

紫外光固化粉末涂料

庞来兴, 杨建文, 曾兆华, 陈用烈

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘要: 紫外光(UV)固化粉末涂料综合了传统粉末涂料和辐射固化技术诸多优点, 是涂料工业的前瞻性产品。本文介绍了紫外光固化粉末涂料的配制、固化机理、涂装工艺及潜在应用, 并对其最新研究进展进行了综述。

关键词: 粉末涂料; 辐射固化涂料; 紫外光固化

在上个世纪的最后 20 年里, 粉末涂料的产量飞速增长。世界粉末涂料市场 1995 年的总产量为 479,000t, 年总体平均增长率为 11%^[1]。粉末涂料最大优点是对环境的友好性(无 VOC 排放)、良好的经济性、高的户外耐久性及其它性能。但是, 粉末涂料也存在不足: 一方面是所用热固化树脂的固化温度较高(180~220℃), 固化时间长(10~30min), 这限制其只能用于金属等耐热基材, 并且相对能耗大、费时^[2]。另一方面, 热固化粉末涂料的熔融流平和固化开始阶段有一定重叠, 以致稍微掌握不好, 涂层就会出现平整度上的缺陷, 如缩孔、桔皮等问题。

紫外光固化液态涂料是上世纪 60 年代开发的一种环保节能型涂料。由于它具有无或低 VOC 排放、节省能源(耗能仅为热固化涂料的 1/5~1/10)、固化速度快(0.1~10s)、生产效率高、适合流水线生产、固化温度低、适合涂覆热敏基材等优点, 发展非常迅速。但紫外光固化液态涂料的不足之处是涂料配制过程中必须加入活性单体稀释剂以调节涂料的粘度, 活性单体稀释剂会部分渗入基材, 对环境可能仍有一定的污染。

紫外光固化粉末涂料(简称 UV 固化粉末涂料)是一项将传统粉末涂料和 UV 固化技术相结合的新技术^[3]。UV 固化粉末涂料的最大特征是工艺上分为两个明显的阶段, 涂层在熔融流平阶段不会发生树脂的早期固化, 从而为涂层充分流平和驱除气泡操作提供了充裕的时间, 这样就从根本上克服了热固化粉末涂料的顽疾, 也消除了 UV 固化液态涂料的不足。采用 UV 固化技术可以明显降低加热和固化过程的温度(120~140℃), 提高生产效率, 不但更加节省资源、能源、人力、时间和空间, 而且避免了对基材的过分加热, 开辟粉末涂料更广阔的应用领域, 如用于木材、塑料、纸张、热敏合金和含有热敏零件的金属元件等方面^[4]。

1 UV 固化粉末涂料原材料的选取

UV 固化粉末涂料配方由光固化树脂、光引发剂、助固化剂、颜料、填料、助剂(包括流平剂、消泡剂、消光剂、增光剂、改性剂、促进剂等)等组成。其中, 主体树脂、光引发剂的选择尤为重要。

树脂是 UV 固化粉末涂料的主要成膜物质, 是决定涂料性质和涂膜性能的主要成分。配制能

作者简介: 庞来兴, 1966 年河北师范大学化学系毕业, 1999 年中山大学高分子研究所师从陈用烈教授攻读博士学位, 研究方向为高分子光化学。

实现低温 UV 固化的粉末涂料,一方面要求树脂能赋予粉末良好的储存稳定性,也就是说粉末必须在高达 40℃ 条件下能储存 3~6 个月而不结块;另一方面所用原材料必须在较低温度(如 100℃ 或更低)下具有较低的熔融粘度以保证涂料在光固化之前和光固化过程中具有良好的流动和流平性质,随后在 120℃ 以下发生光固化反应^[5]。这就要求所选用树脂的 T_g 应在 50~70℃ (至少在 40℃ 以上),平均分子量为 1000~4000,并且分子量分布要窄。要得到这样的树脂并非易事, T_g 高于 50℃ 的树脂熔化难以控制,因为 C=C 双键在 80℃ 即可开始聚合,而 80℃ 以下则其粘度太高而难以处理。如果在合成过程中使用溶剂的话,则难以驱除溶剂使其在粉末中的含量低于 0.3% 以防粉末结块。因此,常规的热固性树脂不符合 UV 粉末涂料的要求。降低树脂熔融温度的常用方法是合成半结晶树脂、加入结晶化合物或无定形低聚物^[6,7]。通过高分子结构设计,合成树枝状及超支化半结晶聚合物,制备低温固化 UV 粉末树脂也是一种可行的方法,最近备受关注^[8~13]。

在 UV 固化粉末涂料配方中,尽量避免使用固化剂,从而避免在涂层熔融流平阶段发生提前固化。但为了提高涂膜的性能,有时也会加入少量助固化剂,但加入量与热固化粉末涂料相比要少得多。

光引发剂是 UV 固化粉末涂料配方中必不可少的组分。根据光引发机理的不同,UV 固化粉末涂料中使用的光引发剂主要有自由基引发剂和阳离子光引发剂^[14,15],现在已有多种光引发剂产品面市^[16]。

2 粉末涂层的 UV 固化机理

UV 固化粉末涂料的光固化机理有自由基引发聚合和阳离子引发聚合两种^[5],二者各有其优缺点。自由基引发聚合反应的优点是水对体系无阻聚作用和固化速度快,缺点是缩皱明显和氧对反应有阻聚作用;阳离子引发聚合反应的优点是缩皱轻微和无氧阻聚现象,缺点是水对反应有阻聚^[5]作用、固化时间长及分子量增长缓慢。

固态双酚 A 环氧树脂^[17,18]和乙烯基醚树脂^[19]的光聚合可通过阳离子聚合实现。但当前多数情况下,UV 粉末涂料的光聚合还是采用自由基聚合,如甲基丙烯酸聚酯体系^[20],不饱和聚酯/聚氨酯丙烯酸酯体系^[21,22],不饱和聚酯/乙烯基醚体系^[23]。

3 UV 固化粉末涂料的制造及涂装工艺^[24]

UV 固化粉末涂料的制造和喷涂工艺与热固化粉末涂料基本相似。由于 UV 粉末涂料要求在相对较低的温度下流平,其熔融粘度要比常规热固化粉末涂料低得多,因此挤出操作在 70℃ 为宜。UV 固化粉末涂料的喷涂一般采用静电粉末喷涂法。静电粉末喷涂法又可分为高压静电粉末喷涂法和摩擦静电粉末喷涂法。使用的静电喷涂设备有电晕放电式静电粉末喷枪和摩擦荷电式静电粉末喷枪。粉末涂层的加热流平工序一般是在烘烤炉内完成。烘烤炉的加热方式有热风式、红外线式和红外线加热热风式等。涂层熔融流平后,带有涂层的物件直接在紫外灯下照射固化成膜。

4 研究进展^[24]

关于紫外光固化粉末涂料的报道始于上世纪 70 年代中期,但未引起太大注意。至上世纪 90 年代中期,相关报道才大量出现,但多见于专利^[25]。从最近的报道来看,UV 粉末涂料在国外已处于市场开发的早期阶段^[26],但国内尚处于起步阶段,下面分类加以介绍。

4.1 丙烯酸脂体系

Johansson 等^[6]报道了一种既能在低温(80~110℃)下热固化,又能在更低温度下光固化的 UV 粉末涂料体系。这一低温固化体系由无定形甲基丙烯酸酯 A1 和结晶性化合物 C1、C2 组成。无定形树脂 A1 由二步反应合成,先通过自由基聚合制备羟基官能团化的聚甲基丙烯酸酯,羟基官能团化的聚甲基丙烯酸酯然后与甲基丙烯酰氯反应。C1 是双丙烯酸酯($mp=106^{\circ}\text{C}$),C2 为双酚 A 双甲基丙烯酸脂($mp=72\sim74^{\circ}\text{C}$)。体系采用过氧化苯甲酰(BPO)作热固化引发剂,(2,4,6-三甲基苯甲氧基)二苯基氧化膦(Lucirin 8728)作光固化引发剂。

研究发现,将一种结晶性单体和一种无定形树脂混合,所得混杂体系的粘度-温度关系适合低温固化粉末涂料体系。UV 固化和热固化相比,UV 固化反应速度要快的多,明显降低氧阻聚对反应的影响,由于 UV 固化发生于充分流平之后,体系更容易准确控制,涂膜性能更好。

4.2 不饱和聚酯体系

4.2.1 德国赫斯特公司的 Fink 等人^[21]研制了一种可用于中密度纤维板(MDF)和热塑性塑料等热敏基材的 UV 固化粉末涂料体系。这一体系是由固态不饱和聚酯树脂作为主体树脂,以固态聚氨酯丙烯酸酯作固化剂,两者的性能列于表 1。光固化机理为自由基聚合,所用光引发剂为“Irgacure 651”。研究发现,涂料的性能受到配方的组成、粉末的粒径、红外光源的强度、光源与基材之间的距离、照射时间、紫外光源的强度和照射时间等因素的影响。如果调配得当,涂料的性能良好,此体系适用于 MDF 和热塑性塑料等热敏性基材。

表 1 原料的性能参数

物理性能	不饱和聚酯	聚氨酯丙烯酸酯
玻璃化转变温度	52℃;	47℃
熔融范围	75~90℃;	65~85℃
熔化粘度	6Pa·s/200℃	46~60Pa·s/120℃
酸值	25mg KOH/g	

4.2.2 UCB 公司成功开发了“Uvecoat™”系列紫外光固化粉末涂料专用树脂,Buysens 和 Zune^[20]提出了 UV 粉末涂料配方。“Uvecoat™”树脂的化学组成是含(甲基)丙烯酸双键的聚酯,通过自由基聚合机理固化成膜。“Uvecoat™ 1000”树脂适用于 MDF 等木质基材,“Uvecoat™ 2000”树脂则适用于涂覆金属基材。配方中使用的光引发剂有“Irgacure 651”或“Irgacure 2959”与“Irgacure 819”同时使用。基于“Uvecoat™ 2000”树脂的涂料在 35℃ 具有优异的储存稳定性,“Uvecoat™ 2100 和 2200”树脂的配方可以在 38℃ 下保存。涂料的制备采用熔融混合法,熔融挤出温度为 65~85℃。粉末涂层用静电喷枪喷涂于物件表面,涂层厚度为 50~90μm。粉末涂层使用中波红外光源结合烘箱加热,熔融流平温度为 90~110℃。融化流平后的膜层用两个 1600W/cm 的汞灯,以 3m/min 的速度使之固化。

涂层性能测试表明,用“Uvecoat™”系列树脂配制的 UV 固化粉末涂料涂覆 MDF 和金属基材,涂层的附着力、柔韧性、耐腐蚀性、耐候性非常好。

4.2.3 Daly^[26]开发了一种用于热敏基材的快速低温热、UV 双固化粉末涂料。该技术的最大特征是配方中同时加入热引发剂和光引发剂,光引发剂固化涂膜的表面,而热引发剂则促进涂膜内部迅速完全固化,对于含颜料涂料和较厚涂层特别有效。据称,光、热双固化不但不会给涂膜带来气泡、沙眼等弊病,涂膜表现性能和机械性能反而都非常好。不饱和聚酯树脂作为配方的主体树脂,乙烯基聚酯聚氨酯作为主体树脂的交联剂。配方中使用的光引发剂有 Lucerin TPO 和 Irgacure 184,热引发剂为过氧化物 Lupersol 231WL。

4.3 马来酸酯/乙烯基醚体系

Witte^[27]报道了一种可 UV 固化的粉末涂料体系。该体系是基于 DSM 树脂公司开发的马来酸

酯(MA)/乙烯基醚(VE)非丙烯酸可UV固化体系。这一体系实际是由两种聚合物组成,一种是含有马来酸或富马酸的不饱和聚酯,另一种是含有乙烯基醚不饱和基团的聚氨酯。体系进行UV固化,也就是富电子的乙烯基醚基团和缺电子的马来酸酯或富马酸酯基团发生1/1共聚。可以理解,体系中存在一个马来酸酯和乙烯基醚基团的化学计量平衡。

由于MA/VE体系在室温下呈固态,配方中加入光引发剂、颜色和添加剂后,可用传统的粉末加工工艺制备粉末涂料。粉末通过摩擦喷枪静电喷涂于基材表面,涂层由IR加热30s可以完全熔融流平,随后在UV照射下5s内固化成膜。研究发现,该体系优点是体系在控制条件下不会发生均聚;涂层的流平性能非常好,在100℃时粘度只有26Pa·s,即使温度高达200℃粘度也不会增加;粉末产物对热具有稳定性,储存性能良好;固化后涂膜的表现、耐腐蚀、抗划擦、附着力等性能都很好。

4.4 环氧树脂体系

Billar^[28]研制了一种用于热敏基材的UV固化粉末涂料。粉末涂料配方基于阳离子催化树脂(主要为环氧树脂),包括双酚类树脂、线型酚醛改性双酚类树脂、包括氢化双酚-A在内的脂族环氧化合物、缩水甘油醚基甲基丙烯酸酯、缩水甘油醚基丙烯酸或相关化合物、乙烯基醚及上述化合物的混杂体系。光引发剂有硫鎓盐、芳茂铁盐、碘鎓盐、三酚基型光引发剂及相关化合物。配方中还加入了遮光剂、流平剂、增塑剂、充底添加剂和脱气剂。光引发剂使用前需凝固处理,加入含羟基聚酯以促进固化和改善涂膜性能。

4.5 超支化聚酯丙烯酸体系

Johansson^[13]等合成了基于超支化聚酯的半结晶性低温固化粉末涂料树脂。该树脂的合成是以聚ε-季戊四醇接枝羟基官能化的超支化聚酯,得到半结晶聚合物。聚合物的结晶度和流变性能可通过超支化树脂的选取和接枝链的聚合度来调节,然后用甲基丙烯酸封端羟基聚合物,最后得到UV固化树脂。分析表明,所合成树脂流变性能符合低温固化粉末涂料的要求,树脂固化后只残留痕量的不饱和基团。固化涂层的性能主要决定于超支化聚酯树脂的结构,当支链较长时,支链可以在网络中结晶,生成半结晶性网络结构,而当支链较短时,没有结晶生成。

5 应用

5.1 用于木制品

木制品的承受温度一般不超过80℃,否则就会有水、树脂、蜡、萜烯烃等挥发物被蒸发出来,导致涂膜带有气泡或沙眼,对固化涂层的稳定性、机械性能和表面光泽度都非常不利。对于高密度木制品,采用UV固化粉末涂料涂饰效果非常理想。中密度纤维板(MDF)是欧洲涂料工业开发成功的第一个UV固化粉末涂料应用领域。但对于低密度木制品,为了避免基材脱气的影响,需要对基材先涂一层液态涂料,以密封木制基材的孔隙。

5.2 用于塑料制品

热固化粉末涂料不能涂饰塑料制品,但在UV粉末涂料将固化温度降到120℃以下后,现有的多种塑料则可以采用这一涂料技术,而不会导致塑料脱气或变形。因此,塑料制品将会是UV粉末涂料在新世纪的一个重要应用领域。

5.3 用于合金及预装配制品

合金(如镁铝合金)的应用非常广泛,但一直不能用粉末涂饰,这是因为即使在115℃下合金的金相性能也会受到影响。许多预装配制品(如防震器、电动机、泡沫内芯门等)上面都装有电子元件、塑料、层压制品、橡胶密封圈等热敏部件,它们承受的温度不能过高。UV固化粉末涂装技术的

固化温度可以满足这些基材的要求,因此在这些方面具有很广阔应用的前景。

此外,UV 粉末涂料在纸类基材上的应用也已有报道。将 UV 粉末涂料技术与印刷技术相结合,可以用于书籍、杂志封面、卡片及包装箱纸板上光和墙纸涂饰等方面。

综上所述,UV 粉末涂料是一种符合环保、节能、经济、效率原则的涂料。它具有得天独厚的综合优势和广阔的应用领域。随着 UV 固化粉末涂料专用树脂、光引发剂、添加剂及固化设备的不断开发应用,UV 粉末涂料必将获得长足发展。

参考文献:

- [1] Micek L L. Surf Coatings Int, 2000, (2): 79~81.
- [2] Richart D S. Modern Paint and Coatings, 1995, (120): 37~40.
- [3] Mills P. Metal Finishing, 1998, (1): 38~41.
- [4] Blatter K, Strid M, Thiele O, Ziemann F. Modern Paint Coatings, 2000, (9): 21~25
- [5] Wittig M, Gohmann T. Polym Paint Coating J, 1994, 184(No. 4343): 34~37
- [6] Johansson M, Falken H, et al. J Coatings Tech, 1998, Vol. 70, No. 884, 57.
- [7] Moens, et al. US 5639560, June 17, 1997.
- [8] Frechet J M J. Science, 1994, 263: 1710~1715.
- [9] Voit B I, Turner S R. Angew Makromal Chem, 1994, 223: 13~27.
- [10] Tomalia D A, Naylor A M, Goddard W A. Angew Chem. Int Ed Eng, 1990, 29: 138~175.
- [11] Hult A, Johansson M, Malmstrom E. Adv Polym Sci, 1999, 143: 1~143.
- [12] Kim Y H. J Polym Science Part A: Polym Chem, 1998, 36: 1685~1698.
- [13] Johansson M, Malmstrom E, Jansson A. J Coatings Tech, 2000, 72, No. 906.
- [14] Gruber H F. Polymeric Material Encyclopedia 1996, 7: 5190~5197.
- [15] Allen N S. Polymeric Material Encyclopedia 1996, 7: 5198~5205.
- [16] Segurola J, et al. J Photochem and Photobio A: Chemistry, 1999, 122: 115~125.
- [17] Finter J, Reisinger M. Paint Coat Ind, 1998, (8): 64~72.
- [18] Finter J, Gottis P G, et al. EP 667381 to Ciba-Geigy, Feb 1994.
- [19] Decker C, Morel F. Surf Coat Int, 2000, (4): 173~180.
- [20] Moens, et al. EP 739922 to UCB (1995), WO 98/18862 and WO 98/18874 to UCB (1998).
- [21] Fink D. Eur Coat J, 1995, (9): 606~608.
- [22] Brindoepeke, et al. US 5620751, April 15, 1997.
- [23] Twigt F, et al. EP 636669 to DSM, Feb 1 1995, and US 5703198 to DSM (1997).
- [24] Wicks Z W, Jones F N, Pappas S P. J Coatings Tech, 1999, 71: 894.
- [25] (a) Koshizuka S, Ikeda T, et al. JP 06210241, August 3, 1994;
(b) Kempte F E, et al. EP 650978, May 3, 1995;
(c) Blum R, et al. DE. 4413436, October 19, 1995.
- [26] Daly, et al. US 6005017, December 21, 1999.
- [27] Witte F M. Eur Coat J, 1996(9): 115.
- [28] (a) Biller, et al. US 5789039, August 4, 1998;
(b) Biller, et al. US 5935661, August 10, 1999;
(c) Biller, et al. US 5824373, October 20, 1998;
(d) Biller, et al. US 5877231, March 2, 1999.

- [42] Forsyth M, Sun J, MacFarlane D R. *Solid State Ionics*, 1998, 112, 161.
- [43] Ferry A, Edman L, Forsyth M. *Electrochimica Acta*, 2000, 45, 1237.
- [44] Forsyth M, MacFarlane D R, Hill A. *Electrochimica Acta*, 2000, 45, 1243.
- [45] Mustarelli P, Quartarone E, Tomasi C. *Solid State Ionics*, 1996, 86—88, 347.
- [46] Popall M, Du X M. *Electrochim Acta*, 1995, 40, 2305.
- [47] 绪方直哉. 高分子(日), 1995, 44(2), 72.
- [48] 西本淳, 渡边正义. 高分子(日), 1998, 47(11), 829.
- [49] Watanabe M. IUPAC 6TH International Symposium on Macromolecule-metal complexes, Nov, 1995, 2.
- [50] Motoyami K, Kono M, Mori S, Watanabe M, Ogata N. *Electrochim Acta*, 1992, 37, 1725.
- [51] Kono M, Furuta K, Mori S, Watanabe M, Ogata N. *Polym Adv Tech*, 1993, 4, 85.
- [52] Watanabe M, Nishimoto A. *Solid State Ionics*, 1995, 79, 306.
- [53] Nishimoto A, Watanabe M, Ikeda Y, Kohjiya S. *Electrochim Acta*, 1998, 43(10—11), 1177.
- [54] Kono M, Furuta K, Mori S, Watanabe M, Ogata N, 1993, 4, 179.
- [55] Kono M, Hayashi E, Watanabe M. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(5), 1521.
- [56] 池田裕子, 鞠谷信三. 高分子(日), 1995, 44(9), 312.

New Concepts for Designing Solid Polymer Electrolytes

JU Jin-lan¹, GU Qing-chao²

(1. Dept. of Materials, Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing 210009, China;

2. Dept. of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Solid polymer electrolytes are expected to play an critical role in the development of zero-emission energy source. This paper presents some new results and concepts for designing polymer electrolytes. Polymer gel electrolytes, dual-phase polymer electrolytes, polymer-in-salt, organic/inorganic nanocomposite polymer electrolytes, network polymer electrolytes with short ether side chains are reviewed with 56 references.

Key words: Solid polymer electrolytes; Ionic conductivity

(上接第 42 页)

UV Curable Powder Coatings

PANG Lai-xing, YANG Jian-wen, ZENG Zhao-hua, CHEN Yong-lie*

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Powder coatings curable by ultraviolet light is a new coating technology which combines many of the advantages of conventional thermosetting powder coatings with liquid UV cured coating technology. This article reviewed the preparation, handling, and potential applications of UV curable powder coatings, and its recent development.

Key words: Powder coatings; Irradiation curable coatings; UV Curable