

紫外光固化无机-有机复合涂层的制备与性能研究

刘风国, 但宝华, 薛向欣, 杨 合
(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用共混法制备了基于环氧丙烯酸酯(EA)的含纳米 SiO_2 粒子的无机-有机紫外光固化复合涂层, 并对其结构、热稳定性和物理性能进行了检测. 结果表明, 纳米 SiO_2 粒子在涂层内部形成了含 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的交联网络结构, 这种结构有助于改善涂层的热稳定性. SiO_2 的质量分数为 5% 时, 复合涂层的热稳定性最高. 随着 SiO_2 添加量的增加, 复合涂层的光泽度降低. 加入适量的纳米 SiO_2 粒子可以提高涂层的硬度, 当添加量为 3% ~ 5% 时, 复合涂层的铅笔硬度可以达到 3H.

关 键 词: 紫外光固化涂层; 复合涂层; 环氧丙烯酸酯; SiO_2 纳米粒子; 热稳定性

中图分类号: TQ 630 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2014)03-0388-04

Preparation and Properties of UV Curable Inorganic-Organic Composite Coatings

LIU Feng-guo, DAN Bao-hua, XUE Xiang-xin, YANG He

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: XUE Xiang-xin, E-mail: xuexx@mail.neu.edu.cn)

Abstract: UV curable inorganic-organic composite coatings containing SiO_2 nanoparticles based on the epoxy acrylate (EA) were prepared by the blending method. The structure, thermal stability and physical properties of the composite coatings were investigated. The results indicated that $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ crosslinked network structures are generated in the coatings due to the incorporation of SiO_2 nanoparticles, which contributed to improve the thermal stability of the coatings. The composite coating with 5% mass fraction of SiO_2 nanoparticles exhibits the most excellent thermal stability. With the increase of the content of SiO_2 , the gloss of the coatings decreases. Moreover, the reasonable amounts of SiO_2 addition can improve the hardness of the coatings. When the mass fraction of SiO_2 is 3% ~ 5%, the composite coating exhibits 3H pencil hardness.

Key words: UV curable coating; composite coating; epoxy acrylate; silica nanoparticles; thermal stability

在紫外光的辐照下, 液态紫外光固化涂料中的光引发剂受激发产生自由基或阳离子, 从而引发涂料中具有反应活性的物质间发生链式聚合反应, 从而实现涂料的固化. 与传统溶剂型热固化涂料相比, 紫外光固化涂料具有低挥发性有机化合物(VOC)排放、固化速度快、能耗低、适用性广等特点, 是一种高效环保型涂料^[1].

单纯的有机涂料由于其内部分子的结构特点, 存在硬度低、热稳定性差、耐磨性差以及固化

收缩率高等缺点, 有时候不能满足实际使用的要求. 于是人们开发了无机-有机复合涂料来克服单一有机涂料的性能弱点, 通过无机-有机各组分的协同作用, 改善涂料的使用性能^[2-5].

紫外光固化无机-有机复合涂料是涂料开发的新研究方向, 近些年来, 得到了迅速的发展^[6-11]. 本文采用共混法制备了基于环氧丙烯酸酯(EA)的含纳米 SiO_2 粒子的无机-有机紫外光固化涂层, 并考察了纳米 SiO_2 粒子的不同添加量

对涂层结构、热稳定性、光泽度和硬度等性能的影响.

1 实验材料和实验方法

本实验所用环氧丙烯酸酯(EA)购自江门市恒光新材料有限公司,二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)购自天津市化学试剂研究所,KH-560、三乙醇胺(TEA)、二苯甲酮(BP)、甲醇、氨水和正硅酸四乙酯等试剂均购自国药集团化学试剂有限公司.所有试剂使用前均未经任何预处理.

SiO₂ 纳米粒子的制备:根据文献[12],采用溶胶-凝胶法,以 TEOS 为硅源,甲醇为溶剂,氨水为催化剂在超声作用下制备了 SiO₂ 纳米粒子.

SiO₂ 纳米粒子的改性:先将 KH-560 加入到 0.1 mol/L HCl 中,使其在 70 ℃下水解 30 min.然后将适量的 SiO₂ 纳米粒子加入到 KH-560 水解液中,在磁力搅拌下升温至沸腾(80 ℃左右),保持 4 h 后冷却至室温,随后进行离心分离,得到固体产物即为改性的 SiO₂ 纳米粒子.

紫外光固化复合涂料的制备:紫外光固化涂料的组成如表 1 所示.采用共混法分别制备 SiO₂ 质量分数为 1%、3%、5% 和 7% 的紫外光固化复合涂料.

表 1 紫外光固化涂料的组成

Table 1 The compositions of UV curable coatings

化学成分	作用	质量分数/%
EA	低聚物	43
TPGDA	活性稀释剂	53
BP	光引发剂	3
TEA	助引发剂	1

复合涂料的固化:使用 20 μm 线棒涂布器将涂料涂覆在载玻片上,在紫外光固化机(RW-UVAD301-501y)上用 6 000 W 高压汞灯照射一定时间使涂料固化成膜.

红外光谱表征:使用 Nicolet 380 型傅立叶变换红外光谱仪对复合涂层进行结构的表征.

热重分析:使用 STA449 F3 型同步热分析仪对复合涂层进行热重分析测试.在氮气气氛下,升温速度为 20 ℃/min;温度范围为室温到 700 ℃.

光泽度测试:依据 GB/T 13448—2006 规定,用 HP-380 型多角度光泽计进行测试.

铅笔硬度测试:依据 GB/T 13448—2006 规定,用 QHQ-A 型铅笔硬度计进行测试.

2 结果与讨论

2.1 紫外光固化复合涂层的结构

不同纳米 SiO₂ 含量的紫外光固化复合涂料固化后的红外光谱如图 1 所示.在不加 SiO₂ 的涂层的 IR 图谱中可以看到,1 510 cm⁻¹ 是 EA 中的苯环特征振动峰,1 725 cm⁻¹ 处是 C=O 的特征振动峰.3 460 cm⁻¹ 为羟基特征吸收峰,2 925 cm⁻¹ 附近处为 C—H 的伸缩振动峰,1 100 cm⁻¹ 为 C—O—C 反式伸缩振动,834 cm⁻¹ 为 C—O—C 顺式伸缩振动.而加入 SiO₂ 后涂层的 IR 图中除保留了原有机结构的特征峰外,1 100 cm⁻¹ 处的吸收峰强度增加,这是复合涂层中 Si—O 键的反对称伸缩振动峰与原 C—O—C 反式伸缩振动重合的结果.470 cm⁻¹ 处也出现了新的吸收峰,这归属于 Si—O—Si 键的对称伸缩振动峰,这证明复合涂料形成了 Si—O—Si 结构,而且随着改性纳米无机粒子添加量从 1% 到 7% 的增加,相对吸收强度变得更大,说明了在复合涂层中形成了更加致密交联的 Si—O—Si 网络结构.

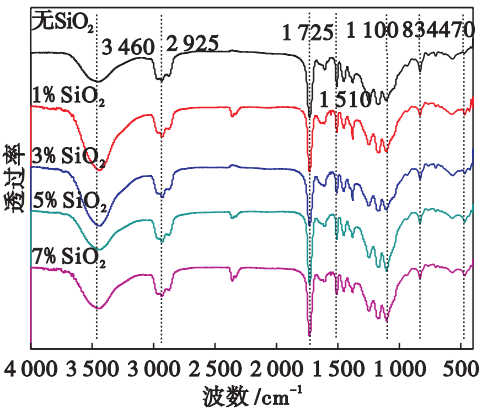


图 1 不同纳米 SiO₂ 含量的复合涂层的红外光谱
Fig. 1 FTIR spectra of the composite coatings with various contents of SiO₂ nanoparticles

2.2 紫外光固化复合涂层的热稳定性

图 2 为不同纳米 SiO₂ 含量的固化涂层的 TGA 曲线.从图中可以看到在升温初始阶段因样品周围气氛热膨胀造成的表观增重,但并不会影响对涂层热稳定性的考察.表 2 总结了各涂层失重量为 10%、30% 和 50% 的温度,分别记为 $t_{10\%}$, $t_{30\%}$ 和 $t_{50\%}$.从表 2 中可以发现,添加纳米 SiO₂ 粒子不同程度地改变了纯 EA 涂层的失重温度.其中提高失重温度最大的是添加 5% 纳米 SiO₂ 粒子的复合涂层,说明该涂层的热稳定性最高.从 IR 的结构分析可知,纳米 SiO₂ 在复合涂层中形

成了交联的 Si—O—Si 网络结构,这种网络结构在受热时起到了阻止高分子聚合物降解的作用,从而提高了复合涂层的热稳定性.但是添加 7% 纳米 SiO₂ 粒子的复合涂层的热稳定性会变差,可能由于添加量过大引起了纳米粒子的团聚,失去了部分原有的保护作用.

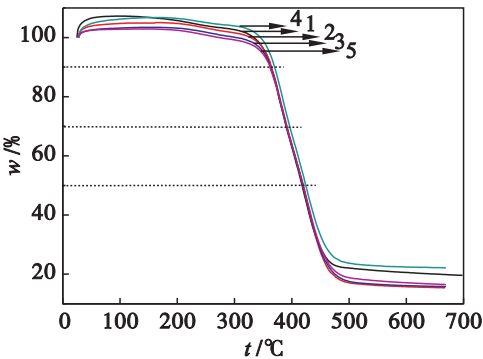


图 2 不同纳米 SiO₂ 粒子含量的复合涂层的 TGA 曲线
Fig. 2 TGA curves of composite coatings with various contents of SiO₂ nanoparticles
1—EA; 2—EA + 1%SiO₂; 3—EA + 3%SiO₂; 4—EA + 5%SiO₂; 5— EA + 7%SiO₂.

表 2 复合涂层失重 10%,30% 和 50% 的温度			
Table 2 The temperatures of composite coatings at weight loss of 10%,30% and 50%			
涂层组成	$t_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$t_{30\%}/^{\circ}\text{C}$	$t_{50\%}/^{\circ}\text{C}$
无 SiO ₂	364.4	390.4	418.4
1% SiO ₂	364.2	392.2	419.1
3% SiO ₂	362.6	390.8	420.6
5% SiO ₂	371.1	396.6	424.7
7% SiO ₂	362.4	391.1	420.5

2.3 紫外光固化复合涂层的物理性能

不同纳米 SiO₂ 添加量的紫外光固化复合涂层的光泽度和铅笔硬度如表 3 所示.

表 3 复合涂层的光泽度和铅笔硬度					
Table 3 The gloss and hardness of composite coatings					
$w(\text{SiO}_2)/\%$	0	1	3	5	7
光泽度/PU	312	274	183	167	134
铅笔硬度/H	1	2	3	3	2

光泽度测试结果表明,随纳米 SiO₂ 含量的增加,复合涂层的光泽度逐渐减小.从宏观形貌来看,随着 SiO₂ 含量的增加,复合涂层的透明度变差.其原因是一方面纳米 SiO₂ 粒子弱化了涂层的镜面反射致使光泽度降低,另一方面无机颗粒的引入也给固化涂层表面的平整程度造成了一定的影响.

铅笔硬度测试表明,随着纳米 SiO₂ 含量增加,涂膜的硬度增加,当纳米 SiO₂ 质量分数为 3% ~ 5% 时,涂层的硬度由填充前的 1H 提高到 3H.当 SiO₂ 质量分数达到 7.0% 时,涂膜硬度会下降到 2H.分析认为,与前述热稳定性下降的原因一样,由于纳米粒子间发生团聚,无机粒子与有机聚合物间结合力下降,从而导致硬度下降.

3 结 论

- 1) 通过共混法制备了基于 EA 的无机 - 有机紫外光固化复合涂层,FTIR 光谱表明在涂层的内部形成了含 Si—O—Si 的交联网络结构.
- 2) 纳米 SiO₂ 粒子的加入可以改善涂层的耐热性,当添加量为 5% 时,复合涂层的热稳定性最好.
- 3) 随着 SiO₂ 添加量的增加,复合涂层的光泽度降低.
- 4) 纳米 SiO₂ 粒子的加入可以提高涂层的硬度,当添加量为 3% ~ 5% 时,复合涂层的铅笔硬度可以达到 3H.

参考文献:

[1] Wu S B. Cycloaliphatic epoxide cross-linked waterborne and UV curable coatings [D]. Fargo: North Dakota State University,1998.

[2] Mishra R S,Mishra A K,Raju K V. Synthesis and property study of UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate/ ZnO hybrid coatings[J]. *European Polymer Journal*,2009, 45:960 - 966.

[3] Karatas S, Hosgor Z, Menciloglu Y, *et al.* Synthesis and characterization of flame retarding UV-curable organic-inorganic hybrid coatings[J]. *Journal of Applied Polymer Science*,2006,102:1906 - 1914.

[4] Karatas S,Kızılkaya C,Kayaman A N,*et al.* Preparation and characterization of sol-gel derived UV-curable organo-silica-titania hybrid coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007,60:140 - 147.

[5] Xu K,Zhou S X, Wu L M. Dispersion of γ -methacryloxy-propyltrime-thoxysilane-functionalized zirconia nanoparticles in UV-curable formulations and properties of their cured coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*,2010,67:302 - 310.

[6] 王颖,杨合,刘凤国,等. EA/POSS 纳米复合材料的相容性及热稳定性[J]. *东北大学学报:自然科学版*,2013,34(1): 95 - 97.

(Wang Ying, Yang He, Liu Feng-guo, *et al.* Miscibility and thermostability of epoxy acrylate-POSS nanocomposites[J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*,2013,34 (1):95 - 97.)