

辐射涂层固化近况

贾少晋 周才辉

(中国科学院近代物理研究所 兰州 730000)

摘要 辐射涂层固化技术是一门有许多优点的高新技术,实现辐射固化首先需解决有关的化学问题.本文介绍了有关该领域的设备、工艺及获得的新进展.

关键词 辐射固化, 电子束, 紫外线, 热固化, 电子帘加速器.

辐射固化是指将具有不饱和双键的齐聚物或齐聚物和乙烯基单体的混合物作为基本涂料经电子束(EB)或紫外线(UV)辐照后,分子发生电离和激发,继而生成自由基,使齐聚物、单体或它们的混合物发生交联、聚合和接枝反应,最终形成三元网状结构而使涂料固化,从而提高涂膜质量,使其致密度、光泽性、稳定性及硬度均比热固化有明显提高.并且使涂层100%反应固化.

辐射固化技术能得一继续发展,主要因为它具有以下优点:(1)无污染 涂层100%转换成固体,溶剂不挥发.没有有机化合物排放到空气中.因此大力推广辐射固化可保护环境,减小污染.(2)节约能源 UV和EB固化都需要电能,可以根据产品的尺寸和需要来高效率的利用能源.同热固化相比,辐射固化只用一部分相当少的能量.EB固化只需热固化的1/6,且固化效率高^[1],如表1所示.(3)速度快、产率高 常温下只需几秒钟即可固化,单位时间内的产率明显高于热化.这使制造厂家不需要增加厂房、设备和人手,即可扩大再生产.(4)涂层体系纯 不需加催化剂和引发剂,使得涂料不需要担忧暴露空气时间长的问题,可以继续使用,而且涂料得以长期保存.同时产品纯度高、无杂质,这在磁性材料、电路板的生产上,可明显获得质量效益.(5)室温固化 辐射固化尤其对那些在加热烘烤时会软化甚至烧损的材料,如塑料、木材、纸张等特别合适.(6)可以进行在线控

制和高速固化 由于生产过程中没有有机物质挥发产生的污染,可以放在自动化的流水线上,其失火和爆炸的危险性很小^[2].

表1 各种固化费用比较(按干燥454g/93m²计算)

固化方式	固体转化率	涂料产品 售出价(估计)	干燥费用
水蒸气固化	42%	\$ 3.30/kg	\$ 3.57
催化水蒸气固化	50%	\$ 5.30/kg	\$ 4.80
催化溶剂固化	70%	\$ 5.50/kg	\$ 3.85
UV固化	100%	\$ 7.15/kg	\$ 3.25
EB固化	100%	\$ 7.30/kg	\$ 0.70

辐射固化的研究虽然始于1959年,但直到70年代末,才由于环境污染和能源紧张的因素而受到重视^[3].90年代发展更加迅猛,年产值数十亿美元,每年以不低于10%的速度递增^[4],见表2.不论是UV还是EB固化,产品增产快的另一个原因是:涂层、粘合剂、印刷油墨及电子器件等都是生活和生产中的日常用品,耗量大、品种多和要求多样,且辐射固化在改善产品性能方面因素很多^[4].下面着重介绍有工业意义的几种产品.

1) 粘合剂 粘合剂可以用聚酯原料为基料,用紫外线或电子帘加速器固化,产品无溶剂.它们代表着粘合剂的未来,随着新产品的上市,用户会对它们更加信任和满意.辐射固化粘合剂还打破了粘合剂工业领域的一条

理论：“结合得越快，分离得越快”。因为粘合剂辐射固化后，不仅快速，而且永久性好。

2)板、片及膜的固化 80年代初由 Th. Goldschmit . AG 最先发展的辐射固化工业，可以实现不加催化剂又无溶剂的隔离涂层体系，对保护环境起非常重要的作用，尤其对某些怕热的材料特别适合。电路板、装饰纸、木板、金属膜等使用适当的涂料配方，都可采用辐射固化。用辐射处理的微孔膜可做医院的手术用品、尿布及撕不烂等高级纸用品^[5]。

3)磁性材料 近年来辐射固化技术在磁带和磁盘的生产上获得了广泛的应用。通常

磁带是由低粘度粘合剂将磁性材料粘接在聚酯基膜上制成的。由于涂层与基膜对温度都很敏感，因此希望低温固化；因涂层内的颗粒是取向的，因而要求快速固化；要求固化强度高，表面不易脱落。电子束固化的磁带表面不平度在 0.5 μ m 以内，高速聚合可使铁氧体的颗粒精确取向，生产出高级磁盘和磁带。欧、美、日等有几十台加速器进行磁性材料研制与开发，形成了成规模的生产能力^[6]。

4)光导纤维的涂层 光导纤维问世后即需用辐射解决其涂层问题。辐射固化既提高其效率又不影响光学性能。

表 2 辐射固化产品

分 类	1985 年用量*			1990 年用量			年增长率		
	UV	EB	总	UV	EB	总	UV	EB	总
各种涂层(木、金属、纸、塑料、其它①)	65	9	74	93	23	116	7	21	9
印刷用油墨	10	0.3	10.3	20	3	23	15	大	17
光聚合物(印刷、板片)	30	—	30	45	—	45	9	—	9
粘合剂(压敏薄层,其它②)	0.7	5.8	6.5	2	14	16	24	19	20
电子器件(丝网印刷,干膜电阻、微电子,其它③)	3.7	0.1	3.7	7.2	2.4	7.4	14	大	15
光纤,光化学	2.6	—	2.6	2.5	—	2.5	32	—	32
其它应用④	1	0.1	1	3	2	5	25	大	38
总用量	112	15	127	173	42	215	9	23	11

* 只限于美国的用量,单位 453592kg(10⁶磅)。

① 磁性介质、玻璃、陶器、织物、皮革、网膜材料、抗磨涂层。

② 接触粘合剂、隔离涂层、产品组装图。

③ 适形涂层、混杂回路特制品、光罩、软片。

④ 三维部件(如成片的化合物构件、轮盘)牙科用具有医用假肢、电绝缘、微孔膜、真空冶金或喷溅作业。

辐射固化全工艺流程如下:(1)用不饱和树脂为基料,再加上调整剂、颜料、填料及其它助剂,配制成辐射固化用涂料;(2)用喷涂设备将涂料涂在基材上;(3)借助传动带将其送进辐照厅,辐照后即可得产品。

实现固化技术的首要条件是选择可行的化学材料,这是辐射化学研究的重要领域。固化反应的类型有三种:(1)不饱和聚酯的自由

基聚合;(2)硫醇类的加成聚合;(3)阳离子聚合。辐射固化涂料是由不饱和树脂、活性稀释剂、颜料、填料及其它添加剂组成。不饱和树脂中的不饱和基、分子量、分子结构等都对固化产品性质有影响。一般所用主要是丙烯酸脂和聚氨脂。聚合过程中还要用反应稀释剂加以调整,常用以下几种:乙烯酯和乙烯醚等。调整剂按要求考虑粘度、毒性、臭味、溶解

性、挥发性及反应性等。

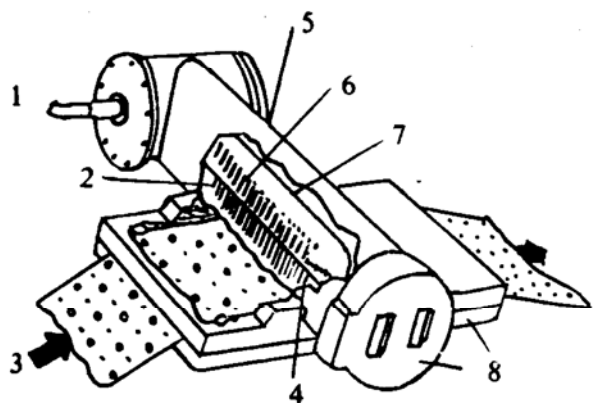


图1 电子帘加速器工作原理图. 1 电源. 2 钛窗. 3 辐照样品. 4 电子束流. 5 真空腔. 6 长灯丝(电子枪). 7 束流控制. 8 自屏蔽

塑料和填充物会直接影响产品的性能, 包括耐久性、抗热性、抗化学性及抗腐蚀等. 颜料的作用有促进固化和干扰固化两种. 此外, 要加分散剂、流平剂和消泡剂等. 要防止颜料与树脂之间产生热反应或化学反应.

辐射固化中, 空气中往往产生臭氧, 直接干扰固化. 传统方法用 N_2 保护来克服. 最新辐射化学研究表明: 可以不用惰性气体保护, 直接在配方中加入自由基捕获剂, 例如石蜡. 这样既降低成本, 又简化了工艺.

UV 辐射固化装置改进不大, 只用水冷代替空气冷却, 用金属卤化物灯代替汞灯, 改进反射镜, 加滤光器等, 没有本质的改进.

EB 固化装置却不同. 以前用的是些低能加速器, 如绝缘变压型和高频高压线型加速器, 为适应交联宽幅的薄层材料和辐射固化,

设计制造了电子帘加速器. 它具有紧凑、在线和自屏蔽等特点, 适宜于纸、膜、箔片或织物上粘合剂的高速连续固化或交联. 电子帘加速器辐照的主要加工参数是束流、电压和产品输送速度. 电压由产品需穿透的厚度确定, 产品所需的辐照剂量由控制束流强度和产品展示速度来达到. 束流强度和产品展示速度用自动调节或跟踪的办法, 保证对产品的均匀辐照. 这类加速器的工作原理如图 1 所示.

我国 70 年代有人进行了辐射固化的研究. UV 固化已进入工业化, 如木-塑材料、表面固化涂料、印刷等与国外相比, 差距很大. 而 EB 固化由于产业化条件尚不完备, 所以没有大规模推广, 有待继续深化和完备, 以使其成为辐射加工的规模产业. 辐射固化是跨学科领域的一门新兴高技术产业, 它集辐射化学、加速器、自控生产线于一体, 不仅具有良好的经济效益, 而且具有广阔的社会效益.

参 考 文 献

- 1 Anthony J. Berejka. Radiation Phys. Chem. 1993, 42(1~3): 147~146
- 2 Alice H. Pincus. Radiation Curing Adhesives Give Cure and Performance Benefits, Adhesive Age, May 15, 1989
- 3 Sam V. NaBlo. Electron Curing of Adhesive and Coating, Adhesive Age Feb., 1979
- 4 小林重一. 特集 I 黎明期の放射線プロセッシング, 1991, (50): 18
- 5 陈文秀. 辐射研究与辐射工艺学报, 1988, 6(2)
- 6 李承华. 辐射技术基础, 北京: 原子能出版社, 1988. 6.

Situation of Radiation Curing

Jia Shaojin Zhou Caihui

(Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract The radiation curing is a new and advanced technology which has some advantages, several products were made. Equipment of the field has been improved.

Key Words radiation curing, electron beam(EB), ultraviolet ray(UV), hot curing, electron curtain accelerator.