

文章编号: 1673-9981(2008)02-0093-05

弹性体/无机纳米粒子改性不饱和聚酯的研究

张小燕, 游长江, 谢青, 曾一铮

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:综述了近年来弹性体、无机纳米粒子以及弹性体/无机纳米粒子复合改性不饱和聚酯的研究进展,着重介绍了弹性体对不饱和聚酯的改性机理, TiO_2 , Al_2O_3 和蒙脱土等对不饱和聚酯基的改性,以及不饱和聚酯/聚氨酯/有机蒙脱土纳米复合材料。

关键词:不饱和聚酯;弹性体;无机纳米粒子;改性

中图分类号: TG111.5

文献标识码: A

不饱和聚酯(UPR)是热固性树脂,因其具有粘度低、加工方便、价格适中、电学性能和耐化学腐蚀性能优良、产品性能稳定、可在常温或高温固化等优点,而广泛应用于建筑、化工防腐、交通运输、造船、电气、娱乐文体等行业。但不饱和聚酯固化后呈脆性,冲击性能差,固化时会产生6%~9%的体积收缩^[1],使得UPR的应用中受到很大的限制。因此改善不饱和聚酯的韧性、降低固化时的收缩率具有重要意义。

1 弹性体对不饱和聚酯的改性

弹性体因具有良好的柔韧性,而被广泛应用于不饱和聚酯的增韧改性。目前,研究的热点是通过聚氨酯(PU)与不饱和聚酯形成互穿聚合物网络(IPNs)来进行增韧改性。在IPN形成过程中,不饱和聚酯与聚氨酯分别按不同的聚合反应机理形成互穿聚合物网络^[2-3]。在反应过程中不饱和聚酯相与聚氨酯相是部分混容的。当聚氨酯的含量较小时,聚氨酯相均匀地分散在不饱和聚酯网络中,两相紧密结合,没有明显的两相分离;当聚氨酯的含量增加后,IPNs中出现聚氨酯的富集相,开始出现微观相分离,这时宏观表现为材料由透明变为不透明,冲击强度显著提高^[4]。一般认为,不饱和聚酯是塑料相,提

供了材料的刚性和耐热变形能力,而聚氨酯是橡胶相,赋予材料韧性和抗收缩性^[5]。

Valette等人^[6]研究了PU/UPR互穿网络的力学性能和热力学性能。PU由扩链剂乙二醇(EG)和正己二醇(HD)与4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)通过缩聚反应而形成,UPR以苯乙烯为交联剂形成另一网络。当PU由EG与MDI形成时,互穿网络的 T_g 提高。当EG的含量超过质量分数6%时,互穿网络出现两个玻璃化转变,这是因为发生了相分离。扩链剂的加入降低了体系的交联密度,使得互穿网络的橡胶平台下降。HD的引入增加了高分子链的柔韧性,体系的冲击性能可提高20%。

Min等人^[7]将PU作为改性剂来改善UPR的韧性,研究了PU中聚醚的相对分子质量以及PU的含量对材料力学性能的影响。红外光谱和粘度-时间曲线证实了UPR/PU网络结构的形成。当PU的质量分数为2%时,材料的拉伸强度达到最佳。当PU含量大于质量分数2%后,随着聚醚相对分子质量的增加,材料的拉伸强度逐渐下降。这主要是由于随着聚醚相对分子质量的增加,多余单体的活动能力下降,不能进一步形成大分子,而大量小分子的存在影响了材料的力学性能。

Ramis等人^[8]研究了PU/UPR互穿网络的热力学和力学性能。付立叶红外光谱(FTIR)分析结果

收稿日期: 2007-09-24

作者简介: 张小燕(1981-),女,湖北黄冈人,硕士研究生。

表明,组成 IPNs 的两个网络是同步形成的,但与纯 PU 或纯 UPR 相比,在形成 IPNs 的过程中,PU 和 UPR 的固化动力学发生了显著的变化,PU 和 UPR 的固化速率提高,这主要是由于分子的活动能力得到改善和一些间接反应的存在所致.动态力学分析(DMA)结果表明,与纯 PU 或纯 UPR 相比,IPN 体系的弹性模量和交联密度都发生了改变,克服了 UPR 的脆性和 PU 强度不够的缺点.研究结果表明,该 IPN 是半相容体系,可观察到明显的两相.模量-组成曲线表明:当 PU 与 UPR 组分比例接近时,体系出现了相转变.

Tang 等人^[9]用丙烯酸酯改性的 PU 与 UPR 形成可室温固化的 IPNs,用红外光谱跟踪研究固化反应进程,从而有效地控制体系的相分离.结果表明,得到的产物是接枝 IPNs,这主要是因为 PU 网络的形成比 UPR 网络的形成稍快,由于丙烯酸酯改性的 PU 带有双键,PU 在形成网络的同时,丙烯酸酯基团有可能接枝到 UPR 分子上,形成接枝 IPN.透射电子显微镜(TEM)分析结果表明,IPNs 体系中两相间相区的尺寸为纳米级,且相区的尺寸随两相组分的变化而改变.DMA 的结果显示,IPN 有两个 T_g ,相对于纯 PU(-50°C)和纯 UPR(90°C)的 T_g ,这两个 T_g 都发生了内移,表明两相部分相容.力学性能测试结果表明,在 $m(\text{PU})/m(\text{UPR})$ 从 70/30 变化到 30/70 的过程中,IPNs 经历了由橡胶态到塑料态的转变,提高了体系的力学性能.

Cherian 等人^[10]将 UPR 与 PU 预聚体共混.经 PU 预聚体改性的 UPR 在拉伸强度、韧性、冲击强度和断裂伸长率等方面都得到了提高.采用与 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)合成的 PU 预聚体对 UPR 进行改性后,拉伸强度提高了 20%,韧性提高了 188%.示差扫描量热(DSC)分析的结果显示,其互穿网络只有一个 T_g ,PU 预聚体与 UPR 完全相容.DMA 的结果显示互穿网络的 $\tan\delta$ 下降,表明体系具有更好的弯曲性能和韧性.

2 无机纳米粒子对不饱和聚酯的改性

由于采用弹性体增韧不饱和聚酯在提高基体韧性的同时也会对基体的其它性能,如拉伸强度、弯曲强度、耐热性能等产生一定的损害,而无机纳米粒子由于尺寸小、比表面积大,可获得良好的改性效果,因此采用无机纳米粒子改性不饱和聚酯成为近年来

的研究热点.

目前,国内外研究的聚合物基纳米复合材料按纳米分散相可分为两大类:一类是聚合物/刚性粒子纳米复合材料,另一类是聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料.聚合物/层状硅酸盐复合材料是在基体的聚合或加工过程中使层状硅酸盐形成插层或剥离结构,均匀地分散在聚合物基体中.因此,不饱和聚酯纳米复合材料一般有两种:不饱和聚酯/无机刚性粒子纳米复合材料和不饱和聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料^[11].

不饱和聚酯/无机刚性粒子纳米复合材料对冲击能量的分散由两相界面承担.当粒子的粒径变小,比表面积增大时,表面活性高,发生物理或化学结合的可能性大,界面因而可承担一定的载荷,吸收大量冲击能;同时由于刚性粒子的粒径小,应力很集中,可诱发大量的小裂纹或银纹,这些小裂纹或银纹的发展需要大量的能量,同样可吸收大量的冲击能^[12-13].对不饱和聚酯/无机刚性粒子纳米复合材料中的无机刚性粒子研究较多的是 SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 和碳纳米管(CNTs)等.

Evora 等人^[14]用超声波法制备了 UPR/ TiO_2 纳米复合材料,研究了纳米 TiO_2 颗粒对材料力学性能的影响. TEM 分析结果表明,平均半径为 36 nm 的 TiO_2 粒子,在 UPR 基体中具有良好的分散性,它对材料的准静态断裂韧性有很大的影响,当 TiO_2 的体积分数分别为 1%, 2% 和 3% 时,UPR/ TiO_2 纳米复合材料的断裂韧性与纯 UPR 相比分别提高了 57%, 42% 和 41%. TiO_2 含量增加导致断裂韧性下降的主要原因是:当 TiO_2 的体积分数超过 1% 时, TiO_2 的团聚现象会加剧. SEM 结果表明,银纹诱发和裂纹阻挡的增韧机理也适用于该体系,且银纹诱发占主导地位. TiO_2 对材料准静态拉伸和抗压性能的影响不大,这主要是由于 TiO_2 与 UPR 基体之间的界面结合不理想,材料的动态断裂韧性远远高于准静态断裂韧性,当 TiO_2 体积分数为 1% 时具有最高的动态断裂韧性($0.95 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$).

Zhang Mei 等人^[15]研究了平均半径为 15 nm 的 Al_2O_3 对高交联度热固性 UPR 的增韧效果.结果表明,加入未处理的 Al_2O_3 粒子没有提高材料的韧性,当这种 Al_2O_3 粒子的质量分数达到 4.5% 时,材料的断裂韧性反而下降了 15%.这是由于未处理的 Al_2O_3 与 UPR 之间的界面结合很差,没有诱发银纹所致,SEM 的结果也证实了这点.添加平均半

径为 $1\ \mu\text{m}$ 和 $35\ \mu\text{m}$ 未处理的 Al_2O_3 也有同样的结果. 采用用有机硅烷处理过的 Al_2O_3 粒子来改性 UPR 时发现: 当 Al_2O_3 质量分数为 4.5% 时, 材料的断裂韧性提高了近 100%, 这主要是由于处理过的 Al_2O_3 粒子与 UPR 的界面结合强度得到了提高. SEM 的结果也证实这个结论. 由此可见, 无机刚性粒子的增韧效果取决于粒子与基体之间的界面结合强度.

Seyhan 等人^[16]研究了不饱和聚酯/碳纳米管(CNTs)复合材料, 比较了未处理的 CNTs(不含 $-\text{NH}_2$) 和处理过的 CNTs(含 $-\text{NH}_2$) 在 UPR 基体中的分散性. TEM 及流变行为分析结果表明: 含 $-\text{NH}_2$ 的 CNTs 比不含 $-\text{NH}_2$ 的 CNTs 在 UPR 基体中的分散性要好, 这是由于含 $-\text{NH}_2$ 的 CNTs 与 UPR 具有更好的相容性, 更强的相互作用. 与纯 UPR 及不含 $-\text{NH}_2$ 的 CNTs 的复合材料相比, 含 $-\text{NH}_2$ 的 CNTs 的纳米复合材料具有更高的拉伸强度.

不饱和聚酯/层状硅酸盐纳米复合材料的制备通常采用插层法, 常用的层状硅酸盐有蒙脱土等. 蒙脱土片层是以纳米尺度分散在不饱和聚酯基体中的, 两者之间的界面作用较强, 经有机改性的蒙脱土与不饱和聚酯大分子链有强离子键作用^[11,17].

Dhakal 等人^[18]研究了黏土/不饱和聚酯纳米复合材料的力学性能. 实验结果表明, 材料的力学性能与黏土的层间距有密切的关系. 当黏土的质量分数为 5% 时, 复合材料的弹性模量为 6646 MPa, 比纯 UPR 提高了 23%.

Zhou 等人^[19]研究了 UPR/改性蒙脱土(GEMMT)纳米复合材料的固化行为. 研究发现, 虽然纯 UPR 体系和 UPR/GEMMT 纳米复合材料体系的固化反应级数都是 1.8, 但由于 GEMMT 的存在, 使得复合材料的固化行为发生了显著的变化. 对于纯 UPR 体系, 在常温固化时, 苯乙烯的双键转化率要高于不饱和聚酯的双键转化率, 而对于 UPR/GEMMT 纳米复合材料体系, 由于 GEMMT 层间存在可以与苯乙烯双键或不饱和聚酯双键发生反应的双键, 苯乙烯的双键转化率要低于不饱和聚酯的双键转化率. 随着后固化的进行, 苯乙烯的双键转化率增加, 当达到固化反应终点时, 苯乙烯的双键转化率又高于不饱和聚酯的双键转化率, 并且 UPR/GEMMT 纳米复合材料体系中不饱和聚酯的双键转化率比纯 UPR 体系中不饱和聚酯的双键转化率

要高. 对于 UPR/非活性改性蒙脱土(TCMMT)体系, 其固化行为与纯 UPR 体系类似.

Khanbashi 等人^[20]利用蒙脱土的溶胀特性来补偿 UPR 在固化时的体积收缩, 研究了未处理的蒙脱土(UMMT)、钠蒙脱土(HMMT)和经十二烷基铵处理过的蒙脱土(AMMT)对 UPR 在固化时的体积收缩的影响. 结果发现, 纯 UPR 的体积收缩率为 8.7%, 而含 UMMT, HMMT 和 AMMT 的质量分数均为 5% 的复合材料, 其体积收缩率分别为 7.4%, 7% 和 2.5%. 加入蒙脱土后体积收缩下降的主要原因是 UPR 分子进入蒙脱土层间, 使得蒙脱土的层间距增大, 从而弥补了部分体积收缩. 含 AMMT 的体系控制体积收缩的效果非常显著, 这是因为 AMMT 在 UPR 中的分散性很好, 且形成了剥离结构.

Schubel 等人^[21]采用形成剥离结构的黏土来控制 UPR 复合材料的体积收缩. 研究表明, 当 Cloisite 10A 黏土在复合材料中形成剥离结构时, 它控制材料体积收缩的效果比传统的无机填料(如 CaCO_3) 和防收缩剂(如 PVAc)的效果都好. 研究还表明, 形成剥离结构的黏土与 PVAc 可发生协同效应, 提高材料的 T_g , 降低材料中残余的可挥发有机物的含量, 这样既改善了复合材料本身的性能, 又减少了对环境的危害, 适应当前材料改性的趋势.

3 弹性体/无机纳米粒子杂化物对不饱和聚酯的改性

单独采用弹性体或无机纳米粒子对不饱和聚酯进行改性, 均存在一些不足. 近年来, 人们采用弹性体与无机纳米粒子复合来对不饱和聚酯进行改性, 有聚合物插层法和原位聚合法两种, 目前研究得比较多的是聚合物插层法.

游长江等人^[22]用聚合物插层法制备了不饱和聚酯/丙烯酸酯封端聚氨酯(ATPU)/有机改性蒙脱土(OMMT)纳米复合材料, 探讨了 ATPU 与 OMMT 复合对复合材料形态和性能的影响. 结果表明, ATPU 与 OMMT 的复合达到了同时增韧、增强的目的. 复合材料韧性的提高是由于随着固化反应的进行, ATPU 与 UPR 的相容性下降, 一部分 ATPU 从 UPR 中析出形成分散相, ATPU 分散相具有分散银纹和阻止银纹扩散的作用; 而 OMMT 粒子则因剪切作用产生银纹, 大量银纹的细化可吸收更多

的冲击能,使材料的韧性得以提高.复合材料强度的提高主要是由于在 OMMT 与 UPR 之间,ATPU 与 UPR 之间有强的相互作用,形成了物理交联,在合适的交联密度下,便可以提高材料的力学性能.随着 ATPU 含量的增加,复合材料的冲击强度迅速提高,但拉伸强度、弯曲强度和热变形温度等均下降;在 OMMT 质量分数少于 3% 的条件下,材料的冲击强度、拉伸强度和弯曲强度都随着 OMMT 用量的增加而提高,但当 OMMT 的质量分数大于 3% 时这些指标就会下降.这是因为 OMMT 的用量过多会导致它的团聚现象加剧,从而使材料的力学性能降低.在复合材料中,ATPU 和 OMMT 的最佳用量分别是质量分数 15% 和 3%,此时材料的拉伸强度提高约 50%,冲击强度和弯曲强度分别提高约 8.6% 和 10.3%,热变形温度提高了 12.5℃,体积收缩率降低了 78%.

Wang 等人^[23]研究了 PU 预聚体与 OMMT 复合改性的 UPR 的微观结构、反应程度、体积收缩以及力学性能.结果表明,PU 预聚体和 OMMT 在 UPR/PU/OMMT 纳米复合材料中产生了协同效应,增加了材料的韧性和强度,降低了材料的体积收缩率.XRD 结果表明,当 OMMT 层间距超过 4.1 nm,且 OMMT 含量较低时,可以形成插层或剥离结构的纳米复合材料.在该体系中,OMMT 增韧的机理是无机纳米粒子充当了应力集中点,阻止了银纹的扩展,大量的银纹在 UPR 基体周围形成,从而可以吸收大量的冲击能.SEM 结果表明,UPR/PU/OMMT 纳米复合材料的冲击断面呈韧性断裂.随着 PU 和 OMMT 含量的增加,体系的冲击强度增加,固化收缩率下降.力学性能测试的结果表明,当 PU 和 OMMT 的质量分数分别为 5% 和 1% 时,复合材料的冲击强度提高 80% 以上,体积收缩率下降约 4%.

4 结束语

不饱和聚酯的改性一直受到人们的普遍重视,研究和开发的重点是提高改性剂在不饱和聚酯中的分散性,提高改性剂与不饱和聚酯的界面粘接强度,从而达到改善不饱和聚酯的力学性能和热力学性能等的目的.由于单独采用弹性体或无机纳米粒子对不饱和聚酯进行改性,都存在一些不足之处,因此,弹性体/无机纳米粒子复合改性不饱和聚酯是未来

的发展方向.

参考文献:

- [1] KINKELAAR M, MUZUMDAR S, LEE L J. Dilatometric study of low profile unsaturated polyester resins [J]. *Polym Eng Sci*, 1995, 35(10): 823-36.
- [2] 斯珀林 L H. 互穿聚合物网络和有关材料[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 111-115.
- [3] KIM J H, KIM S C. Analysis of reaction injection molding process of polyurethane-unsaturated polyester blends. Part 2: Mechanical properties [J]. *Polym Eng Sci*, 1987, 27(16): 1252-1259.
- [4] 台会文. 不饱和聚酯/聚氨酯互穿网络聚合物:力学性能及形态结构的研究[J]. *河北工业大学学报*, 1997, 26(3): 39-44.
- [5] 许美萱, 姚康德. 不饱和聚酯/聚氨酯互穿网络聚合物的合成[J]. *应用化学*, 1995, 12(2): 72.
- [6] VALETTE L, HSU C P. Polyurethane and unsaturated polyester hybrid networks: 2. Influence of hard domains on mechanical properties [J]. *Polymer*, 1999, 40: 2059-2070.
- [7] MIN K E, HWANG Y G, CHOI G Y, et al. Effect of reactive polyurethane on toughness of unsaturated polyester resin [J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 84: 35-740.
- [8] RAMIS X, CADENATO A, MORANCHO J M, et al. Polyurethane-unsaturated polyester interpenetrating polymer networks: thermal and dynamic mechanical thermal behaviour [J]. *Polymer*, 2001, 42: 9469-9479.
- [9] TANG Dong-yan, QIN Chuan-li, CAI Wei-min, et al. Preparation, morphology, and mechanical properties of modified-PU/UPR graft-IPN nanocomposites with BaTiO₃ fiber [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 82: 73-77.
- [10] CHERIAN B A, ABRAHAM B T, THACHIL E T. Modification of unsaturated polyester resin by polyurethane prepolymers [J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, 100: 449-456.
- [11] 沈开猷. 不饱和聚酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 304.
- [12] 吴唯, 徐种德. 纳米刚性微粒与橡胶弹性微粒同时增强增韧聚丙烯的研究 [J]. *高分子学报*, 2000(1): 100.
- [13] 徐群华. 纳米二氧化钛增强增韧不饱和聚酯树脂的研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2001, 17(2): 158-160.
- [14] VICTOR M F, EVORA A S. Fabrication, characterization, and dynamic behavior of polyester/TiO₂ nanocomposites [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 361: 358-366.
- [15] ZHANG Mei, SINGH R P. Mechanical reinforcement

- of unsaturated polyester by Al_2O_3 nanoparticles[J]. *Materials Letters*, 2004, 58: 408-412.
- [16] SEYHAN A T, FLORIAN H G, METIN T, et al. Critical aspects related to processing of carbon nanotube/unsaturated thermoset polyester nanocomposites[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43: 374-379.
- [17] KIM H G, OH D H, LEE H B, et al. Effect of reactive diluents on properties of unsaturated polyester/montmorillonite nanocomposites[J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92: 238-242.
- [18] DHAKAL H N, ZHANG Z Y, RICHARDSON M O W. Nanoindentation behaviour of layered silicate reinforced unsaturated polyester nanocomposites[J]. *Polymer Testing*, 2006, 25: 846-852.
- [19] ZHOU Yan, YANG Xiao-yun, JIA De-min. Cure behavior of unsaturated polyester/modified montmorillonite nanocomposites[J]. *Polym Int*, 2007, 56: 267-274.
- [20] ABDULLAH A K, MAISA E G, Abdelsamie Moet. Reduced shrinkage polyester-montmorillonite nanocomposite[J]. *J Appl Polym Sci*, 2005, 98: 767-773.
- [21] SCHUBEL P J, JOHNSON M S, WARRIOR N A, et al. Characterisation of thermoset laminates for cosmetic automotive applications; Part III-Shrinkage control via nanoscale reinforcement[J]. *Composites; Part A*, 2006, 37: 1757-1772.
- [22] 游长江, 李晓勇, 席宋, 等. ATPU 和蒙脱土复合增强不饱和聚酯的研究[J]. *中国塑料*, 2006, 20: 36-41.
- [23] WANG Cai, PAN Ze-lin, ZHANG Lin-wen, et al. Synergistically modified unsaturated polyester resin with polyester urethane and montmorillonite: microstructure and properties[J]. *Polym Adv Technol*, 2006, 17: 528-533.

Study on unsaturated polyester modified with elastomers/inorganic nanoparticles

ZHANG Xiao-yan, YOU Chang-jiang, XIE Qing, ZENG Yi-zheng

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Recent research progress in unsaturated polyester (UPR) modified with elastomers, inorganic nanoparticles and elastomer/inorganic nanoparticle hybrids is reviewed. Also the paper emphatically introduces the modifying mechanism of polyurethane on UPR, modification of UPR with TiO_2 , Al_2O_3 and montmorillonite, and UPR/polyurethane/organo-modified montmorillonite nanocomposites.

Key words: unsaturated polyester; elastomer; inorganic nanoparticle; modification