

# Research and Development of Waterborne UV-Curable Scratch-Resistant Nanocomposite Films

Ling Wang, Jiangwei Hao, Wei Wang

Jiaxing University, Jiaxing Zhejiang  
Email: 18868345202@163.com

Received: Nov. 15<sup>th</sup>, 2016; accepted: Dec. 12<sup>th</sup>, 2016; published: Dec. 15<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.  
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

Most traditional oily UV-curable coatings have a strong odor, which is harmful to our environment and health. This project aims to develop a safe and environmental paint. This main material of the paint is water-soluble aliphatic polyurethane acrylate and modifying additive is vinyl triethoxysilane. It's mixed with aluminum sol by sol-gel method and solidified by UV, and then forms a water-dispersed composite system. Applying surface coating process on soft materials improves its adhesion and scratch-resistant performance.

## Keywords

Waterborne UV, Coatings, Nanocomposite Film

---

# 水性UV固化耐刮划纳米复合膜的研究开发

王 玲, 郝江炜, 汪 蔚

嘉兴学院, 浙江 嘉兴  
Email: 18868345202@163.com

收稿日期: 2016年11月15日; 录用日期: 2016年12月12日; 发布日期: 2016年12月15日

## 摘要

传统油性UV(紫外光)固化涂料大部分具有强烈气味,对环境和人体健康有害,本项目旨在研究开发出安全环保的绿色涂料。以水溶性脂肪族聚氨酯丙烯酸酯为主料,乙烯基三乙氧基硅烷为改性添加剂,采用溶胶-凝胶法[1],与铝溶胶混合,通过紫外光固化制备出水分散型复合体系,经表面涂装工艺对软质材料进行表面处理,提高其附着力及膜表面的耐刮划性能。

## 关键词

水性UV, 涂料, 纳米复合膜

## 1. 引言

UV 固化涂料是指在紫外光照射下可以迅速交联固化成膜的一类新型涂料,它具有无或低 VOC (挥发性有机化合物)排放、节省能源、固化速率快、生产效率高、适合流水线生产、固化温度低、适合涂覆热敏或易燃基材等优点[2]。目前,UV 固化涂料已经在纸张、皮革、木材、金属、塑料等方面得到大量运用。

传统油性 UV 固化涂料所用的主要成分即预聚体,一般具有较高的粘度,涂装时必须加入有机溶剂、活性稀释剂或活性单体以调节粘度,改善其流变性。这些有机溶剂及活性稀释剂大部分具有强烈气味,对环境和人体健康有害[3],而且许多活性单体在 UV 固化过程中难以完全反应,其残留物的可渗透性有可能会影响固化产品的卫生安全指标和长期使用性能。UV 固化水性涂料以水代替有机溶剂,安全环保,对人体健康无影响,是近年来涂料发展的主要方向。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂与仪器

2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(光引发剂 1173)、脂肪族水性聚氨酯丙烯酸酯、氨水(26%)、氟素表面活性剂 FC-430、乙烯基三乙氧基硅烷、九水合硝酸铝、乙醇、环氧乙烷、2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮、癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇)酯、去离子水。本实验涂膜所用基材硬纸张、皮革均于市场购买。

量筒、烧杯、滴管、锥形瓶、磁力搅拌器、分散仪、乳化机、Nexus 470 型衰减全反射红外光谱仪、X-射线光电子能谱、接触角测定仪、百格测试仪、铅笔硬度计、等速拉伸强力仪等。

### 2.2. 材料准备

#### 2.2.1. 水分散型 UV 的合成

丙烯酸酯具有良好的耐水性、耐候性,本实验以脂肪族水性聚氨酯丙烯酸酯为预聚体,制备水分散型 UV,简称水性 UV,其主要配料如表 1 所示。

制备工艺:称取 34 份脂肪族水性聚氨酯丙烯酸酯于 200 ml 烧杯中,加入 2 份氨水(浓度 26%),常温下搅拌均匀,以中和脂肪族水性聚氨酯丙烯酸酯中的羧基。在不断搅拌下慢慢滴加去离子水(共 63 份),在加水过程中体系粘度呈下降、上升、下降的规律,最后成为具有一定粘度的乳白色带有蓝色荧光的溶液。根据需要加入适量的润湿剂、光引发剂等,组成水性 UV 固化涂料。

**Table 1.** Formula of waterborne UV  
**表 1.** 水性 UV 配方

名称	质量分数/%	作用
1173	0.5	紫外光引发剂
脂肪族水性聚氨酯丙烯酸酯	34.0	预聚体
氨水(26%)	2.0	稳定剂
FC-430	0.5	润湿剂
H <sub>2</sub> O	63.0	溶剂

### 2.2.2. 铝溶胶的制备

制备工艺：按表 2 所示配方，室温下于 250 mL 锥形瓶中加入 13 g 九水合硝酸铝和 82 mL 的乙醇溶液，磁力搅拌均匀，使固体九水合硝酸铝完全溶于乙醇，然后加入诱导剂环氧丙烷 16 mL，用塑料薄膜密封，继续搅拌并观察凝胶反应过程，反应混合物在大约 5 min 后形成粘稠状透明溶胶，即为铝溶胶，室温下将其静置老化 24 h 后备用[4]。

### 2.2.3. 纳米复合溶胶的制备

按表 3 所示重量，将铝溶胶投入到料筒中，开动搅拌，在 400~600 r/min 转速下，依次加入乙烯基三乙氧基硅烷、去离子水、水性 UV、2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮、癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇)酯，保持 400~600 r/min 转速分散 30 min，再用乳化机以 3000~4000 r/min 的转速分散 10 min，既得纳米复合溶胶[5]。

## 2.3. 固化工艺

水性 UV 中的光引发剂是唯一接受紫外光影响的成分，当光引发剂吸收紫外光后，反应即被触发。紫外光固化过程包括确定紫外光的强度、固化时间、固化距离、膜的厚度等，这些因素影响涂膜的凝胶含量和涂膜的机械物理性能。

本实验以硬质纸张和皮革为基材，实验室自制紫外灯为实验器材进行试验，将上述复合溶胶涂覆于纸张和皮革表面(辊涂，涂覆量 8~10 g/m<sup>2</sup>)，经紫外灯固化，多次试验比对结果表明，当固化工艺功率为 300 w、固化距离 15 cm、时间 10 min 是固化效果最佳。

## 2.4. 测试方法分析

### 2.4.1. 红外光谱

本实验采用 Nexus 470 型衰减全反射红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司)，扫描范围：4000~5000 cm<sup>-1</sup>；分辨率：2 cm<sup>-1</sup>。

### 2.4.2. X-射线光电子能谱(XPS)

采用 X-射线光电子能谱分析样品表面各元素含量比例。测试条件为铝靶(1486.6 eV)，高压 14.0 kV，功率 250 W，通能 93.9 eV。将样品膜平整地贴在导电双面胶带上，安装在样品托上，将样品托置于 XPS 谱仪样品池内，抽高真空。采用 Al 为阳极靶材料，以其 K $\alpha$  射线为特征 X 射线。在 0~1000 eV 内进行全扫描，测定样品的 XPS 全扫描谱图，而后采集窄扫描谱，进行数据分析。

### 2.4.3. 静态水接触角测定

静态水接触角测定是通过测量水滴在材料表面所形成接触角的大小，来评价材料表面亲水性和疏水

**Table 2.** Formula of aluminum sol**表 2.** 铝溶胶配方

名称	质量	作用
九水合硝酸铝	13 g	前驱体
乙醇	82 ml	溶剂
环氧乙烷	16 ml	诱导剂

**Table 3.** Formula of nanocomposite sol**表 3.** 纳米复合溶胶配方

名称	重量份(g)
水性 UV	40~50
乙烯基三乙氧基硅烷	2~2.5
铝溶胶	38~40
2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮	2~3
癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇)酯	2~2.5
去离子水	10~15

性的一种简单高效的方法,亲水性越好的表面水接触角数值越小。采用座滴法(sessile drop method)测量膜表面的水接触角。将膜样品固定在平整的载玻片上,表面的接触角采用接触角测定仪测定。具体实施方法如下:在室温下将 2  $\mu\text{L}$  的超纯水滴于膜材料表面,然后开启软件自动记录功能,每隔 1 秒获取一次液滴曲面图象,整理实验数据对其进行分析。

#### 2.4.4. 附着力、铅笔硬度测试分析

附着力是指两种不同物质接触部分的相互吸引力,是分子力的一种表现形式。本实验中的附着力是指溶胶涂层与涂覆材料(纸张、皮革)之间所具有的结合力。测试方法是用百格测试仪在涂有膜的基材上均匀地划过,形成一个  $10 \times 10$  的小方块,用配套的专业胶带粘过之后,在放大镜下观察被胶带粘起的格子数,以此来评价其附着力级数。

铅笔硬度,又称涂膜硬度铅笔测定,通过在漆膜上推压已知硬度标号的铅笔,以没有使漆膜出现划痕的最硬的铅笔的硬度,称为漆膜的铅笔硬度[6],本实验以其来表征涂膜的耐刮划性能。

#### 2.4.5. 拉伸性能分析

拉伸性能分析是测定复合膜涂层在拉伸载荷作用下的实验,利用实验得到的数据可以确定复合膜涂层的拉伸强度、弹性模量、伸长率等拉伸性能指标。本实验中所采用的器材为实验室等速拉伸强力仪,按剪切条样法剪裁好  $6 \times 20$  的水性 UV 涂层样及纳米复合膜涂层样,将其依次夹入强力仪的上下夹头内进行测试,整理相关实验数据进行分析。

### 3. 分析与讨论

#### 3.1. 红外光谱测试分析

本实验分别对原纸张、水性 UV 涂层样、铝溶胶 + 水性 UV 涂层样以及纳米复合膜涂层样进行红外光谱测试分析,结果如图 1 所示,对于不同涂覆层的样品而言,其所反映的吸收峰不同。

原纸张中  $1360 \text{ cm}^{-1}$  处出现的较弱吸收峰为 C-H 的变形振动,  $995 \text{ cm}^{-1}$  处较强的吸收峰为 C=C-H 的

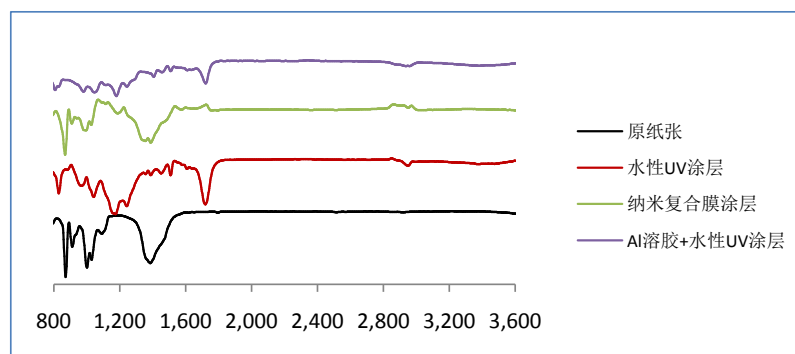


Figure 1. Infrared spectrum analysis of various coatings

图 1. 各涂层样红外光谱分析

变形振动， $870\text{ cm}^{-1}$  峰位处为 C=C-O 变形振动，表明原纸张中有明显的 C=C 双键；水性 UV 涂层样中，在  $2900\text{ cm}^{-1}$  和  $1710\text{ cm}^{-1}$  处出现的较弱的吸收峰分别为 OH 和 C=O 的伸缩振动， $1140\text{ cm}^{-1}$  峰位处出现的为 NH-C=O 变形振动，表明水性 UV 涂层样中含有 NH 基；铝溶胶+水性 UV 涂层样在  $2900\text{ cm}^{-1}$  峰位处属于 OH 的伸缩振动，在  $1710\text{ cm}^{-1}$  峰位附近的为羰基 C=O 的伸缩振动的特殊吸收峰， $1140\text{ cm}^{-1}$  则表现为 NH-C=O 的变形振动，该涂层吸收峰位置与水性 UV 涂层样接近，但各峰强度明显降低。纳米复合涂层样中 Si-O-Si 的伸缩振动，表现为在  $968\text{ cm}^{-1}$  峰位处出现的强吸收峰，在  $862\text{ cm}^{-1}$  峰位处产生明显的 Si-H 变形振动，也就是生成了胶体粒子。

### 3.2. XPS 测试

采用 X-射线光电子能谱(XPS)分析了水性 UV(原 UV)膜及纳米复合膜的化学组成变化，结果如图 2。水性 UV 膜在  $285\text{ eV}$  处检测出明显的 C1s 峰， $401\text{ eV}$  处检测出明显的 N1s 峰， $537\text{ eV}$  处检测出明显的 O1s 峰；与水性 UV 膜相比，纳米复合膜表面在  $103.5\text{ eV}$  处出现较明显的 Si 2p3 峰。

### 3.3. 接触角

水滴在涂层样及涂层样表面的接触角测试结果如表 4 所示，与未涂层材料相比，经水性 UV 涂层后，其接触角增加，加入纳米溶胶复合涂层后，其接触角进一步增加。该结果表明经水性 UV 及纳米复合溶胶涂覆后，材料表面疏水性增加。

### 3.4. 附着力和铅笔硬度测试

本实验将水性 UV 以及纳米复合溶胶分别以纸张和皮革作为基材涂覆，经紫外灯固化后对其进行附着力及耐刮划性能进行测试，结果如表 5 所示，表明与水性 UV 涂层相比，经纳米复合溶胶涂覆后，涂层对基材的附着力有所增加，膜表面的耐刮划性能显著增强。

### 3.5. 拉伸性能

本测试以硬纸张为基材，拉伸性能测试结果如表 6 所示，由实验数据分析可得复合膜的机械拉伸性能明显优于水性 UV 膜涂层样，表明纳米复合膜中形成的 Si-O-Si 和 Si-O-Al 键不仅能增加复合膜的耐刮划性能，在拉伸性能上也有很大的改善。

## 4. 结论

本项目采用溶胶-凝胶技术，制备有机-无机杂化涂料，将该涂料涂覆于纸张或皮革表面经 UV 固化后，

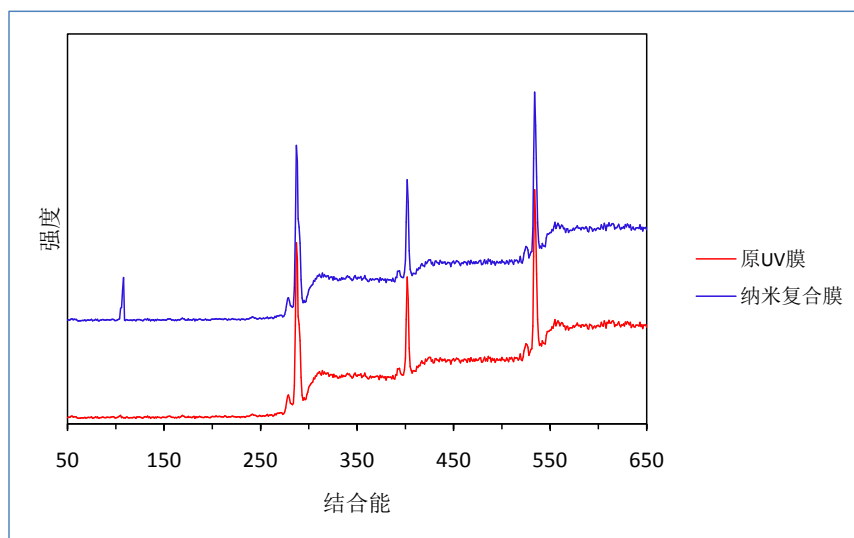


Figure 2. XPS diagrams of UV films and nanocomposite films

图 2. 原 UV 膜及纳米复合膜的 XPS 图

Table 4. The contact angle of water droplets on the sample surface

表 4. 水滴在样品表面的接触角

样品	未涂层样	水性 UV 涂层样	纳米复合溶胶涂层样
结果	72.37°	87.19°	95.12°
实验图			

Table 5. Comparison between nanocomposite film and water-based UV-cure coating

表 5. 纳米复合膜与水性 UV 固化涂料膜的性能对比

基材	纸张		皮革	
	纳米复合溶胶	水性 UV	纳米复合溶胶	水性 UV
附着力	4 级	2 级	3 级	2 级
耐刮划性能	6H	3H	5H	3H

Table 6. The results of tensile test

表 6. 拉伸性能测试结果

	断裂强度(cN/mm)	断裂伸长率(%)	初始模量
水性 UV 涂层	78.89	2.08	2345.28
纳米复合膜涂层	91.49	2.34	2407.93

通过红外光谱与 XPS 测试分析表明与水性 UV 膜相比, 复合膜中生成了纳米硅溶胶, 同时附着力、铅笔硬度、拉伸性能等的测试表明涂膜与基材间形成的 Si-O-Si 和 Si-O-Al 键, 不仅提高了涂膜对基材的附着力及膜表面的耐刮划性能, 拉伸性能上也有很大的改善。

## 致 谢

本项目实验阶段感谢张彩琼、许汝南、邵文君、孟晨洁同学的帮助。

## 基金项目

浙江省大学生科技创新活动计划项目资助(2015R417011)。

## 参考文献 (References)

- [1] 赵基钢, 刘纪昌, 孙辉, 等. 无机膜的制备及应用[J]. 化工科技, 2005, 13(5): 68-72.
- [2] 姜立萍, 刘梅玲, 何敏婷. 辐射固化涂料及其发展(II)[J]. 现代涂料与涂装, 2005, 8(6): 34-38.
- [3] 姚永平, 崔艳艳, 董智贤, 等. 水性光固化涂料研究进展[J]. 涂料工业, 2011, 41(8): 74-79.
- [4] Yoldas, B.E. (1975) Alumina Sol Preparation from Alkoxides. *American Ceramic Society Bulletin*, **54**, 289-290.
- [5] Hang, S. and Lee, W.E. (2003) Improving the Water-Wettability and Oxidation Resistance of Graphite Using  $Al_2O_3/SiO_2$ , Sol-Gel Coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 1215-1221.  
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00284-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00284-4)
- [6] 郑国娟. 《铅笔法测定漆膜硬度》标准修订情况介绍[J]. 涂料工业, 2005, 25(4): 60-61.

### 期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)