



丙烯酸聚氨酯涂料辐射固化的研究

吴惠宾 徐茂均 杜 聪 朱振康 周积春

(上海科学技术大学)

摘要 本涂料所用的树脂是丙烯酸羟丙酯, 聚丙二醇和甲苯二异氰酸酯的反应物。本反应物经某些丙烯酸酯稀释, 配制成电子束固化涂料。将此涂料涂布于木材表面, 于氮气氛下, 以 3 Mrad 的总剂量经电子静电加速器辐照。固化后测得涂膜性能优良, 作为木器表面涂料可得到令人满意的结果。

关键词 电子束工艺; 辐射固化; 丙烯酸酯涂料; 木料表面; 清漆; 齐聚物。

引 言

电子束辐射固化是采用具有不饱和双键的齐聚物或齐聚物和乙烯基单体的混合物作为基本涂料, 经电子束辐照后分子发生电离和激发^[1~2], 继而生成自由基使齐聚物、单体或它们的混合物发生交联、聚合、接枝反应, 最终形成三元网状结构而使涂料固化。

从化学结构上来说, 适用于电子束辐射固化涂料的树脂大致上有三种: 烯丙基树脂, 不饱和聚酯树脂和丙烯酸型树脂^[3~5]。烯丙基树脂来源较少, 因此一般用得较多的是后面二种。不饱和树脂成膜后漆膜硬度较高, 但是由于它对辐射敏感性较差, 因此所需辐射剂量较高; 而丙烯酸型树脂成膜后漆膜光泽度较好, 特别是具有良好的耐候性。本工作是选用丙烯酸酯型树脂作为涂料的齐聚物。

实 验 部 份

1. 树脂的合成及涂料的配制

将 0.5M 的 2,4 甲苯二异氰酸酯投入反应瓶中, 在一定温度下滴加 0.25M 的聚丙二醇, 加毕保温 1 小时, 其后升温滴加 0.5M 丙烯酸羟丙酯, 滴加完毕, 保温 2 小时, 最后加入一定量的丙烯酸酯活性稀释剂配制成清漆。

2. 辐照条件

(1) 将 $12 \times 4.5 \text{cm}^2$ 的马口铁片, 经零号砂皮纸打磨, 采用刷涂法将该涂料涂布于试片表面, 于氮气氛下, 用国产 402 型电子静电加速器, 以剂量率为 $5 \times 10^4 \text{rad/s}$ 、总剂量为 $3 \times 10^6 \text{rad}$ 进行辐照固化。

(2) 将涂料涂于以丙烯酸酯乳胶漆为底漆的木材表面, 以上述相同的条件进行辐照。

3. 红外光谱法测双键相对转化率

将涂料涂布于硅单晶薄片上, 涂膜厚度为 1mm 左右, 用 Perkin-Elmer 580-B 型红外光谱仪跟踪样品在固化过程中双键特征峰 (1623cm^{-1}) 的峰高变化, 以 $(h_0 - h_t)/h_0$ 表征涂料中双键的转化率, h_0 及 h_t 分别为辐照前和辐照后的吸收峰高度。

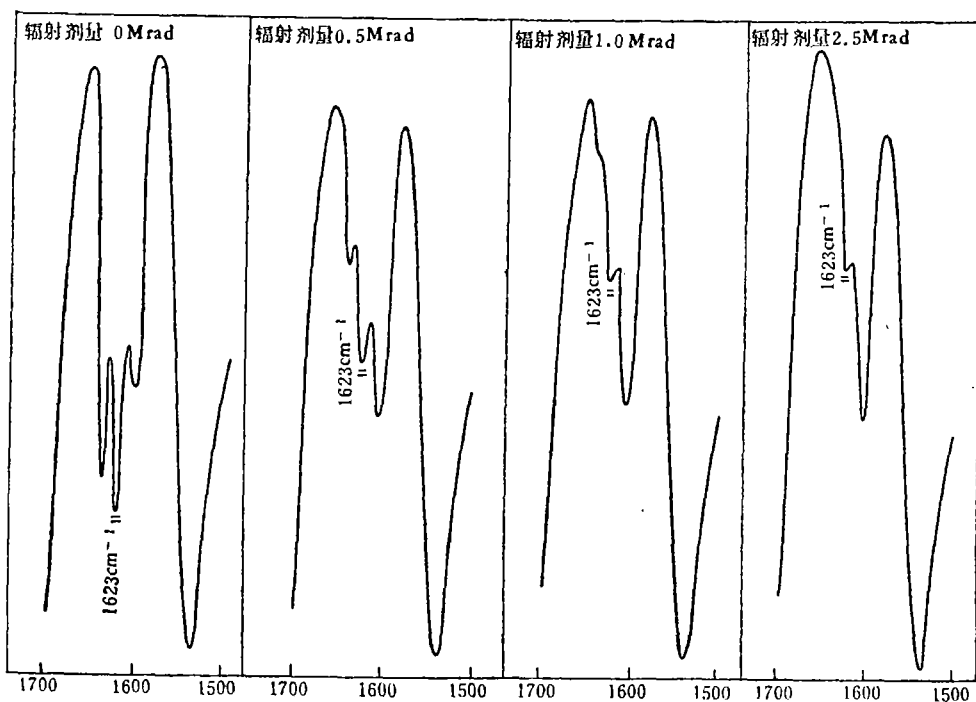


图1 不同辐照剂量下涂料红外光谱图

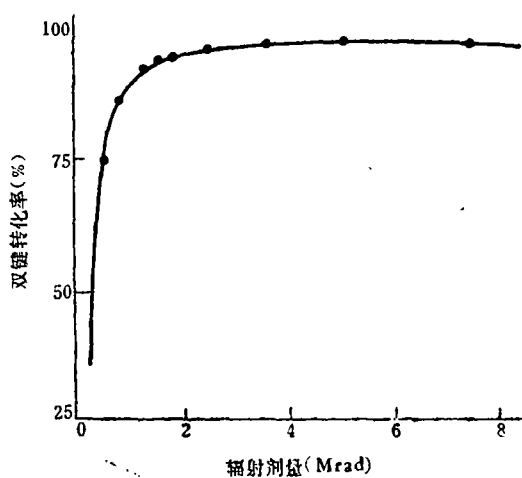


图2 辐照剂量与双键转化率的关系

4. 测定涂膜凝胶含量

称取一定量的涂膜，置于铜丝网中，放入索氏抽提器内，以甲苯为溶剂，抽提36小时，真空干燥至恒重，按下列公式进行计算：

$$g = W / W_0 \times 100\%$$

式中 g 表示凝胶含量， W_0 和 W 分别表示抽提前后的涂膜重。

结果与讨论

1. 辐照剂量的选择

剂量对涂膜理化性能有一定的影响，如果剂量太低，则涂膜固化不完全；如果剂量过高，

则会使涂膜变脆。本工作利于红外光谱法测涂膜双键吸收峰的变化来确定最佳辐射剂量。从图1、图2可见，随着剂量的增加，双键吸收峰逐渐缩小，而当剂量在2.5~7 Mrad之间，双键吸收峰基本上趋于不变，其原因主要是：随着剂量的增加，交联度也随之加大，涂层的粘度也同时随之增大，结果影响到自由基扩散速度，而且包埋在凝胶中的自由基很难进一步与双键起反应。从图2可以看出，3 Mrad的辐射剂量已足够。同时由图3和表1可以说明，选用3 Mrad作为辐射剂量是合适的，因此用红外光谱法测定双键吸收峰以确定辐射条件的方法，是一种快速而简便的方法。

2. 不同树脂含量对涂膜性能的影响

由表2看出，树脂含量在40~70%之间测得涂膜性能差异不大，含树脂50%的涂料其涂膜

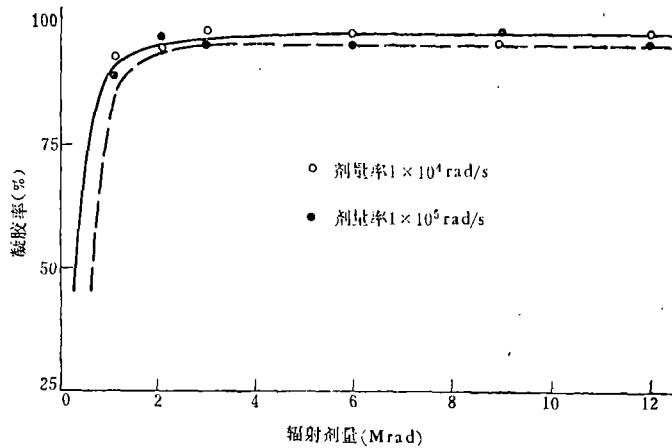


图 3 辐照剂量与凝胶含量的关系

性能较其他配方为佳。由于树脂含量的增加,涂料的粘度也相应增大,给施工带来一定的困难,因此在实际应用中,选用树脂含量在 50%左右为宜。

3. 木材表面涂膜的理化性能

将该涂料涂布于丙烯酸酯乳胶漆为底漆的木材表面,固化后根据中华人民共和国轻工业部部颁标准 SG-99-75 (1976)对木器家具性能要求测其理化性能,结果列于表 3。由表中可见,该涂膜在光泽度、附着力、耐磨性,耐热性等方面均较理想,特别是耐热性已超过国际

五级耐热标准,是目前国内涂料未曾达到的。该涂料作为家具和缝纫机台板等木器表面涂料是较为理想的。

表 1 不同剂量对涂膜理化性能之影响

剂量 (Mrad)	性能	硬度 (摆杆法)	冲击强度 (Kg·cm)	柔韧性 (mm直径)	附着力 (级)	耐溶剂性*	耐水性
2.67		0.68	50	1	1	通过	通过
4.33		0.58	50	1	2~3	通过	通过
5.78		0.60	50	1	2	通过	通过
7.22		0.65	50	1	2	通过	通过

* 耐溶剂试验中所用溶剂为 75 号汽油

表 2 不同树脂含量对涂膜理化性能的影响

树脂含量(重量%)	性能	硬度 (摆杆法)	冲击强度 (Kg·cm)	柔韧性 (mm直径)	附着力 (级)	耐溶剂性*	耐水性
40		0.59	40	1	2	通过	通过
50		0.59	50	1	1	通过	通过
60		0.59	40	1	2	通过	通过
70		0.62	50	1	1~2	通过	通过

* 耐溶剂试验中所用溶剂为 75 号汽油

表 3 木材表面涂层的理化性能

测试项目	光泽度 (%)		附着力 (%)	耐磨性 (1000g负荷, 4000转)	耐干热性 (170℃, 30min)	耐湿热性 (160℃, 30min)	耐水性 (80小时)	耐碱性 (20%Na ₂ CO ₃ , 4小时)	耐酸性 (30%醋酸, 12小时)
	原光	抛光							
	93	73	99	未暴白	无印痕	无印痕	无变化	无变化	抛光后无印痕

本工作中承蒙上海造漆厂理化室同志协助测定试片性能;上海家具研究所标准室同志测定木材表面理化性能;本室刘惠福、王庆生同志担任辐照工作,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] A. Charpiro, "Radiation Chemistry of Polymeric system", Chap. 2, pp.38~41. John Wiley and sone, Inc, Great Britain, 1962.
- [2] A. Charlesby, "Atomic Radiation and Polymers", Chap. 3, p. 25, Rergmon Press Oxford, 1960.
- [3] U. S. P, 3895171.
- [4] U. S. P, 3882187.
- [5] Br. Pat, 1373218.

(1983年2月4日收到)

ELECTRON BEAM RADIATION CURING OF POLYURETHANE ACRYLATE COATING

Wu Weibin Xu Moujun Du Cong Zhu Zhenkang Zhou Jichun

(Shanghai University of Science and Technology)

ABSTRACT Polyurethane acrylate coating was prepared by diluting the reation products of hydroxypropyl acrylate, polypropylene glycol and toluene diisocynate with some acrylates. The varnish was applied to the surface of wood and was irradiated by electron beam under nitrogen atmosphere with total dose 3 Mrad. Properties of this coating were examined and proved to be excellent.

KEY WORDS Electron beam processing; Radiation curing; Acrylate coating; Wood surface; Varnish; Oligomer.