

辐照-应变法研究光固化体系活性

居学成 徐茂均 胡和丰 马瑞德

(上海科技大学射线应用研究所, 上海 201800)

摘要 利用 N-121 型 UV 固化测试仪测定光固化体系的固化进程, 研究了活性稀释剂的官能度、光引发剂浓度及光照强度等对光固化速度的影响。

关键词 紫外光固化, 辐照-应变法, 丙烯酸类涂料

伴随紫外光固化技术的发展, 对光固化体系活性的研究方法也在不断更新。目前常用的有红外光谱法、摆锤硬度法和凝胶含量法等^[1-3]。利用紫外光固化测试仪对固化体系进行辐照-应变试验是最新出现的一种方法^[4,5]。该方法用于研究光固化体系的活性, 不仅直观明了, 而且快速高效。

1 测试原理

涂层在固化过程中, 其硬度的变化速率直接受固化速度支配。当某些因素促使固化速度改变时, 涂层硬度的变化速率也随之相应改变。

使用 N-121 型 UV 固化测试仪(UV Curing Tester), 它通过一根可前后偏转的探头, 以一定的压力压在被测涂层样品上, 当被测样品在给定发射波长(254 nm 和 355 nm) 和光照强度的紫外光源下以一定速度通过时, 随着固化反应的进行, 涂层硬度将发生改变, 其表面阻力也随之改变, 这样使探头的偏转角也发生变化, 并借助记录仪同步显示光固化进程的轨迹, 形成一条如图 1 所示的轨迹曲线。

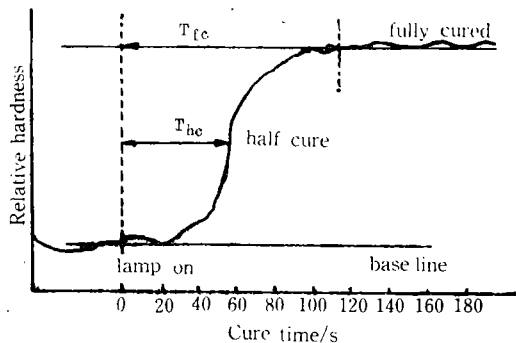


Fig 1. An example of UV cure trace graph

2 实 验

2.1 原料

聚醚型丙烯酸聚氨酯齐聚物(PUA), 丙烯酸环己酯(CHA), 二缩三乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA), 1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA), 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA), α -羟基环己基苯甲酮(HCPK)。上述原料均为自制。

2.2 试验条件

仪器为 N-121 型紫外光固化测试仪(Thomas Swan and Co. Ltd., Consett Co. Durham, England), 试验条件: 传送速度 3 cm/min; 探头压力 4; 测试延迟长度 1 cm; 曝光长度 29 cm;

第一届中国辐射固化会议论文

收稿日期: 1994-04-30

灯源由输出波长分别为 254 nm 和 355 nm 的二根中压汞灯组成；光照强度 10 mW/cm²；灵敏度 25；在大气环境下测试。

2.3 实验步骤

将预先配制的被测涂料样品用 K-bar No.4(36 μm)不锈钢螺纹涂棒均匀刮涂在宽 2 cm、长 20 cm 的白色铜版纸上，并将其固定在宽 5 cm、长 40 cm 的玻璃载板上，再一起送入测试仪的进样端，测试仪将在上述预定的测试条件下，自动测试样品的固化轨迹，并同步记录。

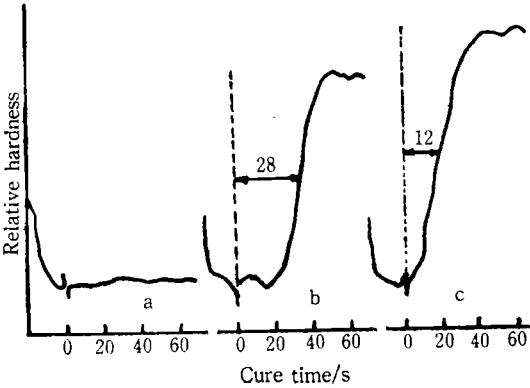


Fig 2. The effect of functionality of acrylate monomer in UV curable system on the cure speed Formulation,
(a) urethane acrylate 45%, HCPK 2% and CHA 53%
(b) urethane acrylate 45%, HCPK 2% and TEGDA 53%
(c) urethane acrylate 45%, HCPK 2% and TMPTA 53%

对光固化活性有一定的影响之外，单体的活性，即单体的双键被光引发剂分解产生的游离基引发成链增长游离基的活泼程度，对光固化活性影响极大。体系内双键浓度愈高且单体活性愈大，形成的链增长游离基浓度愈高，愈易克服氧的抑制效应，诱导期就愈短，体系的光固化活性就愈高。

比较图 2 中 b、c 两条轨迹曲线还可发现，组分 c 完全固化后的相对硬度比 b 组分的大，这是因为三官能度单体产生的交联度比二官能度单体产生的大。

3.2 光引发剂浓度对体系光固化活性的影响

在 PUA 与 HDDA 重量比为 45:55 的体系中使用不同浓度的 HCPK 光引发剂，当光源输出效

3 结果与讨论

3.1 丙烯酸酯单体的官能度对体系光固化活性的影响

由 45 %PUA、2 %HCPK 和 53%CHA、TEGDA 或 TMPTA 组成的 a、b 和 c 三只被测样品，当光源输出效率为 100%时，经测试仪测试后固化轨迹曲线见图 2。

由图 2 可见，用CHA 单体作为活性稀释剂的组分 a，在测试状态下基本没有固化；以 TEGDA 为活性稀释剂的组分 b，当固化程度达到 50%时，耗时为 28 s；而以 TMPTA 为活性稀释剂的组分 c，T_{hc} 为 12 s。另外还发现，b 组分光固化反应的诱导期为 14 s，而 c 组分的诱导期几乎为零。这是因为在活性稀释剂浓度相同的情况下，除了双键当量 (CHA 为 153, TEGDA 为 129, TMPTA 为 98.7) 的差异

Tab 1. The relation of photoinitiator concentration vs the cure speed

Photoinitiator concentration/%	T _{fc} /s	T _{hc} /s	Induced period/s	T _{fc} minus the induced period/s
1	40	24	20	20
2	34	19	14	20
3	32	18	13	19
4	30	18	12	18
6	30	18	11	19

率为100%时, 经辐照-应变试验后, 试验结果见表1。

表1表明, 当体系中光引发剂用量在1%—4%之间时, 达到完全固化或50%固化时, 所需时间随光引发剂浓度的提高而缩短。当光引发剂用量少时, 经光解产生的游离基浓度就低, 并在很大程度上被空气中的氧淬灭, 故诱导期长; 而当光引发剂用量超过4%时, 光照下产生的游离基数量提高, 游离基之间的碰撞机会增加, 双基终止的机率也就增大, 因此固化时间趋于平稳。

由表1可见, 由氧效应造成的诱导期长短是影响光固化活性的主要因素。

3.3 光照强度对体系光固化活性的影响

由图3可见, 高强度光照下的涂层固化活性要比低光照强度下的大得多, 这种结果可从以下几方面解释:

(1) 光引发速率与入射光强度成正比。提高光强有利于光引发剂分解产生游离基。

(2) 当光照强度增大时, 固化反应加快, 固化时间缩短, 涂层粘度迅速增加, 这样可以更有效地抑制氧的扩散, 减少氧的干扰, 进一步加速固化反应; 相反, 光照强度减弱, 有利于氧的扩散, 固化速度减慢, 固化时间延长, 诱导效应更加明显。

(3) 提高光源强度, 涂膜吸收的热量也将增加, 在一定程度上, 也会使固化速度加快, 从而缩短了固化时间。

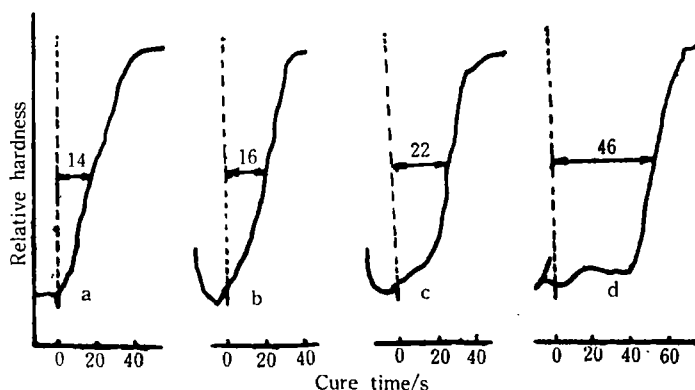


Fig 3. The effect of UV irradiation intensity on the cure speed. The sample consists of urethane acrylate 45%, TMPTA 53%, HCPK 2% a, b, c, and d indicate the curing trace graphs, respectively when UV lamp output is 100%, 75%, 50% and 25%

参 考 文 献

- 1 孙勤良编译. 化工新型材料, 1991, 8: 30
- 2 葛家新等. 上海科技大学学报, 1992, 15(1): 11
- 3 Norman S A et al. Eur. Polym. J. 1990, 26(12): 1345
- 4 Peeter S et al. Eur. Polym. Paint Colour J., 1991, 181: 4279
- 5 Johnson M A et al. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1990, 73(10): 415

STUDY ON THE REACTIVITY OF UV CURABLE SYSTEM BY IRRADIATION-STRAIN METHOD

Ju Xuecheng Xu Maojun Hu Hefeng Ma Zueteh

(*Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University of Science and Technology,
Shanghai 201800*)

ABSTRACT In this paper, the curing process of UV curable systems was introduced using N-121 model UV Curing tester. Influence of the functionality of reactive diluents, the concentration of photoinitiator in curable composition and the UV light intensity on the curing reactivity were also investigated.

KEYWORDS UV curing, Irradiation-strain method, Acrylic coating