

含硅丙烯酸酯在紫外光固化涂料中的应用研究

刘红波¹ 林峰¹ 陈鸣才²

¹ (深圳职业技术学院化工学院精材系 深圳 518055)

² (中国科学院广州化学所广东省电子有机聚合物重点实验室 广州 510650)

摘要 合成了氨基硅油改性丙烯酸酯 (AMPA), 将其与 PTFE 微蜡粉、PE 改性 PTFE 微蜡粉作为表面改性剂加入到紫外光 (UV) 固化涂料中, 用红外光谱对固化前后进行了表征, 研究了其对 UV 固化膜耐磨性的影响, 考察了固化膜表面元素的富集现象, 并测试了固化膜表面水接触角和光泽度的变化。研究表明, 表面改性剂具有自润滑的作用, 少量加入即能显著地提高固化膜的耐磨性, 含硅改性丙烯酸酯 (AMPA) 的质量分数由 0.0% 增加到 1.0% 时, 光固化膜耐磨测试质量损失由 22.8 mg 下降到 9.2 mg, 表面水接触角由 43.3° 增加到 100.3°, 表面光泽度由 113.5° 下降到 95.5°。

关键词 紫外光固化, 涂料, 表面, 耐磨性, 氨基硅油改性丙烯酸酯

中图分类号 TQ050.4, TQ264.1, TQ630

随着人们对环境保护的日益重视, 紫外光 (UV) 固化涂料由于具有快速固化 (1—10 s)、无溶剂污染、节省能源、固化涂层性能优良等诸多优点, 适合自动化快速生产需要、适合涂装对热敏感的基材, 已逐步取代一些传统的溶剂型涂料, 越来越广泛的应用于键盘、鼠标、手机、电视等塑料外壳表面的涂装^[1-4]。

在一般的情况下, 紫外光固化涂料以其优良的附着力、硬度、耐酸碱等性能, 能满足应用的需要。但是, 在一些需要高耐磨性的外表面, 如手机、键盘等塑料外壳的涂装, 则需要对普通的紫外光固化涂料配方进行调整。目前, 这方面的研究比较少, 只有少数研究者采用往紫外光固化涂料中添加纳米 Al_2O_3 和玻璃粉等方式来提高耐磨性, 这些粉体的加入能提高涂层的耐磨性, 但也存在添加量较多、不易分散稳定等问题^[3]。

本文在前期的研究中发现, 含硅化合物能有效改善紫外光固化膜的表面性能, 而且由于涂层的耐磨性主要是由其固化后的表面特性决定的, 故本文拟从另一个角度改善紫外光固化涂料的表面润滑性, 提高涂层的耐磨性, 具体是采用添加表面改性剂: 含硅丙烯酸酯 (自制)、含氟微蜡粉等, 研究其对紫外光固化涂层表面耐磨性的影响。

1 实验材料和方法

1.1 原料与试剂

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)、1,4-丁二

醇二丙烯酸酯 (BDDA), 工业纯, 天津市天骄涂料化工有限公司; 丙烯酸丁酯 (BA), 分析纯, 天津化学试剂厂; 氨基硅油改性丙烯酸酯 (AMPA), 自制; PTFE 微蜡粉, 工业纯, 3M 公司; PE 改性 PTFE 微蜡粉, 工业纯, 科莱恩公司; 聚氨酯丙烯酸酯 (PUA), 工业纯, 沙多玛公司; 环氧丙烯酸酯 (BEDA), 自制; 光引发剂 Darocur 1173 (2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮), 工业纯, 长沙新宇化工实业有限公司。

1.2 氨基硅油改性丙烯酸酯 (AMPA) 的合成^[5]

将三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 和甲基封端环己烷单胺型氨基硅油 (MCAPS) 按体积比 1.5 : 1 的比例加入 250 mL 的圆底烧瓶中, 油浴加热到 70℃ 进行迈克尔加成反应 24 h, 产物用无水乙醇洗 3—5 次, 真空干燥 24 h。

1.3 固化膜的制备

将一定量的聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、丙烯酸酯单体 (BDDA、TMPTA、BA)、氨基硅油改性丙烯酸酯 (AMPA) 或 PTFE 微蜡粉或 PE 改性 PTFE 微蜡粉、光引发剂 Darocur 1173 混合配制一系列可光固化液体组合物, 涂布于基材上, 用中压紫外汞灯固化后测试其性能。

1.4 表征方法

1.4.1 固化前后的红外表征 将配制好的 UV 固化

深圳职业技术学院重点项目 (08kjbc016) 资助

第一作者: 刘红波, 男, 1976 年 4 月出生, 2004 年于中国科学院化学所获理学博士学位, 高分子化学与物理专业, 2007 年于清华大学材料系博士后出站, 高级工程师, 从事光固化树脂合成与改性研究

E-mail: Lhb206@163.com

收稿日期: 初稿 2010-01-06, 修回 2010-01-29

液体组合物涂在 KBr 盐片上, 分别测试固化前和固化后的红外光谱, 观察固化后特征基团吸收峰的变化。

1.4.2 固化膜表面水接触角的测定 紫外光固化膜水接触角用 Erma 仪测定, 每个样品测试 5 个点, 各点测试值相差不超过 2°, 测试结果为 5 个点的测试平均值, 测试的液体为蒸馏水。

1.4.3 固化膜表面元素的测定 将 UV 固化膜制成 8 mm×5 mm 的样品, 用 X-rays energy dispersive spectroscopy (XDS, Oxford ISIS-300) 测试 UV 固化膜表面硅元素的含量差别。

1.4.4 表面光泽度的测定 UV 固化膜样品制成 8 cm×1.5 cm, 用 Sheen 仪器有限公司 Sheen 60 型光

泽仪测定, 测试角度为 60°, 折射率为 $n_D=1.567$ 的玻璃表面光泽度定义为 100 (GB1743-79)。

1.4.5 固化膜耐磨性的测试 将光固化涂料涂布在中心有圆孔的玻璃片上, 固化后用上海现代环境工程技术有限公司的 JM-IV 型磨耗仪测试其耐磨性 (GB 1768-79)。

2 结果与讨论

2.1 固化前后的红外表征

实验中所配制的紫外光固化涂料的配方如表 1 所示, 其中 A 配方没有加入表面改性剂, 用以作对比实验。

Table 1 The compositions and wear resistance of UV-curable coatings

Samples	Compositions / %	Surface modifiers / %	Wear resistance (750 g/500r), mg
A	—	0	22.8
B1	PUA	AMPA 0.5	13.5
B2	BEDA	AMPA 1.0	9.2
B3	BDDA	AMPA 1.5	7.4
B4	TMPTA	AMPA 2.0	5.2
C1	BA	PTFE micro-wax powder 0.5	10.1
C2	Darocur1173	PTFE micro-wax powder 1.0	7.7
C3	—	PTFE micro-wax powder 1.5	5.8
C4	—	PTFE micro-wax powder 2.0	4.3
D1	—	PE modified PTFE micro-wax powder 0.5	12.7
D2	—	PE modified PTFE micro-wax powder 1.0	8.6
D3	—	PE modified PTFE micro-wax powder 1.5	6.9
D4	—	PE modified PTFE micro-wax powder 2.0	5.1

图 1 为配方 B2 固化前后红外表征图谱, 固化前液体组合物在 1640 cm^{-1} 和 810 cm^{-1} 处有明显的双键吸收峰, 用中压紫外汞灯固化后, 1640 cm^{-1} 和 810 cm^{-1} 处的双键特征峰消失, 说明固化过程双键交联而且比较完全, 表面改性剂加入对紫外光固化过程没有影响。

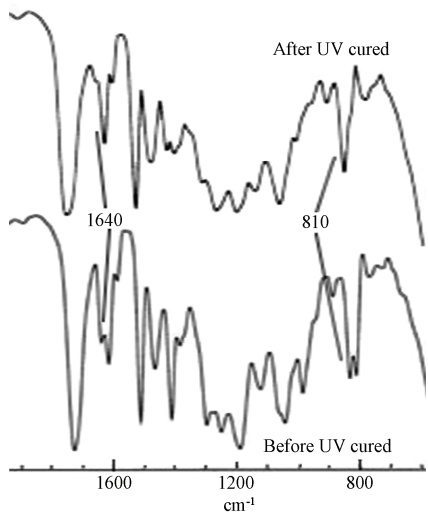


Fig.1 FTIR of B2 before and after UV cured

2.2 表面改性剂对固化膜耐磨性的影响

在紫外光固化涂料中分别加入表面改性剂氨基硅油改性丙烯酸酯 (AMPA) 或 PTFE 微蜡粉或 PE 改性 PTFE 微蜡粉, 其涂层的耐磨测试结果如表 1。这些表面改性剂的加入都能显著改善固化膜的耐磨性, 如: 不加任何表面改性剂的配方 A 固化膜在规定条件下失重为 22.8 mg, 加入质量分数为 0.5% 的氨基硅油改性丙烯酸酯 (AMPA) 后, 其规定条件下摩擦失重下降到 13.5 mg, 加入质量分数为 2.0% 的氨基硅油改性丙烯酸酯 (AMPA) 后, 其失重更是降低到 5.2 mg, 加入质量分数为 2.0% 的 PTFE 微蜡粉或 PE 改性 PTFE 微蜡粉后, UV 固化膜的摩擦失重分别为 4.3 mg 和 5.1 mg, 固化膜的耐磨性能得到显著改善。这是由于氨基硅油改性丙烯酸酯、PTFE 微蜡粉、PE 改性 PTFE 微蜡粉加入紫外光固化体系中, 在涂料涂布过程中, 这些材料容易富集于涂层的表面, 相当于这些表面改性剂以极小的微粒存在于涂层表面, 这些含硅、氟的材料摩擦系数

非常小, 而且自身有一定的自润滑性, 固化成膜后起到提高表面硬度、增加润滑的功能, 从而提高涂层的耐磨性能。但是, 在实验过程中也发现, 这些材料不是加得越多就越好, 因为其在提高涂层耐磨性的同时, 对涂层的其他性能也有影响 (如光泽), 这些将在下面讨论。

2.3 固化膜表面元素的测定

为了证明所加入的表面改性剂富集于固化膜的表面, 本实验采用了 XDS 测试配方 B2 固化膜表面硅元素的相对含量, 其测试结果见图 2。

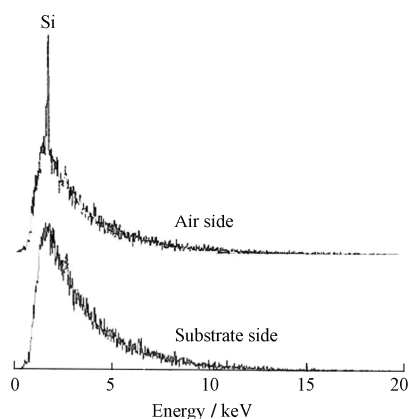


Fig.2 XDS of the UV-cured films with B2

从测试图中可以看出, 光固化膜空气面和基材面的组成明显不对称, 基材面基本无 Si 元素的吸收峰, 而空气面则有很强的 Si 元素吸收峰, 这也说明有机硅改性丙烯酸酯 (AMPA) 作为一种活性稀释剂, 其具有选择性迁移到固化膜空气面 (表层) 的特性, 这样的迁移对提高涂层的耐磨性有很好的作用。

2.4 固化膜表面的水接触角

由于 XDS 方法不太适合测量固化膜表面的氟元素含量, 本实验采用了通过测量各配方 UV 固化膜的表面水接触角, 根据测试结果, 也可了解表面改性剂在固化膜表面的聚集情况。纯丙烯酸酯化合物 (配方 A) 体系的光固化膜空气面接触角为 43.3° , 基材面接触角为 40.5° 。当表面改性剂加入到光固化体系中时, 固化膜空气面的润湿性明显改变, 而基材面基本无变化, 其测试结果如图 3 所示, 三个系列配方 (B, C, D) 固化后基材面的水接触角无变化, 而空气面的水接触角有明显的增加, 有机硅改性丙烯酸酯 (AMPA) 的质量分数为 0.5% 时, 空气面的水接触角即由 43.3° 显著地增加到 93.7° , 质量分数增加到 1.0% 时, 光固化膜可以获得较大的水接

触角 100.3° , 继续增加有机硅改性丙烯酸酯 (AMPA) 的含量, 水接触角的变化不大, PE 改性 PTFE 微蜡粉的加入对固化膜空气面水接触角的影响和 AMPA 的影响相近; PTFE 微蜡粉的加入所获得的最大水接触角要更高一些; 这些现象说明了 3 种表面改性剂主要富集在低极性的光固化膜与空气界面, 其次也说明了 PTFE 微蜡粉憎水性更强, 对固化膜表面性能的影响更大。

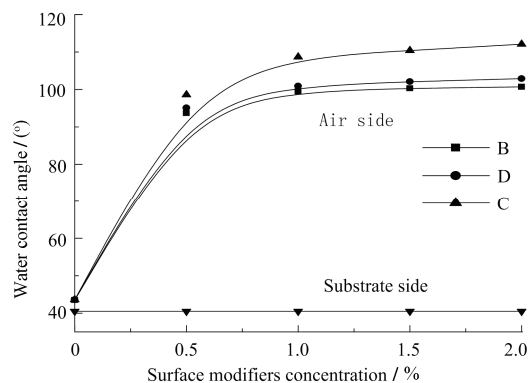


Fig.3 Water contact angle of UV-cured films

2.5 固化膜表面的光泽变化

实验中发现, 氨基硅油改性丙烯酸酯 (AMPA)、PTFE 微蜡粉、PE 改性 PTFE 微蜡粉等富集于光固化膜的表层, 虽然有利于提高涂层的耐磨性能, 但其也会影响到光固化膜的表面光泽度。测试结果见表 2, 由于硅、氟表面改性剂在固化膜的表面富集, 在固化膜的空气一边形成了一个不均匀的表面, 其表面光泽度有所下降, 尤其是 PTFE 微蜡粉体系的表面光泽度下降最多, 实验中也发现其固化膜表面有泛白现象, PE 改性 PTFE 微蜡粉也有轻微泛白现象, 这是由于 PTFE 微蜡粉、PE 改性 PTFE 微蜡粉与紫外光固化体系相容性较差的缘故, 氨基硅油改性丙烯酸酯 (AMPA) 为丙烯酸酯类, 与紫外光固化体系相容性更好。综合来说, 以自制的氨基硅油改性丙烯酸酯 (AMPA) 更具应用价值。

Table 2 The gloss of UV-cured films with different system

Samples	Gloss / (°)	Samples	Gloss / (°)	Samples	Gloss / (°)
A	113.5				
B1	99.7	C1	91.5	D1	98.7
B2	95.5	C2	88.9	D2	94.2
B3	93.0	C3	86.8	D3	91.6
B4	91.8	C4	86.2	D4	88.7

3 结论

以氨基硅油改性丙烯酸酯 (AMPA)、PTFE 微蜡粉、PE 改性 PTFE 微蜡粉为表面改性剂,按质量分数 0.5%—2.0%的量添加到 UV 固化体系中,固化膜表面的耐磨性能即能得到显著提高,这是由于含硅、氟的表面改性剂容易富集在 UV 固化膜的表面,具有自润滑的作用,但是 PTFE 微蜡粉不具有能光固化的基团,它的加入会导致固化膜的光泽度下降较多,并有泛白现象,相溶性差;氨基硅油改性丙烯酸酯 (AMPA) 具有能光固化的丙烯酸酯双键,与光固化体系有更好的相溶性,综合来说,以合成的氨基硅油改性丙烯酸酯 (AMPA) 来制备高耐磨 UV 固化涂层更具实用价值,有望在塑料外壳表面用高耐磨的 UV 固化涂料中得到应用。

参考文献

- 1 Lee M H, Jang M K, Kim B K. *European Polymer Journal*, 2007, **43**(10): 4271-4278
- 2 LIU Hongbo, CHEN Mingcai, HUANG Zhitang, *et al.* *European Polymer Journal*, 2004, **40**(3): 609-613
- 3 Ceccia S, Turcato E A, Maffettone P L, *et al.* *Progress in Organic Coatings*, 2008, **63**(1): 110-115
- 4 Loïc P, Xavier C. *Progress in Organic Coatings*, 2008, **63**(1): 55-62
- 5 刘红波, 陈鸣才, 何涛, 等. *精细化工*, 2003, **20**(10): 581-583
LIU Hongbo, CHEN Mingcai, HE Tao, *et al.* *Fine Chemicals*, 2003, **20**(10): 581-583

Application study on acrylate containing silicon used in UV-curable coatings

LIU Hongbo¹ LIN Feng¹ CHEN Mingcai²

¹(School of Applied Chemistry and Biological Technology, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

²(Guangdong Key Laboratory of Polymer Materials for Electronics, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

ABSTRACT Amido modified polyorganosiloxane acrylate (AMPA) was synthesized. A series of UV-curable coatings were prepared by using amido modified polyorganosiloxane acrylate (AMPA), PTFE micro-wax powder or PE modified PTFE micro-wax powder as surface modifiers. The UV-cured process was characterized by means of FT-IR measurements. The wear resistance, surface elements, water contact angle and gloss of UV-curable films were investigated. The results show that these surface modifiers have self-lubricating action, and small content (0.5%—2%) causes significant increment of wear resistance of cured coatings. When the mass content of amido modified polyorganosiloxane acrylate (AMPA) changes from 0.0% to 1.0%, the mass loss of wear resistance measurements of UV-cured films decreases from 22.8mg to 9.2 mg and water contact angle increases from 43.3° to 100.3°, but the gloss of UV-cured films decreases from 113.5° to 95.5°.

KEYWORDS UV-curable, Coating, Surface, Wear resistance, Amido modified polyorganosiloxane acrylate

CLC TQ050.4, TQ264.1, TQ630