

纳米蒙脱土填充紫外光固化涂层的介质传输行为

郑耀臣¹, 陈芳²

1. 烟台大学 化工系, 烟台 264005; 2. 威海鲁江实业有限公司 技术部, 威海 264200

摘要: 采用静态浸泡法绘制了漆膜增重-时间曲线, 研究了纳米蒙脱土(nano-MMT)填充紫外光固化涂层的吸水性及纳米蒙脱土用量、环氧丙烯酸酯(EA)与合成活性稀释剂(RD)比例、光固化涂层的固化程度与介质传输行为的关系。结果表明, $W_{EA}:W_{RD}$ 越大, 涂层的固化程度越高, 涂层的抗介质渗透性能越好。添加纳米蒙脱土能促进涂层中酯键的水解, 对涂层的耐介质传输性能不利。

关键词: 紫外光固化涂料; 纳米填充材料; 介质传输; 纳米蒙脱土

中图分类号: TG174.46 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2006)06-0440-03

MEDIUM TRANSPORT BEHAVIOR OF UV-CURED COATINGS FILLED WITH NANO-MONTMORILLONITE

ZHENG Yao-chen¹, CHEN Fang²

1. Department of Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005;

2. Department of Technology, Weihai Lujiang Limited Company, Weihai 264200

ABSTRACT: Water uptake of UV-cured coating filled by nano-montmorillonite (nano-MMT) were investigated by using static immersion method. The relationship between the behavior of medium permeation and the addition of the amount of nano-MMT, the weight ratio of epoxy acrylate (EA) and the reactive diluent (RD) synthesized by ourselves, curing degree of the UV-cured coating was discussed. The result showed that the medium permeation behavior in the coatings was mainly determined by curing degree and the ratio of W_{EA} to W_{RD} . The resistance to medium permeation for the coatings increased with the increase of curing degree and the ratio of W_{EA} to W_{RD} , and decrease with the amount of nano-MMT. Owing to the hydrolysis of ester bond in the UV-cured coatings caused by nano-MMT, the resistance to medium permeation for the nano-MMT filled UV-cured coatings became worse.

KEY WORDS: UV-curable coatings; nano-composite material; medium permeation; nano-montmorillonite

双酚 A 型环氧树脂与丙烯酸反应得到环氧丙烯酸酯(EA)树脂具有价格低廉、对基材的附着力好、光活性高等优点而在 UV 光固化领域中得到广泛应用。以 EA 树脂作成膜物质的光固化涂料固化速度快、光聚合时涂层体积收缩大, 使固化的涂膜产生的内应力来不及释放导致涂膜的力学性能下降。迄今为止, 国内外研究人员通过物理拼混、化学改性以及无机-有机杂化改性等方法在改善 EA 树脂性能方面作了大量工作, 已取得了大量研究成果^[1~3]。

本文在以往工作的基础上^[4,5], 采用静态浸泡法绘制了

漆膜增重-时间曲线, 研究纳米蒙脱土填充紫外光固化涂层的吸水性及纳米蒙脱土用量、EA 树脂与 RD 的比例、光固化涂层的固化程度等因素对涂层介质传输行为的影响。

1 实验方法

环氧丙烯酸酯(EA)3000B, 工业品, 广州金东公司产品; 十八烷基胺纳米蒙脱土, 工业品, 陕西矿物化工研究所; 纳米蒙脱土改性活性稀释剂(新戊二醇二缩水甘油醚/1,6-己二酸/丙烯酸的反应产物), 自制^[5]; 光引发剂: 1-羟基环己基苯乙酮, 工业品, Ciba 公司产品; 涂料助剂: 消泡剂、流平剂, 德国 BYK 公司及荷兰 EFKA 公司产品。

EA 树脂、纳米蒙脱土插层改性活性稀释剂、光引发剂按照一定比例混合均匀后, 倒入约 1.0 mm 深的模具中, 再用真空干燥箱脱除气泡。涂料内的气泡完全脱出后, 在 1000 W 的高压汞灯下曝光, 至涂层固化完全。

收稿日期: 2005-12-12 初稿; 2006-04-17 修改稿

基金项目: 烟台大学青年科学基金项目(HY0422)

作者简介: 郑耀臣(1974-), 男, 讲师, 硕士。主要研究方向为新型涂料、粘合剂的开发与应用。

Tel: 13105355323 E-mail: zhengyaochen@163.com

准确称取一定质量的样条,放入索氏提取器中,用丁酮连续回流 24 h 后,在恒温烘箱中干燥至恒重,再称取质量(精确到 0.1 mg)。固化程度以 DOC(degree of cure)表示,按下式计算:

$$\text{DOC} = \frac{W}{W_0} \times 100\%$$

式中,DOC 为固化度(凝胶份分率); W 为提取后试样的质量; W_0 为提取试样的质量。

试样的吸水性能在 $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温水槽中测定,试样的吸水率按照文献^[6,7]计算。

2 结果与讨论

2.1 纳米蒙脱土用量对光固化涂层介质传输行为的影响

大量实验研究表明,在高聚物基体中以插层、原位聚合等方法填充一定量的纳米蒙脱土,可以不同程度地提高其力学性能,文献^[2]也得到了类似的结果。此试验的目的是考察以原位聚合的方式在紫外光固化涂料中填充一定量的纳米蒙脱土,对固化涂层的介质传输行为的影响。

图 1 是在 $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下,环氧丙烯酸酯(EA)与合成活性稀释剂(RD)的质量比为 2.5:1,光引发剂用量为 2.0% 时,涂层的浸泡时间与其质量变化的关系曲线。由曲线可以看

出,随着浸泡时间地延长,涂层的质量增加均呈下降趋势。蒙脱土的含量越大,涂层质量的增加量越小。

2.2 环氧丙烯酸酯与合成活性稀释剂配比的影响

EA 树脂具有价格低廉、强度高、耐腐蚀性能好等特点,是光固化涂料配方中应用最广泛的成膜物质之一。在光固化涂料配方中的用量不同,对固化涂层的各项性能会产生不同程度的影响。图 2、3 分别考察了添加 1%、0% 的蒙脱土时,EA 与 RD 的对比对涂层介质传输行为的影响。

图 2 为 EA 与 RD 的质量比分别为 3:1、2.5:1、2:1、1.5:1:1;图 3 中 EA 与 RD 的质量比分别为 2.5:1、2:1、1.5:1、1:1 时,涂层的浸泡时间与其质量变化的关系曲线。由两图中曲线的变化趋势可以得出,EA 在涂料配方中的含量越高,涂层的质量增加越大。根据以前的试验结论^[1],由于 EA 分子结构的特殊性,EA 树脂通过光引发、光聚合反应得到的涂层有硬度高、交联密度大等特点,对传输介质应该具有很好的抗渗透性能。其涂层浸泡时间与质量变化曲线,应表现为随着 EA 含量的增加,涂层的质量增加速度逐渐减少,而本试验的结果似乎与上述研究结论相悖。其原因可能是:(1)自制的 RD 的分子链较长,经光聚合反应得到的涂层的交联密度下降,利于水分子向涂层渗透、扩散,易使涂层的质量增加;(2)

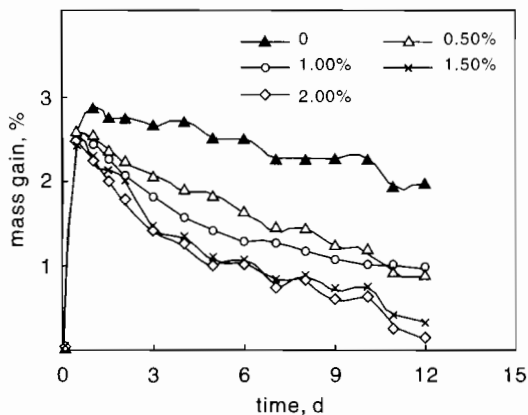


Fig. 1 Mass gains of UV-cured coating with different nano-MMT content by immersion

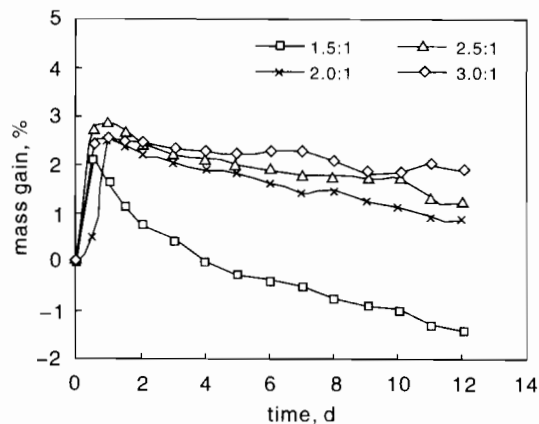


Fig. 2 Influence of ratio of W_{EA} to W_{RD} on coating mass by immersion (1% nano-MMT)

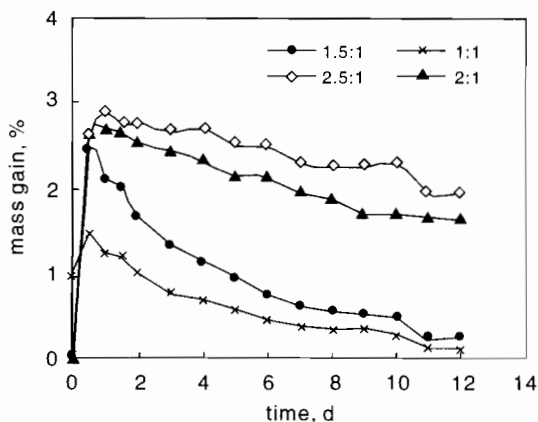


Fig. 3 Influence of ratio of W_{EA} to W_{RD} on coating mass by immersion (0% nano-MMT)

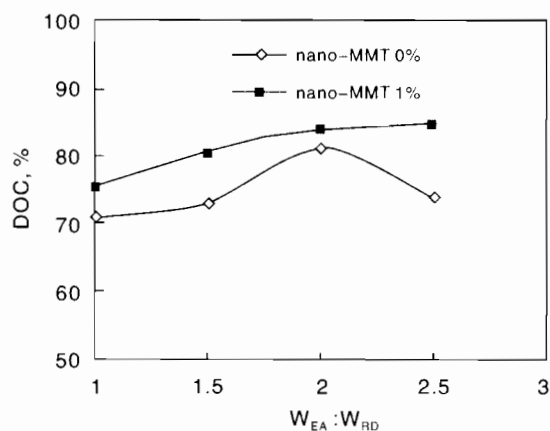


Fig. 4 Curing degree of UV-cured coating determined by abstraction with cool MEK

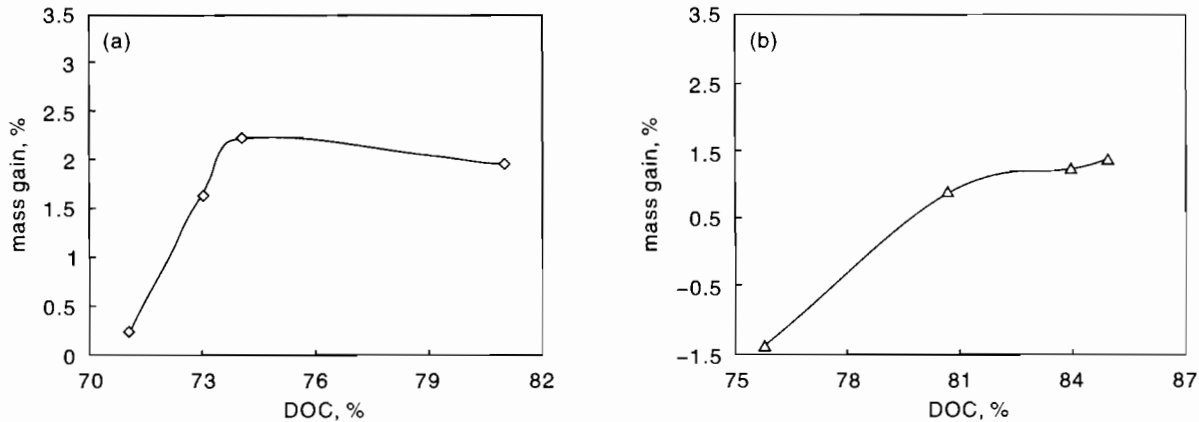


Fig.5 Relationship between coating mass gain and curing degree for different coatings
(a)0% nano-MMT in coatings;(b)1% nano-MMT in coatings

自制的 RD 含有较多易发生水解反应的酯键. 涂层中的酯键水解, 产生易溶于水的小分子化合物, 导致涂层的质量下降. 当涂层中酯键的水解速度快于水向涂层内部渗透的速度时, 总的试验结果表现为其质量下降; 反之, 表现为涂层的质量增加. 如图 2 中曲线 $W_{EA}:W_{RD}=1.5:1$ 的涂层, 在 $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的恒温水槽中浸泡结果. 试验刚开始时, 涂层的质量迅速增加; 浸泡 4 天后, 涂层质量开始下降. 这说明本试验过程中, 水分子向涂层中的渗透作用与涂层中酯键的水解反应在涂层中同时竞争进行, 在水与涂层作用时间较长时, 水解反应的作用效果更显著.

对照图 2、图 3 还可以看出, 添加纳米蒙脱土的涂层耐水渗透性能更差. 这可以归因于纳米蒙脱土有机化时, 有机化处理剂——十八烷基胺对涂层中酯键的水解具有催化作用.

2.3 光固化涂层的固化程度对介质传输行为的影响

图 4 是不同 $W_{EA}:W_{RD}$ 的固化涂层(在紫外光下曝光 5 s, 涂层表面干燥)用丁酮连续抽提 24 h 测得的涂层的固化程度曲线, 图 5 为对应配方的涂层在 $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ 浸泡 12 d 后的质量变化曲线.

由图 4 可以看出, 配方中加入纳米蒙脱土的涂层的固化程度较高, 说明有机化纳米蒙脱土对光固化涂料中 $C=C$ 的转化有利; 图 5a、b 可以看出, 虽然添加了蒙脱土的涂层的固化程度较高, 但其抵抗介质渗透的能力变差.

3 结论

1. 在浸泡条件下, 光固化涂层的质量增加与纳米蒙脱土的含量、EA 与 RD 的比例以及涂层的固化程度有关. 蒙脱土含量越低、EA 与 RD 的比例越大、涂层的固化程度越高, 涂层的质量增加越明显.

2. 浸泡条件下, 涂层的质量与水向涂层中渗透、涂层中酯键的水解等因素有关. 长时间浸泡时, 涂层中酯键的水解对涂层的质量变化起决定性作用, 总的作用结果表现为其质量下降.

3. 蒙脱土能提高 $C=C$ 双键的转化率, 但是它对涂层中酯键的水解有促进作用, 使涂层耐介质渗透性能变差.

致谢: 烟台大学化学生物工程学院化工系 05 届毕业生刘胜华、柳志青同学, 应化系 05 届毕业生冯岩同学参与了本试验的部分工作, 在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 王慧敏, 王炎, 李林林, 等. 环氧丙烯酸酯/蒙脱土纳米复合材料的合成及性能研究[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(6): 906.
- [2] 吕庆法, 唐中华, 范晓东. 环氧丙烯酸/聚氨酯丙烯酸酯共混体系的紫外光固化及力学性能的研究[J]. 西北工业大学学报, 2004, 22(2): 256.
- [3] 张玲, 曾兆华, 杨建文, 等. 光固化环氧丙烯酸酯树脂有机-无机杂化体系[J]. 应用化学, 2001, 18(11): 873.
- [4] 郑耀臣, 陈芳. UV 固化环氧丙烯酸酯涂层的介质传输行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(1): 47.
- [5] 郑耀臣, 王慧敏, 柳志青. 纳米蒙脱土/光敏稀释剂的合成及其改性环氧丙烯酸酯光固化涂料的研究[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2005. 05: 9.
- [6] 高立新, 张大全, 周固定, 等. 改性环氧涂层吸水性及耐腐蚀性研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(1): 41.
- [7] Zhang S Y, Zhou W F, Luo X W, et al. Evaluation of thin defect free epoxy coatings using electrochemical impedance spectroscopy[J]. J. Appl. Electrochem., 1998, 28: 1277.