

UV 固化耐热不饱和聚酯树脂的制备与性能研究^{*}

刁兆银 顾媛娟 梁国正 袁 莉

(苏州大学材料与化学化工学院, 苏州 215123)

摘要 设计并制备了可紫外光(UV)固化的耐热双马来酰亚胺(BMD)改性不饱和聚酯(UP)树脂。结果表明,纯BMD不能进行UV固化,但是BMD与UP组成的改性体系可以实现UV固化,并形成交联网络结构。UV固化的BMD改性UP树脂具有优良的热稳定性。

关键词 紫外光固化 不饱和聚酯树脂 双马来酰亚胺 热稳定性

紫外光(UV)固化以其固化速度快、固化温度低、物理性能好、环保、节约能源和使用方便等优点而成为高速发展的技术^[1]。不饱和聚酯(UP)树脂是UV固化树脂中所占份额比较大的树脂品种^[2-3],其具有良好的加工特性,原料易得,价格较低,在国民经济的众多领域都具有广泛的应用^[4-5]。但是UP树脂耐热性较低,不能用于耐热性较高的领域。

双马来酰亚胺(BMI)树脂是高性能热固性树脂的典型代表,具有耐高温、耐辐射、耐湿热、吸湿率低和热膨胀系数小等特性。已有文献报道^[6-9],采用N,N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺(BMD)对UP树脂进行改性,可以提高UP树脂的耐热性。但是这些研究中,BMD与UP的固化成型方式无一例外均采用热固化成型。

笔者探索UV固化的BMD改性UP树脂的制备方法与最佳工艺条件,建立改性树脂组成-结构-性能的关系规律,为建立通用树脂的高性能化、绿色化、节能化提供理论和实践依据。

1 实验部分

1.1 原材料

UP: UP191, 苯乙烯的质量分数约为35%, 无锡蓝星化工新材料股份有限公司;

BMD: 西安双马新材料有限公司;

2,4,6-三甲苯甲酰基-二苯基氧化磷(TPO): 上海光固化研究所;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF): 天津大茂化学试剂厂。

1.2 主要设备、仪器

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet 5700型, 美国 Thermo Electron 公司;

热重(TG)分析仪: SDT 2960型, 美国 TA Instruments 公司;

元素分析仪: EA1110CHNO-S型, 意大利卡劳尔巴公司;

UV固化机: 无锡市威格特种光源设备厂。

1.3 试样制备

在110℃和搅拌条件下,将定量的BMD溶解于100 g UP树脂中,而后加入定量的光引发剂TPO,形成BMD/UP/TPO体系,记为BmUT_n,其中m和n分别是BMD和TPO在体系中的质量分数。在室温下将UP树脂与TPO混合搅拌,形成的体系记为UP/TPO_n,其中n为TPO在树脂体系中的质量分数。在搅拌和室温条件下,将0.5 g BMD溶解于3 mL DMF中,而后加入定量的TPO,组成的体系记为BMD/TPO_n,其中n为TPO在树脂体系中的质量分数。

将配好的各树脂体系放在聚对苯二甲酸乙二酯薄膜上,然后再盖上聚乙烯薄膜,放入UV固化机中固化一定的时间,得到固化膜。UV固化采用1000 W高压汞灯,灯距为10 cm。

1.4 性能测试及表征

FTIR分析: 对UV固化后树脂体系中各物质进行KBr压片,测定C=C的变化。UP、苯乙烯和BMD的C=C对应1645、912 cm⁻¹和830 cm⁻¹处的吸收峰,以1720 cm⁻¹处C=O特征峰峰值为内标峰。C=C的转化率(α)按式(1)计算^[10-11]:

$$\alpha = \left[1 - \frac{(A_{1645}/A_{1720})_{\text{反应后}}}{(A_{1645}/A_{1720})_{\text{反应前}}} \right] \times 100\% \quad (1)$$

元素分析: 室温下称量约2 mg试样放入铝箔中包好,然后放入元素分析仪进行测试。

TG分析: 以20℃/min的升温速率测定固化树脂在N₂气氛下50~600℃的热稳定性。

^{*} 2009江苏省“六大人才高峰”资助项目、2008年度江苏省高校“青蓝工程”中青年学术带头人资助项目

2 结果与讨论

2.1 树脂体系各组分的 UV 反应性

表1列出了各组分的反应性。由表1可以看出,在不加光引发剂TPO的情况下,BMD、UP和BMD/UP体系均不发生反应。另一方面,BMD即使在10%TPO存在的条件下,依然不发生反应,而在1%TPO存在的条件下,UP和UP/BMD体系即发生固化反应。这说明纯BMD不能进行UV固化,要实现UV固化,不仅需要光引发剂,而且需要合适的共聚组成。

表1 树脂体系各组分的UV反应性

树脂体系	UV反应性	树脂体系	UV反应性
UP	不反应	UP/TPO	反应
UP/BMD	不反应	BMD	不反应
BMD/TPO10	不反应	B10UT1	反应

2.2 光引发剂含量的确定

图1示出不同TPO含量下B10UTn体系C=C的转化率。

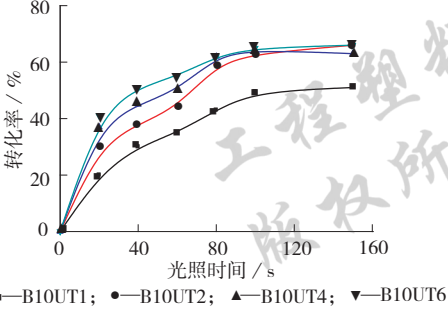


图1 不同TPO含量下B10UTn体系C=C的转化率

由图1可以看出,各B10UTn体系具有相似的转化率-UV光照时间曲线,依据转化率随光照时间增加而变化的趋势可以将每条曲线大致分成3个阶段。第1阶段是在光照时间较短的情况下(<20s),随着光引发剂含量的增加,C=C转化率呈线性增加趋势;在第2阶段,随着光照时间的延长,转化率随光照时间增加而增大的趋势不再遵循线性规律,而呈减缓趋势;在第3阶段,转化率基本不再随光照时间的增加而增大,而呈稳定趋势。

由图1还可以看出,TPO含量对体系的转化率有显著影响,在相同光照时间下,高引发剂含量有助于提高体系的转化率。对于B10UT1而言,在整个光照时间下,其转化率均低于其它高引发剂含量的体系,这主要是因为光引发剂浓度太低时,引发剂光解快速消耗,反应开始不久后就没有新自由基生成,从而造成单体转化率不高。对B10UT2、B10UT4和B10UT6而言,当光照时间大于100s后,各体系的

转化率接近,这主要是因为随着引发剂含量的增大,由光引发剂光解产生的初级自由基浓度相对增大,链增长自由基的浓度迅速提高,单体消耗速率快,转化率提高;但是高转化率导致体系的粘度迅速上升,凝胶效应提前出现,局部产生了光引发反应的笼壁效应,从而使反应后期产生的初级自由基淬灭,从而导致反应的最终转化率不是很高,并且各体系的转化率接近一致。基于以上现象和原因分析,确定光引发剂的最佳质量分数为2%。

2.3 BMD含量对体系转化率的影响

图2示出UP/TPO2、BMD/TPO2及不同BMD含量下BmUT2体系的FTIR谱图。

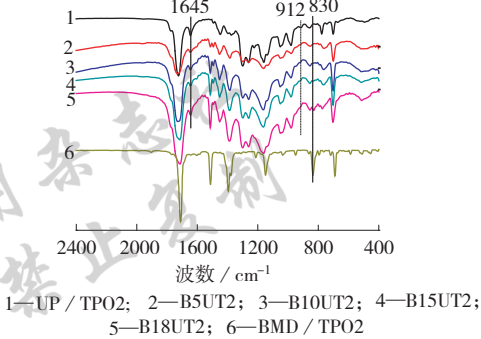


图2 UP、BMD和BmUT2的FTIR谱图

由图2可以看出,UP/TPO2和各BmUT2体系经UV固化后,各特征峰均发生明显变化。在1645、912 cm⁻¹处分别表征UP、苯乙烯中C=C的特征吸收峰明显变小,但未完全消失;830 cm⁻¹处表征酰亚胺环上的C=C基团的特征峰几乎消失,说明BMD不仅参与到交联固化反应中,而且反应比较完全。以1645 cm⁻¹处的吸收峰求得各BmUT2的C=C转化率列于表2中。从表2可以看出,BMD含量基本不对体系的转化率产生影响,BmUT2的C=C转化率基本维持在65%左右。

表2 BmUT2体系的转化率

BmUT2体系	转化率/%	BmUT2体系	转化率/%
UP/TPO2	69	B15UT2	64
B5UT2	63	B18UT2	68
B10UT2	65	BMD/TPO2	0

2.4 BmUTn体系的UV固化机理初探

有关UV固化UP树脂的研究表明,UP/TPO_n体系的UV固化机理为:光引发剂TPO在光照下接受光能后从基态变为激发态,分解成自由基R₁和R₂,UP中的不饱和双键与苯乙烯分子中的双键在自由基的引发作用下发生交联,实现UP树脂的(自聚)固化(见图3)。对BmUTn体系而言,其UV固

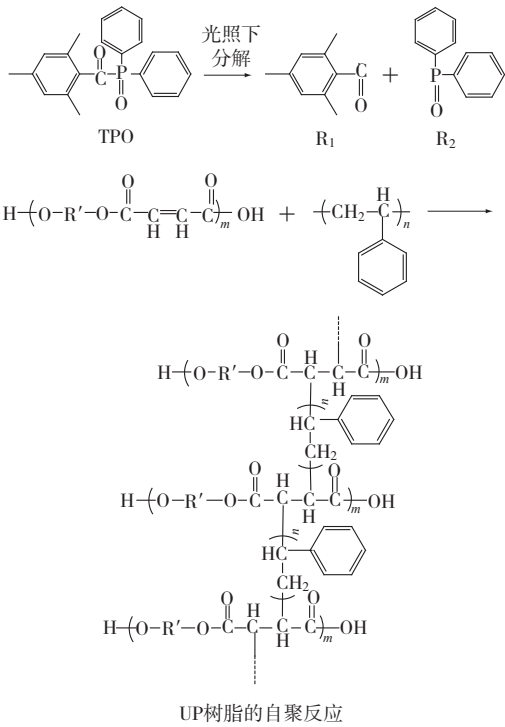
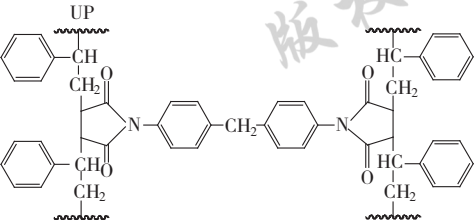


图 3 UP/TPO2 体系的 UV 固化反应原理图

化机理较为复杂,该 UV 固化机理应包括 UP 与 BMD 的共聚反应(共聚物结构图见图 4)和 UP 树脂的自聚,笔者通过 UP 中的不饱和双键、苯乙烯(St)中的 C=C 和 BMD 中的 C=C 的转化率来说明。



UP和BMD生成的共聚物结构图

图 4 BmUTn 体系固化反应生成物

图 5 是 UP/TPO2 体系中 UP 与 St 的 C=C 的转化率 - 光照时间曲线。

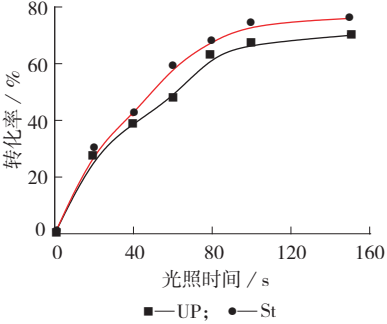


图 5 UP/TPO2 体系中 UP 与 St 的 C=C 的转化率 - 光照时间曲线

由图 5 可知,当光照时间较短时,二者的 C=C 转化率非常接近,而后随着光照时间的延

长,St 中 C=C 的转化率开始逐渐高于 UP 中 C=C 的转化率;当光照时间为 150 s 时,二者的转化率相差最大,达 7%,因此,可以认为 UP/TPO2 体系中的 UV 固化机理主要是 UP 中不饱和双键与 St 的不饱和双键的自聚反应。

图 6 是 B10UT2 体系中 UP、St 和 BMD 中 C=C 的转化率 - 光照时间曲线。与图 5 相比,在固定光照时间下,B10UT2 体系中 UP 与 St 的 C=C 的转化率明显高于 UP/TPO2 体系中的各值;此外,St 中 C=C 转化率的变化幅度高于 UP 中 C=C 转化率的变化幅度,这说明 BMD 中的 C=C 优先与 St 中的 C=C 发生了共聚反应(见图 4)。

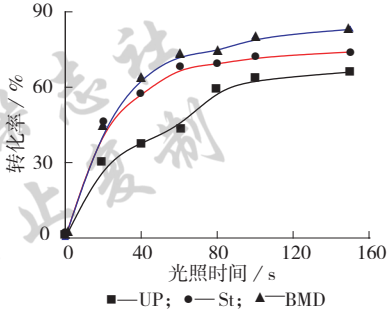


图 6 B10UT2 体系中 UP、St 和 BMD 中 C=C 的转化率 - 光照时间曲线

为进一步证实 BMD 确实参与了 UV 固化反应,对经 UV 固化的各体系进行了元素分析。这是因为 UP191 树脂中不含有 N 元素,而 BMD 含有 N 元素。表 3 列出了 UP/TPO2 和各 BmUTn 体系的 C、H、N 元素的含量分析结果。由表 3 可以看出,固化体系中的 BMD 实际含量与理论含量非常接近,这也说明 BMD 在体系中很好地参与了反应。

表 3 元素分析

树脂体系	BMD 含量 / %	C 含量 / %	H 含量 / %	N 含量 / %	N 理论含量 / %	实际 BMD 含量 / %
UP/TPO2	0	68.32	6.706	0	0	0
B5UT2	5	68.43	6.636	0.396	0.406	4.87
B10UT2	10	68.53	6.497	0.805	0.812	9.91
B15UT2	15	69.18	6.452	1.080	1.218	13.30
B18UT2	18	65.74	6.049	1.420	1.462	17.50

2.5 热稳定性

图 7 是经 UV 固化的 UP/TPO2 及 BmUT2 树脂的 TG 和 DTG 曲线。从图 7 得出的初始热分解温度($T_{5\%}$)、最大降解速率峰温度(T_{max})和 600℃时的质量保持率(Y_c)列于表 4 中。由表 4 可以看出,随着 BMD 的加入及其含量的增加,体系的 $T_{5\%}$ 、 T_{max} 和 Y_c 都随之显著增大,表明 BmUT2 树脂的热稳定性明

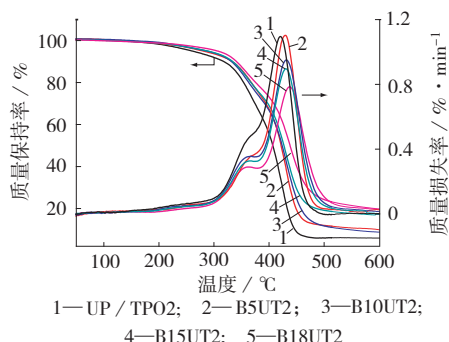


图7 UV 固化 UP/TPO2 及 BmUT2 树脂的 TG 和 DTG 曲线

表4 UV 固化 UP 及 BmUT2 树脂的热分解数据

树脂体系	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$Y_{c600}/\%$
UP/TPO2	260.42	421.21	5.91
B5UT2	280.68	429.31	9.86
B10UT2	287.33	431.31	8.75
B15UT2	288.82	430.80	17.17
B18UT2	306.57	437.90	19.77

显优于 UP 树脂。这是因为与 UP 固化体系相比, BmUT2 树脂中存在耐热的芳杂环结构。另一方面, B18UT2 的 $T_{5\%}$ 比纯 UP 树脂高了将近 46°C , 如果 BMD 和 UP 树脂不发生共聚反应, 那么 BmUT2 树脂的 $T_{5\%}$ 应介于纯 BMD 和 UP 之间, 而不应远高于 UP 的相应值。换言之, 从侧面进一步有利证明 BMD 和 UP 树脂发生了共聚反应, 这也正是 BmUT2 树脂的热稳定性远高于 UP 树脂的本质原因。

3 结论

(1) BMD/UP 树脂在 TPO 存在的条件下, 可以成功实现 UV 固化, TPO 的最佳质量分数为 2%。

(2) BmUTn 体系的 UV 固化机理包括 UP 树脂与 BMD 的共聚反应和 UP 树脂的自聚; 就 UP 树脂与 BMD 的共聚反应而言, 又包含了 BMD 中的双键与 UP 和 St 中的双键的共聚反应, 其中 BMD 与 St 间的共聚反应优先进行。

(3) BmUTn 树脂的热稳定性明显优于 UP 树脂, 其本质是源于 BMD 和 UP 树脂发生的共聚反应

使得 BMD 的突出热稳定性得以充分发挥。

参考文献

- [1] 郝才成, 肖新颜, 万彩霞. 新型紫外光固化涂料的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2008, 36(1): 4-6.
- [2] D'Melo D J, Shenoy M A. Evaluation of mechanical properties of acrylated guar gum-unsaturated polyester composites [J]. Polymer Bulletin, 2008, 61(2): 235-246.
- [3] Chinnakkannu K C, Rajkumar J S, Alaqar M, et al. Thermo mechanical behaviour of unsaturated polyester toughened epoxy-clay hybrid nanocomposites [J]. Journal of Polymer Research, 2007, 14(4): 319-328.
- [4] 谢青, 游长江, 曾一铮. 不饱和聚酯改性研究新进展 [J]. 广州化学, 2009, 34(1): 66-70.
- [5] Marta Worzakowska. Chemical modification of unsaturated polyesters influence of polyester's structure on thermal and viscoelastic properties of low styrene content copolymers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(2): 720-731.
- [6] Gawdzik B, Matynia T, Chmielewska E. Modification of unsaturated polyester resin with bismaleimide [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(8): 2003-2007.
- [7] Li Ying, Feng Lei, Zhang Liucheng. Mechanical, thermal and morphological properties of bismaleimide/unsaturated polyester copolymers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(1): 593-598.
- [8] Mario Abbate, Ezio Martuscelli, Pellegrino Musto, et al. A polymer network of unsaturated polyester and bismaleimide resins: yielding and fracture behaviour [J]. Angewandte Makromolekulare Chemie, 1996, 241: 11-29.
- [9] Mario Abbate, Ezio Martuscelli, Pellegrino Musto, et al. Upgrading of unsaturated polyesters by reactive blending with bismaleimide resins [J]. Polymers for Advanced Technologies, 1996, 7(5/6): 519-528.
- [10] Wu K C, Halloran J W. Photopolymerization monitoring of ceramic stereolithography resins by FTIR methods [J]. Journal of Materials Science, 2005, 40: 71-76.
- [11] Tom Scherzer, Armin Tauber, Reiner Mehnert. UV curing of pressure sensitive adhesives studied by real-time FTIR-ATR spectroscopy [J]. Vibrational Spectroscopy, 2002, 29: 125-131.

PREPARATION AND PROPERTIES OF UV-CURABLE HEAT-RESISTANT UNSATURATED POLYESTER RESINS

Diao Zhaoyin, Gu Aijuan, Liang Guozheng, Yuan Li

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

ABSTRACT A novel kind of UV-curable unsaturated polyester (UP) resins modified by heat resistant bismaleimide (BMD) was designed and prepared. Results showed that BMD could not be cured by UV technique, but BMD modified UP resin was UV-curable and the solidified body had network structure. In addition, BMD modified UP resin had excellent thermal stability.

KEYWORDS UV curing, unsaturated polyester resins, bismaleimides, thermal stability