

UV 固化环氧丙烯酸酯-纳米 Al_2O_3 颗粒复合涂层的性能

高鹏, 薛向欣

(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 制备了 UV 固化环氧丙烯酸酯-纳米 Al_2O_3 复合涂料. 对纳米复合涂层的硬度、附着力、耐腐蚀性及热稳定性等性能进行了表征, 并考察了纳米 Al_2O_3 对涂层性能的影响规律. 结果表明, 涂层硬度及附着力先随纳米 Al_2O_3 添加量增加而提高, 添加量为 2% 时, 涂层附着力达 1 级; 添加量为 3% 时, 涂层铅笔硬度达 6H; 添加量继续增大, 涂层硬度及附着力均下降. 对纳米复合涂层的热重分析和电化学阻抗谱分析结果表明, 加入纳米 Al_2O_3 能提高涂层的热稳定性, 但加入未改性纳米 Al_2O_3 使涂层的耐腐蚀性下降.

关键词: UV 固化; 纳米复合材料; 环氧丙烯酸酯; 涂层

中图分类号: TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)03-0603-05

1 前言

光固化涂料具有低 VOC 排放、节能等突出的环境友好特征. 传统光固化涂料以有机聚合物树脂为成膜物. 无机纳米材料在具备纳米材料优异特性的同时, 也具备一般无机材料的尺寸稳定性、优良的力学性能及耐热性. 将无机纳米材料引入光固化涂料中可得到性能更为优异的聚合物纳米复合涂层, 在光固化涂料领域正日益受到关注^[1].

纳米 Al_2O_3 以其高硬度、高强度、热稳定性好、耐磨、耐腐蚀等优异性能在许多领域得到应用^[2]. 目前, 有关纳米 Al_2O_3 在紫外光固化涂料中应用的研究已有报道. Kardar 等^[3]在紫外光固化环氧丙烯酸酯涂料中加入纳米 Al_2O_3 的活性稀释剂分散液, 使涂层的耐磨性提高并具有一定的自修复能力, 同时使涂层的硬度降低. Chen 等^[4]制备了一种在 PVC 塑料表面有良好附着力的紫外固化纳米 Al_2O_3 复合涂料, 纳米 Al_2O_3 的加入使涂层的耐磨性显著提高, 且在较高的填充量下涂层仍保持很高的透明度. Esposito 等^[5]研究了纳米级勃姆石/脂肪族环氧树脂阳离子紫外光固化体系的固化动力学及固化膜性能, 结果显示, 固化膜有较高的透明度; 纳米级勃姆石的加入降低了体系的光固化速率, 也使固化膜的玻璃化温度略微降低. Landry 等^[6]将偶联剂改性的纳米 Al_2O_3 加入到以脂肪族聚氨酯丙烯酸酯和双酚 A 环氧丙烯酸酯为低聚物的紫外光固化体系中, 对涂层固化过程动力学研究表明, 添加一定量硅烷偶联剂改性的纳米 Al_2O_3 对涂层的固化有促进作用. 现有的报道对纳米 Al_2O_3 复合体系光固化动力学及涂层性能均有涉及, 在

涂层性能方面多侧重于纳米 Al_2O_3 对涂层硬度和耐磨性的影响研究, 有关纳米 Al_2O_3 复合涂层耐腐蚀性能的研究还未见报道. 本工作制备了环氧丙烯酸酯/纳米 Al_2O_3 复合光固化涂料, 对涂层的硬度及附着力进行了测试, 用电化学阻抗谱和热重分析评价了复合涂层的耐腐蚀性能和热稳定性, 研究了纳米 Al_2O_3 对涂层附着力、硬度、耐热及耐腐蚀性能的影响规律.

2 实验

2.1 材料

双酚 A 型环氧丙烯酸酯, 按文献[7]方法制备: 将 E-51 环氧树脂在四口烧瓶中加热至一定温度, 用恒压滴液漏斗缓慢滴加丙烯酸、N,N-二甲基苯胺、对苯二酚的混合液, 滴加完毕后缓慢升温至反应温度并保温. 每隔一定时间取样测产物酸值 1 次, 当酸值(以 KOH 计)低于 5 mg/g 时结束反应, 最终产物为淡黄色粘稠液体, 酸值为 3 mg/g.

三缩丙二醇双丙烯酸酯(TPGDA), 市售; 二苯甲酮, 化学纯; 三乙醇胺, 分析纯; 纳米 Al_2O_3 颗粒, 比表面积 14.7 m^2/g , 平均粒径约 80 nm, 未经表面改性; 硅烷偶联剂 γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(KH-570); 消泡剂、流平剂等助剂, 市售.

2.2 涂料制备及涂装

涂料的基础配方为(% , ω): 环氧丙烯酸酯 40, TPGDA 50, 二苯甲酮 5, 三乙醇胺 4, 助剂 1. 纳米 Al_2O_3 的加入量为基础配方量的 0.5%~5% (ω).

复合涂料的制备方法: 高速剪切分散机和超声振荡

配合使用,将纳米 Al_2O_3 预先分散于活性稀释剂 TPGDA 中,再将分散液与环氧丙烯酸酯、二苯甲酮、三乙醇胺及助剂混合均匀,得到复合涂料。

基材材料为冷轧钢板,经砂纸打磨、除油、酸洗等前处理. 涂料的涂覆使用 $10\ \mu\text{m}$ 规格线棒涂布器,涂膜在紫外固化机中以 $130\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 光强固化 120 s.

2.3 涂层性能测试

涂层的电化学阻抗谱测试采用 CH Instruments 公司 CHI650C 电化学工作站,工作电极为试样,暴露面积为 $1\ \text{cm}^2$,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极,腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液,正弦波电压 20 mV,频率 $10^{-2}\sim 10^5\ \text{Hz}$,数据拟合采用 ZsimpWin 阻抗谱分析软件. 纳米 Al_2O_3 在涂层中的分布用 FEI Tecnai G20 透射电子显微镜观察,加速电压为 200 kV. 涂层的耐热性表征采用 TA Instruments 公司 SDT 2960 Simultaneous 差热-热重联用分析仪,升温速率 $20\ \text{C}/\text{min}$,氮气气氛(流量 20 mL/min). 涂层附着力及硬度测试分别参照 GB 9286-1998 和 GB/T 6379-1996 进行.

3 结果与讨论

3.1 纳米 Al_2O_3 添加量对涂层硬度的影响

不同纳米 Al_2O_3 添加量时复合涂层的铅笔硬度见图 1. 由图可见,随着纳米 Al_2O_3 添加量增加,涂层硬度逐渐增大;当添加量为 3% 时,涂层硬度达最大值 6H;添加量进一步增大,涂层硬度下降.

纳米 Al_2O_3 的比表面积大,易与环氧丙烯酸树脂链段产生一定的相互作用,形成紧密的网络结构,对涂层起到了增强作用;此外, Al_2O_3 本身具有较高的硬度,有助于提高涂层硬度. 纳米粒子对涂层硬度的影响与其在涂料中分散的均匀程度有关,纳米粒子的均匀分散有

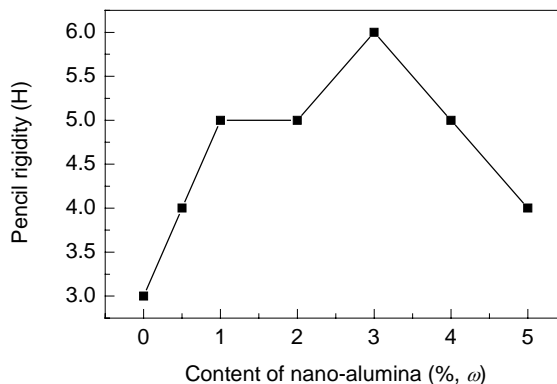


图 1 纳米 Al_2O_3 添加量对涂层硬度的影响

Fig.1 Effect of nano-alumina particles on hardness of coating

利于发挥其对涂层结构的增强作用^[8,9]. 当添加量较低时,纳米粒子在有机相中分散得相对均匀,增强作用得以发挥. 本研究体系当纳米 Al_2O_3 添加量低于 3% 时,涂层硬度随添加量增加而增大,这与 Kardar 等^[3]的研究结果不同. 继续增大纳米 Al_2O_3 添加量,涂层的硬度下降. 原因是添加量较大时,纳米粒子极易发生团聚而难以均匀分散,材料内部的均匀性被破坏且产生应力集中^[10],使涂层的机械性能下降. 图 2 分别是纳米 Al_2O_3 添加量为 3% 和 5% 时固化涂层的透射电镜照片. 从图 2(a) 可见,当纳米 Al_2O_3 添加量为 3% 时,纳米 Al_2O_3 粒子在涂层中的分散较均匀;而添加量为 5% 时,纳米 Al_2O_3 粒子分布不均匀,粒子间团聚严重[图 2(b)]. 需要指出的是,虽然有研究^[5]指出加入纳米粒子会降低光固化反应的转化率,从而造成固化不良,但本研究的涂层很薄且采用了抗氧阻聚的光引发体系,因此,纳米 Al_2O_3 对光固化过程的不良影响很小.

3.2 纳米 Al_2O_3 对涂层附着力的影响

图 3 是不同纳米 Al_2O_3 添加量时涂层在冷轧钢板上

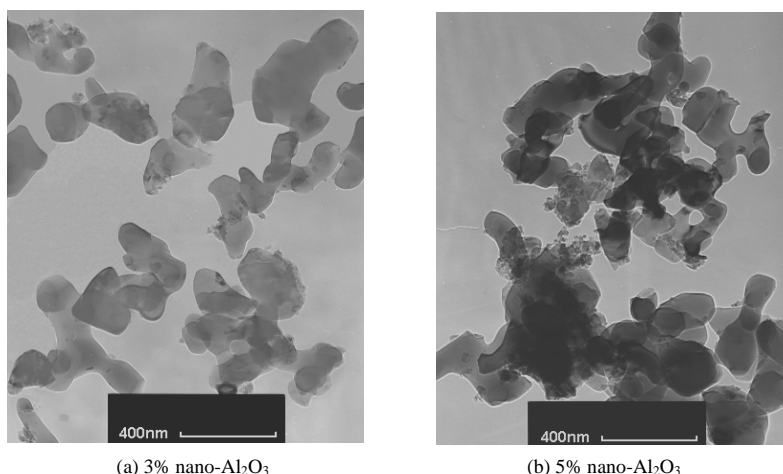


图 2 不同纳米 Al_2O_3 添加量时复合涂层的透射电镜照片

Fig.2 TEM micrographs of coatings with different amounts of nano- Al_2O_3

的附着力. 由图可见, 随着纳米 Al₂O₃ 的加入, 涂层与钢铁基体的附着力逐渐增大, 当添加量为 2% 时达最大值; 继续增大添加量, 涂层的附着力逐渐下降, 添加量为 5% 时, 附着力反不及未添加纳米 Al₂O₃ 时的水平.

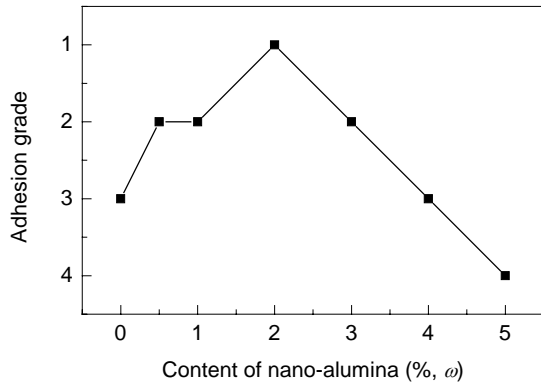


图 3 纳米 Al₂O₃ 添加量对涂层附着力的影响
Fig.3 Effect of nano-alumina particles on adhesion of coating

紫外固化体系中, 涂料以极快的速度固化成膜, 此过程中会产生较大的体积收缩, 涂层内部会产生一定的内应力, 这是影响涂层附着力的重要因素, 也是 UV 固化涂料应用于金属基体时不易获得良好附着力的原因之一^[11]. 加入纳米 Al₂O₃ 后可减轻涂层固化时的体积收缩, 改善了涂层与基体间的附着力. 此外, 有研究^[12]指

出, 加入纳米 Al₂O₃ 能增加涂层中极性基团的数量, 极性基团能起到涂层与金属基体间“桥架”的作用, 这也是加入纳米 Al₂O₃ 后附着力增加的原因. 当纳米 Al₂O₃ 添加量增大到一定程度时, 纳米粒子间的团聚现象变得严重, 无机相在有机相中相对均匀的分布状态被破坏, 导致涂层自身强度及附着力下降.

3.3 纳米 Al₂O₃ 复合涂层耐腐蚀性能评价

在电化学阻抗谱中, 阻抗大小可直接反映电解质通过涂层的难易程度. 阻抗越大, 表明涂层的耐腐蚀性越强. 图 4 是不同纳米 Al₂O₃ 添加量的复合涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 12 h 时的电化学阻抗谱 Bode 图, 其中 f 为频率(Hz), $|Z|$ 为阻抗(Ω), θ 为相位角($^\circ$). 从图可以看出, 未添加纳米 Al₂O₃ 及纳米 Al₂O₃ 添加量为 1% 和 3% 的涂层的电化学阻抗谱表现出浸泡初期的特征, 对应的等效电路见图 5(a), 其中 R_s 为溶液电阻, R_c 为涂层电阻, C_c 为涂层电容. 此时腐蚀介质尚未到达涂层/金属基体界面处, 涂层相当于一个电阻很大电容很小的隔绝层; 添加 5% 纳米 Al₂O₃ 涂层的电化学阻抗谱表现出浸泡中期的特征, 此时涂层表面形成微孔, 腐蚀介质可以通过微孔到达涂层/金属基体界面, 对应的等效电路见图 5(b), 其中 C_{dl} 为腐蚀液/金属间的界面电容, R_t 为金属基体/涂层界面电化学反应电阻^[13].

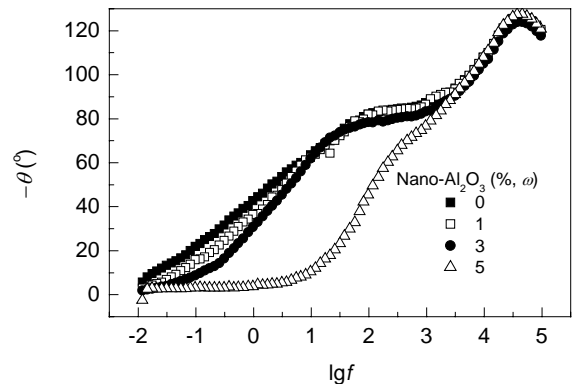
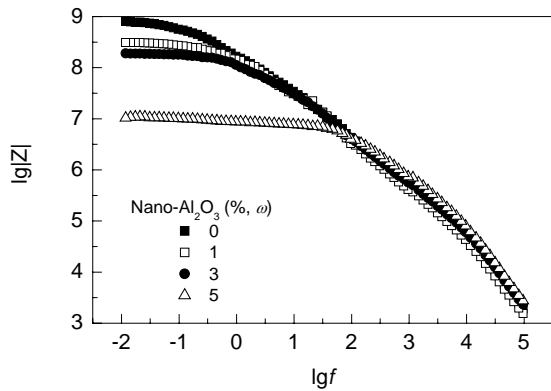


图 4 不同纳米 Al₂O₃ 添加量涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 12 h 的电化学阻抗谱
Fig.4 EIS profiles of coatings with different amounts of nano-Al₂O₃ immersed in 3.5% NaCl solution for 12 h

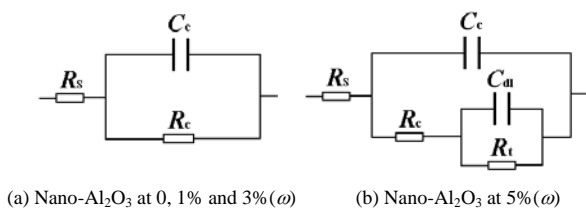


图 5 涂层的等效电路
Fig.5 Equivalent circuits of coating

表 1 是不同纳米 Al₂O₃ 添加量涂层电化学阻抗谱的

拟合结果.

表 1 不同涂层电化学阻抗谱拟合结果
Table 1 Simulative electrochemical parameters of different coatings

Parameter	Nano-Al ₂ O ₃ (% , ω)			
	0	1	3	5
$R_c (\times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2)$	655	265	166	7.61
$C_c (\times 10^{-10} \text{F}/\text{cm}^2)$	2.75	2.85	3.13	724

由图 4 及表 1 可见, 未添加纳米 Al₂O₃ 的涂层阻抗最大, 电容最小; 纳米 Al₂O₃ 添加量增加, 涂层阻抗下

降、涂层电容增大. 这表明添加纳米 Al_2O_3 对涂层的耐腐蚀性产生了不利影响, 随着纳米 Al_2O_3 添加量增大, 涂层的耐腐蚀性逐渐降低.

如前所述, 当添加量不大时, 纳米 Al_2O_3 的加入会对涂层起到增强作用. 但电化学阻抗谱测试结果却显示加入纳米 Al_2O_3 并未使涂层的耐腐蚀性得到增强, 反而随纳米 Al_2O_3 添加量增大而降低. 原因可能是由于本研究采用的纳米 Al_2O_3 未经疏水化表面改性, 其表面含有较多的羟基^[14]. 涂料中添加此种纳米 Al_2O_3 后, 亲水性

基团羟基被引入涂层中, 导致涂层抵抗水溶液渗入的能力下降. 为了验证这一推断, 按文献[15]的方法, 用硅烷偶联剂 KH-570 对纳米 Al_2O_3 进行了疏水表面改性, 减少粒子表面的亲水性羟基, 改善粒子与聚合物间的相容性. 用改性后的纳米 Al_2O_3 制备复合涂料, 在相同条件下对固化膜的耐腐蚀性进行测试, 与添加未经表面改性纳米 Al_2O_3 的复合涂料进行对比. 图 6 是表面改性纳米 Al_2O_3 的复合涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 12 h 时的电化学阻抗谱 Bode 图, 表 2 是拟合结果.

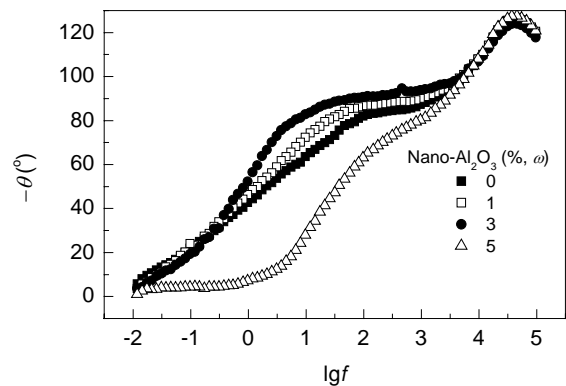
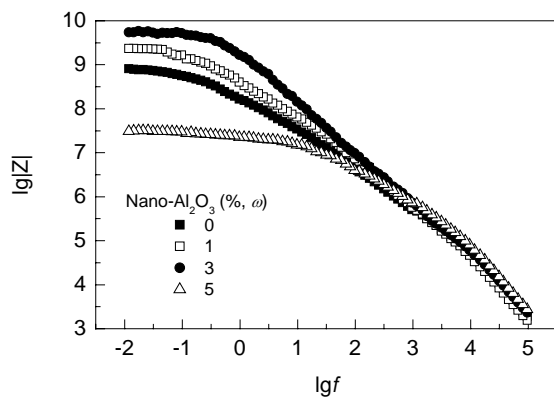


图 6 添加不同量表面改性纳米 Al_2O_3 涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 12 h 的电化学阻抗谱

Fig.6 EIS profiles of coatings with different amounts of surface modified nano- Al_2O_3 immersed in 3.5% NaCl solution for 12 h

表 2 添加表面改性纳米 Al_2O_3 涂层的电化学阻抗谱拟合结果
Table 2 Simulative electrochemical parameters of different coatings with surface modified nano- Al_2O_3

Parameter	Nano- Al_2O_3 (% , ω)			
	0	1	3	5
R_c ($\times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	65.5	86.1	98.2	1.04
C_c ($\times 10^{-10} \text{F}/\text{cm}^2$)	2.75	2.03	1.89	577

与添加未改性纳米 Al_2O_3 时相比, 添加改性纳米 Al_2O_3 时涂层的耐腐蚀性表现出完全不同的变化规律. 由图 6 及表 2 可知, 涂料中添加 1% 和 3% 表面改性纳米 Al_2O_3 后, 涂层的耐腐蚀性提高; 添加量达 5% 时, 涂层的耐腐蚀性下降. 这表明添加适量的表面改性纳米 Al_2O_3 可提高涂层的耐腐蚀性. 值得注意的是, 添加量相同时, 添加疏水表面改性纳米 Al_2O_3 涂层的耐蚀性明显优于添加未改性纳米 Al_2O_3 的涂层. 证明了未改性纳米 Al_2O_3 表面含有大量亲水性羟基是为其为无机相制备的复合涂层耐腐蚀性下降的主要原因.

无机颗粒添加到涂料中能一定程度阻挡腐蚀介质的渗透. 但这一点在添加未改性纳米 Al_2O_3 涂层时并未表现出来. 可能是由于与阻挡作用相比, 纳米 Al_2O_3 表面的亲水性羟基对涂层耐腐蚀性的破坏作用更占优势.

3.4 纳米 Al_2O_3 添加量对涂层耐热性能的影响

图 7 是不同纳米 Al_2O_3 添加量涂层的热重曲线. 失重率为 5%、10%、50% 时对应的温度, 未添加纳米 Al_2O_3

的涂层分别为 214.7, 309.9, 417.1 $^{\circ}\text{C}$; 添加 3% 纳米 Al_2O_3 的涂层分别为 246.3, 322.9, 419 $^{\circ}\text{C}$; 添加 5% 纳米 Al_2O_3 的涂层分别为 284.7, 338.7, 431.8 $^{\circ}\text{C}$. 表明随着纳米 Al_2O_3 添加量增加, 涂层的热稳定性提高.

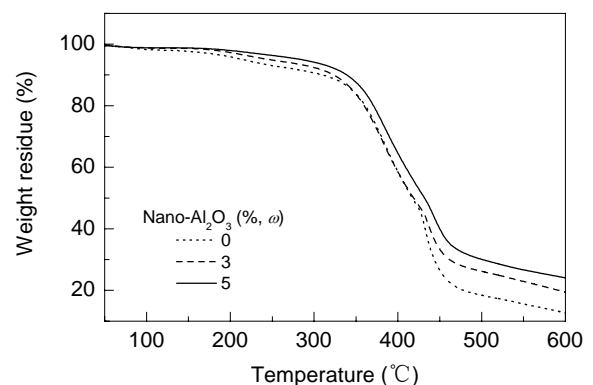


图 7 纳米 Al_2O_3 添加量对涂层耐热性能的影响

Fig.7 Effect of nano-alumina particles on thermal stability of coating

纳米 Al_2O_3 本身具有优良的热稳定性, 这是复合体系热稳定性提高的原因之一. 此外, 刚性的纳米 Al_2O_3 加入到有机相中, 一方面对有机链段产生空间位阻, 另一方面与有机链段之间形成一定的相互作用, 这些都限制了材料受热时有机链段的运动, 从而提高了涂层的热

稳定性. 在复合体系中, 纳米粒子能对热传导起到阻滞作用并对热降解产物的向外扩散起到吸附和阻碍作用, 也使复合体系的热稳定性提高^[16-18]. 这可能是虽然纳米 Al_2O_3 添加量较大时涂层机械性能下降但热稳定性反而提高的原因.

4 结论

(1) 加入纳米 Al_2O_3 能对环氧丙烯酸酯光固化涂层起到一定的补强作用. 随纳米 Al_2O_3 添加量增加, 涂层硬度先上升后降低. 当纳米 Al_2O_3 添加量为 3.0% (ω) 时涂层硬度达最大值 6H.

(2) 纳米 Al_2O_3 能减轻涂层固化时的体积收缩, 从而提高环氧丙烯酸酯光固化涂层与金属基体间的附着力; 但添加量过多时, 涂层附着力下降. 本研究体系中, 当纳米 Al_2O_3 添加量为 2% 时涂层附着力达最佳 1 级.

(3) 涂料中加入未改性的带亲水基团的纳米 Al_2O_3 对环氧丙烯酸光固化涂层的耐腐蚀性产生不利影响. 随着未经疏水改性纳米 Al_2O_3 添加量的增加, 涂层耐腐蚀性下降.

(4) 环氧丙烯酸酯-纳米 Al_2O_3 复合涂层的热稳定性随着纳米 Al_2O_3 添加量的增加而提高.

参考文献:

- [1] 王娟娟, 马小燕, 晁小练. 辐射固化技术研究进展 [J]. 材料保护, 2005, 38(1): 44-47.
- [2] 张玉龙, 高树理. 纳米改性剂 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2004. 211-213.
- [3] Kardar P, Ebrahimi M, Bastani S. Study the Effect of Nano-alumina Particles on Physical-Mechanical Properties of UV Cured Epoxy Acrylate via Nano-indentation [J]. Prog. Org. Coat., 2008, 62(3): 321-325.
- [4] Chen C H, Ou M K, Lin S H, et al. Preparation and Application of an Ultraviolet Curable Coating Containing Nanoscale α -Aluminum Oxide [EB/OL]. <http://www.interscience.wiley.com>, 2006-06-29.
- [5] Esposito C, Frigione M, Maffezzoli A, et al. Photo-DSC and Real Time-FT-IR Kinetic Study of a UV Curable Epoxy Resin Containing O-boehmites [J]. Eur. Polym. J., 2008, 44(4): 2010-2023.
- [6] Landry V, Riedl B, Blanchet P. Alumina and Zirconia Acrylate Nanocomposites Coatings for Wood Flooring: Photocalorimetric Characterization [J]. Prog. Org. Coat., 2008, 61(1): 76-82.
- [7] 高鹏, 薛向欣, 杨中东. 紫外固化金属涂料用丙烯酸环氧酯制备及应用 [J]. 材料与冶金学报, 2008, 7(4): 283-287.
- [8] 王璧, 徐瑞芬, 丁雪佳. PMMA/TiO₂ 纳米复合粒子的制备及初步应用研究 [J]. 北京化工大学学报, 2006, 33(2): 72-75.
- [9] 翁盛光, 陈建定, 夏浙安, 等. 纳米碳酸钙/聚苯乙烯原位复合材料的制备及表征 [J]. 过程工程学报, 2007, 7(4): 790-795.
- [10] 唐富兰, 莫健华, 薛邵玲. 纳米 SiO₂ 改性光固化成型材料的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(5): 210-213.
- [11] 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, 2004. 198.
- [12] 翟兰兰, 凌国平, 郇剑. 纳米颗粒改性聚乙烯与钢铁的附着机理 [J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(5): 676-679.
- [13] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002. 156-160.
- [14] 薛茹君, 吴玉程. 硅烷偶联剂表面修饰纳米氧化铝 [J]. 应用化学, 2007, 24(11): 1236-1239.
- [15] 郑敏, 孙竹元, 武鹏飞. 纳米氧化铝/有机氟复合乳液的组装及其拒水拒油性 [J]. 复合材料学报, 2008, 25(4): 84-89.
- [16] Dahiya J B, Muller-Hagedorn M, Bockhorn H, et al. Synthesis and Thermal Behaviour of Polyamide 6/Bentonite/Ammonium Polyphosphate Composites [J]. Polym. Degrad. Stab., 2008, 93(11): 2038-2041.
- [17] Marinovic-Cincovic M, Zoran V S, Vladimir D, et al. The Influence of Hematite Nano-crystals on the Thermal Stability of Polystyrene [J]. Polym. Degrad. Stab., 2006, 91(2): 313-316.
- [18] 庄韦, 张建华, 刘靖, 等. 纳米 TiO₂/聚乳酸复合材料的制备和表征 [J]. 复合材料学报, 2008, 25(3): 8-11.

Properties of UV Curable Epoxy Acrylate-Alumina Nanoparticles Composite Coating

GAO Peng, XUE Xiang-xin

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China)

Abstract: UV curable epoxy acrylate-alumina nanocomposite coating was prepared. Its hardness, adhesion, corrosion resistance and thermal stability were characterized. The influences of nano-alumina on properties of coating were examined. The results show that the hardness and adhesion of coating were enhanced with increasing the amount of nano-alumina. When the amount was 2%, its adhesion would reach 1 grade. When the amount was 3%, pencil rigidity of coating would reach 6H. However, further increasing the amount of nano-alumina, its hardness and adhesion were decreased. TGA and EIS analysis results revealed that the addition of unmodified nano-alumina could improve thermal stability of the coating, but militated against corrosion resistance.

Key words: UV curable; nanocomposite; epoxy acrylate; coating