复合材料学报 第20卷 第3期 6月 2003年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 20 No. 3 June 2003

文章编号: 1000-3851(2003)03-0022-05

高交联度不饱和聚酯增韧改性的固化特征及动力学分析

朱立新, 黄凤来, 祝亚非, 严慧明, 顾均扬, 许家瑞
(中山大学 化学与化学工程学院材料科学研究所,聚合物复合材料与功能材料教育部重点实验室, 广州 510275)

摘 要: 采用IR和DSC研究了经聚乙二醇改性的BMC专用不饱和聚酯的固化特征及固化动力学。利用Kissinger方程和Crane方程求出了改性体系的固化动力学参数。研究结果表明,含有反应性端基的聚乙二醇能参与不饱和聚酯的固化反应,使固化放热峰温降低,并加速了固化反应的进程。

关键词: 不饱和聚酯; 聚乙二醇; 固化反应动力学; 差示扫描量热法
中图分类号: TB332; TQ327.1 **文献标识码:** A

CURING BEHAVIORS AND KINETIC ANALYSIS OF MODIFIED BMC UNSATURATED POLYESTER

ZHU Lixin, HUANG Fenglai, ZHU Yafei, YAN Huiming, GU Junyang, XU Jiarui
(Laboratory for Polymer Composites and Functional Materials of the State Education Commission of China, Materials Science Institutes, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The curing behaviors and kinetics analysis of polyethylene glycol modified unsaturated polyester for bulk moulding compounds (BMC) were examined by means of IR and DSC. The curing kinetic parameters of the modified systems were obtained by the Kissinger's equation and Crane's equation. It has shown that the reactive maleic anhydride terminated polyethylene glycol participated in the curing reaction of the unsaturated polyester, which lowered the curing temperature and accelerated the curing process of the system.

Key words: unsaturated polyester; polyethylene glycol; curing kinetics; DSC

不饱和聚酯的用途十分广泛,但其脆性在一定程度上限制了它的工程应用范围。团状模塑料(BMC)的研究和开发近年来发展十分迅速,BMC是由低收缩不饱和聚酯树脂、短切玻璃纤维、增稠剂、填料和各种添加剂组成的热固性复合材料预混料,可用模压或注射的方法快速成型具有较高硬度和良好机械强度的带有深筋、预埋嵌件、凸部结构的复杂壳体或零件。由于BMC的生产效率高,制品质量稳定,近年来其产量在国外占玻璃钢总产量的比例越来越大,主要用于制造汽车部件、建筑用品和电气、电子零件等。

用于BMC的不饱和聚酯,其不饱和度较普通树脂高,固化后交联密度很大,制品的脆性问题更为突出。BMC的增韧研究对改善BMC制品的性能、进一步拓展BMC的应用范围是当前重要的研究课题。迄今为止,引入分散的橡胶粒子仍然是不饱和聚酯增韧的最常用方法,但对于高交联度BMC专用树脂,由于基体的交联度程度高,屈服变形潜力小,且有大量填料和短切玻纤填充,弹性粒子的增韧效果不明显,韧性提高幅度很小,而且增韧后材料的模量和热变形温度都有明显下降。

为了解决上述难题,本文作者尝试在BMC的交联网络中引入一些柔性链段来改善交联网络的柔软性,即选择合适的第二组分或交联固化剂参与形

收稿日期: 2001-11-21; 收修改稿日期: 2002-03-18
基金项目: 本研究得到国家杰出青年科学基金(59625307);广东省自然科学基金的资助
作者介绍: 朱立新(1968-),男,博士研究生,研究方向:聚合物改性及聚合物复合材料。
通讯作者: 许家瑞, E-mail: cesxjr@zsu.edu.cn

成交联网络的固化反应,以期获得理想的增韧效果。在前期开展的探索性工作中,发现在高不饱和度的BMC 专用树脂中加入聚乙二醇,增韧效果十分显著。然而,将聚乙二醇直接与 BMC 专用树脂共混虽也可以实现增韧,但其它力学性能也同时下降。若采用改性过的聚乙二醇(如带有马来酸酐端基的聚乙二醇)与不饱和聚酯共混,则可在其它力学性能基本不降低的情况下,大幅度地提高材料的韧性。由于改性聚乙二醇所带的活性端基能参与固化反应,成为交联网络的一部分,因此,考察改性剂对固化行为的影响,对了解增韧机理,进一步优化配方都具有理论和实际意义。本文中将着重利用 IR 和 DSC 研究体系的固化特征及其动力学行为。

1 实验部分

1.1 原料及样品制备

原料:不饱和聚酯(UP):817# 不饱和聚酯树脂(南京费隆复合材料公司生产);聚乙二醇:分子量400(日本三洋公司生产);马来酸酐:化学纯;过氧化苯甲酰(BPO):化学纯(使用前精制)。

含马来酸酐端基的改性聚乙二醇(PEG400-MAH)的合成:用聚乙二醇(400)和马来酸酐反应,摩尔比为 1∶8～1∶10,用甲苯作带水剂兼溶剂,氩气保护,先在 150℃反应 4 h,然后升温至 170℃反应 3 h,再升温 190℃反应 2 h 后停止反应,冷却至室温,分离提纯产物。用乙醚萃取三次,去除掉未反应的马来酸酐。产物置低温下避光储存。

用核磁共振法进行定量分析,按聚乙二醇计算产率,该条件下马来酸酐端基聚乙二醇的产率为近100%。

试验用的试样分别按下列配比制备:

试样 1:不饱和聚酯 100 phr,BPO 1.0 phr;

试样 2:不饱和聚酯 100 phr,聚乙二醇(400) 40 phr,BPO 1.0 phr;

试样 3:不饱和聚酯 100 phr,含马来酸酐端基的聚乙二醇(PEG400-MAH) 40 phr,BPO 1.0 phr。

试样混合后充分搅拌均匀,储存于 0℃以下待测。

1.2 红外光谱分析

将含马来酸酐端基的聚乙二醇中间产物及第三份固化后的试样于 Nicolet-210 型红外光谱仪上分析。

1.3 固化特征

用静态法测出固化放热峰温、凝胶时间、固化时间。仪器为上海大华仪表厂 XWCJ-200 自动平衡记录仪。

动态法测试采用 TA Instrument MDSC2910 型调制式示差扫描量热仪,气氛为氮气,气体流速为 50 ml/min,升温速率为 2、5、10、15 ℃/min,样品放于样品池中加盖测试。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

用红外光谱分析固化过程中双键特征峰的变化(见图 1),图 1(a)为中间产物带马来酸酐端基的聚乙二醇的红外光谱,其中的 1728 cm^{-1}和 1779 cm^{-1}吸收是酯键中羰基的伸缩振动峰,由于共振而产生峰的分裂,1639 cm^{-1}是 C=C 键的伸缩振动峰。说明经反应,聚乙二醇已接上了马来酸酐端基。固化后 1639 cm^{-1}处峰消失,表明马来酸酐端基参与了固化反应(图 1(b))。

图 1 中间产物和固化前后试样的红外光谱
((a) 含马来酸酐端基的改性聚乙二醇;
(b) UP/PEG-MAH 试样固化前后的红外光谱)
Fig.1 FTIR of maleic anhydride terminated polyethylene glycol (a) uncured and cured samples UP/PEG-MAH (b)

2.2 固化特征

表 1 是按 ISO 584—1982 标准用静态法在 80℃测得的纯不饱和聚酯、聚乙二醇/不饱和聚酯共混体系以及改性聚乙二醇/不饱和聚酯体系固化反应时放热峰所达到的最高温度 T_{top} 及上述三个配方固化后材料的无缺口冲击强度。

表 1　不同体系固化反应放热峰的最高温度及固化后材料的无缺口冲击强度

Table 1　The peak temperature of the curing reaction for different systems and their unnotched impact strength

Sample	T_{top}/℃	Impact strength/(kJ·m^{-2})
UP	212	6.04
UP/PEG400(40 phr)	155	12.58
UP/PEG400-MAH(40 phr)	157	14.04

从表 1 可以看出,用聚乙二醇与不饱和聚酯共混或改性的聚乙二醇参与不饱和聚酯固化网络的形成,都使固化反应的放热峰所达到的最高温度降低,这主要是体系中苯乙烯的相对含量下降,导致总的聚合热降低,内应力减少,部分聚乙二醇链段又代替了聚苯乙烯链段,网络活动能力增强,使冲击韧性增大。放热峰的高低对 BMC 的固化工艺及材料性能有较大影响,一般来说,纤维、填料和树脂基体的热膨胀系数不可能一致(除非是同一种物质的纤维和基体或是自增强材料)。放热温度过高必然会使各种物料的热膨胀系数差别增大,影响两相界面间的相互作用,并将在复合材料中引入残余应力,从而降低材料的韧性。

表 2 列出了由动态法 DSC 法测得的纯不饱和聚酯、聚乙二醇/不饱和聚酯共混体系及改性聚乙二醇/不饱和聚酯三个体系固化反应过程的特征温度。

从表 2 中可以看出,随着升温速率的增加,所有体系固化反应的起始温度、最大放热峰的峰温都向高温方向移动。这说明固化反应不仅是一个热力学过程,同时也是一个动力学过程。在较低的升温速率下,固化体系有足够的时间进行反应,因此在较低的温度下就开始发生固化反应。当升温速度过快时,体系来不及反应,因此其固化温度升高。由表 2 还可见,在所用的升温速率范围内,固化速度最快时即最高放热峰温时所对应的转化率均在 20 %～40 %,表明这些体系的固化反应过程均较为温和。

将升温速率固定在 2 ℃/min,用 DSC 测定了三个体系在不同温度下的固化反应热焓 ΔH_T 再分别除以总热焓 ΔH_0,求得随温度变化相应的转化率

表 2　由动态法 DSC 法测定的不同升温速率下的固化反应特征参数

Table 2　The curing characteristic parameters at different heating rates measured by DSC

Sample	H/(℃·min^{-1})	T_i/℃	T_p/℃	ΔH/(J·g^{-1})	T_p/%
UP	2	106.65	110.49	199.3	25.85
	5	112.72	118.77	190.7	31.54
	10		133.24	219.4	
	15		147.72	215.9	
PEG/UP	2	100.63	104.67	173.6	23.78
	5	104.87	112.75	185.7	32.32
	10	109.51	120.88	183.9	35.71
	15	113.94	125.89	164.9	33.32
PEG-MAH/UP	2	99.78	105.50	209.6	31.29
	5	106.23	112.95	168.0	31.45
	10		131.72	195.8	
	15		137.68	215.8	

其中: H- heating rate; ΔH - overall reaction heat; T_i- initial reaction temperature; T_p- peak reaction temperature; T_p- fractional conversion

$\Delta T = \Delta H_T / \Delta H_0$。以此绘制出转化率与固化温度关系曲线(见图 2)。可以看到,三个体系基本上都在 100～110℃、转化率为 5 % 左右时固化反应开始急剧加速,在较窄的温度区间内,转化率迅速达到约 80 %;此后,随反应温度的升高,转化率在 80 %～90 % 区间的增加幅度减缓,这是由于随着反应的进行,体系交联度增大,反应基团扩散困难,固化速率受到分子扩散影响所致。在此升温速率下,三个体系完全固化的温度均在 160℃左右。

仔细比较图 2 中的三条曲线还可以发现,在较低转化率(约 60 % 以下)时,两个共混体系(聚乙二

图 2　升温速率为 H= 2 ℃/min 时的转化率-温度关系

Fig.2　Curves of a-T at H= 2 ℃/min

醇/不饱和聚酯和改性聚乙二醇/不饱和聚酯)均在比纯聚酯体系低的温度下开始出现固化反应的加速,说明聚乙二醇的加入,在一定程度上促进了不饱和聚酯的固化反应。这可能与聚乙二醇的加入在固化反应初期增加了体系的流动性,从而使树脂的固化交联反应易于进行有关。然而,当转化率较高(>60 %)时,两个共混体系则呈现不同的固化特征。聚乙二醇/不饱和聚酯共混体系的转化率随温度的变化明显减缓,在同一温度下比纯树脂更低,这主要是由于随着固化反应的进行,体系的粘度急剧增大,聚乙二醇组分的存在实际上导致了单位体积中的双键密度降低,在一定程度上对不饱和聚酯的后固化起到了阻碍的作用。而对于改性聚乙二醇/不饱和聚酯体系,由于马来酸酐端基能继续参与不饱和聚酯的固化反应,且其反应性的双键位于分子链两端,运动位阻小,实际上对固化反应起到加速作用。因此,该体系的固化反应曲线形状与纯树脂相似,但其开始加速反应的温度比纯树脂低;到反应后期,在同一温度下转化率要比纯树脂高。

树脂的固化一般在恒温下进行,关于固化工艺温度的确定,常采用文献[1]提出的 T-H 外推法,即温度 T 与升温速率 H 成线性关系,其变化规律符合下式:

$$T = A + BH$$

对于同一个样品,采用不同升温速率,其 DSC 扫描曲线的 T_i 和 T_p 值均随着升温速率的增加而向高温方向移动。用外推法求出当 H= 0℃/min 时的 T_i^0 和 T_p^0 即为该固化体系的近似凝胶温度和固化温度(见图3),可以作为确定该树脂体系固化反应工艺参数的依据。由外推法求得的三种试样的 T_i^0 和 T_p^0 值列于表 3。可见共混体系的近似凝胶温度和固化温度均低于纯树脂,改性聚乙二醇/不饱和聚酯体系减低更为明显,这一结果与前面的结果(图 2)相符合,表明含马来酸酐端基的聚乙二醇的存在能促进固化反应的进行。

表 3 由外推法求得的不同试样的近似凝胶温度和固化温度

Table 3 The approximate gelling and curing temperatures obtained by extrapolation of A-燂curves

	UP	UP/PEG400	UP-PEG400-MAH
T_i^0/℃	102.6	99.2	91.7
T_p^0/℃	104.8	103.3	101.1

由外推法求得的固化温度是通过持续升温且在不考虑扩散等因素的情况下获得的。在实际的固化过程中,当树脂达到凝胶后,固化反应将由动力学控制转为扩散控制,到固化反应的后期,分子链段活动能力大大降低,固化反应变得极为缓慢,因此体系仍需要进一步作高温后处理才能固化完全。

2.3 固化反应动力学

采用 Kissinger 方程[2]能够简单而又准确地描述固化反应活化能 E_a、升温速率 H 及最大放热峰 T_p 之间的关系,即

$$-\ln(H/T_p^2) = E_a/RT_p - \ln(AR/E_a)$$

其中 R 为气体常数。

以 $-\ln(H/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,作线性回归得斜率为 E_a/R,截距为 $-\ln(AR/E_a)$,可以计算出固化反应的表观活化能 E_a 和指前因子 A(见图 4)。斜率越大,表示活化能越大,活化能表示了整体反应的难易程度。

图 3 用外推法求不同试样的近似凝胶温度 T_i 和固化温度 T_p

Fig. 3 The approximate gelling and curing temperatures obtained by extrapolation of T-H curves

图 4 用外推法求不同试样固化反应的表观活化能 E_a

Fig. 4 The apparent active energy E_a of the curing reaction obtained by extrapolation of the $-\ln(H/T_p^2)$-$1/T_p$ curves

Crane 方程: $\frac{d(\ln H)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{nR}$

将 Kissinger 方程与 Crane 方程[3]联合。以- lnH 对 $1/T_p$ 作图, 作线性回归得斜率为 E_a/nR, 可以计算出固化反应级数 n(见图 5)。

图 5　用外推法求不同试样固化反应的反应级数 n

Fig. 5　The order of curing reaction n obtained by extrapolation of the - lnH-1/T_p curves

固化反应的速率与固化度的关系可用下式来表示[4、5]:

$$dT/dt = Kf(T)$$

其中反应速率常数 K 符合 Arrhenius 关系即 $K = A\exp(-E_a/RT)$, T为固化度, A 为频率因子, 采用 n 级动力学方程, 可得固化反应速率方程

$$dT/dt = A(1-T)^n\exp(-E_a/RT)$$

由此可得到三种试样固化反应的动力学方程, 例如 UP-PEG400-MAH 体系固化反应的动力学方程, 当代入实验所得各参数后, 可表达为

$$dT/dt = 2.03\times10^5(1-T)^{0.91}\cdot\exp(-8.0\times10^3/T)\ s^{-1}$$

将前面实验结果及所得参数代入相应的固化反应的动力学方程后得到的三个体系的固化活化能、反应级数与频率因子列于表 4。

由图 4 可见, UP-PEG400-MAH 体系曲线的斜率略大于纯 UP 体系, 但却大大低于 UP/PEG400 体系。这表明改性聚乙二醇所含的马来酸酐端基的双键确实参与了固化网络的交联反应, 虽然其反应活化能略高于不饱和聚酯双键与苯乙烯单体的反应, 但如前节所述, 其双键位于分子链两端, 运动位阻小, 使表观反应速率提高, 实际上对体系的固化反应起到了促进作用。相反, 聚乙二醇的存在明显地提高了固化反应的活化能。

表 4　由固化反应的动力学方程求得的固化活化能、反应级数和频率因子

Table 4　The kinetic parameters obtained by kinetic equation of the curing reactions

	UP	UP/PEG400	UP-PEG400-MAH
拟合斜率 E_a/R	7.60	13.45	8.00
E_a/(kJ·mol^{-1})	63.19	111.82	66.51
拟合斜率 E_a/nR	8.40	14.22	8.78
n	0.90	0.95	0.91
拟合截距 $\ln(AR/E_a)$	8.83	24.49	10.14
lnA	10.86	27.08	12.22

反应级数的大小与固化反应的机理相关, UP-PEG400-MAH 体系的 n 和纯 UP 体系 n 相同, 表明其固化反应的类型没有发生变化, 即体系中不饱和聚酯的双键、苯乙烯单体及改性聚乙二醇马来酸酐端基的双键之间的交联反应仍为自由基聚合反应。

固化反应的特征和机理的研究结果对进一步了解体系的增韧机理将很有帮助, 有关增韧机理的研究将另文报道, 在此不予赘述。

3　结　论

采用聚乙二醇及经马来酸酐改性的聚乙二醇与 BMC 专用不饱和聚酯进行共混改性可以明显地改善体系的脆性。含有反应性端基的聚乙二醇能参与不饱和聚酯的固化反应, 使固化反应放热峰的温度降低, 并加速了固化反应的进程, 缩短了固化时间。

参考文献:

[1] 吴晓青, 魏俊富, 李嘉禄. 差示扫描量热法研究改性双马来酰亚胺的固化过程 [J]. 复合材料学报, 1999, 16(2): 34- 38.

[2] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Analytical Chemistry, 1957, 29: 1702- 1707.

[3] 葛建芳, 茅素芬. 钛酸酯催化环氧树脂固化动力学研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1992, 8(2): 20- 26.

[4] Prime R B. Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction [J]. Polymer Engineering and Science, 1973, 13(5): 365- 371.

[5] 陈继荣, 王井岗, 焦扬声. 丙烯基苯化合物改性双马来酰亚胺树脂 [J]. 功能高分子学报, 1997, 10(2): 178- 183.