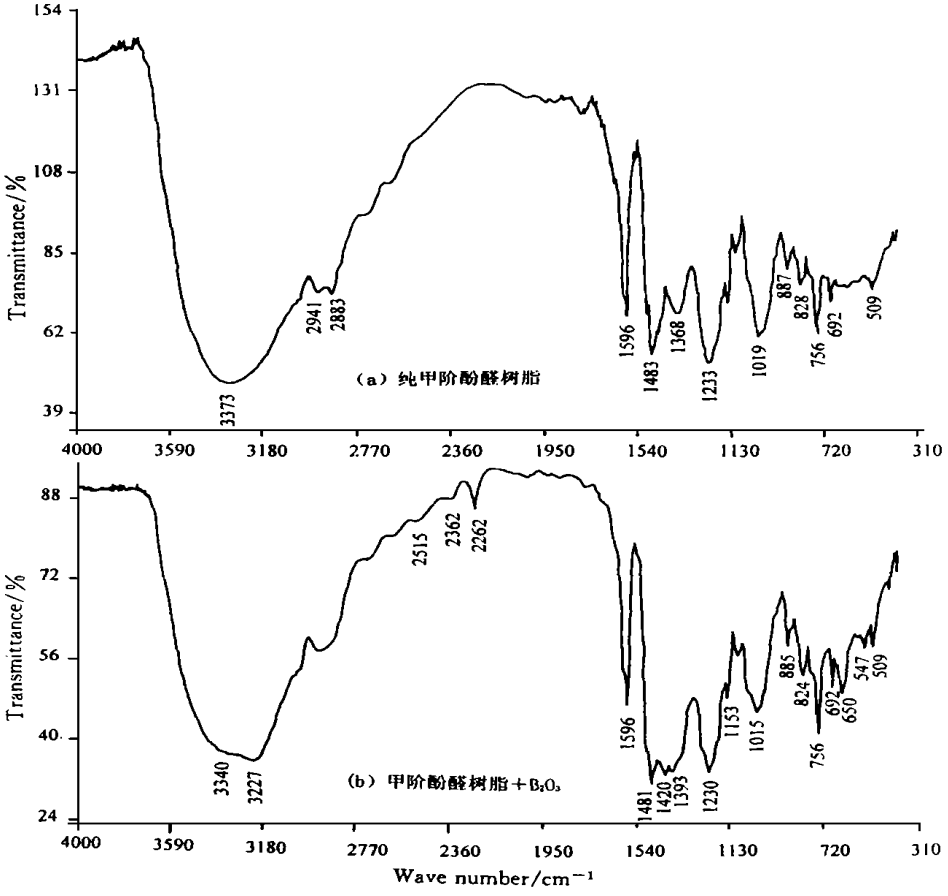


图 8 纯甲阶酚醛树脂与甲阶酚醛树脂+ B_2O_3 的红外光谱

比较图 8(b) 与图 8(a), 可以看出, 增加了 2362、2262、650、547cm^{-1}四个峰及 1400～1500cm^{-1}处的宽包峰, 说明树脂中加入了 B_2O_3 并存在游离态的硼酸。另外, 还增强了两个峰, 1420cm^{-1}与 1393cm^{-1}。通过比较硼酸根离子 BO_3^{3+} (只含三配位硼结构) 与四硼酸根离子 $B_4O_7^{2+}$ (同时含有三配位与四配位硼结构) 的红外吸收峰[8], 可以初步确定, 它们是由 BO_4 四面

体的伸缩振动引起的。

硼原子的外层电子构型为 $2S^2 2P^1$, 它有空的价电子轨道, 由于酚羟基上的氧有孤电子对, 因而它们之间可以形成配位键[11]。由于 B、O 间发生配位, 电子从 O 偏向 B, 导致 O—H 间键力减弱, H^+ 增加, 体系酸性增强, 这从体系的 PH 值实验及图 8(b) 中可以得到确认, 在图 8(b) 中—OH 的伸缩振动 3340cm^{-1}附近的吸收峰减弱并向低波数移动。

(3) ZnO 的作用

甲阶酚醛树脂+ ZnO 的红外光谱如图 9 所示, 将其与纯甲阶酚醛树脂的红外光谱谱图比较, 发现除在 2350cm^{-1}处多一微弱峰表明样品中溶解有少量空气中的 CO_2 外, 原有峰的位置及相对强度均未发生变化, 说明 ZnO 与酚醛树脂未发生反应, 因而不起增稠作用。

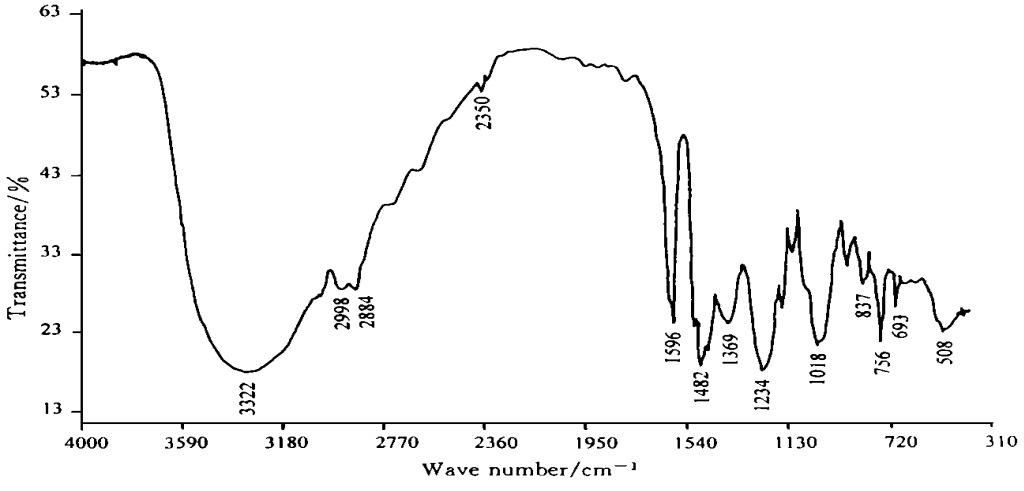


图 9　甲阶酚醛树脂+ ZnO 的红外光谱

ZnO 具有延缓 B_2O_3 的增稠作用, 这可能是因为 ZnO 与 B_2O_3 作用生成硼酸锌, 而硼酸锌中的锌氧键比硼酸中的氢氧键力强, 影响了氧上的孤对电子对硼的空轨道的电子供给, 从而使其增稠速度及体系的最终粘度均不如单独使用 B_2O_3 高。

还作了 X 射线光电子能谱分析, 得到了类似结论[12]。

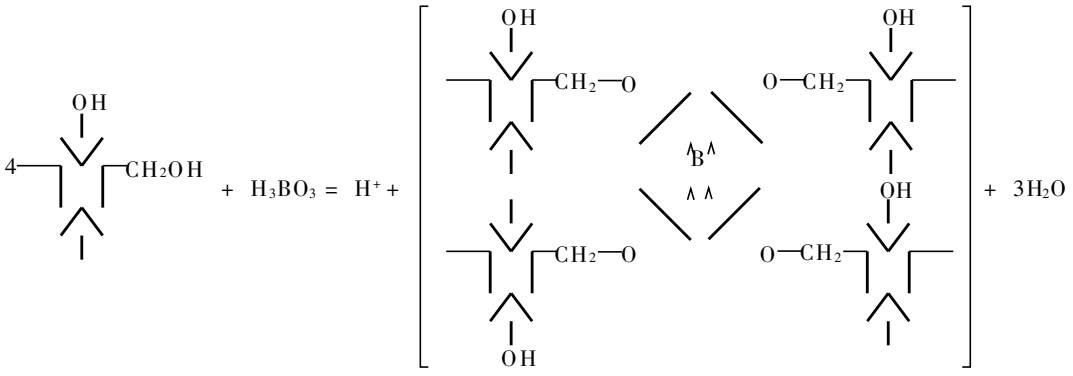
3　结　论

根据实验及分析, 可得出如下结论:

(1) ZnO 延缓 B_2O_3 的增稠作用是生成硼酸锌后, 减少了 B 与酚醛树脂中羟基上 O 配位的机会;

(2) B_2O_3 增稠是由于 B 接受了羟甲基中 O 的孤对电子, 形成配位键的结果, 其过程可表示如　、　。可见, 络合后, 分子量增大, 起到增稠的作用。

$$B_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3BO_3$$



参 考 文 献

1 Manoj K Gupta, *et al*. Phenolic sheet molding compound. 31st International SAMPLE Symposium, 1986, Apr. 7～10, 1480

2 Boinot F, *et al*. Phenolic SMC. 41st SPI, Reinforced Plastic/Composites Institute, 1986, Jan. 27～31, Session 18- E

3 Manoj K Gupta, *et al*. U.S. Patent 4,785,040. Nov. 15, 1988

4 Dibuz J J, *et al*. U.S. Patent 4,894,292. Jan. 16 1990

5 王继辉, 等. 酚醛 SMC 的性能研究, 玻璃钢/复合材料, 1997, 1: 22～25

6 Dailey T H, *et al*. Phenolic reinforced plastic in American—a status update, 44th SPI, Reinforced Plastic/Composites Institute, 1990, Feb. 12～15, Session 13- B

7 任国钢. 第三代酚醛树脂及其复合材料- 技术综述, 北京建材局玻璃钢研究院, 1992

8 Standard Raman Spectra. Sadtler Research Laboratories, 1 Inc. 1976

9 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 中文一雄著, 黄德如等译, 北京: 化学工业出版社, 1986. 130

10 王正熙编著. 聚合物红外光谱分析和鉴定, 成都: 四川大学出版社, 1989: 151～171

11 慈云祥, 周天泽编著. 分析化学中的配位化合物, 北京: 北京大学出版社, 1986. 167

12 王继辉, 等. 新型酚醛 SMC 增稠技术及增稠机理的 XPS 分析, 武汉工业大学学报, 1997, 3:

STUDY ON THE THICKENING AGENT OF PHENOLIC SHEET MOLDING COMPOUND AND ITS THICKENING MECHANISM

Wang Jihui Xue Lihui Shen Darong Li Xuemei Mei Qilin

(Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract The thickening agent of phenolic sheet molding compound and its thickening mechanism were studied in this paper. The thickening agent of phenolic sheet molding is investigated by the viscosity tests. The results show that the mixture of B_2O_3 and ZnO is the proper thickening agent of phenolic sheet molding compound and the suitable thickening effect can be achieved when 4 portion B_2O_3 and 1 portion ZnO are added into 100 portion phenolic resin. And at the same time, the infrared analysis is used to analyze the thickening mechanism of B_2O_3 and ZnO to the phenolic resin, respectively. It is found that B_2O_3 has fine effect of thickening on the phenolic resin and ZnO not only has no effect on the resin but also delays the effect of B_2O_3 thickening on the resin.

Key words phenolic sheet molding compound, thickening mechanism, infrared analysis