

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.07.024

# 聚苯乙烯官能化及其在 BMC 中的应用

吴盾,章诚,周安,刘春林,张刚

(常州大学材料科学与工程学院,江苏常州 213164)

**摘要:**通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪、旋转流变仪和示差扫描量热 (DSC) 仪测试官能化聚苯乙烯 (FPS) 的 FTIR、复数黏度和玻璃化转变温度 ( $T_g$ )。结果表明,聚苯乙烯 (PS) 经过官能化, FPS 的 FTIR 在  $1784\text{ cm}^{-1}$  和  $1808\text{ cm}^{-1}$  处的峰明显变大,说明马来酸酐单体成功地接枝到 PS 大分子链上;熔体复数黏度较接枝前整体呈下降趋势,官能化反应对 PS 分子链有一定的降解作用,使分子量下降,  $T_g$  从  $100.35^\circ\text{C}$  下降至  $93.77^\circ\text{C}$ ,但分子链结构未有大的转变。同时,还研究了 FPS 在团状模塑料 (BMC) 中的应用,结果表明, FPS 作为低收缩添加剂添加在 BMC 中,其弯曲强度提高  $7.3\text{ MPa}$ ,弯曲弹性模量提高  $517\text{ MPa}$ ,拉伸强度提高  $2.4\text{ MPa}$ ,冲击强度提高  $0.6\text{ kJ/m}^2$ ,极限氧指数提高  $5\%$ ,但对 BMC 的抗收缩能力下降, BMC 的线性收缩率从  $0.992\%$  提升至  $1.260\%$ 。

**关键词:** PS; 官能化; BMC; 低收缩添加剂; 应用

**中图分类号:** TQ320.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)07-0123-05

## Functionalization of PS and Its Applications in BMC

Wu Dun, Zhang Cheng, Zhou An, Liu Chunlin, Zhang Gang

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** By means of FTIR, rotational rheometer and DSC, the FTIR, complex viscosity and glass transition temperature ( $T_g$ ) of functional polystyrene (PS) (FPS) were tested. The results are as follow: Peaks on FTIR at  $1784\text{ cm}^{-1}$  and  $1808\text{ cm}^{-1}$  significantly increase after grafting, which means the maleic anhydride was successfully grafted onto the molecular chain of PS after functionalization. The functional reaction have a degradation effect on PS, causing the decrease of complex viscosity of PS, as well as dropping  $T_g$  from  $100.35^\circ\text{C}$  to  $93.77^\circ\text{C}$ . What is discussed further is the applications of FPS in bulk molding compound (BMC). FPS plays a role of low profile additive in BMC, leading to promotion of  $7.3\text{ MPa}$  on bending strength,  $517\text{ MPa}$  on bending elastic modulus,  $2.4\text{ MPa}$  on tensile strength,  $0.6\text{ kJ/m}^2$  on impact strength and  $5\%$  on limited oxygen index simultaneously. Negatively, however, the linear shrinkage enhanced from  $0.992\%$  to  $1.260\%$  as well.

**Keywords:** polystyrene; functionalization; bulk molding compound; low profile additive; application

团状模塑料 (BMC) 是由不饱和聚酯树脂、各种长度的玻璃纤维和添加剂形成的团状中间体材料,被广泛应用于汽车、建筑、电子、电器等领域。由于 BMC 在固化过程中的体积收缩率较大<sup>[1]</sup>,而引起 BMC 模压制品的一系列质量问题。为解决上述问题,国内外通常采用的补偿措施是在 BMC 中加入低收缩添加剂 (LPA)<sup>[2]</sup>。LPA 的研究和发展经历了几个阶段<sup>[3]</sup>: (1) 非极性 LPA。以聚苯乙烯 (PS) 为代表; (2) 非极性与极性 LPA 之间的过渡类型。以聚甲基丙烯酸甲酯为代表; (3) 极性 LPA, 以聚乙酸乙烯酯为代表。各个阶段的 LPA 在 BMC 中的应用都有其优缺点: 非极性 LPA 内着色性好,但与体系相容性差,力学性能差; 极性 LPA 抗收缩性能好,但内着色性差<sup>[4]</sup>。针对 LPA 的作用机理<sup>[5]</sup>和不足,笔者通过对 PS 进行官能化,从而制备官能化聚苯乙

烯 (FPS), 并作为 LPA 应用在 BMC 中,研究了 FPS 对 BMC 性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

不饱和聚酯树脂 (UP): FL-9506, 江苏富菱化工有限公司;

过氧化苯甲酸叔丁酯 (TBPB): 工业级, 江阴市前进化工有限公司;

过氧化二异丙苯 (DCP): 纯度  $\geq 99\%$ , 太仓塑料助剂厂有限公司;

马来酸酐 (MAH): 优级品, 常州曙光化工厂;

抗氧化剂: 1010, 宁波金海雅宝化工有限公司;

苯乙烯: 工业级, 湖北新飞化工有限公司;

联系人: 吴盾, 工程师, 研究方向为聚合物复合材料及其高性能化

收稿日期: 2016-04-18

氧化镁:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

PS:525,江苏莱顿集团有限公司;

FPS:自制;

碳酸钙:粒径为  $15\ \mu\text{m}$  (800目),常州升龙碳酸钙有限公司;

氢氧化铝:粒径为  $10\ \mu\text{m}$  (1250目),山东铝业公司;

短切玻纤:长度为 6 mm,江苏长海复合材料有限公司。

## 1.2 主要仪器与设备

捏合机:5L型,江苏如皋腾飞机械有限公司;

平板硫化机:XLB-D550X350型,常州市第一橡塑设备厂;

电子天平:SL502型,上海民桥精密科技仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:Avatar 370 型,美国热电尼高力仪器公司;

旋转流变仪:MCR301型,奥地利安东帕公司;

电子万能试验机:WDT30型,深圳市凯强利机械有限公司;

塑料摆锤冲击试验机:PIT-J型,深圳万测试验设备有限公司;

极限氧指数测定仪:HC-2型,南京市江宁区分析仪器厂;

扫描电子显微镜 (SEM):JSM-6360LA型,日本电子株式会社;

差示扫描量热 (DSC) 仪:DSC8500型,美国Perkin Elmer公司。

## 1.3 试样制备

首先取 100 份 PS、2 份 MAH、0.2 份 DCP 和 0.2 份抗氧剂 1010,在双螺杆挤出机中  $190^\circ\text{C}$  下进行熔融接枝,得到 FPS,备用<sup>[6]</sup>。

将 FPS 和苯乙烯按 4:6 的质量比在高速搅拌机中混合,待官能化 PS 完全溶解,得到官能化 PS 溶液,备用。

最后,取 70 份 UP、30 份 FPS 溶液及 1 份 TBPB,先在高速打浆机中充分分散、搅拌制备成糊料,倒入捏合机中,一边捏合一边投入 120 份氢氧化铝和 40 份碳酸钙,充分捏合,10~20 min 后,加入 0.8 份增稠剂氧化镁,捏合 1 min,形成膏体<sup>[7]</sup>;将 60 份短切玻纤在开机状态下撒落在已拌匀的膏体上,强力拌和 5~8 min,至玻纤完全被膏体包覆浸渍即可,倾倒入料,称重分装入不透气的薄膜包装袋

中,口部扎紧,常温下自然熟化 3~5 d,得到 BMC。

将熟化好的 BMC 材料通过平板硫化机在  $160^\circ\text{C}$  下压制成板材,根据不同的测试标准将板材裁割成测试试样,以备测试。

## 1.4 性能测试与表征

FTIR 分析:将 FPS 用氯仿溶解后,再用乙醇析出,重复 2~3 次以去除未反应的马来酸酐单体。采用 FTIR 法对官能化 PS 进行表征。采用全反射方式进行测试,光谱分辨率为  $4\ \text{cm}^{-1}$ ,扫描次数为 16 次;

复数黏度测试:用平板硫化机将纯 PS 和 FPS 加工成  $30\ \text{mm} \times 30\ \text{mm} \times 1\ \text{mm}$  的薄片进行流变性能测试。温度设定为  $190^\circ\text{C}$ ,保护气为  $\text{N}_2$ 。应变值设定为 5%,固定间隙为 0.5 mm,角频率从  $0.1\ \text{rad/s}$  升至  $300\ \text{rad/s}$ ,得到角频率与复数黏度之间的关系曲线;

玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 测试:采用 DSC 仪进行测试。称取 5 mg 左右纯 PS 和 FPS 样品,在  $\text{N}_2$  保护下,首先从室温快速升温至  $250^\circ\text{C}$ ,恒温 5 min 以消除热历史,然后以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  降温速率冷却至  $30^\circ\text{C}$ ,再以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升至  $250^\circ\text{C}$ ,记录样品的  $T_g$  曲线<sup>[8]</sup>;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040-2008 测试;

悬臂梁无缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

极限氧指数按 GB/T 2406-2008 测试;

线性收缩率参照标准 GB/T 17037.4-2003 测试,模具尺寸为  $\varnothing 100\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$ <sup>[9]</sup>。将压制好的试样恒温放置 24 h,测试计算其线性收缩率;

断面形貌:将 BMC 矩形试样用液氮脆断,对断面进行喷金处理,用 SEM 观察其断面形貌,图像放大倍率为 100 倍。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

PS 和纯化后的 FPS 的 FTIR 谱图如图 1 所示。

从图 1 可以看出,与 PS 的 FTIR 谱图相比,纯化后的接枝物 FPS 的 FTIR 谱图明显多出两个特征峰,这两个特征峰的峰值分别位于  $1784\ \text{cm}^{-1}$  处和  $1808\ \text{cm}^{-1}$  处,对应的是 MAH 中环状酸酐上羰基的对称伸缩振动吸收峰和不对称伸缩振动吸收峰,与接枝反应机理所述一致<sup>[10]</sup>。因此可以判定 MAH 已成功地接枝到 PS 大分子链上。

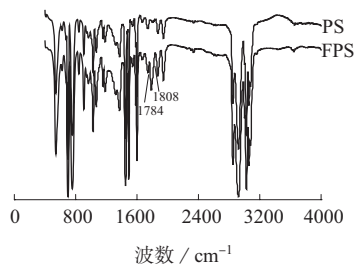


图1 PS和纯化后的FPS的FTIR谱图

## 2.2 复数黏度

PS和FPS的复数黏度随角频率变化的曲线如图2所示。

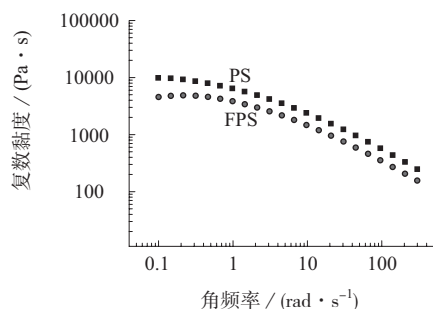


图2 PS和FPS的复数黏度随角频率变化的曲线

从图2可以看出,PS熔体呈现剪切变稀的现象,说明PS熔体是一种典型的假塑性流体。接枝后的FPS的黏度明显下降,说明官能化过程PS分子链断裂,分子量下降,分子链之间缠结变少,熔体剪切阻力变小,分子链柔性增加。此外,官能化前后复数黏度随角频率变化的曲线的趋势没有发生大的变化,说明官能化过程中没有发生其它改变分子链的反应。

## 2.3 $T_g$ 分析

PS和FPS的DSC曲线如图3所示。

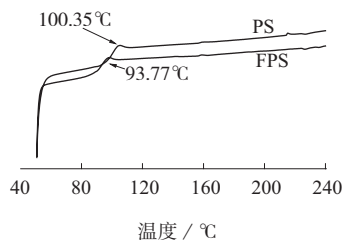


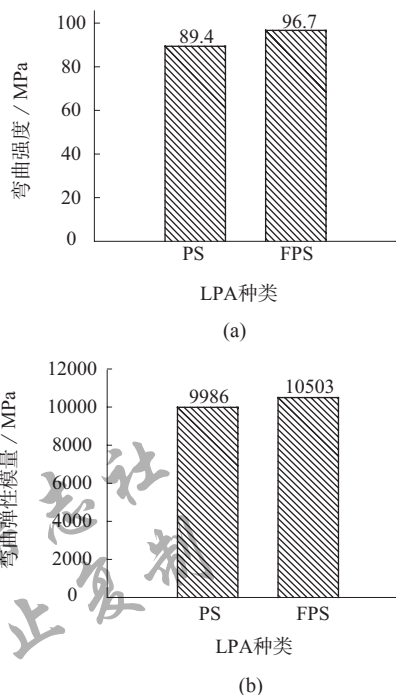
图3 PS和FPS的DSC曲线

由图3可以看出,PS的 $T_g$ 为100.35℃,FPS的 $T_g$ 为93.77℃,PS经过官能化,其 $T_g$ 下降<sup>[11-12]</sup>,其原因是:PS的官能化反应以过氧化物为引发剂,过氧化物加热产生自由基,在引发接枝反应的同时会攻击PS大分子链段,造成其分子链断裂,分子量下降,从而导致 $T_g$ 下降。

## 2.4 FPS在BMC中的应用

### (1) 对弯曲性能的影响。

不同LPA种类下BMC制品的弯曲性能如图4所示。



a—弯曲强度;b—弯曲弹性模量

图4 不同LPA种类下BMC的弯曲性能

由图4可以看出,以PS为LPA的BMC的弯曲强度为89.4 MPa,弯曲弹性模量为9986 MPa,而以FPS为LPA的BMC的弯曲强度增大到96.7 MPa,弯曲弹性模量到10503 MPa,弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高7.3 MPa和517 MPa。这主要是因为PS作为非极性聚合物与UP的相容性差,同时由于其可膨胀能力较强,使得LPA相在UP中形成的空穴较大,当材料受到外力作用弯曲时,空穴易成为应力集中点,先发生破坏,导致材料的弯曲性能下降<sup>[13]</sup>,而PS官能化后,在FPS分子链上引入了极性基团MAH基团,改善了与UP树脂的相容性,同时MAH基团和玻璃纤维表面的羟基结合较好,使得体系的界面相容性提高,所以弯曲性能得到大幅增加。

### (2) 对拉伸强度和冲击强度的影响。

图5和图6分别是不同LPA种类下BMC的拉伸及冲击强度。

由图5、图6可以看出,以FPS作为LPA的BMC的拉伸强度和冲击强度分别为35.9 MPa, 15.5 kJ/m<sup>2</sup>,较PS的33.5 MPa, 14.9 kJ/m<sup>2</sup>分别

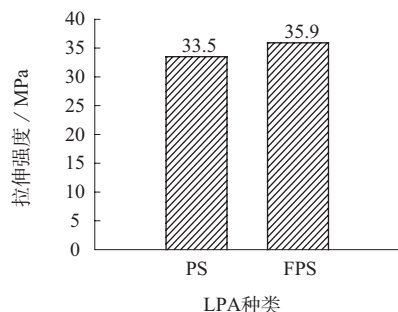


图5 不同 LPA 种类下 BMC 的拉伸强度

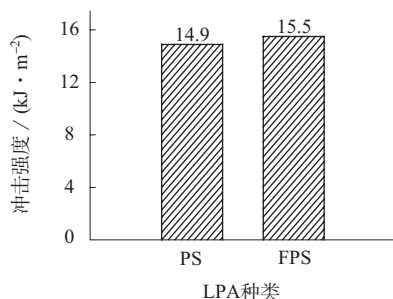


图6 不同 LPA 种类下 BMC 的冲击强度

提高 2.4 MPa, 0.6 kJ/m<sup>2</sup>。这是因为 FPS 分子链上引入了 MAH 极性基团, 改善了 FPS 与 UP 的相容性, 并且 MAH 基团和玻璃纤维的表面羟基可以很好地结合, 从而导致 FPS 在 UP 相中分散较为均匀, 增加了树脂与玻璃纤维的结合力, 使得拉伸和冲击过程中玻璃纤维的抽拔力增加, 材料冲击性能得到提高。

### (3) 对极限氧指数的影响。

不同 LPA 种类下 BMC 的极限氧指数如图 7 所示。

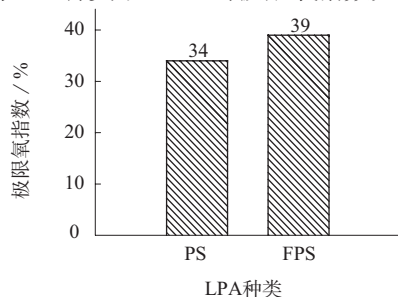


图7 不同 LPA 种类下 BMC 的极限氧指数

由图 7 可看出, 以 FPS 作为 LPA 的 BMC 的极限氧指数达到 39%, 相比以 PS 作为 LPA 的 BMC 的极限氧指数 34% 提高了 5%。这是因为 PS 官能化使得 PS 分子链上引入了极性基团, 促使整个体系的相容性变好, 阻燃剂的分散性变好, 阻燃效率得到提高。

### (4) 对线性收缩率的影响。

不同 LPA 种类下 BMC 的线性收缩率如图 8 所示。

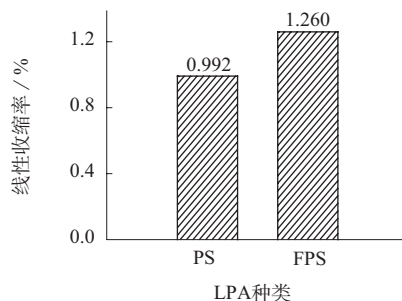
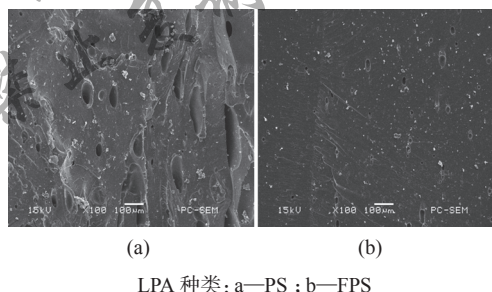


图8 不同 LPA 种类下 BMC 的线性收缩率

由图 8 可以看出, PS 作为 LPA 使用在 BMC 中, 其线性收缩率为 0.992% 较 FPS 的 1.260% 有较大优势。其原因可能是: PS 官能化反应导致其分子链断裂, 分子量下降,  $T_g$  下降, 从而导致其可膨胀能力下降, 在 BMC 中膨胀补偿的作用下降, BMC 的线性收缩率增大<sup>[14-15]</sup>。

### 2.5 断面形貌

不同 LPA 种类下 BMC 断面的 SEM 照片如图 9 所示。



LPA 种类: a—PS ; b—FPS

图9 不同 LPA 种类下 BMC 断面的 SEM 照片

由图 9 可以看出, LPA 在 UP 中形成了两相结构, PS 在 UP 中形成的空穴较大, 且分散不均匀。这是因为 PS 为非极性 LPA, 与 UP 的相容性较差; 而 FPS 在 UP 中形成的空穴较小, 分散均匀。这是因为 PS 官能化后的极性增加, 与 UP 相容性改善, 分散均匀, 但同时官能化后分子量下降,  $T_g$  下降, 可膨胀能力下降, 形成的空穴较小, 佐证了上述 FPS 对 BMC 抗收缩性能影响的结论。

## 3 结论

(1) 通过 FTIR 分析证明, PS 经过官能化, MAH 单体成功地接枝到 PS 大分子链上; 官能化反应使 FPS 的复数黏度下降, 但复数黏度整体趋势不变,  $T_g$  从 100.35℃ 下降至 93.77℃。

(2) FPS 作为 LPA 在 BMC 中使用, 可以有效地提高 BMC 的性能, 其弯曲强度达到 96.7 MPa, 弯曲弹性模量达到 10 503 MPa, 拉伸强度和冲击强度分别达到 35.9 MPa, 15.5 kJ/m<sup>2</sup>, 极限氧指数达到

39%,但对BMC的抗收缩能力下降,BMC的线性收缩率从0.992%提升至1.260%。

### 参考文献

- [1] 王婷婷.改性低密度团状模塑料研究[D].武汉:武汉理工大学,2012.  
Wang Tingting. Research on the modification of low-density bulk moulding compound[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [2] 朱莉云,王翔.环氧树脂团状模塑料的制备及性能研究[J].塑料工业,2011,39(5):26-29.  
Zhu Liyun, Wang Xiang. Preparation and studies of properties for epoxy resin-based BMC[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(5):26-29.
- [3] Shin M J, Shin Y J, Moon Y U. Polymerizable ultraviolet stabilizers for unsaturated polyester-based bulk molding compounds[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2014, 46(6):569-576.
- [4] 武卫莉,张雨.团状模塑料/丁苯橡胶/甲基乙烯基硅橡胶绝缘复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2013,60:658-662.  
Wu Weili, Zhang Yu. Properties of dough moulding compound / SBR / MVQ electrically insulating composite[J]. China Rubber Industry, 2013, 60(11):658-662.
- [5] Haider M, Hubert P, Lessard L. Cure shrinkage characterization and modeling of a polyester resin containing low profile additives[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(3):994-1009.
- [6] 李佳镁,王刚,陈立兴,等.功能化石墨烯片/碳纳米管协同改性聚苯乙烯纳米复合材料的制备和力学性能研究[J].塑料工业,2015(4):74-78.  
Li Jiamei, Wang Gang, Chen Lixing, et al. Preparation and mechanical properties of polystyrene nanocomposites modified collaboratively by functionalized graphene sheets and carbon nanotubes[J]. China Plastics Industry, 2015(4):74-78.
- [7] Ergin M F, Aydin I. Finite Element Analysis and Simulation of Rheological Properties of Bulk Molding Compound (BMC) [C] // AIP Conference Proceedings. Antalya:[s.n.], 2013.
- [8] 刘国栋,张福强,张丽娇,等.DSC法测定PS玻璃化温度的再研究[J].高分子学报,2010(9):1065-1069.  
Liu Guodong, Zhang Fuqiang, Zhang Lijiao, et al. Glass transition temperature of polystyrene determined by DSC revisited[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010(9):1065-1069.
- [9] 冯钠,王卫婷,常素芹,等.CSM发泡材料收缩率和力学性能的研究[J].中国皮革,2013(2):114-117.  
Feng Na, Wang Weiting, Chang Suqin, et al. Research on shrinkage and mechanical properties of CSM foams[J]. China Leather, 2013(2):114-117.
- [10] 池晓明,游华燕,匡俊杰,等.PP-g-MAH制备及其在聚丙烯热熔胶中的应用[J].塑料科技,2010,38(11):59-64.  
Chi Xiaoming, You Huayan, Kuang Junjie, et al. Preparation of PP-g-MAH and its application in PP thermosol[J]. Plastics Science and Technology, 2010, 38(11):59-64.
- [11] Calvo S, Escibano J, Salom C. Thermomechanical properties of cured isophthalic polyester resin modified with poly( $\epsilon$ -caprolactone)[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, 103:195-203.
- [12] Oldenbo M, Fernberg S P, Berglund L A. Mechanical behaviour of SMC composites with toughening and low density additives[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2003, 34(9):875-885.
- [13] Natali M, Monti M, Kenny J M, et al. A nanostructured ablative bulk molding compound: Development and characterization[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011, 42(9):1197-1204.
- [14] Grishchuk S, Karger-Kocsis J. Modification of vinyl ester and vinyl ester-urethane resin-based bulk molding compounds (BMC) with acrylated epoxidized soybean and linseed oils[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(7):3391-3399.
- [15] Ma C M, Hsieh C, Kuan H, et al. Effects of Molecular weight and molecular structure of low profile additives on the properties of bulk molding compound (BMC)[J]. Polymer Engineering and Science, 2003, 43(5):989-998.

### 巴赛尔聚烯烃工程塑料项目奠基

大连巴赛尔聚烯烃工程塑料新厂建设项目在大连先进装备制造产业园区奠基。项目占地面积42790 m<sup>2</sup>,总投资3亿元人民币,一期投资2500万美元,计划2017年第一季度竣工,2017年第二季度试生产,第三季度正式投产。

利安德巴赛尔集团是全球最大的聚合物、石油化工与燃料公司之一,世界500强企业。此次开工建设的巴赛尔聚烯烃工程塑料项目主要生产用于汽车保险杠及内饰的改性聚丙烯塑料产品。(中国色母粒网)

### 北欧化工收购德国塑料再生企业

奥地利北欧化工宣布,已签署了收购德国塑料回收再生企业MTM塑料和MTM Compact的协议。交易细节需等监管部门批准后公布。

北欧化工公司聚烯烃和创新科技执行副总裁 Alfred Stern表示:塑料是宝贵资源,不应进入垃圾填埋场。塑料回收再生提供了循环经济机会,顺应不断增长的市场可持续发展议程。消费后废弃物经过机械加工可以发挥用途。收购MTM塑料和MTM Compact反映了我们积极和热忱的“不断发现”的方法,为应对核心的全球性挑战提供具体的和创新的解决方案。

北欧化工公司目前大约有6500名员工,业务遍布超过120个国家,2015年销售额77亿欧元。

MTM塑料总部位于德国汉诺威以南的下格布拉镇。该公司年产能为30000 t再生塑料颗粒,其品牌产品为Dipolen和Purpolen,目前销售到意大利,比荷卢经济联盟,法国,波兰,美国,中国,土耳其和德国。(工程塑料网)