

热重法测定紫外光辐射固化漆膜的交联度

林燕宜

李耀荣

(中山大学测试中心, 广州 510275)

(香港理工学院制造工程学系)

摘要 用热重法(TG)分析了紫外光辐射固化漆膜在空气气氛下热失重的过程, 结果表明紫外光辐射固化漆膜在100~250℃段的热失重量随漆膜曝光时间的减少而增加, 失重量与常用的溶剂抽提法测定的抽提量基本一致。

关键词 紫外光辐射固化, 交联度, 预聚体, 活性稀释剂, 光引发剂

分类号 TQ325.7; O631.3

紫外光辐射固化清漆是在紫外光辐射下能迅速地转化为具有交联网状结构的固化膜^[1]即漆膜, 具有优良的物理性能和耐化学品侵蚀性。漆膜的交联度是指紫外光辐射固化漆膜中交联网状结构的固态所占的量, 用百分数表示。交联度的高低直接影响到漆膜的机械强度、硬度、抗磨损性和耐化学溶剂等性能。所以确定和表征漆膜的交联度具有理论研究和实际应用的价值。目前漆膜交联度的测定是用溶剂抽提法和红外光谱法, 红外光谱法虽然测定时间比溶剂法大为减少, 但手续较繁琐。寻找快速、简便、准确的测定方法是当务之急。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂 紫外光辐射固化仪: 香港怡丰电机工程公司 HP-262 型紫外光机; 热重分析仪: 美国 Perkin Elmer 公司 TGS-2 型。双酚 A 环氧双丙烯酸酯树脂 (Epoxy 605); 二缩三丙二醇双丙烯酸酯 (TPGDA); 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA); α -羟基- α , α -二甲基对异丙基苯乙酮 (HMIA); 二苯酮 (BP); N-甲基二乙醇胺 (NMDEA); 丁酮, AR; 丙酮, AR; 以上试剂均为国外产品。

1.2 紫外光辐射固化清漆的配制和漆膜的制备 紫外光辐射固化清漆的配制按表 1 中的配方混合均匀, 除气泡并放在阴凉处避光静置 24h, 将清漆样品均匀地涂在 PET 薄膜或玻璃板上 (膜厚约 25 μ m), 在紫外光辐射固化仪上以不同的时间 (或速度) 进行固化。

1.3 漆膜交联度的测定 (1) 溶剂抽提法测定漆膜的交联度^[2] 用丁酮抽提以准确称重的固化膜 (W_0), 使膜中未交联的部分溶解, 再用丙酮洗涤, 过滤真空干燥后称重 (W), 按下式计算漆膜的交联度 ($C\%$): $C\% = W/W_0 \times 100\%$ 。

收稿日期: 1993-10-22

表 1 清漆的配方

Tab. 1 Formulation of the varnish /g

	Epoxy 605	TPGDA	TMPTA	HMIA	BP	NMDEA
A	22	14	10	/	2	2
B	22	14	9.5	1.5	1.5	1.5

(2) 热重法测定漆膜的交联度^[3] 用 TGS-2 型热重分析仪, 空气气氛, 流量为 45ml/min, 升温速率 10 C/min, 对不同速度固化的漆膜样品进行 TG 测定, 并对热失重曲线进行微商数据分析, 得在 100~250 C 段的热失重百分数, 从而获得样品的交联度.

2 结果和讨论

2.1 热重法与溶剂抽提法测定结果的比较 图 1 是清漆样品 A 分别以 1, 6 和 15ml/min 速度进行曝光时所得固化漆膜样品的热失重曲线. 从图中可以看出固化漆膜在 100~250 C 段的热失重量随曝光速度的增大而增加. 图 2 中的 A₁ 是清漆样品 A 以 15ml/min 曝光速度时所得固化漆膜样品的 TG 和 DTG 曲线, A₂ 是 A₁ 样品经溶剂抽提后的 TG 和 DTG 曲线. 从图 2 中可以看出经溶剂抽提后的 A₂ 漆膜样品在 100~250 C 段的热失重量几乎为零. 这说明漆膜在 100~250 C 段的失重为漆膜中未交联固化部分, 而剩余的量即为交联固化部分. 这与溶剂抽提法测定的结果是基本一致的 (见表 2), 所以可用漆膜在 100~250 C 段的热失重量来计算漆膜的交联度.

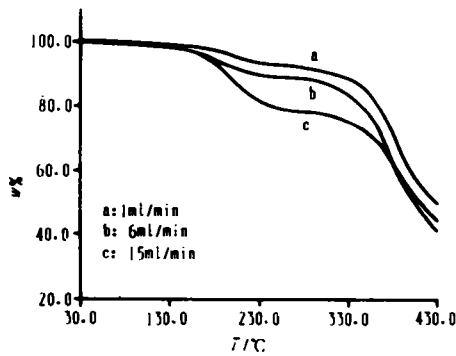


图 1 3 种不同固化速度的固化漆膜的 TG 曲线
Fig. 1 TG curves of the cured film of varnish for three different cured velocities

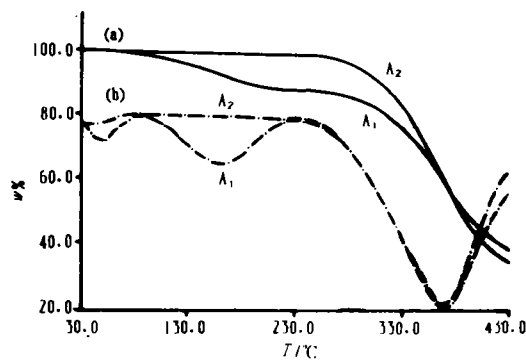


图 2 原样 (A₁) 和溶剂抽提 (A₂) 的固化漆膜的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线
Fig. 2 TG and DTG curves of original and solvent extracted cured film of varnish

表 2 为 A, B 和 TANFON 清漆样品以不同的曝光速度进行固化后的漆膜样品, 分别用溶剂抽提法和热重法测定交联度的结果, 表 2 中的结果表明, 同一样品用两种方法测定的结果是很接近的.

表 2 溶剂抽提法和热重法测定固化漆膜交联度的比较

Tab. 2 The comparison between solvent extraction and TG method for determining crosslinking degree of cured film of varnish

$v/m \cdot \text{min}^{-1}$	A		B		TANFON ^{a)}	
	$S^b)$	$T^c)$	S	T	S	T
15	83.82	81.07	89.59	91.21	80.76	80.80
8	88.18	89.30	90.89	91.92	85.21	83.32
6	90.80	90.87	91.05	92.04	87.74	86.32
4	92.35	92.25	91.33	92.16	88.58	86.86
2	93.94	93.97	92.71	92.26	90.19	87.12
1	95.07	94.59	93.83	92.32	92.09	88.07

a) 为台湾产品, 主成份与 A 相似; b) 用溶剂抽提法的交联度; c) 用 TG 法测得的交联度

2.2 漆膜曝光速度与交联度的关系 从表 2 中可以看出同一样品用两种方法测定其交联度随曝光速度的减少而增加的趋势是一致的. 以 3 个样品的交联度随曝光速度的减少而增加的结果来看, A 和 TANFON 样品的交联度的变化过程均较为明显, 即有最大的聚合反应速率⁽¹⁾, 而 B 样品的交联度随曝光速度的减少而增加的过程变化不太明显, 但它却在最大的曝光速度下达到较高的交联度. 要达到这样高的交联度, A 样品的曝光速度要降到 6 ml/min, 而 TANFON 样品的曝光速度则要降到 2 ml/min. 由于 B 样品初期交联速度快, 未固化部分的扩散运动受到已交联固化部分的阻碍, 使得进一步的交联反应产生困难⁽¹⁾, 所以后期的交联度随曝光速度的减少而增加的趋势变得不很明显. 虽然如此, 但由于应用上往往要求快速交联固化, 故 B 清漆样品更适合生产上的需要.

实验的结果表明, TG 法用于测定和表征紫外光辐射固化漆膜的交联度是可行的. 与经典的溶剂抽提法和红外光谱法相比, TG 法具有快速简便的优点.

参 考 文 献

- 1 Braithwaite M *et al.* Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Volume IV Formulation. London: Inks & Paints, 1991. 5~9
- 2 常志英等. 酚醛环氧丙烯酸酯光固化的动力学研究. 高分子材料与工程, 1991, 7 (1): 34
- 3 高家武等. 高分子材料热分析曲线集. 北京: 科学出版社, 1990. 68~77

Thermogravimetry for Determining the Crosslinking Degree of Varnish Cured by UV Radiation

Liu Yangi Li Yaorong*

Abstract The thermal degradation process of the Varnish film cured by UV radiation was analyzed with TG method in air atmosphere. The results showed that the thermal weight-loss of the cured film in the 100~250 C degradation stage increased with decrease of exposure time under the UV radiation and was virtually equal to that determined by regular solvent extraction method. So TG method can be used as a fast and convenient method in determining the crosslinking degree of cured films of Varnish.

Keywords UV radiation, crosslinking degree, prepolymer, reactive diluent, photoinitiator

* Instrumentation Analysis & Research Center, Zhongshan University, Guangzhou 510275