

黄色 UV 固化涂料的透明性研究

王东海, 许丹, 朱海霖, 陈建勇*

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018)

摘要:为了提高黄色 UV 固化涂料的透明性,研究了不同种类单体、低聚物、引发剂及低聚物用量和色浆质量分数对 UV 固化涂料透明性的影响。结果表明,三官能团单体三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMTPA)的透光率最低,单官能团单体异冰片丙烯酸(IBOA)的透光率最高。聚氨酯类低聚物比环氧类低聚物的透明性好,芳香族聚醚型聚氨酯二丙烯酸酯(6201)的透光率最高。9种引发剂中,异丙基硫杂蒽酮(ITX)的透光率最低,2-甲基-2-(4-吗啉基)-1-[4-(甲硫基)苯基]-1-丙酮(907)的透光率最高。随着低聚物和色浆用量的增加,UV 固化涂料的透光性明显下降。

关键词:UV 固化;透明性;涂料;单体;引发剂

中图分类号:TQ630.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)11-0121-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.028

Transparency of yellow UV curing coating

WANG Dong-hai, XU Dan, ZHU Hai-lin, CHEN Jian-yong*

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Preparation Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To improve the transparency of the yellow UV curing coating, the effects of different kinds of monomers, oligomers, photoinitiators, the percent of oligomer and colorant concentration on the transparency of UV curing coating are discussed. The results show that light transmittance of tri-functional monomer trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) is the lowest, but the transmittance of the monofunctional monomer isobornyl acrylate (IBOA) is the highest. The urethane oligomer is more transparent than the epoxy oligomer. The aromatic polyether urethane diacrylate (6201) has the highest light transmittance. The optical transmittance of isopropylthioxanthone (ITX) is the lowest among the nine kinds of photoinitiators in this study. 2-Methyl-2-(4-morpholino)-1-[4-(methyl group)]-1-phenyl acetone (907) has the highest light transmittance. With the increase of the amount of oligomers and colorants, the transmittance of UV-curable coatings is significantly decreased.

Key words: UV curing; transmittance; coating; monomers; photoinitiators

UV 固化涂料具有固化时间短,绿色自然,应用领域广等优点,是当前国内外热门的研究课题之一^[1]。食品包装、铝箔印刷、木家具和树脂镜片等行业中对 UV 固化涂料的透明性要求颇高^[2]。

国内外研究人员主要通过有机无机杂化制备纳米涂料来改善透过率, Li C 等^[3]对双酚-S 型环氧树脂二甲基丙烯酸酯(DBSMA)与(3-异氰酸根丙基)三乙氧基硅烷偶联剂进行改性,制备出透明良好的纳米 UV 固化涂料。伍辉儒^[4]采用改性 SiO₂ 在高速分散下制备含氟碳纳米 UV 固化涂料,固化膜具有良好的透明性。目前,对有机颜料 UV 固化涂料的透明性研究报道较少。

单体、低聚物、光引发剂和色浆是 UV 固化涂料的重要原料,笔者采用 7 种单体、4 种低聚物、9 种引发剂制备黄色 UV 固化涂料,研究了低聚物用量和色浆质量分数对固化膜透明性的影响。

1 实验

1.1 原料

单体:乙氧基乙氧基乙基丙烯酸酯(EOEOEA)、

异冰片丙烯酸酯(IBOA)、二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯(PDDA)、新戊二醇二丙烯酸酯(NPGDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA),工业品,天津天骄化工有限公司生产。

引发剂:2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(TPO)、2-羟基-甲基苯基丙烷-1-酮(1173)、1-羟基-环己基-苯基甲酮(184)、2-甲基-2-(4-吗啉基)-1-[4-(甲硫基)苯基]-1-丙酮(907)、2-苯基苄-2-二甲基胺-1-(4-吗啉苄基)丁酮(369)、异丙基硫杂蒽酮(ITX)、2,4-二乙硫杂蒽酮(DETX)、二苯甲酮(BP)、4-二甲基胺基本甲酸乙酯(EDB),工业品,天津久日新材料股份有限公司生产。

低聚物:聚氨酯丙烯酸酯、芳香族聚醚型聚氨酯二丙烯酸酯(6201)、芳香族聚醚型聚氨酯三丙烯酸酯(6318)、双酚 A 环氧丙烯酸酯(6104-80),工业品,江苏三木化工有限公司生产。

颜料黄色浆,工业品,上海朗仕化学材料有限公司生产。

收稿日期:2016-04-26

基金项目:国家自然科学基金(51273181);浙江省自然科学基金(LY14E030012)

作者简介:王东海(1987-),女,硕士生,主要从事现代纺织技术、新产品研究与开发, donghai-wang@outlook.com;陈建勇(1958-),男,理学博士,教授,博士生导师,主要从事纤维加工的化学与生物技术,通讯联系人, 0571-86843009, cjj@zstu.edu.cn。

1.2 黄色 UV 固化涂料及固化膜的制备

固定 UV 固化涂料中各组分的比例,单一改变低聚物的种类[包括聚氨酯丙烯酸酯、芳香族聚醚型聚氨酯二丙烯酸酯(6201)、芳香族聚醚型聚氨酯三丙烯酸酯(6318)、双酚 A 环氧丙烯酸酯(6104-80)],分别将其加入单体中,在 JFS-750 高速变频分散机匀速搅拌的条件下加入引发剂,待其完全溶解后再加入色浆,在 1 500 r/min 下搅拌 30 min,静置一晚,保存于带盖黑色瓶中。同理制备含不同种类单体和引发剂的 UV 固化涂料。

研究低聚物用量和色浆质量分数对 UV 固化涂料透明性的影响时,固定单体和引发剂的种类,低聚物的质量相对于总质量分别为 20%、25%、30%、35%、40%,色浆的质量相对于总质量分别为 3%、5%、7%、9%、11%。

在室温下用 XB 线棒涂布器将 UV 固化涂料涂在 PET 薄膜上(膜厚为 15 μm),利用 PK-300/2 型紫外光固化机固化(80 W/cm,距光源 20 cm),通过指触法确定涂料膜固化是否完全。

1.3 性能测试

利用 Lambda 900 紫外分光光度计测试波长在 400 ~ 800 nm 间 UV 固化涂料膜的透光率。

2 结果与讨论

2.1 黄色 UV 固化涂料透明性的理论分析

透光率是表征光学材料透明程度的一个重要性能指标,透光率越高,其透明性就越好。光学材料在可见光区的透光率损失主要由光的反射、光的散射和光的吸收 3 个因素造成^[5]。颜料黄(P. Y 83)的吸收光谱如图 1 所示。由图 1 可知,黄色颜料在可见光区的吸收波长为 400 ~ 560 nm,在此区间内,UV 固化涂料的透光率损失主要由涂料中黄色颜料对光的吸收造成。

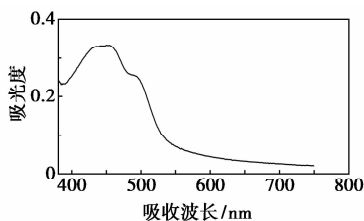
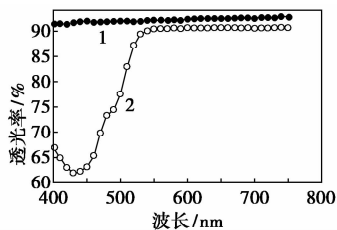


图 1 颜料黄(P. Y 83)的吸收光谱图

PET 原膜和黄色 UV 固化涂料在 400 ~ 800 nm 间的透光率如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在 400 ~ 560 nm 区间,黄色 UV 固化涂料膜的透光率损

失严重,只剩 61.9%,证实了在黄色颜料的吸收波长范围内(400 ~ 560 nm),固化涂料的透光率损失主要由黄色颜料对光的吸收造成。在 560 ~ 800 nm 区间,固化涂料膜的透光率损失较 PET 原膜稍严重,因为 UV 固化涂料膜与 PET 膜之间的折射率不同,光线在 2 种介质表面产生了反射^[6]。



1—PET 原膜;2—UV 固化膜

图 2 PET 膜与黄色 UV 固化涂料膜的透光率对比图

颜料对光的吸收和光线在界面的反射是影响 UV 固化涂料透明性的主要因素,因此,分别研究了 430 nm(颜料黄的最大吸收波长)和 600 nm(颜料黄对光线吸收强度很低的波长)处,单体、低聚物、引发剂、低聚物用量和色浆质量分数对黄色 UV 固化涂料透明性的影响。

2.2 单体对黄色 UV 固化涂料透明性的影响

单体既能够调节涂料体系的聚合程度、黏度和固化速度,又对所生成的 UV 固化涂料膜的颜色和光泽度等物理性质有较大影响^[7],UV 固化涂料各组分中单体的比例较大,因此,单体对 UV 固化涂料的透明性有一定影响。固定 UV 固化涂料中其他组分和比例,考察了 7 种单体对固化涂料透明性的影响,结果如表 1 所示。

表 1 单体对透光率的影响

λ/nm	透光率/%						
	EOEOEA	IBOA	TPGDA	NPGDA	HDDA	PDDA	TMPTA
430	60.37	60.79	55.45	53.35	54.34	54.57	51.47
600	87.16	87.23	86.67	85.75	85.16	85.07	83.72

由表 1 可知,UV 固化涂料膜在 430 nm 处透光率的损失比 600 nm 处严重,且各种单体在 430 nm 处的透光率损失差异更为明显。因为在 430 nm 处既有颜料对光线的吸收,又有固化涂料膜对光线的反射,而在 600 nm 处,黄色颜料对光线的吸收强度很低,UV 固化涂料膜的透光率损失仅由对光线的反射造成。单官能团单体 EOEOEA 和 IBOA 的透光率比双官能团单体 TPGDA、NPGDA、HDDA、PDDA

的透光率高,三官能团单体 TMPTA 的透光率最低,因为随着单体官能团的增多,涂料固化成膜的交联密度增大^[8],UV 固化涂料膜的透光率下降。

2.3 低聚物对黄色 UV 固化涂料透明性的影响

低聚物是 UV 固化涂料的主体组成,影响 UV 固化涂料成膜的聚合程度,光学性能与聚合程度有重要关系^[9],因此,低聚物对 UV 固化涂料透明性有较大影响。改变低聚物的种类制备涂料样品,考察聚氨酯丙烯酸酯、6201、6318 和 6104-80 对黄色 UV 固化涂料透明性的影响,结果如表 2 所示。

表 2 低聚物对透光率的影响

λ/nm	透光率/%			
	聚氨酯	6104-80	6201	6318
430	60.37	48.49	62.60	61.52
600	87.16	85.31	90.97	87.60

由表 2 可知,430 nm 和 600 nm 处,聚氨酯丙烯酸酯、6201、6318 的透光率都比 6104-80 的透光率高,说明聚氨酯类低聚物的透明性比环氧类低聚物的透明性高。因为低聚物聚合成膜过程中大分子要进行排列,根据高聚物结构理论,光线在非晶区和晶区的折射率是不一样的,结晶聚合物的透明性一般很差^[6]。聚氨酯类低聚物极性较强的硬段在氢键和其他分子间作用力的作用下会产生有序排列而结晶^[9],影响 UV 固化涂料膜的透明性。而环氧型低聚物分子结构立体,分子链硬段的刚性和内聚力较大,分子硬段更容易规整排列,产生少量的结晶和次晶,透明性更低。

聚氨酯丙烯酸酯的透光率比 6201 和 6318 低,由于聚醚分子链间的相互作用力比聚酯弱,容易进行无序随机排列,不容易产生结晶,透明性较好。

2.4 引发剂对黄色 UV 固化涂料透明性的影响

引发剂显著影响 UV 涂料的固化性能,固化膜的透明性与固化性能密切相关。2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(TPO)、2-羟基-甲基苯基丙烷-1-酮(1173)、1-羟基-环己基-苯基甲酮(184)、2-甲基-2-(4-吗啉基)-1-[4-(甲硫基)苯基]-1-丙酮(907)、2-苯基苄-2-二甲基胺-1-(4-吗啉苄苯基)丁酮(369)、异丙基硫杂蒽酮(ITX)、2,4-二乙硫杂蒽酮(DETX)、二苯甲酮(BP)、4-二甲基胺基本甲酸乙酯(EDB) 9 种引发剂对 UV 固化涂料透明性的影响如表 3 所示。

由引发剂的结构可知,9 种引发剂都含有羰基,羰基可作为发色团,且都含有一种或者几种杂原子,

表 3 引发剂对透光率的影响

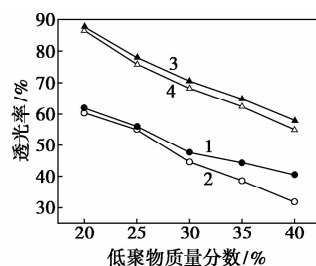
λ/nm	透光率/%								
	ITX	369	907	TPO	BP	1173	184	DETX	EDB
430	41.88	60.37	67.93	65.25	65.53	63.75	65.71	37.89	83.63
600	83.85	87.16	88.57	86.18	86.66	86.45	86.17	64.02	86.37

如氮原子、硫原子、磷原子、氧原子等,在发色团和杂原子的作用下,会增加引发剂在可见光区对光谱的吸收强度^[10]。由表 3 可知,在 430 nm 处,ITX 和 DETX 的透光率最低,在 40% 以下;369、TPO、1173、184、EDB、BP 次之,透光率在 60% ~ 65%;907 的透光率最高,都在 66% 以上。ITX 和 DETX 为硫杂蒽酮类光引发剂,属于夺氢型引发剂,取代基为异丙基,为推电子基团,导致固化膜最大吸收波长长达 420 nm 左右,且消光系数较高,因此透光率低。907 为 α -胺烷基苯酮类,属于裂解型引发剂,引发活性很高,使 UV 涂料快速固化成膜,形成网状交联结构,透光率高。

在 600 nm 处,9 种光引发剂的透光率相差不大,其中 DETX 的透光率稍低,907 的稍高,这是由于 DETX 本身外观为淡黄色,固化时吸收可见光的能量并未完全释放,固化成膜后对光线还有一定的吸收;而 907 为白色粉末,能吸收可见光的能量很少,所以,907 的透光率较高。因此,制备透明性良好的黄色 UV 固化涂料时,引发剂可优先选择 907。

2.5 低聚物质量分数对黄色 UV 固化涂料透明性的影响

低聚物与单体一起构成 UV 固化涂料的基本骨架,从单体、低聚物、引发剂的种类对黄色 UV 固化涂料透明性的影响可以看出,低聚物的影响较大。选用聚氨酯丙烯酸酯和环氧丙烯酸酯(6318-40) 2 种低聚物,制备不同质量分数低聚物的 UV 固化涂料,低聚物质量分数(20%、25%、30%、35%、40%)对黄色 UV 固化涂料透光率的影响如图 3 所示。



1—聚氨酯丙烯酸酯 430 nm;2—环氧丙烯酸酯 430 nm;3—聚氨酯丙烯酸酯 600 nm;4—环氧丙烯酸酯 600 nm

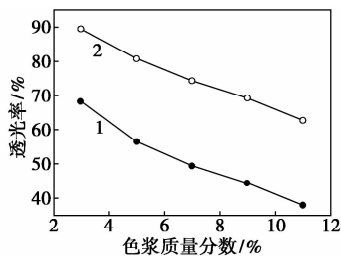
图 3 低聚物质量分数对透光率的影响

由图3可知,在430 nm和600 nm处,2种低聚物的透光率都随着低聚物质量分数的增加而下降,430 nm处,环氧丙烯酸酯低聚物透光率下降的幅度比聚氨酯丙烯酸酯低聚物的大,在600 nm处2种低聚物的透光率的下降趋势基本一致。随着低聚物质量分数的增加,一方面,UV固化涂料的黏度增加,聚合成的固化膜更加致密,透光率下降;另一方面,在聚合成的UV固化膜中,高质量分数低聚物含有结晶的概率更高,结晶多,透光率降低,透明性下降。

430 nm处环氧丙烯酸酯低聚物透光率下降更快是由于其分子结构更规整,更容易结晶,低聚物质量分数增加,固化膜单位面积内的结晶含量更多,透光率下降更多。

2.6 色浆质量分数对黄色UV固化涂料透明性的影响

色浆在涂料体系中主要起呈色的作用,决定着UV固化涂料的色彩饱和度、亮度和透明性等。色浆质量分数对UV固化涂料颜色的纯正性和透明性有重要影响。色浆质量分数过小时,UV固化涂料膜的颜色太浅,达不到应用需求,色浆浓度过大,颜料的遮盖性太强,固化膜的透明性太低,所以色浆质量分数的选择对透明涂料尤为重要。色浆质量分数(3%、5%、7%、9%、11%)对UV固化涂料透明性的影响如图4所示。



1—430 nm;2—600 nm

图4 色浆质量分数对透光率的影响

由图4可知,在430 nm和600 nm处,随着色浆质量分数的增加,UV固化涂料膜的透光率均明显下降。其中430 nm处,透光率从68.2%下降到了37.9%,600 nm处,透光率从89.4%下降到了62.7%,说明色浆的质量分数严重影响UV固化涂料的透明性。随着色浆质量分数的增加,涂料中颜料的浓度增加,对可见光的吸收增强,UV固化涂料膜的透光率下降。因此,在满足UV固化涂料膜颜色要求的前提下,色浆的质量分数越低越好。

3 结论

(1)单体对UV固化涂料膜的透明性有一定影

响,在600 nm处,各单体的透光率相差不大,在430 nm处,单官能团透光率 > 双官能团透光率 > 三官能团透光率,其中IBOA的透光率最高,TMTPA的透光率最低。

(2)低聚物及低聚物质量分数对UV固化涂料膜的透明性影响较严重,聚氨酯类低聚物的透光率比环氧类低聚物的高,其中6201的透光率最高,6104-80的透光率最低;低聚物的质量分数越高,透光率越低,因此在满足固化膜其他性能的条件下,低聚物应选择较低用量。

(3)引发剂的种类对UV固化涂料膜的透明性有较大影响,DETX的透光率最低,907的透光率最高,制备透明性较好的黄色UV固化涂料时,引发剂选择907。

(4)色浆对UV固化涂料的透明性起决定性作用,UV固化涂料中,色浆的质量分数越大,透明性越差,所以,达到颜色需求时,选择较小质量分数色浆制备UV固化涂料。

参考文献

- [1] Robert T. "Green ink in all colors"-Printing ink from renewable resources [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 78 (77): 287-292.
- [2] Gallart-Ayala H, Núñez O, Moyano E, *et al.* Analysis of UV ink photoinitiators in packaged food by fast liquid chromatography at sub-ambient temperature coupled to tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218 (3): 459-66.
- [3] Li C, Cheng J, Feng Y, *et al.* Preparation and characterization of UV-cured hybrid coatings by triethoxysilane-modified dimethacrylate based on bisphenol-s epoxy [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129 (4): 2189-2195.
- [4] 伍辉儒. 透明耐磨疏水涂层的制备及其性能研究 [D]. 江西:南昌航空大学, 2014.
- [5] Möller M W, Kunz D A, Lunkenbein T, *et al.* UV-cured, flexible, and transparent nanocomposite coating with remarkable oxygen barrier [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24 (16): 2142-7.
- [6] 蓝立文. 高分子物理 [M]. 陕西:西北工业大学出版社, 1985: 25-41.
- [7] Mirshahi F, Bastani S, Sari M G. Studying the effect of hyper-branched polymer modification on the kinetics of curing reactions and physical/mechanical properties of UV-curable coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 90: 187-199.
- [8] Fang K J, Zhou J D, Kai W H, *et al.* Preparation of cationic pigment dispersion by surface grafting of polystyrene-maleic anhydride with glycidyltriethylammonium chloride [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112 (3): 1448-1453.
- [9] Min M A, Yaakob Z, Abdullah L C, *et al.* A comparative study of acrylate oligomer on Jatropha and Palm oil-based UV-curable surface coating [J]. *Industrial Crops & Products*, 2015, 77: 1047-1052.
- [10] 张开瑞,王潮霞,欧阳冰,等. 引发剂对UV油墨固化速度影响的研究 [J]. *应用化工*, 2012, 41 (4): 584-587. ■