

聚氨酯改性不饱和聚酯/色浆复合体系的固化特性^{*}

史小靖¹ 潘吉林¹ 解孝林^{2**}

(¹ 国网电力科学研究院武汉南瑞有限责任公司 武汉 430074)

(² 华中科技大学化学与化工学院 大型电池材料与系统教育部重点实验室 武汉 430074)

摘 要 系统研究了聚氨酯改性不饱和聚酯/色浆复合体系的黏度与固化特性,发现随着色浆含量的增加,复合体系的黏度呈递增趋势,但明显低于理论加和值;而复合体系的凝胶时间、表观起始固化温度与表观峰值固化温度随着色浆含量的增加而增加,但表观终止固化温度与固化热焓却降低;随着升温速率的增大,复合体系的特征固化温度均向高温方向移动,但固化热焓基本不变.将升温速率外推至零,可计算出体系的起始固化温度、峰值固化温度以及终止固化温度,从而确定体系的固化工艺.同时基于不同升温速率下的表观峰值固化温度,通过 Kissinger 方程可计算得到聚氨酯改性不饱和聚酯/色浆复合体系的固化反应表观活化能以及固化反应动力学指前因子.在最佳固化工艺条件下,聚氨酯改性不饱和聚酯树脂/色浆复合涂层的黏附力均在一级以上.

关键词 聚氨酯改性不饱和聚酯树脂,色浆,固化特性,黏附力

不饱和聚酯具有加工便捷、性能优良、成本低廉等优点,广泛应用于玻璃纤维增强复合材料制品、涂料、浇注制品以及粘结剂等领域^[1,2].然而其固化体积收缩率高、材料脆性大,限制了其应用范围和发展^[3].与聚氨酯(PU)复合^[4,5]是提高不饱和聚酯的韧性、克服其抗收缩性的有效途径^[6,7],同时也有利于改善其电绝缘性能、机械性能及耐老化性能.因此科学家们开展了聚氨酯改性不饱和聚酯(PU-UPES)的研究^[8,9],并将其复合材料应用于电力设备制造,有利于提高电力设备的应用安全性、延长使用寿命、减少维护频率.为进一步提高复合材料构件的防腐、耐污、绝缘等级和着色装饰效果,通常采用树脂色浆涂料作为防护、装饰涂层.由于色浆与聚氨酯改性不饱和聚酯在密度、极性等方面存在较大差异,复合体系的固化过程^[10]远比纯树脂的固化过程复杂,目前的固化工艺大多是凭经验控制.为了合理地优化固化工艺,确保聚氨酯改性不饱和聚酯/色浆复合体系的表面涂层质量,有必要研究该体系的固化特性^[11,12]以及在复合材料构件上的附着力.

本文以聚氨酯改性不饱和聚酯/色浆复合体系为研究对象,系统研究色浆含量对体系黏度、固

化行为以及附着力的影响,为优化不饱和聚酯/色浆复合体系固化工艺提供理论依据.

1 实验部分

1.1 原料

聚氨酯改性不饱和聚酯树脂,武汉菲克斯复合材料有限公司生产;色浆,UP 系列不饱和聚酯色浆,常州市武进天龙化工有限公司生产;引发剂过氧化甲乙酮和促进剂环戊辛酸钴均由武汉晨宝复合材料有限公司生产.

将不同配比的聚氨酯改性不饱和聚酯、色浆、1%引发剂和2%促进剂在室温下充分搅拌,静置后测定复合体系的性能和固化行为.

1.2 仪器与表征

采用 SNB-3 型黏度计(上海尼润智能科技有限公司),测定复合体系在温度为 20 ℃、转速为 99.9 r/min 时的黏度.

按照 GB/T 7193.6-1987 不饱和聚酯树脂 25 ℃凝胶时间测定方法,测定聚氨酯改性不饱和聚酯树脂的凝胶时间.

采用 Omnicure serials 2000 型示差扫描量热分析仪(美国 TA 公司),称取约 10 mg 样品置于

* 2013-03-04 收稿,2013-06-03 修稿;国家自然科学基金国际重大合作项目(基金号 51210004)资助.

** 通讯联系人,E-mail:xlxie@mail.hust.edu.cn

铝盘中,在 50 mL/min 的氮气氛下,测定聚氨酯改性不饱和聚酯/色浆复合体系的固化热焓。

采用 QFZ 型漆膜附着力测试仪(天津市中亚材料试验机厂),按照 GB 1720-79(89)漆膜附着力测定法,测试聚氨酯改性不饱和聚酯复合体系的附着力。

2 结果与讨论

2.1 色浆含量对聚氨酯改性不饱和聚酯黏度的影响

图 1 为聚氨酯改性不饱和聚酯/色浆复合体系黏度与色浆含量的关系图。可以看出,未添加色浆的聚氨酯改性不饱和聚酯黏度为 608.2 mPa·s,随着色浆含量的逐渐增加,复合体系黏度随之增大,表明色浆对聚氨酯改性不饱和聚酯有增稠作用。纯色浆黏度为 14318 mPa·s,远远高于纯树脂的黏度,随着色浆含量逐渐增多,复合体系的黏度明显低于理论加和值^[13],这是因为色浆与聚氨酯改性不饱和聚酯在极性上存在一定的差异,两者不完全相容导致复合体系发生微相分离^[14],复合体系黏度低于理论加和值将有利于涂层施工和流平。

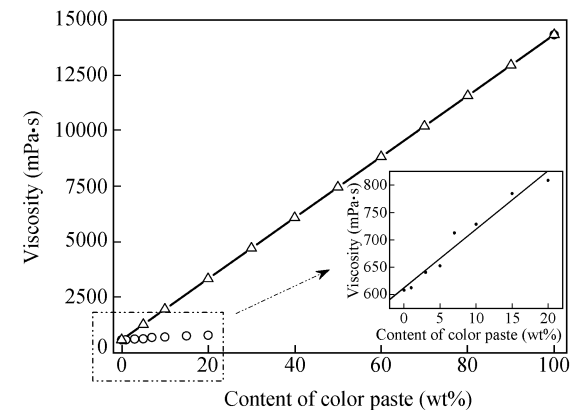


Fig. 1 Viscosity of PU-UPES/color paste mixtures: (Δ) theoretical additive data, ($\circ$) experimental data

2.2 色浆含量对聚氨酯改性不饱和聚酯固化行为的影响

图 2 为聚氨酯改性不饱和聚酯/色浆复合体系在引发剂含量为 1%、促进剂含量为 2%、温度为 20 ℃ 时的凝胶时间与色浆含量的关系图。可以看出随着色浆含量的增加,复合体系的凝胶时间显著变长。这是由于色浆的加入提高了复合体系的黏度,导致体系中反应自由基运动受到一定阻碍,延长了复合体系的凝胶时间^[15]。另一方面,色浆可能与聚氨酯改性不饱和聚酯中的游离酸发生

反应,从而降低引发剂与促进剂的氧化还原活性,抑制了聚氨酯改性不饱和聚酯的凝胶速度。

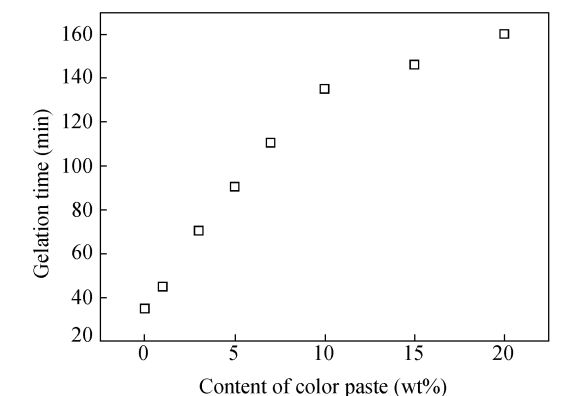


Fig. 2 Gelation time of PU-UPES/color paste mixtures

为进一步研究体系的固化行为,采用 DSC 分析研究了体系的固化动力学过程。图 3 为不同色浆含量的聚氨酯改性不饱和聚酯复合体系在升温速率为 3 K/min 下的 DSC 曲线。可以看出聚氨酯改性不饱和聚酯及其复合体系均出现一个固化放热峰,当温度升至 317 K 后,复合体系进入固化反应初期(此温度定义为表观起始固化温度 T_{ic}),体系的热焓在较短时间内增至最大,当温度达到固化放热最高峰值(此温度定义为表观峰值固化温度 T_{pc})后,体系的热焓随着温度的升高而降低,当达到表观终止固化温度(T_{fc})时,体系的热焓降低趋于平缓,由此计算出体系的表观固化特征数据见表 1。

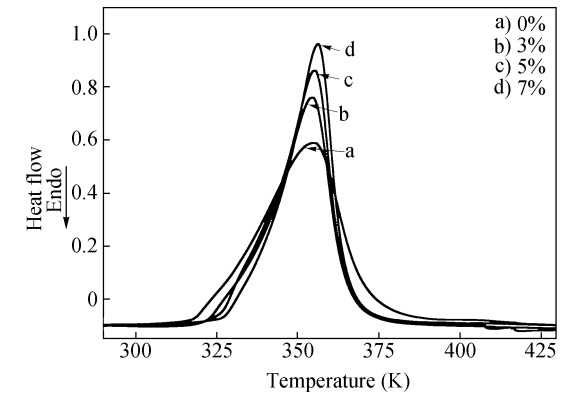


Fig. 3 DSC curves for PU-UPES/color paste mixtures with different color paste contents

可以看出,复合体系的 T_{ic} 、 T_{pc} 随着色浆含量的增加而增高,这与前面讨论的凝胶时间延迟具有相关性。而 T_{fc} 与固化热焓均呈下降趋势,这可能与不饱和聚酯起稀释作用的苯乙烯有关相

Table 1 Curing characteristics for PU-UPES/ color paste mixtures

Content of color paste (%)	T_{ic} (K)	T_{pc} (K)	T_{fc} (K)	ΔH^* (J · g ⁻¹)
0	317. 41	354. 05	377. 12	413. 5
3	323. 01	354. 43	367. 11	401. 3
5	325. 45	355. 03	366. 60	386. 4
7	331. 58	356. 19	366. 01	351. 2

* Corrected for per gram of PU-UPES in mixtures

关^[16]. 据文献报道^[17, 18], 苯乙烯在固化反应过程中存在一定程度的挥发, 尤其是当起始固化温度和峰值固化温度相对较高时尤为明显. 另一方面, 随着色浆含量的增加, 自由基和单体浓度的降低也会导致复合体系固化热焓的降低.

图 4 为含 5% 色浆的复合体系在不同升温速率(Φ)下非等温 DSC 曲线, 计算的表观固化特征数据见表 2. 可以看出, 聚氨酯改性不饱和聚酯/色浆复合体系在不同升温速率下均出现单一的放热峰, 随着升温速率的提高, 该体系的固化特征温度均向高温方向移动, 但计算得到的固化热焓值基本相同. 可能是由于复合体系导热性较差, 导致了体系的温度滞后, 而固化热焓基本相同表明升

温速率未对复合体系的反应程度造成影响.

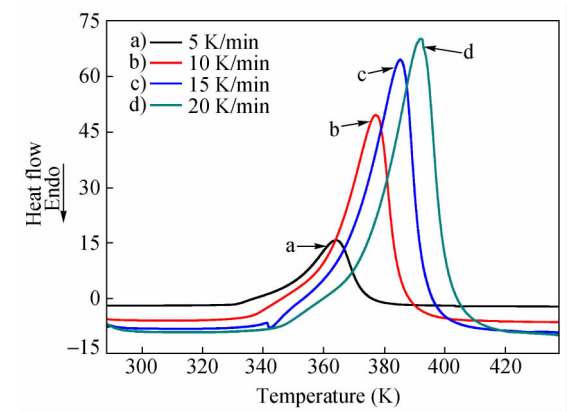


Fig. 4 DSC curves of PU-UPES with 5% color paste under different heating rates

Table 2 Curing characteristics for PU-UPES with 5 wt% color paste at different heating rates

Heating rate Φ (K/min)	T_{ic} (K)	T_{pc} (K)	T_{fc} (K)	ΔH (J · g ⁻¹)
5	339. 93	364. 32	374. 38	399. 4
10	351. 77	377. 2	387. 86	396. 7
15	355. 46	385. 54	393. 69	398. 0
20	365. 65	392. 36	401. 33	398. 4

由于 DSC 方法测定的固化特征数据与升温速率相关, 使得体系的固化温度难以确定. 另一方面, 在实际生产中, 树脂的固化一般是在恒温下进行, 并通过后固化使其固化完全确保其性能^[19], 因此有必要采用外推法确定升温速率为零时的固化温度及后固化温度. 图 5 为含 5% 色浆的聚氨酯改性不饱和聚酯的表观固化特征温度与升温速率(Φ)的关系图, 由此计算出体系的起始固化温度、峰值固化温度以及终止固化温度分别为 60、84 和 95 ℃, 从而确定复合体系的最佳固化工艺为: 由起始温度 60 ℃ 缓慢升温至 84 ℃ 恒温固化, 最后升至 95 ℃ 使体系固化完全.

进一步地, 基于表观峰值固化温度(T_{pc}), 通过 Kissinger 方程^[20] 计算含 5% 色浆的聚氨酯改性不饱和聚酯的固化反应表观活化能,

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{pc}^2}\right) = \ln\left(\frac{A \times R}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T_{pc}} \quad (1)$$

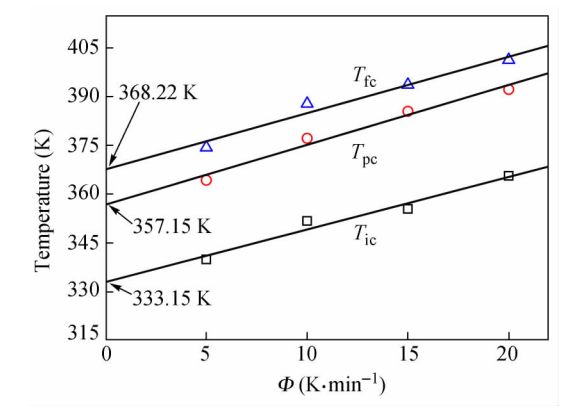


Fig. 5 Curing characteristics temperature for PU-UPES with 5 wt% color paste at different heating rates

其中 E_a 为表观活化能(kJ/mol), β 为升温速率(K/min), A 为指前因子, T_{pc} 为表观峰值固化温度(K), R 为气体常数 8. 314 J/(mol · K). 计算发现含 5% 色浆的聚氨酯改性不饱和聚酯的 $\ln(\beta/$

T_{pc}^2) 与 $1/T_{pc}$ 呈线性关系, 通过线性拟合得到如下方程:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{pc}^2}\right) = 6.35 \times 10^3 \frac{1}{T_{pc}} - 7.25 \quad (2)$$

由此计算出体系的固化反应表观活化能为 52.79 kJ/mol, 固化反应动力学指前因子 A 为 44.45.

2.3 色浆含量对聚氨酯改性不饱和聚酯附着力的影响

图 6 为色浆含量分别 0%、3%、5%、7% 的聚氨

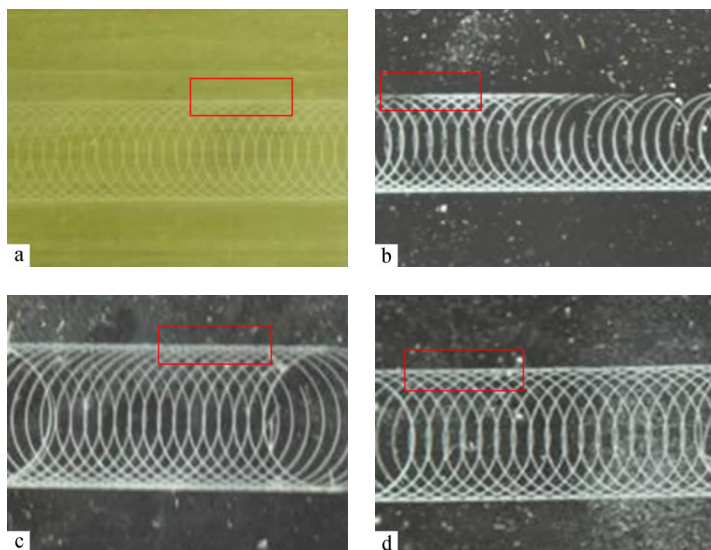


Fig. 6 Adhesion state of PU-UPES coating with different contents of color paste: (a) 0%, (b) 3%, (c) 5% and (d) 7%

3 结论

(1) 聚氨酯改性不饱和聚酯树脂/色浆复合体系的黏度随着色浆含量的增加呈递增趋势, 但复合体系的黏度明显低于理论加和值.

(2) 聚氨酯改性不饱和聚酯树脂/色浆复合体系的凝胶时间、表观起始固化温度与表观峰值固化温度随着色浆含量的增加而呈递增趋势, 但

酯改性不饱和聚酯在最佳固化条件下在玻璃纤维增强复合材料制品表面上的黏附状态. 以划痕方框所示区域的上侧为检查目标, 该区域的上侧对应 7 个部位, 观察漆膜的完整程度对黏附力定级. 可以看出, 上述聚氨酯改性不饱和聚酯/色浆复合体系的黏附力均在一级以上, 表明该体系均具有良好的黏附性能, 可满足表面涂覆的要求.

表观终止固化温度与固化热焓降低.

(3) 随着升温速率的增大, 复合体系的特征固化温度均向高温方向移动, 但固化热焓基本不变. 将升温速率外推至零, 可计算出体系的起始固化温度、峰值固化温度以及终止固化温度, 从而确定体系的固化工艺. 在最佳固化工艺条件下, 聚氨酯改性不饱和聚酯树脂/色浆复合涂层的黏附力均在一级以上.

REFERENCES

- 1 Akil H M, Omar M F, Mazuki A A M, Safiee S, Ishak Z A M, Abu Bakar A. Mater Des, 2011, 32(8-9): 4107 ~ 4121
- 2 Kanerva M, Saarela O. Int J Adhes Adhes, 2013, 43: 60 ~ 69
- 3 Urena-Benavides E E, Kayatin Matthew J, Davis V A. Macromolecules, 2013, 46(4): 1642 ~ 1650
- 4 Liu Jingcheng (刘敬成), Jia Xiuli (贾秀丽), Zhang Shengwen (张胜文), Liu Ren (刘仁), Jiang Jinjiang (江金强), Liu Xiaoya (刘晓亚). Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 2011, 27(8): 87 ~ 90
- 5 Yu Zaiqian (于在乾), Feng Wenping (冯文平), Zhang Long (张龙). Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 2012, 28(11): 158 ~ 165
- 6 Xu Meixuan (许美萱), Xiao Jingsong (肖景松), Guan Yunlin (管云林). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1995, (4): 453 ~ 458
- 7 Li W, Lee L J. Polymer, 2000, 41(2): 697 ~ 710
- 8 Singh B, Gupta M, Randhawa A, Tyagi S, Sharma S. J Appl Polym Sci, 2011, 122(2): 1206 ~ 1218

- 9 Duan H J, Zhang L M, Wang J, Yang X L, Wang X. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition (武汉理工大学学报), 2009, 24(4): 627 ~ 630
- 10 Lin Y, Jin J, Song M, Shaw S J, Stone C A. Polymer, 2011, 52(8): 1716 ~ 1724
- 11 Martin J L. Polym Eng Sci, 2007, 47: 62 ~ 70
- 12 Wang J, Fang X, Wu M Q, He X Y, Liu W B, Shen X D. Eur Polym J, 2011, 47(11): 2158 ~ 2168
- 13 Xie X L, Tjong S C, Li R K Y. J Appl Polym Sci, 2000, 77: 1975 ~ 1988
- 14 Polios I S, Lee C, Gido S P, Schmidtrohr K, Winter H H, Soliman M. Macromolecules, 1997, 30(15): 4470 ~ 4480
- 15 Zhou Y, Yang X Y, Jia D M. Polym Int, 2007, 56: 267 ~ 271
- 16 Pucić I, Ranogajec F. Radiat Phys Chem, 2003, 67: 415 ~ 419
- 17 Delahaye N, Marais S, Saiter M, Metayer M J. Appl Polym Sci, 1998, 67: 695 ~ 703
- 18 Simitzis J, Zoumpoulakis L, Soulis S. Polym Int, 2002, 51: 308 ~ 318
- 19 Li L, Cao X, Lee L J. Polymer, 2004, 45: 6601 ~ 6612
- 20 Min K E, Hwang Y G, Choi G Y, Kim H G, Kim W S, Lee D H, Park L S, Seo K H, Kang I K, Jun I R, Lim J C, Song H C. J Appl Polym Sci, 2002, 84: 735 ~ 740

CURING CHARACTERISTICS OF POLYURETHANE MODIFIED UNSATURATED POLYESTER RESIN/COLOR PASTE MIXTURES

Xiao-jing Shi¹, Ji-lin Pan¹, Xiao-lin Xie²

(¹ Wuhan NARI Limited Liability Company, State Grid Electric Power Research Institute, Wuhan 430074)

(² Key Laboratory for Large-Format Battery Materials and System, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract Viscosity and curing characteristics of polyurethane modified unsaturated polyester (PU-UPES)/color paste mixtures were systematically studied. The results showed that the viscosity of PU-UPES/color paste mixtures tends to increase with the content of the color paste, but the experimental data of viscosity are lower than the theoretical additive data. With the increasing of the color paste content, all of the gelation time, the apparent initial curing temperature and the apparent peak curing temperature increase accordingly, while the apparent final curing temperature and the enthalpy decrease. With the increasing of the heating rate, the curing characteristic temperatures of composite systems shift toward higher temperature values when the composite under the same content of color paste, but the curing enthalpy values are almost constant. Meanwhile, based on the the apparent peak curing temperature at different heating rates, the apparent activation energy and the preexponential factor of PU-UPES/color paste mixture curing reaction can be calculated through the Kissinger equation. The initial curing temperature, the peak curing temperature and the final curing temperature are calculated by the extrapolation method in order to optimize the curing process. Based on the optimum curing process, the adhesion grades of PU-UPES/color paste coatings are above the first level.

Keywords Polyurethane modified unsaturated polyester resin, Color Paste, Curing characteristics, Adhesion