

$$\text{酸价} = \frac{c \times V \times 40}{m} \quad (1)$$

c 为 KOH-乙醇溶液的浓度(mol/L); V 为消耗 KOH-乙醇溶液的体积(mL); m 为样品质量(g).

反应前的酸价可按下式进行理论计算:

$$\text{初酸价} = \frac{\text{酸的摩尔数} \times 40 \times 1000}{\text{反应物总质量}} \quad (2)$$

$$\text{转化率 } p = 1 - \frac{\text{酸价}}{\text{初酸价}} \quad (3)$$

1.3 涂层固化程度的客观分析^[2]

将配好的涂料均匀涂于盐片上, 用7650型红外分光光度计跟踪反应过程, 以 810 cm^{-1} 处吸收峰的变化定量判断体系的固化程度. 利用基线法计算:

$$\text{固化程度} = (L - L') / L \times 100\% \quad (4)$$

L 为涂膜未曝光时的峰值高度; L' 为涂膜曝光若干时间后的峰值高度.

2 结果与讨论

2.1 催化剂种类的影响

反应中选用了叔胺体系的催化剂^[3], 见表1.

4种催化剂反应以 N, N-二乙基苄胺与活性胺的产物外观颜色最好, 而对反应速率影响效果为: N, N-二乙基苄胺 > 三乙醇胺 > P115 > 活性胺. 综合考虑, 以 N, N-二乙基苄胺作催化剂为最佳.

2.2 催化剂用量的影响

N, N-二乙基苄胺质量分数变化对反应的影响见表2.

当 N, N-二乙基苄胺用量为 0.6% 时, 产物涂装操作性和热稳定性好, 但催化剂用量增加可加速反应, 因此笔者选用速率较快

和热稳定性同样好的 0.8% 的 N, N-二乙基苄胺.

2.3 反应温度的影响

由图1可知, 升高温度可大大加速反应, 特别是高于 95°C 时, 能在较短的时间内达到较高的转化率, 但过高的温度会产生双键热聚合等副反应. 实验显示, 最佳反应温度为 95°C .

2.4 红外结构分析

将原料环氧树脂与自制产物及美国 Sartomer 公司样品分别作红外光谱分析, 见图2~图4, 由图2可知, 环氧树脂的特征环氧基吸收峰在 915 cm^{-1} 附近已不存在, 而在 1610 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} 处出现了双键特征吸收峰, 1710 cm^{-1} 处出现酯基特征吸收峰, 证明环氧树脂已基

表1 不同催化剂反应产物性能

催化剂种类	反应时间/h	最终酸价	外观
N, N-二乙基苄胺	5.87	5.0	浅黄色透明
三乙醇胺	10.28	4.6	金黄色透明
P115 ¹⁾	14.75	4.8	黄色有大量气泡并拉丝
活性胺 ²⁾	16.80	5.0	浅黄色透明

1) P115: 进口含双键叔胺;

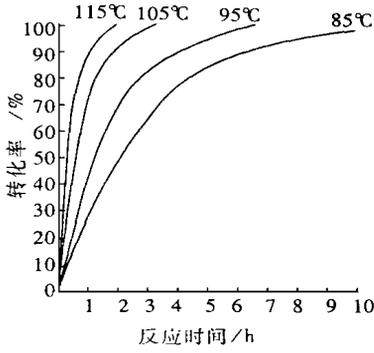
2) 活性胺: $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{R}_1)_2$;

说明: 催化剂用量均为 1.0%, 反应温度为 85°C

表2 不同浓度 N, N-二乙基苄胺的产物性能

催化剂质量分数/%	反应时间/h	最终酸价/(mg/g)	粘度 ^a /(Pa·s)	120 烘 20 h 固化情况
0.2	10.37	41.1	—	—
0.4	13.25	6.1	6 725	不固化
0.6	10.95	4.7	6 162	不固化
0.8	9.33	4.2	6 450	不固化
1.0	8.12	4.9	6 467	部分固化
1.2	6.87	5.0	6 400	部分固化

* 粘度为产物与 TMPTA(稀释剂)的混合液试样(质量比为 35:5)



N, N-二乙基苯胺用量: 0.8%

图1 温度对反应的影响

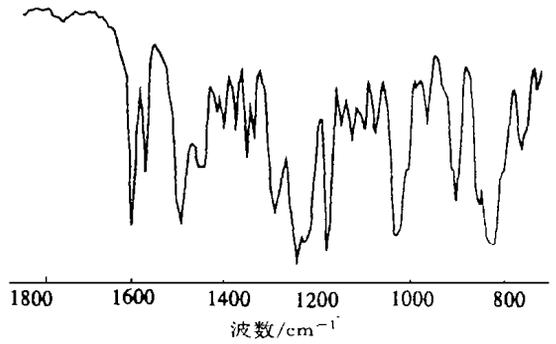


图2 环氧树脂红外光谱

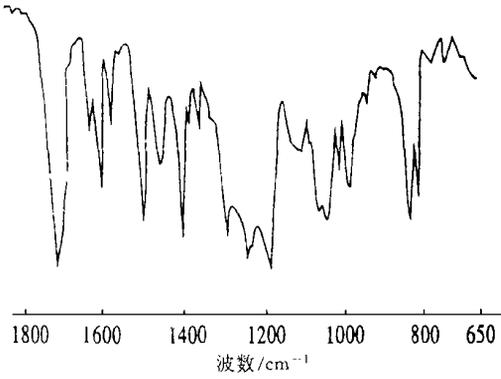


图3 自制环氧丙烯酸树脂红外光谱

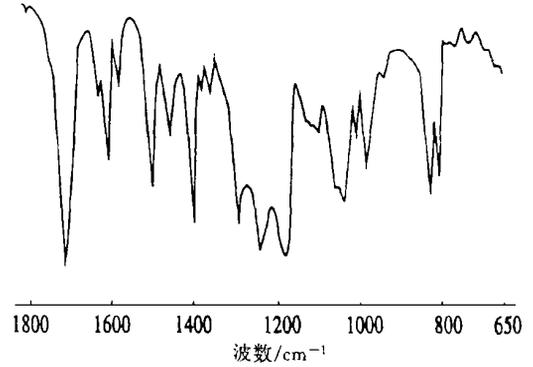


图4 美国 Sartomer 公司环氧丙烯酸样品红外光谱

本转化成环氧丙烯酸树脂;自制产品的红外结构与美国 Sartomer 公司样品非常相似,几乎完全重合。

2.5 紫外光固化行为

用自制环氧丙烯酸树脂配成涂料,研究其光固化过程中的反应速度(紫外辐照值为 101.9 mW/cm²).由红外光谱图中 810 cm⁻¹处用基线法作转化率-辐照时间图,见图5.

由图5可知,随交联反应的进行,体系粘度增大,分子运动自由体积减少,前期光固化速率大而后期速率减缓.总的说来,紫外光固化反应能在很短时间内就达到较高的转化率。

2.6 配方应用性能⁴¹

用自制环氧丙烯酸树脂及美国 Sartomer 公司样品以同样配方配制成涂料,与日本涂料性能比较.结果见表3.

配方(质量含量):

环氧丙烯酸树脂 35% 光增感剂 7% 光引发剂 8%

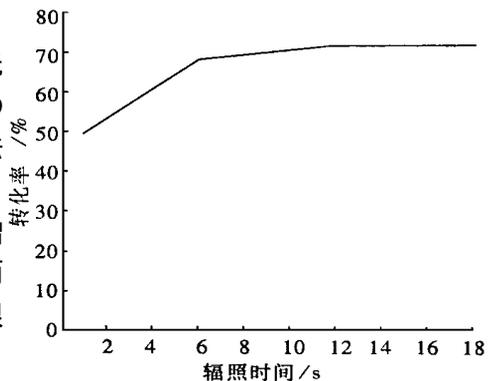


图5 环氧丙烯酸涂料紫外光固化动力曲线

TMPTA	25%	混合溶剂	15%
TPGDA	22%	其他助剂	0.3%

表3 涂料性能比较

	固化时间/s	表面光泽	附着力(对 PVC 板)	铅笔硬度	耐盐水/h
自配涂料	4	较好	划格法100%不脱	3H	>> 72
美国涂料	4	较好	划格法100%不脱	3H	>> 72
日本涂料	7	好	划格法100%不脱	3H	>> 72

自制环氧丙烯酸树脂与美国 Sartomer 公司样品树脂有同等优异的成膜性和附着力, 固化时间较日本涂料短, 但表面光泽不如日本涂料。

3 结 论

光敏树脂环氧丙烯酸酯是环氧树脂与丙烯酸反应得到的。反应温度越高, 反应速率越快, 反应温度95℃, 反应时间7 h 时为佳。催化剂 N,N-二乙基苄胺催化活性最大, 其用量为0.6%~0.8%时产物性能较优。经红外分析及涂料性能测试, 证明试验得到了性能优异的环氧丙烯酸树脂。

参 考 文 献

- 1 Roffey C G. 光聚合高分子材料及应用. 黄俞礼译. 北京: 科学技术文献出版社. 1990, 134~138
- 2 Li Xiaoya, Zhang Jing, Yu Shangxiao. The reaction Kinetics on diazo resin under UV irradiation. In: Chen Wenxiu. RadTech Asia '95 Conference Proceedings. Guilin: RadTech Asia'95 Organizing Committee, 1995, 152~158
- 3 Hai L, Man Ng Q. A study of UV-curable coating of synthesized epoxy-acrylate and methacrylate oligomers. Tabata Y RadTech Asia '93, Conference Proceedings. Japan: Asia '93 Organizing Committee, 1993, 157~160
- 4 Irii Shiroshuke, Hiza Misao, Omote Shigeo. Electron beam and UV-curable epoxy acrylate resins. 日本专利01 174 519. 1989

Study on the Preparation and Application of Epoxy Acrylate

Liu Xiaoya He Rong Gong Xuemei

(Department of Chemical Engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract UV-curable epoxy acrylate(EA) has been synthesized by the reaction of epoxy resin and acrylic acid. The effects of inhibitors, temperature, catalysts on the reaction have been discussed. By IR spectra, the UV-curing kinetics were also studied. With the product, after UV-light irradiation, paint obtained has perfect characteristic.

Key words epoxy acrylate; UV-curing; coating

(责任编辑: 陈 娇)