

不饱和聚酯树脂增韧研究

周文英 牛国良 李文泉 寇静利 罗永乐

(中国航天科技集团公司第四研究院 43 研究所 西安 710025)

摘要 介绍了几种增韧不饱和聚酯树脂的途径、增韧机理、增韧效果。

关键词 不饱和聚酯树脂 增韧 复合材料

不饱和聚酯树脂(UPR)因其优良的机械、电学、耐化学腐蚀性能及原料易得、加工方便、使用价值高、价格低廉等特点,常用作复合材料基体,在建筑、化工防腐、交通运输、造船、电气工业、娱乐文体、宇航等行业得到广泛的应用,然而其固化后脆性大,缺口存在下冲击强度差,实际使用中受到很大限制。例如:纤维缠绕不饱和聚酯内压力容器由于树脂基体韧性差,内压升高瞬间导致筒身段出现树脂环向开裂;缠绕或手糊玻璃钢贮罐在注满液体时会受到很大的冲击力,由于基体材料韧性不足便发生开裂,贮液沿着裂缝腐蚀纤维,久之造成泄露;SMC 制品中的微裂纹都发生在脆性基体中,从而造成产品强度、刚度、耐腐蚀、疲劳性能劣化,故提高不饱和聚酯韧性具有重大意义。增韧不饱和聚酯树脂已经引起国内外不少学者关注,下面简述几种主要增韧方法及其增韧效果。

1 物理改性增韧途径

1.1 刚性粉状无机粒子增韧

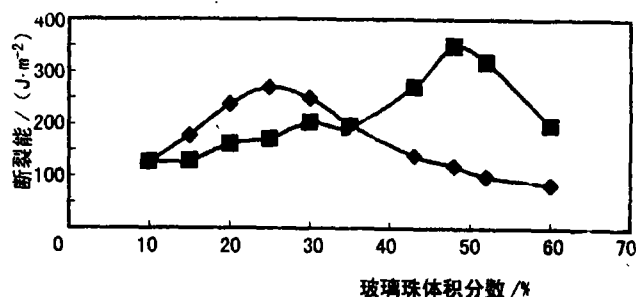
随着粒子填充复合材料应用日趋扩大,许多粉状填料使复合材料成本降低、性能提高。对于脆性不饱和聚酯,其断裂能为 $80 \sim 250 \text{ J/m}^2$,粉状填料的加入可以提高其韧性,阻止裂纹发展,使树脂的断裂能提高 2~3 倍,模量、拉伸强度、压缩强度等性能上升。填料对表面能的影响比较复杂,主要有填料体积分、粒子大小、填料-树脂粘结强度。

胡福增^[1]用玻璃珠微粉填充不饱和聚酯来提高其韧性,结果如图 1 所示。

由图 1 可见,玻璃珠加入使断裂能提高数倍,粒径较大粒子增韧效果优于小粒子。

增韧机理:刚性粒状粒子对脆性不饱和聚酯的增韧机理可用裂纹与分散相粒子之间相互作用机理来解释,当裂纹在脆性基体中发展时,裂纹前沿遇到了分散的粒子相,为粒子所阻挡,只能在粒子间的空隙中向前发展,裂纹与粒子相接触部分产生“牵制”

效应,刚性粒子受力产生塑性变形时,拉伸应力能有效抑制裂纹发展,裂纹因受阻变形增大,吸收更多能量,故导致断裂能增大,韧性提高。



系列 1 尺寸为 $4 \sim 44 \mu\text{m}$ 的粒子

系列 2 尺寸为 $53 \sim 105 \mu\text{m}$ 的粒子

图 1 填料粒子大小对断裂能的影响

1.2 弹性体增韧

1.2.1 热塑性弹性体增韧

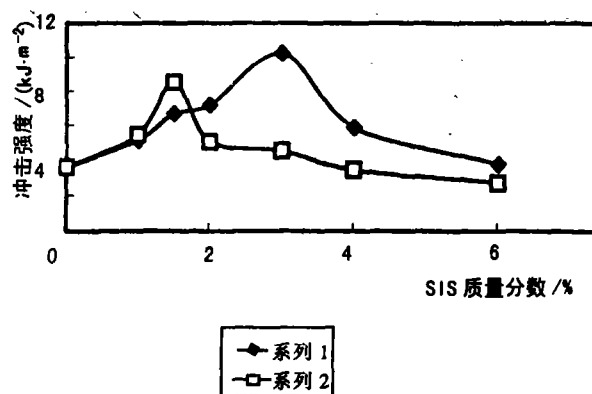
聚氨酯、SBS、SIS、ABS 等热塑性弹性体可用来增韧不饱和聚酯,其特点是使用量少,模量和拉伸强度等力学性能无显著降低。

赵玉庭等^[2]用 SBS YH-792、YH-801 2 种热塑性弹性体依溶液共混法增韧 19I 树脂(253 厂),不同含量 SBS 对树脂力学性能影响不同,结果见表 1。

表 1 SBS 对不饱和聚酯力学性能影响

SBS 质量 分数 / %	拉伸强度 / MPa	模量 / GPa	断裂延伸 率 / %	冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
SBS-792				
1.0	55	2.3	2.2	4.57
SBS-801				
0.5	57	2.4	1.9	4.42
无 SBS	56	2.7	1.5	2.73

周文英等^[3]用 SIS YH-1105、1209 2 种弹性体采用溶液共混法增韧 298 树脂,不同含量 SBS 对树脂力学性能影响亦不同,结果见图 2。



系列 1 为 SIS-1209 系列 2 为 SIS-1105

图 2 SIS 含量对冲击强度的影响曲线图

增韧机理：从试样冲击断口 SEM 照片^[2]看，SBS 分散于基体不饱和聚酯中，造成基体内部结构不均一性，形成应力集中点诱发银纹。当基体受到外力作用，能量传递到分散相，SBS 由于形变而吸收能量；应力消失时，SBS 吸收的能量释放，回复变形，从而消耗外力能量。此外 SBS 胶粒还能够终止银纹进一步扩张，不致于发展成破坏性的裂纹。SBS 粒

径及分布对于增韧效果是很重要的。在增韧体系中，首先保证要有一定数量的 SBS 颗粒，以诱发大量的微小银纹，同时 SBS 的用量不能过大，超过一定限度会降低材料刚性及强度，材料韧性受损。

1.2.2 橡胶增韧不饱和聚酯

液体无规端羧基丁腈橡胶 (CTBN) 被广泛用来改善环氧树脂脆性，效果显著。用它改性不饱和聚酯也取得一定进展，增韧效果与橡胶添加量有关，低含量 (3%~5%) 橡胶能提高不饱和聚酯韧性，高含量 (>10%) 橡胶可显著降低树脂收缩率，橡胶增韧效果取决于分散相橡胶尺寸、分布密度和均匀性以及树脂的界面混溶性有关。

周润培^[4]等将 50% CTBN 苯乙烯溶液按照不同比例加入乙烯酯基 (AE) 树脂，发现 5% CTBN 明显提高树脂韧性，结果如表 2。

增韧机理：CTBN 橡胶粒子在不饱和聚酯中呈分相结构，CTBN 相作为应力集中点受外力时产生银纹诱发基体不饱和聚酯的耗能过程，从而使基体韧性提高，此外 CTBN 存在可阻止微裂纹扩张作用。

表 2 树脂固化物拉伸、弯曲、冲击性能

质量分数	拉伸性能				弯曲性能			
	拉伸强度 /MPa	模量 /GPa	延伸率 /%	断裂能 /(kJ·m ⁻²)	弯曲强度 /MPa	模量 /GPa	断裂能/ (kJ·m ⁻²)	冲击性能/ (kJ·m ⁻²)
纯 AE	46	3.1	1.5	25	82	3.1	9.7	11.7
AE+5%CTBN	68	2.6	4.6	100	93	2.5	19.8	20.7

1.3 纳米粉增韧不饱和聚酯

作为 21 世纪新型材料的纳米材料具有诸多奇异功能，纳米粉改性聚合物尤其是环氧树脂方面已取得不少进展^[5]。因纳米粉独特的结构特征，纳米粉改性不饱和聚酯明显提高树脂韧性、冲击性能、拉伸、弯曲等力学性能，同时对于改善材料耐磨、水、酸碱等性能都有显著效果。

魏明^[6]等采用纳米 S-SiO₂ (球状)、P-SiO₂ (多孔状) 改性间苯型不饱和聚酯，用超声机将纳米粉均匀分散到不饱和聚酯，测定改性后树脂性能，发现不少力学性能得到显著提高。如，冲击强度：采用落球法测定冲击性能，纳米粉改性后树脂连续 3 次冲击实验均无裂纹，未改性树脂 1 次冲击就出现裂纹；抗拉强度提高 200%，莫氏硬度接近天然大理石硬度；耐磨性、耐水性均有很显著的改善。

增韧机理：纳米 SiO₂ 分子状态是三维链状结

构，表面存在不饱和残键及不同键合状态的羟基，易与树脂中氧起键合作用；其颗粒尺寸极小，比表面大、表面原子数多、表面能高、表面严重配位不足，故表面活性很强。添加的纳米 SiO₂ 颗粒分布在高分子链的空隙中，使树脂韧性、延展性、冲击性得到提高，同时树脂硬度、强度、耐水、酸碱、表面光洁度等性能也得到提高，是未来不饱和聚酯改性发展的方向。

1.4 柔韧性不饱和聚酯增韧

柔韧性不饱和聚酯是指分子链上含柔韧性基团如脂肪链的一类不饱和聚酯，商品有：S-718、182、228、FA24、YB#895、E220-901 等，柔性树脂一般不单独使用，常和其他树脂混溶以提高制品的抗冲击性能和断裂延伸率，减少制品的裂纹和银纹。复合材料的破坏经常是由微裂纹化引起的，而微裂纹主要由局部应力造成，这种局部应力产生于纤维与树

脂之间的不同热收缩率以及高模量纤维和低模量脆性树脂基体之间的弹性不连续,当这些细小的裂纹沿纤维表面发展到较长长度时,从宏观上可看到:刚度、强度下降,耐腐蚀性下降,耐疲劳性降低,力学滞后现象明显加强。故在树脂中加入适量柔韧性树脂,复合材料的强度、刚度无明显下降,韧性提高,可阻止裂纹发展。

孙启华^[7]在 S-793 人造玛瑙树脂中添加 S-718 来改善玛瑙制品机械性能,其性能与 S-718 加入量有关,结果如表 3。

表 3 S718 用量对 S-793 树脂力学性能影响

S718 质量分数/%	拉伸强度 /MPa	断裂延伸率 /%	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa
0	149.0	1.5	223.4	10.28
3	150.0	2.5	225.0	11.57
5	140.0	3.5	201.0	10.94
10	112.0	5.5	178.0	8.23

1.5 选择不同交联剂增韧

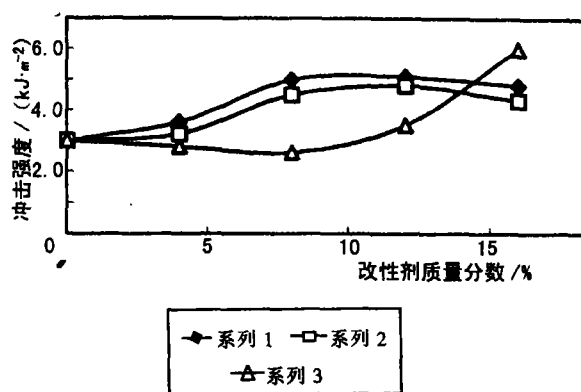
选择不同交联剂使体系交联密度改变可以提高树脂固化物冲击强度,加入 DES、MMA、DAP 等交联剂,在增韧不饱和聚酯同时,MMA 可以有效降低树脂收缩率;DES 可以明显提高树脂固化后的热稳定性,减少变形,提高弯曲强度。

赵玉庭^[8]等用不同热塑性树脂和交联剂改性通用不饱和聚酯(196、307),发现 DES 可使树脂冲击强度提高近 160%(图 3)。

表 4 不同型号不饱和聚酯树脂性能表

牌号	191DC	196	196	FWH-2035	298	971	199	C87#	S-718
类别	邻苯	邻苯	邻苯	间苯	间苯	邻苯	间苯	邻苯	间苯
外观	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	透明	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄
粘度/Pa·s	0.35	0.45	0.55	0.5	1.1	0.5	0.55	0.5	0.6
巴氏硬度	40	40	45	45	45	45	50	45	
拉伸强度/MPa	45	55	60	65	60	60	72	65	4
拉伸模量 GPa	2.0	2.5	3.0	3.5	2.5	2.3	3.6	3.0	
断裂延伸率%	1.2	2.2	2.5	2.5	5.0	2.8	2.5	2.8	86
冲击强度/kJ·m ⁻²	8	10	13	14	25	12	11	16	>100
热变形温度/℃	55	60	65	80	85	60	90	60	
产地/厂家	亚邦	253	华日	华日	华隆	251	科瑞	龙江	费隆

注:固化条件:MEKPO 2.5%,异辛酸钴 1.0%,按国标测试各指标。



系列 1、2、3 分别代表交联剂 MMA、DES、DAP

图 3 改性剂种类与冲击强度关系曲线图

1.6 环氧树脂增韧

采用环氧树脂作为第二相和不饱和聚酯共同形成互穿网络(IPN),互穿网络的缠绕导致不饱和聚酯韧性的改善,国外已有相关文献报道^[9,10]。互穿网络的形成要求两种树脂系统固化反应速度要接近,也就是固化反应峰温度,特别是反应开始时的温度要尽量接近,这样才能使树脂混合体系同时开始固化反应,最后形成 IPN 结构。

姚康德^[11]报道了双酚 A 二缩水甘油醚 DGEBA (Epikote 815, SHELL)、间苯二胺与通用不饱和聚酯 UP1157BQTC、过氧化二苯甲酰于 60℃/4 h 和 120℃/6 h 制备 UP/DGEBA IPN。所形成的 IPN 材料的 $\tan \delta$ (为损耗模量与储能模量比值)较高,表明材料有较高的损耗模量,缘自分子松弛使更多的机械能转变成热能所致,故可观察到图 4 所示的效果。

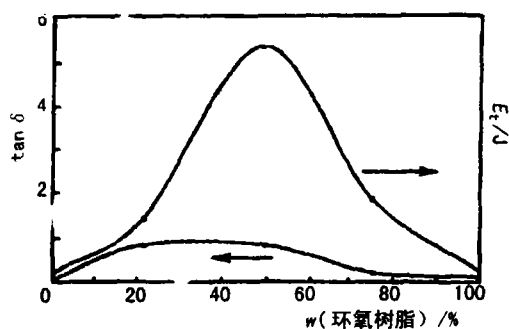


图4 UP/Epoxy IPN的 $\tan \delta$ 和裂能
与环氧质量分数的关系

2 化学改性增韧

化学改性指在合成树脂时改变不饱和二元酸和饱和二元酸配比及二元酸与二元醇的种类,引进较长柔性脂肪链以提高树脂韧性,但不损害其他力学性能以满足实际使用要求。有关文献资料^[12,13]报道很多,但市面上目前出售的通用型高韧性不饱和聚酯仍然寥寥无几,一些特种不饱和聚酯像美国陶氏化学公司的乙烯基树脂力学性能极佳,但价格太高,无法推广。

表4列举出一些常见通用型不饱和聚酯固化后其力学性能数据,从中可以看出化学结构改性对树脂韧性及其他力学性能的影响。

参考文献

- 1 胡福增,等.刚性粒子填料对脆性塑料的增韧作用.玻璃钢/复合材料,1987(1):7~11
- 2 李鹏,杨学忠,庄瑛,等.热塑性弹性体改性不饱和聚酯.玻璃钢/复合材料,1995(6):11~12
- 3 周文英,李文泉.SIS增韧不饱和聚酯.化学推进剂与高分子材料,2002(3):25~27
- 4 周润培,盛勤,王正东,等.丁腈橡胶对乙烯基酯树脂改性研究.玻璃钢/复合材料,1995(3):15~17
- 5 黄国丰,黄玉东,王兴华,等.纳米 SiO_2 在玻璃钢拉挤制品中的应用.玻璃钢/复合材料,2002(3):35~36
- 6 魏明,黄志杰,马全利,等.纳米 SiO_2 在不饱和聚酯树脂中的应用.玻璃钢,1998(4):16~18
- 7 孙启华.S-718韧性不饱和聚酯的合成与性能.玻璃钢/复合材料,1994(4):8~10
- 8 赵玉庭,施美英,任白梦,等.不饱和聚酯改性的新途径.玻璃钢/复合材料,1988(5):19~22
- 9 Lin M S, Liu C C, Lee C T. J Appl Polym Sci, 1999, 72(4): 585
- 10 Dombroski J R. SPI, 31th Cont Reinforced Plast/Comp Institute, Sect 14B, 1976
- 11 姚康德,成国祥.环氧树脂增韧研究.热固性树脂研究, 2001(2):22~24
- 12 黄发荣.塑料工业手册-不饱和聚酯.北京:化学工业出版社,1999.147~150
- 13 周菊兴,等.不饱和聚酯树脂-生产及应用.北京:化学工业出版社,2000.164~171

(上接第8页)

- 5 JP 179597. 1995(平7)
- 6 JP 134202. 1996(平8)
- 7 JP 157590. 1996(平8)
- 8 JP 81742. 1998(平10)
- 9 JP 110029. 1998(平10)
- 10 JP 344882. 2000(平12)
- 11 JP 12705. 1997(平9)
- 12 JP 12706. 1997(平9)
- 13 EP 268920. 1988
- 14 EP 268922. 1988
- 15 US 6086899. 2000
- 16 JP 204171. 1998(平10)
- 17 JP 40769. 1997(平9)
- 18 JP 194589. 1997(平9)

- 19 JP 154245. 2000(平12)
- 20 于剑昆. CaOH 催化剂的回收技术.化学推进剂与高分子材料,2000(5):9
- 21 JP 176263. 1996(平8)
- 22 EP 677543A. 1995
- 23 JP 188637. 1996(平8)
- 24 JP 176258. 1996(平8)
- 25 JP 198920. 1996(平8)
- 26 JP 231676. 1996(平8)
- 27 JP 124763. 1997(平9)
- 28 JP 198929. 1996(平8)
- 29 WO 27138. 1998
- 30 JP 179744. 1995(平7)
- 31 JP 296046. 1997(平9)
- 32 JP 218986. 1998(平10)