

PET 膜用 UV 固化涂料的配制及涂层性能研究

马迎辉^{1,3}, 陈繁忠^{*1,2}, 龚丽芳^{1,3}, 刘力荣^{1,3} (1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;
2. 佛山市环保技术与装备研发专业中心, 广东佛山 528000; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:以聚氨酯甲基丙烯酸酯(PUA)为主体,进行了PET膜用UV固化涂料配制及涂层性能研究。对PUA低聚物进行了筛选,探讨了低聚物结构对涂层附着力、硬度、柔韧性等性能的影响,以及活性稀释剂、光引发剂的种类、配比、用量等因素对涂层性能的影响。获得了较适宜的PET膜用UV固化涂料配方:低聚物采用5[#]树脂,其用量为总量的48.0%;活性稀释剂组成为 $m(\text{TMPTA}):m(\text{TPGDA})=1:1$,其用量为总量的48.0%;光引发剂组成为 $m(\text{Darocur 1173}):m(\text{Irgacure 184})=2:1$,其用量为总量的3.2%。经测试,制得的涂膜附着力达100%,硬度3H,柔韧性2mm,耐酒精擦拭大于150次,可满足PET保护膜硬化处理应用要求。

关键词: PET膜; 聚氨酯甲基丙烯酸酯; 紫外光固化涂料; 涂膜性能

中图分类号: TQ 637.83 文献标识码: A 文章编号: 0253-4312(2013)03-0066-04

The Study on Coating Preparation and Film Properties of UV Curing Coatings for PET Film

Ma Yinghui^{1,3}, Chen Fanzhong^{*1,2}, Gong Lifang^{1,3}, Liu Lirong^{1,3}

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Foshan City Environmental Protection Technology and Equipment Professional Research and Development Center, Foshan, Guangdong 528000, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Based on polyurethane acrylate (PUA) as the binder, the formulation and film properties of UV curing coatings for PET has been developed. The PUA oligomer was screened and the effect of oligomer's structure on the adhesion, hardness and flexibility of the coatings was discussed. The effect of the type and amount of reactive diluent and the photoinitiator on film properties was studied. The appropriate formula of UV curing coating for PET protective film: oligomer 48.0% (5[#] resin); TMPTA 24.0%, TPGDA 24.0%; photoinitiator 3.2% [$m(\text{Darocur 1173}):m(\text{Irgacure 184})=2:1$]. The test results showed that the film hardness was 3H, adhesion was 100%, flexibility was 2 mm and the alcohol resistance was over 150 times, meeting the requirement of the PET protective film.

Key Words: PET film; polyurethane methacrylate; UV curing coating; film properties

聚氨酯甲基丙烯酸酯(PUA)涂料以紫外光为固化能源,主要成分包括:聚氨酯甲基丙烯酸酯低聚物、活性稀释剂、光引发剂以及助剂等,具有固化时间短、耗能少、VOC(挥发性有机化合物)排放少^[1]、涂膜性能好^[2]等优点,是新一代环境友好型涂料。目前已广泛应用于木材、金属装饰、光纤包覆、电子线路板等方面。

PET膜具有优异的机械性能、耐热性和高透过率;但PET膜存在表面硬度较低、耐磨性较差、耐冲击性较差等缺点,所以常常需要在PET膜表面涂覆硬化涂层来提高其使用性能和使用寿命。

本研究针对PET膜表面硬化的应用需求,开展了PET膜用UV固化聚氨酯甲基丙烯酸酯涂料的配制及涂层应用性能研究。着重筛选PUA低聚物,探讨低聚物结构对涂层性能的影响;研究了活性稀释剂、光引发剂的种类、配比、用量等因素对涂层性能的影响,旨在研发出附着力好、有较高硬度的PET膜用UV固化涂料。

1 实验部分

1.1 主要原料

脂肪族聚氨酯甲基丙烯酸酯(共10种不同低聚物):力勤

[基金项目] 中科院佛山市院市合作科技项目(2011BY100281)资助

* 通信联系人

实业股份有限公司、深圳市科立孚实业有限公司; 双官能团活性稀释剂 [三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA)]、三官能团活性稀释剂 [三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)]; 广州市奥实贸易有限公司; 光引发剂 Darocur 1173、Irgacure 184; 广州冠川贸易发展有限公司; 流平助剂 BYK333; 德国毕克公司; 乙酸乙酯: 佛山市安洋化玻仪器有限公司; 125 μm PET 膜, 两面均未经电晕处理, 东莞市万泰电子材料有限公司。

1.2 仪器及设备

高速分散机、涂-4#杯黏度计、漆膜划格器、小车式铅笔硬度计、盒式圆柱弯曲试验仪; 广州标格达实验室仪器用品有限公司; 1 000 W 紫外光固化灯: 广州鲁创电子技术有限公司; OSP 线棒涂布器: 奥斯技贸易(深圳)有限公司。

1.3 UV 固化涂料及 PET 膜硬化涂层的制备

1.3.1 UV 固化涂料的配制方案及制备方法

涂料配制方案设计为: 首先按照 UV 固化聚氨酯甲基丙烯酸酯涂料常规配比, 固定聚氨酯甲基丙烯酸酯低聚物、活性稀释剂、光引发剂以及助剂的用量, 改变聚氨酯甲基丙烯酸酯低聚物的种类, 研讨不同低聚物对涂层性能的影响; 然后固定低聚物种类, 分别研究低聚物用量、活性稀释剂组成与用量、光引发剂组成与用量对涂层性能的影响; 在此基础上确定较适宜的 PET 膜用 UV 固化涂料配方。

UV 固化涂料的制备方法为: 将聚氨酯甲基丙烯酸酯低聚物、活性稀释剂、光引发剂以及助剂等, 按配比加入料筒, 800 r/min 下分散 3 min, 再加入一定量的乙酸乙酯调节黏度, 搅拌 1 min, 过滤后备用。控制涂料黏度 20 ~ 25 s。

1.3.2 PET 硬化涂层的制备

采用 OSP-06 线棒涂布器, 将 UV 固化涂料均匀涂覆在 PET 膜上, 80 °C 下烘 20 ~ 30 s, 然后在紫外光固化灯下进行 UV 固化, 固化时间约为 15 s, 制得 PET 膜用硬化涂层。控制干膜厚度约为 3 ~ 4 μm。

1.4 涂层性能测试

(1) 附着力: 按 GB/T 9286—1998 进行测试, 经划格刀划

表 2 不同聚氨酯甲基丙烯酸酯对涂膜性能的影响

Table 2 Effect of different PUA on coating properties

项目	树脂									
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
附着力/%	90	90	100	100	95	95	100	100	100	90
硬度	约 H	约 H	2H	H	3H	2H	2H	2H	2H	约 2H
柔韧性/mm	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3

从表 2 可以看出, 10 种聚氨酯甲基丙烯酸酯涂料对 PET 膜附着力均较好, 其中 3#、4#、7#、8#、9# 树脂配制的涂料对未经电晕处理 PET 膜附着力达到 100%。10 种聚氨酯甲基丙烯酸酯涂层的柔韧性均较好。从 10 种聚氨酯甲基丙烯酸酯涂层的硬度看, 3#、5#、6#、7#、8#、9#、10# 树脂配制的涂料涂层硬度达到 2H, 对比表 2 中低聚物性质可以看出: 低聚物的官能度越大, C=C 密度越大, 则涂层硬度也较大。

格后, 用 3M 胶带粘贴后再进行拉扯, 用肉眼观测未被拉扯的涂膜面积, 用百分数来表示^[3]。

(2) 硬度: 按 GB/T 6739—2006 进行测试。

(3) 柔韧性: 按 GB/T 6742—2007 进行测试。

(4) 耐酒精擦拭性: 按 GB/T 23989—2009 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯甲基丙烯酸酯低聚物对涂膜性能的影响

固定聚氨酯甲基丙烯酸酯低聚物、活性稀释剂、光引发剂及助剂比例, 改变聚氨酯甲基丙烯酸酯低聚物的种类, 研究低聚物对涂层性能的影响。UV 固化涂料各组分配比为: 脂肪族聚氨酯甲基丙烯酸酯: 38.0% (质量分数, 下同); TMPTA: 26.0%; TPGDA: 31.4%; Darocur 1173: 2.6%; Irgacure 184: 1.3%; 流平助剂: 0.7%。

所采用的 10 种聚氨酯甲基丙烯酸酯低聚物基本参数见表 1。

表 1 10 种聚氨酯甲基丙烯酸酯低聚物基本参数

Table 1 The parameter list of ten kinds of PUA oligomer

树脂编号	官能度	C=C 密度 ⁽¹⁾ / (mol·kg ⁻¹)
1#	1	2.1
2#	2	2.4
3#	2	1.2
4#	3	
5#	4	7.6
6#	6	
7#	6	8.5
8#	6	7.0
9#	6	
10#	9	5.8

注: (1) —以每千克低聚物中 C=C 的物质的量计。

采用不同聚氨酯甲基丙烯酸酯, 获得的涂膜性能测定结果见表 2。

聚氨酯甲基丙烯酸酯中丙烯酸酯基团越多, 其中的 C=C 密度越大, UV 固化涂层中交联键的交联密度也越大, 结果是涂层的硬度和固化速率均增加^[4]。但同时双键密度越高的低聚物其双键的转化率也可能随之降低, 甚至可远低于 50%^[5], 此时 UV 固化涂层的硬度会有所下降。

以 5# 树脂为例, 改变配方中低聚物含量, 研究低聚物用量对涂膜性能的影响, 结果如表 3 所示。

表 3 聚氨酯甲基丙烯酸酯低聚物用量对涂膜性能的影响
Table 3 Effect of PUA oligomer content on coating properties

项目	$w(\text{PUA}) / \%$		
	38	48	58
附着力 / %	95	100	95
硬度	3H	3H	3H
柔韧性 / mm	2	2	2
耐酒精性 / 次	> 100	> 150	> 150

表 3 显示: 随着 PUA 用量的增加, 涂层附着力有所增加, 但 PUA 用量过大, 附着力反而减小。当 PUA 用量为 48% 时, 涂膜附着力为 100%, 硬度达 3H, 涂层综合性能较好。聚氨酯甲基丙烯酸酯的结构中含有大量的 C=C, 在紫外光的照射下, 与光引发剂产生的自由基结合, 进行链式反应, 最终形成交联密度较高的涂膜。如果在体系中加入量过多或者过少, 都有可能影响聚合反应速率和双键转化率下降, 降低反应产物的交联密度, 最终影响涂膜性能。

2.2 活性稀释剂组成及用量对涂膜性能的影响

活性稀释剂是含有可聚合官能团的有机小分子, 可分为单官能团活性稀释剂、双官能团活性稀释剂和多官能团活性稀释剂。活性稀释剂不仅能溶解、稀释低聚物, 调节体系黏度, 还可参与光固化反应, 影响涂膜性能。因此活性稀释剂的筛选及合理用量的确定是 UV 固化涂料配方设计的重要环节。

本研究低聚物选用 5# 树脂, 首先固定低聚物含量为 48%、活性稀释剂含量为 48% 时, 研究了不同活性稀释剂组成对涂膜性能的影响。实验结果见表 4。

表 4 活性稀释剂组成对涂膜性能的影响
Table 4 Effect of form of reative diluents on coating properties

项目	TMPTA	$m(\text{TMPTA}) : m(\text{TPGDA})$				
		7:2	6:5	1:1	5:6	2:7
附着力 / %	98	90	100	100	100	100
硬度	4H	3H	2H	3H	2H	2H
柔韧性 / mm	2	2	2	2	2	2
耐酒精性 / 次	> 150	> 150	> 150	> 150	> 150	> 150

由表 4 可知 2 种活性稀释剂对涂膜性能表现出不同的影响。在同等固化条件下, 当全部采用 TPGDA 作为活性稀释剂时, 涂膜固化不完全、表面发黏, 无法进行性能测试。当全部采用 TMPTA 作为稀释剂时, 涂膜硬度较好, 但附着力有所下降。由表 4 中数据可见, 当 TMPTA 与 TPGDA 的质量比为 1:1 时, 涂膜综合性能最好。

TMPTA 是三官能团活性稀释剂, 黏度大, 稀释效果差, 由于官能团含量增加, 其与低聚物交联固化时固化速率快, 导致涂膜残留单体多, 涂膜收缩率增大, 涂膜硬度提高, 但脆性增大, 且涂膜的附着力下降。TPGDA 是双官能团活性稀释剂, 黏度低, 稀释性高, 对大部分的丙烯酸酯化的低聚物都有良好的溶解能力, 活性较大, 对塑料等低表面能的底材有一定的侵蚀

能力, 因此可以增加其对底材的附着力, 但是硬度较低, 固化速率稍慢。将 2 种活性稀释剂配合使用, 可以充分发挥两者各自的优势, 既可以提高硬度, 也可以保证较高的固化速率和附着力。

$m(\text{TMPTA}) : m(\text{TPGDA}) = 1:1$ 时, 研究了活性稀释剂用量对涂膜性能的影响, 结果见表 5。

表 5 活性稀释剂用量对涂膜性能的影响
Table 5 Effect of reative diluents content on coating properties

项目	$w(\text{活性稀释剂}) / \%$		
	38	48	58
附着力 / %	100	100	95
硬度	H	3H	3H
柔韧性 / mm	2	2	2
耐酒精性 / 次	> 150	> 150	> 150

由表 5 可知, 随着活性稀释剂用量的增加, 涂膜的硬度也随之增大。其原因是, 活性稀释剂含有可聚合的官能团, 体系中单体浓度较低时, 不能产生足够的交联点, 导致交联密度低, 影响材料的硬度; 随着其用量的增加, 会加速聚合反应的速率, 增加材料的交联度, 有利于硬度的提高。但是, 如果其用量过多 (>60%), 双键的转化率降低, 致使聚合物涂层含有部分残留单体, 涂层表面固化不好, 易产生指纹。由表 5 可见, 当活性稀释剂用量在 48% 左右时, 涂膜性能较好。

2.3 光引发剂用量及组成对涂膜性能的影响

光引发剂是一类易吸收紫外光能量生成高效引发聚合反应活性中心的化合物, 是光固化体系中的重要组分, 它对光固化体系的固化速率起决定作用。

本研究选择具有较高光引发活性的 α -羟烷基苯酮类光引发剂: 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (Darocur 1173) 和 1-羟基-环己基苯酮 (Irgacure 184)。这 2 种光引发剂具有卓越的光引发性能和优良的热稳定性, 而且应用在丙烯酸酯体系中, 光解时不会产生导致黄变的取代苯基自由基结构, 在国内外 UV 涂料行业被广泛使用。

本研究首先保持 $m(\text{Darocur 1173}) : m(\text{Irgacure 184}) = 2:1$, 研究光引发剂用量对涂膜性能的影响, 结果如表 6 所示。

表 6 光引发剂用量对涂膜性能的影响
Table 6 Effect of photoinitiator amount on coating properties

项目	$w(\text{光引发剂}) / \%$			
	2.0	3.2	4.0	6.0
附着力 / %	80	100	100	10
硬度	H	3H	H	2H
柔韧性 / mm	2	2	2	2
耐酒精性 / 次	> 150	> 150	> 150	> 150

由表 6 可见, 在光引发剂较低含量范围内 (其质量分数小于 3.2%), 附着力和硬度随光引发剂用量的增大呈上升趋势, 继续增加光引发剂用量时, 附着力和硬度又降低。这主要是

由于光引发剂是决定光固化材料固化程度和固化速率的主要因素,在光固化过程中,体系中光引发剂浓度较低时,自由基在体系中基本是均匀形成的,它所产生的自由基部分被涂层表面的 O_2 所消耗,加大光引发剂浓度可增加体系中自由基的数量,充分引发自由基聚合,进而提高双键的转化率,促使聚合物交联密度升高,附着力和硬度也随之增大。但当光引发剂浓度增大到一定程度后,由于涂层表层的自由基过度密集,初级游离基的耦合几率增大,以及初级游离基引起链终止的几率也增加,导致体系的交联度降低,附着力和硬度也随之相应的降低。在实验范围内,光引发剂合理用量为 3.2%。

保持光引发剂用量为体系的 3.2%,研究不同光引发剂组成对涂膜性能的影响,实验结果如表 7 所示。

表 7 不同光引发剂组成对涂膜性能的影响

Table 7 Effect of component of photoinitiator on coating properties

项目	Darocur 1173	$m(\text{Darocur 1173}) : m(\text{Irgacure 184})$			Irgacure 184
		2:1	1:1	1:2	
附着力/%	95	100	95	100	100
硬度	2H	3H	3H	2H	2H
柔韧性/mm	2	2	2	2	2
耐酒精性/次	<150	>100	>150	>150	>150

由表 7 可见,当 $m(\text{Darocur 1173}) : m(\text{Irgacure 184}) = 2:1$ 时,涂层附着力为 100%,硬度 3H,涂层综合性能较好。

3 结 语

对以聚氨酯甲基丙烯酸酯为主体配制的 UV 固化涂料性能研究表明:该类涂料对 PET 膜附着力较好、涂层柔韧性良好;低聚物的官能度越大, $C=C$ 密度越大,涂层硬度也较大。低聚物、活性稀释剂、光引发剂之间的合理配比对涂层性能有重要影响。

本研究中,用于 PET 膜的 UV 固化涂料较适宜配方为:低

聚物采用 5[#]树脂,其用量为体系的 48%;活性稀释剂组成为 $m(\text{TMPTA}) : m(\text{TPGDA}) = 1:1$,其用量为体系的 48%,光引发剂组成为 $m(\text{Darocur 1173}) : m(\text{Irgacure 184}) = 2:1$,其用量为体系的 3.2%。制得的涂膜附着力达 100%,硬度 3H,柔韧性 2 mm,耐酒精擦拭大于 150 次,可满足 PET 膜硬化处理应用要求。

参考文献

- [1] 江天,孙会宁,马家举,等.紫外光固化手机涂料附着力和耐磨性的研究[J].化工新型材料,2005,33(10):81-83.
JIANG T, SUN H N, MA J J, et al. Study on adhesion and abrasion resistance of UV curable coatings for handset [J]. New Chemical Materials, 2005, 33(10): 81-83.
- [2] 蔡延庆,王德海,黄兴耀.紫外光固化材料表面性能的研究[J].涂料工业,2005,35(5):35-38.
CAI Y Q, WANG D H, HUANG X Y. Study on surface performance of UV-curing materials [J]. Paint & Coatings Industry, 2005, 35(5): 35-38.
- [3] 中文燕,高建宾.PET 窗膜用高耐磨紫外光固化涂料的制备[J].军民两用技术与产品,2011(7):53-55.
SHEN W Y, GAO J B. Preparation of high wear-resisting coating for PET window film [J]. Dual Use Technologies & Products, 2011(7): 53-55.
- [4] BAI C Y, ZHANG X Y, DAI J B, et al. A new UV curable water-borne polyurethane: effect of CC content on the film properties [J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 55(3): 291-295.
- [5] 陈用烈,曾兆华,杨建文.辐射固化材料及其应用[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [6] 吕建波.PET 光学膜紫外光固化硬涂层的制备[J].影像科学与光化学,2012,29(6):449-455.
LV J B. The preparation of UV curable hard coatings on PET [J]. Imaging Science and Photochemistry, 2012, 29(6): 449-455.

收稿日期 2012-12-12(修改稿)

把《涂料工业》做礼物, 给客户提供技术支持!



为重要客户订《涂料工业》,您的客户会每月收到四核心期刊《涂料工业》,帮助他们了解最新的专业知识,提高技术水平。

《涂料工业》杂志
电话: 0519-83976373
www.cn-pci.com