

低挥发不饱和聚酯涂料固化特性

张 斌, 叶代勇

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要:为了更好地了解低挥发不饱和聚酯涂料的固化特性,对以甲基丙烯酸羟乙酯为活性稀释剂的低挥发不饱和聚酯涂料固化过程中的黏度、凝胶时间、凝胶含量、固化挥发分及转化率变化进行研究。结果表明:这种低挥发不饱和聚酯涂料常温固化时,固化剂质量分数为1%~2.5%时,凝胶时间在15~30 min;黏度先略有降低,18 min时急剧增大;固化8 h,凝胶质量分数达到93%;24 h固化的转化率为66.38%;固化前20 min略有挥发,45 min后基本没有挥发,固化挥发分为1.5%。同时研究了固化反应表观动力学,得到表观活化能为41.67 kJ/mol,反应级数为0.962,固化体系的动力学方程为: $d\alpha/dt = 1.119 \cdot 10^6 \cdot \exp(-5.013 \cdot 10^3/T) \cdot (1-\alpha)^{0.962}$ 。

关键词:低挥发;不饱和聚酯;涂料;固化特性

中图分类号:TQ630.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)12-0062-04

Curing characteristics of low-emission unsaturated polyester coatings

ZHANG Bin, YE Dai-yong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In order to get a better understanding of the characteristics of the low-emission unsaturated polyester coating, the viscosity, the gel time, the gel content, the curing emission and the conversion of unsaturated polyester during the curing process are investigated. The result shows that the gel time is between 15 to 30 minutes when the curing agent varies from 2.5% to 1.0%. The viscosity low-emission unsaturated polyester coating is slightly decreased at first, then dramatically increased at 18 minutes. When the gel time is 8 hours, the gel content reaches 93%. After curing for 24 hours, the conversion of unsaturated polyester is 66.38%. The curing emission increases during the first 20 minutes and is stable at 1.5% after 45 minutes. The curing kinetics is also studied. The activation energy is 41.67 kJ·mol⁻¹ and the reaction order is 0.962, Its curing dynamic equation is $d\alpha/dt = 1.119 \times 10^6 \exp(-5.013 \times 10^3/T) \cdot (1-\alpha)^{0.962}$.

Key words: low emission; unsaturated polyester; coatings; curing characteristics

不饱和聚酯(UPR)涂料具有硬度高、丰满度高、光泽度高、耐化学品性能优异等优点,广泛应用于乐器及高档家具行业。传统不饱和聚酯树脂是以苯乙烯为稀释剂,然而苯乙烯毒性大,易挥发,会对人体和环境造成危害。

20世纪70年代以来,世界各国都着手低苯乙烯挥发的不饱和聚酯树脂的研究。通过在树脂中加入石蜡等外成膜剂^[1]、苯乙烯抑制剂^[2-3]或使用高沸点、低挥发性的活性稀释剂代替苯乙烯^[4-7]等途径来减少挥发,其中使用高沸点、低挥发活性稀释剂替代苯乙烯可以从根本上解决挥发问题。John等^[4-6]以生物原料合成活性稀释剂,其挥发性小,但工艺复杂,稀释效果差,黏度难以达到涂料用树脂的要求。笔者直接使用甲基丙烯酸羟乙酯稀释不饱和聚酯,得到挥发性低、黏度低、成本适中不饱和聚酯涂料,并对其固化特性进行研究。近年来对于不饱和聚酯固化的研究主要集中在苯乙烯型不饱和聚酯复合材料领域^[8-10]。然而,常温固化的低挥发的不

饱和聚酯涂料固化特性的研究很少,笔者系统研究了低挥发不饱和聚酯涂料常温固化的凝胶时间、转化率、黏度、凝胶质量分数、固化挥发分的变化及表观动力学,进一步推进了低挥发不饱和聚酯的发展。

1 实验部分

1.1 试剂

低黏度不饱和聚酯,自制;甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),工业级,日本旭化成化学生产;环烷酸钴、异辛酸钴、过氧化甲乙酮,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司生产。

1.2 不饱和聚酯涂料的制备

在上述不饱和聚酯中加入质量分数15%的HEMA、1.5%~2.5%引发剂过氧化甲乙酮、1.0%~1.5%促进剂环烷酸钴或异辛酸钴及其他涂料用助剂,低速分散2~3 min并搅拌均匀之后,即制得不饱和聚酯涂料,涂布于木板表面,25℃下干燥。

收稿日期:2014-06-07

基金项目:广东省工业科技攻关计划项目(粤科规划字[2012]98号)

作者简介:张斌(1990-),男,硕士,研究方向为不饱和聚酯涂料, zhibi.2009@163.com;叶代勇(1972-),男,博士,副教授,研究方向为涂料, cedyee@scut.edu.cn。

1.3 分析与测试

黏度测试:采用上海尼润智能科技有限公司生产的 DV-2 + PRO 数字式黏度计进行测试,测试温度为 25℃。

DSC 测试:采用德国 NETZSCH 公司生产的 STA449C 型 DSC 仪在氮气气氛中以 5、10、15、20℃/min 的升温速率将样品从 20℃ 加热到 140℃。

固化转化率测试:采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 spectrum 2000 傅里叶红外光谱仪测试涂膜固化前后红外吸收,对 1 735 cm^{-1} 处 C=O 键及 1 640 cm^{-1} 处 C=C 键吸收峰进行峰面积积分(C=O 吸收峰为参比峰),固化前 C=O 吸收峰面积为 A_0 , C=C 吸收峰面积为 B_0 , 固化后 C=O 吸收峰面积为 A_1 , C=C 吸收峰面积为 B_1 , 固化转化率为:

$$\alpha = [1 - (B_1 \times A_0) / (A_1 \times B_0)] \times 100\%$$

凝胶含量测定:取 0.2 ~ 0.3 g 漆膜,准确称量质量为 W_0 ,放入锥形瓶中,加入 30 mL 丙酮,浸泡 24 h,取出后 100℃ 干燥 1 h,称量其质量为 W_1 ,则凝胶质量分数为:

$$\rho = W_1 / W_0 \times 100\%$$

固化挥发分测定:取一块干净的马口铁,称量其质量为 M_0 ,涂上涂膜后称铁片与涂膜总质量为 M_1 ,固化 24 h 后称铁片与涂膜总质量为 M_2 ,固化挥发分为:

$$\text{固化挥发分} \% = [1 - (M_2 - M_0) / (M_1 - M_0)] \times 100\%$$

2 结果与讨论

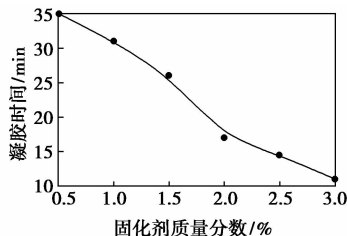
2.1 红外表征

由甲基丙烯酸羟乙酯为活性稀释剂的不饱和聚酯涂料固化前后的红外谱图可知,3 448 cm^{-1} 附近出现强且宽的峰为活性稀释剂甲基丙烯酸羟乙酯中的一OH 吸收峰,2 962 cm^{-1} 和 2 882 cm^{-1} 分别为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动吸收峰,1 728 cm^{-1} 为酯羰基的特征吸收峰,811、1 641 cm^{-1} 和 3 080 cm^{-1} 为 C=C 双键的特征吸收峰,可见固化后 C=C 双键的特征吸收峰强度明显减弱,表明固化过程中大部分双键被打开发生交联反应。

2.2 固化剂质量分数对凝胶时间影响

不饱和聚酯涂料中固化剂的质量分数决定着涂料的固化速率和凝胶时间。对于低挥发不饱和聚酯涂料体系,凝胶时间随着固化剂质量分数的变化情况如图 1 所示。由图 1 可以看出,随着固化剂质量分数的增加,凝胶时间不断缩短,由于引发剂、促进

剂加入量增多,二者反应产生的自由基增多,引发更多的双键发生交联固化,凝胶时间相应缩短。不饱和聚酯涂料的凝胶时间通常控制在 15 ~ 30 min,一方面保证涂料具有相对较长的活化期,另一方面也使得涂料在较短时间内可以固化,因此,对于这种低挥发不饱和聚酯涂料,固化剂质量分数为 1% ~ 2.5% 时,凝胶时间较为适合。



注:横坐标为蓝水质量分数,白水质量分数为蓝水 1.25 倍

图 1 固化剂含量-凝胶时间曲线

2.3 固化过程中黏度变化

不饱和聚酯涂料从配制完成到凝胶过程中,黏度的变化对施工性能具有一定的影响,低挥发不饱和聚酯涂料从配制到凝胶阶段黏度的变化如图 2 所示。由图 2 可见,随着时间的延长不饱和聚酯涂料黏度先减小再急剧增大,从 0 ~ 16 min 黏度从 2 000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右降低到 1 200 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,这是由于当引发剂和促进剂加入后,二者发生氧化还原反应,产生热量,体系温度不断升高,黏度降低;但是到 16 min 之后体系温度较高,双键的自由基反应剧烈,体系交联固化,因此黏度不断增大,到 18 min 之后急剧增大,发生凝胶。因此,这种低挥发不饱和聚酯涂料在配制后的 16 min 内都具有良好的施工效果。

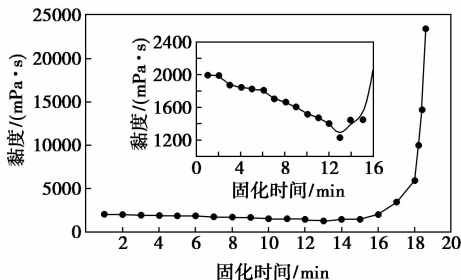
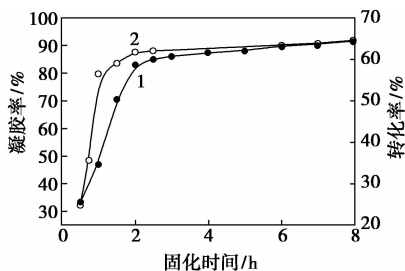


图 2 不饱和聚酯涂料黏度-固化时间曲线

2.4 固化过程中转化率及凝胶率变化

不饱和聚酯涂料的固化依靠双键的聚合反应进行交联,双键转化率及凝胶率的变化反应了不饱和聚酯涂料固化过程中交联密度的变化。低挥发不饱和聚酯涂料常温固化转化率及凝胶率变化曲线如

图 3 所示。转化率在前 1 h 内增大较快,达到 60% 左右;2 h 之后转化率逐步稳定于 66% 左右。凝胶率在 0~2 h 内迅速增大,达到 83%;2 h 之后,随着固化时间的延长,凝胶率增长缓慢;凝胶率在 8 h 时达到 93% 左右,之后基本不变。整体变化趋势与转化率相一致。由于在固化的初始阶段,体系内双键质量分数高,引发剂-促进剂质量分数高,固化速率快;随着固化时间的延长,剩余的双键质量分数不断降低,引发剂-促进剂不断消耗,双键的自由基反应速率降低,双键转化率和凝胶率趋于稳定,并且由于常温固化温度相对较低,存在一部分双键的残留。因此,该低挥发不饱和聚酯涂料的主要固化阶段为前 2 h。

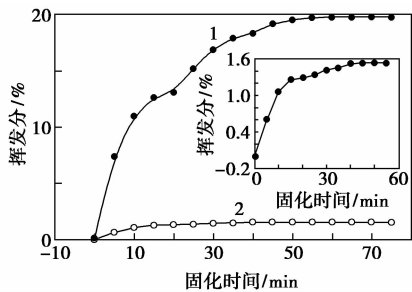


1—凝胶率;2—转化率

图 3 不饱和聚酯涂料转化率-凝胶率-固化时间曲线

2.5 固化过程中固化挥发分变化

与传统苯乙烯型不饱和聚酯涂料相比,低挥发不饱和聚酯涂料的优点在于施工和固化过程中气味低、毒性小、挥发分少,以苯乙烯为稀释剂的不饱和聚酯涂料和以甲基丙烯酸羟乙酯为稀释剂的低挥发不饱和聚酯涂料在固化过程中固化挥发分的变化情况如图 4 所示。这种低挥发不饱和聚酯涂料较传统的苯乙烯型不饱和聚酯涂料固化挥发分大大降低,由放大图可知,在涂施后 20 min 内具有少量的挥发,20 min 之后挥发缓慢,45 min 之后基本稳定于



1—ST;2—HEMA

图 4 不饱和聚酯涂料固化挥发分-固化时间曲线

1.5% 左右。这是由于涂料涂施后的 20 min 内处于流动状态,体系内少量可挥发物容易游离到表层挥发,随着固化时间的延长,涂膜逐渐固化成半凝固状态,挥发量不断减少,45 min 基本表干,表层固化膜进一步阻碍可挥发物质的挥发,总的固化挥发分为 1.5%,属于低挥发性涂料^[8]。

2.6 固化反应表观动力学研究

在低挥发不饱和聚酯树脂中加入 1.5% 环烷酸钴、1.8% 过氧化甲乙酮,以 5、10、15、20℃/min 不同速率升温,所得放热曲线如图 5 所示。不饱和聚酯树脂体系的固化反应表观动力学参数包括表观活化能(E)及固化反应级数(n)。关于表观活化能(E), Kissinger 等^[11]提出,热固性树脂固化反应表观活化能(E)与固化反应放热峰顶温度(T_p)及升温速率 Φ 之间有如下关系:

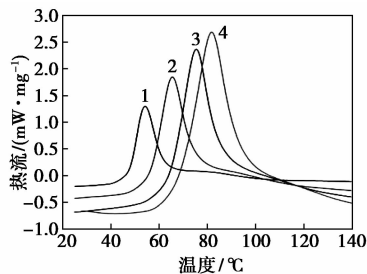
$$-\ln(\Phi/T_p^2) = E/R \cdot T_p - \ln(AR/E)$$

其中: Φ 为升温速率(℃/min); T_p 为峰顶温度(K); E 为表观活化能(J/mol); R 为理想气体常数,8.314/mol·K; A 为频率因子。

根据不同升温速率下的 DSC 曲线,对 $-\ln(\Phi/T_p^2) \sim 1/T_p$ 作线性回归,其斜率为 $-E/R$,由此可计算固化反应过程的 E 以及 A 。关于固化反应级数(n),Crane 等^[12]提出,在不同升温速率的情况下, E 与固化反应级数(n)之间的关系如下:

$$d\ln\Phi/d(1/T_p) = -E/(nR)$$

以 $\ln\Phi \sim (1/T_p)$ 作图得直线关系,其斜率为 $-E/nR$,利用得到的 E 值可以估算固化体系固化过程的反应级数。



1—5℃/min;2—10℃/min;3—15℃/min;4—20℃/min

图 5 不同升温速率下树脂的 DSC 曲线

表 1 树脂固化的动力学数据

$\Phi/(K \cdot \text{min}^{-1})$	$T_p/(K)$	$1/T_p \times 10^3$	$\ln\Phi$	$-\ln(\Phi/T_p^2)$
5	327	3.058	1.609	9.970
10	338	2.959	2.303	9.344
15	348	2.874	2.404	8.996
20	355	2.817	2.996	8.749

由表 1 数据经线性拟合可以得到图 6, $-\ln(\Phi/Tp^2) \sim 1/Tp$ 的斜率, $E/R = 5.013 \cdot 10^3$, $\ln(AR/E) = 5.408$, 得到表观活化能 $E = 41.67 \text{ kJ/mol}$, $A = 1.119 \times 10^6$ 。同样 $\ln\Phi \sim (1/Tp)$ 的斜率得到 $E/nR = 5.212 \times 10^3$, 可以得到反应级数 $n = 0.962$ 。

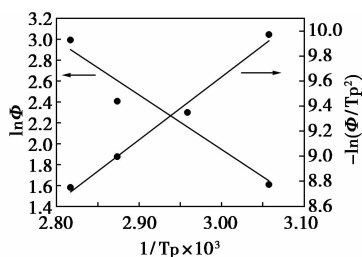


图 6 $\ln\Phi \sim (1/Tp) - \ln(\Phi/Tp^2) \sim 1/Tp$ 关系图

由以上动力学参数,可以得到体系的动力学方程:

$$d\alpha/dt = 1.119 \times 10^6 \cdot \exp(-5.013 \cdot 10^3/T) \cdot (1 - \alpha)^{0.962}$$

根据动力学方程可知不同温度下转化率与固化时间的关系,对于更好地在不同环境温度下使用该低挥发不饱和聚酯涂料具有一定指导作用。

3 结论

研究了以甲基丙烯酸羟乙酯为活性稀释剂的低挥发不饱和聚酯涂料固化过程及特性,结果表明,这种低挥发不饱和聚酯涂料常温固化性能良好,常温固化时,固化剂质量分数为 1% ~ 2.5% 时,凝胶时间在 15 ~ 30 min;涂料在配制后的 16 min 内施工效果好;凝胶质量分数在 8 h 时达到 93%;24 h 固化的双键转化率为 66.38%;固化前 20 min 略有挥发,45 min 后基本没有挥发,固化挥发分为 1.5%;通过研究固化反应表观动力学,得到表观活化能为 41.67 kJ/mol,反应级数为 0.962,固化体系的动力学方程为:

$$d\alpha/dt = 1.119 \times 10^6 \cdot \exp(-5.013 \cdot 10^3/T) \cdot (1 - \alpha)^{0.962}。$$

参考文献

- [1] Loza R, Hartinger D G. Diccapped unsaturated polyester laminating polyester resins with reduced emission levels of VOC's: US, 20040068088 [P]. 2004-04-08.
- [2] 陆昶, 黄新辉, 张圆圆, 等. 一种低苯乙烯挥发不饱和聚酯树脂复合材料的制备方法: 中国, 201010605004. 4 [P]. 2011-12-07.
- [3] 于同福, 肖淑红. 双环戊二烯型苯乙烯挥发抑制剂的制备及应用 [J]. 热固性树脂, 2002, 17(6): 23-25.
- [4] Alejandrina C, John L, Richard P W. The use of acrylate fatty acid methyl esters as styrene replacements in triglyceride-based thermosetting polymers [J]. Polymer Engineering and Science, 2009, 49(12): 2384-2392.
- [5] Can E, John L, Sands J M, et al. The synthesis of 9-10 dibromostearic acid glycidyl methacrylate and its use in vinyl ester resins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106: 3833-3842.
- [6] John L, Sands J M, Orlicki J A, et al. Fatty acid-based monomers as styrene replacements for liquid molding resins [J]. Polymer, 2004, 45(22): 7729-7737.
- [7] 邓青山. 聚酯型无溶剂绝缘浸渍漆的研究 [D]. 湖南: 湖南工业大学, 2012.
- [8] 成文俊, 黄仁军, 吴盾, 等. 不饱和聚酯树脂/可膨胀微球体系的非等温固化动力学 [J]. 塑料, 2013(03): 5-8.
- [9] Raghu K, Saikat C, Gautam K, et al. Curing kinetics of medium reactive unsaturated polyester resin used for liquid composite molding process [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(4): 2415.
- [10] 王立新, 洪奕, 任丽, 等. FT-IR 法研究 UP/MMT 纳米复合物的固化动力学 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5): 209-211.
- [11] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [12] Crane L W, Dynes P J, Kaelble D H. Analysis of curing kinetics in polymer composites [J]. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1973, 11(8): 533-540. ■

CAS 向 Obiter Research 提供 SciFinder® 化学研究工具

全球化学信息权威机构美国化学文摘社(以下简称 CAS)2014 年 11 月 20 日宣布,与著名的合同定制的化学研究和制造公司(Obiter Research)签署多年合作协议。根据协议,Obiter Research 的研发人员将利用化学研究首选工具 SciFinder®, 获取准确、全面和及时的化学及相关科学研究信息。

Obiter Research 致力于为制药、农药和生物技术公司,以及学术机构定制合成需多步反应才能完成的复杂化合

物。即使是极复杂的工艺流程及化学合成。Obiter Research 也正在扩充其化学产品线,目前的产品包括医药中间体、单体及放射性核素螯合剂等。为了扩大销售,Obiter Research 已成为 CHEMCATS® (CHEMCATS 是一个集全球化学商品信息为一体的重要数据库,可通过 CAS 的 SciFinder 和 STN® 进行访问及检索)的供应商之一,提高了 Obiter 产品在潜在买方中的可见度,同时也为顾客提供了方便易得的商品购买信息。(胡晓)