北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

自褶皱UV固化聚氨酯丙烯酸酯木制品涂层的低光泽及抗指纹性能

孙英纯 刘如 龙玲 陈明贵

Low gloss and anti-fingerprint properties of self-wrinkling UV cured polyurethane acrylate wood coatings

Sun Yingchun, Liu Ru, Long Ling, Chen Minggui

引用本文:
孙英纯, 刘如, 龙玲, 陈明贵. 自褶皱UV固化聚氨酯丙烯酸酯木制品涂层的低光泽及抗指纹性能[J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(4):149-157. doi: 10.12171/j.1000-1522.20230351
Sun Yingchun, Liu Ru, Long Ling, Chen Minggui. Low gloss and anti-fingerprint properties of self-wrinkling UV cured polyurethane acrylate wood coatings[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(4):149-157. doi: 10.12171/j.1000-1522.20230351

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20230351

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

蒙脱土/聚乙二醇/超支化聚丙烯酸酯乳液改性木材的力学性能
Mechanical properties of wood modified by montmorillonite/poly(ethyl glycol)/hyperbranched polyacrylate emulsion
北京林业大学学报, 2020, 42(12): 135-141. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20200311

甲氧基丙烯酸酯类制剂的木材防腐性能研究
Wood decay performance of strobilurins preservatives
北京林业大学学报, 2021, 43(3): 131-137. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20210010

碱木质素与超支化聚丙烯酸酯乳液复配改性速生青杨的尺寸稳定性研究
Dimensional stability of fast-growing *Populus cathayana* modified with the compound of alkali lignin and hyperbranched polyacrylate emulsion
北京林业大学学报, 2021, 43(11): 118-127. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20210268

纳米纤维素表面聚丙烯酸丁酯原位修饰
In-situ surface modification of cellulose nanofibril with poly(butyl acrylate)
北京林业大学学报, 2019, 41(10): 137-146. https://doi.org/10.13332/j.1000-1522.20190201

苯丙乳液掺杂对地质聚合物木材胶黏剂性能的影响
Effects of styrene-acrylic emulsion doping on the properties of geopolymer wood adhesives
北京林业大学学报, 2020, 42(7): 131-139. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20200019

木质基g-C_3N_4/TiO_2复合涂层的制备及光催化性能表征
Preparation of wood-based g-C_3N_4/TiO_2 composite coating and characterization of its photocatalytic properties
北京林业大学学报, 2017, 39(12): 112-117. https://doi.org/10.13332/j.1000-1522.20170266

DOI:10.12171/j.1000−1522.20230351

自褶皱 UV 固化聚氨酯丙烯酸酯木制品涂层的低光泽及抗指纹性能

孙英纯[1]　刘　如[1]　龙　玲[1]　陈明贵[2]
（1. 中国林业科学研究院木材工业研究所，北京 100091；2. 江苏海田技术有限公司，江苏 句容 212426）

摘要:【目的】褶皱结构广泛存在于自然界和我们的生活中，受这类天然结构的启发，人工制备的表面褶皱结构可以赋予材料低光泽度和抗指纹等一系列特殊性能。为了探究褶皱结构在木制品涂层上的应用，从褶皱形貌的变化来系统解释褶皱对涂层宏观性能的影响。**【方法】**通过 LED 灯–准分子灯–UV 汞灯分段固化系统，制备了一种可以在木制品表面自发形成褶皱的聚氨酯丙烯酸酯涂层，并进一步调节固化系统中的辐照能量，使涂层具有可控的光泽度和抗指纹性能。**【结果】**当 LED 灯–准分子灯–UV 汞灯辐照能量分别为 200、15 和 300 mJ/cm^2 时，涂层在 85°时的光泽度为 5.2；此时涂层具有良好的抗指纹性能，表面的指纹可以在 30 s 内消失；涂层的机械性能也有一定提高，磨耗量达到最低为 0.05 g/100 r，硬度由 H 提升为 4H，附着力由 2 级提升为 0 级。同时对自褶皱涂层的耐久性也进行了研究，研究发现涂层在经过 500 次抗指纹测试后仍然能保持较低的光泽度。另外，由于褶皱表面的存在，涂层表面具有较好的耐黄变性能。**【结论】**通过调节辐照能量可以改变自褶皱结构的波长和振幅，对聚氨酯丙烯酸酯涂层表面结构进行简单、高效和大规模的调控，褶皱表面使涂层具有低光泽和抗指纹的性能，同时提高了涂层的力学性能。

关键词：自褶皱；聚氨酯丙烯酸酯木制品涂层；低光泽；抗指纹；灯辐照
中图分类号：[S784]；V261.93　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1000−1522(2024)04−0149−09
引文格式：孙英纯，刘如，龙玲，等. 自褶皱 UV 固化聚氨酯丙烯酸酯木制品涂层的低光泽及抗指纹性能［J］. 北京林业大学学报，2024，46(4)：149−157. Sun Yingchun, Liu Ru, Long Ling, et al. Low gloss and anti-fingerprint properties of self-wrinkling UV cured polyurethane acrylate wood coatings［J］. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(4): 149−157.

Low gloss and anti-fingerprint properties of self-wrinkling UV cured polyurethane acrylate wood coatings

Sun Yingchun[1]　Liu Ru[1]　Long Ling[1]　Chen Minggui[2]
(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China;
2. Jiangsu Haitian Technology Co., Ltd., Jurong 212426, Jiangsu, China)

Abstract:［**Objective**］The wrinkled structures are widely present in nature and our daily lives. Inspired by these natural structures, the artificial wrinkled structures on the material surfaces were prepared with a series of special properties such as low gloss and anti-fingerprint. To further explore the application of wrinkled structures on wood product coatings, the effects of wrinkles on the macroscopic properties were systematically explained from the changes of wavelength and amplitude on the wrinkled structures.［**Method**］A self-wrinkling polyurethane acrylate coating applied to the surface of wood products was prepared through the treatment of LED/excimer lamp/mercury lamp curing system. The irradiation energy in the curing system was adjusted to achieve controllable glossiness and fingerprint resistance of the coating.［**Result**］When the irradiation energy of LED lamp/excimer lamp/UV mercury lamp was 200, 15 and

收稿日期: 2023−12−04　**修回日期:** 2024−02−05
基金项目: 国家重点研发项目（2022YFD2200703）。
第一作者: 孙英纯，博士生。主要研究方向：木制品表面装饰。Email：sunyingchun0707@163.com　地址：100091 北京市海淀区东小府 1 号中国林业科学研究院木材工业研究所。
责任作者: 龙玲，研究员。主要研究方向：木制品表面装饰。Email：longling@caf.ac.cn　地址：同上。
本刊网址: http://j.bjfu.edu.cn；http://journal.bjfu.edu.cn

300 mJ/cm^2, respectively, the gloss value of the coating at 85° was 5.2. In addition, the coating samples had good anti-fingerprint performance, and the surface fingerprints can disappear within 30 seconds. Furthermore, the mechanical properties of the coating have also been improved with a minimum wear loss of 0.05 g/100 r, an increase in hardness from H to 4H, and an increase in adhesion from level 2 to level 0. Besides, due to the presence of self-wrinkling surfaces, the coating surfaces had good resistance to yellowing. [**Conclusion**] By adjusting the irradiation energy, the wavelength and amplitude of the self-wrinkling structures can be changed. The surface structures of polyurethane acrylate coatings can be easily and efficiently regulated on a large scale. The wrinkled surfaces endow the coating with low gloss and anti-fingerprint performance, while improving the mechanical properties of the coating.

Key words: self-wrinkling; polyurethane acrylate wood coating; low gloss; anti-fingerprint; light irradiation

褶皱结构广泛存在于自然界和我们的生活中，这种表面结构可以赋予材料超疏水、自清洁等一系列特殊性能。近些年来，由于褶皱材料的优异性能，如何通过人工方法在材料表面制备可调节的褶皱结构受到了广泛关注[1−2]。目前，褶皱涂层的制备方法主要有压印成型法、热应力法、膨胀法和相分离法等，但通常存在制备程序复杂、生产设备造价高昂、大面积制备较为困难等问题[3]。紫外光（ultraviolet light，UV）固化法具有简单、快捷和可以大面积制备的特点，被广泛应用于木制品涂层制备领域。采用 UV 固化法制备褶皱涂层，被认为是一种大面积制备褶皱涂层的有效手段。

聚氨酯丙烯酸酯（polyurethane acrylate，PUA）涂料是目前在木制品领域应用最广泛的涂料之一，具有良好的力学性能和一定的柔韧性，这使其具有制备褶皱涂层的潜力[4−5]。随着对涂料需求的不断增大，消费者对于涂层的各种特殊性能和美学外观提出了更高的要求，如低光泽度和抗指纹性能。现阶段木制品涂层低光泽度和抗指纹性能主要是通过添加消光粉和含氟类低表面能物质实现的，但这类材料通常伴随着环境污染[6]。随着环境问题的日益严重，涂料行业的污染问题是非常亟待解决的问题。在涂层表面制备褶皱表面结构，利用物理消光和抗指纹的特点减少消光粉和含氟类低表面能物质的使用，对解决涂料行业环境污染问题具有十分重要的意义。

通过光固化方法制备自褶皱结构的涂层，是目前褶皱涂层领域的热点问题。Bauer 等[7]采用单色 172 nm 准分子灯与汞弧灯的组合成功制备出了自褶皱丙烯酸酯涂层，制备的涂层产生了自褶皱的表面形貌，宏观性能上产生了哑光效果。Calvez 等[8]研究了由聚丁二烯氨基甲酸酯二丙烯酸酯、环脂肪族二环氧酯和己二醇二甲基丙烯酸酯组成的三元混合物的相分离，通过三元相分离混合物，经过 UV 固化后形成具有自褶皱表面的哑光涂层；加入混合物后涂层厚度和弹性模量对褶皱频率和深度都有影响，增加其添加量可以增加褶皱的振幅，从而降低光泽度；当其添加量为 5% 时，涂层最低光泽度为 4.7。同样，Zhang 等[9]通过调节光引发剂的添加量来控制褶皱的数量和深度，从而制备光泽度可控的 UV 固化的哑光自褶皱水性聚氨酯丙烯酸酯涂层；经过固化后的自褶皱涂层的最低光泽度可达 5，且涂层具有良好的力学性能和疏水性能。这些研究都说明了光固化自褶皱涂层在低光泽度和抗指纹性能方面的应用潜力巨大，然而如何简单、高效地大规模制备自褶皱涂层，并对其表面性能进行调控仍然是未解决的难题，这使自褶皱涂层的进一步应用受到了限制。

本研究通过添加含氮单体制备了对氧阻聚有一定抑制作用的聚氨酯丙烯酸酯涂料，涂料经过 LED 灯–准分子灯–UV 汞灯系统固化，在木制品涂层表面形成了一种具有自褶皱结构的聚氨酯丙烯酸酯涂层，通过调节能量强度可以改变自褶皱结构的波长和振幅，可以对聚氨酯丙烯酸酯涂层表面结构进行简单、高效和大规模的调控。本文主要研究了辐照能量的变化和含氮单体的添加对涂层表面褶皱结构的影响，通过表面褶皱结构的调控制备具有低光泽度、抗指纹和良好力学性能的自褶皱涂层。

1 材料与方法

1.1 材 料

多官能度聚氨酯低聚物（polyurethane，PU_3）和单官能度聚氨酯丙烯酸酯树脂购自江苏镇江海田科技有限公司（由异佛尔酮二异氰酸酯、聚乙二醇 -400 和乙二醇合成）。2-羟乙基丙烯酸酯（2-hydroxyethylacrylate，HEA）为分析纯，购自上海和创化工科技有限公司。三羟基丙烷三乙烯酸酯（trimethylolpropane triacrylate，TMPTA）和丙烯酸二甲氨基乙酯（dimethylaminoethyl acrylate，DMAEA）购自阿拉丁试剂公司。光引发剂二苯甲酮（benzophenone，BP）和苯甲酰甲酸甲酯（methyl benzoylformate，MBF）购自中国北京麦克林生化科

技有限公司。有机硅类涂料添加剂 BYK180 由毕克化学公司提供。人工汗液为实验室自制，主要成分为氯化钠（NaCl）20 g/L、氯化氨（NH_4Cl）17.5 g/L、尿素（CH_4N_2O）5 g/L、醋酸（CH_3COOH）2.5 g/L、乳酸（$C_3H_6O_3$）15 g/L、氢氧化钠（NaOH）20 g/L，溶液 pH 值约为 4.7。三聚氰胺甲醛树脂浸渍纸饰面刨花板（2 440 mm × 1 220 mm × 18 mm）和 180 目砂纸均为市场购买。

1.2　研究方法

1.2.1　多官能度 UV-PUA 涂料的制备

首先将 100 g 的 PU_3 和 HEA（两者的摩尔比为 1∶3）加入三颈烧瓶，混合后通过磁力搅拌（1 000 r/min）处理 30 min 得到预聚物，然后将混合物在 30 min 内加热至 70 ℃ 后保温反应 4 h，得到多官能度聚氨酯丙烯酸酯树脂（3-PUA）。将 70 g 多官能度聚氨酯丙烯酸树脂、20 g TMPTA、10 g DMAEA 在 50 ℃ 下磁力搅拌 30 min，均匀混合后得到 PUA 预聚物。最后在涂料中加入 2 g 光引发剂（BP 和 MBF 质量比为 1∶1）和 2 g BYK180，磁力搅拌 30 min 使预聚物达到均匀分散，冷却至室温出料得到含叔胺基单体的 UV-PUA 涂料，制备过程如图 1 所示，制备好的多官能度 UV-PUA 涂料标记为 N-PUA，采用相同制备方法以单官能度聚氨酯丙烯酸酯树脂和 TMPTA 单体制备聚氨酯丙烯酸酯涂料作为对照组进行试验，将制备的涂料标记为 C-PUA。

1.2.2　自褶皱 PUA 涂层的制备

将制备好的涂料以 50 μm 的涂层厚度分别辊涂在三聚氰胺饰面板表面。采用 LED 灯、准分子灯和 UV 汞灯固化 N-PUA 涂料得到 PUA_1 涂层，以不同固化能量得到 C_1 ~ C_3 涂层样品。预固化采用 LED 灯进行固化，172 nm 准分子灯的固化需要在氮气保护条件下进行，其中氧体积分数低于 0.01%，而 UV 全固化采用 UV 汞灯进行固化，样品在 LED 灯、准分子灯和 UV 汞灯辐照下的固化时间约为 2 s。以相同条件对 C-PUA 涂料进行固化得到 PUA_2 涂层，不同固化能量固化后得到 C_4 ~ C_6 涂层样品，各组涂层样品的成分组成如表 1 所示。

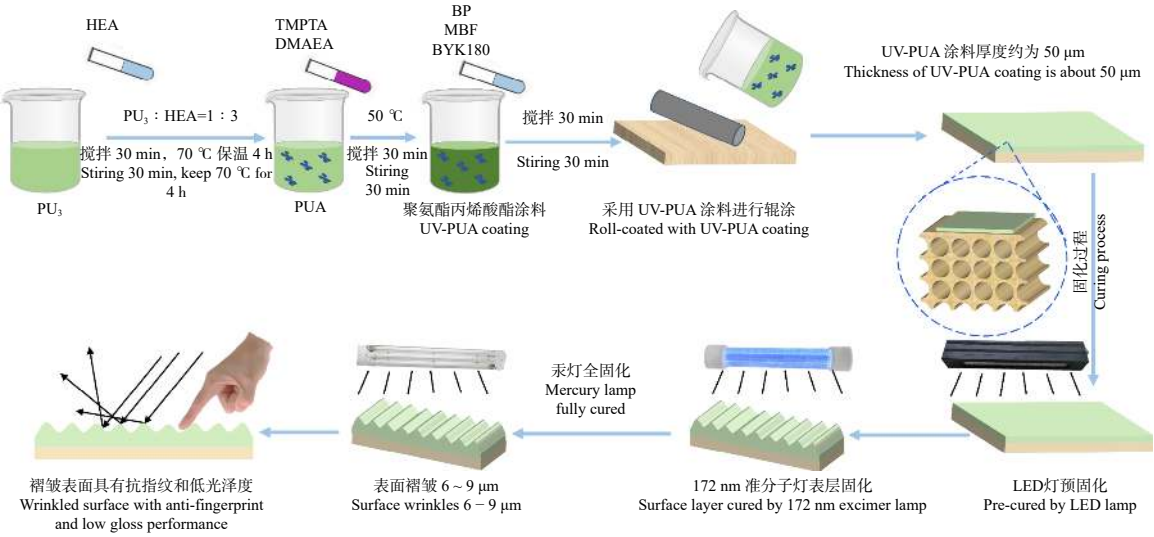
1.2.3　涂层表面化学性能测试

利用傅里叶变换红外光谱仪（Fourier transform infrared spectroscopy，FTIR，Bruker，Germany）上的衰减全反射（attenuated total reflection，ATR）模式来表征 PUA 涂料和固化涂层的化学结构和组成。FTIR-ATR 光谱在 400 ~ 4 000 cm^{-1} 之间采集，分辨率为 1 cm^{-1}。

在红外光谱中，波长 810 cm^{-1} 处的吸收峰代表脂肪族 C═C 键，而波长为 1 720 cm^{-1} 处的吸收峰通常作为参照峰，但本实验中 1 720 cm^{-1} 处为酯键且聚氨酯丙烯酸酯中没有芳香族，所以不将其作为参照峰。采用 origin 软件中的积分功能计算固化前后样品在 810 cm^{-1} 的峰值面积，采用丙烯酸的转化率来计算聚氨酯丙烯酸酯涂层的固化度，用式（1）计算聚氨酯丙烯酸酯涂层固化度 C。

$$C = \left(1 - \frac{M'}{M}\right) \times 100\% \tag{1}$$

式中：M' 为固化后涂层在 810 cm^{-1} 处的峰面积，M 为未固化涂料在 810 cm^{-1} 处的峰面积。



HEA：2-羟乙基丙烯酸酯 2-hydroxyethylacrylate；TMPTA：三羟基丙烷三乙烯酸酯 Trimethylolpropane triacrylate；DMAEA：丙烯酸二甲氨基乙酯 Dimethylaminoethyl acrylate；BP：二苯甲酮 Benzophenone；MBF：苯甲酰甲酸甲酯 Methylbenzoylformate；BYK180：有机硅类涂料添加剂 Organic silicon coating additives；PU3：聚氨酯低聚物 Polyurethane；PUA：聚氨酯丙烯酸酯 Polyurethane acrylate

图 1　多官能度 UV-PUA 涂料的制备流程

Fig. 1　Preparing process of the self-wrinkling PUA coating

表 1 自褶皱 PUA 涂层的成分组成和固化工艺

Tab. 1 Composition of self-wrinkling PUA coatings and curing process

涂料种类 Coating category	涂层样品 Coating sample	质量分数 Mass fraction/%						固化能量 Curing energy			厚度 Thickness/μm
		低聚物 Oligomer		单体 Monomer		光引发剂 Photoinitiator	添加剂 Additive	LED灯 LED lamp/(mJ·cm^{-2})	准分子灯 Excimer lamp/(mJ·cm^{-2})	汞灯 Mercury lamp/(mJ·cm^{-2})	
		PUA	3-PUA	TMPTA	DMAEA	BP + MBF	BYK180				
N-PUA	C_1	0	70	20	10	2	2	200	15	300	50
	C_2	0	70	20	10	2	2	500	30	300	50
	C_3	0	70	20	10	2	2	0	0	300	50
C-PUA	C_4	70	0	30	0	2	2	200	15	300	50
	C_5	70	0	30	0	2	2	500	30	300	50
	C_6	70	0	30	0	2	2	0	0	300	50

注：3-PUA为多官能度聚氨酯丙烯酸酯树脂。Note: 3-PUA is multifunctional PUA.

采用气相色谱质谱联用仪对固化后的涂层进行分析，测试两种涂层固化后残留的光引发剂含量。将 90 mg 涂层样品转移至 20 mL 顶空瓶中，150 ℃下平衡 5 min，在 150 ℃下进行固相微萃取，吸附时间 30 min，在 250 ℃的温度下脱附 3 min 后测试。

1.2.4 涂层理化性能测试

根据 GB/T 17657—2022《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》测试涂层的耐磨性、硬度和光泽度。将所有涂层样品在 taber 型磨损试验机（TST-c1020，TST 仪器，中国泉州）上进行耐磨性测试。将带有 500 g 负载的砂轮表面贴上 180 目砂纸磨耗 100 转，并测量磨耗前后的质量损耗量。用铅笔硬度计测试涂层的硬度，铅笔尖以 45°角在涂层表面上施加 7.5 N 的力，直到涂层样品表面出现 3 mm 的划痕，记录被划伤前铅笔的硬度，即为涂层表面的硬度。在入射角为 20°、60°、85°的情况下测量光泽度，在测试过程中测量同一样品的 3 个不同位置，并计算平均值得到涂层的光泽度。按照 GB/T 4893.4—2013《附着力交叉切割测定法》，用横切刀 BYK5125（BYK，Berlin，Germany）在 2 mm 间隙处测量附着力。根据涂料与纸饰面板的分离面积来确定其附着力，其中 0 级附着力最好，5 级附着力最差。

采用 GB/T 17657—2022《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》，用 UV 试验箱对 3 种涂层的样品进行耐黄变测试，UV 灯管的波长在 320 ~ 400 nm，辐照强度为 0.5 ~ 1.0 W/m^2。将涂层样品置于 UV 试验箱中分别曝光照射 0、5、12、24、48、72、96 和 120 h，试验后的样品采用 CR-400 色差仪测试其涂层表面的 L^*（明度指数）、a^*（红绿指数）和 b^*（黄蓝指数），使用 CIELAB 色差公式来计算涂层的色差值 ΔE^*。通过测试不同涂层的色差值来判断涂层样品的耐黄变性能。

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2)$$

式中：ΔE^*为两个样品之间的色差值；ΔL^*为测试涂层明度和初始涂层明度的差值，$\Delta L^* = L^* - L_0$；Δa^*为测试涂层红绿指数和初始涂层红绿指数的差值，$\Delta a^* = a^* - a_0$；Δb^*为测试涂层黄蓝指数和初始涂层黄蓝指数的差值，$\Delta b^* = b^* - b_0$。

1.2.5 涂层润湿性和抗指纹性能测试

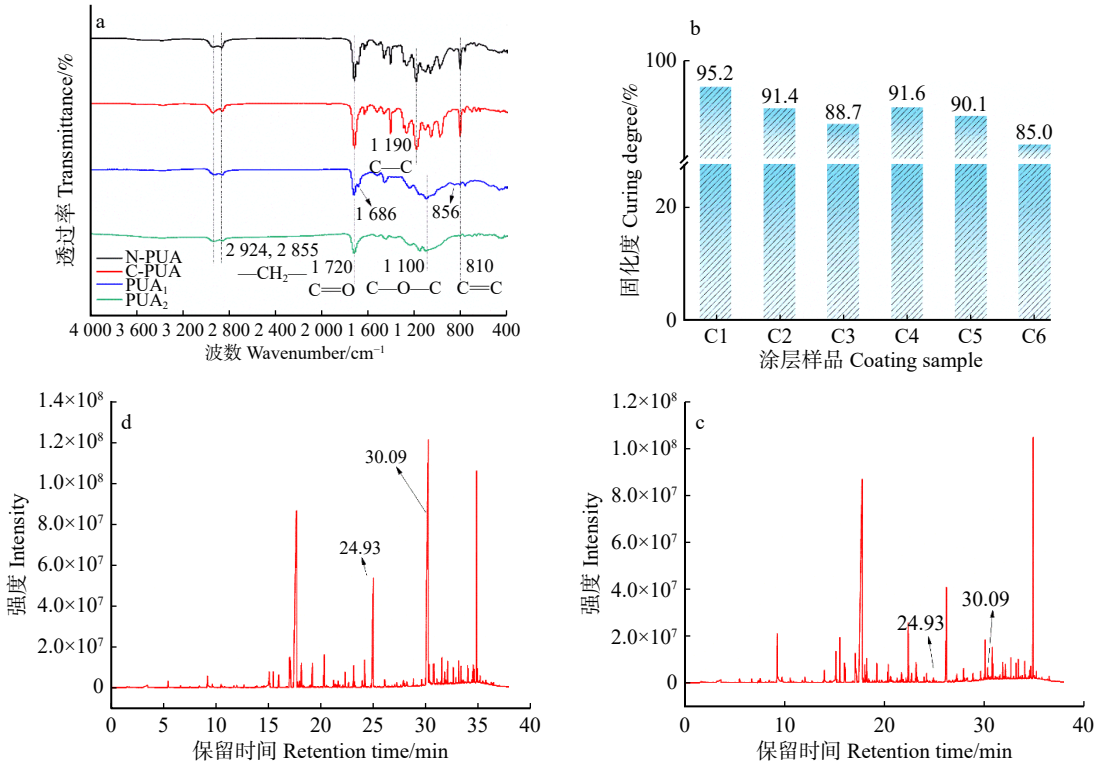
采用接触角系统，在不同位置用去离子水（7 μL）测量涂层样品的水接触角，每一个样品测量 6 个位置并取平均值。采用 Wu 等[10]的方法对涂层表面抗指纹性能进行测试，用一根手指沾取人工汗液以约 10 N 的压力按压于刨花板表面，然后移开手指，记录指纹消失时间，每组重复 6 次。

2 结果与讨论

2.1 涂层表面化学分析

图 2a 为 N-PUA 和 C-PUA 样品涂料和涂层的红外光谱图。2 924、2 855、1 722 和 1 100 cm^{-1} 处的吸收峰是聚氨酯丙烯酸酯的特征峰[11]。2 924 cm^{-1} 处的吸收峰是 C—H 键的不对称伸缩振动，2 855 cm^{-1} 处的吸收峰是 C—H 键的对称伸缩振动，这两个吸收峰是由聚氨酯丙烯酸酯中—CH_2—基团的存在造成的。1 720 cm^{-1} 处的吸收峰可以归因于 C═O 键的伸缩振动，吸收峰的强度较强，说明聚合物中存在大量酯键，这是由于聚氨酯丙烯酸酯中存在酯键。1 190 cm^{-1} 处的吸收峰是聚氨酯丙烯酸酯涂料中 C—C 键的伸缩振动。1 100 cm^{-1} 处的吸收峰是 C—O—C 键的伸缩振动，这同样归因于聚氨酯丙烯酸酯中的酯键。以上吸收峰说明本实验成功制备了聚氨酯丙烯酸低聚物。

而经过对比两组涂层样品的吸收峰，其中最大的区别在于含叔胺型单体的聚氨酯丙烯酸酯涂层样品在 1 686 和 856 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰。1 686 cm^{-1} 处的吸收峰是由于 N—H 和 C—N 双键伸缩振动，这归因于酰胺中的—$RCONH_2$ 基团，这说明 DMAEA



名称 Name	保留时间 Retention time/min	面积 Area/%
BP	24.93	8.65
MBF	30.09	30.68

名称 Name	保留时间 Retention time/min	面积 Area/%
BP	24.93	0.24
MBF	30.09	1.65

a. N-PUA 和 C-PUA 涂料及其固化涂层的红外光谱图 FTIR of N-PUA and C-PUA coatings and their cured coatings; b. C_1 ~ C_6 涂层样品的固化度 Curing degree of C_1–C_6 coating samples; c. PUA_1 涂层的 GC-MS 测试及光引发剂残留量 GC-MS testing of PUA_1 coating and residual photoinitiator; d. PUA_2 涂层的 GC-MS 测试及光引发剂残留量 GC-MS testing of PUA_2 coating and residual photoinitiator

图 2　涂层表面化学分析

Fig. 2　Chemical analysis of coating surface

存在于 PUA 涂层的固化体系中[12]。而 856 cm^{-1} 处的吸收峰是由于 N—H 键的弯曲振动，这说明叔胺型单体在固化过程中产生了氨基。而在各吸收峰的差异上，可以明显看出 PUA_1 涂层在 2 924 和 2 855 cm^{-1} 处的峰值更强，这可以说明 PUA_1 涂层比 PUA_2 涂层固化得更完全。PUA_1 涂层在 1 720 cm^{-1}（C═O）处的峰值增强，而在 1 100 cm^{-1}（C—O—C）处的峰值减弱，说明更多的单体聚合形成交联结构，涂层样品的固化更加完全。

对固化后涂层样品在 810 cm^{-1} 处的吸收峰面积进行计算，得到 C_1 ~ C_6 涂层样品的固化度，结果如图 2b 所示。经过不同固化能量的处理后，涂层的固化度产生了明显的变化。经过 LED 灯、准分子灯和汞灯进行分段固化的涂层样品（C_1，C_2，C_4，C_5），其涂层固化度均大于仅采用汞灯进行固化的涂层样品（C_3，C_6）。PUA_1 涂层固化度由 88.7% 提高到 91.4% 和 95.2%，PUA_2 涂层固化度也由 85.0% 提升为 90.1% 和 91.6%。这说明进行分段固化可以提高涂层样品的固化度，使固化涂层的交联结构更加致密。而对于 PUA_1 和 PUA_2 涂层样品来说，PUA_1 涂层的固化度高于 PUA_2，这是由于 PUA_1 涂层中的叔胺型单体在固化过程中会消耗氧气，制了固化过程中的氧阻聚，从而提高了涂层的固化度。随着固化工艺中 LED 灯和准分子灯能量强度的增加，涂层固化度也有一定提高。另外值得注意的是，C_2 的固化能量大于 C_1，C_5 辐照能量大于 C_4，而固化度却与之相反。经过准分子灯照射后，未固化涂层表面出现了一层较薄的褶皱结构，导致汞灯的光发生了散射，从而造成涂层固化度下降。

为进一步探究两种涂层中有机挥发物残留量与涂层固化度之间的关系，采用 GC-MS 分别对两种涂层样品进行测试（图 2c，d）。PUA_1 涂层中二苯甲酮和苯甲酰甲酸甲酯的含量为 0.24% 和 1.65%，而作为对照组的 PUA_2 涂层中的二苯甲酮和苯甲酰甲酸甲酯含量大幅度增加，分别为 8.65% 和 30.68%。涂层中光引发剂残留量的大幅度减少，这可能是由于涂层固化度提高导致的。随着固化能量强度的提高，光引发剂进一步反应产生自由基，使涂层在固化

过程中更好地固化交联。

2.2 涂层表面形貌分析

涂层样品 C_1 ~ C_6 通过不同的辐照能量和固化方式进行制备，其表面形貌如图 3 所示。N-PUA 和 C-PUA 涂层经过 LED 灯、准分子灯和 UV 汞灯固化处理后形成了具有规则结构的自褶皱表面(图 3a, b, d)。只使用 UV 汞灯固化的 PUA_1 涂层表现为不光滑无褶皱的涂层表面(图 3c)，与此同时经过高辐照能量的 PUA_2 涂层也表现为较光滑的表面结构(图 3d, e)。这说明叔胺型单体和辐照能量同时促进了 PUA 涂层自褶皱表面结构的产生，在固化过程中含氮单体消耗气体在一定程度上抑制了固化过程中的氧阻聚，这有效增加了涂层表面的固化交联程度。固化过程中，由于 LED 灯和准分子灯固化深度有限，在未固化涂层最顶层形成了一层已经固化的薄层，受到未固化涂层表面张力的影响，涂层顶层自发形成了具有规律的褶皱结构。随着辐照强度的增加，自褶皱表面结构的波长减小而振幅增加[13]。根据梯度固化的光漏斗效应，辐照强度越大，涂层顶层固化时间越短[14−15]。随着涂层顶层固化时间的减少，顶层涂层克服底层涂层表面张力的时间越短，与低辐照强度样品(图 3a)相比，高辐照强度样品在表面结构上表现为形成了更加致密稳定的自褶皱结构(图 3b)。

而与 PUA_1 涂层相比，PUA_2 涂层表面的褶皱结构波长过大，褶皱结构数量较少(图 3d)。这是因为叔胺型单体进一步提高了固化涂层的柔韧性和弹性。在光固化过程中可以降低涂层的表面张力，通过降低顶层涂层的表面张力，从而促进表面褶皱结构的产生。对 PUA_2 涂层增加辐照能量，涂层表面的褶皱结构完全消失，这说明固化时间减少后，涂层表面无法形成自褶皱结构，仅产生有一定粗糙度的光滑表面(图 3e)。另外，PUA_2 涂层只进行 UV 固化时，涂层表现为非常光滑的表面结构(图 3f)。结果表明，含氮单体和辐照能量共同影响了 PUA 涂层的表面形貌和结构。

2.3 涂层光泽度分析

C_1 ~ C_6 涂层样品在 20°、60°和 85°时的光泽度值如图 4a 所示。C_1、C_2 在 20°、60°和 85°时的光泽度值分别为 1.4、4.5、5.2 和 1.4、3.7、7.1，涂层在 3 个入射角的光泽度值都小于 8，达到了低光泽涂层的要求。而在 85°时 C_1 涂层的光泽度略低于 C_2 涂层的光泽度，结合表面形貌(图 3a, b)来看，这可能

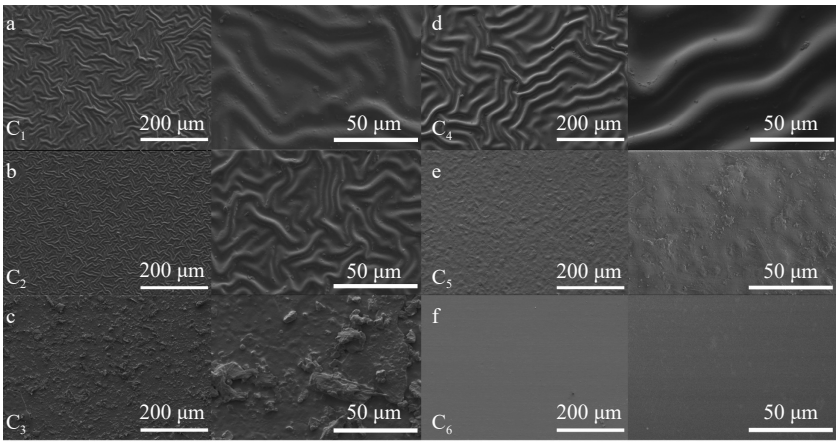


图 3 PUA_1 和 PUA_2 涂层在不同辐照能量下产生的自褶皱结构的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of self wrinkled structures generated by PUA1 and PUA2 coatings under different irradiation energies

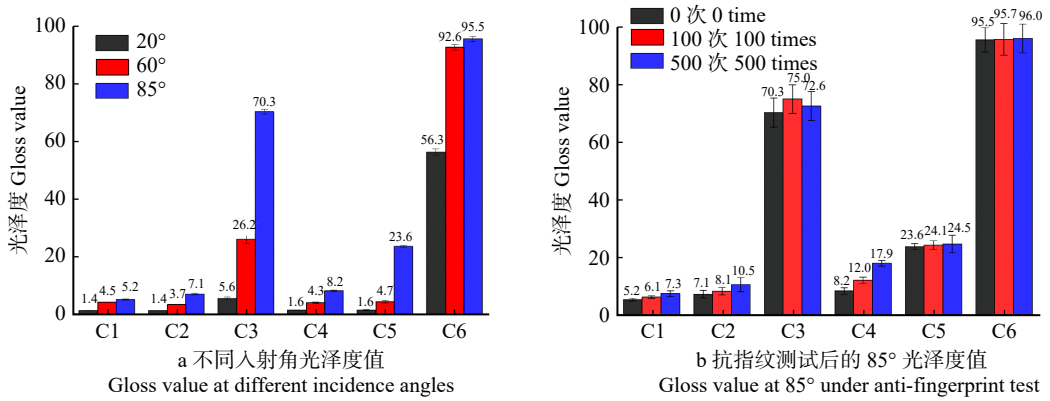


图 4 涂层样品光泽度值

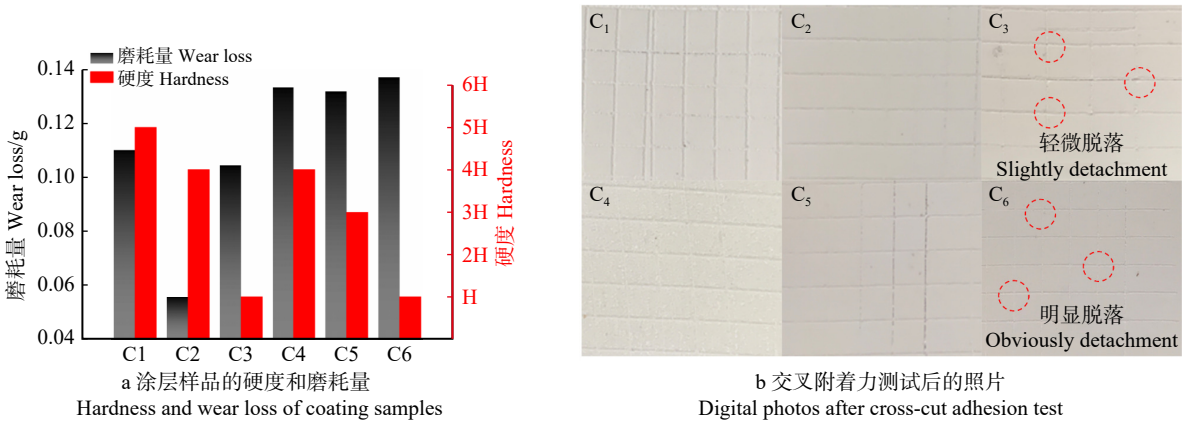
Fig. 4 Gloss values of coating samples

是由涂层表面褶皱结构的波长和深度导致的。褶皱的波长和深度越大，涂层表面漫反射发生的情况越明显，从而导致 C_1 样品在 85°时光泽度最低，达到了 5.2。由于没有褶皱结构，C_3 样品的光泽度大幅度上升，在 20°、60°、85°时光泽度达到 5.6、26.2 和 70.3，完全达不到哑光涂层的效果。对于普通 PUA 涂层来说，C_4、C_5 涂层样品 20°、60°、85°时光泽度分别为 1.6、4.3、8.2 和 1.6、4.7、23.6，在 20°和 60°保持了低光泽度的表面性能。C_5 涂层在 85°时光泽度 23.6，失去了低光泽度的性能，这是由于涂层表面没有褶皱结构导致的，在高入射角的情况下，涂层表面无法形成漫反射，使涂层表面的光泽度大幅度上升。另外，当普通涂层完全采用 UV 固化时，涂层表面光泽度大幅度上升，完全失去了低光泽度的性能。结果表明：由于涂层表面褶皱结构的存在，制备的 UV-PUA 自褶皱涂层具有优异的低光泽度性能。当 LED 灯、准分子灯和 UV 汞灯辐照能量分别为 200、15 和 300 mJ/cm^2 时，C_1 涂层在 20°、60°、85°时均具有良好的光泽度，分别为 1.4、4.5、5.2。

而 C_1 ~ C_6 涂层样品经过抗指纹测试后的光泽度值如图 4b 所示。从图中可以看出涂层样品的光泽度随着抗指纹测试次数的增加而上升。当涂层经过 100 次和 500 次抗指纹测试后，涂层表面的光泽度逐渐上升，这可能是因为涂层表面的自褶皱结构由于不断的摩擦产生了磨损，导致其光泽度下降，涂层表面的自褶皱结构是涂层具有低光泽度的主要原因。

2.4　涂层机械性能分析

图 5 列出了 C_1 ~ C_6 涂层样品的机械性能测试结果，通过不同辐照能量处理的两种涂料固化后形成的涂层的机械性能也存在较明显的差异。图 5a 显示：C_1 涂层样品的磨耗量为 0.11 g，随着固化辐照能量的增加，涂层样品 C_2 的磨耗量降低为 0.05 g。而作为对照组，只进行 UV 汞灯固化的涂层样品的磨耗量增加为 0.10 g，这说明辐照能量的增加在赋予涂层自褶皱表面结构的同时，也能提高涂层的耐磨性。另一方面，普通 PUA 涂层在经过不同辐照能量固化后，C_4 涂层样品的磨耗量(0.13 g)略大于 C_5 涂层样品，而 C_6 样品涂层作为普通 PUA 涂层的对照组，耐磨性要低于 C_4 和 C_5，这也说明自褶皱表面结构可以增强涂层的耐磨性。同样，涂层的硬度也随着涂层表面的自褶皱形貌的增加而增强。图 5a 显示：C_1 和 C_2 涂层的硬度分别为 5H 和 4H，对照组 C_3 的硬度仅为 H。而 PUA_2 涂层的样品中，C_4 和 C_5 涂层样品的硬度为 4H 和 3H，对照组 C_6 的硬度有一定下降为 H。结合涂层的表面形貌(图 3)，可以看出涂层的硬度和涂层自褶皱表面结构成负相关，随着褶皱结构的振幅不断增加，涂层的硬度有一定下降但仍保持较高的水平。涂层样品的附着力测试结果如图 5b 所示，经过划格法进行测试后发现：C_1、C_2 样品涂层的附着力均为 0 级，而 C_3 组的附着力仅为 2 级；C_4 ~ C_6 组的样品也得到了类似的结果；C_4、C_5 样品涂层的附着力分别为 0 级和 1 级，而 C_6 组的附着力仅为 3 级。这说明经过不同辐照能量固化处理后涂层的自褶皱表面结构也提升了样品的附着力。另外，可以明显看出，含氮单体固化后形成的涂层样品的机械性能均优于普通 PUA 涂层固化形成的涂层。结果表明，通过不同辐照能量对 PUA 涂层进行处理，表面的自褶皱结构可以提升涂层的耐磨性和附着力，含氮单体的 PUA 涂层的机械性能基本优于普通 PUA 涂层。



a 涂层样品的硬度和磨耗量
Hardness and wear loss of coating samples

b 交叉附着力测试后的照片
Digital photos after cross-cut adhesion test

图 5　涂层样品的机械性能

Fig. 5　Mechanical properties of coating samples

2.5　涂层水接触角和抗指纹性能分析

C_1 ~ C_6 涂层样品的水接触角和抗指纹性能如图 6 所示。在图 6a 中可以看到：C_1 ~ C_3 的水接触角分别为 96.3°、99.4°和 83.9°，而 C_4 ~ C_6 的水接触角则为 94.0°、95.1°和 91.6°。随着辐照能量的增加，涂层表面自褶皱结构的增多，涂层的水接触角有小幅

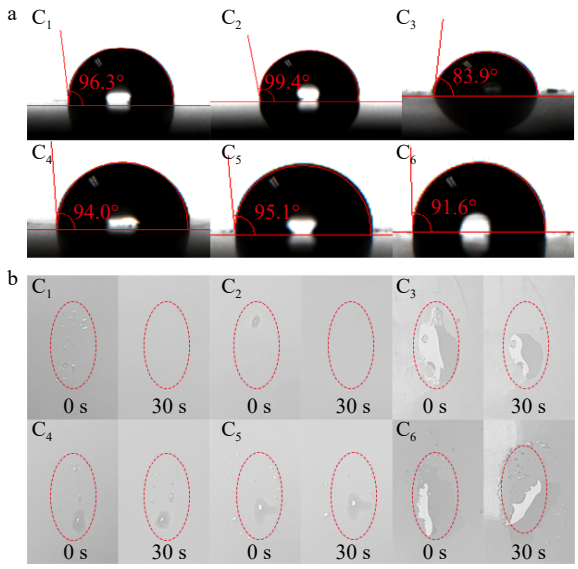


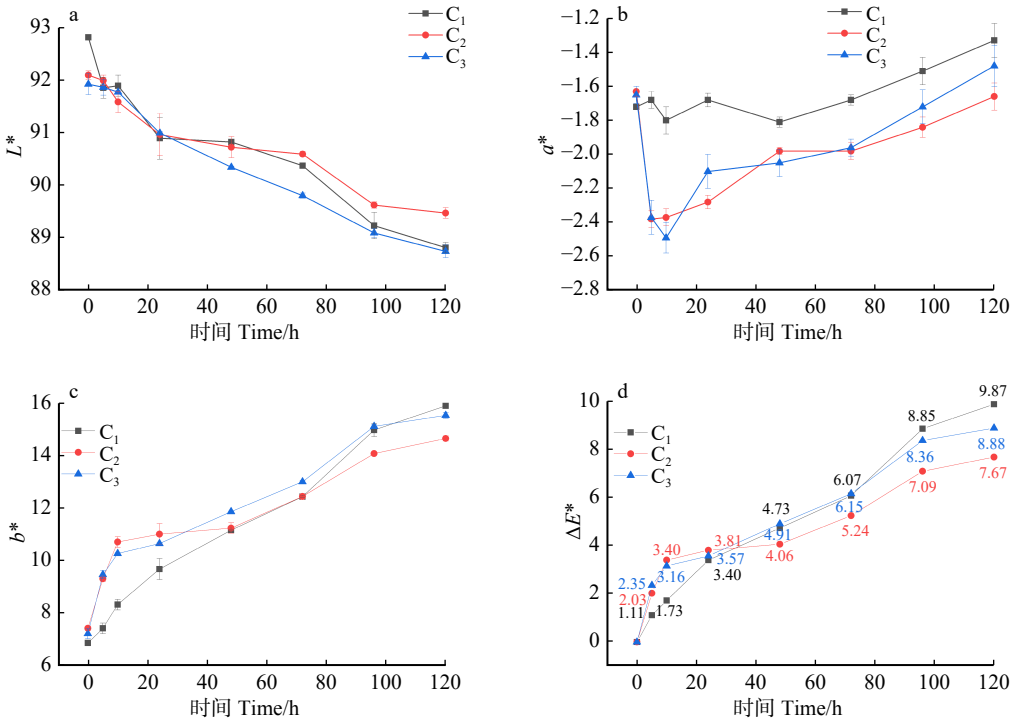
图 6 涂层样品的机械性能

Fig. 6 Mechanical properties of coating samples

度提升，这是由于自褶皱结构提高了涂层表面的粗糙度。而 C_4～C_6 的水接触角均低于 C_1～C_2 的水接触角，这可能是由于涂料中的含氮单体降低了涂层的表面能。与 C_3 样品相比，C_1 和 C_2 涂层上的指纹状水渍几乎完全消失，而 C_3 样品涂层上的指纹和水渍依然存在(图 6b)。这说明表面褶皱结构提高了涂层的抗黏附性能，涂层表面无法产生指纹，从而形成了良好的抗指纹性能。与 C_6 组样品存在较大水渍和指纹痕迹相比，C_4 和 C_5 组涂层样品上的水渍虽然无法完全消失，但涂层表面在测试后没有明显指纹存在，这说明涂层表面的自褶皱结构起到了一定抗指纹的作用。结果表明，可以通过改变辐照能量调节涂层表面的形貌结构，从而提升涂层表面的抗指纹性能。

2.6 涂层耐黄变性能及其色差分析

图 7 显示：随着 UV 曝光时间的逐渐增加，涂层样品的 L^*值逐渐下降；a^*值先下降，随后缓慢增加；b^*值呈上升趋势。L^*和 b^*值的变化明显高于 a^*值，说明涂层在 UV 光照下明度值显著下降，颜色变黄。当曝光时间在 12 h 时，C_1 涂层的 L^*值由 92.82 下降为 91.90，而 C_2 和 C_3 涂层的 L^*值分别由 92.10 和 91.93 下降为 91.59 和 91.78，这说明 C_1 涂层在明度指数上变化较大(图 7a)。3 种涂层在 a^*和 b^*值上差异较为明显，在 0～12 h 时间内，C_2 的 a^*和 b^*值分别由−1.63 和 7.43 变为−2.28 和 10.71。与此同时，C_1 和 C_3 涂层的 a^*和 b^*值也发生了明显变化。C_1 涂层的 a^*值由−1.72 变为−1.80；b^*值由 6.87 变为 8.33。C_3 涂层的 a^*和 b^*值则分别由−1.65 和 7.23 变为−2.49 和 10.27(图 7b，c)。根据计算得到的色差值 ΔE^*(图 7d)来看，C_2 涂层的色差变化量为 3.40，大于 C_1(1.73)和 C_3(3.16)的色差变化量，说明 C_2 涂层的耐黄变性能在 12 h 内略低于 C_1 和 C_3 涂层，这可能是因为实验时间过短，色差值变化量较小导致的。



L^*. 明度指数 Brightness index；a^*. 红绿指数 Red green index；b^*. 黄蓝指数 Yellow blue index；ΔE^*. 总色差 Total color difference

图 7 涂层样品耐黄变测试后的色差值

Fig. 7 Color difference values of coating samples after anti-yellowing test

当涂层样品的曝光时间在 12～120 h 范围内时，C_1、C_2 和 C_3 涂层的 L^*、a^*、b^*和 ΔE^*值呈阶段式变化。通过对比涂层样品后可以发现，在 12～120 h 范围内，C_2 涂层样品在测试中色差数值变化最小，L^*由 91.59 下降为 89.48，而 C_1 和 C_3 涂层则分别下降为 88.82 和 88.75(图 7a)；a^*值由−2.37 上升为−1.66，上升幅度小于 C_1 涂层组(−1.33)和 C_3 涂层组(−1.48)；b^*值由 10.71 增长为 14.64，而 C_2 和 C_3 组涂层样品分别增长为 15.88 和 15.52(图 7c)。C_1、C_2、C_3 的最终 ΔE^*值分别为 9.87、7.67 和 8.88。从图 7d 可以明显看出 C_2 的色差曲线优于 C_1 和 C_3 组样品，这说明随着褶皱结构密度的增加，涂层表面受到更少的紫外光照射，从而提高了涂层样品的耐黄变性能。

3　结　　论

(1)通过添加叔胺型单体 DMAEA 制备了具有高固化度的 PUA 涂料，涂料经过 LED 灯–准分子灯–UV 汞灯系统的固化，形成了一种具有自褶皱结构的 UV 固化 PUA 木制品涂层。通过调节辐照能量对木制品涂层表面性能的调控，使聚氨酯丙烯酸酯涂层表面具有低光泽和抗指纹的性能。

(2)当 LED 灯、准分子灯和 UV 汞灯辐照能量分别为 200、15 和 300 mJ/cm^2 时，涂层表面具有稳定致密的自褶皱结构和较好的性能。自褶皱涂层在 20°、60°、85°时均具有很低的光泽度，分别为 1.4、4.5、5.2；涂层同样具有良好的抗指纹性能，涂层表面的指纹可以在 30 s 内消失；机械性能也有一定提高，涂层的磨耗量达到最低为 0.05 g/100 r，硬度由 H 提升为 4H，附着力由 2 级提升为 0 级。另外由于褶皱表面的存在，涂层表面具有较好的耐黄变性能。

参　考　文　献

[1] Subramanian B T, Alla J P, Essomba J S, et al. Non-fluorinated superhydrophobic spray coatings for oil-water separation applications: an eco-friendly approach[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 256: 120693.

[2] Ko K, Yoon D, Yang S C, et al. Brush-painted superhydrophobic silica coating layers for self-cleaning solar panels[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 106: 460−468.

[3] Li Y, John J, Kolewe K W, et al. Scaling up nature: large area flexible biomimetic surfaces[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 42(7): 23439−23444.

[4] 武亮亮, 刘冬志, 贾丽霞, 等. 超支化水性聚氨酯的研究进展 [J]. 中国胶粘剂, 2022, 31(5): 63−67.
Wu L L, Liu D Z, Jia L X, et al. Research progress of hyperbranched waterborne polyurethane[J]. China Adhesive, 2022, 31(5): 63−67.

[5] 李运景, 郝龙云. 改性海藻酸钠对光固化聚氨酯丙烯酸酯树脂乳化及涂料固色性能的影响 [J]. 涂料工业, 2023, 53(6): 9−15.
Li Y J, Hao L Y. The effect of modified sodium alginate on the emulsification and color fixing performance of UV cured polyurethane acrylate resin coatings[J]. Coatings Industry, 2023, 53(6): 9−15.

[6] 甘延长. 仿生图案化光固化涂层的制备及其应用研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2015.
Gan Y C. Preparation and application research of biomimetic patterned UV curing coatings [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2015.

[7] Bauer F, Decker U, Czihal K, et al. UV curing and matting of acrylate nanocomposite coatings by 172 nm excimer irradiation[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 64(4): 474−481.

[8] Calvez I, Szczepanski C R, Landry V. Effect of copolymer on the wrinkle structure formation and gloss of a phase-separated ternary free-radical/cationic hybrid system for the application of self-matting coatings[J]. Polymers, 2022, 14(12): 2371.

[9] Zhang H, Wu Z. UV-curable self-matting waterborne polyurethane acrylate coating via self-wrinkled surface during curing in open-air[J]. RSC Advances, 2022, 52(12): 33945−33954.

[10] Wu L Y L, Ngian S K, Chen Z, et al. Quantitative test method for evaluation of anti-fingerprint property of coated surfaces[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(7): 2965−2969.

[11] 毕鹏丽, 彭丽, 王念贵. UV-LED 固化大豆油基水性聚氨酯丙烯酸酯的制备 [J]. 胶体与聚合物, 2022, 40(4): 172−174.
Bi P L, Peng L, Wang N G. Preparation of UV LED cured soybean oil based waterborne polyurethane acrylate[J]. Colloids and Polymers, 2022, 40(4): 172−174.

[12] Calvez I, Szczepanski C R, Landry V. Preparation and characterization of low gloss UV-curable coatings based on silica surface modification using an acrylate monomer[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 158: 106369.

[13] Franke J, Koutecký T, Malý M, et al. Study of process parameters of the atomizer-based spray gun for the application of a temporary matte coating for 3D scanning purposes[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 282: 125950.

[14] Bian F, Li X, Zhao J, et al. Synthesis of epoxy-based silicone prepolymers with UV/moisture dual curability for applications in anti-graffiti coatings[J]. Reactive and Functional Polymers, 2022, 180: 105396.

[15] Li X, Bian F, Li S, et al. Preparation of siloxymethyl-modified silicone acrylate prepolymers with UV/moisture dual curability for applications in anti-smudge and anti-fingerprint coatings[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 658: 130669.

(责任编辑　吴　娟
责任编委　曹金珍)