

文章编号: 0529-6579 (1999) 04-0123-03

活性稀释剂对不饱和聚酯流变性能的影响^{*}

刘 岚, 陈用烈

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘 要: 用锥板粘度计研究了不饱和聚酯(UPE)及不同稀释体系的流变性能, 发现树脂本身是一种假塑性流体, 加入不同的稀释剂, 苯乙烯和二缩乙二醇二乙烯基醚(DVE-3)对UPE的稀释效率最高; DVE-3和1, 6-己二醇二丙烯酸酯体系均有触变性, 其中DVE-3稀释体系的触变性较大。

关键词: 不饱和聚酯; 活性稀释剂; 流变性能; 触变性

中图分类号: O 631.15 **文献标识码:** A

不饱和聚酯(UPE)是一种常用的涂料树脂, 它价格低廉, 是60年代末最早商品化的光固化涂料的主要成分, UPE光固化存在固化速度慢和不饱和聚酯在应用中粘度过大等问题, 因而通常使用苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯单体作为活性稀释剂, 然而这2种单体的挥发性和刺激性都太大, 施工中易带来污染问题, 因而寻找一种较理想的活性稀释剂成为光固化UPE涂料的关键。乙烯基醚类单体的挥发性小, 无异味, 毒性低, 用于紫外(UV)和电子束(EB)体系中反应速度快, 且粘度低, 可实现喷涂而提高效率, 近年来日益受到人们的重视^[1,2]。不饱和聚酯中如果改用乙烯基醚作为活性稀释剂则可提高固化速度, 降低毒性, 同时可提高涂膜的柔韧性^[3]。本文研究了不同的活性稀释剂对UPE流变性能的影响, 讨论了不同稀释剂的稀释性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 邻苯二甲酸酐, 乙二醇, 二缩乙二醇, 马来酸酐, 对苯二酚, 苯乙烯, 以上试剂均为AR, 1, 6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA, Aldrich), 乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMP(EO)TA, Sartomer), 二缩乙二醇二乙烯基醚(DVE-3, Aldrich)。

使用西德RHEOTEST2-50HZ-TYPRV2平面-锥板粘度计, 锥板K1, 温度25℃。

1.2 不饱和聚酯的合成 在500 mL三颈烧瓶中投入14 g乙二醇, 88.2 g一缩乙二醇, 59.2 g邻苯二甲酸酐, 升温至110℃, 当出水量达7.2 mL时, 可认为双羟二醇酯反应基本完成, 此过程需要4 h, 液温逐步升至210℃, 降温至180℃, 投入48 g一缩乙二醇和68.6 g马来酸酐, 0.08 g阻聚剂, 升温缩水至240℃, 后期可减压蒸馏。至酸值为40时出料。

1.3 不同稀释体系的配制 将树脂升温至80℃, 投入不同的稀释剂, 搅拌均匀。

* 基金项目: 国家自然科学基金(29674040)资助项目

收稿日期: 1998-05-20 作者简介: 刘岚, 女, 1971年生, 讲师 通讯联系人: 陈用烈。

2 结果与讨论

2.1 树脂的流变性能分析 UPE 树脂的表观粘度 (η)与剪切速率(D)的关系示于图 1a, 剪切速率与剪切应力的关系示于图 1b, 由 $\eta-D$ 曲线可知, UPE 树脂本身的粘度随剪切应力 (τ) 的增加而略有降低, 但降低幅度不到 1 个数量级. τ 与 D 呈直线关系, 但直线不经过原点, 其线性回归方程为 $\tau=0.17+0.04D$, $r=0.998\ 7$, 表明 UPE 树脂本身为假塑性流体. 从 $\lg \tau-\lg D$ 曲线中求得的流动指数为 0.96, 表明 UPE 是非常接近牛顿流体的假塑性流体. 这是由于合成的 UPE 其 M_r 较小 ($800 \sim 1\ 000$), 分子链较短, 相互缠绕少, 由 τ 产生的分子间的解缠绕而造成的 η 减少比较小, 因而接近牛顿流体.

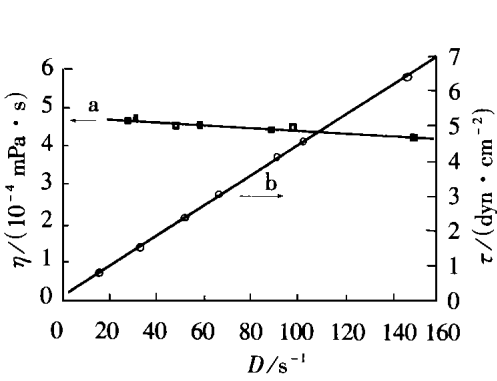


图 1 UPE 树脂 η (a) 和 τ (b) 与 D 的关系

Fig. 1 Plots of $\eta-D$ (a) and $\tau-D$ (b) for UPE

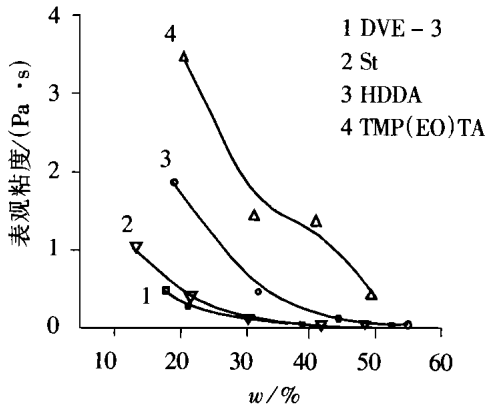


图 2 η 与稀释剂添加量的关系

Fig. 2 Relation between η and diluent content

2.2 不同稀释剂的稀释效率 在同一配方 UPE 中, 加入不同种类的稀释剂, 稀释剂浓度与 η 见图 2. 从图 2 可看出, 同一稀释剂质量分数下, DVE-3 的粘度最小, 也就是说, DVE-3 的稀释效率最高, 与苯乙烯相近, 但其毒性小, 不易挥发 (沸点高于 $200\ ^\circ\text{C}$).

2.3 UPE/DVE-3 和 UPE/HDDA 体系流变性能的对比 DVE-3 和 HDDA 同为双官能团活性稀释剂, DVE-3 为新型低毒性稀释剂, 而 HDDA 为广泛使用的稀释剂, 是致癌物, 两者与 UPE 组成体系的流变性能见图 3.

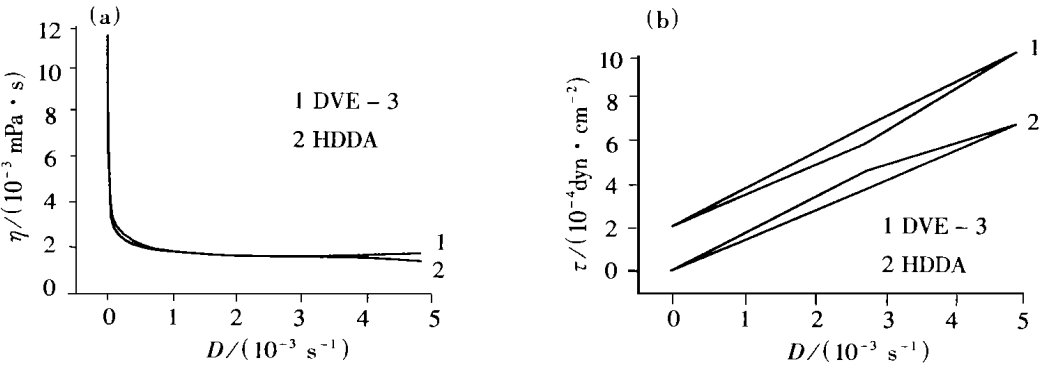


图 3 UPE 涂料的表观粘度 (a) 和剪切应力 (b) 与剪切速率的关系

Fig. 3 Plot of $\eta-D$ (a) and $\tau-D$ (b) for UPE/diluent system.

由图 3a 可看出, UPE 在加入 2 种活性稀释剂后, 均出现了剪切变稀的现象, 也就是说, η 随着 τ 的增大而减小, 这是涂料的触变性的体现. 在图 3b 中, D 由大到小和从小到大的两个过程中, 形成一个闭合环, 环面积越大, 触变性越大. 稀释剂加入后体系具有触变性则对涂料非常有利, 这样在剪切应力增加时, 涂料的粘度减小, 涂料易于流动方便施工, 在施工后的低剪切应力下, 有较高的粘度, 可防止颜料沉降和湿膜流挂. 产生这一现象的原因是 UPE 在稀释剂加入后, 分子链呈杂乱卷曲状态; 在剪切力的作用下, 分子链沿流动方向排列; D 越大, 定向排列越整齐, 流动阻力就越小, 其 η 就越小.

触变性流体 $\tau = kD^n$. 其中, k 为稠度系数, n 为流动系数. 对于触变性流体 $n < 1$. n 与 1 的偏离程度反映了触变性的强弱^[4]. 对于以上两体系, n 分别为 0.842 (HDDA) 和 0.739 (DVE-3). 表明 DVE-3 稀释体系的触变性大于 HDDA 稀释体系.

以上结果表明, DVE-3 是一种比较理想的 UPE 活性稀释剂.

参考文献:

- [1] JAMES A D, FULVIO J V. Versatility using vinyl ethers in concurrent cationic/free radical formulations [J]. Polym Paint Col J, 1990, 180 (4265): 498~501.
- [2] ZAHORA E P, LAPIN S G, NOREN G K Non-acrylate UV-curable wood coatings [J]. Mod Paint and Coat, 1994, 84 (10): 120.
- [3] DOUGHERTY J A, JURCZAK E A, VARA F J, et al. Vinyl ethers: Key monomers for radiation-curable coatings [J]. Polym Paint Coat J, 1994, 184: 4358~4478.
- [4] 沈崇棠, 刘鹤年. 非牛顿流体力学及应用 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1989.

Effects of Reactive Diluents on the Rheology of Unsaturated Polyester

LIU Lan^{*}, CHEN Yong-lie

Abstract: The rheology of an unsaturated polyester resin diluted with different reactive diluents was studied using a plate-cone rheometer. The resin itself was found to be a pseudo-plastic fluid. Styrene and triethylene glycol divinyl ether (DVE-3) had high dilution effect on UPE. System diluted with DVE-3 and 1, 6-hexanediol diacrylate showed thixotropy property and the former had more pronounced effect.

Keywords: unsaturated polyester; reactive diluent; rheology; thixotropy

^{*} Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China