氟改性和硅改性丙烯酸聚氨酯涂层的制备及环境行为

杨飞[1,2]，朱立群[1]，李春雨[1]，王贤明[3]，宁亮[3]

（1. 北京航空航天大学，北京 100191；2. 武汉第二船舶设计研究所，武汉 430064；
3. 海洋化工研究院有限公司，山东 青岛 266071）

摘 要：目的 研究氟改性和硅改性丙烯酸聚氨酯涂层在不同环境中的失效行为。**方法** 通过溶液聚合法制备具有一定羟基含量的丙烯酸酯树脂，再将丙烯酸树脂与多异腈酸酯固化剂配合，获得丙烯酸聚氨酯涂层。通过在丙烯酸酯合成中引入含氟丙烯酸酯单体，制得氟改性丙烯酸聚氨酯涂层；通过在固化过程中引入氨基硅油，制得硅改性丙烯酸聚氨酯涂层。利用傅里叶变换红外光谱（FT-IR）分析涂层的化学组成。对涂层试样进行温度环境实验（室温和 100，150 ℃）、湿热环境实验和氙灯老化实验，分析涂层疏水性、光泽度等表面特性的变化。**结果** 氟、硅改性有效提高了涂层的疏水性。未改性、氟改性和硅改性三种涂层在 100 ℃以下的环境中服役时，疏水性和光泽度比较稳定。硅改性涂层在 150 ℃的高温环境中较未改性和氟改性涂层失效慢。湿热环境对三种涂层的接触角和光泽度等性能影响不大。氟改性涂层在氙灯老化环境中的失效程度较另外两种涂层轻。**结论** 氟改性涂层耐光老化性能较好，硅改性涂层耐温性较好。

关键词： 涂层；丙烯酸聚氨酯；氟改性；硅改性；环境行为；失效

中图分类号： TG174.461 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660（2015）02-0019-05

DOI： 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.02.004

Preparation of Fluorinated and Silicone Acrylic Polyurethane Coatings and Their Environmental Behaviors

YANG Fei[1,2], *ZHU Li-qun*[1], *LI Chun-yu*[1], *WANG Xian-ming*[3], *NING Liang*[3]

（1. Beihang University, Beijing 100191, China;
2. Wuhan Second Ship Design and Research Institute, Wuhan 430064, China;
3. Marine Chemical Research Institute, Qingdao 266071, China）

ABSTRACT: Objective To investigate the failure behaviors of different coatings in different environments. **Methods** Acrylic resins with certain amount of hydroxyl were prepared via a solution polymerization route. Acrylic polyurethane coating was obtained by mixing the acrylic resins with polyisocyanate. Fluorinated acrylic polyurethane coating was prepared by introducing fluorinated acrylate into the synthesis of the acrylic resins, while silicone acrylic polyurethane coating was synthesized by introducing amino silicone oil into the curing process of the coatings. The chemical structure of the coatings was confirmed by FT-IR. Failure behaviors of the

收稿日期： 2014-09-05；**修订日期：** 2014-09-30

Received: 2014-09-05; **Revised**: 2014-09-30

作者简介： 杨飞（1981—），男，湖北人，博士，主要从事涂料及高分子材料的失效与预防等方面的研究。

Biography: YANG Fei（1981—）, Male, from Hubei, Ph. D., Research focus: coatings & aging and anti-aging polymer materials.

通讯作者： 朱立群（1955—），男，教授，博导，主要研究方向为材料腐蚀与防护。

Corresponding author: ZHU Li-qun（1955—）, Male, Professor, Doctoral tutor, Research focus: material corrosion and protection.

coatings in different temperature environments (room temperature, 100 ℃, 150 ℃), hydrothermal environment and xenon arc lamp artificial aging experiment were monitored by characterizing the contact angle and glossiness of the coatings. **Results** The hydrophobicity of the coatings was effectively improved by the incorporation of the fluorine and silicon components. The normal, fluorinated and silicone acrylic polyurethane coatings had stable hydrophobicity and glossiness in environments with a temperature below 100 ℃. Among the three coatings, the fluorinated coating failed most slowly in the xenon lamp aging test, and the silicone coating failed most slowly in the high-temperature environment (150 ℃). Hydrothermal environment had no significant influence on the contact angle and glossiness of all the three coatings. **Conclusion** Fluorinated coating showed better resistance to photo-aging, while silicone coating had better resistance to the high-temperature environment.

KEY WORDS: coating; acrylic polyurethane; fluorinated coating; silicone coating; environment behavior; failure

丙烯酸聚氨酯涂层是由含羟基的丙烯酸树脂和脂肪族多异氰酸酯预聚物双组分配合而成,兼具丙烯酸树脂优异的耐候性和聚氨酯优异的耐腐蚀性,因而被广泛应用于船舶、桥梁、钻井平台和汽车工业等领域,是目前钢结构防腐体系中应用广泛的面漆[1—2]。

含氟聚合物和含硅聚合物是应用和研究较多的低表面能涂层[3—10]。在丙烯酸聚氨酯涂层中引入氟组分或硅组分,有助于降低涂层的表面能,提高涂层的疏水性和耐候性等。目前关于丙烯酸聚氨酯涂层失效行为的研究很多[11—12],而关于不同改性涂层在不同环境中的失效行为还需要进一步研究,以探寻适用于特殊环境的涂层改性方法。文中则主要研究氟改性和硅改性丙烯酸聚氨酯清漆涂层在高温、湿热和氙灯老化环境中的失效行为。

1 实验

1.1 改性丙烯酸聚氨酯涂层的制备

所用原料包括:苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),北京东方亚克力化学品有限公司;甲基丙烯酸十二氟庚酯(G04),哈尔滨雪佳氟化学有限公司;氨基硅油(N323),山东大易化工有限公司;二甲苯、乙酸丁酯, 北京化工厂;过氧化二苯甲酰(BPO),西陇化学品有限公司;N3375 固化剂,德国拜耳公司;EP201 环氧底漆及固化剂,海洋化工研究院有限公司。

丙烯酸树脂的合成采用二甲苯和乙酸丁酯质量比为 3∶2 的混合溶剂,单体与溶剂的质量比为 2∶3,引发剂 BPO 占总单体质量的 1%。单体配比(质量比)见表 1。具体合成工艺如下:将 40% 混合溶剂加入装有搅拌桨、冷凝管、温度计和滴液漏斗的四口瓶中,在搅拌条件下恒温油浴加热至 100 ℃。将单体、50% 混合溶剂和 90% BPO 混合,滴加至四口瓶中,约 2.5 h 滴完。保温 2 h 后,将剩余的 10% BPO 和 10% 溶剂混合并补加至四口瓶中,再保温 2 h,以保证反应完全,然后降温出料。氟改性树脂时,G04 与常规单体一起滴加至聚合反应中;硅改性树脂时,N323 胺基硅油在树脂合成后,物理共混至树脂中。

表 1 三种丙烯酸聚氨酯涂层的单体组成

Tab. 1 Monomer recipes of the three kinds of acrylic polyurethane coatings

单体	未改性涂层	氟改性涂层	硅改性涂层
St	2	1.7	2
MMA	2	1.7	3
BA	3.5	2.975	3.5
AA	0.5	0.425	0.5
HEMA	2	1.7	2
G04	0	1.5	0
N323	0	0	0.5

将马口铁加工成 50 mm×95 mm×0.3 mm 的试样作为涂层体系基材。马口铁试样表面先用 400# 砂纸打磨,直至表面光滑无锈迹且水滴能够完全铺展,再经去离子水冲洗、乙醇冲洗、电吹风吹干后,保存于干燥器中备用。将制备的树脂与适量 N3375 固化剂混匀,用匀胶机旋涂于马口铁上,在 30 ℃下烘烤 72 h。湿热和氙灯老化实验中,需先旋涂 EP201 防锈底漆,底漆表干后,旋涂所制备的清漆。通过改变清漆与溶剂的比例和匀胶机的转速,可以控制面漆膜层的厚度。面漆膜层最终厚度为(20±3) μm,且厚度分布较为均匀。

1.2 环境实验

1) 温度环境实验。研究涂层在 100,150 ℃烘箱及室温条件下,性能随时间的变化。

2) 湿度环境实验。将试样垂直放置于 38 ℃、相对湿度 94% 的湿度箱内,测试涂层性能随时间的变化。

3）氙灯老化实验。根据 GB/T 1865—2009,在氙灯老化试验箱内进行氙灯老化实验。实验过程中,箱内空气温度(38±3) ℃,黑板温度(63±2) ℃,试样润湿方式为水喷淋,喷淋和湿度的调节用水为去离子水,箱内辐照度为 550 W/m^2。试样暴露采用连续的方式,湿润时间 18 min,干燥时间 102 min,干燥期间相对湿度为 40% ~60%。

1.3　涂层表征及性能测试

1）红外光谱。用傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Nicolet AVATAR,美国)对清漆涂层进行全反射红外光谱测试,分析涂层组成。

2）接触角。利用接触角测量仪(KRÜSS DAS20,德国)对环境实验中的涂层进行静态水接触角测试,通过水接触角的变化分析涂层疏水性能的变化。每个环境条件下的试样取 3 个平行样,每个试样固定测试 3 个区域的接触角,结果取 3 个试样的平均值。

3）光泽度。利用 XGP 系列便携式镜向光泽度计(天津市通光达科技有限公司)对环境实验中的涂层进行光泽度测试,分析涂层外观光泽的变化。每个环境条件下的试样取 3 个平行样,每个试样取 6 处测试 60°镜面光泽,结果取 3 个试样的平均值。

2　结果与讨论

2.1　涂层红外光谱分析

图 1 为未改性、氟改性及硅改性三种丙烯酸聚氨酯涂层的衰减全反射红外光谱图。未改性涂层的谱图中,2940,2868 cm^{-1}分别为—CH_3 的反对称和对称伸缩振动峰,1725,1689 cm^{-1}分别为酯羰基和酰胺羰基的特征峰,1535 cm^{-1}为仲酰胺的 N—H 面内弯曲振动峰,1461 cm^{-1}为 C—H 弯曲振动峰,1379 cm^{-1}为—CH_3对称弯曲振动峰,1242 cm^{-1}为仲酰胺的 C—N 伸缩振动峰,1164 cm^{-1}为 C—O—C 的特征峰。曲线 a 中未出现乙烯基的 C ═ C 特征峰,说明原料单体通过自由基聚合反应生成了丙烯酸酯聚合物,—OH 和—N═C═O特征峰的消失和仲酰胺基团特征峰的出现,说明含羟基的丙烯酸酯聚合物与固化剂固化反应完全。氟改性涂层的谱图中,1242 cm^{-1}处的特征峰增强,是由 C—F 伸缩振动造成的,说明氟组分成功引入了涂层中。硅改性涂层的谱图中,1098,1027 cm^{-1}为—$SiO(CH_3)$—结构单元的特征峰,820 cm^{-1}为Si—CH_3的特征峰,这些峰的出现表明硅组分成功引入到了涂层中。

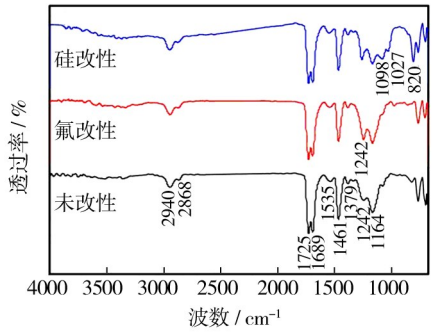


图 1　涂层的 ATR-FTIR 光谱图

Fig. 1 ATR-FTIR spectra of the coatings

2.2　涂层在温度环境实验中的性能变化

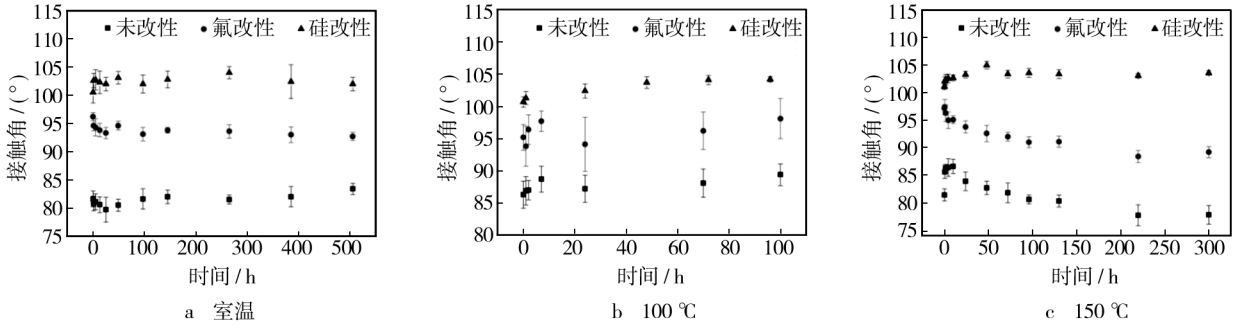
图 2 为三种涂层在室温和 100,150 ℃环境中,接触角(θ)随时间的变化。接触角是润湿程度的量度,其大小可以反映液体对固体表面的润湿情况[9,13]。当 θ<90°时,固体表面呈亲水性,液体较易润湿固体,其值越小表示润湿性越好;当 $\theta \geqslant 90°$时,固体表面呈疏水性,液体不易润湿固体。

由图 2a 可知,未改性、氟改性及硅改性涂层的接触角分别约为 81°,93°,103°。可见对丙烯酸聚氨酯树脂进行氟改性和硅改性,可以显著提高涂层的接触角,涂层疏水性因低表面能的氟和硅组分的引入而得到了提高。在室温环境中,三种涂层的接触角随时间的变化均不大,说明它们在室温大气环境中疏水性比较稳定。

由图 2b 可知,在 100 ℃环境中,三种涂层的接触角随着时间延长而略有升高,并趋于稳定。这是由于在高温下,低表面能的链段趋向涂层-空气界面排布,因而涂层的接触角升高,疏水性提高;在后期,低表面能链段在膜层表面的分布达到平衡后,接触角趋于稳定。

由图 2c 可知,在 150 ℃环境中,未改性和氟改性涂层在前 10 h 内,接触角随时间的延长而有所上升,超过 10 h 后,接触角随时间的延长而降低。硅改性涂层的接触角变化规律与在 100 ℃环境中类似,随着时间的延长略有提高,并趋于稳定。分析原因如下:前期的高温有助于低表面能链段向表面迁移,使得涂层的疏水性提高,但未改性和氟改性涂层的耐高温性能不如硅改性涂层,因而长时间的高温环境使得其疏水性降低。

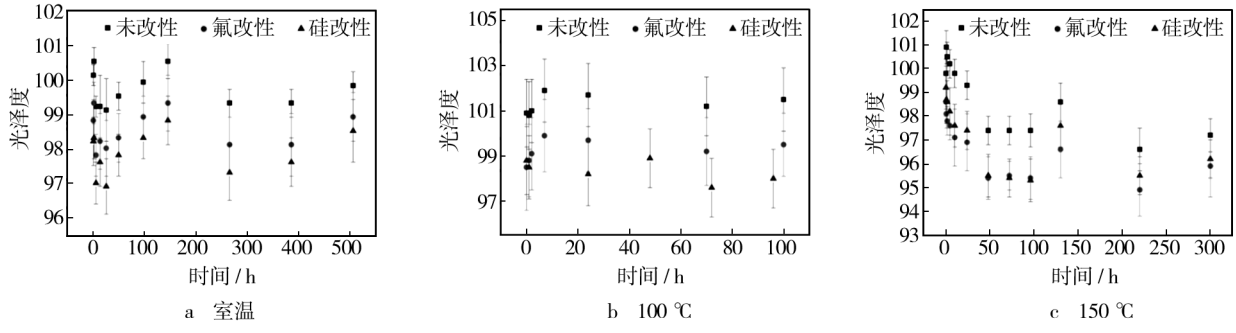
图 3 为三种涂层在室温和 100,150 ℃环境中,光泽度随时间的变化。光泽度是衡量涂层外观性能的



a 室温 b 100 ℃ c 150 ℃

图 2 涂层在不同温度环境中的接触角变化

Fig. 2 Variation of the coating contact angle in environments with different temperatures



a 室温 b 100 ℃ c 150 ℃

图 3 涂层在不同温度环境中的光泽度变化

Fig. 3 Variation of the coating glossiness in environments with different temperatures

重要指标,涂层在失效环境中的老化大多从表面开始,这必定会影响其光泽度,所以光泽度的变化可以作为评价涂层老化程度的指标[14—15]。

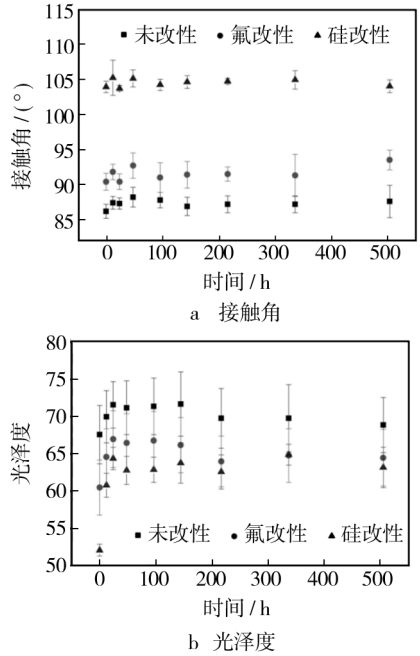
由图 3a 可知,在室温环境下,未改性涂层的光泽度较氟改性涂层高,硅改性涂层的光泽度最低,但三者相差不大,且随时间的变化均不大。这说明三种涂层在室温下表面状态较为稳定,与图 2a 中接触角的变化规律一致。

由图 3b 可知,三种涂层光泽度在 100 ℃环境下的变化情况与室温环境下类似,随温度的变化不大,说明涂层表面状态在 100 ℃环境中也比较稳定。

由图 3c 可知,在 150 ℃环境实验初期(48 h 内),三种涂层的光泽度均随实验时间的延长而迅速降低,在 48 h 后趋于稳定,且氟改性涂层的光泽度初期高于硅改性涂层,逐渐变得低于硅改性涂层。这说明三种涂层在 150 ℃的高温环境中,表面状态均受到不同程度的影响,相比之下,硅改性涂层所受影响最小。可见硅改性涂层在高温环境中的表面更稳定,这与接触角变化规律一致。

2.3 涂层在湿热环境实验中的性能变化

涂层在湿热环境中的疏水性和光泽度随时间的变化如图 4 所示。可见三种涂层的接触角在湿热环境中比较稳定,基本没有变化,说明涂层的疏水性在湿热环境中未受影响。湿热环境实验中的涂层接触



a 接触角

b 光泽度

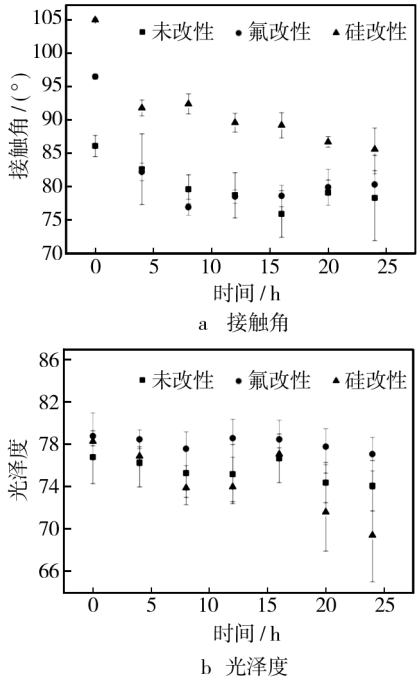
图 4 涂层在湿热环境中的性能变化

Fig. 4 Variation of the coating properties in hydrothermal environments

角与室温环境试验中的基本一致,说明底漆的涂覆对清漆涂层的疏水性没有影响。涂覆底漆试样的光泽度较无底漆试样有较大程度的下降,并且由于底漆填料的原因,涂层表面存在小的突起,失去了原有的平整光亮。涂层的光泽度在湿热环境中呈现先升高、后趋于稳定的规律,这可能与涂层在湿热环境中吸水后表面变得更平整有关。结合接触角和光泽度的结果来看,三种涂层在湿热环境中的性能较稳定,未受到明显的影响。

2.4　涂层在氙灯老化实验中的性能变化

氙灯老化试验箱是通过氙灯光源模拟全光谱的太阳光,辅以温度和湿度条件,可以进行环境模拟和加速实验。图 5 为三种涂层在 10 个实验周期中,接触角和光泽度的变化。由图 5a 可知,三种涂层的接触角均随老化时间的延长而降低,经过 10 个周期老化实验后,未改性涂层接触角由初始的 86.1°±1.6°降至 78.3°±6.4°,氟改性涂层接触角由 96.5°±0.4°降至 80.3°±1.6°,硅改性涂层接触角由 105°±0.2°降至 85.6°±3.2°。涂层疏水性降低,且接触角波动范围变大,说明在老化过程中涂层表面成分发生了变化,且不均匀。相比之下,硅改性涂层接触角降低最多,氟改性涂层降低较少。在光泽度变化图(图 5b)中,未改性和氟改性涂层的光泽度仅略有降低,而硅改性涂层的光泽度下降较大。结合温度和湿热环境实验可知,氟改性涂层的耐光老化性能较好,硅改性涂层的耐高温性能较好。



a　接触角

b　光泽度

图 5　涂层在氙灯老化环境中的性能变化

Fig. 5 Variation of the coating properties in xenon aging environments

3　结论

1）成功制备了氟改性和硅改性丙烯酸聚氨酯清漆涂层,较改性前,其疏水性得到了有效提高。

2）未改性、氟改性和硅改性三种涂层在 100 ℃以下的温度环境中服役时,表面状态变化不大,疏水性比较稳定。在 150 ℃或更高的温度环境中服役时,未改性和氟改性丙烯酸聚氨酯涂层失效较快,而硅改性丙烯酸聚氨酯涂层失效较慢,具有更好的耐高温老化特性。

3）湿热环境对三种涂层的接触角和光泽度等性能影响不大。

4）在氙灯老化实验中,随时间的延长,三种涂层的疏水性均降低,氟改性涂层降低最少,硅改性涂层降低最多;未改性涂层和氟改性涂层的光泽度仅略有降低,而硅改性涂层的光泽度下降较大。相比之下,氟改性涂层的耐光老化性能较好。

参考文献

[1] 朱艳芳. 三种复合涂层失效过程的 EIS 研究及快速检测[D]. 北京:北京化工大学,2010.
ZHU Yan-fang. Eis Study on the Failure Process of Three Kinds of Composite Coatings and Rapid Detection Methods [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.

[2] AZNAR A C, PARDINI O R, AMALVY J I. Glossy Topcoat Exterior Paint Formulations Using Water-based Polyurethane/Acrylic Hybrid Binders[J]. Prog Org Coat, 2006, 55(1): 43—49.

[3] HA J W, PARK I J, LEE S B. Hydrophobicity and Sliding Behavior of Liquid Droplets on the Fluorinated Latex Films [J]. Macromolecules, 2005, 38(3): 736—744.

[4] THÜNEMANN A F, LIESKE A, PAULKE B-R. Low Surface Energy Coatings from Waterborne Nano-dispersions of Polymer Complexes[J]. Adv Mater, 1999, 11(4): 321—324.

[5] XIONG P T, LU D P, CHEN P Z, et al. Preparation and Surface Properties of Latexes with Fluorine Enriched in the Shell by Silicon Monomer Crosslinking[J]. Eur Polym J, 2007, 43(5): 2117—2126.

(下转第 67 页)

2010,49(22):4321—4325.

[52] ZEITNER U D,FUCHS F,KLEY E B,et al. High-refractive-index Gratings for Spectroscopic and Laser Applications [C]//International Society for Optics and Photonics,2014.

[53] NARAYAN R J,ADIGA S P,PELLIN M J,et al. Atomic Layer Deposition-based Functionalization of Materials for Medical and Environmental Health Applications[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A:Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2010, 368 (1917): 2033—2064.

[54] SHARMA A,ZHU Y,THOR S S,et al. Magnetic Barcode Nanowires for Osteosarcoma Cell Control, Detection and Separation[J]. Magnetics,2013,49(1):453—456.

[55] 张培,赵旭辉,唐聿明,等. 铝阳极氧化膜的微观结构及沸水封闭处理对膜层显微硬度的影响[J]. 表面技术,2013,42(5):45—47.
ZHANG Pei,ZHAO Xu-hui,TANG Yu-ming,et al. Influence of Microstructure and Water Sealing on Microhardness of the Anodic Film on Aluminum Alloy[J]. Surface Technology,2013,42(5):45—47.

[56] VELLEMAN L,TRIANI G,EVANS P J,et al. Structural and Chemical Modification of Porous Alumina Membranes[J]. Microporous and Mesoporous Materials,2009,126(1):87—94.

[57] TRAN T H Y. Towards H_2 Selective Porous Inorganic Membranes:Pore Size Control Through Combined Sol-Gel and Atomic Layer Deposition Processes[D]. Delft:Delft University of Technology,2011.

[58] KUMARESAN P,AMBALAVANAN P. Effect of Swift Heavy Ion Irradiation on CNT-TiO_2 Composite for Medical Applications[J]. Optoelectronics and Advanced Materials—Rapid Communications,2013,7(9/10):726—729.

[59] BRÜGGEMANN D. Nanoporous Aluminium Oxide Membranes as Cell Interfaces[J]. Journal of Nanomaterials,2013, 2013:460870—460818.

[60] NARAYAN R J,MONTEIRO-RIVIERE N A,BRIGMON R L,et al. Atomic Layer Deposition of TiO_2 Thin Films on Nanoporous Alumina Templates:Medical Applications[J]. Journal of Metals,2009,61(6):12—16.

[61] KWAK D H,YOO J B,KIM D J. Drug Release Behavior from Nanoporous Anodic Aluminum Oxide[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology,2010,10(1):345—348.

(上接第 23 页)

[6] FENG L,LI S H,LI Y S,et al. Super-hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial[J]. Adv Mater,2002,14(24): 1857—1860.

[7] SUN X Y,SU Y Q,JIN L J,et al. Synthesis and Anti-biofouling Properties of Fluorine/Silicone Synergistically Modified Acrylic Resins[J]. Acta Polymerica Sinica,2013(1): 134—141.

[8] FEI G Q,WANG H H,LI X R,et al. Rheology,Mechanical, and Thermal Properties of Core-Shell Silicon-Acrylic Copolymer Emulsion Films and Its Application on Surface Sizing: Role of Silane Coupling Agent [J]. Polym Bull,2011,67 (6):1017—1028.

[9] HAN D,ZHU L,CHEN Y,et al. Synthesis and Characterization of Acrylic Latex:Effects of Fluorine and Silicon Components on Properties of the Latex Copolymers[J]. J Fluorine Chem,2013,156:38—44.

[10] AHMAD S, GUPTA A P, SHARMIN E,et al. Synthesis, Characterization and Development of High Performance Siloxane-modified Epoxy Paints[J]. Prog Org Coat,2005,54 (3):248—255.

[11] HU J W,LI X G,GAO J,et al. Ageing Behavior of Acrylic Polyurethane Varnish Coating in Artificial Weathering Environments[J]. Prog Org Coat,2009,65(4):504—509.

[12] ZHU Y F,XIONG J P,TANG Y M,et al. EIS Study on Failure Process of Two Polyurethane Composite Coatings[J]. Prog Org Coat,2010,69(1):7—11.

[13] GAO L,MCCARTHY T J. How Wenzel and Cassie Were Wrong[J]. Langmuir,2007,23:3762—3765.

[14] 耿舒,高瑾,李晓刚,等. 丙烯酸聚氨酯涂层的紫外老化行为[J]. 北京科技大学学报,2009,31(6):752—757.
GENG Shu,GAO Jin,LI Xiao-gang,et al. Aging Behaviors of Acrylic Polyurethane Coatings during UV Irradiation[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2009,31(6):752—757.

[15] 王玲,高瑾,李晓刚,等. 光辐射对丙烯酸聚氨酯涂层防腐保护性能的影响[J]. 北京科技大学学报,2008,30 (2):152—155.
WANG Ling,GAO Jin,LI Xiao-gang,et al. Effect of Photoradiation on Anti-corrosion and Protection Performance of Acrylic Polyurethane Coating[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing,2008,30(2):152—155.