

# PC膜表面漆膜紫外光固化漆的工艺优化研究

齐晶晶<sup>1,2</sup>, 帅茂兵<sup>1,2\*</sup>, 周元林<sup>1</sup>, 唐贤臣<sup>3</sup>, 陈慧<sup>3</sup>

(1. 西南科技大学四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究所材料研究所, 四川 绵阳 621908; 3. 中国工程物理研究院材料研究所, 四川 绵阳 621700)

**摘要:**具有“5E”特点的紫外光固化技术在纸张、木材、塑料、金属等基材的涂装防护领域均有广泛应用。将其涂覆于聚氯代对二甲苯膜(PC膜)表面,提高PC膜耐冲击强度的同时,与其他材料的粘结强度也有了明显改善。针对PC膜表面紫外光固化漆(UVCC-IM-1)工艺参数,探究了不同含量溶剂乙酸乙酯对涂层固化程度的影响;并对不同烘烤温度下漆膜稀释剂的失重情况进行分析,结果表明,最佳烘烤温度为80℃,50 μm厚度漆膜烘烤6~8 min时,溶剂完全挥发,膜层得以完全固化;除此之外,同时还研究了漆膜厚度、光密度与辐照时间的关系。结果光密度为8.2 mW/cm<sup>2</sup>、厚度为30~50 μm漆膜的固化时间为3.1~5.4 s。

**关键词:**UV固化漆;漆膜厚度;光密度;硬度

中图分类号:TQ630.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)05-0074-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.019

## Process optimization of UV curing coatings on the surface of PC film

QI Jing-jing<sup>1,2</sup>, SHUAI Mao-bing<sup>1,2\*</sup>, ZHOU Yuan-lin<sup>1</sup>, TANG Xian-chen<sup>3</sup>, CHEN Hui<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Materials China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621908, China; 3. Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621700, China)

**Abstract:** UV curing technology is widely used in the surface of paper, wood, plastic, metal and other substrates due to its characteristics of “5E”. The UV curing coating can both increase the impact strength of Parylene C film and the bond strength with other materials when coated onto the surface of PC membrane. The influence of ethyl acetate concentrations in the coating formulation on the curing effect is investigated. The weight loss of the film is also studied. The result shows that the film can be completely solidified when the baking temperature is 80℃ and the baking time is 6-8 minutes for 50 μm thickness of UV coating. In addition, the relationship of film thickness or optical density with irradiation time is also investigated. It is found that for the coatings with optical density of 8.2 mW/cm<sup>2</sup> and the thickness of 30-50 μm, the curing time of the film is 3.1-5.4 s.

**Key words:** UV curing paint; film thickness; optical density; hardness

聚氯代对二甲苯膜(简称PC膜)具有优良的小分子气体阻隔、物理机械性能、光学性能,以及电绝缘性、生物相容性、防霉、防腐、防盐雾等多种优异特性<sup>[1-3]</sup>,是目前电子学器件最有效的防潮湿、防霉菌、防盐雾材料。由于PC膜的表面能较低(30~40 mJ/m<sup>2</sup>)<sup>[4]</sup>,与其他材料的粘结强度不高。同时,厚度的增加使薄膜的脆性增强,耐冲击强度也随之变差。为了提高PC膜的表面能,改善其表面浸润性,提高其与其他材料的粘接强度,需要对聚氯代对二甲苯进行表面改性或在其表面涂覆一层保护漆。

常用的表面改性方法有机械打磨法(使表面变粗糙)、化学法(氧化处理、嫁接处理等)、物理法(离子或电子轰击)<sup>[5-6]</sup>等,这些方法均存在不同程度的缺陷。在PC膜表面涂覆有机涂层是改善其与其他材料的结合力,提高涂层抗耐冲击能力的常用手段。酚醛清漆是传统的PC膜表面保护漆膜涂料。该漆膜的制备存在工艺复杂、时间长等局限。帅茂兵等<sup>[7]</sup>提出利用紫外光固化工艺制备PC膜表面漆膜,与传统涂料相比,紫外光固化涂料(UV-curing Coatings, UVCC)具有能耗低,基材适用范围广,无污

染,固化速度快和生产效率高等特点。李永升<sup>[8]</sup>研究了UVCC漆配方及其对漆膜-PC膜界面结合力以及PC膜性能的影响。实验证明:以聚酯丙烯酸酯和脂肪族聚氨酯六丙烯酸酯为主树脂获得的UVCC-IM-1漆液,固化后漆-PC复合膜的耐冲击强度从 $18.5 \text{ cm}\cdot\text{kg}$ 提高到 $33.5 \text{ cm}\cdot\text{kg}$ 以上;漆膜在基体PC膜表面的附着力达到0级水平;更重要的是,漆膜对PC膜的水汽阻隔性能没有明显影响,漆膜自身和紫外光固化过程也不会破坏PC膜整体结构,且漆膜对空气等气体的阻隔性有一定的增强作用。但是,在该漆液的配制过程中需要以乙酸乙酯作为稀释剂调节漆液黏度,改善其施工性;而稀释剂不参与成膜,在漆液固化前需要将其挥发出去。稀释剂挥发处理工艺及其残留对漆膜性能的影响是需要解决的问题。

笔者详细研究了乙酸乙酯稀释剂在不同温度下的挥发情况,以获得最佳烘烤温度与烘烤时间,并研究了残留稀释剂含量对漆膜固化程度的影响。同时,针对漆膜厚度、光密度与固化时间的关系,优化工艺参数和工作曲线。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料、试剂与仪器

材料:5 cm规格培养皿;7 cm×2 cm×1 mm玻璃片。

试剂:聚酯丙烯酸酯 CN710、光引发剂 1173,美国沙多玛公司生产;脂肪族聚氨酯六丙烯酸酯 6145-100,台湾长兴化学有限公司生产;乙酸乙酯,成都科龙化工试剂厂生产。

仪器:厚度仪;德国库纳斯特 UV-365A型紫外光照度计;HQ型涂膜铅笔划痕硬度仪,天津中亚材料实验机厂生产;ST1KW230MM220V型UV固化机,东莞市尔谷光电科技有限公司。

### 1.2 固化漆液的配制

将CN710、6145-100、光引发剂1173按质量分数为82%、13%和5%的比例混合均匀,获得原漆液;按原漆液与乙酸乙酯的质量比分别为10:10、10:8、10:6、10:5、10:4、10:2、10:1配制漆溶液,密封,避光存放。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 漆液中稀释剂乙酸乙酯对固化程度的影响

将乙酸乙酯质量分数不同的漆液涂覆于玻璃基材上(保持厚度约 $50 \mu\text{m}$ ),直接置于光密度为

$8.2 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的紫外光机中进行固化,以辐照不同时间的漆膜硬度来表征漆膜固化强度。

#### 1.3.2 稀释剂乙酸乙酯的挥发性研究

涂覆不同质量分数乙酸乙酯的漆液于培养皿底部(保持厚度约 $50 \mu\text{m}$ ),固定原漆液与乙酸乙酯的质量比为10:5,在培养皿底部涂覆不同厚度的漆液,分别测量并计算不同温度下漆液中乙酸乙酯的失重质量分数。

#### 1.3.3 涂层厚度、紫外光强度对固化时间的影响

固定原漆液与乙酸乙酯的质量比为10:5,在玻璃基材上涂覆不同厚度的漆液,置于烘箱中烘烤除去稀释剂,测量光密度为 $8.2 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 条件下不同厚度漆膜完全固化所需的时间,以及 $50 \mu\text{m}$ 膜层在不同光密度下的完全固化时间。

## 1.4 样品测试

漆膜厚度:利用厚度仪根据国标GB/T 13452.2—92《色漆和清漆漆膜的厚度测定》的要求对漆膜的厚度进行测定。

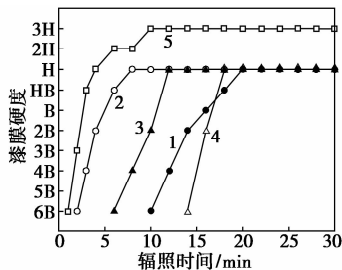
漆膜硬度:根据GB/T 6739—2006,利用HQ型涂膜铅笔划痕硬度仪(天津中亚材料实验机厂生产)对样品进行硬度测试。

固化程度:以漆膜硬度达到4H为衡量漆膜完全固化的标准。

## 2 结果与讨论

### 2.1 漆液中溶剂乙酸乙酯的质量分数对漆膜固化程度的影响

漆液中的溶剂一般是为了调节体系的黏度,从而利于控制漆膜厚度。不同质量分数乙酸乙酯辐照时间与漆膜硬度关系如图1所示。



1—10:1;2—10:2;3—10:4;4—10:6;5—10:8

图1 (不同质量比的漆液与乙酸乙酯)辐照时间与漆膜硬度关系

由图1可见:漆液中稀释剂的存在使固化后漆膜硬度降低,即使含有10%的稀释剂也将使漆膜无法得到理想固化状态的硬度值(即达到4H铅笔硬

度值), 稀释剂质量分数进一步提高, 完全固化后, 也仅能达到 H 铅笔硬度值。同时, 随着漆液中稀释剂质量分数的提高, 漆膜完全固化的时间也随着增加。分析认为, UV 固化为光引发自由基聚合反应, 涂膜的固化始于漆膜表层, 随着辐照时间的增加, 紫外光穿透漆膜表层使底层得以固化, 漆膜硬度也得到提高。固化过程中, 大部分稀释剂挥发出来, 但由于稀释剂分子不参与交联反应, 仍有部分稀释剂分子存在于固化体结构中, 降低了漆膜交联密度, 进而对漆膜力学性能产生影响。而划痕硬度反映的则是材料模量、抗拉强度和附着力的组合<sup>[8]</sup>。随着乙酸乙酯质量分数的加大, 固化过程稀释剂挥发所需时间也增长, 完全固化时间也相应增长。

所以, 漆液涂覆后需要将不参与交联反应的稀释剂除去, 以确保固化漆膜的交联密度及降低完全固化的时间。

### 2.2 漆液中稀释剂乙酸乙酯的挥发性研究

UVCC-IM-1 漆液中的乙酸乙酯稀释剂仅用作调节黏度, 便于施工和控制漆膜厚度, 在 UV 固化过程中不参与交联反应, 所以在 UV 光固化前, 需要对其除去, 通常利用加热烘烤的方法加快其去除速度。因此, 合适的烘烤温度与烘烤时间的设定十分必要。不同温度下, 漆膜的烘烤时间与漆液中乙酸乙酯失重质量分数的关系如图 2 所示。利用以下关系可以选择适宜的漆膜烘烤时间。

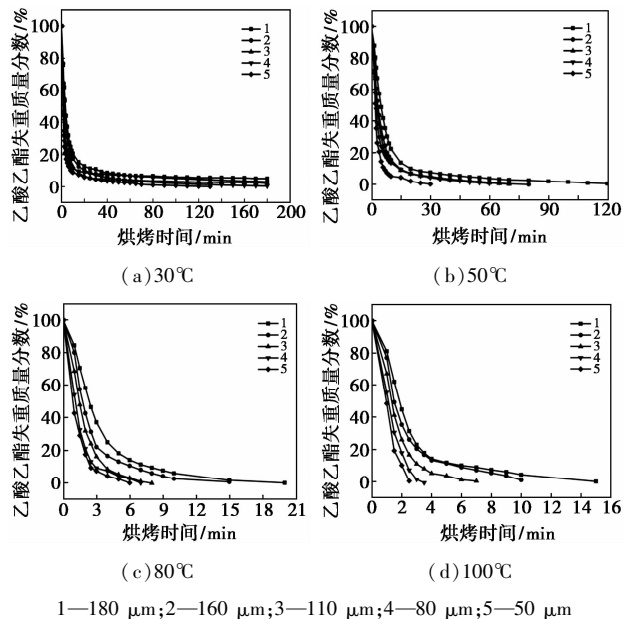


图 2 (不同厚度漆膜) 乙酸乙酯失重质量分数与不同温度下烘烤时间的关系

不同质量分数乙酸乙酯的漆液在相同厚度时,

漆液中乙酸乙酯失重质量分数与烘烤时间关系如图 3 所示。

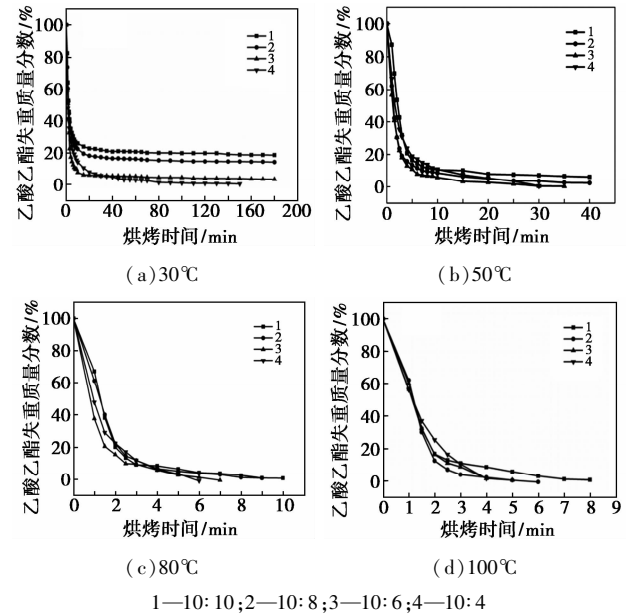


图 3 (50 μm 厚度漆膜) 乙酸乙酯失重质量分数与不同温度下烘烤时间的关系

从图 3 中可以看出, 漆膜厚度相同时 (50 μm), 乙酸乙酯质量分数的增加会使烘烤时间延长。但是, 由于乙酸乙酯的沸点为 77°C, 也属于易燃品, 为保证生产安全, 烘烤温度不宜过高, 通常不超过 80°C, 此时, 50 μm 厚的漆膜烘烤时间为 6~8 min, 乙酸乙酯失重质量分数趋近于 0%, 稀释剂彻底挥发。在乙酸乙酯去除过程中要注意实验环境通风顺畅, 无明火, 防止乙酸乙酯的燃烧、爆炸。对于不宜加热处理的样品, 涂膜后也可以在室温下风吹约 3 h 自然挥发除去稀释剂。

### 2.3 涂层厚度与固化时间的关系

在紫外光密度相同时, 漆膜厚度的大小决定膜层完全固化所需时间的长短。光密度为 8.2 mW/cm<sup>2</sup> 时, 漆膜厚度与完全固化时间的关系如图 4 所示 (原漆液与乙酸乙酯的质量比为 10:5, 烘箱中彻底去除稀释剂)。

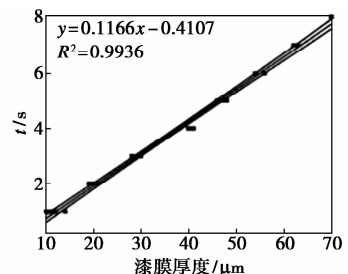


图 4 漆膜厚度与固化时间关系

由图4可知,光密度一定时,膜层完全固化时间随着膜层厚度的增加而增大,在10~70 μm范围内,固化时间( $y$ )与漆膜厚度( $x$ )呈线性关系: $y = 0.1166x - 0.4107$ 。

## 2.4 光密度与固化时间的关系

UV固化漆在紫外光照射下产生自由基,从而引发交联固化所需的最低能量,即为临界曝光量。对于该固化漆配方,在漆膜厚度一定时,理论上其临界曝光量为定值。但实际漆膜固化所需能量远高于理论值。漆膜厚度为50 μm时(原漆液与乙酸乙酯的质量比为10:5,烘箱中彻底去除稀释剂),光密度与固化时间的关系如图5所示。

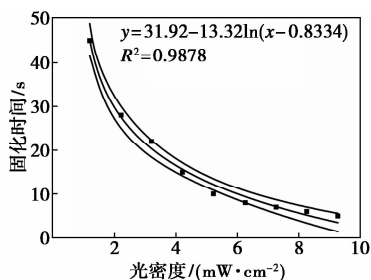


图5 光密度与固化时间关系

由图5可知,完全固化时间随着光密度的增加而减少。其非线性拟合方程为:

$$y = 31.92 - 13.32 \ln(x - 0.8334)$$

光密度为1.2、8.2 mW/cm<sup>2</sup>时,50 μm膜层硬度达到4H所需时间分别为45.3、5.4 s,对应的漆膜固化能量为54.36、43.46 mW/cm<sup>2</sup>。由此可见,光密度越小,所需的固化能量越高。这由2个原因引起:首先,UV固化漆膜是在光引发下瞬间进行交联聚合,光密度越小,单位面积膜层单位时间内接收的能量越低,激发的引发剂的量越少,聚合速度减慢,膜层完全固化所需的时间相应加长,涂层接受的累积总UV能量就较高<sup>[9]</sup>;其次,与多官能团单体光聚合存在的后效性有关。在停止光照后相当一段时间内聚合反应仍然进行,这一现象被称之为暗反应(后效应)。暗反应的程度取决于光照阶段产生的自由基数量以及可聚合基团的活动性。光照时间越长,暗反应的贡献越小。因此,辐照强度越低,完全固化的时间也越短<sup>[10]</sup>。

光密度的增加不仅使所需的固化能量降低,还会减少氧阻聚产生的影响<sup>[11]</sup>。因此,选定光密度为8.2 mW/cm<sup>2</sup>作为PC膜表面紫外光固化漆的光照强度,此时,对厚度为50 μm的漆膜,光照时间大约

5 s就可以完全固化。

## 3 结论

(1)PC膜表面紫外光固化漆中稀释剂乙酸乙酯的存在降低了固化漆膜的硬度,需要在固化前进行挥发去除。通过研究不同条件下稀释剂乙酸乙酯的挥发性,得出最佳烘烤温度为80℃,50 μm厚度漆膜烘烤6~8 min,漆液中稀释剂乙酸乙酯即可彻底除去。

(2)根据膜层厚度、光密度与固化时间的工作曲线可以得出:光密度为8.2 mW/cm<sup>2</sup>,漆膜厚度约50 μm时,固化约5 s,所用的UVCC-IM-1光固化漆膜即可完全固化。

## 参考文献

- [1] 陈曦. 聚对二甲苯在电子领域中应用的新进展[J]. 电子工艺技术, 2002, 23(4): 146-148.
- [2] 陈曦, 吴念曾, 邵力为. C型聚对二甲苯狗动脉植入——血液相容性初步研究[J]. 中国生物医学工程报, 2000, 19(2): 206-212.
- [3] 张源. 两种复合涂层性能的对比研究[J]. 涂装与电镀, 2007, (4): 4-8.
- [4] Santucci V, Maury F, Senocq F. Vapor phase surface functionalization under ultra violet activation of parylene thin films grown by chemical vapor deposition[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(6): 1675-1681.
- [5] 高刘德, 刘剑. 钠-萘络合物对聚氯代对二甲苯薄膜的表面改性机理研究[J]. 中国塑料, 2010, (5): 28-33.
- [6] Seong J W, Kim K W, Beag Y W, et al. Effects of ion bombardment with reactive gas environment on adhesion of Au films to Parylene C film[J]. Thin Solid Films, 2005, 476(2): 386-390.
- [7] 帅茂兵, 李永升, 唐贤臣, 等. 一种聚对二甲苯膜表面紫外光固化的漆液及涂膜方法: CN, 201210502843. 2[P]. 2013-01-13.
- [8] 李永升, 帅茂兵, 周元林, 等. 聚氯代对二甲苯薄膜表面用紫外光固化漆的制备与表征[J]. 功能材料, 2013, 44(8): 1094-1097.
- [9] 郑顺兴. 涂料与涂装科学技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 220-222.
- [10] 牛娟妮, 熊跃斌, 秦长喜. 紫外固化涂料固化工艺参数的研究[J]. 信息记录材料, 2014, 15(1): 9-14.
- [11] 陈用烈. 辐射固化材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 37-38.
- [12] 吕建波. 紫外光固化涂料的氧阻聚效应[J]. 电镀与涂饰, 2010, (1): 64-68. ■