复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第25卷 第5期 10月 2008年
Vol. 25 No. 5 October 2008

文章编号：1000-3851(2008)05-0033-06

# 碳酸钙填料对不饱和聚酯树脂体积收缩的影响及其机制

陆 昶*[1,2]，燕小然[2]，邹犁野[3]，高常有[1]

（1. 浙江大学 高分子系，杭州 310027；2. 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，洛阳 471003；3. 杭州杭申绝缘材料有限公司，杭州 311234）

**摘 要：** 研究了 $CaCO_3$ 填料对不饱和聚酯树脂(UP)体积收缩性能的影响，通过 SEM、DSC、TG 和溶胀实验研究了其作用机制。填料的加入导致填料/UP 复合体系的体积收缩率先上升，后下降；用偶联剂对填料进行表面处理后加入复合体系中发现，复合体系的体积收缩率变小。填料主要通过以下 3 个方面影响复合体系的体积收缩：填料取代了部分树脂，有利于体系的体积收缩率下降；复合体系固化后在填料及 UP 界面处形成空隙，有利于复合体系体积收缩率的降低；填料抑制苯乙烯的挥发，导致体系中不饱和聚酯固化密度增大，使体系体积收缩率上升。偶联剂的加入增加了填料与树脂的界面作用力，且可使苯乙烯的挥发量增加，导致其交联密度下降，使体积收缩率下降。

**关键词：** 填料；不饱和聚酯；体积收缩；偶联剂；机制

**中图分类号：** TB332 **文献标志码：** A

## Effect of $CaCO_3$ fillers on volume shrinkage of unsaturated polyester and their mechanism

LU Chang*[1,2], YAN Xiaoran[2], ZOU Liye[3], GAO Changyou[1]

(1. Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Key Laboratory of Polymer Science and Nanotechnology, Chemical Engineering and Pharmaceutics School, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China; 3. Hangzhou Hangshen Insulant Limited Company, Hangzhou 311234, China)

**Abstract:** The effect of fillers on the volume shrinkage of the unsaturated polyester (UP) was studied. And the mechanism of $CaCO_3$ fillers influence on the volume shrinkage of UP was investigated by SEM, DSC, TG and swelling test. With the increase of the fillers in the $CaCO_3$/UP composites, the volume shrinkage ratio of the composites is improved at a lower filler amount, and then decreased at higher filler amounts. Compared with the composites obtained with the $CaCO_3$ fillers untreated with coupling agent, the composites obtained with the $CaCO_3$ fillers treated with coupling agent had a smaller volume shrinkage ratio. It was found that the $CaCO_3$ fillers influence the volume shrinkage of the composites by the following ways: in the composites the resin is replaced by fillers and the form of cavity between the interface of the resin and the fillers is beneficial to the decrease in volume shrinkage; the decrease of volatility of styrene by the fillers causes the decrease of the crosslinking density of the composites, resulting in increase of the volume shrinkage. The improvement of interface action between the fillers and the resin, and the decrease of volatility of styrene as a result of coupling agent application result in the decrease of crosslinking density, leading to the decrease of the volume shrinkage.

**Keywords:** filler; unsaturated polyester; volume shrinkage; coupling agent; mechanism

不饱和聚酯树脂(Unsaturated Polyester Resin，简称 UP)是三大热固性树脂之一，在工业、农业、交通、建筑以及国防工业方面有广泛的应用。不饱和聚酯分子链上的不饱和双键可与苯乙烯等不饱和单体发生交联反应形成立体网状大分子。在不饱和聚酯树脂的固化过程中，由于单元集结成核而引起分子堆积紧密，密度增加导致树脂产生 7%～10% 的体积收缩。不饱和聚酯固化过程中的体积收缩会导致制品产生裂纹、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

**收稿日期：** 2007-10-26；**收修改稿日期：** 2007-03-05
**基金项目：** 河南科技大学人才科研基金(05-071)；校科研基金资助项目(2006ZY029)
**通讯作者：** 陆 昶，博士，主要从事聚合物基复合材料的研究 E-mail：luchang139@sina.com

等问题，严重影响了不饱和聚酯树脂的应用[1]。为了降低不饱和聚酯固化时的体积收缩，可加入低收缩添加剂来抵制树脂固化时的体积收缩。目前常用的低收缩添加剂是热塑性树脂，如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等。该添加剂在较小的添加量下可使不饱和聚酯体系的体积收缩率降低至1%以下，甚至可实现零收缩。目前已有大量文献对低收缩添加剂抵制不饱和聚酯体积收缩的机制进行了研究[2-7]。

在不饱和聚酯树脂中常加入填料来降低其成本、改变体系流动性、提高复合材料的刚性等，同时，也有少量文献报道填料也可在一定程度降低不饱和聚酯固化时的体积收缩[8-10]。研究表明：填料的加入可使不饱和聚酯的体积收缩率下降，且填料的加入量越大，体系的体积收缩越小。同时，发现填料与低收缩剂具有协同作用，可使复合体系的体积收缩变小。但对填料抵制不饱和聚酯体积收缩的机制缺少系统阐述。因而，系统研究填料对不饱和聚酯树脂体积收缩的影响及其机制将有助于更加深入了解填料对UP性能的影响，同时，可为研究复合体系固化时的体积变化提供有益的补充。

本文作者研究了两种不同粒径的碳酸钙对碳酸钙/UP复合体系体积收缩的影响。发现填料对复合体系体积收缩的影响不同于文献报道，且偶联剂处理填料有利于复合体系的体积收缩降低。本文作者对其机制进行了系统研究。

## 1　实　验

### 1.1　主要原料

不饱和聚酯，深圳雅联化工实业有限公司；苯乙烯，分析纯，天津市福晨化学试剂厂；引发剂，叔丁基过氧化甲酯，宜兴市宏达塑化有限公司；偶联剂，$\gamma$-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，南京曙光化工厂；$CaCO_3$(18 $\mu$m，13 $\mu$m)，湖州市特中碳酸钙厂。

### 1.2　样品的制备

对于不含偶联剂的复合体系，将不饱和聚酯、苯乙烯、引发剂按100∶32∶2.5比例混合均匀后，按一定比例加入$CaCO_3$填料混合均匀($CaCO_3$与UP质量比分别为：0、0.5、1.5、2.5、3.5)；对于含偶联剂的复合体系，先称取$CaCO_3$质量分数为1%的偶联剂处理填料，然后再将处理后的$CaCO_3$按一定比例加入混合好的树脂中搅拌均匀($CaCO_3$与UP质量比分别为：0、0.5、1.5、2.5、3.5)。称取一定量混合好的样品加入模具中，在平板硫化机中进行固化成型。固化温度为150℃，固化压力为5 MPa，固化时间为10 min。

### 1.3　测试与表征

体积收缩率的测定[11]：对于固化前的样品，称取一定量置于密度瓶中，在25℃下采用密度法测量其密度；对于固化后的样品，将其粉碎后，在25℃下测量其密度。运用下式计算样品固化前后体积收缩率($\eta$)的变化，每组样品测量5次，取平均值：

$$\eta = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2} \times 100\%$$

其中：$\rho_1$为样品固化前的密度；$\rho_2$为样品固化后的密度。

扫描电镜(SEM)表征：将碳酸钙与树脂质量比为2.5的样品固化后冲击断裂，将断裂面喷金处理，用JSM-5610LV型扫描电镜观察试样断裂面形貌。

吸水率测定：将固化后的长条型样品表面打磨，将其在105～110℃烘箱中干燥8 h后，称取其质量为$W_1$；加入瓶中，将瓶子密封，抽真空至一定真空度后，加入一定量的水浸泡样品8 h，取出样品用滤纸将样品表面水除去后，称取其质量为$W_2$。采用下式计算其吸水率($A$)(每组样品测量5次，取平均值)：

$$A = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\%$$

溶胀度的测定：先将试样真空干燥至恒重，称取其质量计为$M_1$；再将其浸泡于丙酮中，浸泡24 h后取出，用滤纸擦干表面后称量，其质量计为$M_2$。运用下式计算其溶胀度($S$)(每组样品测量5次，取平均值)：

$$S = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100\%$$

苯乙烯挥发量的测定：将未用偶联剂处理的填料、树脂、苯乙烯及引发剂按一定比例混合好后，称取质量为$G_1$的样品置于质量为$G_2$的表面皿中，置于烘箱中于120℃固化1 h，取出称量质量得$G_3$。运用下式计算苯乙烯挥发度($V$)(每组样品测量5次，取平均值)：

$$V = \frac{G_1 + G_2 - G_3}{G_1} \times 100\%$$

差式扫描量热仪(DSC)及热失重分析(TG)：将碳酸钙与树脂质量比为2.5的样品混合好后，迅速用德国NETZSCH STA409PC型差式扫描量热仪，在Ar气保护下，以10℃/min的升温速率对试

样进行 DSC 分析及 TG 分析。

## 2　结果与讨论

### 2.1　填料对不饱和聚酯树脂体积收缩的影响

图 1 为 $CaCO_3$ 填料粒径及含量的变化对填料/不饱和聚酯体系固化后体积收缩率的影响。由图 1 可知，填料的加入会导致复合体系的体积收缩率出现先上升后下降的趋势。这与文献报道的填料会导致体系的收缩率下降的趋势存在不同。比较填料粒径对不饱和聚酯树脂体系的体积收缩影响发现，不同粒径的填料对复合体系的体积收缩率影响较为复杂，但都会造成复合体系的体积收缩率出现先上升后下降的趋势。对于将填料用偶联剂处理的复合体系，随填料用量的增加，体系的体积收缩率较未加偶联剂的体系大，且体系的体积收缩率随填料含量的增加而随之下降(图 2)。

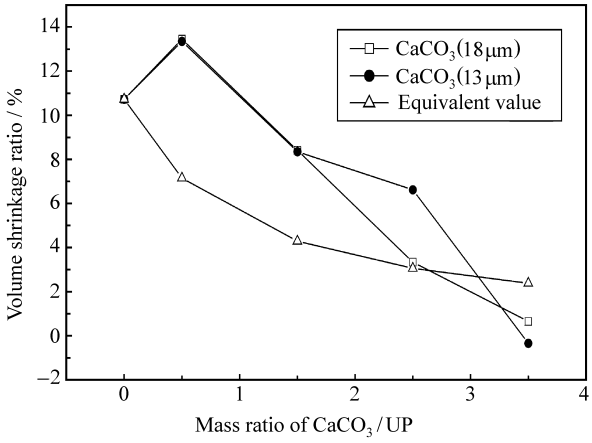



图 1　填料对 $CaCO_3$/UP 复合体系体积收缩率的影响

Fig. 1　Effects of fillers on the volume shrinkage ratio of $CaCO_3$/UP composites

由于本文中测量的是填料/UP 复合体系的体积收缩率，而填料在固化前后的体积不会发生变化。故可认为对于复合体系，由于大量不可收缩的填料替代了 UP，假如填料的加入对 UP 的固化收缩率不会产生影响，那么必然会导致复合体系的体积收缩率较 UP 低。为此，以 UP 的固化体积收缩率为基础，假设 UP 的固化体积收缩不受填料的影响，仅考虑填料替换复合体系中的 UP，从而导致复合体系体积收缩率发生变化，计算出复合体系的体积收缩率，计算结果如图 1 所示。由图 1 可知，该计算值与复合体系的实际测量值有较大差异。由此可见，填料对复合体系体积收缩率的影响不仅仅是由于填料取代了部分 UP，导致体系的体积收缩率下降，而是存在其它影响机制。为此，本文作者通过以下手段系统研究了填料影响复合体系体积收缩的机制。

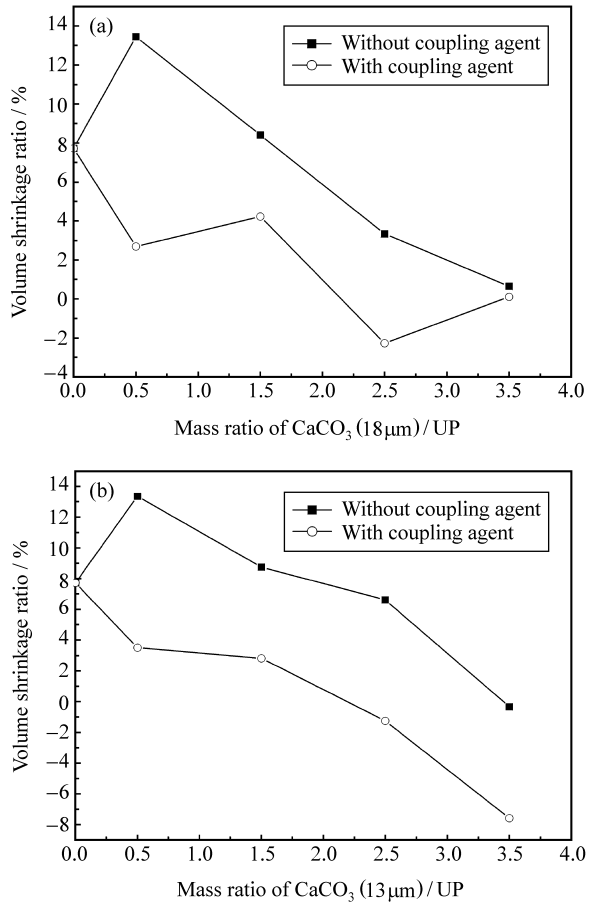



图 2　偶联剂处理填料对 $CaCO_3$/UP 复合体系体积收缩率的影响

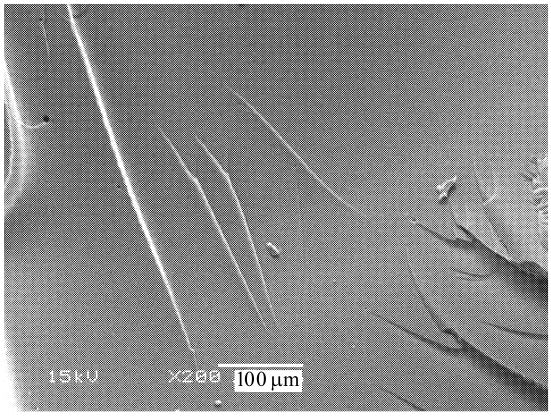
Fig. 2　Effect of filler modified with coupling agent on the volume shrinkage ratio of $CaCO_3$/UP composites

### 2.2　填料降低 $CaCO_3$/UP 复合体系体积收缩机制

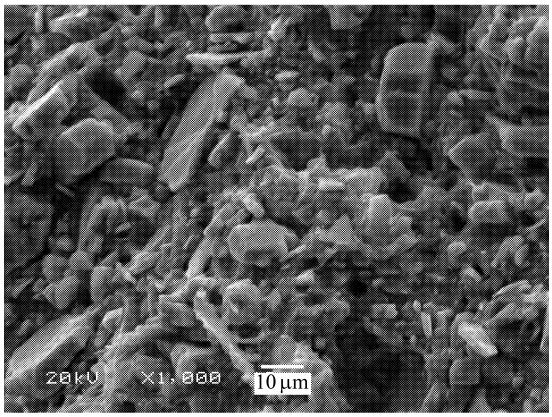
#### 2.2.1　SEM 形貌观察

通过 SEM 观察 UP 及复合体系的断面发现，对于 UP，其固化后的断面非常光滑，没有空隙存在(图 3(a))。对于未经偶联剂处理的填料/不饱和聚酯复合体系，填料在断面大量堆积且清晰可见，表明填料与不饱和聚酯的界面作用力较弱，导致填料在不饱和聚酯中不能充分分散，出现聚集现象(图 3(b))。将填料用偶联剂处理后，通过 SEM 观察发现，填料与树脂的界面较为模糊，且看不到明显的填料的痕迹，说明偶联剂的加入增加了填料与树脂的界面作用力，促进了填料在树脂中的分散(图 3(c))。通过以上分析可推测对于填料未经偶联剂处理的复合体系，由于填料和树脂的界面作用

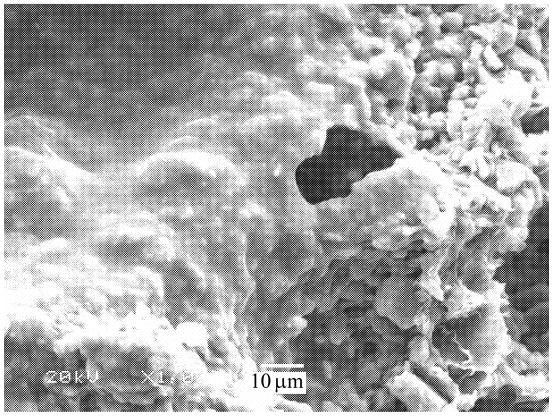
力较弱，在填料与树脂界面处存在大量空隙，而空隙的存在则会导致复合体系的体积收缩率下降。而对于用偶联剂处理填料的复合体系，由于偶联剂增加了树脂与填料的界面作用力，据此可推测填料与树脂界面的空隙可能会少于未加偶联剂的体系，但实际情况需通过其它方法加以证实。因此，复合体系固化后在填料与 UP 界面处形成空隙是导致复合体系体积收缩率下降的原因之一。




(a) UP




(b) $CaCO_3$ / UP , without coupling treatment




(c) $CaCO_3$ / UP , with coupling treatment

图 3　UP 及 $CaCO_3$/UP 复合材料断面 SEM 图

Fig. 3　SEM micrographs of the fractured surfaces of UP and $CaCO_3$/UP composites

2.2.2　固化试样吸水率的测量

为了验证填料与树脂界面空隙的存在，分别测量了 UP、未经偶联剂处理及用偶联剂处理填料与树脂复合体系固化后的吸水率，如表 1 所示。由表 1 可知，对于 UP 固化试样，其吸水率基本为零，说明 UP 固化后在内部不会形成空隙，该实验结果与 SEM 观测结果相符。填料的加入则导致复合体系的吸水率大幅上升，说明体系中有大量空隙存在。

对于用偶联剂处理填料的复合体系，其吸水率与未经偶联剂处理填料体系的吸水率基本相同，说明两者填料与树脂的界面空隙基本相同。该实验结果与 SEM 观察的结果不符。原因在于填料与树脂的界面空隙的多少和树脂与单个 $CaCO_3$ 粒子界面处生成的空隙及填料与树脂的接触面积有关。对于未经偶联剂处理的体系，由于填料的添加量较大，使得填料在树脂中大量团聚，导致树脂与填料的接触面积小于用偶联剂处理填料的体系；而对于用偶联剂处理填料的体系，虽然偶联剂增加了填料与树脂的界面作用力，降低了树脂与单个 $CaCO_3$ 粒子界面处的空隙量，但偶联剂的加入同时也降低了填料的团聚，增加了树脂与填料的界面接触面积，从而导致两者的吸水率相同。

**表 1　UP 及 $CaCO_3$/UP 复合体系的吸水率**

**Table 1　Ratio of water absorption of UP and $CaCO_3$/UP composites**

| Mass ratio of $CaCO_3$(18 μm)/UP | 0.5 | 1.5 | 2.5 |
|---|---|---|---|
| UP | — | 0.02 | — |
| With coupling agent | 0.32 | 0.43 | 0.50 |
| Without coupling agent | 0.34 | 0.40 | 0.58 |

2.2.3　苯乙烯挥发量的测定

本文中通过测量填料的加入对复合体系中苯乙烯挥发量的影响发现，少量填料的加入可导致复合体系苯乙烯挥发量的大幅下降；随着填料添加量进一步增加，复合体系苯乙烯的挥发量随之下降(图 4)。说明填料的加入会抑制苯乙烯的挥发，使得更多的苯乙烯参与固化反应，导致复合体系中不饱和聚酯的交联密度高于未加填料的不饱和聚酯树脂，从而导致复合体系中不饱和聚酯的体积收缩程度高于未加填料的体系。当填料的含量较小时，虽然填料的加入可在复合体系填料与树脂界面处生成空隙，同时，填料替代了部分树脂导致参与体积收缩的树脂量的减少，都有利于体系的体积收缩率

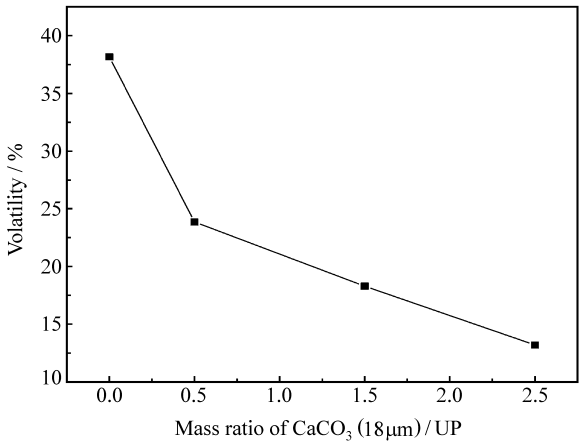



图 4　填料对 $CaCO_3$/UP 复合体系中苯乙烯挥发量的影响

Fig. 4　Effect of filler on the volatility of styrene of the $CaCO_3$/UP composites

下降。但由于交联密度的增加造成复合体系体积收缩率降低的程度高于以上两种原因造成复合体系体积收缩率降低的程度，使得复合材料整体上的体积收缩率高于未加填料的体系。随着填料用量的进一步增大，填料与树脂界面产生空隙的数量增多，同时，大量填料置换出较多树脂，使复合体系的体积收缩率随填料用量的增加而下降。

2.2.4　固化试样溶胀度的测定

**表 2　UP 及 $CaCO_3$/UP 在丙酮中的溶胀度**

**Table 2　Swelling ability of UP and $CaCO_3$/UP composites in acetone**

| Sample | Swelling ability/% | Standard deviation |
|---|---|---|
| UP | 20.80 | 0.09 |
| $CaCO_3$ without coupling agent (18 μm)/UP=2.5 | 1.88 | 0.11 |
| $CaCO_3$ with coupling agent (18 μm)/UP=2.5 | 3.49 | 0.15 |

由图 2 可知，偶联剂的加入可使复合体系的体积收缩率小于未加偶联剂的体系，而由表 1 可知，二者固化后生成的空隙基本相同。因此，认为还有其它因素影响复合体系的体积收缩。为此，本文中测量了 UP 及复合体系的溶胀度，如表 2 所示。由表 2 可知，UP 固化后的体积收缩率明显高于复合体系。原因在于 UP 固化时苯乙烯的挥发量远高于复合体系，从而导致其交联程度下降；偶联剂的加入可导致复合体系的溶胀度高于未加偶联剂的体系。说明偶联剂的加入，增加了填料与不饱和聚酯的界面作用力，使得树脂固化时分子链的运动受限，导致复合体系的交联密度下降，从而使得体系的体积收缩率小于未加偶联剂的体系。

2.2.5　DSC 分析

通过分析固化试样的溶胀度发现，加入偶联剂会导致复合体系的交联密度下降。为了进一步验证该实验结果，本文中还对未加及加入偶联剂的复合体系进行了 DSC 分析，结果如表 3 所示。由表 3 可知，对于未加偶联剂的复合体系，其固化反应热明显高于加入偶联剂的复合体系，说明偶联剂的加入会导致复合体系的反应程度下降，使得复合体系的交联密度下降，从而致使其体积收缩率下降。

**表 3　偶联剂对 $CaCO_3$/UP 复合体系固化反应热的影响**

**Table 3　Effect of coupling agent on area of curing reaction heat of $CaCO_3$/UP composites**

| $CaCO_3$ (18 μm)/UP = 2.5 | Curing reaction heat/($J \cdot g^{-1}$) |
|---|---|
| Without coupling agent | 71.53 |
| With coupling agent | 45.54 |

2.2.6　TG 分析

为了研究偶联剂的加入导致复合体系的固化放热峰面积下降的原因，本文中还对未加及加入偶联剂的复合体系进行了 TG 分析，如图 5 所示。由图 5 可知，偶联剂的加入可导致复合体系固化过程中苯乙烯的挥发量上升，从而使得参与固化反应的苯乙烯的量较未加偶联剂的复合体系少，导致复合体系的固化放热峰下降，有利于复合体系的体积收缩率下降。

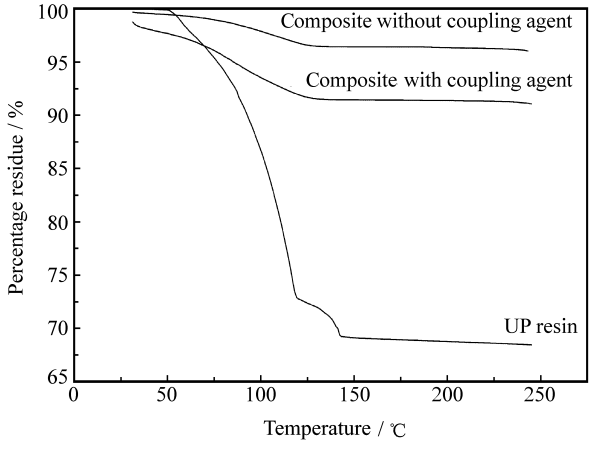



图 5　UP 及 $CaCO_3$/UP 复合体系的 TG 曲线

Fig. 5　Thermogravimetric curse of UP resin and $CaCO_3$/UP composites

由此可知，对于含有偶联剂的复合体系，偶联剂

的引入一方面可增加填料与树脂的界面作用力，使得树脂分子链固化时运动受限，造成其交联密度下降；另一方面，偶联剂的加入还导致复合体系固化过程中苯乙烯的挥发量增大，从而造成交联网络中的交联键减少，使其交联密度下降。两者综合作用导致偶联剂的加入降低了复合体系的体积收缩率。

## 3 结　论

（1）填料的加入导致复合体系的体积收缩率出现先上升、后下降的趋势。

（2）加入偶联剂后，复合体系的体积收缩率较未加偶联剂的体系有了较大幅度的降低。

（3）填料的加入导致复合体系体积收缩率发生变化是由以下因素决定的：填料取代了部分树脂，有利于体系的体积收缩率下降；复合体系固化后在填料及 UP 界面处形成空隙，从而有利于复合体系体积收缩率的降低；填料抑制苯乙烯的挥发，导致体系中不饱和聚酯固化密度增大，使得体系体积收缩率上升。

（4）偶联剂的加入一方面可增加填料与树脂的界面作用力，使得树脂分子链固化时运动受限，造成其交联密度下降；另一方面，偶联剂的加入还导致复合体系固化过程中苯乙烯的挥发量增大，从而造成交联网络中的交联键减少，使其交联密度下降。两者综合作用导致偶联剂的加入降低了复合体系的体积收缩率。

## 参考文献：


[1] 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，2002：155-156.

[2] Liu C J，Kiasat M S，Nijhof A H J，et al. Effect of the addition of a low profile additive on the curing shrinkage of an unsaturated polyester resin [J]. Polymer Engineering and Science，1999，39(1)：18-25.

[3] Li W，Lee J L. Shrinkage control of low-profile unsaturated polyester resins cured at low temperature [J]. Polymer，1998，39(23)：5677-5687.

[4] Boyard N，Vayer M，Sinturel C，Erre R. Phase-separation mechanism and corresponding final morphologies of thermoset blends based on unsaturated polyester and low-molar-weight saturated polyester [J]. Journal of Applied Polymer Science，2005，95(6)：1459-1472.

[5] Kinkelaar M，Wang B，Lee J L. Shrinkage behavior of low-profile unsaturated polyester resins [J]. Polymer，1994，35(14)：3011-3022.

[6] Huang Y J，Liang C M. Volume shrinkage characteristics in the cure of low-shrink unsaturated polyester resins [J]. Polymer，1996，37(3)：401-412.

[7] Hsu C P，Lee L J. Microstructure formation in the cure of low shrinkage unsaturated polyester resin [C]// ANTEC 89-47th Annual Technical Conference of SPE. New York：Society of Plastics Engineers，1989：598-603.

[8] Xu L Q，Lee L J. Effect of nanoclay on shrinkage control of low-profile unsaturated polyester (UP) resin cured at room temperature [J]. Polymer，2004，45(21)：7325-7334.

[9] Bucknall C B，Partridge I K，Phillips M J. Mechanism of shrinkage control in polyester resins containing low-profile additives [J]. Polymer，1991，32(4)：636-640.

[10] Zhang Z，Zhu S. Microvoids in unsaturated polyester resins containing poly (vinyl acetate) and composites with calcium carbonate and glass fibers [J]. Polymer，2000，41(10)：3861-3870.

[11] 王荣秋. 固化树脂收缩率测定的几种方式 [J]. 纤维复合材料，1994，11(2)：40-45.
Wang Rongqiu. Several methods of determining the shrinkage of cured resin [J]. Fiber Composites，1994(2)：40-45.