

UV 固化亲水涂料的制备及性能研究

欧金花 刘亚康* 贾春花

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 在丙烯酸酯亲水树脂上引入光敏单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),使涂膜能常温固化且具有良好的亲水性和耐水性能。研究了引发剂和链转移剂摩尔分数对丙烯酸酯共聚物分子量、分子量分散度的影响,以及稀释剂、单体配比和 GMA 摩尔分数对涂膜亲水性和耐水性的影响。实验结果表明,当引发剂摩尔分数为 1.2%,链转移剂摩尔分数为 2% 时,可制得分子量 1300 左右,分子量分散度 1.85 的丙烯酸酯共聚物;当 GMA 摩尔分数为 15% (相对于 AA 物质的量)、稀释剂为丙烯酸羟丙酯(HPA)且质量分数为 30%、AA 与 HPA 的质量比为 6:4 时,薄膜亲水和耐水的综合性能达到最佳,亲水角为 14.2°,失重率为 1.61%。

关键词: 亲水性; UV 固化; 丙烯酸酯; 甲基丙烯酸缩水甘油酯

中图分类号: TQ630.6

引 言

光固化涂料有固化速度快、环境友好、节能、费用低等优点^[1],在纸张、橡胶、塑料等涂装领域应用较广。一般来说,在室温下将光敏性的液态树脂置于 UV 灯下就可以直接转化成固化树脂,且一般不含易挥发性有机物^[2-3]。随着对环境问题的重视,这种环保型“绿色”工艺的研究开发和应用也越来越深入和普及。

亲水涂料是近年来发展迅速的一种功能性涂料,主要用于铝和铝合金制品中,如空调热交换器的铝翅片上^[4-5]。传统的亲水涂料通常是亲水树脂在 200℃ 高温下烘烤数十秒,热固化交联成膜制得。虽然制备方法工艺成熟、亲水性能好,但耗能大、有机溶剂挥发多、施工环境差。采用光固化交联方式制备纯有机亲水涂料,既利用了 UV 固化的优点又能满足亲水性要求^[6],而目前暂未见这方面的报道。本文采用了一条新的合成思路,以低分子量丙烯酸酯共聚物为基础,引入光敏性单体,再光固化交联成膜制得亲水涂料,考察了 GMA 的引入及单体比例、活性稀释剂种类及含量等因素对涂料亲水性和耐水性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

丙烯酸(AA)、丙烯酸羟丙酯(HPA)、醋酸丁酯、乙二醇独甲醚、偶氮二异丁腈(AIBN)、十二硫醇、四丁基溴化铵、对苯二酚、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、N-乙烯基吡咯烷酮(NVP),均为分析纯,北京化学试剂公司;光引发剂 1173,1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA),工业级,迪比喜化学贸易有限公司。

1.2 光敏型亲水性丙烯酸树脂的合成

在四口瓶中加入一定量的醋酸丁酯和乙二醇独甲醚混合溶剂,升温至 70℃ 左右;将计量好的引发剂偶氮二异丁腈、十二硫醇溶解于混合单体丙烯酸和丙烯酸羟丙酯中,然后将混合液在 4~5 h 内滴加到四口瓶中进行聚合,保温 2 h。待聚合完全后把体系温度升至 105~110℃,加入一定量的 GMA、催化剂四丁基溴化铵、阻聚剂对苯二酚,反应 2.5 h,得到光敏型亲水性预聚物。具体的反应过程示意图如图 1 所示。

1.3 UV 光固化涂料的制备

将光敏型亲水性预聚物减压蒸馏,加入光引发剂、活性稀释剂,搅拌分散均匀。然后用线棒涂布器(XB 型,上海标仪仪器有限公司)涂布于已处理过的铝箔表面,在高压汞灯下曝光 2 min,制得亲水涂料。

1.4 测试与表征

丙烯酸酯预聚物的红外光谱利用美国尼高力公

收稿日期: 2013-01-07

第一作者: 女,1987 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: ykliu@mail.buct.edu.cn

司的 Nexus670 傅里叶红外光谱仪进行表征;涂层亲水角采用德国 dataphysics 公司的 OCA20 型接触角测量仪测得;涂料黏度采用上海魁元科学仪器有限公司的 DV-III ULTRA 黏度仪测得。

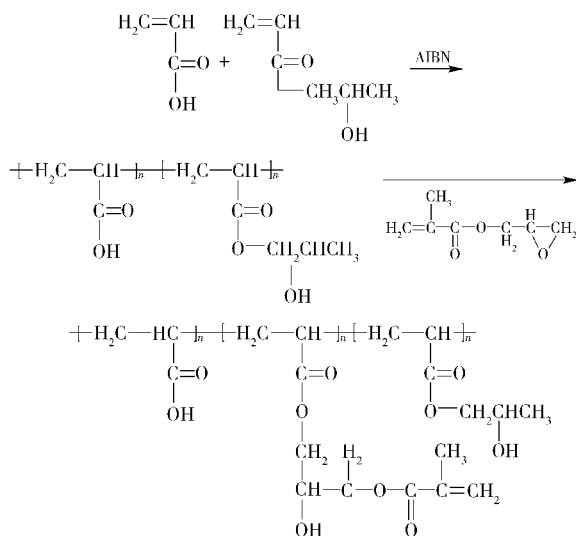


图1 光敏型亲水低聚物的合成示意图

Fig.1 Schematic diagrams of synthesis of the photosensitive and hydrophilic resin

涂层的耐水性用失重率进行表征。失重率的测试为:将涂层浸泡在流动水中,24 h 后取出,室温干燥至恒重,以此循环 3 次后,称量浸泡前后涂层的质量。失重率 s 计算公式为

$$s = (m_0 - m_1) / m_0 \quad (1)$$

式(1)中 m_0 为涂层浸泡前质量, m_1 为涂层浸泡后质量。

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸酯共聚物的分子量和分子量分散度

用 20 g 丙烯酸与 13.4 g 丙烯酸羟丙酯进行共聚,共聚物分子量和分子量分散度与引发剂和链转移剂含量的关系如表 1 所示。

自由基聚合体系中,聚合物的聚合度 X_n 可以表示为^[7]

$$1/X_n = (k_t k_d f c_1)^{1/2} / k_p c_M + K_s c_s / c_M \quad (2)$$

式(2)中链引发速率常数 k_p , 链增长速率常数 k_d , 链终止速率常数 k_t , 链转移常数 K_s , 聚合效率 f 都为定值,所以当单体的浓度 c_M 固定时,聚合度 X_n 只与引发剂浓度 c_1 和链转移剂浓度 c_s 相关。

从表 1 中可以看出,当单体质量为恒值,链转移剂摩尔分数固定为 1% 时,共聚物的分子量随着引发剂含量的增大由 4300 降至 1000 左右。因为引发

剂摩尔分数增大,自由基密度增大,即活性中心增大,从而导致聚合度降低,分子量减小,分子量分散度降低。但是引发剂含量不能无限量的增大,由于丙烯酸聚合是强放热反应,如果引发剂含量过大,反应过快,将导致局部过热而使聚合物的羟基和羧基发生交联,生成白色不溶物。固定引发剂摩尔分数为 1.2%,聚合物分子量随着链转移剂浓度增大而减小。当链转移剂摩尔分数为 2% 时,聚合物分子量分散度最小。理论上一个偶氮二异丁腈分解两个自由基,一个链转移剂终止一个自由基^[8],因此链转移剂浓度为引发剂浓度 2 倍时,分散度最低。但是引发剂的效率不可能达到 1,同时自由基还有向溶剂等转移的可能,所以链转移剂与引发剂的物质的量比稍小于 2 时分散度最小。表 1 中可以看出,引发剂摩尔分数为 1.2%,链转移剂摩尔分数为 2% 时,得到的共聚物分子量为 1300 左右,分子量分散度为 1.85。

表1 引发剂和链转移剂含量与共聚物分子量、分子量分散度的关系

Table 1 Effect of different amounts of initiator and chain transfer agent on the molecular weight

$x/\%$		M_n	PDI
引发剂	链转移剂		
0.5	1	4312	4.91
0.8	1	3165	4.60
1	1	2020	2.29
1.2	1	1729	1.87
1.5	1	1228	2.31
1.2	0.5	2245	2.53
1.2	1	1729	1.87
1.2	1.5	1634	2.20
1.2	2	1329	1.85
1.2	2.5	989	2.38

2.2 丙烯酸酯及光敏型丙烯酸酯的红外光谱分析

图 2 是丙烯酸酯共聚物(a)和光敏型丙烯酸酯低聚物(b)的红外光谱图。

图 2 中,谱线 a 在 1731.4 cm^{-1} 处出现了丙烯酸羧基上 $\text{C}=\text{O}$ 的特征峰,在 1170.1 cm^{-1} 处出现了丙烯酸羟丙酯上 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰, 3340.2 cm^{-1} 处出现了宽而强的羟基特征峰,说明了羧基和羟基的存在,AA 与 HPA 发生了共聚。b 曲线中在 1635.9 cm^{-1} 和 812.8 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{C}$ 双键特征吸收

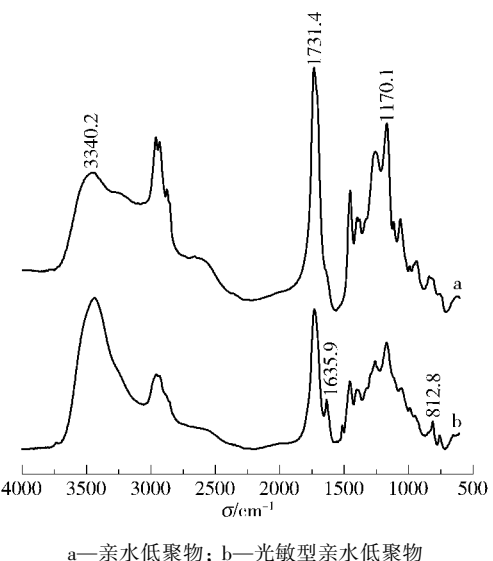


图 2 亲水低聚物和光敏型亲水低聚物的红外光谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of the hydrophilic resin and the photosensitive and hydrophilic resin

峰,并且在 908 cm⁻¹处无环氧基团的特征吸收峰,说明 GMA 上的环氧基团和丙烯酸酯的羧基发生了酯化反应,丙烯酸酯接枝上了 GMA,制备了含双键的丙烯酸酯树脂。

2.3 涂层性能的影响因素

2.3.1 稀释剂

由于丙烯酸酯共聚物含有大量羟基和羧基,聚合物之间氢键作用很强,体系黏度较高,必须加入一定量的稀释剂来调节黏度。表 2 中给出的活性稀释剂分别为单官能团活性稀释剂 HPA、NVP 和双官能团活性稀释剂 HDDA。

表 2 稀释剂种类对涂膜性能的影响
Table 2 Effect of diluent type on film performance

稀释剂	亲水角/(°)	失重率/%	颜色	黏度/Pa·s
HDDA	37	0.4	浅黄	0.471
HPA	18.6	1.34	浅黄	0.508
NVP	19.3	20.56	深黄	0.643

表 2 中的 3 种稀释剂的用量相同,质量分数都为涂液配方的 30%。从表 2 中可以看出,HDDA 由于本身不含亲水基团,所以涂膜亲水角较大。NVP 虽具有良好的亲水性,但不具耐水性能,失重率过大,同时加入后与低聚物的相容性不佳,薄膜颜色过深。因此,从薄膜亲水性和耐水性、薄膜颜色及涂膜前体系黏度考虑,HPA 为本体系最佳活性稀释剂。

HPA 单官能团活性稀释剂每分子仅含 1 个可

参与固化反应的 C=C 双键,一般具有转化率高、固化速度低、交联密度低等特点。由于活性稀释剂直接参与了固化反应,故稀释剂的用量也将对涂料的综合性能产生重大影响。HPA 稀释剂用量与涂料黏度、涂层亲水性和耐水性的关系如表 3 所示。

表 3 稀释剂用量对薄膜亲水角和耐水性的影响
Table 3 Effect of the amount of diluent on the hydrophilicity and water tolerance

质量分数/%	黏度/Pa·s	亲水角/(°)	失重率/%
20	3.512	13.1	3.08
30	0.507	18.6	1.34
40	0.416	20.7	2.38
50	0.221	27.5	5.93

从表 3 中可以发现,稀释剂的含量越小,亲水角越小。当 HPA 质量分数为 20% 时,亲水角减小到 13.1°。因为稀释剂用量少时,亲水树脂相应的比例大,亲水官能团密度增大,特别是羧基增多,从而亲水角变小。但是当 HPA 质量分数为 20% 时,涂液黏度过高,不易操作,光固化后的薄膜难以均匀。而当 HPA 质量分数大于 30% 时,薄膜失重率显著增大,当稀释剂质量分数增加到 50% 时,失重率可达 5.93%。这是由于单官能团稀释剂用量增大,交联密度减小,耐水性能下降所致。综合较之,选用 HPA 的质量分数为 30%。

2.3.2 单体比例

涂膜的亲水性能主要受亲水树脂的影响,而树脂的亲水能力依靠分子链上的亲水基团含量以及几种亲水基团的协同作用。两种共聚单体的亲水性能不同,因而对共聚物产生的亲水性也不同。表 4 中列出了亲水单体不同质量比对涂层亲水性的影响。

表 4 单体比例对涂层亲水性的影响
Table 4 Effect of the proportion of the monomer on the hydrophilicity

m_{AA}/m_{HPA}	亲水角/(°)	m_{AA}/m_{HPA}	亲水角/(°)
40/60	22.9	80/20	23.8
50/50	18.6	100/0	31.5
60/40	15.7		

从表 4 可以发现,GMA 含量一定时,随着 AA 含量的增大,涂膜亲水角减小,这是由于羧基亲水性强于羟基的原因。当 AA 与 HPA 的质量比为 6:4 时达到最小,为 15.7°,而当 AA 含量再增大时亲水角

反而稍有增大。这是因为 AA 含量继续增加,羧基过于密集,羧基与羟基之间的氢键作用强烈,影响分子链的伸展状态,致使树脂光固化成膜后裸露在外的亲水基团减少,亲水性降低。从表 4 中可以看出,本体系 AA 与 HPA 的协同作用在质量比为 6:4 时达到最佳,亲水性最好。

2.3.3 GMA 含量

含不饱和双键的亲水性丙烯酸酯预聚物固化后会成为一个交联的体型结构。本体系中 GMA 起到相当于交联剂的作用。GMA 引入后,聚合物链上消耗一定量的羧基同时生成等物质的量的羟基。不同的 GMA 用量将对涂膜的亲水性和耐水性产生关键的影响。图 3 和图 4 所示为单体 AA 与 HPA 的质量比不变,稀释剂 HPA 含量不变,改变 GMA 加入量时,GMA 摩尔分数 x_{GMA} (相对于 AA 物质的量)对涂膜亲水性和耐水性的影响。

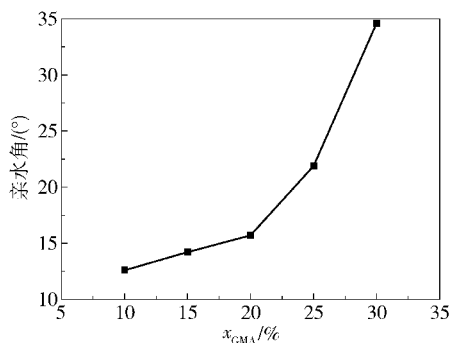


图 3 GMA 含量与涂膜亲水性的关系

Fig. 3 Effect of the GMA content on the hydrophilicity

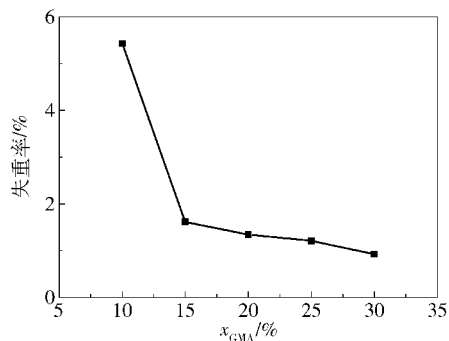


图 4 GMA 含量与涂膜失重率的关系

Fig. 4 Effect of the GMA content on the dissolving ratio

从图 3 可以看出,随着 GMA 含量的增加,亲水角逐渐增大。当 GMA 的摩尔分数由 10% 增大到 30% 时,亲水角由 12.6° 增大到 34.5°。这是由于羧基的亲水性强于羟基,而 GMA 含量增加,消耗的羧基增多。同时,GMA 含量增加,薄膜致密度增加,亲水基团的自由性变差,致使光固化膜亲水性变差。

但并非 GMA 含量越低,涂层性能越好,图 4 所示为 GMA 含量与涂膜失重率的关系。随着 GMA 含量增大,薄膜交联度增加,耐水性增强,失重率减小。共聚物的分子量在 1300 左右,平均每条分子链上约有 $0.6M_n/72 = 11$ 个丙烯酸分子。当 GMA 摩尔分数超过 15% 以后,每条链上平均接枝的 GMA 大于 1.6 个,共聚物几乎都能参与交联固化反应,从而失重率减小缓慢。从亲水性和耐水性综合考虑,合成树脂的 GMA 接枝量(摩尔分数)为 15% 时,涂层综合性能最佳,亲水角为 14.2°,失重率为 1.61%。

3 结论

(1) 低分子量(1300)、窄分布(1.85)的 AA-HPA 共聚物的合成条件为:引发剂 AIBN 的摩尔分数为 1.2%,链转移剂十二硫醇的摩尔分数为 2%。

(2) 制得亲水角为 14.2°,失重率为 1.61% 的 UV 固化亲水涂料的最佳工艺参数为:GMA 占 AA 摩尔分数的 15%、选用 HPA 为活性稀释剂且质量分数为涂液的 30%,AA 与 HPA 的质量比为 6:4。

参考文献:

- [1] 杨建文,曾兆华,陈用烈. 光固化涂料及应用 [M]. 北京:化学工业出版社,2005.
Yang J W, Zeng Z H, Chen Y L. UV curing coatings and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. (in Chinese)
- [2] Masson F, Decker C, Jaworek T, et al. UV-radiation curing of waterbased urethane-acrylate coatings [J]. Progress in Organic Coating, 2000, 39: 115-126.
- [3] 陈松,刘亚康,鲁建民,等. GMA 类丙烯酸粉末罩光清漆的制备[J]. 涂料工业,2004, 34(2): 23-25.
Chen S, Liu Y K, Lu J M, et al. Preparation of GMA based acrylic clear powder coatings [J]. Paint & Coatings Industry, 2004, 34(2): 23-25. (in Chinese)
- [4] McCormick D R. Hydrophilicizing post-treatment over chromate conversion coating; USA, 6027580[P]. 2000-02-22.
- [5] Kariya T O, Oubu T T, Kariya M N, et al. Aluminum heat exchanger and method for producing aluminum heat exchanger; USA, 4830101 [P]. 1989-05-16.
- [6] 马承银,胡忠良,潘春跃,等. 亲水性树脂的合成与亲水性的研究[J]. 试验与研究,2002 (2): 58-65.
Ma C Y, Hu Z L, Pan C Y, et al. Synthesis of hydrophilic resin and study of hydrophilicity [J]. Experiment and Research, 2002(2): 58-65. (in Chinese)

- [7] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
Pan Z R. Polymer chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007. (in Chinese)
- [8] 欧霄巍, 聂俊, 何勇. 一种低分子量带有羧基的聚丙烯酸酯丙烯酸树脂的制备和性质[J]. 影像科学与光化学, 2010, 28(3): 182-192.
Ou X W, Nie J, He Y. Preparation and properties of low molecular weight polyacrylate acrylic resin containing carboxylic group [J]. Imaging Science and Photochemistry, 2010, 28(3): 182-192. (in Chinese)

Preparation and properties of a UV cured hydrophilic coating

OU JinHua LIU YaKang JIA ChunHua

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A novel method to prepare a hydrophilic coating is described in this paper whereby a hydrophilic acrylate resin was modified by grafting glycidyl methacrylate (GMA), which after curing under UV had excellent hydrophilicity and water tolerance. A study was conducted of the factors affecting the molecular weight of the acrylate copolymer and the coating properties. The results showed that the copolymer molecular weight was about 1300 and the polydispersity index (PDI) was 1.85 when the mole fraction of the initiator was 1.2% and the mole fraction of the chain transfer agent was 2%. The UV cured coating possessed favorable overall performance with a water contact angle of 14.2° and a weight loss ratio of 1.61% when the weight proportion of acrylic acid and hydroxypropyl acrylate (HPA) was 6:4, the mole fraction of GMA was 15% and the mass fraction of the reactive diluent HPA was 30%.

Key words: hydrophilic; UV curing; acrylate; glycidyl methacrylate