

文章编号: 1007- 4627(2000)02-0243-05

# 辐射固化——面向21世纪的绿色工业的新技术\*

王建国, 滕人瑞

(中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 概述了辐射固化新技术的发展过程, 简述了紫外光固化和电子束固化机理、所需设备和涂层的原材料. 与常规固化方法比较, 辐射固化具有低能耗、高效率和无污染的优点, 是面向21世纪的绿色工业的新技术.

**关键词:** 辐射固化; 紫外光固化; 电子束固化; 机理

中图分类号: O631.3<sup>+</sup>4      文献标识码: A

## 1 前言

辐射固化是利用辐射, 如紫外线(UV)或电子束(EB)照射涂层, 产生辐射聚合、辐射交联和辐射接枝等反应, 迅速将低分子量物质转变成高分子量产物的化学过程. 固化是直接在不加热的底材上进行的, 涂料中不含溶剂或含极少量溶剂, 辐照后底材上的液膜几乎100%固化, 因而 VOC(挥发性有机化合物)排放量很低. 辐射固化被誉为“面向21世纪的绿色工业新技术”. 因此, 自60年代末, 第一个光固化涂料<sup>[1]</sup>投入市场后, 这一技术在国际上得到飞速发展, 其产品在许多行业都得到广泛应用.

70年代初, 我国开展了辐射固化(主要是UV固化)的基础理论及应用研究. 80年代初, UV固化技术用于实际生产<sup>[3]</sup>. 到1997年我国的辐射固化市场规模已达到了8 150 t<sup>[4]</sup>. 但我国的EB产品还是空白. 近年来, 中国科技大学、上海大学、北京大学等单位在EB固化的研究方面做了大量的工作并取得了一定的进展. 上海原子核研究所、北京自动化研究所、北京高能物理研究所和兰州近代物理研究所等单位都有能力制造电子束加速器, 为国内企业利用EB固化技术提供了一定条件. 可以预见在不久的将来, EB固化一定会在中国的大地上迅速崛起.

## 2 辐射固化机理

辐射固化主要包括UV固化和EB固化, 也有

采用 $\gamma$ 射线固化的<sup>[5]</sup>. 虽然它们主要是自由基聚合过程, 但因辐射源不同, 产生自由基的途径也不相同. UV固化的自由基来源于光引发剂的分解; EB固化是靠加速的高能电子与预聚物与单体上的不饱和键相互作用产生自由基;  $\gamma$ 射线与预聚物及单体相互作用产生快电子, 快电子再与预聚物等作用而引起复杂的化学反应, 这一点与EB固化相似.

### 2.1 UV固化机理

UV自由基固化经由以下步骤:

(1) 光引发剂受到200- 400 nm波长的紫外光照射后, 激发、分解成自由基.

(2) 该自由基与预聚物和单体中的C—C双键反应, 形成增长链.

(3) 该增长链进一步反应, 形成类似于乙烯基溶液聚合的聚合物链. 如果增长的分子含有一个以上双键, 就会产生交联网络结构. 丙烯酸酯的活性很大, 更易产生接枝<sup>[6]</sup>.

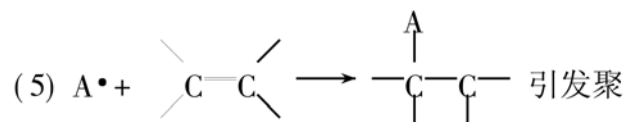
自由基聚合图解

(1)  $AB^{\circ} \xrightarrow{h\nu} AB^*$  光引发剂吸收能量而激发

(2)  $AB^* \rightarrow AB^{\circ}$  发出荧光和磷光

(3)  $AB^* + AB^{\circ} \rightarrow AB^{\circ} + AB^*$  能量转移

(4)  $AB^* \rightarrow A^{\bullet} + B^{\bullet}$  形成自由基



\* 收稿日期: 1999-05-18

作者简介: 王建国(1965-), 男(汉族), 辽宁省葫芦岛人, 副研究员, 在读博士生, 从事辐射涂层固化配方的研究.



有限, 而且这些灯的强度低. 这样就会导致光引发剂在氧的抑制作用占优势的涂层表面分裂, 而光强度低又使分裂的光引发剂缓慢地产生自由基, 继而被氧耗尽.

### 3.1.2 有电极中压汞灯

图2给出了有电极中压汞灯(简称为中压汞灯)的结构图, 该灯广泛应用于涂料和油墨等 UV 固化领域. 它的输出功率比低压汞灯高得多, 输出功率在40–300 W/cm 之间, 工作表面温度达700 °C. 为了保持恒定的光谱输出, 必须依靠冷却来控制温度. 如果灯管与适当的排气设备相连接, 就能保证把产生的臭氧全部排放出去. 一般紫外固化设备应具有反射器、冷却器、排风系统、光闸和传送带等部件. 中压汞灯寿命一般为1 000 h, 需要预热15–30 min 才能达到其完备的光谱输出. 中压汞灯有很宽的光谱输出, 跨于紫外光谱区、可见光谱区和红外光谱区. 红外光对实现固化很重要, 因为它能增高涂料的温度, 有助于促进光聚合过程, 从而提高总的固化速率.

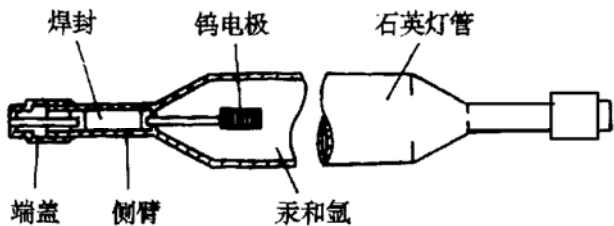


图2 有电极中压汞灯

### 3.1.3 无电极中压汞灯

图3给出了无电极中压汞灯(简称无极灯), 是美国 Fusion System Corporation 首先研制成功的. 它由两支微波管, 一个椭圆反射器和一支25.4cm

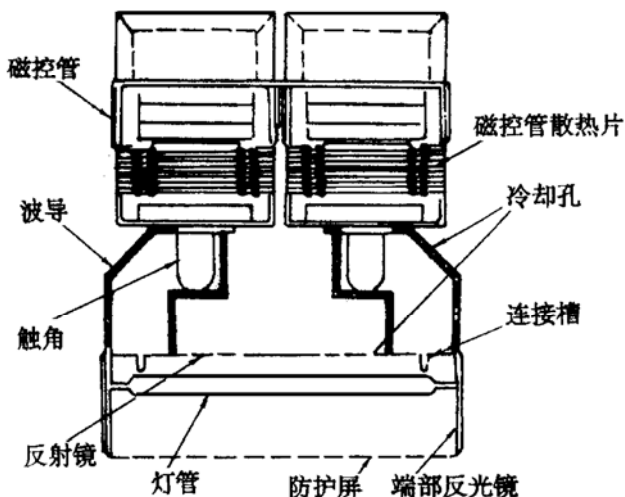


图3 无电极6 kW 中压汞灯示意图

长的密封无极灯管组成. 这种构造允许多台并排安装, 所以很适合流水线的宽度. 微波能量(2 450 MHz) 经由石英管时被吸收, 导致管内的分子迅速激发. 灯管的单位输出功率高达600 W/cm, 从启动到全功率输出仅需5–15 s, 灯管寿命长达6 000 h 以上, 但需要配置一套价格较贵的电磁铁. 就整套系统的价格而言, 与有电极型中压汞灯系统相差无几<sup>[9]</sup>.

## 3.2 EB 固化设备

目前应用于 EB 固化的两类电子加速器是扫描型加速器和直线阴极加速器.

### 3.2.1 扫描型加速器

图4是扫描型电子加速器的示意图. 由阴极枪发出的电子在真空室中被加速, 并通过控制电子束方向的电磁线圈, 被扫描(通常以正弦波型)成加工区的宽度. 穿越真空室的密封金属箱“窗”. 该窗用钛箔或铝箔制成<sup>[6]</sup>, 必须兼用风冷和水冷技术, 以防熔化.

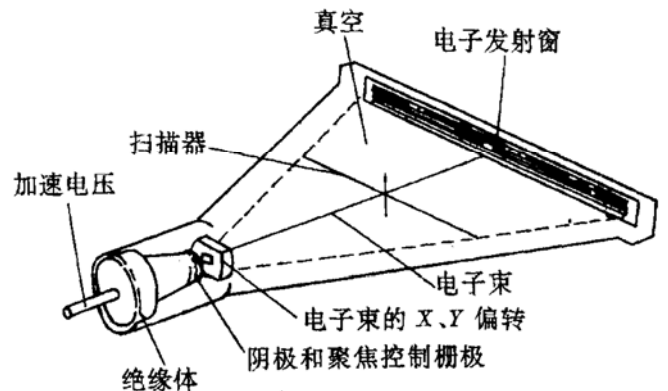


图4 扫描型电子加速器

### 3.2.2 直线阴极加速器(电子帘加速器)

图5是电子帘加速器示意图. 电子从一组线形阴极板发出后, 经过垂直均匀电场加速, 在加速器

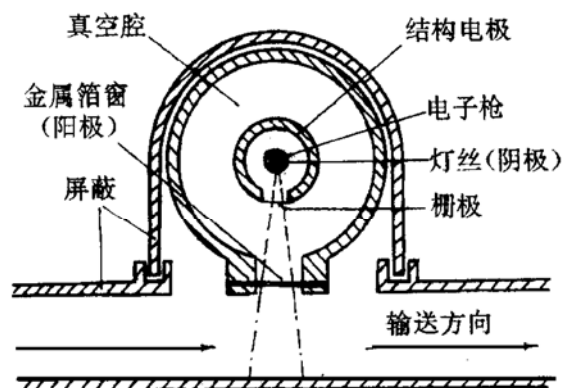


图5 电子帘加速器(端视)示意图

辐照窗下得到帘状电子束. 由于电场距离较短, 这类加速器的加速电压不高(低于500 kV), 但输出电流大, 功率高. 直线阴极枪远比扫描型设备紧凑, 更易安装到生产线上, 也更容易屏蔽. 美国的RPC工业开发成一种多根直线阴极枪的组合, 其灯丝顺生产线的输送方向排列成行. 如图6所示, 这种配置产生的束流较高, 从而使给定剂量要求下的流水线速度也可大大提高.

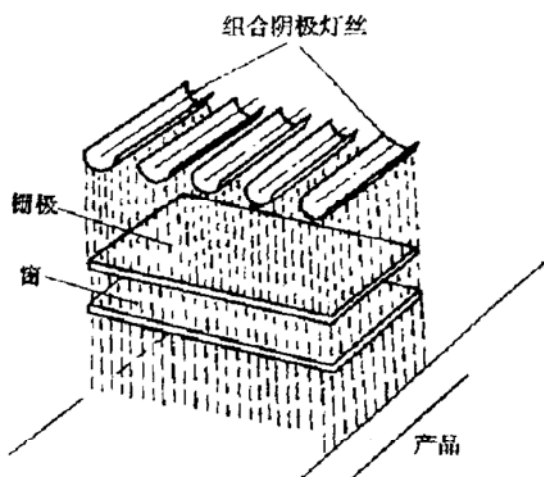


图6 多重直线阴极加速器

## 4 辐射固化的原料

### 4.1 单体

辐射固化组分主要是由官能性预聚物、单体和引发剂等组成. 单体的主要作用是调节粘度和参加聚合反应, 所以也称为活性稀释剂. 由于某些丙烯酸酯即所谓的“第一代单体”具有刺激性和毒性, 科学工作者相继开发了较新的单体即所谓的“第二和第三代单体”, 这些单体一般毒性和刺激性较小, 其中一部分单体常用于工业生产, 另一部分因价格偏高仅用于特定的用途<sup>[7]</sup>.

单官能单体固生成线型聚合物, 它有利于提高涂层的柔韧性和附着力. 多官能单体不仅起反应性稀释剂的作用, 而且起交联剂的作用, 它们对涂层的硬度、韧性和强度有重要影响. 增加单体的官能度可加速固化过程, 但同时会降低总转化率, 使膜变脆, 附着力差. 为适应生产具有良好性能的膜, 常使用单官能、二官能和三官能单体的混合物.

### 4.2 预聚物

辐射固化体系的骨架是预聚物, 它是具有反应活性的低分子聚合物. 预聚物的主要功能是提供固化膜的关键性能, 例如: 粘度、抗张强度和柔顺性

等. 在辐射固化涂料中使用的预聚物有: 丙烯酸酯、不饱和聚酯和聚烯烃/硫醇类等. 丙烯酸酯类预聚物反应活性高, 原料丰富, 品种多, 价格适中, 所以用量最多. 其中尤以环氧丙烯酸酯和聚氨酯丙烯酸酯预聚物应用最为广泛.

### 4.3 引发剂

自由基机制固化体系若采用UV固化需要引发剂, 而EB固化不需要引发剂. 阳离子机制固化体系中, 无论UV固化还是EB固化都需要阳离子引发剂. 早期的UV固化涂料中广泛采用安息香醚及其衍生物, 硫杂蒽酮一氢质子供给系统等作为引发剂. 在实际应用中发现这些引发剂使涂层泛黄, 紫外吸收特征与颜料的紫外吸收相近, 贮存寿命短等缺点. 从80年代相继研制成功Irgacure 184, Irgacure 907, Darocure 1173, Darocure 1116等. 这些引发剂具有紫外吸收范围广, 贮存寿命长, 无色或浅色等优点, 正逐渐取代老产品. 科学工作者还研制成功了离子型引发剂如: Irgacure 261, 此类引发剂具有固化时不受空气中氧含量影响等特点<sup>[9]</sup>. 光引发剂的品种和用量对固化速度和膜的性能影响很大, 在选用引发剂时, 一定要综合考虑.

## 5 辐射固化技术的优缺点

辐射固化的优点: (1) 配方内无溶剂, 因而没有溶剂挥发带来的环境污染和职业卫生问题<sup>[10]</sup>. (2) 室温下能快速固化且固化效率高, 特别适于热敏基材的涂装, EB固化更适于有颜色和厚涂层的固化. (3) 该方法能耗低, 占用场地少. (4) 流水线上涂装, 过程容易实现自动化, 而且可在同一流水线上进行其后的作业, 成品可立即叠起堆放. (5) 涂层性能优异, 特别是在耐磨、抗溶剂、硬度等方面.

辐射固化有如下缺点: (1) 电子束固化设备投资较大, 辐射固化涂料的价格高于常规涂料的价格. 这部分可用能耗低, 生产效率高得到补偿<sup>[10]</sup>. (2) 紫外光固化和电子束固化都适用于平面的涂层固化. 因而可固化产品的几何形状受到限制. (3) 紫外光能产生臭氧, 需要排风系统. 电子束能产生X射线, 需要加以屏蔽. (4) 为配制粘度较低的涂料, 常需要使用有危害的单体, 挥发的单体可能引起操作者头痛、皮肤过敏等不良反应.

## 6 发展前景

辐射固化技术早已应用于木器、印刷、电子工业等领域, 但单体和预聚物对操作者皮肤的刺激性问题, 阻碍了辐射固化的进一步发展. 开发低挥发性的单体和预聚物是今后一个时期的发展方向, 发达国家的环保政策也积极鼓励这样的开发<sup>[11]</sup>. 水稀释辐射固化涂料倍受关注<sup>[12, 13]</sup>, 该涂料特别适用于多孔性底材(木材、纸张、纸板、纺织品、纤维水泥)的涂装. 水被多孔性底材吸收, 可几乎瞬即形成薄膜. 对于厚涂层则在辐射固化之前设一加热、干燥工序. 这种涂料的优点是成本低, 易于喷涂、清洗、粘度低、无可燃性和刺激性. 阳离子固化涂料是世界各国的研究热点, 在固化过程中不受空气中

氧的阻聚, 附着力好, 特别适用于金属材料的表面辐射固化, 所成的膜质量优越<sup>[4]</sup>. 为了适应生产的需要, 研制双固化系统——分两步聚合系统. 如: 自由基聚合, 然后进行缩聚反应<sup>[7]</sup>. 混合固化系统——同时发生两种不同机制的聚合, 例如: 自由基和阳离子同时聚合, 两种聚合可以相互弥补其不足<sup>[15]</sup>.

为了使EB固化工艺更方便和经济, 积极开发价格低廉, 外型紧凑的EB固化设备, 改进传输装置, 使产品可以转动固化<sup>[11, 16]</sup>, 这样辐射固化就可适用于多种形状的产品了. 辐射固化以其低污染、低能耗、高品质的特点, 吸收越来越多的厂商, 在下一世纪必将有更大的发展.

## 参 考 文 献

- [1] 沈百拴, 杨进元, 李新法等. 改性不饱和聚酯光固化涂料的研制 [J]. 涂料工业, 1993, 1: 13- 15.
- [2] Michael Fletcher P. New Lower-voltage EB Systems for Curing Polymer and Coatings [J]. Journal of Coating Technology, 1993, 65(822): 61- 64.
- [3] 李振生. 木制家具用光固化底漆贮存稳定性的改进 [J]. 涂料工业. 1992. 4: 24- 26.
- [4] 居学成, 哈鸿飞. 辐射固化技术应用现状及发展趋势 [J]. 辐射固化通讯, 1998, 3: 15- 22.
- [5] 伊 敏, 李 军, 张剑波等. 辐射固化大豆油酯肪酸改性丙烯酸涂料 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1998, 16(3): 177- 179.
- [6] 霍夫曼 R, 奥尔德林 P. 印刷油墨, 涂料色漆紫外光和电子束固化配方(徐茂均译)[M], 北京: 原子能出版社, 1984.
- [7] Uminski M, Saija L M. 辐射固化丙烯酸单体 [J]. 丙烯酸工业, 1999, 1: 7- 12.
- [8] 居学成, 哈鸿飞. 电子束固化机理 [J]. 涂料工业, 1999, 1: 35, 36, 41.
- [9] 奚伟平. 当代辐射固化涂层体系 [J]. 涂料工业, 1993, 3: 37- 42.
- [10] Ross, Alex. UV/EB Cures Compliance Headaches [J]. Rad Tech Rep, 1996, 10(6): 12- 15.
- [11] Newton L. Trends and Developments in Radiation Curable Coatings [J]. Polymers Paint Colour Journal, 1982, 172 (4062): 21- 23.
- [12] Michel Philips. JM Loutz. Peeters S *et al.* Radiation Couable Water Dilutable Polyester Acrylates [J]. Polymer Paint Colour Journal, 1993, 183(4 322): 38- 40.
- [13] Davies P, Hutchinson I. Development and Application of Waterborne Radiation Curable Coatings [J]. Surf Coat, Aust, 1997, 34(3): 21- 24, 26.
- [14] Manilal Savla. Radiation Cured Coatings [J]. State of the Art Paintindia, 1991, 41(11): 31- 35.
- [15] 洪啸吟, 冯汉保. 涂料化学 [M], 北京: 科学出版社, 1997.
- [16] Holl P. Electron Beam Curing Cheaper in the Long Run, Polymer Paint Colour [J]. Journal, 1998, 188(4401): 25- 28.

# Radiation Curing —— New Technology of Green Industries Facing 21st Century

WANG Jian-guo, TENG Ren-tui

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

**Abstract:** The development of radiation curing was simply reviewed and the mechanism of UV curing and EB curing, the equipment and materials used in the radiation curing were also introduced. Compared with ordinary curing, the radiation curing has advantages of energy saving, high effectiveness and little pollution. It is a new technology of green industries facing the 21st century.

**Key words:** radiation curing; UV curing; EB curing; mechanism