

UV 色漆的光引发剂选择

谈素芬, 鲁钢

(南京工业大学, 南京 210009)

[摘要] 以环氧大豆油丙烯酸酯为主体树脂,以钛白、铁红、炭黑作为颜填料,配制白、红、黑三种 UV 色漆,考察了四种单一光引发剂及其复配组合对涂膜硬度、附着力和甲乙酮浸泡质量损失率等性能的影响。结果表明:在白色、红色、黑色体系中,分别以 Irgacure184 与 Irgacure819 质量比为 1 : 2, Irgacure184 与 Irgacure907 质量比为 4 : 1,以及 Irgacure184, Irgacure907 和 ITX 质量比为 1 : 4 : 1,为效果最好的引发剂组合。

[关键词] 环氧大豆油丙烯酸酯; UV 色漆; 光引发剂

[中图分类号] TQ630.6

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)05-0103-04

Photoinitiator Selection of UV Paint

TAN Su-fen, LU Gang

(Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

[Abstract] The white, red and black UV paints were prepared by with epoxidized soybean oil acrylate resins as its main resin and the titanium dioxide, iron oxide red or carbon as its pigment respectively. The influences of kinds of photoinitiators, their compounding on the curing effect, hardness and adhesion of the final coating films were studied. The results indicate that Irgacure 184 with respect to the mass ratio of 1 : 2 Irgacure 819 triggered effect is best in the white system and Irgacure 184 and Irgacure 907 mass ratio of 1 : 2 have a high initiator in the red system, Irgacure 184 and Irgacure 907 and ITX is 1 : 4 : 1 which is the best initiator composition in the black system.

[Key words] epoxidized soybean oil acrylate resins; UV paints; photoinitiator

随着世界各国环保意识的增强,紫外光固化涂料因具有传统涂料无法比拟的节能、环保、高效、经济等特性^[1-2],得到了快速发展^[3]。UV 色漆是一种高端光固化涂料,随着社会的发展,人民生活水平的提高,其需求量急剧增加^[4]。UV 色漆中的颜填料会吸收或散射紫外光,影响光固化^[5],因此需为不同颜色体系的 UV 色漆选择合适的光引发剂体系。文中研究了不同

光引发剂体系对有色 UV 固化涂料固化性能的影响。

1 实验

1.1 涂料的配制

所用原料及光固化色漆基础配方见表 1。按配方称取一定量环氧大豆油丙烯酸树脂、61W00、TPGDA、

表 1 原料及色漆基础配方
Tab.1 The basic formulation of UV paint

原料	生产厂家	质量分数/%
光引发剂(Darocur1173, Irgacure184, Irgacure819, Irgacure907, ITX 中的一种或几种复配)	瑞士汽巴精细化学品有限公司	5
环氧大豆油丙烯酸酯(树脂 4310)	科田化工公司	50
稀释剂(61W00 和 TPGDA)		30
钛白(二氧化钛,分析纯)	上海凌峰化学试剂有限公司	3
颜填料		
铁红(氧化铁,分析纯)	国药集团化学试剂有限公司	3
炭黑(粒径 20 ~ 30 μm)	安阳市同盛碳黑有限公司	3
附着力促进剂 7112	科田化工公司	10
助剂(分散剂和消泡剂)		2

[收稿日期] 2013-05-31; [修回日期] 2013-06-18

[作者简介] 谈素芬(1989—),女,江苏常州人,硕士生,主攻 UV 功能涂料及环保涂料。

[通讯作者] 鲁钢(1973—),男,辽宁凌源人,博士,副教授,主要研究方向为高分子、涂料等材料在表面、界面的应用。

光引发剂和颜填料,用高速分散机(上海索维机电设备有限公司)以 2000 r/min 的转速分散 15 min,分别配制光固化白漆(颜填料为钛白)、红漆(颜填料为铁红)和黑漆(颜填料为炭黑)。

1.2 涂层的制备

将漆料涂覆在马口铁片上,湿膜厚度为 (70 ± 5) μm ,置于光源(UV 紫外高压汞灯)正下方垂直距离约 10 cm 处光照 40 s,使其交联固化。

1.3 涂层性能表征

1) 丙酮擦拭实验。参照 ASTM D-4752-98 标准,用浸满丙酮的 10 mm×10 mm×5 mm 毡垫于光固化膜面上往返擦拭 100 次,观察膜面擦拭后的变化情况。无变化的为 0 级,轻微变化的为 1 级,中等膜面破坏的为 2 级,膜面重创的为 3 级,膜面完全破坏的为 4 级。

2) 甲乙酮(MEK)浸泡实验。取 5 cm×2 cm 的固化膜在空气中称取质量 m_1 ,然后放入 MEK 中,在室温条件下浸泡 48 h,取出后,室温干燥 10 min,放入 50 °C 真空干燥箱中烘干至恒质量,再次称量 m_2 。根据公式计算质量损失率 η : $\eta = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\%$ 。重复实验三次,取平均值。

3) 硬度及附着力测试。参照 GB/T 6739—86 中的测试方法,用 QHQ 型涂膜铅笔划痕硬度仪(天津市材料试验机厂)测试涂膜的铅笔硬度。参照 GB/T 1720—(79)88 中的测试方法,用 QZII 型涂膜附着力仪(天津市精科材料试验机厂)测涂膜的附着力。

2 结果与讨论

2.1 光固化白漆的光引发剂选择

2.1.1 单光引发剂体系

实验中发现,不同单一光引发剂固化的涂层外观和性能相差很大。使用 Irgacure907 的涂层发黄,耐黄变性差,所以该引发剂不适合应用于白色体系中。表 2 数据显示,四种引发剂固化成膜的铅笔硬度、耐丙酮擦拭结果差异不明显,且丙酮 100 次来回擦拭均为 1 级,说明涂膜表面固化程度相当,且固化效果均较好。涂膜在 MEK 中的质量损失率直接反映了涂膜的固化程度。单一光引发剂 Darocur1173 和 Irgacure184 因紫外吸收波长较短,吸收范围窄,因此钛白对其吸收紫外光的影响比较大,涂层固化程度较低。Irgacure819 吸收范围较宽,最大吸收波长较长,因此钛白对其吸收紫外光的影响较小,光固化效果较好。经 MEK 浸泡后存在质量损失,说明光固化后,涂层中有低聚合度的聚合物存在,导致 UV 涂层附着力下降。

表 2 不同光引发剂固化白色涂层的性能

Tab.2 The influence of different photoinitiators on UV white coating's properties

光引发剂	涂膜外观	附着力	铅笔硬度	耐丙酮擦拭	平均质量损失率/%
184	平整	5 级	2H	1 级	18.58
1173	平整	5 级	2H	1 级	19.02
819	光泽度差	3 级	3H	1 级	8.56
907	膜面发黄	4 级	3H	1 级	12.14

2.1.2 复合光引发剂体系

将表 3 数据与表 2 进行对比,可见在复合光引发剂体系下,涂膜表面变得光滑、平整,固化性能更优,其他性能也有所提高。耐丙酮擦拭效果均较好,说明表层固化均较充分。采用表层固化型光引发剂和深层光引发剂相结合的复合光引发剂时,涂层在 MEK 中的质量损失率变小,说明这两种光引发剂具有协同效应,可以提高引发效率。从表 3 的数据可知,Irgacure184 与 Irgacure819 质量比为 1 : 2 时,涂膜在 MEK 中的平均质量损失率最小,该体系固化最为彻底。

表 3 两种光引发剂复配固化白色涂层的性能

Tab.3 The influence of photoinitiators compounds on UV white coating's properties

光引发剂	涂膜外观	附着力	铅笔硬度	耐丙酮擦拭	平均质量损失率/%
$m_{184} : m_{819} = 1 : 1$	光滑,平整	2 级	3H	1 级	9.23
$m_{184} : m_{819} = 1 : 2$	光滑,平整	2 级	4H	1 级	4.98
$m_{184} : m_{819} = 2 : 1$	光滑,平整	2 级	4H	1 级	7.05
$m_{184} : m_{819} = 1 : 4$	光滑,平整	2 级	3H	1 级	9.36

2.2 光固化红漆的光引发剂选择

2.2.1 单光引发剂体系

由表 4 可以看出,以 ITX 为引发剂的涂膜在 MEK 中的平均质量损失率最低,附着力和铅笔硬度最优。这是因为 ITX 有较大的吸收波长和较高的吸光系数,能在有色体系中较好地吸收光能,所以光固化效果比较好。同时,涂膜的固化程度影响涂层的力学性能,对于自由基 UV 固化树脂体系而言,固化越完全,铅笔硬度就越高。

表 4 不同光引发剂固化红色涂层的性能

Tab.4 The influence of different photoinitiators on UV red coating's properties

光引发剂	涂膜外观	附着力	铅笔硬度	耐丙酮擦拭	平均质量损失率/%
184	光泽度好,平整	5 级	2H	1 级	17.13
907	光泽度好,平整	4 级	2H	1 级	16.22
369	光泽度好,平整	5 级	2H	1 级	19.86
ITX	光泽度好,平整	3 级	3H	1 级	8.06

2.2.2 复合光引发剂体系

如图 1 所示, Irgacure907 与 Irgacure184 的质量比为 1 : 4 时, 光固化膜在 MEK 中的平均质量损失率最小, 表明其固化最为彻底, 光固化交联程度很高。这是因为 Irgacure184 和 Irgacure907 的紫外吸收峰接近光源发射的波长, 同时红色颜料对他们的吸光影响不大。ITX 和 Irgacure184 组合在紫外波段能互补吸收, 使吸收范围增大。对比表 4 和图 1 的平均质量损失率可知, 用复合光引发剂的 UV 固化膜平均质量损失率更小, 固化效果更好。

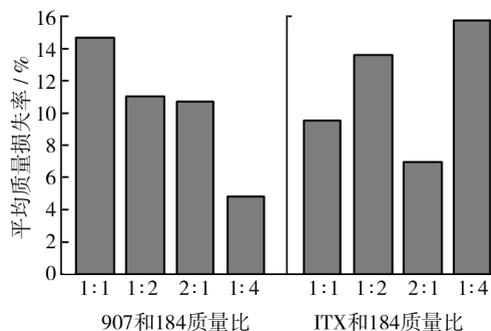


图 1 两种光引发剂复配固化红色涂层的平均质量损失率

Fig. 1 The influence of different proportions of two photoinitiators on red coating's average weight loss rate in MEK

2.3 光固化黑漆的光引发剂选择

2.3.1 单光引发剂体系

表 5 显示, 使用夺氢型自由基光引发剂进行交联光固化的涂层在 MEK 中的质量损失率, 远远小于使用裂解型自由基光引发剂的涂层。ITX 最大吸收波长可达 380 ~ 420 nm, 在 360 ~ 405 nm 处的摩尔消光系数也较高, 约为 10^2 数量级, 能在黑色体系中与黑色颜料竞争吸光, 因此光固化交联程度高, 平均质量损失率较小。

表 5 不同光引发剂固化黑色涂层的性能

Tab. 5 The influence of different photoinitiators on black coating's properties

光引发剂	涂膜外观	附着力	铅笔硬度	耐丙酮擦拭	平均质量损失率/%
184	光滑, 平整	4 级	2H	2 级	25.67
907	光滑, 平整	3 级	2H	1 级	24.71
819	光滑, 平整	3 级	2H	1 级	19.81
ITX	光滑, 平整	3 级	2H	1 级	9.14

2.3.2 复合光引发剂体系

如图 2 所示, Irgacure907 与 Irgacure184 质量比为 2 : 1, ITX 与 Irgacure184 质量比为 1 : 4, Irgacure907 与 ITX 质量比分别为 1 : 2, 4 : 1 时, 涂层的平均质量损失率均较低。Irgacure907 与 Irgacure184 配合是表面型引发剂与深层型引发剂相结合, 发挥了协同作用。

ITX 与 Irgacure184 相配合是长波和短波吸收的结合, 在 ITX 光敏化的作用下, 具备了很高的光引发性能。Irgacure907 与 ITX 配合时, ITX 具有较大的吸收波长和较高的消光系数, 可以在颜料体系中有效地吸收光能, 并在其激发三线态与 Irgacure 907 发生能量转移, 从而使得 Irgacure 907 由基态跃迁至激发三线态, 间接实现光引发剂的光敏化, 即起到了有效的增感作用, 而 ITX 变回基态; 在这双重作用下, 体系的吸光能力进一步加强, 在光固化时具有很高的光引发活性^[6]。

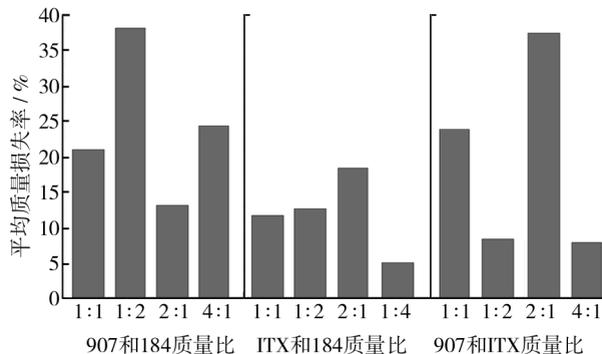


图 2 两种光引发剂复配固化黑色涂层的平均质量损失率

Fig. 2 Influence of different proportions of two photoinitiators on black coating's average weight loss rate in MEK

根据图 2 的分析结果, 将 Irgacure184, Irgacure907 和 ITX 按照一定比例进行三三复配, 配比与平均质量损失率的关系如图 3 所示。由图 3 可知, Irgacure184, Irgacure907 和 ITX 的质量比为 1 : 4 : 1 时, 平均质量损失率最小, 固化效果最佳。

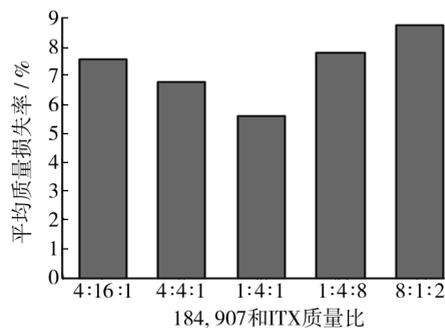


图 3 三种光引发剂复配固化黑色涂层的平均质量损失率

Fig. 3 The influence of different proportions of three photoinitiators on black coating's average weight loss rate in MEK

3 结论

Irgacure184 与 Irgacure819 按照质量比为 1 : 2 复配作为白色光固化体系的光引发剂, Irgacure184 与 Irgacure907 按质量比为 4 : 1 复配作为红色光固化体系的光引发剂, Irgacure184, Irgacure907 及 ITX 按质量比 1 : 4 : 1 复配作为黑色光固化体系的光引发剂, 可

以获得最佳的固化性能。

[参 考 文 献]

- [1] 何金花,高延敏,王雁秋,等.紫外光固化涂料的发展及应用[J].上海涂料,2007,45(4):21—22.
- [2] SCHWALM Reinhold. UV Coatings[M]. Netherlands:Elsevier Science,2006.

- [3] 叶尚仲.我国UV固化涂料发展迅速[J].上海涂料,2005,43(9):32—33.
- [4] 吕延晓.中国光固化材料生产与市场近况[J].精细与专用化学品,2011,19(12):1—5.
- [5] SCHNABEL W. Polymers and Light[M]. Wiley-VCH,2007.(余不详)
- [6] 金养智.光固化材料性能及应用手册[M].北京:化学工业出版社,2010.

欢迎订阅 2014 年《现代涂料与涂装》

《现代涂料与涂装》是由中昊北方涂料工业研究设计院有限公司主办的全国性科技期刊,国内外公开发刊,国际连续出版物号:ISSN 1007-9548,国内统一连续出版物号:CN 62-1135/TQ。本刊是中国学术期刊综合评价数据库来源期刊;《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》、《万方数字化期刊群》全文收录期刊;美国《化学文摘》(CA)收录期刊。连续两届荣获全国石油和化工行业优秀期刊二等奖,是国内涂装行业唯一的正式期刊。主要报道涂料、颜料及辅助材料的研究、开发、产业化及应用的创新情况,侧重报道国内外涂装行业的最新进展。本刊具有鲜明的应用特色,旨在搭建涂料与涂装工程师交流的技术平台。

本刊为月刊,每月20日出版,大16开本,彩版印刷,每期定价15.00元,全年12期合计定价180.00元。如需挂号邮寄,每期需另加挂号费3.00元(216.00元)。

请根据您的方便,选择以下方式订阅:

1. 通过当地邮局订阅,国内邮发代号:54-65

2. 直接向本刊编辑部订阅。①通过邮局汇款至兰州市东岗东路1477号《现代涂料与涂装》编辑部,邮编:730020,收款人:刘芳;②银行信汇户名:中昊北方涂料工业研究设计院有限公司;开户行:中国建设银行股份有限公司兰州拱星墩支行;账号:6200 1360 0190 5150 0638

3. 本刊特推出“每期仅加8元5角,期刊快递到您手”活动。快递送刊,上门签收,让您享受足不出户的便利。

4. 网上订阅地址:www.mpf.com.cn 征订热线:0931-8496343,8493208 传真:0931-8662104

2014 年《上海涂料》(月刊)征订启事

《上海涂料》创刊于1962年,是由上海涂料有限公司和上海市涂料研究所主办的全国性科技期刊。《上海涂料》是以涂料与涂装新技术、新成果及应用成就为主要内容的专业性技术刊物,围绕涂料企业的技术进步,反映涂料领域的最新进展,跟踪世界涂料工业的最新动向,注重内容的知识性和可读性。本刊是中国学术期刊综合评价数据库来源期刊;《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》、《万方数字化期刊群》全文收录期刊;美国《化学文摘》(CA)收录期刊。荣获全国石油和化工行业优秀期刊二等奖。

《上海涂料》面向从事涂料与涂装及相关领域的科研、生产、涂装、营销、管理的各层次人员,以综合性、专业性、信息性和实用性为特色,设有“探索研究”、“工艺·设备”、“专论综述”、“百家论坛”、“实用技术”、“测试分析”、“本刊专访”、“行业动态”等栏目。

《上海涂料》为月刊,每月30日出版。国内统一刊号CN31-1792/TQ,国际标准刊号ISSN 1009-1696,邮发代号4-693,全国各地邮局均可订阅,本刊编辑部可随时办理补订业务。定价:15元/期,全年定价180元。如需挂号,每期另加挂号费4元,快递每期另加10元。广告经营许可证3101075000110。

地址:上海市云岭东路345号2号楼(200062) 电话:021-52820086

传真:021-52808959 QQ:1728344198 E-mail:shl@shcoating.com

开户单位:上海市涂料研究所 开户银行:工行上海市金沙江路支行 帐号:1001 2472 2902 4966 692