

含水不饱和和聚酯树脂的研究进展

张伟民, 刘正平^{*}, 陈文[✉], 周菊兴
(北京师范大学化学系, 北京 100875)

摘要:综述了含水不饱和和聚酯树脂的制备方法, 贮存稳定性、固化, 力学性能、乳液聚合机理和应用等。

关键词:不饱和和聚酯树脂; 含水不饱和和聚酯树脂; 水溶性不饱和和聚酯树脂; 不饱和和聚酯树脂乳液; 乳液聚合机理

前言

不饱和聚酯树脂(简称 UPR)是由饱和的或不饱和的二元醇与饱和的及不饱和的二元酸(或酸酐)缩聚而成的线型聚合物与乙烯类单体的混溶组成物。由于它的综合性能优良, 成型多样化而被广泛使用。主要用于玻璃钢, 其次用于浇铸体、锚固剂、涂料、工艺品、绝缘材料和导静电材料等。在实际使用时, 通常在 UPR 中加入填料如碳酸钙、氢氧化铝、滑石粉、硫酸钙、阻燃剂、防收缩剂及增韧剂等来改善其性能, 但由于树脂粘度大, 填充容量低, 同时填料掺合时比较困难, 使用受到一定程度的限制。在 50 年代后期出现了含水 UPR(Water-Containing Unsaturated Polyester Resins 简称 WCUP)的报道。日本的 Riken 合成树脂公司^[1]和美国的 Guenther^[2], 荷兰的 Gummi^[3], 前苏联的 Berlin^[4], 捷克的 Buchta^[5]等人进行了这方面的研究, 1968 年美国阿什兰化学公司^[6]和赖克霍德化学公司^[7]先后正式推出商品 WCUP, 通过热引发、室温氧化-还原引发或辐射引发成为体型结构的热固性塑料, 它的特点是成本低、固化时放热少、体积收缩小、阻燃和易成型加工。可用于人造木材^[8]、香烟焦油过滤^[9]、泡沫制品^[10]、建筑材料^[11]、热绝缘材料^[12]、装饰材料^[13]、聚酯混凝土^[14, 15]、玻璃纤维浸润剂^[16]、反应性微凝胶^[17]和涂料^[18, 19]等方面。

美国、法国、德国、波兰、捷克和英国等发达国家对 WCUP 研究比较多, 特别是日本有不少专利报道, 目前我国研究甚少, 虽然从 50 年代到现在有很多文献报道 WCUP, 但未见到有关 WCUP 的文献综述。含水 UPR 包括溶于水的 UPR(称为水溶性的 UPR)和 UPR 分散在水中或水分散在 UPR 中的乳液, 以下将对其分别进行介绍。

1 水溶性的 UPR

国外有关水溶性的 UPR 报道很少, 要使 UPR 溶于水, 必须将离子基团(或极性基团)引入高分子链中, 使得不饱和聚酯(简称 UP)能溶于水; 同时交联单体在水中有一定的溶解度。

1958 年英国 General Electric Co.^[20]最先合成了不含交联剂的水溶性 UP, 采用水溶性聚乙二醇代替通用二元醇合成的 UP 能完全溶于水, 贮存 3 个月未变化。Woodruff^[21]利用改性脱水山梨

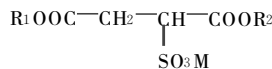
作者简介:张伟民, 甘肃陇西人, 1997 年考入北京师范大学化学系攻读硕士学位, 从事含水不饱和和聚酯树脂的研究。已发表论文 5 篇;

^{*} 通讯联系人。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

所形成的 O/W 乳液浸润玻璃纤维具有机械稳定和耐水特征;Brannon 等人^[27]也从事过非离子表面活性剂乳化 UPR 形成 O/W 的乳液浸润玻璃纤维的研究。

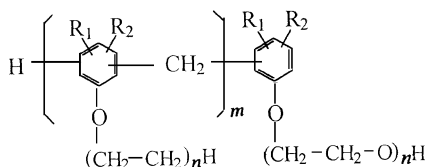
Pietch^[28]使用阴离子表面活性剂丁二酸二酯磺酸盐



(R_1 、 R_2 为烷基, M 为碱金属)

为 UPR 的乳化剂, 形成不稳定的 W/O 乳液, 制作硬性微孔型材料;利用金属皂^[29~31]形成的 W/O 乳液, 固化后线性收缩小, 保水率高;Sulick^[32]使用锂皂为乳化剂(占 UPR 重量的 0.5%~1.5%), 在不增加钴含量的情况下, 通过使用加速剂可提高乳液的固化速度。

Rudolph^[33]使用改性的线性酚醛树脂



(m 和 n 为整数; R_1 最好为 H; R_2 为 H 或为烷基;侧链端羟基使用一元脂肪酸酯化) 为乳化剂, 用量为 UPR 重量的 0.1%~10%;也有人使用脲醛树脂^[34]和饱和聚合物^[35], 聚氧化烯壬基酚醚^[36]为乳化剂制造 W/O 乳液。

2.1.2 UPR 自乳化法 这种方法就是通过对 UP 化学改性, 将离子基团(或极性基团)引入 UP 链中, 使得 UP 变成亲水亲油的两亲聚合物, 从而具有表面活性剂的性质, 当 UPR 被水乳化时, 离子基团(或极性基团)分布在两相的界面之间。Horie 等人^[37,38]从实验得出, 当使用碱性物质中和 UP 的端羧基时, 所用碱的 pK_a 值必须大于 6, UP 的端羧基才能反应, 生成的 UP 盐聚集在油水界面之间形成稳定的乳液, 红外光谱也证实了羧基阴离子的形成, 在 1585cm^{-1} 和 1385cm^{-1} 处有强吸收峰。当使用碱性物质浓度增加时, UPR 乳液状态发生明显变化, 当碱的浓度比较低时, 形成不稳定的 W/O 乳液, 加热立即分层, 因为在这个状态时, 少量的 UP 盐不起重要作用;当加入碱性物质生成的 UP 盐浓度超过 UP 未反应的端羧基时, 第一次相转变发生, 形成 O/W 乳液;当加入碱性物质为中等浓度时, UP 盐不能使 UP 液滴更好地分开, 但它能溶解在水相中并缔合成胶束, 当形成的胶束达到足够浓度时, 胶束同 UP 液滴形成网络, 水在网络中形成部分的 W/O/W 型多重乳状液;当碱的浓度再继续增加时, 多重乳状液比例增加, 最后发生第二次相转变形成 W/O 型乳液。当相反转后, UP 盐增加引起水滴更好的分散, 当水滴直径达到 0.1 μm 级时, 再进一步使水滴的体积减小非常困难, 因为水滴体积同胶束相当。

Ikladious 等作者^[39~42]对 UP 盐乳化进行了系统地研究, 发现同一 UPR 使用不同碱形成稳定的类凝胶乳液时所用碱含量不同, 不同 UPR 使用相同碱也具有完全不同的临界浓度。同时还发现不同固化体系和乳化剂直接影响固化制品的保水性, 固化制品在 2~4 天内损失水最快, 在 50 天后保水大约 62%~82%。Krystof^[43], 作者课题组^[44], 张玉成^[45], 还有很多日本专利^[46~54]都是利用碱性物质同 UP 成盐形成 W/O 乳液。

Matsuda 等人^[55~58]使用 MgO 、水泥和 CaCO_3 中和聚丙二醇(PPG)和顺酐的加聚物(PPGMA)的端羧基, 发现它是乙烯类单体的有效乳化剂。在 PPGMA(PMg)和 PPGMA(PCa)中, PPG 链段充当亲油性基团, 羧酸盐充当亲水性基团, 满足 Horie 提出的形成稳定乳液的两个条件,

即乳化剂的极性大于 UP 的极性;乳化剂对 UP 的亲合力大于它对水的亲合力。实验还发现,利用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和水泥或者 CaCO_3 能改进阻燃性,但 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用量增加,固化制品的物理性能反而下降, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在保持乳液稳定性上也不如 CaCO_3 ,原因在于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 虽然是两性化合物,部分中和 PPGMA 的端羧基是有可能的,但在 PPGMA 中的羧酸铝不满足 Horie 提出的两个条件。他们还使用单羟乙基邻苯二甲酸镁合成 UPR 形成的反相乳液比用三乙醇胺中和 UP 形成的 UPR 乳液稳定性好。

油包水型的 UPR 乳液对于制作复杂工艺品非常理想,因为乳液在复杂模具中容易流动和克服了由于固化过程引起的开裂现象;分子量高的聚酯能形成稳定的乳液,但是高粘度对制作热固性材料时往往难以排除气泡。为了提高乳液的稳定性和降低粘度,使用聚氧化乙烯蓖麻油或聚氧化乙烯氢化蓖麻油改性的 UPR 形成稳定性的乳液,在 $25^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 稳定性大于 10 天^[59]。改性不饱和聚酯不仅有利于乳液的稳定,而目粘度低,树脂中醚/酯摩尔比至少为 0.75,最好 1~3,不饱和聚酯的平均分子量应在 1800~2500,酸值低于 60,如果再加少量的碱性物质(碱金属、碱土金属的碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、磷酸氢盐、氢氧化物和氨等),不仅能提高乳液稳定性,而且对乳液粘度没有不利影响,乳液存放稳定性可超过 4 周^[60]。周菊兴^[61]对 UP 的不饱和双键部分磺化,形成的聚酯磺酸盐乳液粘度小且较为稳定。

2.2 乳液的固化和贮存稳定性

对于含水 UPR 的固化,通常使用氧化-还原引发体系,一般是过氧化酮-钴盐体系,配合叔胺共促进剂。Leitheiser^[62]和 Weeks^[63]对该体系进行了系统研究,环烷酸钴和异辛酸钴是油溶性的促进剂,环烷酸根和异辛酸根使钴盐溶解在 UPR 中,而钴离子则促进氧化物分解形成聚酯和活性稀释剂聚合的自由基,使 UPR 固化。在无叔胺时,水同三价钴离子反应速度大于同过氧化物的反应速度,因而水干扰钴促进过氧化物分解形成自由基;在芳叔胺存在时,叔胺上的氮原子有孤对电子,能与钴离子络合或参加自由基反应,降低了同水的反应速率,有利于过氧化物分解形成自由基,合适的二甲基苯胺加速剂用量是钴离子重量的 1/3 左右(大约 0.25%~1.25%)。乳液固化快慢还同聚酯的分子量有关,相同的钴含量,分子量高,固化快;分子量低,固化慢;同时钴盐有利于乳液的稳定,原因在于钴离子同 UP 端羧基反应形成 UP 盐起乳化剂的作用。

为了防止乳液贮存过程中凝胶,必须使用水溶性和油溶性两种阻聚剂,但不能过量,过量的阻聚剂不仅会使 UP 变色,而且妨碍 UPR 的固化。文献^[64]报道,乳液中要求油相的阻聚剂含量高于水相,水相和油相都要有过剩的阻聚剂以防止树脂凝固。能溶于水的阻聚剂如对苯二酚、低取代的对苯二酚和苯醌,不溶于水而溶于聚酯的阻聚剂通常使用高取代酚如 2,6-二叔丁基对甲基苯酚、邻苯二酚类(邻苯二酚和叔丁基邻苯二酚等)、高取代的对苯二酚和醌类(2,5-二叔丁基对苯二酚、2,5-二叔基对苯醌和 2,5-二甲基对苯二酚等),使用阻聚剂总量通常是 UPR 重量的 0.002%~0.3%。

2.3 乳液聚合机理

Baumam 等人^[65~70]对 UPR 乳液聚合进行了系统地研究,由于 UP 具有多功能基团,它的不饱和和双键能同乙烯基单体如苯乙烯共聚,端羧基能被无机碱和有机碱中和,生成的 UP 盐成为乳化剂,乳化时不需要另加乳化剂,而且 UP 能溶解在大量亲油单体中,因而 UPR 可通过乳液聚合制备反应性微凝胶。为了得到 O/W 型乳液,HLB 值应在 8~13 范围内,由于聚酯链为亲油部分,端羧基为亲水部分,端羧基的亲水性太弱以致被疏水链抵消,因此 UP 应该尽可能的含有端羧基。具有端羧基的 UP 分子量为 M_k ,它同 HLB 值相关,UP 几乎不溶于水但易溶于有机溶剂,而 UP 用碱如

KOH、Et₃N 或者 NaHCO₃ 中和形成的 UP 盐几乎不溶于有机溶剂,UP 盐在水中溶解性随 M_k 减小而增大。乳液的形态由分散方法决定:如果先将 UP 和 St 混溶,然后分散到含有碱性物质的水中形成多重乳液,但它是热力学不稳定的,经过长时间或者剧烈搅拌能转化为正相乳液;或者先将 UP 分散到含有碱性物质的水中,然后在剧烈搅拌下加入 St 形成正相乳液。在多重乳液聚合中,除形成微凝胶外,还形成粗的不溶性凝聚物颗粒,这种颗粒主要依赖于 UP 的链长和结构;而在正相乳液共聚中,由于 UP 在微凝胶中含量高,因而它的结构对凝聚物的形成无影响。当端羧基 UP 的链长低于临界链长时无凝聚物生成;高于临界链长时,随链长增加,凝聚物增加,说明 UP 分子量/端羧基超过临界值时,UP 分子的乳化作用降低。在多重乳液聚合中微凝胶同凝聚物相比,UP 在凝聚物中的含量高,可能是由于大部分的 UP 位于单体液滴的内部,如果 UP 分子位于单体液滴和水相之间,从单体液滴中不能形成凝聚物。虽然增加 UP 的疏水链有利于端羧基位于界面,但对阻止形成凝聚物的能力下降。当乳液越稀,微凝胶粒径减小,数目增多,这时 UP/St 的比例、UP 的 M_k 和引发剂浓度对微凝胶无影响。说明 UP 自乳化聚合不能使用经典乳液聚合理论来描述。

Baumam 等^[65]研究了用饱和聚酯作为乳化剂(saturated polyesters as emulsifiers 简称 SPE)的乳液共聚合,当 SPE 的浓度或平均分子量增加时,分子内交联的大分子(intramolecularly crosslinked macromolecules 简称 ICM)粒径减小而数目增多,同时凝聚物减小;同线型乳液聚合相比,交联乳液共聚中单体液滴聚合反应非常快,这就使 ICM 的生长缺少单体库,因此只能在共聚引发前通过减少单体液滴的数量来增加 ICM 的产量。SPE 的浓度或平均分子量增加,使单体液滴转移到胶束中的数量减少,因而为了得到高产量的 ICM,选择的添加物和反应条件应该能减少或甚至避免单体液滴的存在;当增加 SPE 的浓度时,它对 St 的转化率无影响;另外还发现 SPE 的结构同样影响 ICM 的产量和粒径大小。

Flammer 等^[67]在电解质 KCl 存在条件下对 UP/St 微乳液进行了研究,发现 ICM 的组成与反应时间和转化率无关,而在无 KCl 正相乳液聚合中,由于 St 从单体液滴向生长的 ICM 扩散速度比自乳化的不饱和聚酯(EUP)向 ICM 扩散速度快,结果最终在 ICM 中苯乙烯含量高,而凝聚物中 EUP 含量高。由此可见,微乳液和正相乳液的聚合具有不同的生长机理。当 EUP 的数量足够形成微乳液时,微滴中的共聚反应主要局限于单体分子中进行;同时由于 UP 和 St 具有不同的分子量和不同的水溶性以及不同的 UP 交联能力,因而 UP/St 微乳液共聚生长机理非常复杂。他们还发现 ICM 的流体力学直径稍微大于微乳液滴,这说明在开始共聚时 ICM 的生长只能是反应的 ICM 同未反应的微乳液滴之间碰撞的结果,排除了 ICM 之间的反应,因为在剩余的反应时间内 ICM 的流体力学直径仍然保持恒定。

Bauer 等人^[70]对 UP/St 乳液共聚使用的引发剂也进行了研究,发现过硫酸盐除了引发聚合外,硫酸根阴离子自由基也能加到 UP 双键上;乳液中过硫酸盐的衰减速率加快和树脂酸值下降说明这种引发剂同 UP 的端羧基反应,通过脱羧作用形成的丙烯酸酯能够参予共聚反应,同时过硫酸盐在水中形成的羟基也能加成到 UP 上,由于更多的 UP 双键同硫酸根阴离子自由基发生加成反应而不是其它反应,因而有低聚物形成。同过硫酸盐相比,偶氮二异丁腈(AIBN)除了引发反应外,没有其它自由基加到 UP 双键上,AIBN 的聚合机理类似于过硫酸盐,但无副反应和无亲水性基团引入 ICM 上,因而 AIBN 可代替过硫酸盐。

Capek 对亚甲基双丙烯酰胺(MBA)和 UP 的乳液共聚进行了研究,发现即使体系含有稳定或不稳定的颗粒和比较高的转化率,时间-转化率曲线形状也没有出现加速效应,如图 1^[71]。而 MBA 和丙烯酰胺共聚在 10%~20% 转化率时,聚合速率加快,这说明聚合完全受 UP 共聚单体的影响。

同时还发现,在低转化率时 UP 和 MBA 的表观反应级数为 0.8,在水中和 UP 胶束中单体聚合形成不稳定的初级颗粒,这些初级颗粒含有非常浓的侧基乙烯基基团,单体的聚合和初级颗粒的吸附引起聚合颗粒的生长,初级颗粒之间相互缔合增加颗粒的平均大小。可见交联型沉淀聚合和聚合物颗粒之间的强的缔合是引起比较低的反应级数的原因。

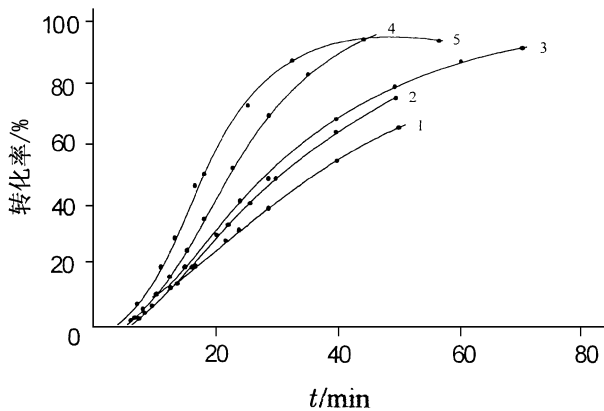


图 1 乳液中单体转化率随时间的变化
配方: H_2O 25g, NaHCO_3 0.0063g, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.0169g
 $[\text{MBA}]/[\text{UP}]=7.4, [\text{M}]=[\text{MBA}]+[\text{UP}]$
 $[\text{M}]\times 10^2/(\text{mol}/\text{dm}^3)=12.05(1), 5.86(2), 7.36(3), 8.84(4), 3.38(5)$

2.4 力学性能

油包水型 UPR 固化后的连续相仍是 UPR, 水以微小液滴分散于树脂体型结构中, 因此它具有一定的强度。改变树脂成分、含水量、催化剂和添加剂, 对其机械性能有很大的影响。当含水量达到 50%~60% 时, 抗压强度接近混凝土, 抗张强度接近木材, 如表 1^[6], 力学性能随含水量增加而下降如图 2^[72]。

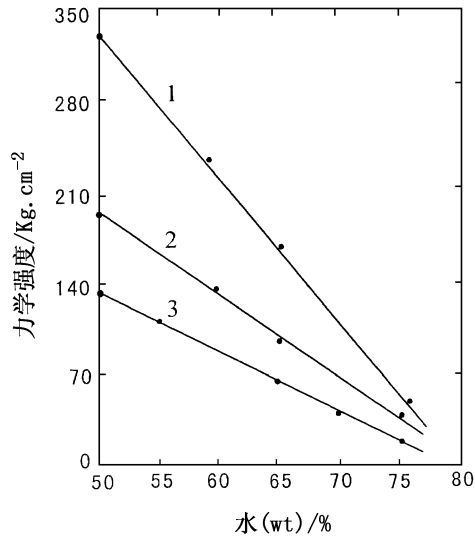


图 2 含水量对固化制品力学性能的影响
1—抗压强度, 2—弯曲强度, 3—抗张强度

表 1 水扩充聚酯、混凝土和木材的力学性能比较

性能/kg·cm ⁻²	含水 60% 的聚酯浇铸体	混凝土	木材
抗压强度	246	316	21~63
张抗强度	91	21	84
弹性模量	7,730	25,490	123,740

3 结束语

综上所述,当前对含水 UPR 进行了广泛的研究,在理论和应用方面都取得了卓越成就。但实际应用还受到一些限制,原因在于乳化条件比较苛刻,95%以上采用端羧基成盐方法会导致乳液的粘度太大,贮存不稳定,乳化后必需立即使用,这对施工带来诸多不便;UPR 乳液聚合不能用经典乳液理论来解释,对机理认识比较肤浅,对 UPR 微乳液聚合研究更少。由于当今涂料发展的原则是低成本、高效率、无公害、节约能源、涂料产品形态水性化、高固体化、无溶剂化和粉末化。对含水 UPR 的理论进行系统地深入研究,有希望将其开发为符合当今发展趋势的新型涂料。因此,开展含水 UPR 的研究,无论在理论研究还是在实际应用方面,都具有重大意义。

参考文献:

[1] Riken Synthetic Resin Co·JP,14666.1966.
[2] Guenther J R·US,2855373.1958.
[3] Gummi A G,Neth,6515069.1966.
[4] Berlin A A·USSR,138050.1962.
[5] Buchta O·Czech,104452.1962;108837.1963;119988.1966
[6] Leitheise R H,Peloza C C,Ferrin H E·SPE Journal,1969,25,41~46.
[7] Robert J F·Materials Engineering,1969,70,18.
[8] 箕轮辑二·合成树脂(日),1971,17(4):41.
箕轮辑二·合成树脂(日),1971,17(11):10.
[9] Dunning E B·Fr,1567930.1969.
[10] Dow Chemical Co·JP,75030170.1975.
[11] Inaba Y·Material Report,1984,4(7)20~26.
[12] Robert H L·Ger,1946822.1970.
[13] Arroyo M·Rev Plast Mod,1980,39(283):70~75.
[14] 孔宪明·CN,1040779.1990.
[15] 植野 慎也,川崎 美佳·JP,特开平 7-25955.1995.
[16] 汪泽霖,陈昌洪·CN,85108789A.1958.
[17] 曹同玉,刘庆普,胡金生·聚合物乳液合成原理性能及应用·北京:化学工业出版社,1997.
[18] Drocha M J,Riberi B H·Journal of Coatings Technology,1992,64(808):43~49.
[19] Frank W,Bendszus O,Freier H·US,4303567.1981.
[20] Jeneral Electric Co·Brit,794032.1958.
[21] Woodruff H C·US,2845402.1985.
[22] Mana K,Zofia k·Pol,107 062.1980.
[23] Dainippon Ink and Chemicals·JP,81122828.1981.
[24] Gioranni C·EP,558788A1.1993.
[25] Fumio I,JP,74046516.1974.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

- [26] Bruno S·EP, 181839. 1986.
- [27] Brannon R C, Coleman A·US, 4616062. 1986.
- [28] Pietch G J, Vitalis E A·US, 3766102. 1973.
- [29] Guenther W·DE, 3241798. 1982.
- [30] Fumio C·JP, 77030019. 1977.
- [31] Fumio C, Kanemasa N, Isao U·JP, 76109948. 1976.
- [32] Sulick R C, US, 4284547. 1981.
- [33] Rudolph H, Kloker W, Goerden L·Brit, 1350729. 1974.
- [34] Stefan R, Tadeusz B·Pol, 94407. 1977.
- [35] Haruhiko W, Hajime S, Toshiaki F, JP, 7317891. 1973.
- [36] Hiroshi S, JP, 74045139. 1974.
- [37] Horie K, Mita I, Kambe H·J Appl Poly Sci, 1967, 11:57~71.
- [38] Horie K, Mita I, Kambe H·J Appl Poly Sci, 1968, 12:13~21.
- [39] Ikladious N E, Doss N L, Mohsen R M·J of Elastomers and Polastics, 1986, 18(2):62~67.
- [40] Doss N L, Ikladious N E, Mohsen R M·Acta Polymerica, 1987, 4:226~229.
- [41] Doss N L, Mohsen R M, Ikladious N E·J of Elastomers and Plastics, 1988, 20:156~162.
- [42] Doss N L·J of Elastomers and Plastics, 1990, 22:14~21.
- [43] Krzystof M·Polimery, 1970, 15:513~516.
- [44] 朱军民, 周菊兴·热固性树脂, 1997, 12(4):5~7.
朱军民, 周菊兴·塑料工业, 1998, 26(2):112~115.
- [45] 张玉成·玻璃钢/复合材料, 1992, 5:18.
- [46] Mikiyoshi O, Hiroshi M, Teruhro Y·JP, 7242381. 1972.
- [47] Fumio I·JP, 7247991. 1972.
- [48] Yashushi N·JP, 7334987. 1973.
- [49] Kenji N·JP, 7368687. 1973.
- [50] Shigeo M·JP, 7508883. 1975.
- [51] Hiroshi S·JP, 7445140. 1974.
- [52] Wood Research and Development Corp·JP, 7453989. 1974.
- [53] Hirotaro K, JP, 7010824. 1970.
- [54] Hakuta P, Hirotaro K, JP, 6931831. 1969.
- [55] Matsuda H, Saheki T·J Macromol Sci chem, 1984, A21(6~7):775~792.
- [56] Matsuda H·J of Cellular Plastics, 1982, 3/4:114~120.
- [57] Matsuda H, Saheki T·J Macromol Sci chem, 1983, A20(2):271~283.
- [58] Matsuda H, Saheki T·J Macromol Sci chem, 1981, A15(8):1521~1531.
- [59] Thompson Co·Brit, 1383967. 1975.
- [60] Cai G, Chester W, Guo S H·US, 5580909. 1993.
- [61] 周菊兴, 宗育达·热固性树脂, 1999, 14(1):3~7.
- [62] Leitheiser R H·US, 4077931. 1978.
- [63] Weeks C E·US, 3779966. 1973.
- [64] Ronald R R·US, 3539441. 1970.
- [65] Baumam H, Joos B, Funke W·Macromol Chem, 1989, 190:83~92.
- [66] Funke W, Kolitz R, Straehle W·Polymer Journal, 1985, 17(1):179~187.
- [67] Flammer U, Hirsch M, Funk W·Macromol Rapid Commun, 1994, 15:343~349.
- [68] Yu Y Ch, Funke W·Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1982, 103:187~215.
- [69] Funke W, Walther K·Macromol Chem, 1979, 180:2797~2799.

Manufacture and Curing of Waterborne Epoxy Resin

ZHANG Zhao-ying, HUANG Yu-hui, LIAO Bing, CONG Guang-min

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Manufacture of waterborne epoxy resins by chemical modification is briefly introduced. Whileas, selection of curing agents for waterborne epoxy resin as well as curing mechanism are described herein.

Key words: Epoxy Resin; Chemical modification; Waterborne system; Curing mechanism

(上接第76页)

[70] Bauer H, Joos B, Funke W. *Macromol Chem*, 1988, 189, 409~417.

[71] Capek I, *Macromol Chem*, 1992, 193, 1795~1804.

[72] Robert E C. *Encyl Polym Sci Technol*, 1971, 15, 383~395.

Research Advance of Water-containing Unsaturated Polyester Resins

ZHANG Wei-min, LIU Zheng-ping, CHEN Wen-xiu, ZHOU Ju-xing

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100085, China)

Abstract: The preparation, shelf life, curing and physical properties of water-containing unsaturated polyester resins, the mechanism of emulsion copolymerization on UPR as well as the applications of its emulsion are reviewed.

Key words: Unsaturated polyester resins; Water-containing unsaturated polyester resins; Water-soluble UPR; Emulsion of UPR; Mechanism of emulsion polymerization