

LPIB-g-GMA 的制备及其对不饱和聚酯性能的影响

徐园园¹ 宫文娟² 戚嵘嵘² 苏跃增^{1*}

(1. 上海交通大学航空航天学院, 上海 200240; 2. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要 采用甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为液体聚异丁烯(LPIB)的接枝物,并用苯乙烯为其共聚单体,利用溶剂热法合成了甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝液体聚异丁烯(LPIB-g-GMA)。研究了LPIB-g-GMA对不饱和聚酯树脂(UPR)力学性能及其它性能的影响。结果表明,随着LPIB-g-GMA含量的增加,UPR/LPIB-g-GMA的冲击强度先升高后降低,并在LPIB-g-GMA质量分数为4%时达到最大,约为纯UPR冲击强度的1.7倍。LPIB-g-GMA的加入对UPR的拉伸性能及热性能影响不大,是UPR良好的增韧剂。

关键词 甲基丙烯酸缩水甘油酯 液体聚异丁烯 不饱和聚酯 增韧

不饱和聚酯树脂(UPR)因具有优良的力学性能、电性能和耐化学药品性等优点而被广泛应用于机械化工、电器、交通运输和建筑等行业^[1]。然而其固化后脆性大、冲击性能差,在实际使用中受到很大的限制。因此,UPR的增韧一直是学者们的研究重点。目前国内外对UPR增韧的方法主要有三种:(1)分子结构改性,如在UPR链上引入长链的二元醇或二元酸;(2)互穿聚合物网络技术,如UPR/聚氨酯混杂改性;(3)基于第二相材料,如橡胶弹性体和刚性无机粒子共混改性^[2-3]。其中,橡胶增韧UPR是最成熟、也是效果最理想的方法^[4-5]。

液体聚异丁烯(LPIB)橡胶的分子链具有很好的柔韧性,是一种非常有效的增韧剂。但是由于其分子为非极性,与UPR的相容性差,直接使用增韧效果反而不好。研究表明,使用极性或反应性不饱和单体如马来酸酐等对其进行接枝改性^[6],可大大改善LPIB与UPR的相容性,从而提高UPR的韧性。然而由于LPIB的接枝相对困难,以往的研究也仅限于马来酸酐接枝的LPIB。

笔者采用一种新型的方法——溶剂热法,以另一种更为柔顺的极性小分子甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为接枝单体,并以苯乙烯(St)为共聚单体,合成了甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝液体聚异丁烯(LPIB-g-GMA),并用其作为UPR的增韧剂,详细研究了其对UPR性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

UPR:通用级(St质量分数为35%),上海新天和树脂有限公司;

LPIB:Glissopal 2300,数均相对分子量2300,德国BASF公司;

GMA:上海元吉化工有限公司;

St、二甲苯:上海试剂有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP)、过氧化苯甲酰(BPO):经氯仿和乙醇精制,国药试剂有限公司。

1.2 主要仪器、设备

高压反应釜:HL-0.5-20型,50 mL,济南恒华化学公司;

平板硫化机:XLB-D型,湖州顺力橡胶机械有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectrum 100型,美国Perkin Elmer公司;

摆锤冲击仪:Ray-Ran Polytest型,英国RAY-RAN Test Equipment公司;

万能电子拉力机:Instron 4465型,美国Instron公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Pyris 1型,美国Perkin Elmer公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-2150型,日本Hitachi公司。

1.3 试样制备

(1) LPIB-g-GMA 的制备

采用溶剂热法^[7]制备LPIB-g-GMA,具体过程为:将GMA和St按一定物质的量之比与适量的LPIB、二甲苯和引发剂DCP置入高压反应釜内,在160℃下反应3.5 h后,冷却至室温。接枝产物经丙

* 通讯作者

收稿日期:2011-08-18

酮洗涤数次后,在 60℃真空烘箱中干燥 8 h 以上至恒重。反应物配比如表 1 所示。

表 1 溶剂热法制备 LPIB-g-GMA 的配方

试样编号	St、GMA 物质的量之比	GMA/g	St/g	LPIB/g	DCP/g	二甲苯/mL
A	0	2.240	0	15	0.138	20
B	0.49	1.644	0.600	15	0.138	20
C	0.67	1.502	0.740	15	0.138	20
D	1.00	1.291	0.950	15	0.138	20
E	2.05	0.919	1.363	15	0.138	20

(2) UPR /LPIB-g-GMA 复合材料的制备

将一定质量的 LPIB-g-GMA 按表 2 配方和 100 g UPR 混合后,加入 1 g 的 BPO,混合均匀。混合物在真空烘箱中常温下抽真空 10 min 后,倒入模具中在平板硫化机中固化。固化过程为 50℃下 2 h,70℃下 10 h,100℃后固化 2 h。

表 2 UPR/LPIB-g-GMA 复合材料的配方

LPIB-g-GMA 质量分数/%	LPIB-g-GMA/g	UPR/g	BPO/g
0	0	100	1
1	1	100	1
2	2	100	1
4	4	100	1
8	8	100	1
12	12	100	1

1.4 性能测试

FTIR 分析:采用 KBr 压片法,对其结构进行表征,并计算相对接枝率。具体方法为:利用 GMA 与 St 分别在 1730 cm⁻¹ 和 700 cm⁻¹ 处的红外吸收峰与 LPIB 在 1390 cm⁻¹ 和 1366 cm⁻¹ 处的内标峰(偕二甲基吸收峰)强度比,按式(1)、式(2)分别计算出 GMA 和 St 的相对接枝率。

$$R_{\text{GMA}} = I_{1730} / (I_{1390} + I_{1366}) \quad (1)$$

$$R_{\text{St}} = I_{700} / (I_{1390} + I_{1366}) \quad (2)$$

式中: R_{GMA} 、 R_{St} ——GMA、St 的相对接枝率;

I_{1730} ——GMA 的特征峰面积;

I_{700} ——St 的特征峰面积;

$I_{1390} + I_{1366}$ ——LPIB 的内标峰偕二甲基吸收峰面积之和。

无缺口冲击性能按 ASTM G1477 测试;

拉伸性能按 ASTM D3039 测试;

DSC 分析:试样 8 mg 左右,氮气氛围,升温速率为 10℃/min,温度范围为 20~200℃;

SEM 分析:试样用液氮脆断,喷金,用 SEM 观察其断面并拍照。

2 结果与讨论

2.1 LPIB-g-GMA 的表征

图 1 为纯 LPIB 及 GMA 与 St 按不同物质的量

之比共聚接枝的 LPIB-g-GMA 的 FTIR 谱图。由图 1 可知,未加共聚单体 St 而直接用 GMA 接枝时(A 号试样),大部分 GMA 因发生自身均聚反应而形成的寡聚物在净化过程中被洗掉,而极少接枝到 LPIB 主链上,所以与纯的 LPIB 相比,红外峰没有明显的变化,几乎检测不到 GMA 的接枝峰。因此,为了提高 GMA 的接枝率,向体系中加入了一定量的 St 作为 GMA 的共聚单体(具体配比详见表 1)。从图 1 中 B~E 试样的 FTIR 谱图可以看出,当加入共聚单体 St 后,经 GMA 改性的 LPIB 的 FTIR 谱图中在 1730、700 cm⁻¹ 和 760 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰,前者为 GMA 上酯基的吸收峰,后两者为 St 的特征吸收峰^[8]。由此可以证实 GMA 和 St 成功接枝在了 LPIB 上,也表明适当共聚单体的加入有利于 GMA 的接枝。

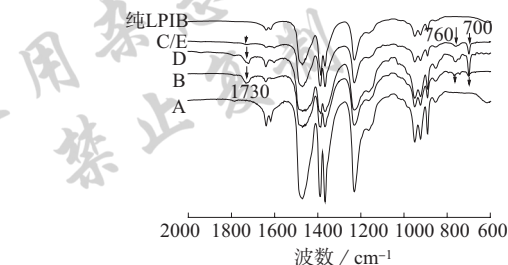


图 1 LPIB 及 LPIB-g-GMA 的 FTIR 谱图

根据式(1)、式(2)计算了 GMA 与 St 的相对接枝率,结果如图 2 所示。

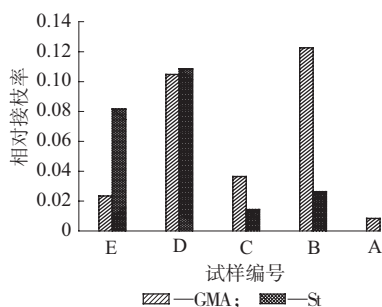


图 2 St、GMA 的物质的量之比对相对接枝率的影响

由图 2 可知,在溶剂热反应中, B 号试样,即当 St 与 GMA 的物质的量之比为 0.49 时, GMA 的接枝率最高,而 St 的接枝率相对较低。如前所述,因 GMA 的均聚反应,没有 St 存在时, GMA 的接枝率最低(A 号试样)。而当体系中 St 的物质的量大于 GMA 时(C~E 号试样),接枝物中 St 的相对含量要高于 GMA,说明此时 St 更容易接枝到 LPIB 上,从而使 GMA 的接枝受到抑制。所以最终选定 St 与 GMA 的物质的量之比为 0.49 作为接枝反应的最佳配比,以后实验中的 LPIB-g-GMA 均采用该配方。

2.2 LPIB-g-GMA 对 UPR 性能的影响

(1) 力学性能

图3示出LPIB-g-GMA的含量对UPR冲击强度的影响。由图3可见,随着LPIB-g-GMA含量的增加,UPR的冲击强度呈现先上升后下降的趋势,并在LPIB-g-GMA的质量分数为4%时达到最大值 12.3 kJ/m^2 ,约为纯UPR冲击强度的1.7倍。

LPIB分子链本身具有柔顺性,它的加入有利于UPR韧性的提高。另外,UPR分子链上有端羧基,GMA上有环氧基,所以LPIB经GMA接枝改性后,可通过环氧基与羧基的开环反应^[9]接到UPR主链上,从而提高与UPR的相容性。因此,适量LPIB-g-GMA的加入,可提高UPR的韧性。另一方面,过多的液体LPIB-g-GMA可能使UPR的交联固化受到影响,所以当LPIB-g-GMA加入量大时,冲击强度反而下降。

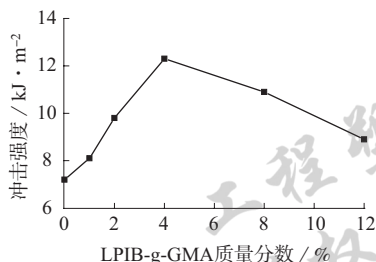


图3 LPIB-g-GMA 含量对 UPR 冲击强度的影响

图4示出LPIB-g-GMA的含量对UPR拉伸性能的影响。由图4可见,UPR/LPIB-g-GMA复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量均随着LPIB-g-GMA含量的增加而降低。这是由于低强度、低模量柔顺液体橡胶的加入降低了复合材料的刚性。

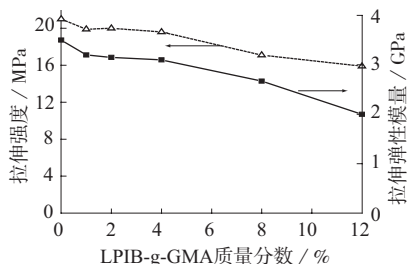


图4 LPIB-g-GMA 含量对 UPR 拉伸性能的影响

由以上可知,LPIB-g-GMA的加入提高了UPR的韧性,并在其质量分数为4%时,冲击强度较纯UPR提高70%,增韧效果最好,此时仅引起拉伸性能略微下降(拉伸强度和拉伸弹性模量分别下降6.7%和11%),故LPIB-g-GMA可作为UPR良好的增韧剂。

(2) DSC 分析

图5示出纯UPR及UPR/LPIB-g-GMA(LPIB-g-GMA质量分数为4%)的DSC曲线。由图5可知,UPR/LPIB-g-GMA的玻璃化转变温度较纯UPR仅略有下降。说明LPIB-g-GMA对UPR的热性能影响不明显。

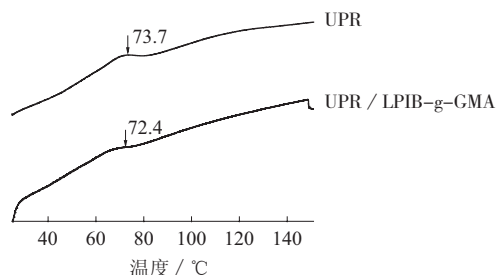
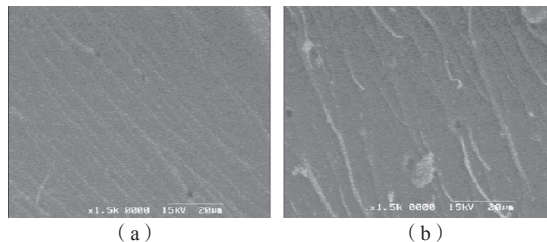


图5 纯UPR及UPR/LPIB-g-GMA的DSC曲线

(3) SEM 分析

图6示出纯UPR及UPR/LPIB-g-GMA(LPIB-g-GMA质量分数为4%)的冲击断面的SEM照片。由图6可见,对于未经改性的UPR,其断裂表面由光滑且有数条低的棱脊和浅浅的沟槽构成,这是脆性断裂的明显特征。而对于UPR/LPIB-g-GMA而言,断裂表面出现了可延展性的形变和似羽毛的结构,所产生的沟壑变得没有规则和不连续,这些形貌特征与冲击强度的增加是相互对应的,这也验证了LPIB-g-GMA对UPR的增韧效果。



a—UPR ; b—UPR/LPIB-g-GMA

图6 纯UPR及UPR/LPIB-g-GMA的冲击断面的SEM照片

3 结论

(1) St与GMA的物质的量之比为0.49时,GMA对LPIB的接枝效果最好。

(2) 随着LPIB-g-GMA含量的增加,UPR/LPIB-g-GMA复合材料的冲击强度呈先上升后下降的趋势,并在LPIB-g-GMA质量分数为4%时达到最大,较纯UPR提高70%,增韧效果最好。

(3) LPIB-g-GMA的加入对UPR的拉伸性能、热性能影响不大。

参考文献

- [1] Cherian A B, Thachil E T. Epoxidized phenolic novolac : A novel

- modifier for unsaturated polyester resin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100 (1): 457-465.
- [2] 宫大军, 魏伯荣, 柳丛辉. 不饱和聚酯树脂增韧改性的研究进展 [J]. 绝缘材料, 2009, 42 (6): 36-40.
- [3] 张伟民, 董炳祥, 许慧玲. 异氰酸酯改性不饱和聚酯树脂的研究 [J]. 弹性体, 2004, 14 (4): 26-29.
- [4] Fintemann C, Zaske O, Horner A H. A cost-effective, low profile additive for automotive and industrial applications [J]. Polymer-Plastic Technology and Engineering, 1981, 17 (2): 225-239.
- [5] Tong S N, Chen D S, Kwei T K. Unsaturated polyester based on poly (ethylene glycol) [J]. Polymer Engineering and Science, 1985, 25 (1): 54-56.
- [6] Abbate M, Martuscelli E, Musto P, et al. Maleated polyisobutylene: A novel toughener for unsaturated polyester resins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 58 (10): 1825-1837.
- [7] Gong W J, Qi R R. Graft copolymerization of maleic anhydride onto low-molecular-weight polyisobutylene through solvothermal method [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113 (3): 1520-1528.
- [8] Fo'nagy I T, Iva'n B, Szesztay M. Polyisobutylene-graft-polystyrene by quasilinging atom transfer radical polymerization of styrene from poly (isobutylene-co-p-methylstyrene-co-p-bromomethylstyrene) [J]. Macromolecular Rapid Communications, 1998, 19 (9): 479-483.
- [9] 石敏先, 黄志雄, 郇亚铭, 等. 端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂的结构与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24 (2): 47-50.

SYNTHESIS OF GLYCIDYL METHACRYLATE GRAFTED LIQUID POLYISOBUTYLENE AND ITS EFFECT ON UNSATURATED POLYESTER

Xu Yuanyuan¹, Gong Wenjuan², Qi Rongrong², Su Yuezheng¹

(1. School of Aeronautics and Astronautics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China ;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT By using glycidyl methacrylate (GMA) as the graft polymer, styrene as the comonomer, GMA grafted liquid polyisobutylene (LPIB-g-GMA) was synthesized through solvothermal method, and its effect on unsaturated polyester resin (UPR) was studied. The results indicated that the impact strength of UPR/LPIB-g-GMA exhibited a rise and then decrease trend with the increasing of LPIB-g-GMA. The impact strength of UPR/LPIB-g-GMA reached the maximum, about 1.7 times of that of pure UPR, when the content of LPIB-g-GMA was 4wt%, while tensile property and thermal property changed a little.

KEYWORDS glycidyl methacrylate, liquid polyisobutylene, unsaturated polyester, toughness

3B 公司推出增强聚丙烯用 10 μm 玻纤短切原丝

在聚烯烃的短纤维增强材料产品基础上, 欧洲 3B 玻纤公司在欧洲复合材料展览会宣布推出面向聚丙烯高端用途的 10 μm 直径玻璃纤维产品 DS2200-10P。

3B 公司的业务开发主管称, 作为欧洲热塑性塑料增强材料技术创新的领跑者, 3B 热衷于提供具有成本竞争力的解决方案来满足不断扩大的市场需求。玻璃纤维无疑是汽车之类高端用途最通用的轻质增强材料。除了设计灵活性外, 玻璃纤维增强热塑性塑料还拥有减轻未来车辆重量的可观潜力。这方面的应用实例有大众汽车的进气歧管、宝马汽车的后座托架和菲亚特汽车的踏板托架。

3B 公司利用最新的聚丙烯混合料配方和它先前为增强高性能聚烯烃研发的革命性浸润剂, 研制了一种新的 10 μm 短切原丝品种 DS2200-10P。此产品进一步提升了聚丙烯配混料的综合性能极限, 扩大了高端用途的范围。专有的浸润剂和粘结技术提供了优良的“成型即干”性能, 保证了水解或热老化后高度的性能保留率。

小直径(低微米)的玻璃纤维已广泛应用于聚酰胺和聚酯树脂之中, 但与聚丙烯树脂复合尚是创新之举, 特别在汽车用途中可开辟新的机遇, 例如车内半结构件、发动机罩下器件以及发动机座、变速器座等高荷载器件。

3B 公司的热塑性产品主管说, 公司创新的浸润剂技术

与 10 μm 玻璃纤维的配合使产品的拉伸强度比现有市售产品提高了 12%, 抗冲击性提高了 15%, 使得聚丙烯在一些高端用途中用来替代金属能与其它热塑性塑料成功竞争, 尤其在汽车中明显。使用传统的模具, 含有 50% 玻璃纤维的聚丙烯配混料现在可以获得卓越的力学性能, 并且具有低密度的优点。

3B 产品的一家用户—复合材料厂商 Borealis 公司的人士说, 降低成本是保持竞争力的要素, 因此用更廉价的聚烯烃树脂代替昂贵的工程塑料是厂商们的重大希望。Borealis 的复合材料技术可让聚丙烯基材料获得与工程塑料相似有时甚至更好的性能。3B 公司的玻璃纤维新产品开发计划明显地帮助了 Borealis 实施自己的战略。(中国化工报)

2015 年全球 TPE 需求年增长长达 6.3%

据最新的一项市场调查, 预计到 2015 年, 全球对热塑性弹性体的年需求将攀升 6.3% 达到 560 万 t。

由总部设于美国克利夫兰的 Freedonia Group Inc. 公司发布的“世界热塑性弹性体”报告称, 得益于汽车生产的复苏, 这一市场的增长速度有望超过 2005~2010 年的增速。

到 2015 年, 亚太地区仍将是规模最大、发展最快的 TPE 市场, 届时将占到全球总需求的近一半。中国的 TPE 年均增幅将为 8%, 比 2005 年~2010 年间的 13.1% 有所放慢。

(工塑)