



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104371237 B

(45)授权公告日 2018.07.03

(21)申请号 201410739970.3

C08K 7/14(2006.01)

(22)申请日 2014.12.05

C08K 3/22(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08K 3/26(2006.01)

申请公布号 CN 104371237 A

C08K 7/28(2006.01)

(43)申请公布日 2015.02.25

C08K 3/34(2006.01)

(73)专利权人 上海昭和高分子有限公司

C08K 3/30(2006.01)

地址 201707 上海市青浦区青浦工业园区

C08K 3/36(2006.01)

崧泽大道8333号

(72)发明人 朱忆潮

(56)对比文件

CN 1760267 A, 2006.04.19,

CN 1594432 A, 2005.03.16,

EP 0536629 A2, 1993.04.14, 全文.

(74)专利代理机构 北京金智普华知识产权代理有限公司 11401

US 2007249774 A1, 2007.10.25, 全文.

代理人 于小秋

李建 等. 低压片状模塑料中结晶树脂的增稠机理探讨.《高分子材料科学与工程》.2006, 第22卷(第5期), 185-188页.

(51)Int.Cl.

审查员 郑富元

C08L 51/08(2006.01)

C08F 283/01(2006.01)

C08K 13/04(2006.01)

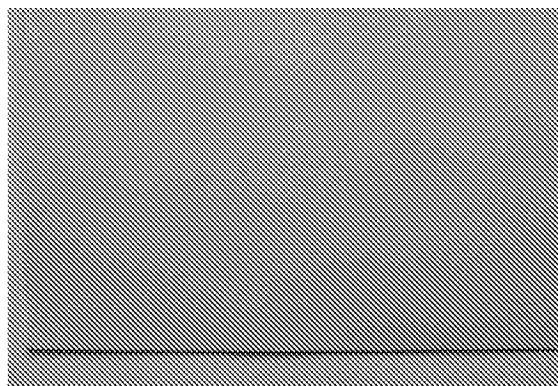
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种非碱金属体系增稠的不饱和聚酯树脂组合物及其团状模塑料

(57)摘要

一种非碱金属体系增稠的不饱和聚酯树脂组合物及其团状模塑料,主要解决模塑料在加热受压流动时极易出现固液相分离的问题。该组合物的主体为多种不饱和聚酯树脂的配合,其特征为改性不饱和聚酯树脂的引入。改性不饱和聚酯树脂的特殊作用和优选的无机填料粒径与配比,有效改善了该模塑料的稳定性,由于不采用传统的碱金属体系进行增稠,故无需额外的前预混和后熟化等粘度控制工序,也不用加入昂贵的降粘剂和浸润剂,可节省生产设备的能耗。本发明所涉及的团状模塑料可采用模压、移送、注射三种成型工艺,所制得成型品相比碱金属体系增稠的同等品具有更良好的薄壁外观和机械强度。



1. 一种非碱金属体系增稠的不饱和聚酯树脂组合物, 其特征在于, 该不饱和聚酯树脂组合物包含:

(1) 由间苯型不饱和聚酯、邻苯型不饱和聚酯、卤代不饱和聚酯、乙烯基酯树脂中的一种或多种组合构成主要成分;

(2) 占不饱和聚酯树脂组合物总质量分数5~15%的改性不饱和聚酯树脂, 其是由多元醇和多元酸缩合聚合而成; 所述的合成改性不饱和聚酯树脂的多元醇具体为乙二醇和新戊二醇; 所述的多元酸为采用对称度较高的对苯二甲酸作为饱和多元酸, 不饱和多元酸采用马来酸酐, 其中对苯二甲酸的摩尔分率占多元酸摩尔总和的30~80%。

2. 一种包括权利要求1所述的不饱和聚酯树脂组合物的团状模塑料, 团状模塑料的其余组分为无机填料组合物、交联剂、引发剂、缓聚剂、低收缩剂、内部脱模剂以及短切玻璃纤维按比例混合组成。

3. 如权利要求2所述的团状模塑料, 其特征是如权利要求1所述的不饱和聚酯树脂组合物的质量分数占团状模塑料总质量分数的15~30%。

4. 如权利要求2所述的团状模塑料, 其中无机填料组合物特征在于:

(1) 主体为不同粒径的氢氧化铝或者不同粒径的碳酸钙的两种或多种组合, 粒径范围1~40 $\mu\text{m}$ , 单种填料的粒径分布曲线具有双峰, 且粒径相近的两种无机填料平均粒径 $D_{50}$ 的差值为6~10 $\mu\text{m}$ , 主体的质量分数控制在无机填料组合物总质量分数的80%以上;

(2) 其余组分为玻璃粉、玻璃中空微珠、石英砂、瓷土、滑石粉、硫酸钙、二氧化硅中的一种或多种组合;

(3) 无机填料组合物的质量分数占团状模塑料总质量分数的40~60%。

5. 如权利要求2所述的团状模塑料, 交联剂为苯乙烯、邻苯二甲酸二烯酯和甲基丙烯酸甲酯中的一种或多种组合, 其质量分数占团状模塑料总质量分数的1~4%。

6. 如权利要求2所述的团状模塑料, 引发剂为过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化异辛酸叔丁酯、过氧化二苯甲酰、过氧化二异丙苯中的一种或多种组合, 其质量分数占团状模塑料总质量分数的0.3~0.6%。

7. 如权利要求2所述的团状模塑料, 缓聚剂的主体为对二苯酚、对苯醌、甲基对二苯酚、叔丁基对二苯酚中的一种或多种组合, 溶入甲基丙烯酸甲酯后制得溶液, 缓聚剂溶液用量占团状模塑料总质量分数的0.1~0.3%。

8. 如权利要求2所述的团状模塑料, 低收缩剂为聚甲基丙烯酸甲酯共聚物、聚酯酸乙烯酯共聚物、尼龙、饱和聚酯、均聚苯乙烯晶粒、聚乙烯微粉、丁苯橡胶粉碎品中的一种或多种组合, 其质量分数占团状模塑料总质量分数的2~5%。

9. 如权利要求2所述的团状模塑料, 内部脱模剂为硬脂酸、硬脂酸锌、硬脂酸钙、硬脂酸铝、硬脂酸镁中的一种或多种组合, 其质量分数占团状模塑料总质量分数的1~3%。

10. 如权利要求2所述的团状模塑料, 短切玻璃纤维的长度为1.5mm、3mm、6mm、9mm、12mm、24mm中的一种或多种组合, 其质量分数占团状模塑料总质量分数的15~30%。

## 一种非碱金属体系增稠的不饱和聚酯树脂组合物及其团状模塑料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料中热固性玻璃纤维增强复合材料的技术领域,具体为一种非碱金属体系增稠的不饱和聚酯树脂组合物及其团状模塑料。

### 背景技术

[0002] 随着国内电气行业技术的飞速发展,以往在断路器外壳中大量采用的电木和陶瓷等传统材料的缺点日益浮现,如前者的机械强度、耐电性能、尺寸稳定性等指标已不能满足不断提高的产品要求;而后者虽然化学性质稳定,却有硬而脆、易碎裂等难以解决的问题。故两者均逐渐被新一代的热固性塑料——团状模塑料所替代,这是一种主要由不饱和聚酯树脂、填料和短切玻璃纤维以及各种添加剂经充分混合而成的预浸料。

[0003] 然而,为了保证其成型品机械强度这一关键指标符合塑壳断路器用材料的高规格,不饱和聚酯树脂基的模塑料就必须大量加入纤维较长的短切玻璃纤维进行增强,但随着玻璃纤维含量的增加和长度的提高,无机填料和玻璃纤维本身被树脂浸润的效果必然会趋于劣化,外加物料的整体粘度较低,使得模塑料在加热受压流动时极易出现固液相分离的倾向,被分离出的固相由于缺乏树脂裹覆,成型完毕时就会表现为很多大小各异的白色花斑,杂乱分布在成型品的表面,尤其是在壁厚较薄的位置较为密集且格外明显。为此,国内外众多企业单位和学术机构就该问题进行了大量研究并取得了相当成果。

[0004] 专利US4263198公开了一种适用于不饱和聚酯树脂基复合材料的化学增稠剂,其具体成分为元素周期表中II A族的碱金属氧化物。该种化学增稠剂的应用现已成为业界较经典的解决方案,如在团状模塑料的不饱和聚酯树脂中预先

[0005] 1、不饱和聚酯树脂的品质控制方面:不饱和聚酯树脂的数均分子量和酸价,都会对稠化过程中的粘度上升曲线有严重影响,最终影响到树脂乃至团状模塑料的平均粘度。而很多生产团状模塑料的厂商本身并不生产树脂,故不具备相应的检测手段及规格指标加以控制。

[0006] 2、增稠剂的使用方面:作为增稠剂使用的碱金属氧化物大多容易吸潮,而增稠过程对于体系中的水分有着极其严格的要求,如使用氧化镁时0.1%~0.8%的微量水能使增稠加速,但超过1%时增稠效果反而比无水还差,超过1.5%则可能导致增稠失败、树脂残粘而材料沾手。故有的厂商会将碱金属氧化物与非活性的树脂载体混合使用以降低其吸湿性,但这种方法会大幅提高增稠剂分散均匀的难度,糊状的增稠剂需要额外的高速搅拌预混来保证体系均一,这是一种普通的树脂罐和捏合机不能胜任的混合过程,必须添置额外的设备完成,并花费额外人力来进行管理。

[0007] 3、后期熟化的过程管控方面:在影响树脂增稠的各种因素中,温度是最重要的因素——过低不能达到增稠效果;过高则会严重降低团状模塑料最终的流动性和加工性。常规的碱金属氧化物增稠不饱和聚酯树脂模塑料,需要30~50℃的环境温度进行后熟化,短须数小时、长则达数天,至少是混合过程用时的数倍以上,在实际量产中就需要额外搭建烘

房来加以实现,不仅会占用可观的人力和物力,还会大幅延长生产周期。

[0008] 除了单独使用碱金属氧化物进行配位络合增稠外,在《玻璃钢/复合材料》2012年第2期的《TDI增稠改性SMC研究》和同年第3期的《MDI改性BMC研究 研究》中,有研究人员提出了一种碱金属氧化物结合甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)等二元异氰酸酯化合物进行互穿网状增稠的新思路,虽然相比传统的碱金属体系增稠,该增稠工艺可以在一定程度上提高团状模塑料的使用性能和贮存寿命,但仍不能省去后期熟化这一最为耗时的工序。且二元异氰酸酯化合物的价格相对团状模塑料中的其它原料较高,在实际量产中投入使用会进一步加剧成本问题。

[0009] 此外,专利CN200410013422.9公开了一种低压SMC增稠剂及其制备方法,并在专利CN200510019581.4中提出了将其应用于生产的技术方案。根据上述专利描述的工艺,虽然有效降低了材料后期熟化的温度和时间要求,但是结晶性不饱和聚酯树脂单独使用时需要相当于树脂总质量分数20%的用量,由此得到的片状模塑料粘度很高、流动性和加工性有限,成型品大多为结构简单的板材,无法应对设计复杂的制品。此外,该增稠过程中的核心工艺为收卷时对材料的中温控制,各种原料在混合前后的温度变化较大,难以在大型捏合机中实现,为了完成增稠则必须再次加入后熟化工程,故该增稠体系尚未应用于传统团状模塑料生产制造过程中。

## 发明内容

[0010] 本发明的目的是:为解决模塑料在加热受压流动时极易出现固液相分离的问题,而提供一种非碱金属体系增稠的不饱和聚酯组合物和团状模塑料及其制备方法。同时也解决了传统团状模塑料采用碱金属体系增稠所带来的生产管理成本高、生产周期长、品质管控繁杂等一系列问题。

[0011] 本发明的技术原理是:通过在传统的不饱和聚酯树脂体系中混入少量改性不饱和聚酯树脂,来起到不同于碱式盐与羧基配位络合的物理增稠效果。由于 合成该改性不饱和聚酯树脂的原料中含较多高对称结构的对苯二甲酸,聚合后在主链中形成对苯二甲酸酯结构。该结构的苯环基团与两个互为对位的羰基相连,在有效提升了线性聚合物主链的刚性的同时,通过分子链段间泛电子共轭相互作用,使得该改性树脂相比一般的不饱和聚酯树脂有更好的常温结晶性。但是这种改性不饱和聚酯树脂的合成,对原料中苯二甲酸的用量有严格要求,即其摩尔分率应占多元酸摩尔总和的30~80%。当用量过高时,所得改性不饱和聚酯树脂的结晶度过高,难以在不饱和聚酯树脂的组合物中均匀分散;而当用量过低时,所得改性不饱和聚酯树脂的结构对称性和结晶性不能满足需求,后续增稠无法达到预期效果。

[0012] 在团状模塑料混炼完毕后的降温过程中,在苯乙烯等活性溶剂的作用下,均匀散布在体系中的改性树脂在放热结晶的同时发生溶胀,且一部分苯乙烯被消耗,体系粘度上升;再次成为晶粒的改性树脂又会成为晶核诱导其它普通不饱和聚酯树脂结晶,使体系粘度进一步上升,起到了不亚于配位络合的增稠作用。

[0013] 此外,我们还优选了无机填料粒度,采用平均粒径小、粒径分布宽的组合,使得细小颗粒可以嵌入中等颗粒,中等颗粒继而嵌入粗大颗粒,形成更为致密的微观排列结构,结合上述改性不饱和聚酯树脂的物理增稠效果,提高了流动相整体输送固定相的能力,以此

减少了改性不饱和聚酯树脂的用量,可节省相当的原料成本。

[0014] 按照上述配方设计所得树脂与无机填料组合物,加入短切玻纤和其它添加助剂后制成的团状模塑料,能够在低温保存和中温流动时保持更长的相稳定时间,提高了加工时成型品的材质均一性,可有效改善容易出现在制品薄壁、以白色花斑为代表的外观问题。其优势即在于不需要严格管控前预混和后熟化等 粘度控制工序,相比传统的碱金属体系增稠工艺大幅降低了材料的生产周期。本发明是通过以下技术方案实现的:

[0015] 本发明中的非碱金属体系增稠的不饱和聚酯树脂组合物,对于其主体部分的不饱和聚酯树脂种类并无特别限定。只要是由不饱和多元酸、饱和多元酸与多元醇缩聚制成的成型材料通用聚酯,就可以采用。考虑到实际使用时的工作环境,主体可以采用间苯型不饱和聚酯、邻苯型不饱和聚酯、卤代不饱和聚酯、乙烯基酯树脂中的一种或多种组合。

[0016] 其中,间苯型不饱和聚酯采用了间苯二甲酸作为饱和多元酸,成型后具有良好的力学性能;邻苯型不饱和聚酯采用了邻苯二甲酸作为饱和多元酸,成本相对较低应用广泛;卤代不饱和聚酯采用卤代饱和酸作为饱和多元酸,可有效提升制品的阻燃等级;乙烯基酯树脂则通过环氧树脂与不饱和一元酸合成,引入双酚A等改性原料后,可以赋予制品良好的韧性、耐热性和耐腐蚀性。

[0017] 在上述的团状模塑料常用不饱和聚酯树脂中,乙烯基酯树脂由于合成过程中没有水生成而可以一步合成;而间苯型、邻苯型、卤代不饱和聚酯的大多采用二步反应法生产:在第一步饱和多元酸和多元醇反应到一定程度后冷却体系,再加入不饱和多元酸开始第二步反应。两种方法所得树脂均会在聚酯分子端部保留较高浓度的活性端羧基,藉此官能团可以与碱金属(氢)氧化物、如氧化镁反应生成碱式盐,进而形成配位络合物提高体系粘度。换言之,这一类不饱和聚酯树脂大都具有稳定良好的化增稠性能。但在另一方面,由于该类不饱和聚酯树脂在生产过程中并不关注树脂的熔限、结晶性及结构对称性,如果不使用碱金属氧化物体系进行热处理的话,体系粘度长时间都不会有明显改变,即没有发生有效增稠。由此制得的团状模塑料在加热受压流动时就会发生固液 相分离,成型品易出现外观不良、强度不足等问题。

[0018] 本发明的中的改性不饱和聚酯树脂,由多元醇、对苯二甲酸和不饱和多元酸缩合聚合而成,其中对苯二甲酸的摩尔分率占多元酸摩尔总和的30~80%,亦采用二步反应法制备。采用结构对称度较高的对苯二甲酸作为饱和多元酸。有利于提高树脂合成后的常温结晶性,考虑到制品的机械强度和成型性,不饱和多元酸可以采用但不限于马来酸酐;多元醇则可以采用但不限于高对称结构的新戊二醇和乙二醇。对苯二甲酸、马来酸酐、乙二醇和新戊二醇的摩尔比设计为为3:2:5:5,取质量分数为0.2%的有机锡作为催化剂,缓聚剂使用质量分数为0.02%的氢醌。首先将乙二醇、新戊二醇和对苯二甲酸加入反应容器,同时通入氮气加热至85℃,醇酸溶解后开始搅拌加热,用1.5小时逐步加热体系至160℃(体系在加热过程中会发生放热反应,此时注意加热控制)。体系达到160摄氏度时,用1小时缓慢升温15℃再保温1小时,升温保温反复进行。当温度达到190时开始除水。直至温度达到205℃后,通过检测体系酸价控制粘度,当酸价低于15mg KOH/g时降温至160℃,将马来酸酐加入参与反应,同样使用升、保温各1小时的循环将体系温度提升到220℃。再次检测酸价,当酸价低于25mg KOH/g时降温至160℃,加入氢醌中止反应,体系自然冷却后出料即得后续实施例中所需的改性不饱和聚酯树脂。

[0019] 本发明中改性不饱和聚酯树脂的用量应占不饱和聚酯树脂组合物总质量分数的5~15%，考虑到团状模塑料的加工性、制品外观和各种使用性能，不饱和聚酯树脂组合物的质量分数应控制在团状模塑料总质量分数15~30%的范围内。

[0020] 本发明所涉及的团状模塑料，除了包括上述的不饱和聚酯树脂组合物外，其余组分包括无机填料组合物、交联剂、引发剂、缓聚剂、低收缩剂、内部脱模剂以及短切玻璃纤维按比例混合制成。

[0021] 本发明中的无机填料组合物，主体为不同粒径的氢氧化铝或者不同粒径的碳酸钙的两种或多种组合。考虑到目标制品作为电气相关零件具有阻燃等级要求，后续实施例均将氢氧化铝作为无机填料主体，控制其质量分数在无机填料组合物的总质量分数的80%以上。且为了配合上述改性树脂的增稠效果，对无机填料主体的粒径规格有严格要求：必须采用平均粒径小、粒径分布宽的组合，来确保填料细小颗粒可以嵌入中等颗粒，中等颗粒继而嵌入粗大颗粒，形成致密的微观排列结构。所有种类的填料粒径应控制在1~40 $\mu\text{m}$ 的范围内，单种填料的粒径分布曲线具有明显双峰，且粒径相近的两种无机填料平均粒径D<sub>50</sub>的差值为6~10 $\mu\text{m}$ 。填料粒径过小，会导致无机体系的吸油率整体提高，为保证团状模塑料的成型加工性需要大幅增加不饱和聚酯的用量乃至材料成本。而填料粒径及差值过大，则无法形成上述的致密的微观排列结构，会导致上述改性树脂的增稠效果明显降低。再加上对团状模塑料的加工性、制品外观和各种使用性能等问题的考虑，无机填料组合物的质量分数优选在团状模塑料总质量分数40~60%的范围内。其中无机填料其余组分的具体成分可根据制品的物性要求和模具的实际成型特点，可选用玻璃粉、玻璃中空微珠、石英砂、瓷土、滑石粉、硫酸钙、二氧化硅中的一种或多种组合。

[0022] 本发明中的交联剂为自由基聚合性不饱和单体，作用是在成型过程中桥接不饱和聚酯树脂主链使之固化，同时也会对成型前树脂产生一定的稀释作用，且小分子单体易挥发会提高团状模塑料成型前的易燃性，故用量需适中。具体可采用苯乙烯、邻苯二甲酸二丙酯和甲基丙烯酸甲酯中的一种或多种组合。从确保材料成型性、制品收缩率以及原料成本等角度出发，后续实施例中的交联剂均使用苯乙烯，其质量分数为团状模塑料总质量分数的1~4%。

[0023] 本发明中引发剂为有机过氧化物，具体可采用过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化异辛酸叔丁酯、过氧化二苯甲酰、过氧化二异丙苯中的一种或多种组合。这些引发剂之间的主要区别为活性氧含量、分解温度和半衰期。考虑到目标制品的实际成型温度和固化度要求，后续实施例中均采用过氧化苯甲酸叔丁酯和过氧化异辛酸叔丁酯作为中温引发体系，其质量分数为团状模塑料总质量分数的0.3~0.6%。

[0024] 本发明中的缓聚剂主体采用对二苯酚、对苯醌、甲基对二苯酚、叔丁基对二苯酚中的一种或多种组合。其中酚类缓聚剂的作用机理为引导自由基发生链转移反应；苯醌类缓聚剂则通过与自由基发生加成反应来达到控制反应进程的目的。考虑到固态缓聚剂的在体系中的分散性、团状模塑料的保存性，以及目标制品在实际成型过程中的温度压力和生产周期需要，实施例中均采用质量分数为5%对苯醌-甲基丙烯酸甲酯溶液，该缓聚剂溶液的用量为团状模塑料总质量分数的0.1~0.3%。

[0025] 本发明中的低收缩剂采用聚甲基丙烯酸甲酯共聚物、聚醋酸乙烯酯共聚物、尼龙、饱和聚酯、均聚苯乙烯晶粒、聚乙烯微粉、丁苯橡胶粉碎品中的一种或多种组合。由于过量

的低收缩剂会延长树脂体系的固化时间,导致放热峰温度降低,即对热固性树脂的交联网络产生了相当的增塑作用,不仅会降低树脂体系的固化度和强度,且由此制得的团状模塑料会发硬、加工性变差;而低收缩剂用量过少则不能起到减少收缩痕、波纹和轮廓的效果。考虑到目标制品的外观和强度需要,后续实施例优选了均聚苯乙烯晶粒、聚乙烯微粉和丁苯橡胶粉碎品按4:2:3质量比组合的低收缩体系,其质量分数为团状模塑料总质量分数的2~5%。

[0026] 本发明中的内部脱模剂采用硬脂酸、硬脂酸锌、硬脂酸钙、硬脂酸铝、硬脂酸镁中的一种或多种组合。上述硬脂酸及盐类在加入不饱和聚酯树脂体系后,会在成型时熔融迁移至制品表面形成隔离层,使原本有极性的聚酯树脂和金属模具的接触面减小,可降低喷涂型外脱模剂的用量。但过多的内脱模剂不宜分散均匀,高度富集会在制品表面形成白斑造成外观不良。基于上述考虑,后续实施例中的内脱模剂均采用硬脂酸锌微粉,其质量分数为团状模塑料总质量分数的1~3%。

[0027] 本发明中的短切玻璃纤维作为增强材料主体没有特殊要求,只要是经过表面处理、可均匀浸润分散在不饱和聚酯树脂体系中的品种即可采用。可根据实际制品的实际大小和强度要求采用长度为1.5mm、3mm、6mm、9mm、12mm、24mm中的一种或多种组合。由于本发明的目标制品是对强度有一定要求,且模压制品结构较为简易,故后续实施例中的短切玻璃纤维均采用长度为6mm和12mm的规格,按1:4的质量比组合,其质量分数为团状模塑料总质量分数的15~30%。

[0028] 本发明中团状模塑料的制造设备和流程简易、生产周期短,具体要点如下:

[0029] a) 全程采用双腕式捏合机均匀混合,两桨叶的转速比为5:4,其中快桨为30r/min;

[0030] 将不饱和聚酯树脂组合物、交联剂、引发剂、缓聚剂、低收缩剂、无机填料和内部脱模剂一次性全部投入捏合机中,控制循环水温60℃中炼30分钟;

[0031] b) 再加入短切玻璃纤维,控制循环水温60℃并混炼8分钟,完毕后冷却至室温出料,即得本发明所述的团状模塑料。

[0032] 本发明的优点是:

[0033] 本发明提供的一种非碱金属体系增稠的不饱和聚酯组合物和团状模塑料及其制备方法,很好地解决模塑料在加热受压流动时极易出现固液相分离的问题。

[0034] 由于不采用传统的碱金属体系进行增稠,故无需额外的前预混和后熟化等粘度控制工序,也不用加入昂贵的降粘剂和浸润剂,且全程只采用捏合机混合,可节省生产设备的能耗。本发明所涉及的团状模塑料可采用模压、移送、注射三种成型工艺,所制得成型品相比碱金属体系增稠的同等品具有更良好的薄壁外观和机械强度。

[0035] 同时也解决了传统团状模塑料采用碱金属体系增稠所带来的生产管理成本高、生产周期长、品质管控繁杂等一系列问题。

## 附图说明

[0036] 图1为本发明的实施例效果视图

[0037] 图2为对比例效果视图

## 具体实施例

[0038] 以下将通过实施例和比较例对本发明的特点加以说明,但不是对发明本身的限定。

[0039] 对实施例和对比例中团状模塑料的主要评价项目和测试方法如下:

[0040] 1.薄板外观:

[0041] 63吨模压成型机,在140℃的成型温度下,使用最大出力将实施例中的材料压制为320mm×220mm×1mm的薄板(中心顶杆处为0.5mm),对薄板外观进行评价。评价结果以“优”、“良”、“中”、“差”表记,具体标准界限参见附图,其中图1为优,具体为本发明中实施例3的效果视图;

[0042] 图2为差,具体为对比例1的效果视图。

[0043] 本项目的主要目的是评测团状模塑料的增稠效果:由于增稠不良的团状模塑料的体系粘度较低,使其在加热受压流动时极易出现固液相分离的倾向,被分离出的固相由于缺乏树脂裹覆,成型完毕时就会表现为很多大小各异的白色花斑。

[0044] 2.弯曲强度:

[0045] 根据JIS K 6911-5.17中规定制作标准弯曲样条并测试计算,有效样品数为5。

[0046] 3.简支梁冲击强度:

[0047] 根据JIS K 6911-5.20中规定制作标准冲击样块并测试计算,有效样品数为5。

[0048] 上述评价项目的测试结果如表一所示:

[0049]

| 原料种类   | 具体组分                                       | 质量分数 (%)  |           |           |           |           |           |           |
|--------|--------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|        |                                            | 实施<br>例 1 | 对比<br>例 1 | 实施<br>例 2 | 对比<br>例 2 | 实施<br>例 3 | 对比<br>例 3 | 对比<br>例 4 |
| 不饱和聚酯  | 191#间苯型不饱和聚酯                               | 18        | 20        | —         | —         | 9         | 10        | 9         |
|        | 196#邻苯型不饱和聚酯                               | —         | —         | 18        | 20        | —         | —         | —         |
|        | RIPOXY R-802 乙烯基酯树脂                        | —         | —         | —         | —         | 9         | 10        | 9         |
|        | 自制改性不饱和聚酯                                  | 2         | —         | 2         | —         | 2         | —         | 2         |
| 无机填料   | 超细级氢氧化铝 ( $D_{50}=1\mu\text{m}$ )          | 20        | 20        | 20        | 20        | 20        | 20        | —         |
|        | 填料级氢氧化铝 ( $D_{50}=10\mu\text{m}$ )         | 20        | 20        | 20        | 20        | 20        | 20        | 20        |
|        | 玛瑙级氢氧化铝 ( $D_{50}=90\mu\text{m}$ )         | —         | —         | —         | —         | —         | —         | 20        |
|        | 625 目重质碳酸钙                                 | 4         | 4         | 4         | 4         | 4         | 4         | 4         |
|        | 800 目滑石粉                                   | 3         | 3         | 3         | 3         | 3         | 3         | 3         |
| 交联剂    | 苯乙烯单体                                      | 2         | 2         | 2         | 2         | 2         | 2         | 2         |
| 引发剂    | 过氧化苯甲酸叔丁酯<br>过氧化异辛酸叔丁酯<br>按 3:5 的质量比组合     | 0.5       | 0.5       | 0.5       | 0.5       | 0.5       | 0.5       | 0.5       |
| 缓聚剂    | 质量分数为 5% 的对苯醌<br>-甲基丙烯酸甲酯溶液                | 0.1       | 0.1       | 0.1       | 0.1       | 0.1       | 0.1       | 0.1       |
| 低收缩剂   | 聚苯乙烯晶粒、聚乙烯微粉、<br>丁苯橡胶粉碎品<br>按 4:2:3 的质量比组合 | 3.6       | 3.6       | 3.6       | 3.6       | 3.6       | 3.6       | 3.6       |
| 内脱模剂   | 硬脂酸锌微粉                                     | 1.8       | 1.8       | 1.8       | 1.8       | 1.8       | 1.8       | 1.8       |
| 短切玻璃纤维 | 6mm 与 12mm 两种规格<br>按 1:2 的质量比组合            | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        | 25        |
| 评价项目   | 薄板外观                                       | 良         | 差         | 良         | 差         | 优         | 差         | 中         |
|        | 弯曲强度 (单位: MPa)                             | 197       | 191       | 182       | 178       | 229       | 223       | 200       |
|        | 简支梁冲击强度 (单位: $\text{kJ/m}^2$ )             | 90        | 87        | 82        | 78        | 99        | 96        | 88        |

[0050] 表一

[0051] 以上技术方案和实施例只是对本发明原理和实施方法的具体阐述,在不脱离本发明技术方案的前提下发生的改进及衍生的同等物及方法,都在本发明的权利要求的保护范围内。

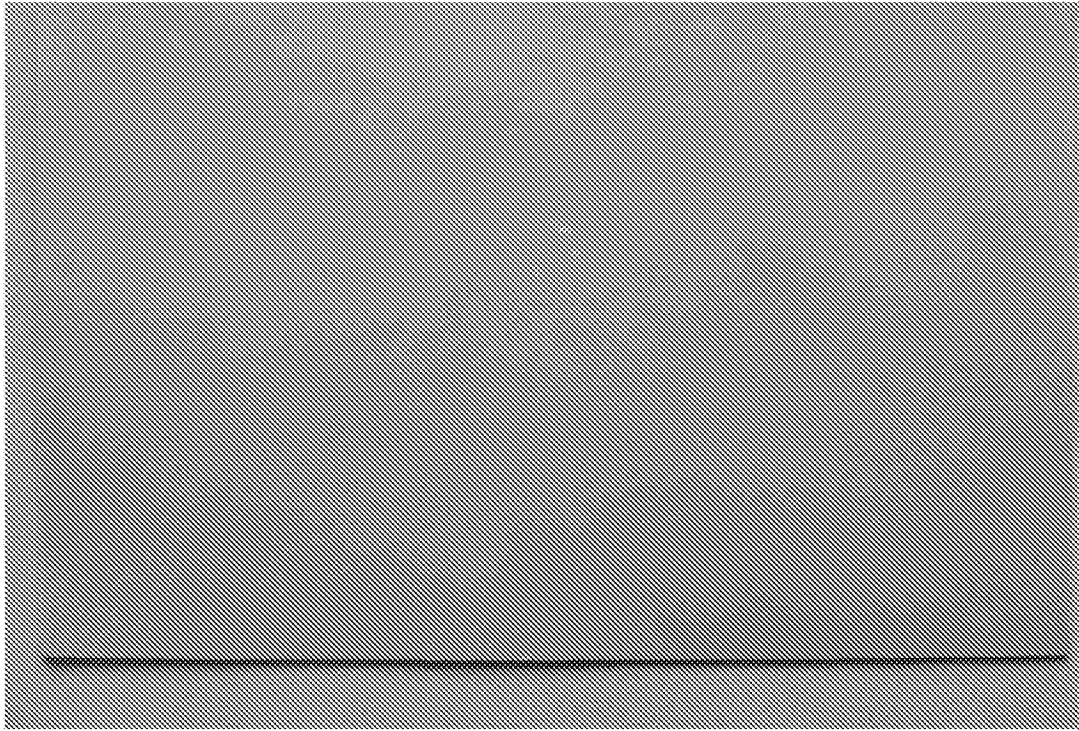


图1



图2