

# 单体和低聚物对 UV 固化涂料稳定性的影响

王东海<sup>a</sup>, 许丹<sup>a</sup>, 陈建勇<sup>b</sup>

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

**摘要:** 为了提高 UV 固化涂料的稳定性, 利用高速分散的方法制备 UV 固化涂料。探讨 7 种单体和 4 种低聚物对 UV 固化涂料耐热稳定性和离心稳定性的影响。用粒径、粘度、吸光度、K/S 值和离心稳定性来表征实验结果。结果表明: 用单体乙氧基乙氧基乙基丙烯酸酯(EOEOEA)、新戊二醇二丙烯酸酯(NPGDA)和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA), 低聚物芳香族聚醚型聚氨酯二丙烯酸酯(6201)制备的 UV 固化涂料热储前后粒径、粘度、着色织物的 K/S 值变化较小, 热储吸光度稳定性在 95% 以上, 离心稳定性在 85% 以上, 可用来制备稳定性高的 UV 固化涂料。

**关键词:** 单体; 低聚物; UV 固化涂料; 稳定性

**中图分类号:** TQ630.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2017)02-0220-06

## 0 引言

UV 固化涂料具有节省能源、不产生挥发性有机物、固化速度快、应用领域广、固化产品性能好、颜色鲜艳等优点<sup>[1]</sup>, 它的分散性及稳定性直接关系到产品的性能和质量<sup>[2]</sup>。所以, 有必要提高 UV 固化涂料的稳定性。

国内关于 UV 固化涂料稳定性的报道主要是对 UV 固化色浆稳定性的研究, 易青等<sup>[3]</sup>研究了单体对 UV 固化涂料分散性及印刷性能的影响, 但未具体探讨稳定性。张开瑞等<sup>[4]</sup>研究了分散剂对 UV 色浆稳定性的影响, 并未直接针对 UV 固化涂料进行实验。国外有文献报道利用分散剂对颜料进行包覆改性, 提高颜料在 UV 固化涂料中的分散稳定性<sup>[5]</sup>, 也未直接针对 UV 固化涂料的稳定性进行研究。

单体是 UV 固化涂料的重要组成部分, 所占比例大, 它除了调节体系粘度之外, 还对 UV 固化涂料的固化动力学、聚合程度以及聚合膜的物理性质有重要影响<sup>[6]</sup>。低聚物是制备 UV 固化涂料的基本原料, 决定着 UV 固化涂料固化成膜后的各种性能<sup>[7]</sup>, 因此, 要制备稳定性良好的 UV 固化涂料, 单体和低聚物的选择至关重要。笔者选用 7 种单体、4 种低聚物, 分别探讨了它们热储前后粒径、粘度、K/S 值、吸光度变化以及离心稳定性, 为制备稳定性良好的 UV 固化涂料提供了参考方案。

## 1 实验

### 1.1 原料

单体: 异冰片丙烯酸酯(BOA)、乙氧基乙氧基乙基丙烯酸酯(EOEOEA)、二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯(PDDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、新戊二醇二丙烯酸酯(NPGDA), 工业级, 天津天骄化工有限公司。

引发剂: 异丙基硫杂蒽酮(ITX), 工业级, 天津久日新材料股份有限公司。

低聚物: 聚氨酯丙烯酸酯, 工业级, 南京嘉中化工科技有限公司; 芳香族聚醚型聚氨酯二丙烯酸酯(6201)、芳香族聚醚型聚氨酯三丙烯酸酯(6318)、双酚 A 环氧丙烯酸酯(6104-80), 工业品, 江苏三木化工有限公司。

收稿日期: 2016-08-06 网络出版日期: 2017-01-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51273181); 浙江省自然科学基金项目(LY14E030012)

作者简介: 王东海(1987-), 女, 硕士研究生, 主要从事现代纺织技术、新产品开发方面的研究。

通信作者: 陈建勇, E-mail: cjiy@zstu.edu.cn

色浆;颜料色浆(9B989),工业级,上海朗仕化学材料有限公司。

乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

## 1.2 仪器

JFS-750 高速变频分散机(上海新诺仪器设备有限公司),XB 线棒涂布器(上海荣计达仪器科技有限公司),Lambda 900 紫外分光光度计(珀金埃尔默股份有限公司),PK-300/2 型紫外光固化机(保定荣达电子设备有限公司),纳米粒径仪(英国马尔文公司),NDJ-1 型旋转粘度计(上海力衡仪器仪表有限公司)。

## 1.3 UV 固化涂料的制备

固定 UV 固化涂料配方中低聚物用量为 30%、引发剂(ITX)用量为 5%、色浆(9B989)用量为 3%,单体用量为 62%,并保持低聚物种类不变,单一改变单体的种类(包括 EOEOEA、IBOA、TPGDA、HDDA、PDDA、NPGDA、TMPTA)以制备含不同种类单体的 UV 固化涂料样品。制备时先将低聚物分别加入不同种类的单体中并搅拌均匀,在匀速搅拌下加入引发剂,待其完全溶解后再加入色浆,1500 r/min 搅拌 30 min,过滤,保存于带盖黑色瓶中待用。用同样的方法制备含不同种类低聚物(聚氨酯丙烯酸酯、6201、6318、6104-80)的 UV 固化涂料样品。

## 1.4 棉织物的着色工艺

分别用制备好的 11 种 UV 固化涂料样品对棉织物进行浸涂,并用线棒涂布器刮去织物表面多余的涂料,保证织物表面的湿膜厚度为 15  $\mu\text{m}$ ,然后在紫外光固化机上进行固化。

## 1.5 测试与表征

### 1.5.1 粒径分布测试

取适量的 UV 固化涂料样品,用无水乙醇稀释到透明,利用马尔文激光纳米粒度仪测试其粒径分布图,得到其体积平均粒径,测试 3 次取平均值。

### 1.5.2 粘度测试

利用旋转粘度计测试 UV 固化涂料在 25℃ 下的粘度,测试 3 次取平均值。

### 1.5.3 热稳定性测试

将 UV 固化涂料在电热鼓风干燥箱中于 55℃ 下储存 7 d,取 UV 固化涂料上层液体一滴,按质量分数用无水乙醇稀释 500 倍,采用紫外分光光度计测定其吸光度  $A_1$ ,同理,测得未热储 UV 固化涂料样品的吸光度  $A_0$ ,热储样与未热储样的吸光度之比,即为热稳定性  $R_h$ :

$$R_h/\% = A_1/A_0 \times 100 \quad (1)$$

### 1.5.4 离心稳定性

将 UV 固化涂料在转速为 3000 r/min 下离心 30 min,采用方法 1.4.3 测试其离心稳定性  $R$ 。

### 1.5.5 颜色性能测试

利用测配色仪测试 UV 固化涂料着色织物的  $K/S$  值,测试 3 个点取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 UV 固化涂料的粒径变化

#### 2.1.1 单体对 UV 固化涂料粒径变化的影响

为考察不同单体对 UV 固化涂料分散稳定性的影响,测试了 7 种单体制备的 UV 固化涂料热储前后的粒径,数据如图 1 所示,与原色浆相比,TPGDA、HDDA、PDDA 对 UV 固化涂料的粒径影响较大,EOEOEA、IBOA、NPGDA、TMPTA 所制备的 UV 固化涂料的粒与色浆相差不大,7 种涂料的分散稳定性都较好。由于不同单体的结构不同,与色浆中颜料的作用力不一样,使得色浆在不同单体中的分散效果不一样。双官能团单体 TPGDA、NPGDA、HDDA、PDDA 主链均为立体结构,但是 TPGDA 多一个乙氧基,PDDA 含有苯环,HDDA 主链比较长,与色浆中颜料的分子间作用力较大,粒径增加较大<sup>[8]</sup>。单体 EOEOEA、IBOA、NPGDA、TMPTA 所制备的涂料粒径与原色浆相差不大,是因为 EOEOEA、IBOA、NPGDA 和 TMPTA 4 种单体与色浆的混溶性较好,因此,涂料的粒径变化不大。

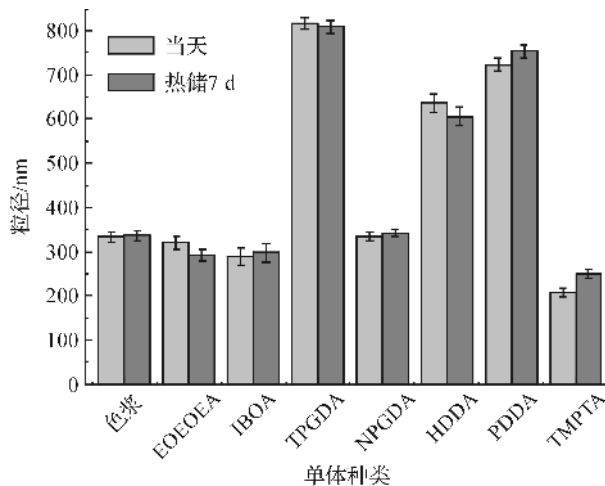


图1 单体对UV固化涂料粒径稳定性的影响

#### 2.1.2 低聚物对UV固化涂料粒径变化的影响

聚氨酯丙烯酸酯、6104-80、6201 和 6318 四种低聚物制备的 UV 固化涂料热储粒径变化如图 2 所

示。由图2可以看出,聚氨酯丙烯酸酯、6201和6318的粒径与原色浆的粒径相差不大,而6104-80的粒径增加较多。说明聚氨酯类低聚物比环氧型低聚物所制备的涂料粒径小,这是因为聚氨酯类低聚物与色浆的相互作用力较小,分散效果较好,粒径较小,而环氧型低聚物分子结构立体,分子链的刚性和内聚力较大,在制备涂料时与色浆中颜料的相互作用力较大,将颜料包裹比较紧密<sup>[7]</sup>,使得涂料的粒径增大。

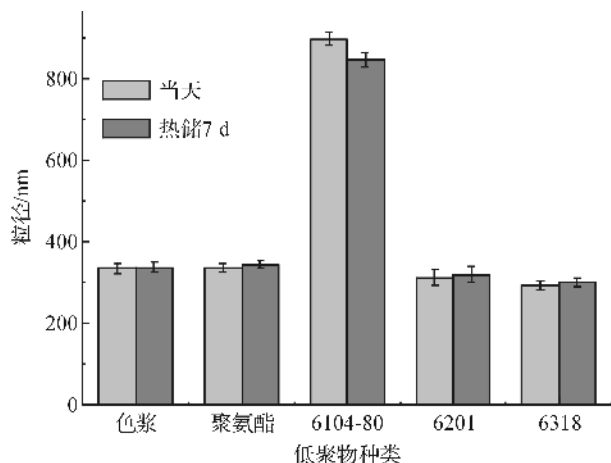


图2 低聚物对UV固化涂料热储粒径的影响

4种低聚物所制备的涂料在热储时粒径变化都不大,除6104-80稍有减小外,其余3种都稍微增大,因为在制备涂料时聚氨酯类低聚物与单体分散均匀,对色浆中颜料的包裹不是很紧密,在加热的过程中,没有发生低聚物溶解,而是热运动加剧,发生了轻微的聚集作用。6104-80的粒径变小是因为在制备涂料时,低聚物与颜料作用力较大,在加热的条件下低聚物部分溶解于单体中,使粒径变小。

## 2.2 UV固化涂料的粘度变化

### 2.2.1 单体对UV固化涂料粘度变化的影响

粘度是衡量流体分子间相互作用能力的一个量度<sup>[9]</sup>,对UV固化涂料的成膜性能有重要影响。制备含不同种类单体的UV固化涂料样品,分别测试其当天的粘度和热储7d的粘度,结果如图3所示。由图3可知,7种单体制备的涂料样品热储粘度变化都不大,说明热储条件下涂料的粘度都较稳定。单官能团单体EOEOEA、IBOA和双官能团单体HDDA的粘度很小,都在100 mPa·s以下,NPGDA的粘度在150 mPa·s左右,TPGDA的粘度比较大,在500 mPa·s以上,PDDA和三官能团

单体TMPTA最大,达到700 mPa·s以上,这是因为随着官能团数量的增加,单体的分子量也增加,分子间的相互作用力增加,粘度增大<sup>[10]</sup>。

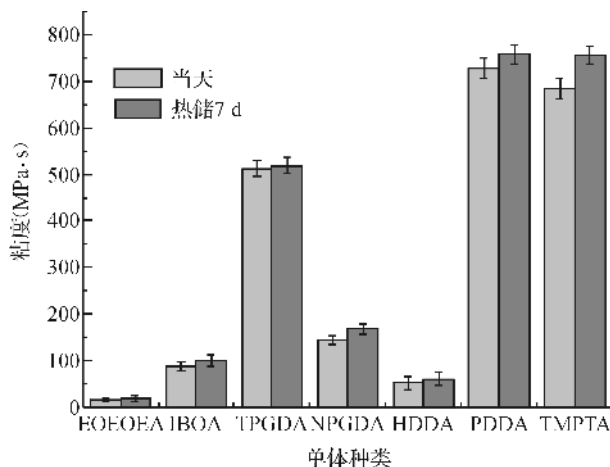


图3 单体对UV固化涂料粘度稳定性的影响

### 2.2.2 低聚物对UV固化涂料粘度变化的影响

低聚物对UV固化涂料的粘度有重要影响,4种低聚物热储前后粘度变化如图4所示,

由图4可知,4种低聚物的粘度大小从小到大依次为:6104-80、聚氨酯丙烯酸酯、6201、6318,因为虽然聚氨酯丙烯酸酯、6201、6318的分子结构相似,但一方面其分子量依次增加,因此粘度也依次增加,另一方面这3种低聚物依次多了一个分子链,导致在制备UV固化涂料时分子链之间发生缠绕,粘度增大<sup>[11]</sup>。6104-80的粘度较小是因为环氧类低聚物分子结构立体,制备成UV固化涂料的过程中分子链不易发生缠绕。粘度的增加值从大到小依次为:6318、聚氨酯丙烯酸酯、6201、6104-80,说明环氧类低聚物热储时的粘度稳定性较聚氨酯类低聚物好。聚氨酯类低聚物中,6201的粘度耐热稳定性最好,聚氨酯丙烯酸酯次之,6318最差。

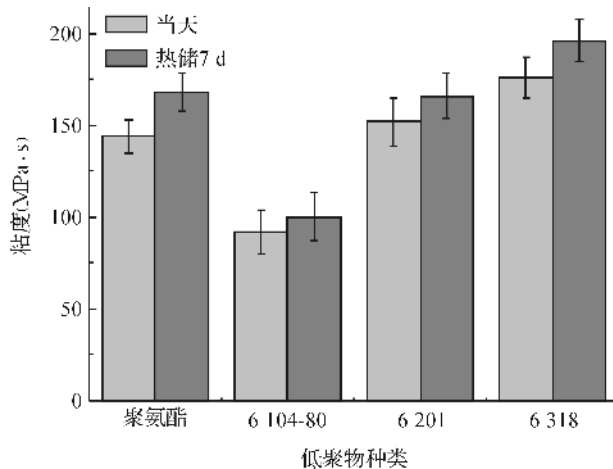


图4 低聚物对粘度的影响

## 2.3 UV固化涂料的吸光度变化

### 2.3.1 单体对UV固化涂料吸光度变化的影响

通过测试UV固化涂料热储前后的吸光度,能间接反映出涂料热储前后的分层情况。7种涂料的稳定性结果如图5所示。由图5可以看出,IBOA和TPGDA的稳定性最差,在40%以下,HDDA的稳定性为64%,其余4种单体所制备的涂料的稳定性都较好,在95%以上。说明在热储下,IBOA、TPGDA、HDDA 3种单体的涂料样品均发生了不同程度的分层,是因为,在制备UV固化涂料的过程中,色浆先分散到低聚物中,加热时,促进了包裹在颜料周围的低聚物溶解于单体中,同时加热加剧了颜料颗粒的热运动,颜料与低聚物分离后发生聚集,使涂料产生分层<sup>[6]</sup>。而EOEOEA、NPGDA、PDDA和TMPTA 4种单体在加热的条件下几乎没有发生分层,可能是因为制备涂料的过程中,单体、低聚物与色浆充分融合,没有发生或者较少发生上述聚集反应。

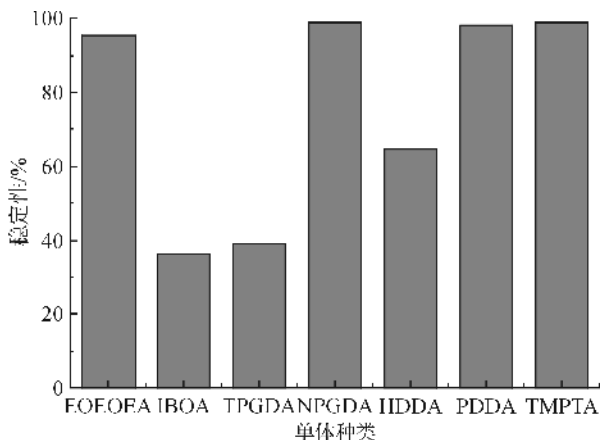


图5 单体对UV固化涂料热储稳定性的影响

### 2.3.2 低聚物对UV固化涂料吸光度变化的影响

4种低聚物热储吸光度表示的稳定性如图6所示。由图6可知,6104-80和6201的稳定性很好,在95%以上,聚氨酯丙烯酸酯和6318的稳定性较差,在40%以下。因为环氧类低聚物分子结构立体,在制备涂料时与色浆中的颜料包裹均匀,作用力也较均匀,在加热时,颜料颗粒与低聚物不易发生脱落,颜料颗粒发生沉降的机会较少。聚氨酯类低聚物随着官能团增加,稳定性变好,因为官能团越多,低聚物与色浆中颜料颗粒的作用力越大,作用越强,加热时颜料颗粒越不易发生沉降,而6318比6201的稳定性差,说明并不是官能团越多越好,官能团太多,可能在制备涂料时吸附的颜料越多,吸附在外层的颜料包覆的并不是很紧密,加热时颜料运动,脱离低聚物,发生沉降。

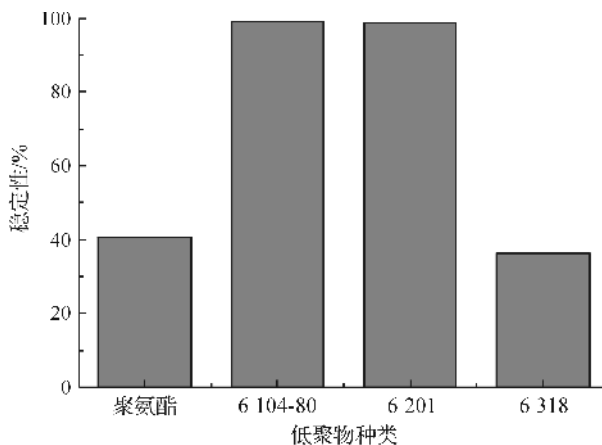


图6 低聚物吸光度的影响

## 2.4 UV固化涂料着色织物的颜色变化

### 2.4.1 单体对UV固化涂料着色织物颜色变化的影响

热储前后的UV固化涂料着色织物颜色的深浅也能反映出涂料的耐热稳定性,采用1.4的工艺对棉织物进行着色,7种单体制备的UV固化涂料着色织物的K/S值结果如图7所示。由图7可知,双官能团单体TPGDA、NPGDA、HDDA和PDDA的K/S值最大,单官能团EOEOEA和IBOA的K/S值次之,三官能团单体TMPTA的K/S值最小,这是因为随着官能团的增加,固化速度也增加,涂料在织物表面形成的固化膜的交联密度越大<sup>[10]</sup>,单位面积固化膜内所含的颜料量增加,所以双官能团单体的K/S值比单官能团单体的K/S值大,而三官能团单体的K/S值较小的原因可能是因为织物表面的固化膜太密集,对织物的色光产生了遮盖作用,K/S值反而下降。

热储前后IBOA、TPGDA、HDDA和PDDA的K/S值相差较大,说明这四种单体制备的涂料在热储过程中,发生了分层现象,耐热稳定性较差;而EOEOEA、NPGDA和TMPTA的K/S值变化不大,说明热稳定性较好。

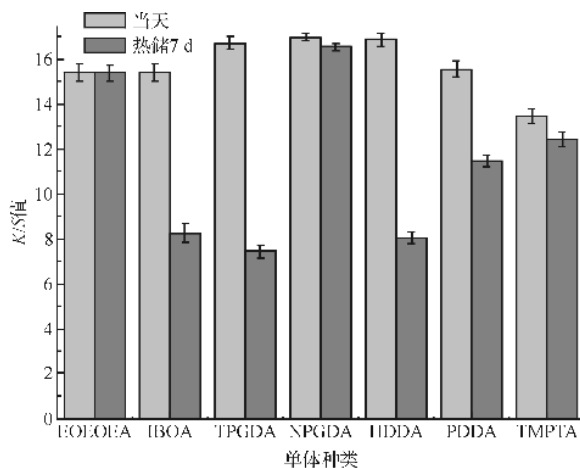


图7 单体对UV固化涂料着色织物K/S值变化的影响



### 2.4.2 低聚物对 UV 固化涂料着色织物颜色变化的影响

低聚物对 UV 固化涂料固化膜的透明性、柔软性、颜色性能等有重要影响,同时,低聚物所制备的涂料的耐热稳定性也能通过织物的  $K/S$  值所表现出来,结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出,4 种低聚物制备的 UV 固化涂料着色织物热储前  $K/S$  值从大到小依次为:6201、聚氨酯丙烯酸酯、6104-80、6318,这说明了双官能团低聚物的  $K/S$  值最高,可能是因为随着官能团增加,固化时涂料在织物表面的交联密度增加,织物表面  $K/S$  增大,官能团太多时,交联密度过大,低聚物膜覆盖在颜料表面太厚, $K/S$  值反而下降。

热储后 6104-80 和 6201 的  $K/S$  值下降不多,而聚氨酯丙烯酸酯和 6318 的  $K/S$  值下降明显,说明 6104-80 和 6201 在热储时涂料中的颜料几乎未发生沉降,耐热稳定性好,而聚氨酯丙烯酸酯和 6318 的稳定性较差。

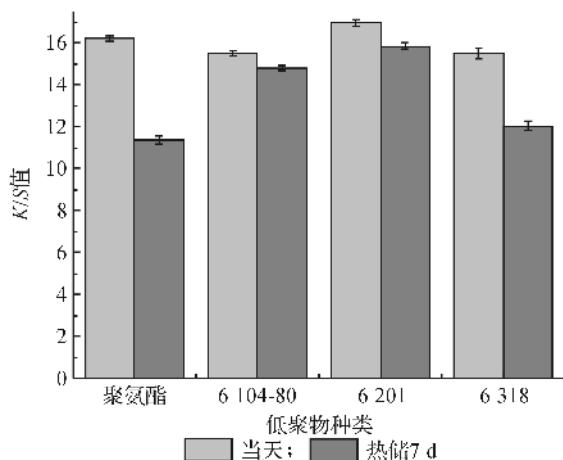


图 8 低聚物  $K/S$  值的影响

## 2.5 UV 固化涂料的离心稳定性

离心稳定性是评价 UV 固化涂料分散稳定性的重要依据,颜料在 UV 固化涂料离心时的下沉速度遵循托克斯定律:

$$V_s = 2d^2(\rho - \rho_0)g/9\eta \quad (2)$$

其中  $d$  为颜料直径,  $\rho - \rho_0$  为颗粒与流体密度差,  $g$  为重力加速度,  $\eta$  为流体密度。

### 2.5.1 单体对 UV 固化涂料离心稳定性的影响

7 种单体制备的 UV 固化涂料的离心稳定性如图 9 所示。由图 9 可知,单体 EOEOEA、NPGDA、TMPTA 的离心稳定性较好,在 85% 以上,PDPA 的离心稳定性在 70% 左右,IBOA、TPGDA 和 HDDA 的离心稳定性很差,在 50% 以下。根据托克

斯定律,涂料的粒径越大,离心时,沉降的速度越快,由 2.1.1 可知,单体 TPGDA、HDDA、PDPA 的粒径较大,因此,其离心稳定性较差,而 IBOA 离心稳定性差可能是因为粘度较小,颗粒与流体的密度差较大。因此就离心稳定性而言,选择单体 EOEOEA、NPGDA、TMPTA 制备 UV 固化涂料较好。

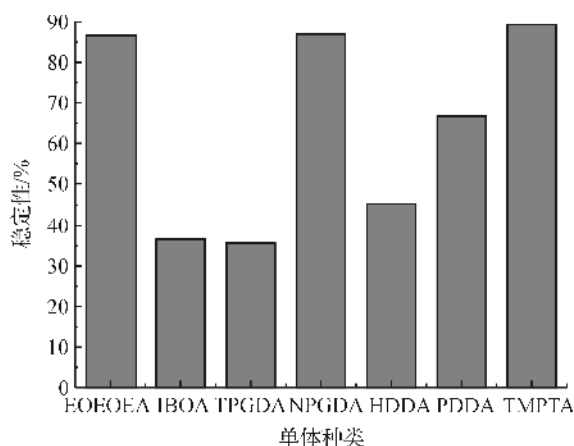


图 9 单体对离心稳定性的影响

### 2.5.2 低聚物对 UV 固化涂料离心稳定性的影响

低聚物对 UV 固化涂料的离心稳定性影响如图 10 所示。由图 10 可知,低聚物 6104-80 和 6201 的离心稳定性较好,在 85% 以上,聚氨酯丙烯酸酯和 6318 的离心稳定性较差,在 60% 以下,这可能是因为 6104-80 和 6201 制备的固化涂料中低聚物与颜料作用比较稳定,低聚物包覆在颜料表面形成较大的空间位阻,对涂料样品进行离心时,吸附着低聚物的颜料彼此接近,当颜料表面的距离达到一定程度时,它们之间就会产生排斥作用,使颜料粒子稳定的存在<sup>[12]</sup>。所以,要制备离心稳定性较好的 UV 固化涂料,可以选择 6104-80 和 6201 两种低聚物。

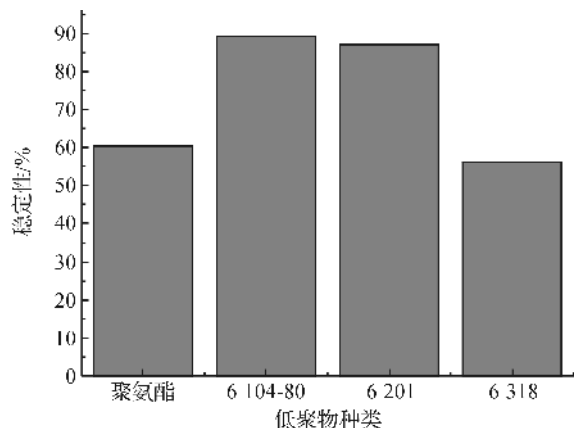


图 10 低聚物离心稳定性的影响

### 3 结 论

通过单体和低聚物对UV固化涂料热储前后的粒径、粘度、K/S值、吸光度变化以及离心稳定性影响的实验表明:

a) EOEOEA、IBOA、NPGDA、TMPTA 四种单体制备的固化涂料粒径与原色浆相差不大,且热储后变化较小;7种单体热储后的粘度都能达到要求;EOEOEA、NPGDA、PDDA、TMPTA 热储后吸光度稳定性较好;EOEOEA、NPGDA、TMPTA 热储前后K/S值变化较小;EOEOEA、NPGDA、TMPTA 三种单体制备的UV固化涂料离心稳定性在95%以上,因此要制备稳定较好的UV固化涂料,可以选择EOEOEA、NPGDA、TMPTA 三种单体。

b) 聚氨酯丙烯酸酯、6201、6318 制备的固化涂料的粒径与原色浆相差不大,且热储后粒径变化不大;热储后粘度变化从大到小依次为6318、聚氨酯丙烯酸酯、6201、6104-80;6104-80和6201热储后的稳定性较好、K/S值变化较小且离心稳定性较好,因此可以选择6201制备稳定性较好的UV固化涂料。

#### 参考文献:

- [1] ROBERT T. "Green ink in all colors": printing ink from renewable resources [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(77): 287-292.
- [2] LIN X, ZHANG S, QIAN J. Synthesis and properties of a novel UV-curable waterborne hyperbranched polyurethane [J]. *Journal of Coatings Technology & Research*, 2013, 11(3): 319-328.
- [3] 易青,王琪,魏先福,等. 单体对UV-LED喷墨油墨性能影响的研究[J]. *包装工程*, 2014(7): 127-132.
- [4] 张开瑞,张涛,李涛,等. 高分子分散剂对UV喷墨色浆分散稳定性的影响[J]. *现代化工*, 2014, 34(1): 75-78.
- [5] HAKEIM O A, DIAB H A, ADAMS J. Preparation and characterization of UV curable-encapsulated phthalocyanine blue pigment [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 84(1): 70-78.
- [6] MIRSHAHI F, BASTANI S, SARI M G. Studying the effect of hyperbranched polymer modification on the kinetics of curing reactions and physical/mechanical properties of UV-curable coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 90(1): 187-199.
- [7] MIN M A, YAAKOB Z, ABDULLAH L C, et al. A comparative study of acrylate oligomer on Jatropha and palm oil-based UV-curable surface coating [J]. *Industrial Crops & Products*, 2015, 77(1): 1047-1052.
- [8] FANG K J, ZHOU J D, KAI W H, et al. Preparation of cationic pigment dispersion by surface grafting of polystyrene-maleic anhydride with glycidyltriethylammonium chloride [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112(3): 1448-1453.
- [9] CHAO Y, YANG Z G. Synthesis of low viscosity, fast UV curing solder resist based on epoxy resin for ink-jet printing [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(1): 187-192.
- [10] LI S Q, BOYTER H, STEWART N. Ultraviolet (UV) curing processes for textile coloration [J]. *Aatcc Review*, 2004, 4(8): 44-49.
- [11] MIAO H, HUANG Z, CHENG L, et al. Syntheses and properties of fluorinated phosphate acrylates used for UV-curing coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 64(4): 365-370.
- [12] 陈春银,马建莉,郭威男,等. 原位聚合PA11/GO纳米复合材料的流变性能研究[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(4): 128-130.

## Effects of Monomers and Oligomers on the Stability of UV Curing Coatings

WANG Donghai<sup>a</sup>, XU Dan<sup>a</sup>, CHEN Jianyong<sup>b</sup>

(1a. College of Materials and Textiles; b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Preparation Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** To improve the stability of the UV curing coating, UV curable coatings were prepared by high-speed dispersion method. The effects of seven monomers and four oligomers on thermal stability and centrifugal stability of UV curing coatings were discussed. The experimental results were characterized by particle size, viscosity, absorbance, K/S value and centrifugal stability. Results show that before and after the thermal storage, the particle size, viscosity, and K/S value of colored fabric of UV curing coating prepared by 2(2-Ethoxyethoxy) Ethylacrylate (EOEOEA), Neopentyl glycol diacrylate (NPGDA) and trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) changed little; absorbance stability was above 95% after thermal storage, and centrifugal stability exceeded 85%. Thus, the above monomers can be used to prepare UV curing coatings with high stability.

**Key words:** monomers; oligomers; UV curing coatings; stability

(责任编辑: 许惠儿)