

DSC 法研究 UP 树脂及增韧剂改性 UP 树脂的固化行为

宫文娟 戚嵘嵘 史子兴

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要 通过差示扫描量热(DSC)法确定了不饱和聚酯(UP)树脂采用过氧化二苯甲酰(BPO)、过氧化二异丙苯(DCP)和过氧化二特丁烷(DTBP)3种不同固化剂固化时的最佳固化温度,同时对BPO和DCP体系的固化反应动力学进行了详细研究,包括体系凝胶时间和活化能的确定;研究了液体聚异丁烯(PIB)、马来酸酐接枝 PIB(PIB-g-MAH)及甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝 PIB(PIB-g-GMA)对 UP 树脂固化行为的影响。

关键词 不饱和聚酯树脂 DSC 固化 聚异丁烯 PIB-g-MAH PIB-g-GMA

不饱和聚酯(UP)树脂是由不饱和二元酸、饱和二元酸、二元醇经缩聚反应而生成的,由于其分子链中含有不饱和双键,因而可与不饱和单体如苯乙烯、甲基苯乙烯等发生交联反应而生成三维立体结构,即不溶不熔的热固性塑料^[1]。对于热固性塑料,在分析材料力学性能之前,研究其固化过程非常必要。

差示扫描量热(DSC)法是一种有效的研究材料固化动力学的热分析方法^[2]。UP树脂的固化过程是一个自由基聚合过程,按照不同体系适用的固化温度,UP树脂用固化剂可以分为常温、中温和高温3种。低温固化剂一般以过氧化酮为主、环烷酸钴为辅;中温固化剂中,常用的有过氧化二苯甲酰(BPO)、过氧化二碳酸酯类、过氧化辛酸叔丁酯类等;高温固化剂中,常用的有过氧化二异丙苯(DCP)、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化二特丁烷(DTBP)等。

UP树脂在近代塑料工业的发展中起着重要的作用,被广泛应用于工业、农业、交通、建筑及国防等领域。但是UP树脂存在着韧性差、强度不高、易燃等缺点,为了扩大其应用范围,特别是为了满足某些特殊领域的应用要求,必须对其进行改性^[1]。目前对UP的改性多集中在增韧方面,常用的UP增韧改性方法可以概括为:①在UP合成过程中引入长链醇或长链酸^[3],如聚乙二醇、一缩二乙二醇、己二酸等;②加入第二组分^[4-6],一般为热塑性弹性体,如液体橡胶、液体聚氨酯等,通常需要对液体橡胶用活性单体接枝、端基改性来增加其极性,以改善两组分之间的相容性;③加入另一种可以交联的聚合物或预聚物,与UP形成互穿网络聚合物结构,常用的为聚氨酯及其预聚物^[7-8]。

笔者拟采用液体聚异丁烯(PIB)来改善UP的韧性,为此,要对不饱和体系的固化行为及加入改性

剂后的固化行为有个全面的了解,以找出合适的加工条件并更好地制备性能优异的UP树脂。为了便于实验室加工和液体PIB的分散,首先对不同的中高温固化体系——BPO体系、DCP体系和DTBP体系的固化行为进行了研究,并计算其固化反应的活化能,同时详细研究了不同的液体PIB及其用量对UP树脂固化行为的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

UP树脂:通用级(苯乙烯质量分数35%),上海新天和树脂有限公司;

液体PIB:Glissopal 2300,数均相对分子质量2300,德国BASF公司;

马来酸酐接枝液体PIB(PIB-g-MAH):接枝率为1%,自制;

甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝液体PIB(PIB-g-GMA):接枝率为0.8%,自制;

BPO:经乙醇与氯仿重结晶,国药集团化学试剂有限公司;

DCP:经乙醇与氯仿重结晶,国药集团化学试剂有限公司;

DTBP:国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

电子天平:AR2130型,梅特勒-托利多仪器有限公司;

磁力搅拌器:S21-2型,上海司乐仪器公司;

DSC测试仪:DSC6200型,日本Seiko公司。

1.3 试样制备

(1)不同固化体系的制备

将1份固化剂加入UP(25g)中,磁力搅拌1h,

使固化剂溶于树脂基体。

(2) 不同液体 PIB 增韧 UP 体系的制备

由于未改性的液体 PIB 为非极性橡胶, 当在 UP 中的用量超过 5 份时会出现明显的不相容现象, 所以未改性的液体 PIB 的用量为 0.5 ~5 份, BPO 为 1 份, 常温下将两者与 UP(10 g) 在磁力搅拌作用下混合均匀。

PIB-g-MAH 和 PIB-g-GMA 均能增加液体 PIB 的极性, 且在 UP 中的用量可以更多而不引起明显的相分离。故选用 1 ~20 份 PIB-g-MAH 或 PIB-g-GMA, 1 份 BPO 与 UP(10 g) 在常温磁力搅拌作用下混合均匀。

1.4 性能测试

DSC 测试: 精确称取 4 mg 样品, 在升温速率 10℃ /min 下比较不同固化体系的最佳固化温度; 在 10℃ /min 升温速率下测试液体 PIB 不同用量时共混物的固化曲线。测试温度范围 50 ~250℃。

凝胶时间(t_{gel}) 测定: 取 20 g UP 和 0.2 g BPO (DCP) 混合搅拌均匀后放在不同温度的恒温箱中, 同时计时, 当出现挑丝即断即失去流动性时, 其对应的时间即为凝胶时间 t_{gel} [9]。

2 结果与讨论

2.1 不同固化体系的固化行为

2.1.1 相同升温速率下不同固化体系比较

对于热固性塑料, 其力学性能的优劣与固化行为密切相关。笔者选用 BPO、DCP 和 DTBP 3 种中高温固化剂, 没有选择低温固化剂的原因主要是考虑到液体 PIB 的粘度随温度升高而大幅下降, 而较低的粘度意味着在 UP 中更容易均匀地分散进而起到更好的增韧效果。但是固化温度也并非越高越好, 过高的固化温度在给成型工艺带来难度的同时也容易造成 UP 中交联剂苯乙烯的挥发进而对环境造成影响。图 1 示出在 10℃ /min 升温速率下不同固化剂对 UP 固化行为的影响。由图 1 可知, 3 种固

化剂中 BPO 的最佳固化温度最低, 为 116.8℃, DCP 为 132.2℃, DTBP 为 166.5℃。对于这 3 种固化体系, DTBP 所需的固化温度过高, BPO 和 DCP 的固化温度差别不是很大。为了进一步确定 BPO 和 DCP 的差别, 在接下来的研究中对 BPO 和 DCP 两种固化体系的活化能分别进行了计算。

2.1.2 BPO、DCP 固化体系活化能的计算 [10]

固化体系的活化能一般根据阿累尼乌斯方程演化来计算, 具体推导如下。

根据阿累尼乌斯方程:

$$k = A\exp(\frac{-E_a}{RT}) \tag{1}$$

式中: k ——反应速率;

A ——频率因子;

E_a ——表观活化能;

R ——通用气体常数;

T ——绝对温度。

又由:

$$k = \frac{d}{dt}f() \tag{2}$$

将式(2) 带入式(1), 得:

$$\frac{d}{f()} = A\exp(\frac{-E_a}{RT}) dt \tag{3}$$

对 $t = 0 \sim t_{gel}$ 进行积分, 得:

$$\ln \int_0^{t_{gel}} \frac{d}{f()} = \ln A - \frac{E_a}{RT} + \ln t_{gel} \tag{4}$$

即:

$$\ln t_{gel} = C + \frac{E_a}{RT} \tag{5}$$

不同温度下两种体系对应的凝胶时间 t_{gel} 测定结果列于表 1。

表 1 BPO、DCP 固化体系不同温度下的凝胶时间

BPO 体系		DCP 体系	
温度 /K	t_{gel} /s	温度 /K	t_{gel} /s
343	2 700	373	1 800
353	1 260	383	800
363	840	393	740
373	420	403	600
383	300	413	367
393	210	423	230
403	180	433	175

分别对两个固化体系作图得到 $\ln t_{gel} - 1/T$ 关系曲线, 见图 2。由图 2 可得两条拟合曲线的斜率 E_a / R , 进而求得 BPO、DCP 体系的 E_a 分别为 48.3、52.6 kJ/mol。由此可见, BPO 体系固化要容易一些, 因而

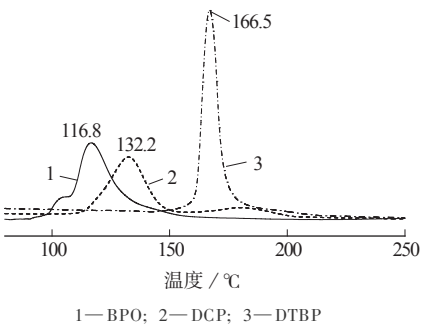


图 1 不同固化剂对 UP 固化行为的影响

在接下来的研究中采用 BPO 固化剂。

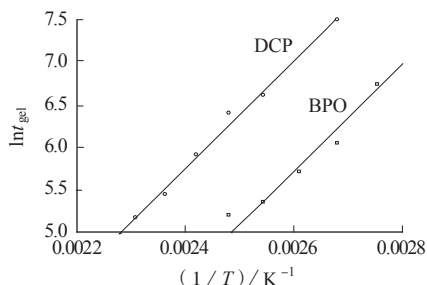


图2 不同固化体系的 $\ln t_{gel} - 1/T$ 关系曲线

2.2 不同增韧剂改性 UP 的固化行为

2.2.1 液体 PIB 改性 UP

图3示出分别用0、0.5、1、5份液体 PIB 与 UP 共混均匀后在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率下得到的 DSC 曲线。由图3可知,0.5份液体 PIB 对 UP 的固化行为基本上没有产生影响。而当液体 PIB 用量增加到1份时,UP 的固化放热峰开始向高温方向移动;当其用量为5份时,放热峰继续向高温方向移动。这是由于 UP 与液体 PIB 的相容性较差,当 PIB 用量超过1份时,非极性的 PIB 在 UP 中阻碍了苯乙烯及其自由基的自由移动而使得固化反应向高温方向移动。为了得到更好的增韧效果,必须改善二者的相容性,用极性单体接枝改性后的液体 PIB 与 UP 基体可产生较好的相容性。

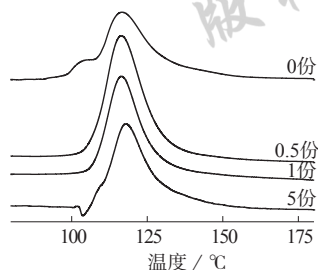


图3 不同用量液体 PIB 改性 UP 的 DSC 曲线

2.2.2 PIB-g-MAH 改性 UP

图4示出分别用1、5、10、15、20份 PIB-g-MAH 改性 UP 的 DSC 曲线。由图4可见,当 PIB-g-MAH 用量少于10份时,随着 PIB-g-MAH 用量的增加,体系固化放热峰的峰值呈现先向低温方向后向高温方向移动的趋势。这是因为 PIB 经 MAH 改性后其分子极性增加,进而增加了与 UP 的相容性,当 PIB-g-MAH 用量比较少(1份)时,其与 UP 完全互溶,并且所接枝的 MAH 基团可与 UP 中的端羟基发生反应,加之低分子量 PIB 端基的双键对交联固化反应起了促进作用,从而使固化反应放热峰向低温方向移动,使固化反应较易进行。但由于 MAH 的接枝率只有

1%左右,随着 PIB-g-MAH 用量的增加,体系的相容性变差,进而又影响了交联反应的进行,使得放热峰开始向高温方向移动。继续增加 PIB-g-MAH 的用量,放热峰又开始向低温方向移动,这是由于 PIB-g-MAH 用量增加的同时,MAH 的总量和 PIB 中端基双键的总量也在增加。总之,PIB-g-MAH 对 UP 固化的影响是一个比较复杂的过程,它与 PIB-g-MAH 的用量有关。

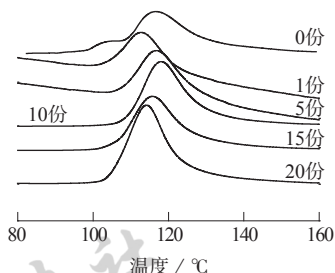


图4 不同用量 PIB-g-MAH 改性 UP 的 DSC 曲线

2.2.3 PIB-g-GMA 改性 UP

图5示出分别用1、5、15、20份 PIB-g-GMA 改性 UP 的 DSC 曲线。由于 PIB-g-GMA 的接枝率较低,当其用量较小时,固化放热峰没有出现向低温方向移动的趋势,即对交联反应没有起到促进作用。但是当 PIB-g-GMA 用量超过15份时,同 PIB-g-MAH 改性体系类似,其放热峰开始向低温方向移动,这可能是由于在 PIB-g-GMA 用量增加的同时,GMA 的总量和 PIB 中端基双键的总量也在增加所致。

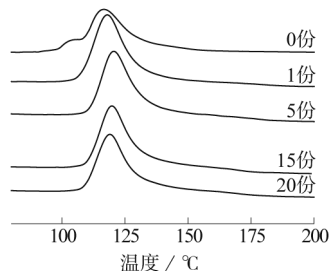


图5 不同用量 PIB-g-GMA 改性 UP 的 DSC 曲线

3 结论

(1) 通过比较 BPO、DCP、DTBP 3 种不同的固化体系可知,在其它条件都相同的情况下,DTBP 体系最难固化,由于 BPO 体系的固化活化能低于 DCP 体系,所以 BPO 体系所需的固化温度最低。

(2) 用 PIB、PIB-g-MAH 与 PIB-g-GMA 3 种不同的液体橡胶增韧 UP 固化体系时发现,PIB-g-MAH 对 UP 的固化交联能起到较好的促进作用,PIB-g-GMA 次之,而液体 PIB 由于与 UP 的相容性较差,故对 UP 固化只有阻碍作用。

参考文献

- [1] 张文军,朱春宇. 不饱和聚酯树脂改性研究进展[J]. 热固性树脂, 2007, 22(4): 41-46.
- [2] Martin J L. Kinetic analysis of two DSC peaks in the curing of an unsaturated polyester resin catalyzed with methylethylketone peroxide and cobalt octoate[J]. Polymer Engineering and Science, 2007, 47(1): 62-70.
- [3] Hegedus C R, Kloiber K A. Aqueous acrylic polyurethane hybrid dispersions and their use in industrial coatings[J]. Journal of Coating Technology, 1996, 68: 39-48.
- [4] Chuayjuljit S, Siridamrong P, Pimpan V. Grafting of natural rubber for preparation of natural rubber/unsaturated polyester resin miscible blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(4): 1496-1503.
- [5] 曾庆乐, 庞永新, 贾德民. 活性端基液体橡胶增韧 UPR 的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(5): 67-71.
- [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] Kim D S, Cho K, An J H, et al. Toughening mechanisms of modified unsaturated polyester with novel liquid polyurethane rubber[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29: 1854-1866.
- [8] Cherian A B, Abraham B T, Thachil E T. Modification of unsaturated polyester resin by polyurethane prepolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(1): 449-456.
- [9] 卞忠义. 不饱和聚酯树脂反应性研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2000(1): 30-32.
- [10] Ramis X, Cadenato A, Moranco J M. Curing of a thermosetting powder coating by means of DMTA, TMA and DSC[J]. Polymer, 2003, 44(7): 2067-2079.

STUDY ON CURING BEHAVIOR OF UNSATURATED POLYESTER AND ITS TOUGHED COMPOSITES THROUGH DSC METHOD

Gong Wenjuan, Qi Rongrong, Shi Zixing

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

ABSTRACT Three different curing agents (BPO, DCP and DTBP) in unsaturated polyester were investigated through DSC method. The optimal curing temperatures of this three curing agent systems were determined and the curing kinetics of BPO and DCP systems were studied in detail. The effects of three different tougheners (pure liquid PIB, PIB-g-MAH and PIB-g-GMA) on the unsaturated polyester's curing behavior were also studied.

KEYWORDS unsaturated polyester, DSC, curing, PIB

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在5000字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市108信箱杂志社(250031) 电话:0531-85878057 传真:0531-85878057 E-mail:epa@epa1973.com

高效纳米成核剂

- 属稀土类纳米材料,能在较高温下诱导高分子结晶,晶核的生成速度快,晶核细小。
- 提高高分子材料的综合性能,使材料的韧性、抗冲击性、拉伸强度、耐高低温性、耐磨性、气密封性等得到较大提高;脱模快,提高加工效率。
- 产品具有用量少、脱模快、效率高、效果好、无毒无味的优点(仅用0.1%~0.5%),将给用户带来高质量的产品和良好的经济效益。
- 适用于结晶型高分子材料,如PA6、PET、PBT、PP、PLA、POM等。

免费样品 欢迎试用

广东惠州瑞尔化学科技有限公司

电话:0752-3619845, 13902628056 传真:0752-3619845, 2533855 <http://www.rare-chem.com>