

固化氛围对丙烯酸酯紫外光固化材料表面性能的影响

骆燕 王德海

(浙江工业大学化学工程与材料学院 杭州 310014)

摘要 在空气或氮气氛围下对同样配方的光敏树脂进行紫外光固化, 固化膜的表面能测定表明, 空气中固化材料的表面能大于氮气中固化材料。固化膜的元素分析和衰减全反射-傅立叶变换红外光谱 (Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR) 分析表明, 氧阻聚反应并未导致空气下固化的材料中氧含量的明显变化, 其红外谱图中未见有过氧基团的吸收峰, 但其表面富集有较多的吸电子基团; 而氮气下固化的材料表面存在较多的碳碳单键。X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 分析表明, 不同的固化氛围使材料表面 Cls 和 O1s 原子结合能产生差异。说明固化氛围影响固化速率, 使固化过程中固化膜组成分布或聚集态密度产生差异, 最终使固化层的表面化学组成乃至表面能存在差别。

关键词 固化氛围, 氧阻聚, 元素分析, 衰减全反射-傅立叶变换红外光谱, X 射线光电子能谱

中图分类号 TQ57, TQ317.2

光固化技术能有效控制空气污染, 大大减少挥发性有机物的排放^[1], 正在逐步取代木材、金属装饰和印刷等行业中的传统涂料或油墨, 并不断开辟新的应用领域^[2], 如快速制造^[3]和微电子技术领域^[4]。在诸多应用中, 固化层表面性质越来越受关注。这不仅关系到固化产品外观品质, 而且还影响到涂层的再涂敷性^[5]。快速成型技术中, 更是要解决涂层与涂层间的相互作用和影响问题。涂层的表面性能与固化环境 (包括配方体系、固化氛围和基材等) 有着紧密联系。我们曾设计了特定结构的探针组分 (包括单体), 研究紫外光固化材料的表面性能, 并着重探讨固化过程中的组分迁移现象^[6,7]。在此同时, 我们也发现固化氛围 (氮气或空气) 对材料表面能有一定影响。针对这一问题, 本文用各种表面分析手段研究固化材料的表面性能, 探讨固化氛围对紫外光固化材料表面性能的影响。

1 材料和方法

1.1 实验原料

预聚物和引发剂同文献[6]、[7]; 单体: 1, 6-己二醇二丙烯酸酯 (1,6 Hexanediol diacrylate, HDDA)、二缩三丙二醇二丙烯酸酯 (Tripropylene glycol diacrylate, TPGDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸

酯 (Trimethylolpropane triacrylate, TMPTA), 均为东莞宏德化学工业公司; 标准测试液体同文献[6]、[7]。

1.2 主要实验仪器与设备

LT2000 型 UV 固化机, 河北蓝天特种灯具发展有限公司; JC2000A 静滴接触角、界面张力测量仪, 上海中晨仪器制造厂; Flash EA-1112 元素分析仪, Thermo Electron SPA; Microlab 310F X 光电子能谱仪, 英国 VG 公司; Nexus FTIR 光谱仪及其 ATR 附件, 美国 Nicolet 公司。

1.3 实验方法

配料、涂布及固化方法同文献[6], 固化膜接触角测定和表面能计算方法见文献[7]。将固化层样品从玻璃基材上取下, 对材料表面分别进行元素分析、衰减全反射-傅立叶变换红外光谱 (Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR) 和 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 分析。

2 结果与讨论

2.1 固化膜表面和界面的表面能

对空气或氮气下固化得到的固化膜, 用探针液

浙江省自然科学基金 (Z503236) 资助

第一作者: 骆燕, 女, 1981 年 9 月出生, 2004 年毕业于浙江工业大学化学工程与材料学院, 现为该校硕士研究生, 研究方向: 紫外光固化材料表面性能的研究

通讯作者: 王德海

收稿日期: 初稿 2006-07-03, 修回 2006-08-30

滴（水和二碘甲烷，它们的表面张力分别为 $72.8\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 $50.8\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ），以静滴接触角测试法测定它们的接触角，根据 Owens 等^[8,9]的理论方法求出固化材料的表面能。空气和氮气下固化的材料表面能分别为 $48.70\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $45.65\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

不同氛围下固化膜表面能差异的原因可能有两个：一是空气中的氧参与了固化反应，提高了表面能。空气中固化时，材料的表层部分发生氧阻聚反应，空气中的氧分子与自由基反应生成过氧化物^[10,11]，从而增大其表面能。如系这一原因，则外界氧参与反应会使固化膜组分发生变化，即空气下固化膜的氧含量会高于氮气下固化膜。另一个可能原因则是不同气氛的固化过程导致固化膜组成分布或是聚集态密度产生差异。固化膜组成重新分布，系组分迁移而致^[6,7]，按热力学原理，表面能低的组分有富集到聚集态表面使整个体系能量降低的倾向^[12]。紫外光固化过程中，为降低材料的表面能，表面张力较小的小分子也会从光固化材料的本体向材料的表面偏移。空气中固化时，材料表层发生氧阻聚反应，本体将先固化而张力升高，从而拉动富集于材料表面的小分子向下迁移，使表层中的环氧丙烯酸树脂增加。而氮气中固化时，表层无氧阻聚而很快固化，因而小分子富集到表面，且不仅是小分子，非极性基团（如 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ ）^[13]也会由于分子的内旋转作用，优先在其表面进行排布，使表面非极性大大增加。聚集态密度产生差异的原因，是氧阻聚减慢了原来过快的表面固化速率，使涂层中的组分有充分的松弛运动时间进行调整，从而分子得到较有序的排列，使材料所占体积减小，整个体系包括材料表面区域的密度增加。对于高分子材料，体系密度增加，表面能也将增加（ $\gamma = \gamma^0 \rho^n$ ）^[14]。此时，空气中的氧最终并未残留在固化膜中。

这两种因素可使固化膜表面性能出现差异，但作用机理却完全不同。为明确空气中固化产物中有否氧残留，我们对不同氛围下固化的薄膜作了元素分析。

2.2 元素分析

表 1 是上述 $30\mu\text{m}$ （湿膜厚度）样品元素分析的结果：

Table 1 Elemental composition of the films cured in air or under N_2 (%)

	C	H	O
Air side	62.79	7.58	29.63
N_2 side	62.75	7.55	29.70

从表 1 可知，空气和氮气下固化所得的材料 C、H、O 含量基本无差异，亦即空气中固化时虽发生了氧阻聚反应，但未导致材料中氧含量发生明显变化。这一分析表明，空气中固化时氧分子可能参与一些化学反应^[10,11]，形成过氧化物，但在我们研究的体系中，固化完成后，材料中氧组分增加的可能性非常低。

不同氛围下固化材料表面结构以及特征基团分布的差异，可由 ATR-FTIR 分析作进一步探究。

2.3 红外反射（ATR-FTIR）分析

ATR-FTIR 可分析物质表层成分结构，是透射 FTIR 制样效果不理想（或制样复杂）的样品及表面结构分析的有力工具^[15]。

湿膜厚度为 $30\mu\text{m}$ 的固化材料表面的 ATR-FTIR 分析结果见图 1。其中(a)的波数范围为 $1300\text{—}800\text{cm}^{-1}$ ，(b)为 $3600\text{—}1300\text{cm}^{-1}$ 。

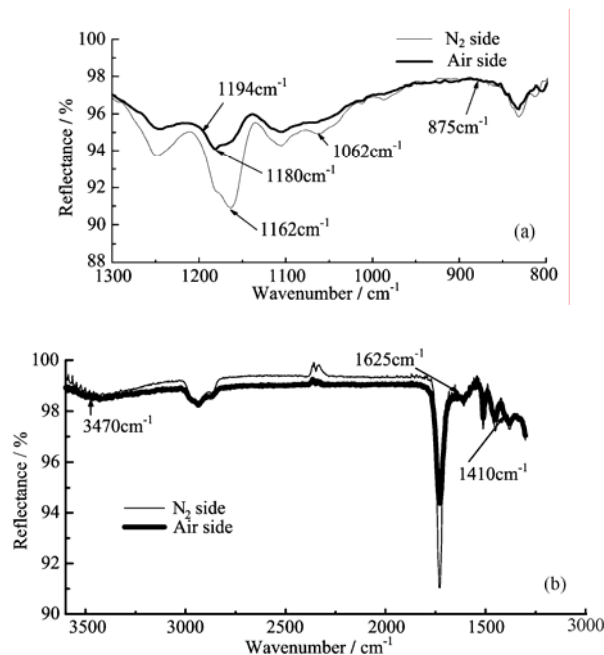


Fig.1 ATR-FTIR spectra of surfaces of the films cured in air or under N_2

由图 1 (a) 可知，两条谱带存在一定差异，说明固化氛围对固化材料的表面组成和结构有所影响。氮气中固化样品 ATR-FTIR 谱的 1162cm^{-1} 处为 C-O 的吸收峰^[16]，而空气中固化样品与之相对应的特征峰则明显向高波数偏移（ 1180cm^{-1} ）。说明空气中固化时，该峰所对应的基团存在较强的诱导效应，其周围具有较强的吸电子基团而导致材料表面的极性增加。氮气中固化样品的 1062cm^{-1} 处为 C-C 的振动吸收峰^[17]，而空气中固化样品则未发现该特征峰，说明氮气中固化的材料表面存在较多的碳碳单

键或较长的碳链,使材料的表面能降低^[13]。由此可见,空气中固化材料表面中小分子含量较少,大分子的环氧树脂树脂较多,氮气下固化材料情况正好相反,而树脂的表面张力比小分子单体要大,因此空气中固化时表面能较大。这正好印证了前文有关组分迁移的推测。因此,不同的固化氛围对这些特征峰有模板效应。即不同的固化氛围会导致材料表面的基团含量以及结构组成的差异。

其次,过氧化物-OO-H基团的伸缩振动谱带位于 $3600-3400\text{cm}^{-1}$,且在 875cm^{-1} 和 1194cm^{-1} 处应出现过氧键的骨架振动和伸缩振动^[18-20]。从图1可看出,这些特征峰位置处并无明显吸收,说明氧阻聚过程中可能产生的过氧化物含量在最终固化膜中并不明显,或许在固化过程中曾产生过,但固化后该组分可能已通过分解等方式消耗掉。而在图1(b)中几乎看不到 1625cm^{-1} 和 1410cm^{-1} 处的丙烯酸酯中C=C的吸收峰^[21]。由此可推断:即使有氧阻聚影响,碳碳双键在光固化过程中也已基本转化完全,且固化膜中无明显过氧化物残留。

2.4 XPS 分析

我们还对样品进行了XPS分析。此法可分析样品最外层表面区域(10^{-10}m),能高灵敏度地获得表面元素组成和化学键状态的信息^[12]。

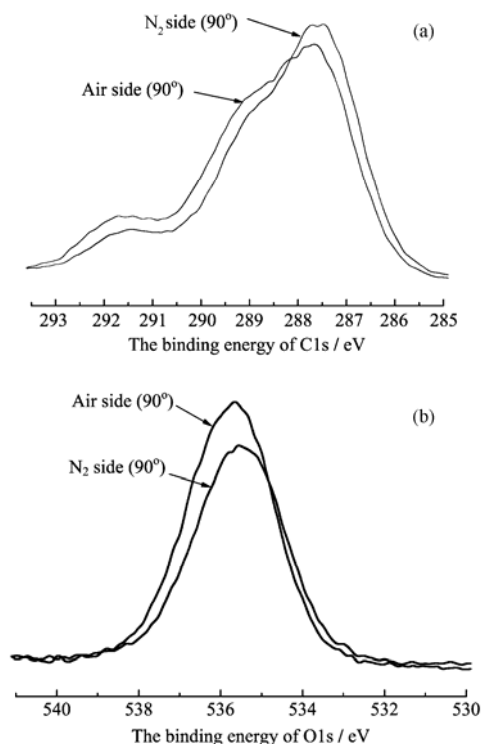


Fig.2 XPS analyses of surfaces of the films cured in air or under N_2 (take-off angle = 90°)

图2(a)和(b)分别是在空气和氮气下固化

材料表面的C1s和O1s原子的结合能曲线(掠射角为 90°)。可以看到,两种氛围固化材料的结合能曲线形状不同。图2(a)的氮气下固化材料的C1s原子结合能为 287.48eV ,空气下固化材料则为 287.76eV 。图2(b)表明,氮气和空气下固化的材料O1s原子结合能分别为 535.53eV 和 535.72eV 。可见氮气下固化材料表面这两种原子的结合能均移向低结合能方向。说明固化氛围不同,材料表面特征基团的种类和数量存在差别,特定原子(C1s原子和O1s原子)在材料表面所处的化学环境不同,因而其原子结合能有差异,并最终引起了固化材料表面能的变化。

3 结论

通过本实验,我们得出下述结论:氧阻聚作用并未导致固化材料中氧元素的残留。不同的固化氛围使固化速率发生变化,固化过程中固化膜成分分布或是聚集态密度产生差异,使最终固化层的表面化学组成乃至表面能存在差别。

参考文献

- 高青雨,李小红,刘治国. 高分子学报, 2002, (2): 245-248
GAO Qingyu, LI Xiaohong, LIU Zhiguo. Acta Polymerica Sinica, 2002, (2): 245-248
- 熊华富,郑红娟,陆山凤,等. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2): 267-270
XIONG Huaifu, ZHENG Hongjuan, LU Shanfeng, et al. Polym Mater Sci Eng, 2005, 21(2): 267-270
- Luan B, Liu X Y, Nagata J, et al. Surf Coatings Technol, 2005, 192(2-3): 323-330
- Streppel U, Dannberg P, Wachter C, et al. Opt Mater, 2003, 21(1-3): 475-483
- Bertsch A, Lorenz H, Renaud P. Sens Actuators, A: Phys, 1999, 73(1-2): 14-23
- 骆燕,王德海,蔡延庆. 辐射研究与辐射工艺学报, 2006, 24(5): 283-288
LUO Yan, WANG Deihai, CAI Yanqing. J Radiat Res Radiat Process, 2006, 24(5): 283-288
- 王德海,骆燕,蔡延庆. 辐射研究与辐射工艺学报, 2006, 24(4): 214-218
WANG Deihai, LUO Yan, CAI Yanqing. J Radiat Res Radiat Process, 2006, 24(4): 214-218
- Owens D K, Wendt R C. J Appl Polym Sci, 1969, 13(8): 1741-1747
- Asif A, Huang C, Shi W. Polym Adv Technol, 2003, 14(9):

- 609-615
- 10 Studer K, Decker C, Beck E, *et al.* Prog Org Coatings, 2003, **48**(1): 101-111
- 11 Studer K, Decker C, Beck E, *et al.* Prog Org Coatings, 2003, **48**(1): 92-100
- 12 吴宁晶, 黄礼侃, 郑安呐, 等. 高分子学报, 2005, (1): 137-141
WU Ningjing, HUANG Likan, ZHENG Anna, *et al.* Acta Polym Sin, 2005, (1): 137-141
- 13 Bongiovanni R, Malucelli G, Priola A. J Colloid Interface Sci, 1995, **171**(2): 283-287
- 14 张开. 高分子界面科学. 北京: 中国石化出版社, 1997. 43
ZHANG Kai. Interface science of polymer. Beijing: China Petrochemical Press, 1997. 43
- 15 徐琳, 王乃岩, 霸书红, 等. 光谱学与光谱分析, 2004, **24**(3): 317-319
- XU Lin, WANG Naiyan, BA Shuhong, *et al.* Spectrosc spectral anal, 2004, **24**(3): 317-319
- 16 SUN Qiuju, ZHANG Baoyan, JIA Yinggang, *et al.* J App Polym Sci, 2005, **97**(3): 1196-1201
- 17 张美珍. 聚合物研究方法. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 10
ZHANG Meizhen. Research method of polymer. Beijing: China Light Industry Press, 2000. 10
- 18 Setiowaty G, Che Man S Y B. Phytochem Anal, 2000, **11**(2): 74-78
- 19 Ibrahim N H, Yaakob B C. European J Lipid Sci Technol, 2005, **107**(12): 886-895
- 20 陆志祥, 林明德, 陈文杰, 等. 材料科学与工程, 2000, **16**(1): 92-94
LU Zhixiang, LIN Mingde, CHEN Wenjie, *et al.* Polym Mater Sci Eng, 2000, **16**(1): 92-94
- 21 Scherzer T, Decker U. Polymer, 2000, **41**(21): 7681-7690

Influence of curing environment on surface properties of ultraviolet cured acrylates

LUO Yan WANG Dehai

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

ABSTRACT Photosensitive resins were UV cured in air or under N₂, and surface energy of the cured films were measured. It was found that surface energy of the films cured in air is higher than the films cured under N₂. Elemental analysis, ATR-FTIR and XPS analysis were performed. The results show that oxygen inhibition did not result in obvious change in oxygen content of the film cured in air, and the absorption band of peroxide group could not be observed. The surface of the films cured in air were rich in electron-withdrawing groups, whereas the films cured under N₂ were rich in carbon single bonds. The different curing atmospheres also resulted in the diversity of binding energy between Cls and O1s atoms on the surfaces. These indicate that different curing atmospheres cause changes in the curing rate, distribution of the compositions and density of the polymer, resulting in differences in chemical composition of the surface and surface energy of the films.

KEYWORDS Curing environment, Oxygen inhibition, Element analysis, ATR-FTIR, X-ray photoelectron spectroscopy

CLC TQ57, TQ317