

UV固化基础与塑料涂料

目录

- 一，光固化的原理（光化学基础）
- 二，光固化涂料的原料
- 三，光源和辐照装置
- 四，塑料UV涂料

1-1-1 光的透过和吸收

光的定义：光是具有特定频率（波长）的电磁辐射。它涵盖从宇宙射线到无线电波的范围。通常所说的光指的是紫外光、可见光、红外光。

宇宙射线(<0.0005nm)

Y射线(0.0005-0.001~0.14nm)

X射线(0.001~0.14-40nm)

UV(40-400nm)

可见光(400-800nm)

红外光(800-220000nm)

无线电波 (>220000nm)

其中：紫外光又可分为真空紫外 (<200nm)、中紫外 (200~300nm) 和近紫外 (300~400nm) 。

中紫外和近紫外又可分为：UVA(315~400nm)

UVB(280~315nm)

UVC(200~315nm)

光固化涂料中应用较多的是UVA和UVB，UVC用于集成电路的光刻技术。

1-1-2 光的透过和吸收

光吸收的本质：是光的能量转移到吸光物质，使吸光物质分子由低能量状态转化到高能量状态。例如从基态到激发态。

吸收的能量与波长的关系：

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda$$

ΔE ：分子激发态和基态的能级差

H： 为planck常数，其值为 $6.62 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$

C： 光速,其值为 $3 \times 10^8 \text{m/s} = 3 \times 10^{17} \text{nm/s}$

λ :波长，nm

V: 光的频率，s

可见，波长越短，则能量越高，紫外光波长比可见光短，因此其能量较高，会对生物细胞产生破坏作用，可用来杀菌消毒，通常用的杀菌灯的主波长为200~300nm。

1-2-1 光化学的几个概念

生色团和量子产率

生色团：虽然光的吸收是一个分子整体的性质，但在有机分子中，常将某一原子或原子集团看作是光吸收的一个单元，称之为生色团或发色团。

典型的有机生色团有C=O、C=C和芳香基团等。

在Photoinitiator分子设计中，常通过改变生色团的结构而实现其作用波长的改变。

量子产率：定义为每吸收一个量子所产生的反应物的分子数，这通常是对特定波长而言，即：

$$\Phi = (\text{生成物分子数}) / (\text{吸收的量子数})$$

量子产率的测定对于了解光化学反应的过程和机理是很重要的，例如： $\Phi > 1$ 表示存在链式反应。另外，对于photoinitiator的引发效率， Φ 是一个重要的衡量指标。

1-2-2 光化学的几个概念

激发态和电子跃迁

激发态和电子跃迁：分子受热能获得进行化学反应的活化能，而光化学反应活化能是由分子吸收光能获得的，两者基本化学理论没根本区别，但是，两者在发生反应时分子的电子排布是完全不同的。热化反应时，分子处于基态；光化学反应时，分子处于激发态。分子吸收光能后处于较低能级轨道的电子可以向较高能级轨道跃迁，从而生成激发态分子，这种跃迁必须服从一定的规则，服从这些规则的跃迁是“允许跃迁”，否则是“禁阻跃迁”，

注：“禁阻跃迁”实际上并不是完全不能发生，只是发生的概率小，表现在消光系数 ϵ 值很小，例如： $n \rightarrow \pi^*$ 即是“禁阻跃迁”， ϵ 值约为 $10 \sim 100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

失活：激发态分子有较高的能量，相对基态来说是不稳定的，可以通过各种途径失去能量而回到基态，这称为失活。

a, 如在失活过程中分子未发生变化，即回到基态的分子是原来的分子，则此过程称为**光物理过程**；

b, 如分子在激发态发生了化学反应，此时回到基态的分子已不是原来的分子，则此过程为**光化学（反应）过程**。

1-2-3 光化学的几个概念

激发单线态和激发三线态

激发单线态和激发三线态：电子具有自旋，两个电子的自旋方向可以相同，即自旋平行，称为三线态，用T表示；也可以方向相反，即自旋反平行，称为单线态，用S表示。

几乎所有分子在其基态时电子都是配对（自旋反平行）的，即处单线态，一般以 S_0 表示，而激发态分子是由原来配对的2个电子之一跃迁到较高的能级形成的，这2个电子的自旋可能是平行的，也可能是反平行的，相应地称为：**激发三线态（ T_1 ）**和**激发单线态（ S_1 ）**。

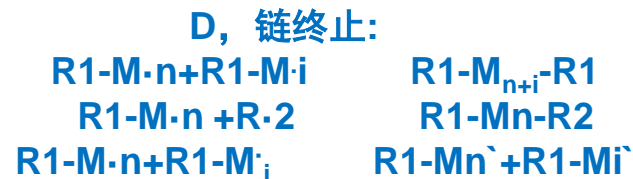
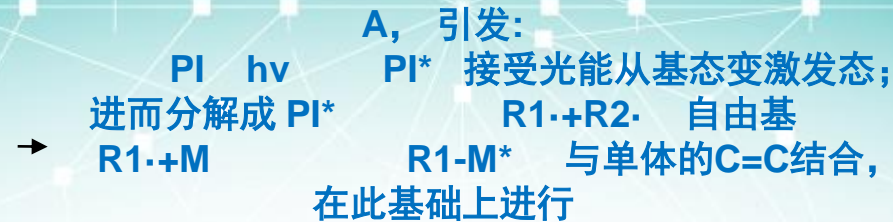
三线态的能级常低于单线态的能级，但在分子吸收光能而产生电子激发态多为单线态，因为分子激发时若其多重度保持不变则此跃迁的概率最大。

基态 S_0 激发单线 S_1 激发三线 T_1

1-3-1 光固化反应

光引发自由基聚合

光固化过程：是指液态树脂经光照后变成固态的过程，
光引发自由基聚合反应：包括引发、链增长、链转移和链终止过程。优点：反应速度快，原材料价格较低廉，缺点是收缩大、存在氧阻聚问题。



1-3-2 光固化反应

关于氧阻聚问题

空气中的氧分子的阻聚作用体现在两个方面。一是处于基态的三线态氧可以作为猝灭剂，将激发三线态的光引发剂猝灭，氧分子被激发到活泼的单线态，光引发剂从激发态回到基态，阻碍活性自由基的产生。（然，多数I型PI激发三线态寿命短，在与氧分子作用前已分解，氧分子与其发生双分子猝灭作用概率低，可忽略。二是基态的氧分子处于三线态，本质上是双自由基，因此对光引发过程产生的活性自由基有较强的加成活性，形成对乙烯基单体无加成活性的过氧自由基，可与活性自由基对单体的加成反应相竞争，对聚合过程的阻碍作用最显著。

有关氧分子阻聚的反应式：

A, PI^* R· 激发态PI产生活性自由基

→

B, 活性自由基引发单体聚合

$R \cdot + CH_2=C-Y$

$R-CH_2-C \cdot$
X

Y
Monomer
X

聚合物

C, 激发态PI被氧猝灭：

$PI^* + O_2$ (三线态)

$PI + O_2$ (单线态)

D, 活性自由基与氧加成：

$R \cdot + O_2$ R-O-O· 过氧自由基

Y Y
 $R-CH_2-C \cdot + O_2$ $R-CH_2-C-O-O \cdot$
X X

1-3-3 光固化反应

克服氧阻聚的方法

克服氧阻聚的方法：

a, 物理方法：

浮蜡法；

覆膜法；

强光辐射法；

两次辐照法（先短波254nm表层，再长波 316~366nm）。

b, 化学法：

添加氧清除剂（如叔胺，硫醇，磷类化合物）氧清除剂作为活泼的氢供体与过氧自由基迅速反应，将活性自由基再生，同时过氧自由基夺氢生成烷基过氧化氢，并可进一步分解为烷氧自由基与羟基自由基，烷基过氧化氢分解释放的烷氧自由基对乙烯基单体也有一定引发活性，但进一步的夺氢反应占主导地位；

添加叔胺已经成为自由基光固化中克服氧阻聚的重要手段。但存在容易产生黄变，体系贮存稳定性差的缺点；

I型和II配合。

1-3-4 光固化反应

光引发阳离子聚合

光引发阳离子聚合的原理：利用阳离子光引发剂在光照下产生的超强质子酸催化环氧基开环或富电子碳碳双键（如乙烯基醚）的阳离子聚合。

常用的阳离子引发剂主要有：硫鎓盐、碘鎓盐。

阳离子光固化体系的优点：是无氧阻聚问题、收缩小、附着力强，常用于光固化胶粘剂。

阳离子光固化体系的缺点：是固化速度慢，原料价格较贵。

2-1-1 Photoinitiator

引发剂的分类：

根据产生的活性碎片不同，可分为

自由基聚合PI

阳离子聚合PI。

辅助成分的分类：根据这些成分的具体作用，可称为

助引发剂(coinitiator)

增效剂(synergists)：所用的助引发剂在光引发过程中经化学反应途径消耗掉，且它对光引发的有促进效果达到工业化要求。

光敏剂(sensitizers)：原理，光敏剂分子在较大波长吸收光能跃迁至激发态，通过分子间物理作用，能量从激发态的sensitizers分子上转移到引发剂分子上，这样本来不能吸收长波光能的PI分子间接地由基态跃迁到激发态，接着发生单分子或双分子化学过程，产生活性碎片，该过程叫光敏化。

2-1-2 photoinitiator

自由基聚合PI

自由基聚合光引发剂的分类：

按结构特点大致可分为以下几类，

羰基化合物

染料类

金属有机类

含卤化合物

偶氮化合物

过氧化合物

按PI产生活性自由基的作用机理不同，主要分两大类：

裂解型光引发剂（Norrish I 型）

夺氢型光引发剂（Norrish II 型）

2-1-3 photoinitiator

自由基聚合PI

裂解型photoinitiator (I 型)

作用机理：引发剂吸收光能后，跃迁激发单线态，经系间窜跃到激发三线态，在其激发单线态或三线态时，分子结构呈不稳定状态，其中的弱键发生均裂，产生初级活性自由基，从而对乙烯基类单体进行引发聚合。其多以芳基烷基酮衍生物为主。有代表性的包括以下几类：

- (1)，**苯偶姻及其衍生物**：主要包括苯偶姻醚衍生物，适合猝灭性强的单体引发聚合。例如，苯乙烯。缺点：贮存不稳定，易黄变。
- (2)，**苯偶酰衍生物（二苯基乙二酮）**：缺点：效率低，溶解性差，黄变严重。有代表性的有： α ， α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮（DMPA，又称 α ， α -二甲苯偶酰缩酮 DMBK），即651。
- (3)，**二烷氧基苯乙酮**：已商品化的有， α ， α -二乙氧基苯乙酮（DEAP），缺点：稳定性差，效率不如 α -羟烷基苯酮。
- (4)， **α -羟烷基苯酮**：主要包括，HMPP（2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮）即1173
HCPK（1-羟基-环己基苯酮）184
- (5)， **α -胺烷基苯酮**：此类引发剂一般在其苯环对位有强推电子基团，如甲巯基、吗啉基等。商品化的有，MMMP（2-甲基-1-（4-甲巯基苯基）-2-吗啉-1-丙酮）907，
BDMB（2-苯基-2,2-二甲氨基-1-（4-吗啉苯基）-1-丁酮，369
- (6)，**酰基膦氧化物**：芳酰基膦氧化物和芳酰基膦酸酯，此类引发剂有较长的吸收波长，（350~380nm），已经商品化的有，
TPO（2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦）
819 双（2,4,6-三甲基苯甲酰）苯基氧化膦BAPO1
BPAO2 双（2,6三甲氧基苯甲酰）-（4'，4'-二甲基辛基-2）氧化膦

2-1-4 photoinitiator

自由基聚合PI

夺氢型photoinitiator（II型）：

夺氢型引发剂吸收光能，在激发态与助引发剂发生双分子作用，产生活性自由基。叔胺是常用来和夺氢型光引发剂配对的助引发剂。芳酮/活性胺组合是夺氢型PI的主要应用模式。

有体表性的夺氢型引发剂包括二苯甲酮、硫杂蒽酮及其衍生物、蒽醌、香豆酮及樟脑醌等。

（1）二苯甲酮（BP）/叔胺光引发体系：缺点，固化速率相对较慢，固化后涂层易泛黄。

重要的衍生物有：米蚩酮

（2）硫杂蒽酮/叔胺 光引体系

常见的有，取代硫杂蒽酮：

CTX（2-氯硫杂蒽酮）

ITX（异丙基硫杂蒽酮）

DETX（2,4-二乙基硫杂蒽酮）

活性胺助引发剂:4-二甲氨基苯甲酸乙酯（EDAB），（活性高，黄变较不严重）

2-1-5 photoinitiator

阳离子聚合PI

阳离子聚合photoinitiator

基本作用特点是光活化使分子到激发态，分子发生系列分解反应，最终产生超强质子酸（Bronsted acid OR lewis acid），作为阳离子聚合的活性种而引发环氧化合物、乙烯基醚、内酯、缩醛、环醚等聚合。

阳离子光引发剂的分类，可分为：

鎔盐类；

金属有机物；

有机硅烷类。具有代表性的有：

(1) **碘鎔盐光引发剂**：特点是，消光系数较大（达 10^4 ），波长较短（ $<300\text{nm}$ ），可同时产生 质子酸和活性自由基。

(2) **硫鎔盐光引发剂**：较好的是三芳基硫鎔盐，其热稳定性好，可同时产生 质子酸和活性自由基。但其波长太短（ 230nm ），无法有效利用汞灯的主要发射谱线，需引入推电子基团：如烷基、烷氧基、苯氧、苯硫基等。

(3) **铁芳烃光引发剂**：代表性的有， η^6 -异丙苯茂铁（II）六氟磷酸盐：（261）其光反应活性高，在紫外光区有较强的吸光性能，消光系数达 10^3 数量级。

2-2 Oligomer

低聚物，光固化产品中的低聚物一般应具有在光照条件下可进一步反应或聚合的基团，如C=C双键、环氧基团等。

低聚物的分类：

(1)不饱和聚酯：

(2)环氧丙烯酸酯：可分为以下几类，

双酚A型EA：反应快，硬度高，拉伸强度大，光泽、耐化性好，柔性差，残余丙烯酸酯基团多。

酚醛EA：活性更高，交联更大，耐热好。

改性EA

环氧化油丙烯酸酯

(3)聚氨酯丙烯酸酯

(4)聚酯丙烯酸酯

(5)聚醚丙烯酸酯

(6)丙烯酸酯化聚丙烯酸树脂：耐酸碱、溶剂差，一般不作主体resin

脂环族环氧树脂：活性高，主要

(7)环氧树脂：主要包括，

脂肪族环氧树脂

缩水甘油醚（或酯）环氧树脂

2-3-1 monomer

自由基型

(1) 单官能团活性稀释剂：转化率高，收缩小，速度慢，交联密度低，粘度低。

丙烯酸酯类

HEMA 甲基丙烯酸-β-羟乙酯

IBOA 异冰片基丙烯酸酯

B-CEA β-羧乙基丙烯酸酯

PHEA 2-苯氧基乙基丙烯酸酯

甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯

甲氧基聚乙二醇单丙烯酸酯

含甲氧端基（甲基）丙烯酸酯：活性高、低收缩、高转化率。

非丙烯酸酯类

苯乙烯

乙烯基吡咯烷酮（NVP）

乙酸乙烯酯（VA）

另外还有，含氨基甲酸酯、环碳酸酯单官丙烯酸酯。

(2) 双官能团活性稀释剂：气味低，挥发性小，固化速度比单官能团快。

HDDA：1,6-己二醇双丙烯酸酯

DPGDA：二缩丙二醇双丙烯酸酯

TPGDA：三缩丙二醇双丙烯酸酯

(3) 多官能团活性稀释剂：反应速度快，硬度高、挥发性低，粘度大。

TMPTA：三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

PETTA：季戊四醇四丙烯酸酯

DTEMPTA：二缩三羟甲基丙烷四丙烯酸酯

DPEPA：双季戊四醇五丙烯酸酯

DPHA：双季戊四醇六丙烯酸酯

2-3-2 monomer

阳离子型：

阳离子型光固化体系本身粘度较低，可以不另外加入活性稀释剂而直接使用。

当用双酚A环氧树脂时，由于粘度高，可以加入以下活性稀释剂。

- (1) 苯基缩水甘油醚
- (2) 多元醇
- (3) 乙烯基醚

3-1 UV灯的种类

1, 汞弧灯: 封装有汞的、两端有电极的透明石英管, 原理: 通电加热灯丝, 汞蒸汽跃迁到激发态, 由激发态回到基态时即发射紫外光。视管内汞蒸气压力的不同, 分为,

(1) 低压汞灯10~100pa 功率小, 波长短易产生臭氧(254nm,185nm);200~4000hr

(2) 中压汞灯, 习惯称高压汞灯 10^5 pa (约1个大气压) (303nm,313nm,**365nm**);1000~1500hr

(3) 高压汞灯 10^5 ~ 10^6 pa 波峰重叠, 75~100hr

2, 无极灯: 无灯丝, 高频感应系统来激发其内部汞蒸汽放电, 从而产生大量紫外线。

优点: (1) 快速启动 (关后可立启)

(2) 输出功率稳定

(3) 无易损部件, 寿命长: 8000hr

(4) 紫外效率较高, 输出有效达36% (有极13%)

缺点: 一次性投入高。

3, 氙灯: 氙气压力约2MPa (20个大气压), 250~1200nm; 200~2000hr

氙气灯在光固化中基本不应用: 其连续输出功率低, 主要以脉冲光源的形式使用。

用在大气老化机中作为模拟日光的光源。

4, 金属卤化物灯: 在普通汞灯中加入少量的金属卤化物可使其发射光谱发生显著变化, 改善辐射效率。一般均用碘化物 (易挥发, 不甚活泼)。常用的金属: 钠、镁、铝、镓、铟、铊

5, LED灯:

优点:

(1) 即时开关

(2) 不发热

(3) 寿命长50000hr

(4) 功率恒定

3-2 辐照装置

辐照装置通称为**光固化机**，其主要由光源、反射器、冷却系统（一般为排气机）和传动装置（传送带）组成。

反射器：其作用是提高光源的使用效率，常用的反射器有两类：

抛物线形反射器（产生平行光束）

椭圆形反射器

4-1 塑料表面润湿与表面张力：

粘附力一般包括：

机械力：涂料通过溶胀渗入到塑料基材内部，固化后，涂料分子链与基材形成勾连、缠结等形式的机械锚固作用。

主价力：是指涂层与基材界面形成共价键或离子键。

次价力：系物理作用，包括界面氢键、范德华力等。

静电力：涂层与基材在接近到足够近的距离时，产生界面双电层结构。

所有产生附着力的前提都是涂料与基材必须充分接近、润湿，如润湿差，就无法形成能量最低的、有效接触界面（包括与基材微凹槽的接触），涂层与塑料基材之间就难以形成较强的层间作用力。

固体基材的润湿一般用**杨氏方程接触角理论**来表示：

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos\theta$$

γ_L ：涂料表面张力

γ_s ：基材表面张力

γ_{SL} ：固液界面张力

θ ：接触角

当液体在固体表面上完全润湿成薄膜状时，接触角达到最小值， $\theta=0$ ， $\cos\theta=1$ 。得

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L$$

当 $\gamma_s > \gamma_L$ 时，即涂料表面张力小于基材表面张力时，涂料可以润湿基材。所以降低涂料表面张力，在一定范围内可以提高涂层的附着力。

4-2 低表面张力plastic的活化处理

活化处理的方法主要有以下几种：

(1) 化学处理

碱洗（萘钠-四氢呋喃溶液）：用于处理含氟高聚物主要是产生去氟作用，使表面形成不饱和结构。

铬酸液（重铬酸钾浓硫酸混合液）：用于清洗聚烯烃溶解其非晶区，从而增加表面粗糙结构程度。

碘处理液（碘—碘化钾水溶液）：用于处理尼龙，使其多晶形的结构发生转变。

(2) 火焰和热处理

(3) 等离子体处理

热等离子：由大气电弧、电火花和火焰产生（低阻抗电源，产生大电流，得到电弧。

混合等离子：用高阻抗电源，产生小电流得到电弧即混合等离子体。

冷等离子：在减压的的氦、氩、氢、氧、氮、空气、氨等气体环境中由辉光放电产生。

(4) 光化学改性处理：采用波长较短的紫外光照射基材，

(5) 表面清洗：以乙醇、丙酮等有机溶剂清洗

4-3 涂料对plastic基材的润湿

A，润湿能力：润湿过程是在基材与液态涂料双方相互作用的结果。为达到润湿基材的目的，除提高基材表面张力外，尽量降低涂料的表面张力是获得良好润湿结果的主要方法之一。在生产实际中常通过添加润湿流平助剂的方法来降低涂料的表面张力。

B，润湿助剂的作用：改性聚硅氧烷是较常用的润湿助剂，聚硅氧烷链段具有很低的表面能，与有机涂料不相溶而浮于涂料表面，其分子上改性的有机链段则与有机涂料相溶，可深入涂料内部，起固定作用，抑制涂料表面的聚硅氧烷链段自由迁移，防止自收缩，保证极少量的改性硅氧烷助剂能够以很薄的分子层覆盖全部涂料表面。达到大幅降低涂料表面张力的作用。

4-4 稀释单体的溶解度参数与渗透性

在配方中引入对塑料基材有较强渗透溶胀能力的单体，则固化交联后，在基材与涂层之间将形成一层互穿网络结构（IPN），即涂层交联网络与塑料大分子链相互嵌套，形成一层很薄的层间高分子合金，漆膜与基材之间已不存在明显的相界面，附着力将大大增强。

溶解度参数高，则亲水较强，低则亲油性较强。

4-5 附着力促进剂

在光固化涂料中，附着力促进剂主要包括：

硅烷偶联剂

钛酸酯偶联剂

氯化聚烯烃

氯化聚酯丙烯酸酯

磷酸酯化的丙烯酸酯单体或树脂

酰胺等。

涂布 在线 
w-coating.com

Thank you!

联系人：季先生

手机：13913721306

邮箱：117325788@qq.com

手机版网址：www.w-coating.com

www.w-moyi.com



膜易网

w-moyi.com