

研究简报

竹木基材用紫外光固化涂料

陈建山¹, 周钢¹, 罗洁¹, 李华春², 左光汉²

(1. 中南林业科技大学工业学院, 湖南长沙 410004; 2. 合肥工业大学化学工程学院, 安徽合肥 230009)

摘要: 采用 E-44 环氧树脂与丙烯酸反应, 用鎓盐作催化剂, 制备适于竹木基材用涂饰的紫外光固化环氧丙烯酸酯预聚物。并分析催化剂的种类与用量、反应温度等合成条件对合成反应的影响, 以及光引发剂种类对固化速度、固化时间对涂膜性能的影响。对固化产物进行红外表征, 得到合成路线的优选条件。

关键词: 紫外光固化; 环氧丙烯酸酯; 鎓盐; 光引发剂

中图分类号: TQ630.6 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2006)01-0018-03

Preparation of a UV-cured Coating for Bamboo/Wood Based Materials

CHEN Jian-shan¹, ZHOU Gang¹, LUO Jie¹, LI Hua-chun², ZUO Guang-han²

(1. School of Industry, Central South Forestry and Science-technology University, Changsha 410004, Hunan, China;

2. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China)

Abstract: A UV-curable acrylated epoxy prepolymer resin used for bamboo and wood was modified by reacting E-44 epoxy with acrylic in the presence of onium. The effects of synthesis conditions, such as the kind and dosage of catalyst and reaction temperature were discussed. The influences of kind of photoinitiator on curing speed, as well as curing time on coating property were also analyzed. The product was characterized by IR spectra, and an optimum technological process was obtained.

Key words: UV-curing; acrylated epoxy; onium salt; photoinitiator

紫外光固化涂料具有固化速度快、节能、涂层光泽度高等特点, 是新一代绿色化工产品^[1-2]。我国竹木地板用涂料在 2000 年的用量已达 5 000 t, 已成为 UV 固化涂料的又一个大市场。紫外光固化涂料体系主要由光敏树脂、光引发剂和光敏剂以及其他添加剂构成, 其中, 光敏树脂是光固化涂料中重要的成分之一, 涂层最终的性能, 如硬度、柔韧性、耐久性及黏附性等, 都有其有关。目前, 适于金属基材及玻璃用环氧丙烯酸酯光固化涂料研究得较多^[3-4], 而用于竹木基材的环氧丙烯酸涂料研究较少。笔者研究适用于竹木基表面涂饰的紫外光固化环氧丙烯酸酯涂料, 并对合成反应及固化反应的影响因素进行探讨。

1 合成试验

1.1 仪器与试剂

仪器 带搅拌、滴液漏斗、冷凝管的常压反应装置、真空系统, 红外光谱仪(美国尼高公司 NICOLET 5DX FT-IR)、高压汞灯(北京电光源研究所)等。

主剂 环氧树脂 E-44(环氧当量 210~250 g/eq, 工业纯), 丙烯酸(化学纯);

试剂 氢氧化钾(分析纯);

催化剂 N,N-二甲基苄胺、四丁基溴化铵、三甲基苄基溴化铵、三甲基苄基氯化铵(均为分析纯);

阻聚剂 对羟基苯甲醚(分析纯);

引发剂 安息香双甲醚(IR651, 美国 Ciba-geigy Co), 安息香乙醚, 二苯甲酮, 三乙醇胺, IR907、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA, A. R.)。

1.2 试验步骤

把环氧树脂、阻聚剂按定量比依次投入反应装置中, 用滴液漏斗缓慢加入催化剂与丙烯酸的混合液,

收稿日期: 2005-02-28; 修改稿: 2005-04-13

基金项目: 中南林业学院青年科技基金重点资助项目(04003A), 湖南省教育厅资助项目(05C337)。

作者简介: 陈建山(1975—), 男, 中南林业科技大学工业学院讲师, 硕士。

然后加热、搅拌,缓慢升温,严格控制反应温度,一定时间后开始测试反应物的酸值 P ,当反应物的酸值降至 5 mg KOH/g 时结束反应。

酸值的测定采用氢氧化钾-乙醇溶液滴定法^[5]。残余酸值率 P 为反应至某时刻时测得的酸值与起始值之比; $(1-P)$ 即为丙烯酸转化率;

硬度参照 GB/T 6739-1996《铅笔硬度测定法》测定;

附着力参照 GB/T 9286-1998《划格胶带法》测试。

2 结果与讨论

2.1 催化剂种类对反应的影响

选择合成条件:环氧树脂与丙烯酸量比为 n (环氧树脂): n (丙烯酸)= $1:1$,合成温度为 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$,催化剂质量分数为基体环氧树脂的 0.1% ,阻聚剂采用对羟基苯甲醚,研究了催化剂种类对反应的影响,结果见表 1。由表 1 可见,四丁基溴化铵的催化效率最高,反应 100 min 即可达到要求; N,N 二甲基苄胺的催化效率最低,反应 180 min 丙烯酸转化率只有 0.835% 。四丁基溴化铵的催化效率虽然最高,但价格较为昂贵,在满足残余酸值率的情况下,本试验的催化剂确定为性价比较好的三甲基苄基氯化铵。

表 1 催化剂种类对反应体系酸值的影响
Tab. 1 The kind of catalyst vs. acid value

催化剂种类	反应时间/min	残余酸值率 $P/\%$	丙烯酸转化率/ $\%$
四丁基溴化铵	100	3.9	96.1
三甲基苄基溴化铵	100	6.4	93.6
三甲基苄基氯化铵	100	9.6	90.4
N,N 二甲基苄胺	180	16.5	83.5

2.2 催化剂用量对反应体系的影响

采用三甲基苄基溴化铵作为羧基和环氧基反应的催化剂,考察催化剂的用量对反应速度的影响。在本试验条件下,测定反应体系酸值的变化,所得数据列于表 2。从表 2 可见,随着催化剂用量的增大,反应速率明显增快。如催化剂用量加大到 0.9 份时,反应时间仅需 100 min 就使酸值降低到 5 mg KOH/g 以下。反应前期速度较快,这是因为在反应初期,催化剂用量大,其可作用的分子数目多,反应速率较快;而在反应后期,因体系中未反应的分子数目已很少,使反应速率明显减慢,因此反应体系的酸值下降缓慢。但由于催化剂留在合成产物中,用量过大会影响合成产物的贮存寿命等。此外,考虑成本因素,本研究确定催化剂用量为 $0.6\sim 0.9$ 份。

万方数据

表 2 催化剂用量对反应体系酸值的影响
Tab. 2 The dosage of catalyst vs. acid value

催化剂/份	不同反应时间的酸值/($\text{mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$)				
	25 min	50 min	75 min	100 min	125 min
0.3	45.2	34.3	26.2	19.5	13.2
0.6	30.1	17.5	9.2	5.6	3.9
0.9	21.6	9.1	6.4	4.3	3.1
1.2	18.3	9.1	3.8	3.3	3.1

注:环氧树脂的用量为 100 份,下表同。

2.3 反应温度对转化率的影响

在上述的反应条件下,在不同温度时,反应体系的转化率随时间的变化结果见表 3。

表 3 反应温度对反应体系转化率的影响
Tab. 3 Reaction temperature vs. translation ratio

反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	不同反应时间的转化率/ $\%$				
	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
90	28.6	53.8	71.4	78.8	81.2
95	49.6	65.3	78.1	85.2	88.9
100	61.1	81.7	90.2	93.4	94.9
105	72.5	88.6	93.4	96.8	97.2

由表 3 可见,在反应的初始阶段,反应体系的转化率随时间增加增长很快, 120 min 后,增加趋势减缓。同样,在 $100、105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下,反应到 90 min 时转化率已超过 90% ,而在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 150 min 还未达到 82% 的程度。由此可见,反应温度是反应体系转化率的决定性因素,因反应温度的升高,使反应的活化自由能降低,因而活性分子的数量增多,反应速率加快。但是温度过高,能量消耗就大,且会使其他的副反应程度也增加。因此,反应温度在 $100\sim 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 较为适宜。

2.4 环氧丙烯酸酯涂料的结构表征

采用傅立叶红外光谱技术,将样品液均匀地涂在 KRS-5 盐片上,按规定辐照 90 s ,测定结果见图 1。

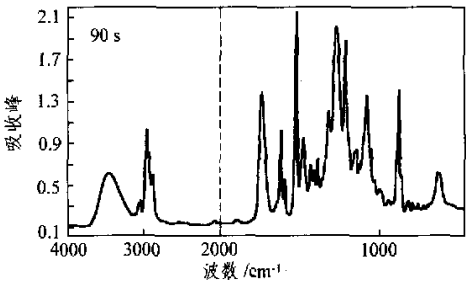


图 1 环氧丙烯酸酯涂料的红外谱图
Fig. 1 IR photo of acrylated epoxy coating

由图 1 可知, $810、1634\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰是碳碳双键伸缩振动引起的,在 $1407.7、1461.3、1509.4$ 和

1 607.8 cm^{-1} 处的吸收峰为苯环的 4 条特征谱带, 1 726 cm^{-1} 为带有共轭体系的酯羰基特征峰, 1515 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。证明了光固化后环氧丙烯酸酯的双键被打开, 预聚物进行了固化反应。

2.5 光引发剂种类对涂料固化速度的影响

光固化涂料的配方为: 环氧丙烯酸树脂 100 g, TMPTA 30 g(活性稀释剂主要起降低涂层黏度, 改善环氧丙烯酸树脂的流动性和流平性的作用), 光引发剂质量分数为环氧丙烯酸树脂的 1%, 采用 1 000 W 高压汞灯, 样品距光源 20 cm, 固化时间用紫外辐照直至不粘棉丝的表干时间来表示, 所有辐照均在常态中进行。结果见表 4。

表 4 光引发剂种类对固化速度的影响

Tab. 4 The kind of photoinitiator vs. curing ratio speed

光引发剂	IR907	IR651	二苯甲酮/三乙醇胺	二苯甲酮/安息香乙醚
固化时间/s	36	42	49	58

注: 底材尺寸为 120 mm×90 mm×30 mm 的竹木地板, 涂层厚度 100~120 μm , (下表同)。

结果表明, 单引发剂以 IR907 的引发速率较快, 这是由于 IR907 可以使紫外光穿透更深的涂层; 复合引发剂, 以二苯甲酮与三乙醇胺的配合使用更佳, 这是由于其能有效地抑制空气中氧阻聚的作用。

2.6 固化时间对涂膜性能的影响

采用 IR907 作为光引发剂, 用量和方法同前, 测定固化时间对涂膜性能的影响。结果见表 5。

由表 5 可知, 固化时间增加, 涂膜的硬度增大, 但

表 5 固化时间对涂膜性能的影响

Tab. 5 The curing time vs. coating property

固化时间/s	铅笔硬度/H	附着力	颜色
15	—	未固化	—
25	—	未固化	—
35	2	2 级	浅黄色
45	3	3 级	浅黄色

附着力下降, 这是由于固化时间太长会使涂膜交联程度提高, 导致脆性增加, 所以固化时间取 35 s 为宜。

3 结论

紫外光固化环氧丙烯酸树脂的酯化反应合成的优选条件为: 催化剂采用三甲苄基溴化铵, 用量为 0.6~0.9 份; 反应温度 100~105 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 120 min, 反应转化率 $\geq 95\%$; 固化阶段工艺参数为: 光引发剂采用 IR907, 辐射距离 20 cm, 固化时间 35 s。

参考文献:

- [1] ROFFY C G. 光聚合高分子材料及应用[M]. 黄毓礼, 译. 北京: 科学技术文献出版社, 1990.
- [2] 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.
- [3] 安晋杰, 王国建, 刘琳, 等. 颜料对紫外光固化环氧丙烯酸酯涂料的影响[J]. 现代涂料与涂装, 2003(5): 32-35.
- [4] PHILIPS R. The UV curing of acrylate materials with high intensity flash[J]. J Oil Chem Assoc, 1978(61): 233-240.
- [5] 吴承佩, 周彩华, 栗方星. 高分子化学实验[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1989.

(责任编辑 鲍加芬)

会展资讯

大连家具及木机展搭建信息交流平台

由国家商务部鼎力支持, 中国家具协会、大连北展豪迈集团主办, 大连市家具协会、大连北方国际展览有限公司承办的第 11 届中国国际家具(出口)及木工机械展览会将于 2006 年 5 月 28—31 日在大连举行, 同期还将举办第 6 届中国国际木材及木制品展览会。

组委会在展前积极与国内外有影响的专业媒体和展会合作, 扩大展会宣传效应。建立了全球销售推广网络及展会的中、英、日、俄等文字的专题网站, 全面推广, 积极造势。希望能够为中国家具及木工机械的出口搭建直接、有效的交易平台。

大连家具及木机展在成功开发部分欧美市场和东南亚市场后, 自 2005 年 6 月开始开发俄罗斯

市场。随着俄罗斯产业调整和经济复苏, 家具制造厂家迅速增加, 对木工机械的需求亦巨增, 尤其中国制造的木工机械实用、价廉、质优, 吸引大量采购商来中国, 采购数量成倍增长。如台湾建铭木工机械公司每年出口到俄罗斯的木工机械已达 1 000 万元以上。据悉, 为了大力发展西伯利亚地区的家具产业, 西伯利亚地区俄罗斯联邦总统全权代表, 将率团参加大连国际家具及木工机械展。

本届展览会还得到了众多美国木材供应商的关注。近年来, 美国阔叶木因其特有的纹理质地, 深受中国消费者的喜爱。为抢先打进中国东北市场, 美国木材供应商将利用此次大连展这一有效平台, 推广其产品。