

环氧丙烯酸酯家具涂料光固化过程的红外光谱分析

周钢, 陈建山, 罗洁

(中南林学院工业学院, 长沙 410004)

摘要: 采用鎗盐催化剂, 以 E-44 环氧树脂与丙烯酸为主要原料, 制备了适于家具表面涂饰的环氧丙烯酸酯光固化涂料, 利用傅里叶红外光谱跟踪测定体系固化反应过程的双键转化率, 对其固化过程进行分析, 并用化学滴定法对树脂膜的双键转化率进行了校验, 结果证明用红外光谱对紫外光固化涂料动态固化过程实行在线监控的可行性。

关键词: 环氧丙烯酸酯; 紫外光固化; 红外光谱; 家具

中图分类号: TQ323.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2005)03-0019-03

Evaluation of UV Curing Process of an Epoxy Acrylate Coating by IR Spectroscopy

ZHOU Gang, CHEN Jian-shan, LUO Jie

(College of Industry, Central-south Forestry University, Changsha 410004, Hunan, China)

Abstract: A coating for furniture, cured by ultraviolet exposure, was prepared from E-44 epoxy resin and acrylic acid under an onium salt as catalyst. The curing process of this epoxy acrylate coating was traced to determine the percent conversion of double bonds both by infrared spectrum analysis and chemical titration methods. Comparison of the results from the two methods verified the feasibility of applying IR Spectroscopy to monitoring the curing process of UV-curing coatings on line.

Key words: Epoxy acrylate; Ultraviolet curing (UV); Infrared spectrum; Furniture

紫外光固化是利用紫外光的能量引发涂料中低分子预聚体或齐聚体的聚合及交联反应, 得到硬化漆膜。西德在 1968 年最先将紫外光固化技术用于刨花板表面涂饰, 从 80 年代中期开始, 国内木材加工行业相继引进, 建立了一些紫外光固化涂饰生产线, 主要用于地板材的表面涂饰, 但在预聚体、活性稀释剂、光引发剂的品种和紫外光源的开发、生产等方面, 与国际先进水平相比, 仍有一定差距, 质量有待提高^[1]。

本研究以环氧树脂、丙烯酸为原料, 鎗盐作催化剂, 制备了适于配制紫外光固化涂料的环氧丙烯酸酯树脂, 利用红外光谱跟踪考察涂料从液态到固态成膜的反应变化过程^[2-4], 对反应体系的官能团进行表征, 测定并分析了碳碳双键转化率与涂膜固化程度的关

系, 并采用化学滴定法测定碳碳双键转化率进行了对比分析, 以为树脂的生产应用提供指导依据。

1 试验部分

1.1 原料

环氧树脂 E-44: 浅黄色黏稠液体, 环氧值 210~250 g/eq, 工业纯; 丙烯酸, 分析纯; 鎗盐催化剂: 三乙基苄基氯化铵, 分析纯; 光引发剂: 安息香双甲醚 IR651, 美国 Ciba-geigy Co 产; 阻聚剂: 对苯二酚, 工业级; 交联剂: 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA), 分析纯; 其它试剂: 丙酮、乙醇、氢氧化钠、氢氧化钾、碘化钾、溴酸钾等为分析纯, 甲苯、溴化钾为化学纯, 均为外购。

1.2 仪器与设备

美国尼高公司 NICOLET 5DX FT-IR 红外光谱仪, 250 mL 四口烧瓶、分析天平、搅拌器、冷凝管、加热套、真空泵、真空干燥箱、烘箱、光固化箱(自制)等。

收稿日期: 2004-12-03; 修改稿: 2005-01-21

基金项目: 中南林学院青年科技基金重点资助项目(04003A)。

作者简介: 周钢(1969—), 男, 中南林学院讲师。

1.3 涂料制备

把环氧树脂(100 g)、对苯二酚(0.3 g)依次投入装有搅拌器和回流冷凝管的四口烧瓶中,用滴液漏斗缓慢加入催化剂与丙烯酸的混合液,然后加热、搅拌,缓慢升温并严格控制反应温度,每 30 min 检测反应物的酸值,当酸值降至 5 mg KOH/g 以下时,停止反应趁热出料。将合成的环氧丙烯酸酯(50 g)与交联剂 TMPTA(16 g)、光引发剂 IR651(0.4 g)混合均匀,再加入丙酮(100 mL),待混合物完全溶解之后均匀涂布于玻璃片上,以 1 000 W 高压汞灯照射,在室温下固化成膜。

1.4 分析方法

(1)傅里叶红外光谱分析 将所制备的环氧丙烯酸酯涂料样品液均匀地涂在 KRS-5 盐片上,按规定时间辐照,用红外光谱仪测定辐照前后碳碳双键在 1 634 cm^{-1} 处吸光度的变化,以 2 800~2 900 cm^{-1} 附近的碳氢键伸缩振动峰作内标,计算光固化过程中双键转化率。

(2)溴酸钾化学滴定分析 用过量的 $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ 水溶液在酸性介质中与涂料样品作用,反应完全后加入 KI,析出的 I_2 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液回滴,以此测定碳碳双键含量,计算双键转化率。

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析结果

对光固化涂料在 0、5、10、20、40、90 s 时的红外谱图进行了研究,图 1、图 2 分别为 0 s 和 90 s 时的红外谱图,图 3 为红外合成谱图,显示了碳碳双键峰(1 634 cm^{-1})随光照时间的变化趋势。

由图 1 可知,810、1 634 cm^{-1} 处吸收峰是碳碳双键伸缩振动引起的,在 1 407.7、1 461.3、1 509.4 和 1 607.8 cm^{-1} 处吸收峰为苯环的四条特征谱带,1 726 cm^{-1} 为带有共轭体系的酯羰基特征峰,1 515 和 840 cm^{-1} 为双酚 A 骨架特征峰,3 400~3 600 cm^{-1} 为羟基特征峰。而在图 2 中,位于 810、1 634 cm^{-1} 处碳碳双键的吸收峰消失。从图 3 可看出,在环氧丙烯酸酯光固化过程中,随着碳碳双键的消失,羰基和碳碳双键的共轭体系被破坏,使得酯羰基的吸收峰向高波数方向移动,表明环氧丙烯酸酯的固化反应是打开双键的自由基聚合反应,其双键转化率的高低即可反映涂料的固化程度。由红外图谱计算出不同光照时刻的双键转化率列于表 1。

其中: S_A 为 t 时刻丙烯酸基团碳碳双键的积分面积,积分范围 1 625~1 648 cm^{-1} ; S_B 为 t 时刻苯环吸

收峰的积分面积,积分范围 1 591~1 627 cm^{-1} ; S_t 为 t 时刻 S_A 与 S_B 之比,表征环氧丙烯酸酯不同光照时间的反应程度; C_t 即表示双键转化率, $C_t=1-S_t/S_0$, S_0 为 0 时刻 S_A 与 S_B 之比。

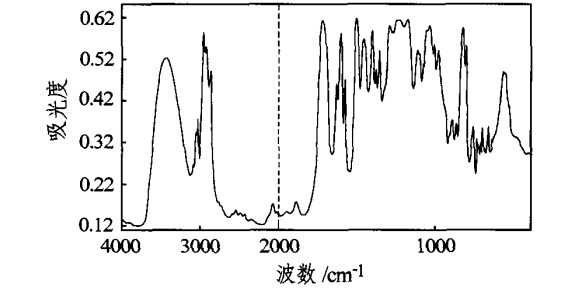


图 1 $t=0$ s 时的红外谱图
Fig. 1 An IR spectrum of coating at zero second curing time

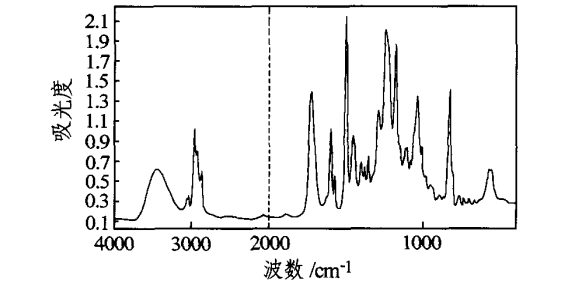


图 2 $t=90$ s 时的红外谱图
Fig. 2 An IR spectrum of coating at 90 second curing time

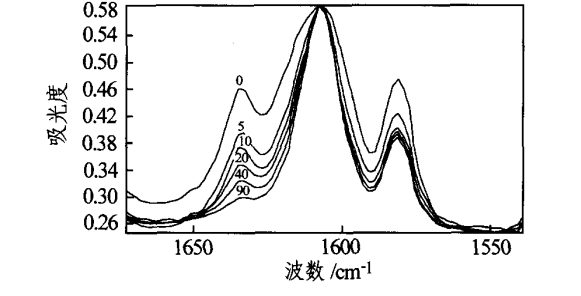


图 3 红外合成谱图
Fig. 3 IR spectra of coating during curing times from 0 to 90 second

表 1 红外光谱分析双键转化率 Tab. 1 Percent conversion of double bonds by IR spectral analysis method				
固化时间/s	S_A	S_B	S_t	$C_t/\%$
$t_1=0$	0.782	3.786	0.2066	0
$t_2=5$	0.461	3.002	0.1536	25.65
$t_3=10$	1.312	12.446	0.1054	48.98
$t_4=20$	0.166	3.119	0.0532	74.25
$t_5=40$	0.143	5.420	0.0264	87.22
$t_6=90$	0.083	10.131	0.0082	96.03

2.2 化学滴定分析结果

以化学滴定法(溴酸钾量法)测定不同固化时间的碳碳双键含量(E_i),由此计算出的双键转化率(C_i')结果见表 2。

表 2 化学滴定法测得的双键转化率
Tab. 2 Percent conversion of double bonds
by chemical titration method

T/s	0	5	10	20	40	90
$E_i/\%$	4.07	2.94	2.07	1.12	0.50	0.31
$C_i'/\%$	0	27.76	49.14	72.48	84.03	92.38

红外光谱法和化学滴定法得到的双键转化率随固化时间的变化趋势见图 4。对比可见,两种方法的测定结果基本吻合,说明红外光谱定量测定紫外光固化涂料固化过程中双键转化率的准确性。双键转化率在涂料固化初期增长较快,然后趋于平缓上升,这是由于随着交联反应的进行,体系黏度增大,链段活

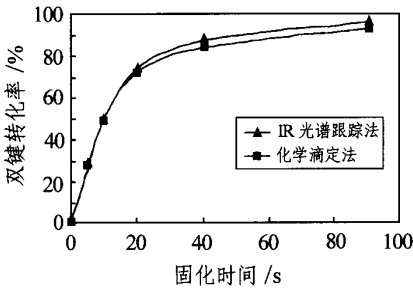


图 4 固化时间对双键转化率的影响
Fig. 4 Percent conversion of double bonds
at different curing times

动性减弱,剩余双键之间的作用机率降低,分子运动自由体积减少,因此,前期光固化速率快,后期速率减慢。

3 结论

1) 利用红外光谱的快速扫描能力,可用于监测光固化涂料固化过程中双键含量随时间的变化趋势,对涂膜固化过程实现动态控制。

2) IR 图谱表明,试样涂料经辐照后,在 $1\,634\text{ cm}^{-1}$ 处碳碳双键的伸缩振动峰强度显著减弱,故可通过监测该处碳碳双键伸缩振动峰的强度变化定量测定双键转化率。

3) 试验制备的环氧丙烯酸酯光固化涂料可在室温($30\text{ }^{\circ}\text{C}$)固化,适用于对热敏感的家具体表的涂饰,且涂料不含溶剂,环境污染小。

4) 试验测定涂料实干时间最多不超过 90 s,因此可在流水线上实现家具涂饰过程的自动化。

参考文献:

[1] 祖勃荪. 紫外光固化涂料在木制品涂饰中的应用[J]. 木材工业,1997,11(5):22-23.
[2] 张兆斌,苏宗贤,曹瑾. 丙烯酸及丙烯酸酯光固化反应过程的研究[J]. 华东理工大学学报,1994,20(5):683-687.
[3] Sharp K, Mattson C. Evaluation of the Degree of Cure of a Coating [J]. Coating-Science and Technology,1998,70(877):97-100.
[4] 安普杰,王国建,刘琳. 紫外光固化环氧丙烯酸酯涂料的表征 [J]. 上海涂料,2003,41(1):27-30.

(责任编辑 向琴)

第十次全国木材干燥学术讨论会——征文启事

为满足经济建设对干燥木材的大量需求,近年来木材干燥生产能力迅速扩大,木材干燥技术也有长足进步,形成一定规模、具有中国特色的木材干燥生产体系。但在木材干燥发展中仍存干燥企业规模小、无序的市场竞争等很多问题,在干燥设备制造和质量控制方面亦有很大的差距。

对此,中国林学会木材工业分会木材干燥研究会和中国林产工业协会木材干燥专业委员会初定,今年 10 月中旬在北京(具体地点和日期另行通知)联合召开第十次全国木材干燥学术讨论会,以推动木材干燥工业的持续、健康、快速发展。

会议议题:强化木材干燥技术创新力度,提高木材干燥质量,在实现木材资源高效和节约利用

方面发挥木材干燥重要作用。现开始广泛征集论文,欢迎木材干燥工作者积极撰文投稿,论文将统一汇集编成册。并欢迎生产企业和个人赞助论文出版。

截稿时间:
论文题目和摘要:2005 年 4 月 10 号
论文稿:2005 年 6 月 10 日

书写格式及投稿要求,请咨询:张璧光教授
zhangbg@bjfu.edu.cn 或 hbguang@sohu.com

电 话:010-62337960,62338569
传 真:010-62337742
会务咨询:高建民
电 话:010-62337960,80693913,62338878