

起始酸值的 10% 后,真空脱水,使酸值降至起始酸值的 5% 以下.

2.2 环氧树脂与不饱和聚酯反应 1 mol 聚酯中加入 2 mol 的环氧树脂及适量催化剂,反应温度为 110~120℃,反应时间 2 h. 酸值低于 7 mgKOH/g 时,加入阻聚剂. 然后加入占树脂总量 40 wt% 的活性单体(其中 PMMA 42.8 wt%, 苯乙烯 57.2 wt%),在 80~90℃ 下保温搅拌 1 h,即制得不饱和聚酯/环氧树脂嵌段共聚树脂(简称 B-UPR).

2.3 感光不饱和树脂的配制 在上述树脂中加入适量光引发剂,混合均匀后即得.

3 紫外光固化

感光不饱和聚酯树脂在玻璃片或聚酯薄膜上涂膜,在紫外灯下照射一定时间. 灯距约 20 cm,光强度为 0.92 W/cm².

4 分析表征

4.1 耐碱性及硬度的测定 固化后的样品在 10 wt% NaOH 水溶液中浸泡,温度 80℃. 硬度采用铅笔硬度法.

4.2 测定固化收缩率 常温下树脂放入带刻度的玻璃管中,加入 3 wt% 的过氧化甲乙酮(50 wt% 的邻苯二甲酸二丁酯溶液)和 2 wt% 的环烷酸钴溶液(钴含量 6 wt%),观察固化前后树脂的体积收缩情况.

4.3 光敏树脂的红外光谱测定及热分析 在 NaCl 晶片上涂上很薄一层感光树脂,测光照前及光照一定时间树脂的红外光谱的变化.

在聚酯薄膜上涂感光树脂,经紫外光照射后从聚酯薄膜上剥离,进行热重差热分析. 升温速度 10 K/min,温度范围 15~500℃.

5 树脂原料配比的影响

作为光固化的 UPR,当不饱和酸与饱和酸的摩尔比为 1:1 时具有最好的固化速度,漆膜的硬度也最适中. 丙二醇做出的树脂亮度好,加入少量的二乙二醇来调节树脂的韧性. 所以二元醇的量采用丙二醇与二乙二醇摩尔比为 4.5:1.

不饱和聚酯的分子量大小在反应温度和反应

时间一定的条件下是由二元醇和二元酸的摩尔比决定的. 当醇的摩尔数比酸过量 10%、12%、15% 时,制成的树脂经紫外光照射 1 h,固化膜的硬度分别为 4H、2H、HB. 并且过量 15% 时,固化膜发粘,膜不平整. 这是由于醇过量较多时,聚酯分子量较低,合成的嵌段共聚物中双键密度下降幅度较大,引起固化反应交联不足,造成强度及硬度迅速下降. 同时活性单体相对过量,自聚倾向较大,固化收缩率增大,不能得到光滑平整的膜.

环氧树脂的分子量对树脂的粘度影响很大. 高分子量的环氧树脂粘度大,不易加入填料,流平性不好,气泡不易排除. 分子量太低又不能体现环氧树脂段的特性. 因此,必须选用适当分子量的环氧树脂. 本实验选用中等分子量的 E-44 和 E-51 环氧树脂.

合成的嵌段共聚物树脂的粘度为 0.25~0.45 Pa·s,酸值 6.5~8.5 mgKOH/g. 同样条件的纯不饱和聚酯树脂(简称 UPR)粘度为 0.30~0.45 Pa·s,酸值 22~26 mgKOH/g.

6 引发剂的影响

B-UPR 中分别加入 1 wt% 安息香乙醚及 1 wt%/1 wt% 的二苯甲酮/三乙胺进行紫外光照射,结果如下:加入安息香乙醚的树脂 1 min 时已凝胶,而加入二苯甲酮/三乙胺的树脂光照 20 min 时尚未凝胶. 安息香类引发剂通过光化学反应可直接引发单体聚合,二苯酮类与三乙胺是通过激发态的夺氢反应产生有效自由基的. 据文献报道^[6],苯乙烯可使酮的激发态退化,引发剂效率大大降低. 所以此类含苯乙烯的树脂,用二苯甲酮/三乙胺类引发剂效果不好. 而安息香醚的激发态寿命短,不易为苯乙烯所淬灭,所以可用于含苯乙烯的树脂的聚合.

B-UPR 中加入安息香乙醚,加量分别为树脂质量的 2.0%、1.5%、1.0%、0.8%、0.5%. 在玻璃片上涂膜,经紫外光照射 1 h,结果表明(表 1)安息香乙醚的加入量为 1.0%~1.5% 即可.

Table 1 Effect of the content of photo-initiator on the properties of cured resin

Initiator content(wt%)	2.0	1.5	1.0	0.8	0.5
Hardness (exposure to UV for 0.5 h)	4H	4H	3H	3H	2H
Hardness (exposure to UV for 1 h)	4H	4H	4H	3H	3H
Base-resistant ability (soaking for 20 min)	Coat perfect and the rim come off somewhat	Coat perfect and the rim come off somewhat	Coat perfect and the rim come off somewhat	Coat perfect and the rim come off	Coat shrink and come off

7 B-UPR 和 UPR 硬度、耐碱性、固化体积收缩率的比较 两种树脂中分别加入 1% 安息香乙醚,在玻璃片上涂敷,然后经紫外光照射 1 h.固化后树脂的硬度分别为:UPR 2H 铅笔硬度,B-UPR 4H 铅笔硬度.且 B-UPR 的膜对玻璃片的粘结力也明显好于 UPR.将固化后的树脂样品放入煮沸的 10% NaOH 水溶液中浸泡,结果如表 2.

Table 2 Base-resistant ability results for UPR and B-UPR		
Soaking time(min)	UPR	B-UPR
1	Grow yellow, planish	Grow white, planish and smooth
2	Rim curl	Smooth
4	Curl, shrink	Smooth
6	Come off, curl and shrink	Smooth
20	Come off, curl and shrink	Come off, planish and smooth

不饱和聚酯树脂经过环氧树脂改性,分子量由原来的 1100 左右提高到 2650 左右,使树脂的硬度显著提高.并且,由于在聚酯段中存在着环氧树脂,环氧树脂链上存在羟基,使树脂具有极性,并促进其对极性或金属底基表面的粘合.所以,固化后的树脂兼具不饱和聚酯树脂和环氧树脂的特性.

UPR 的耐碱性与其化学结构有关.酯键的密度和类型、端羧基的量及交联度等因素决定了树脂的耐碱性.按 UP-PER-UP 结构计算,B-UPR 的酯键密度比 UPR 减少了 17% 左右.按酸值计,端羧基的个数减少了 70%~80%,所以耐碱性得以显著提高.此外,结合表 1 可以看出,随光照时间的长短和引发剂的量的多少,其耐碱性也有区别.

通用 UPR 一般固化时体积收缩率为 7%~10%,不易得光滑平整的膜.由于光固化速度非常快,而且光固化仅限于一定厚度的涂覆表面,树脂在非常快的固化过程和直径非常小的管子中流动性受限,不易测出其准确的固化收缩率.所以本实验采用过氧化物引发双键交联,测其固化体积收缩率.其变化趋势应与光固化法相似.旨在对两种树脂加以比较,以解释 B-UPR 光固化膜较为平整的原因.测得的结果显示 UPR 固化时的体积收缩率为 7%,而 B-UPR 仅为 0.8%.这是由于 B-UPR 中引入了环氧树脂,分子量变大,双键密度减少,限制了树脂的体积收缩.所以 B-UPR 能在很大程度上克服不饱和聚酯树脂固化收缩率大的缺陷.

8 UPR 的红外图谱分析

图 1 是 B-UPR 在不同光照时间的红外光谱图.1647 cm^{-1} 是直链双键的特征吸收^[6,7],光照 2 min 时就迅速减小,在 15 min 以后基本上不再变化.1380 cm^{-1} 是羧基的特征峰,说明存在少量的羧基.830 cm^{-1} 谱带是环氧树脂段上对位取代苯环上两个相邻氢原子的面外弯曲振动吸收.916 cm^{-1} 是苯乙烯的双键的特征吸收,在光照的最初过程中,此峰迅速减少.

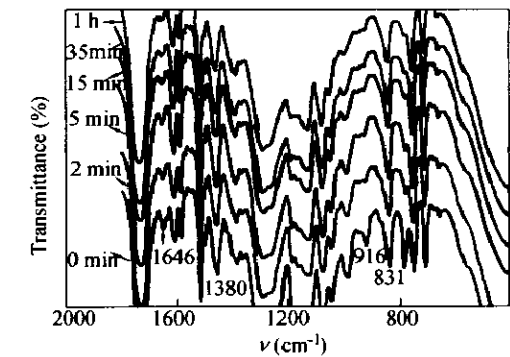


Fig. 1 FTIR curves of B-UPR at different UV-cured times

9 树脂的热分析

图 2 和图 3 分别是光固化的 UPR 和 B-UPR

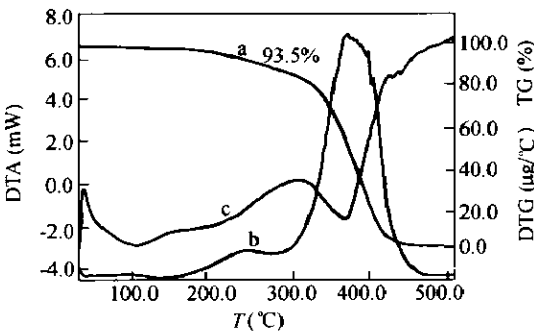


Fig. 2 TG/DTA curves of UPR

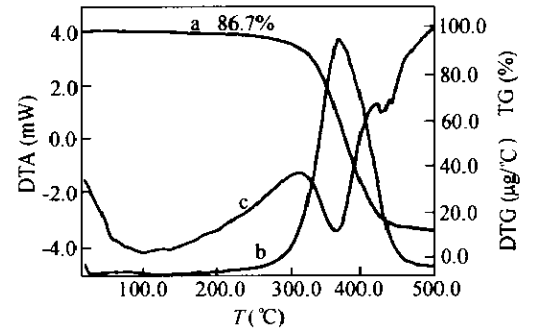


Fig. 3 TG/DTA curves of B-UPR

的热重差热图谱.安息香乙醚加量为 1%,光照时

间 1 h. 曲线 a、b 是热失重(TG)曲线和微分热失重(DTG)曲线, B-UPR 的总热失重为 86.7 wt%, 低于 UPR(93.5 wt%). 并且 B-UPR 热失重的起始温度为 180℃, 提高了 30℃(UPR 的起始温度为 150℃). B-UPR 的 DTG 有一个峰出现在 374℃, 而 UPR 出现两个峰, 分别在 240℃ 和 372℃ 左右. 由此可见, UP/PER 嵌段共聚树脂的热稳定性好于纯的 UPR.

曲线 3 是差热曲线, 两者在 310℃ 都出现一放

热峰, 是未完全固化的树脂进一步反应放出的热量. 364℃ 出现的吸热峰为样品的裂解峰.

综上所述, 选用适当配比的不饱和聚酯, 与环氧树脂反应得到的感光树脂, 其光固化膜的耐碱性大大提高, 表面硬度由 2H 提高到 4H. 固化体积收缩率由 7% 下降到 0.8%, 对底材的附着力明显增加, 且热失重率降低了 6.8%. 扩展了它在许多方面的用途.

REFERENCES

- 1 Tang Chengyuan(唐承垣), Dong Jianhua(董建华). *Coatings Industry*(涂料工业), 1998, 28(11): 32 ~ 36
- 2 Zhou Juxing(周菊兴), Dong Yongqi(董永祺). *Production and Application of Unsaturated Polyester Resins*(不饱和聚酯树脂生产及应用). Beijing (北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2000. 4
- 3 Zhou Juxing(周菊兴), Ouyang Suying(欧阳素英), Xie Yuandong(谢元东). *Thermosetting Resin*(热固性树脂), 1998, (2): 5 ~ 8
- 4 Jakubiak J, Nie J, Linden L-A, Rabek J F. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, 2000, 38: 876 ~ 886
- 5 Xu Lizhen(徐丽真), Shi Liping(史立平). *Chinese Coating*(中国涂料), 1998, 28(6): 16 ~ 18
- 6 Hong Xiaoyin(洪啸吟), Feng Hanbao(冯汉保). *Chinese Coating*(中国涂料), 1999, 29(4): 15 ~ 16
- 7 Christian D, Florence M, Sonny J. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200: 1005 ~ 1013
- 8 Irusta L, Fernandez-Berri M J. *Polymer*, 2000, 41: 3297 ~ 3302

STUDIES ON THE UV-CURING OF UNSATURATED POLYESTER/POLYEPOXY RESIN BLOCKED COPOLYMER RESIN

GAO Qingyu, LI Xiaohong, LIU Zhiguo

(College of Chemistry and Engineering, Henan University, Kaifeng 475001)

Abstract The UP-PER-UP blocked copolymer was prepared by the reaction of unsaturated polyester(UP) and polyepoxy resin(PER) under suitable conditions. The modified photosensitive resin was formed after the addition of the active monomers into the copolymer. The UV-cured process of the resin was investigated by means of FTIR spectrum and the properties of the UV-cured coat were characterized in terms of TG/DTA and other analysis. The results indicated that the UV-cured resin showed the advantages of both unsaturated polyester resin and polyepoxy resin. The base-resistant ability, thermostability and surface hardness of the resin were greatly improved. The volume shrinkage of the sample was lowered from 7% to 0.8% and the adhesion power on substrate was increased. Thus the applications of unsaturated polyester resin were widely promoted.

Key words Unsaturated polyester resin, Polyepoxy resin, Blocked copolymer, UV-Cure