

基于光敏水溶性树脂的耐高温涂料 配方及成膜工艺研究

李世荣^{1,2} 安 勇² 官文超¹

(1. 华中科技大学材料学院, 湖北 武汉 430073;

2. 武汉化工学院 湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北 武汉 430073)

摘要:以多羧基酚醛光敏树脂为基本原材料制备了能完全水溶性的、可光交联且交联后耐高温的特种涂料, 考察了多羧基酚醛光敏树脂与添加剂的比例关系以及最佳配方、成膜工艺条件。当涂料中多羧基酚醛光敏树脂的质量分数为 23.4%、乙基-对-二甲基胺基苯甲酸酯(EDAB)和异丙基硫杂蒽酮(ITX)为 0.23% [$m(\text{EDAB}):m(\text{ITX})=2$]、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMP-TA)为 6.9%、氨水为 1.0%、丙烯酰胺为 1.56%、丙酮为 39.8%、水为 27.1% 时, 漆膜在 50℃ 下真空预处理 2 h, 紫外光交联 30 s, 热后处理 1 h 后, 所得漆膜具有优良的耐酸碱性、耐溶剂性, 附着力为 1 级, 在 280℃ 的导热油中 30 s 无变化。

关键词:耐热透明涂料; 水溶性; 光敏性; 多羧基酚醛树脂

中图分类号: TQ637.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)03-0032-03

Formula and process of heat-resisting transparent coating based on water-soluble and photosensitive multicarboxyl phenolic resin

LI Shi-rong^{1,2}, AN Yong², GUAN Wen-chao¹

(1. Faculty of Materials, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430073, China; 2. Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: Some special heat-resisting transparent coating was produced based on water-soluble and UV-photosensitive multicarboxyl phenolic resin (acid value is 157.8 g KOH/g resin). The best formula of the coating and the best production technology of coating action were studied. When an amount of water-soluble and UV-photosensitive multicarboxyl phenolic resin is 23.4%, EDAB/ITX, 0.23% [$m(\text{EDAB}):m(\text{ITX})=2:1$], active curing reagent, 6.9%, NH_3 , 1.0%, acrylamide, 1.56%, acetone, 39.8%, and water, 27.1%, respectively, the properties such as the acid resisting, alkaline resisting, solvent resisting and thermostability of coating are excellent and adhesive force is at the first grade after pre-treatment in vacuum at 50℃ for 2 h, UV-curing for 30 s, post-heat treatment at 150℃ for 1h, no changes for the coating take place after having the coated sample put in 280℃ oil for 30 s.

Key words: heat-resisting transparent coating; water-soluble; photosensitive; multicarboxyl phenolic resin

近几十年来有关单一环保型的水溶性聚合物涂料^[1-7]、应用方便的光敏性涂料^[8-9]、特种场所使用的耐高温涂料^[10]的研究数不胜数, 但从未发现同时具有水溶性、交联后耐高温的光敏高分子聚合物涂料的报道。目前由于电子工业的发展, 给电子化学品的研究提出了新的任务, 笔者尝试制备了一种同时兼具上述性能的特种涂料。

1 实验部分

1.1 实验原料

多羧基酚醛光敏树脂, 酸值为 157.8 mg/g (每克树

脂能消耗的 KOH 质量), 50% 的二氧六环溶液, 自制; 马来酸酐, 分析纯, 湖北地质实验研究所; 六次甲基四胺、二氧六环, 分析纯, 天津市化学试剂一厂; 丙烯酰胺, 分析纯, 广州化学试剂厂; 异丙基硫杂蒽酮(ITX)、乙基-对-二甲基胺基苯甲酸酯(EDAB), 用时按 $m(\text{EDAB}):m(\text{ITX})=2$ 配成 8.87% 的二氧六环溶液, 美国倍合德国际有限公司; 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMP-TA), 比利时 UCB 化学公司。

1.2 漆膜的制备

将多羧基酚醛光敏树脂与活性稀释剂、光引发剂和其他助剂按一定比例搅拌混合均匀, 涂布于已

收稿日期: 2003-12-29

基金项目: 湖北省教育厅和科技厅资助

作者简介: 李世荣(1962-), 男, 博士生, 教授; 官文超(1941-), 女, 大学, 教授, 博士生导师, 主要从事高性能水溶性高分子、纳米材料和摩擦化学方面的研究。

用0#水性砂纸打磨的镀铜线路板上,在50℃下真空预处理,然后用1000 W高压汞灯光固化成膜,测定漆膜的表干时间,最后150℃热处理1 h。

1.3 漆膜的性能测试及采用的标准

表干时间采用GB1728—79触指法测试;附着力按GB1720—89测试;固含量按GB1725—79测试;耐酸性、耐碱性、耐溶剂性则为将涂膜后的线路板用石蜡封边后,浸入测试介质(质量分数为10%盐酸溶液、质量分数为10%氢氧化钠溶液、丙酮、甲苯)中,观察漆膜是否起皱或破坏,2 h无变化为合格;耐热性测试为将涂膜板浸泡于320#导热油中,30 s后取出,观察漆膜是否起泡、脱落,260℃、30 s无变化为合格;漆膜的紫外光固化时间以 ≤ 120 s为合格。

2 结果与讨论

2.1 多羧基酚醛光敏树脂的结构分析

多羧基酚醛光敏树脂中含有多个可用于反应的羧基和羟基,可以用带有羟基、胺基等官能团的化合物来交联其中的羧基,同时该分子结构中含有可进行光交联的丙烯酸基团;分子中存在的羧基和羟基提供了制备水溶性涂料基料的可能性;分子中的苯环结构和多官能团结构可以提供交联后的耐热性。

2.2 易挥发溶剂用量对多羧基酚醛光敏树脂成膜性能的影响

由于多羧基酚醛光敏树脂溶液是以沸点相对较高的二氧六环为基本溶剂的,实验中发现涂膜后在50℃的真空系统中处理需要较长时间才能使漆膜达到表干,为此尝试在该体系中加入低沸点溶剂来加快漆膜的表干速度。取含树脂质量分数为50%的二氧六环溶液15 g,光敏剂溶液0.846 g, TMPTA 2.222 g,通过加入不同量的丙酮来考察漆膜性能的变化,实验结果见表1。

表1 易挥发溶剂用量对漆膜性能的影响

丙酮用量/g	光固化时间/s	附着力等级
0	90	2
4	80	2
8	75	1~2
12	40	1~2
16	30	1~2
20	30	1~2

注:预处理时间6 h。

从表1可发现,随着体系中丙酮用量的增加,漆膜的光固化时间缩短,但是当用量达到一定程度时,

这种变化不明显;增加丙酮的用量还能改善固化漆膜的附着力,这可能是因为低沸点溶剂的使用加快了混合溶剂的挥发速度,更有利于交联。实验结果还表明,增加丙酮用量,对于漆膜的耐溶剂性、耐酸碱性等没有明显的影响,上述配方所得所有漆膜的耐酸、耐碱、耐丙酮、耐甲苯性、耐热性均为合格;但实验发现丙酮/二氧六环比值的增大,溶剂挥发过快会影响漆膜的光泽度和流平性能。由此选用在上述配方中加入12 g丙酮为进行下一步改性的基本配方。在该配方下,漆膜的光固化时间为40 s,附着力为1~2级。

2.3 预处理时间对漆膜光固化时间的影响

前面的研究中,漆膜在紫外光曝光前,需在真空干燥条件下预处理6 h,但是在工业化生产中,预处理时间的延长意味着工艺流程时间的延长和能源的浪费。采用表1的配方(丙酮用量为4 g),探索了预处理时间的变化对漆膜的光固化时间的影响,结果见表2。

表2 预处理时间对漆膜光固化时间的影响

预处理时间/h	光固化时间/s	附着力等级
1	130	2
2	90	1~2
3	75	1~2
4	60	1~2
5	55	1~2
6	40	1~2

从表2可以看出,随着预处理时间的延长,光固化时间逐渐缩短,但是漆膜性能没有大的变化。这可能是由于经过真空预处理,溶剂的挥发导致预处理后的漆膜中的光敏剂浓度和可反应基团的浓度升高,从而光固化速度加快,缩短了漆膜的光固化时间。但是预处理时间过长,导致生产成本上升;预处理时间过短,会导致漆膜光固化时间过长,不适应产品快速固化的要求。综合以上因素,漆膜的预处理时间以2 h为宜。

2.4 丙烯酰胺的加入对漆膜性能的影响

丙烯酰胺作为一种含双键的水溶性的有机弱碱,可以提供双键提高涂料的交联度,又可以提供胺基与树脂上的羧基反应。笔者尝试将丙烯酰胺加入到体系中,探讨丙烯酰胺对漆膜性能的影响规律,结果见表3。

由表3可以看出,少量的丙烯酰胺可以改善漆膜的附着力,但是随着丙烯酰胺加入量的增大,光固

化时间也随之延长,而且在本配方中由于丙烯酰胺的碱性较弱(可以从 pH 值上表现出来),基本上不能中和树脂中的羧基,造成丙烯酰胺与基料的相容性不好,不能形成均匀透明的溶液,涂布时不能形成均匀的漆膜,而且其固化膜无光泽。

表 3 丙烯酰胺加入量对漆膜性能的影响

丙烯酰胺加入量/g	pH 值	光固化时间/s	附着力等级
0	—	90	2
0.25	2.74	100	1
0.50	2.76	100	1
0.75	2.74	110	1
1.00	2.75	115	1
1.50	2.80	130	1~2
2.00	2.80	135	1~2

注:耐酸、耐碱、耐丙酮、耐甲苯性、耐热性为合格。

2.5 氨水的加入对漆膜性能的影响

去掉 15 g 多羧基酚醛光敏树脂溶液中的有机溶剂,加入一定量的氨水(浓度为 2.21 mol/L)中和形成透明溶液,再依次加入光敏剂溶液 0.846 g, TMPTA 2.222 g,搅拌均匀,涂膜。预处理 0.5 h 后紫外光固化,漆膜性能如表 4 所示。

表 4 加入氨水后漆膜性能的变化

氨水体积/mL	pH 值	中和度/%	光固化时间/s	附着力等级
6.85	5.61	78	140	2
7.35	5.91	84	120	2
7.85	8.00	89	110	2
8.35	8.47	95	90	1~2
8.85	8.81	100	60	1
9.18	9.03	104	40	1
10.44	9.96	119	40	1~2
11.06	10.32	126	30	1~2

注:耐酸、耐碱、耐丙酮、耐甲苯性、耐热性为合格。

实验发现,添加氨水至 6.85 mL 时,溶液变得透明,再大量加入蒸馏水体系仍旧是透明溶液,无树脂析出,即中和后的树脂可以在水中无限稀释。另外,在实验中发现如果用浓度不大于 2.21 mol/L 的稀氨水来中和树脂,即使加入过量的氨水,也不会形成透明溶液。可能是溶液中氨的浓度过低,中和反应难于进行。从表 4 可以发现,漆膜的附着力随着氨水用量的增加而得到改善,继续加入氨水,附着力又有了下降的趋势。

2.6 丙烯酰胺与氨水共用时的实验结果

在前面的研究中发现,添加丙烯酰胺能改善漆膜的附着力,但却延长了光固化时间,添加氨水能明显缩短漆膜的光固化时间。为此,尝试采用丙烯酰胺与氨水共用的办法,来考察其对漆膜性能的影响。

将树脂中的有机溶剂去掉后,按表 4 配方并加入氨水 8.35 mL,再依次加入 TMPTA、丙烯酰胺、光敏剂,搅拌均匀,涂膜,实验结果见表 5。

表 5 丙烯酰胺与氨水共用对漆膜性能的影响

丙烯酰胺加入量/ g	预处理时间/		附着力等级
	h	s	
0.5	0	140	2
0.5	0.5	90	1
0.5	1.0	50	1
0.5	1.5	40	1
0.5	2.0	30	1
1.0	0	180	4
1.0	0.5	110	2
1.0	1.0	70	2
1.0	1.5	40	2
1.0	2.0	30	2

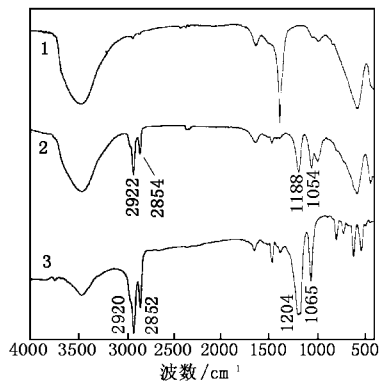
如表 5 所示,在共用体系中,随着预处理时间的减少,光固化时间相应延长,当预处理时间降到 0.5 h 以下时,附着力明显降低。同时漆膜的附着力还与丙烯酰胺的用量有关,实验发现当预处理时间在 1 h 以上、多羧基酚醛光敏树脂的用量为 7.5 g,光敏剂溶液的用量为 0.846 g, TMPTA 用量为 2.222 g 时,加入 8.85 mL 浓度为 2.21 mol/L 的氨水、0.5 g 丙烯酰胺,所得的漆膜基料是完全水溶性的,同时成膜后漆膜具有良好的耐溶剂性、耐酸碱性、耐热性和良好的附着力。

3 结论

(1) 添加易挥发溶剂丙酮能缩短多羧基酚醛光敏树脂的紫外光交联时间,当多羧基酚醛光敏树脂的用量为 7.5 g,光敏剂溶液的用量为 0.846 g, TMPTA 用量为 2.222 g 时,添加 12 g 丙酮能将多羧基酚醛光敏树脂的光交联时间从 90 s 下降到 40 s。该配方制备的漆膜在紫外光交联前在真空下、50℃ 热预处理 2 h 为宜。

(2) 多羧基酚醛光敏树脂体系中添加丙烯酰胺可以改善漆膜的附着力,但延长了漆膜的光交联时间,对体系的水溶性没有明显改善。但改用氨水代

(下转第 38 页)



1—MgFe-NO₃-LDHs; 2—交换产物; 3—CH₂CHC₆H₄SO₃Na

图 5 MgFe-NO₃-LDHs 与 CH₃(CH₂)₁₁SO₃⁻ 交换反应样品的 FT-IR 谱图

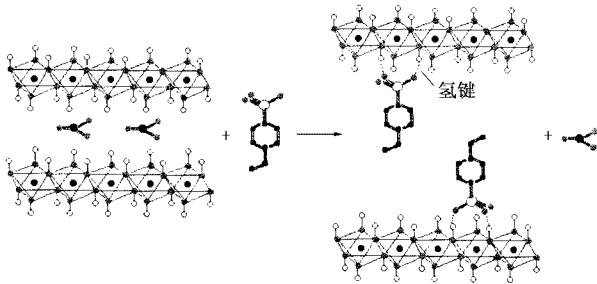


图 6 MgFe-NO₃-LDHs 与 CH₂CHC₆H₄SO₃⁻ 离子交换反应过程示意图

另外,当 CH₂CHC₆H₄SO₃⁻ 和 CH₃(CH₂)₁₁SO₃⁻ 插层后,插层产物的晶面间距 $d_{(003)}$ 值分别为 1.845 nm 和 2.699 nm,而根据 CH₂CHC₆H₄SO₃⁻ 和 CH₃(CH₂)₁₁SO₃⁻ 的构型计算出其链长分别为 0.737 nm 和 1.603 nm^[4],因此晶面间距扣除主体层板厚度 0.48 nm 后,则层内通道高度可分别达到 1.365 nm 和 2.219 nm。

(上接第 34 页)

替丙烯酸酰胺则能明显缩短体系的光交联时间,而且可以获得完全水溶性的涂料体系。

(3)氨水与丙烯酸酰胺共用既可以起到改善漆膜附着力的作用,亦能缩短漆膜的光交联时间,还可以获得完全水溶性的涂料体系,该体系在光交联、热交联后具有良好的耐酸碱性、耐溶剂性,在 280℃ 的导热油中 30 s 无变化。

参考文献

[1] 章云祥,方勤.[J].功能高分子学报,1997,(10):102-109.

这两个高度介于 1 个和 2 个有机阴离子链长之间,因而表明有机阴离子在层间并非以单分子简单垂直有序地排列于上下层板之间,而是以双分子层的形式垂直于层板形成交错有序的排布结构模式^[4,8]。此时,层间 CH₂CHC₆H₄SO₃⁻ 和 CH₃(CH₂)₁₁SO₃⁻ 可以通过基团—SO₃⁻ 与带正电荷层板上的羟基形成氢键。因此,以 MgFe-NO₃-LDHs 与 CH₂CHC₆H₄SO₃⁻ 插层反应为例,可给出相应的插层过程示意图(见图 6)。

3 结论

采用共沉淀法,合成了层间阴离子为 NO₃⁻ 的 MgFe-LDHs。当共沉淀 pH 值为 9.5,反应温度为 100℃,反应时间为 4 h 时,可得到晶体结构规整的层状结构产物。通过离子交换,可将 CH₂CHC₆H₄SO₃⁻ 和 CH₃(CH₂)₁₁SO₃⁻ 有机阴离子引入层间,形成以双分子层垂直于层板的交错有序的排布结构模式。

参考文献

- [1] Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. [J]. Catal Today, 1991, 11: 173-301.
- [2] Wang J D, Serrette G, Tian Y, et al. [J]. App Clay Sci, 1995, 10: 103-115.
- [3] Khan A I, O'Hare D. [J]. J Mater Chem, 2002, 12: 3191-3198.
- [4] Meyn M, Beneke K, Jagaly G. [J]. Inorg Chem, 1990, 29: 2501-2507.
- [5] Kumbhar P S, Sanchez-Valente J, Millet J M M, et al. [J]. J Catal, 2000, 191: 467-473.
- [6] Sanchez-Valente J, Millet J M M, Figueras F, et al. [J]. Hyperfine Interactions, 2000, 131: 43-50.
- [7] 朱明华. 仪器分析[M]. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [8] Moujahid El M, Besse J-P, Leroux F. [J]. J Mater Chem, 2002, 12: 3324-3330. ■

[2] 张延红,党首胜,等.[J].西安交通大学学报,1998,32(6):65-69.

[3] 张斌.[J].现代涂料与涂装,1999,(3):18-19.

[4] 唐林生,张淑芬,等.[J].精细化工,2002,19(1):48-50.

[5] 高玉,潘少波,等.[J].高分子材料科学与工程,2002,18(1):127-130.

[6] 谭晓明,周亚洲,等.[J].高分子材料科学与工程,2002,18(2):51-54.

[7] 唐礼光,张学波,等.[J].涂料工业,2002,(4):11-13.

[8] 吴晓春.[J].化学工业与工程技术,2001,22(2):1-2.

[9] 解一军,刘盘阁,等.[J].河北工业大学学报,2002,31(2):67-73.

[10] 袁立新.[J].涂料工业,2001,(10):14-16. ■