

# 表面接枝含氟树脂改性 HGB 对 聚氨酯涂层耐老化性能的影响

潘越, 文庆珍, 朱金华

(海军工程大学 化学与材料教研室, 武汉 430033)

**摘要:** **目的** 在中空玻璃微珠 (HGB) 表面接枝含氟树脂, 以其为填料改善聚氨酯 (PU) 涂层的耐老化性能。**方法** 采用表面接枝法将中空玻璃微珠分别经 NaOH 溶液、硅烷偶联剂 KH550、HDI 三聚体、含氟树脂处理, 制备表面接枝含氟树脂的中空玻璃微珠 (F-HGB), 并以 HGB、F-HGB 为填料制备 HGB/PU、F-HGB/PU 涂层。通过 FTIR、SEM、EDS、接触角测定仪表征 HGB 表面接枝情况。利用紫外老化装置、氙灯老化箱分别对涂层进行紫外老化和氙灯老化, 以涂层的外观、色差和光泽度变化评价玻璃微珠添加量、表面改性对涂层耐老化性能的影响。**结果** HGB 表面成功接枝含氟树脂。相比于 PU、HGB/PU 涂层, F-HGB/PU 涂层的耐老化性能有较大提高。当 F-HGB 添加量为 20 phr 时, F-HGB/PU 涂层紫外老化 1320 h 后, 色差为 24.38, 相比 PU、HGB/PU 涂层分别降低了 48.03%、12.21%, 光泽度为 49.2, 相比 PU、HGB/PU 涂层分别提升了 11.58%、5.70%。氙灯老化 360 个循环后, 色差为 18.82, 相比 PU、HGB/PU 涂层分别降低了 37.62%、20.05%, 光泽度为 48.6, 相比 PU、HGB/PU 涂层分别提升了 7.52%、7.76%。**结论** 表面接枝含氟树脂改性中空玻璃微珠具有良好的耐老化性能, 可作为功能填料提高聚氨酯涂料的耐老化性能。

**关键词:** 中空玻璃微珠; 表面改性; 含氟树脂; 聚氨酯; 紫外老化; 氙灯老化

**中图分类号:** TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)06-0305-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.06.037

## Effect of HGB Grafted Fluororesin of Surface on Aging Resistance of Polyurethane Coating

PAN Yue, WEN Qing-zhen, ZHU Jin-hua

(Teaching and Research Section of Chemistry and Material, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve the aging resistance of polyurethane (PU) coating by modifying hollow glass beads with fluororesin through the surface grafting method. The hollow glass beads were respectively treated in NaOH solution, KH550, HDI and fluororesin through the surface grafting method. Then, the surface modified HGB was prepared and the HGB/PU and F-HGB/PU coatings were deposited with HGB and F-HGB as fillers. The surface modified HGB was characterized by FTIR, SEM, EDS and contact angle tester. Ultraviolet aging device and xenon lamp aging chamber were used

收稿日期: 2019-09-30; 修订日期: 2019-11-14

Received: 2019-09-30; Revised: 2019-11-14

作者简介: 潘越 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为含氟树脂涂料。

**Biography:** PAN Yue (1994—), Male, Postgraduate, Research focus: fluororesin coatings.

通讯作者: 文庆珍 (1964—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为高分子材料。邮箱: hjgcdxppp@163.com

**Corresponding author:** WEN Qing-zhen (1963—), Female, Doctor, Professor, Research focus: polymer materials. E-mail: hjgcdxppp@163.com

引文格式: 潘越, 文庆珍, 朱金华. 表面接枝含氟树脂改性 HGB 对聚氨酯涂层耐老化性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 305-313.

PAN Yue, WEN Qing-zhen, ZHU Jin-hua. Effect of HGB grafted fluororesin of surface on aging resistance of polyurethane coating[J]. Surface technology, 2020, 49(6): 305-313.

to age the coatings. The effect of glass beads addition and surface modification on the aging resistance of the coatings was evaluated by the changes of appearance, color difference and glossiness of the coatings. Fluororesin was successfully grafted on the HGB surface. Compared with PU and HGB/PU coatings, the aging resistance of F-HGB/PU coatings was improved. When the amount of F-HGB was 20 phr, the color difference of F-HGB/PU coating after UV aging for 1320 hours was 24.38, 48.03% and 12.21% lower than that of PU and HGB/PU coating respectively, and the glossiness was 49.2, 11.58% and 5.70% higher than that of PU and HGB/PU coating respectively. After 360 cycles of xenon lamp aging, the color difference of the same F-HGB/PU coating was 18.82, which was 37.62% and 20.05% lower than that of PU and HGB/PU coating respectively, and the glossiness was 48.6%, which was 7.52% and 7.76% higher than that of PU and HGB/PU coating respectively. F-HGB has good aging resistance and can be used as a functional filler to improve the aging resistance of PU coating.

**KEY WORDS:** HGB; surface modification; fluororesin; polyurethane; UV aging; xenon lamp aging

聚氨酯(PU)是一类性能优异的高分子材料,具有硬度范围宽、力学性能好、耐磨、耐油等优点<sup>[1]</sup>,广泛应用于食品包装<sup>[2-3]</sup>、建筑涂料<sup>[4-6]</sup>、胶粘剂<sup>[7]</sup>等领域。但当PU分子链段中存在苯环时,在使用过程中容易氧化形成醌式结构而色变发黄,造成涂层外观发生变化,影响美观,同时影响性能。

向聚氨酯涂料中加入无机填料,如TiO<sub>2</sub>、炭黑、SiO<sub>2</sub>等<sup>[8-10]</sup>,能够有效提高涂层的耐老化性能。Zhang等<sup>[11]</sup>研究发现SiC具有捕获热电子的能力,能够有效提升聚乙烯的耐老化能力。刘志文等<sup>[12]</sup>将片状云母粉与丙烯酸聚合物混合,有效提高了基体树脂的耐老化性能。陈佳琳等<sup>[13]</sup>在SiO<sub>2</sub>表面接枝环氧树脂制得核壳结构的复合材料,并以其为功能填料与丙烯酸树脂混合制备复合涂料,所得涂层的耐老化性能得到明显提升。由此可见,加入功能填料是改善涂层耐候性的一种有效方法。

中空玻璃微珠(HGB)是一种性能优异的无机材料,具有隔音、隔热等优点,但在提高涂料耐老化方面应用较少。本文利用HGB具有较大的比表面积

和含氟树脂具有优异耐候性的特点,对其进行表面改性,制备了表面接枝含氟树脂的中空玻璃微珠(F-HGB),研究其对聚氨酯耐老化性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

中空玻璃微珠(IM16K型,平均粒径为20 μm);γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)、无水乙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、氢氧化钠、邻苯二甲酸二丁酯,分析纯;六亚甲基二异氰酸酯(HDI)三聚体、JF-2X型FEVE含氟树脂、TDI型聚氨酯预聚体、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA),工业级;混合溶剂A(二甲苯:乙酸乙酯:乙酸丁酯=6:7:7,质量比)。

### 1.2 试样制备

#### 1.2.1 表面接枝含氟树脂改性HGB制备

试样制备原理如图1所示。

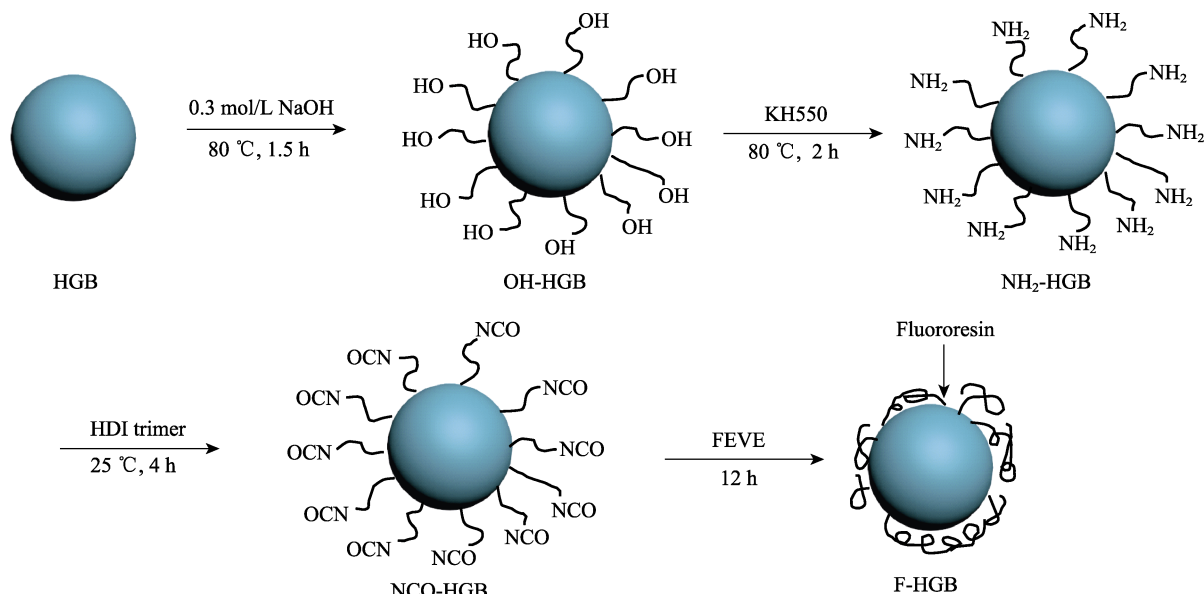


图1 HGB表面接枝含氟树脂反应原理图

Fig.1 Reactive principle sketch of HGB grafted with fluororesin on surface

步骤一：在装有磁力搅拌的三口烧瓶中加入 300 mL 0.3 mol/L NaOH 溶液和 10 g 浮选干燥的 HGB，80 ℃ 低速搅拌 1.5 h，抽滤，水淋洗至中性，得 OH-HGB。将其与 90 g 乙醇、10 g 水在三口烧瓶中混合，超声分散 20 min，得 OH-HGB 分散液。

步骤二：向 OH-HGB 分散液中滴入 0.1 g KH550，80 ℃ 搅拌 2 h，过滤并用无水乙醇淋洗 3 次，除去未反应的 KH550，70 ℃ 真空干燥 12 h 后过孔径为 75 μm 的筛，得 NH<sub>2</sub>-HGB。将其加入 40 mL A 溶剂中，超声分散 20 min，得 NH<sub>2</sub>-HGB 分散液。

步骤三：将 NH<sub>2</sub>-HGB 分散液逐步加入到适量六亚甲基二异氰酸酯(HDI)三聚体和 20 mL A 溶剂中，25 ℃ 低速搅拌 4 h，得到 HDI-HGB 分散液。

步骤四：将 HDI-HGB 分散液逐步加入适量含氟树脂和 20 mL A 溶剂中，一定温度下低速搅拌 12 h，反应结束后过滤，并用 A 溶剂淋洗 3 次，以除去未反应的含氟树脂，140 ℃ 干燥 12 h 后过孔径为 75 μm 的筛，得到 F-HGB。

1.2.2 接触角测量试样制备

称取 0.1 g HGB 于 10 mL 无水乙醇中制得分散液，吸取上层悬浊液涂覆于除油除污后的载玻片表面，加热烘干，此过程重复 2~3 次，得到 HGB 接触角测量试样。相同方法获得 F-HGB 接触角测量试样。

1.2.3 中空玻璃微珠/聚氨酯涂层制备

1) 将未改性的中空玻璃微珠放置于烘箱内 120 ℃ 干燥 4 h，以除去表面吸附的水分，减少对聚氨酯固化的影响。

2) 在烧杯中称取适量聚氨酯预聚体，加入计量的溶于邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 中的 MOCA 溶液 (MOCA 和 DBP 质量比为 1 : 1) 和 2 滴消泡剂，手动搅拌均匀，再分别加入一定量的 HGB 或 F-HGB，手动慢速搅拌均匀，真空抽气泡后使用线棒涂布器均匀涂布于除油除锈后的钢板上 (150 mm×70 mm×1 mm)，并于干燥器内室温固化 24 h，养护 7 h 后得到 MOCA 固化的不同添加量的 HGB/聚氨酯、F-HGB/聚氨酯涂层试样。为了色差测量准确，不添加 HGB 的聚氨酯清漆涂布于背面粘贴白纸的透明玻璃板上。各涂层试样中 HGB 种类及用量见表 1。

表 1 各涂层中 HGB 种类及用量  
Tab.1 Types and dosage of HGB in various coatings

Sample	C-0	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
HGB amount (phr)	0	5	10	15	20	0	0	0	0
F-HGB amount (phr)	0	0	0	0	0	5	10	15	20

3) 将含氟树脂与计量的 HDI 三聚体搅拌均匀后涂布于钢板上，与上述涂层一同老化作对比。

1.3 测试及表征

利用红外光谱仪 (日本岛津公司, Tracer-100) 分别对 HGB、NH<sub>2</sub>-HGB、HDI-HGB、F-HGB 进行红外测试。利用扫描电镜 (德国卡尔蔡司公司, Ultra 55) 对 HGB、NH<sub>2</sub>-HGB、HDI-HGB、F-HGB 和 F-HGB/PU 涂层的微观形貌进行观察，并对其分别作 EDS 测试，分析表面元素。利用接触角测定仪 (中国成惠试验机有限公司, JGW-360A) 分别测定 HGB、F-HGB 对纯水的接触角。利用如图 2 所示自制 UV 老化箱对含氟树脂、聚氨酯、HGB/聚氨酯、F-HGB/聚氨酯涂层试板进行 UV 老化，采用两根功率为 40 W 的 UVB-313 灯管 (南京雪莱特公司) 为光源对涂层进行持续照射，灯管距涂层试板 15 cm。



图 2 自制紫外老化箱  
Fig.2 Self-made UV aging box

参照 GB/T 1865—2009,利用氙灯老化试验箱 (东莞企亚公司, QYSN-800F 型) 对含氟树脂、聚氨酯、HGB/聚氨酯、F-HGB/聚氨酯涂层进行氙灯老化。设置老化试验条件为：过程一，温度 38 ℃，相对湿度 60%，辐照强度 300 W/m<sup>2</sup>，时长 102 min；过程二，人工淋雨 18 min；过程三，黑板温度 63 ℃，辐照强度 300 W/m<sup>2</sup>，时间 102 min；过程四，人工淋雨 18 min。人工雨水为纯净水，过程一到过程四为一个循环周期。

参照 GB 11186.3—1989，利用全自动色差仪 (上海爱色丽公司, CI7800 型) 对老化前后的涂层色差 (ΔE\*) 进行测量，以色差变化情况评价涂层老化程度，同时进行拍照记录涂层外观变化情况。参照 GB/T 9754—2007，利用镜面光泽度仪 (上海普申化工机械公司, WGG60 型) 对老化前后的涂层光泽度进行测量，入射角为 60°，以光泽度变化情况评价涂层老化程度。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

将 HGB、NH<sub>2</sub>-HGB、HDI-HGB、F-HGB 分别进行红外光谱测试，结果如图 3 所示。由图 3 可以看出，相较于 HGB，NH<sub>2</sub>-HGB 中出现了 2933 cm<sup>-1</sup> 和 2852 cm<sup>-1</sup> 甲基与亚甲基的 C—H 键伸缩振动峰，同时出现 1632 cm<sup>-1</sup> 伯胺 N—H 键的弯曲振动峰和 1336 cm<sup>-1</sup> C—N 键的伸缩振动峰，说明 HGB 表面成



功接枝 KH550。在经过 HDI 三聚体处理后, HDI-HGB 红外谱图中  $2277\text{ cm}^{-1}$  处出现了  $\text{—NCO}$  的特征吸收峰, 说明 HDI-HGB 表面成功引入异氰酸酯基。经含氟树脂处理后, F-HGB 的红外谱图中  $1769\text{ cm}^{-1}$  是氨基酯基中  $\text{C=O}$  的伸缩振动峰,  $2929\text{ cm}^{-1}$ 、 $2880\text{ cm}^{-1}$  分别是甲基与亚甲基的  $\text{C—H}$  键伸缩振动峰,  $1690\text{ cm}^{-1}$  是酰胺键中  $\text{C=O}$  的伸缩振动峰,  $1374\text{ cm}^{-1}$  处则为  $\text{C—F}$  键的特征吸收峰。以上红外谱图的峰位分析说明 HGB 表面成功接枝含氟树脂, 确实得到目标产物。

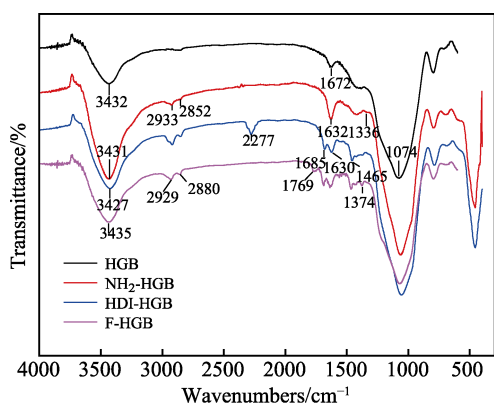


图3 HGB、 $\text{NH}_2$ -HGB、HDI-HGB、F-HGB 的红外谱图  
Fig.3 FTIR of HGB,  $\text{NH}_2$ -HGB, HDI-HGB and F-HGB

## 2.2 SEM 分析

将 HGB、 $\text{NH}_2$ -HGB、HDI-HGB、F-HGB 分别进行 SEM 测试, 结果如图 4 所示。从图 4 中可以很明

显地看出, 未改性的 HGB 表面较为光滑, 而  $\text{NH}_2$ -HGB、HDI-HGB、F-HGB 表面均出现了较厚的包覆物, 且包覆物厚度随改性步骤的进行逐渐增加, 这直观地说明随玻璃微珠改性步骤的深入, 表面接枝程度逐渐增加, 每步改性反应均顺利进行。

对添加量为 5、20phr 的 F-HGB/PU 涂层的较浅深度处截面的微观形貌进行 SEM 测试, 结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 尽管两者玻璃微珠添加量不同, 但涂层较浅深度处的 F-HGB 密集程度相似, 这是由于 F-HGB 质轻, 在与聚氨酯混合后会漂浮在涂层上方。增加其添加量, F-HGB 更多地是向涂层内部分散, 涂层上层 F-HGB 密集程度变化不大。

## 2.3 EDS 分析

将 HGB、 $\text{NH}_2$ -HGB、HDI-HGB、F-HGB 分别进行 EDS 测试, 结果如图 6 所示。由 EDS 结果可以看出, HGB 主要由 Si、O、Ca、Na 组成, 同时出现了少量的 C, 这可能是 SEM 测试时 HGB 表面粘附了少量导电胶有机质所致。经 KH550 处理后,  $\text{NH}_2$ -HGB 表面 C 含量大幅增加, 同时出现了 N 元素, 说明硅烷偶联剂成功接枝在 OH-HGB 表面, 引入了  $\text{—NH}_2$ 。经 HDI 三聚体处理后, HDI-HGB 表面 C、N 含量进一步增加, 说明 HDI 同样成功接枝。最后, F-HGB 的能谱图中除了自身包含的 Si、O、Ca、Na 元素外, 还出现了 F、Cl 元素峰, 同时 C 含量也大幅度增加, 考虑到原料含氟树脂是由三氟氯乙烯和乙烯基酯共聚而成, 进一步说明微珠表面成功接枝含氟树脂。

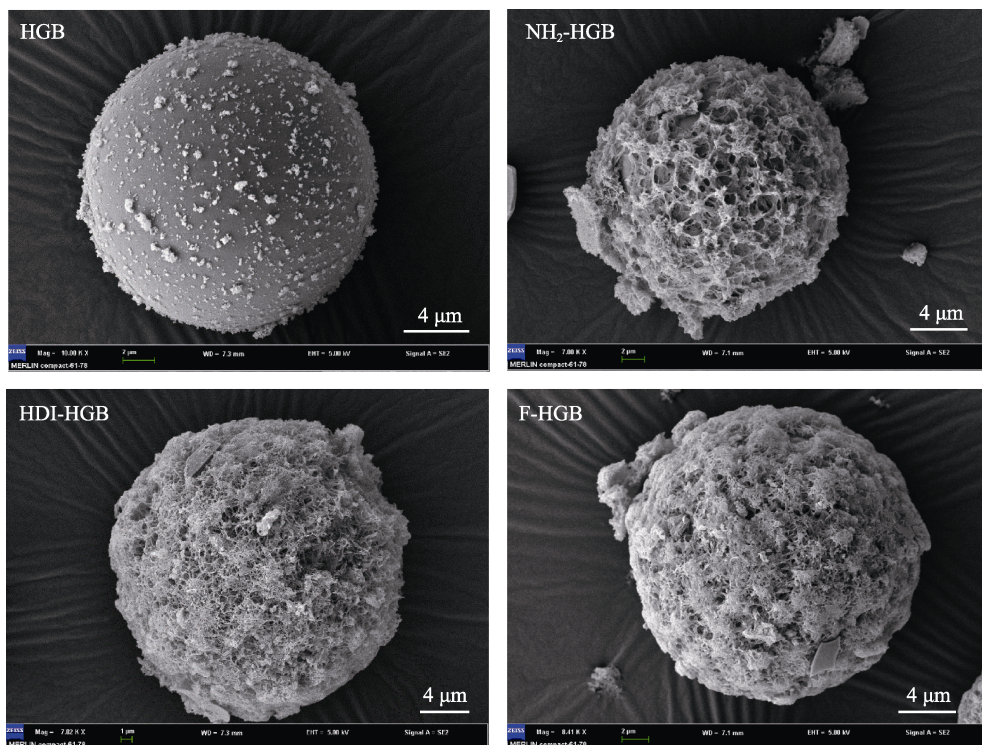


图4 HGB、 $\text{NH}_2$ -HGB、HDI-HGB、F-HGB 的 SEM 图  
Fig.4 SEM images of HGB,  $\text{NH}_2$ -HGB, HDI-HGB and F-HGB

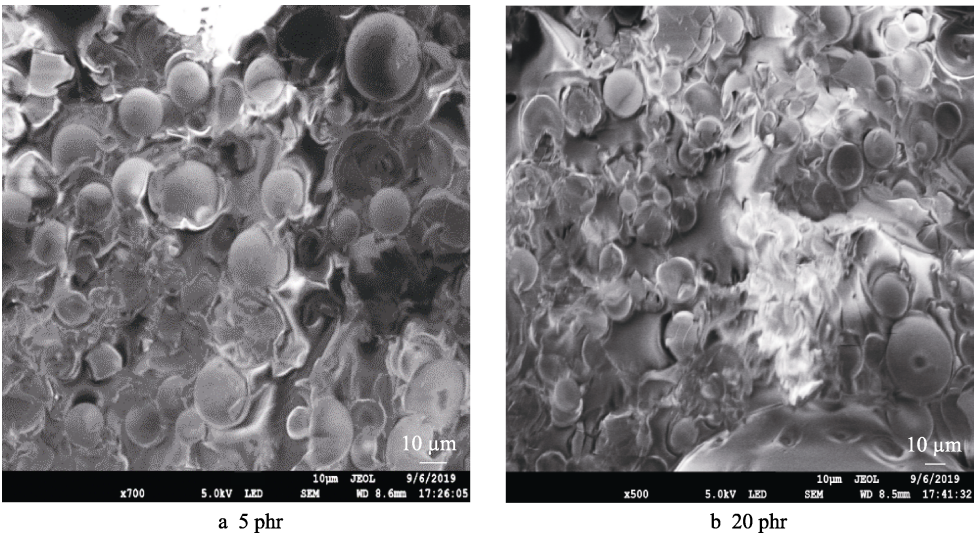


图 5 添加量为 5、20phr 的 F-HGB/PU 涂层的较浅深度处截面的 SEM 图  
Fig.5 SEM images of section at the shallower depth of F-HGB/PU coatings with 5 and 20 phr addition

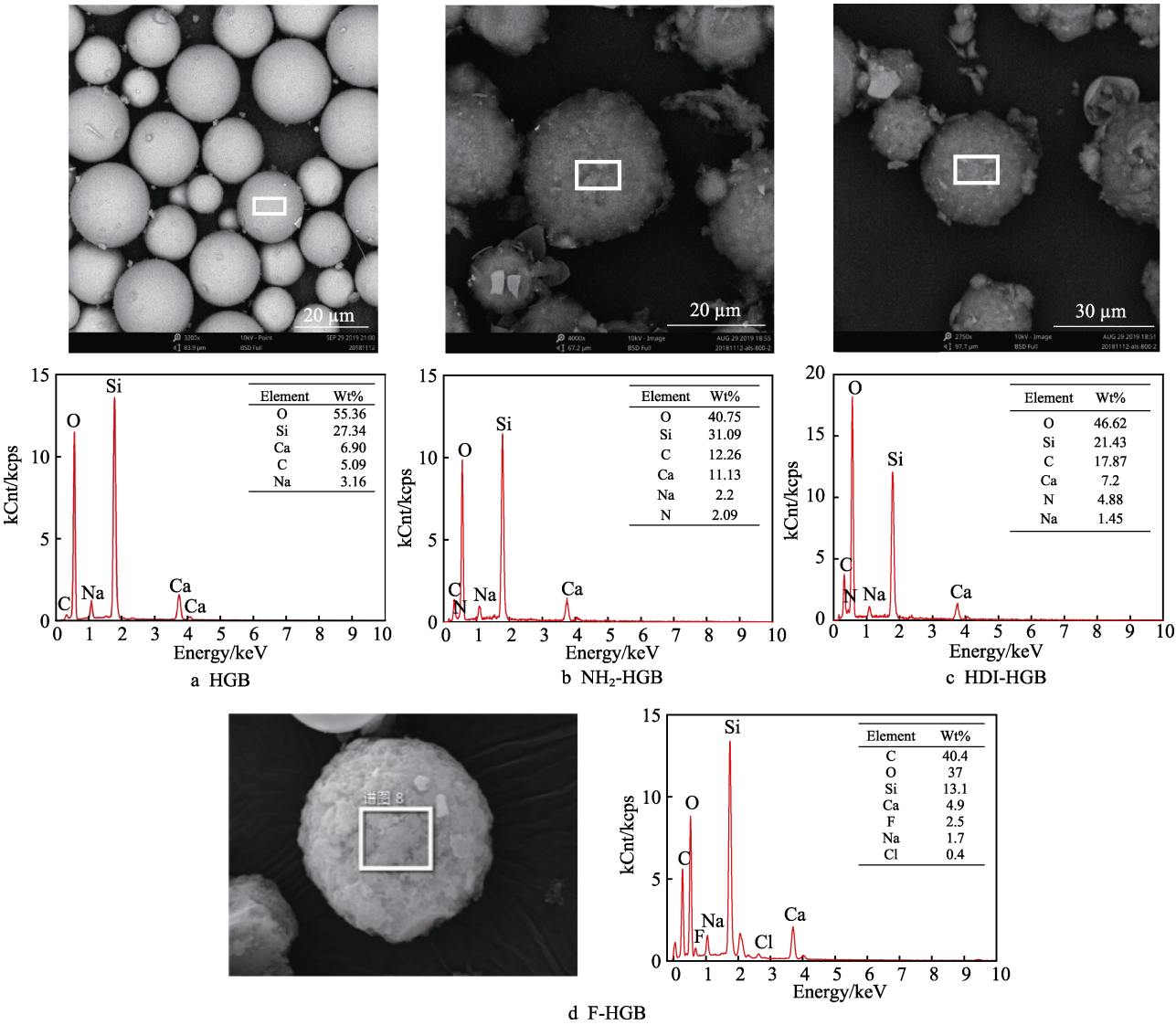


图 6 不同改性步骤产物的 EDS 结果  
Fig.6 EDS results of products from different modification steps



## 2.4 静态接触角分析

将 HGB 和 F-HGB 试板分别进行静态接触角测试,测试结果如图 7 所示。由图 7 可看出,由于 HGB 主要由极性较大的碱石灰硼硅酸盐组成,其与纯水的接触角为  $11.48^\circ$ ,亲水性很强,容易被水润湿。HGB 表面接枝含氟树脂处理后,与水的接触角达到  $149.12^\circ$ ,表面由亲水变为强疏水,这说明大部分 HGB 表面都接枝上了强疏水、低表面能的含氟树脂。

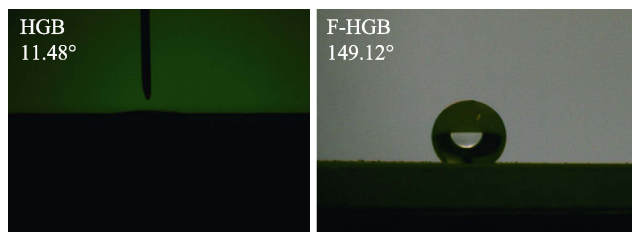


图 7 HGB、F-HGB 与水的表面接触角照片

Fig.7 Contact angle pictures of HGB and F-HGB with water

综合 2.1 节至 2.4 节分析结果,表明采用本文的方法在中空玻璃微珠表面成功接枝含氟树脂。

## 2.5 涂层耐紫外老化性能分析

### 2.5.1 涂层外观分析

图 8 为不同涂层试板随紫外老化时间延长的外观形貌照片,照片中从左至右依次为聚氨酯涂层,含氟树脂涂层,添加量为 5、10、15、20 phr 的未改性 HGB/PU 涂层和添加量为 5、10、15、20 phr 的 F-HGB/PU 涂层。由图 8a 可以看出,在未开始老化时,未添加玻璃微珠的聚氨酯涂层为透明状,略带一点黄色,这是固化剂 MOCA 产生的颜色。含氟树脂涂层则为透明无色状。由于玻璃微珠为白色粉末,在添加了玻璃微珠后的 HGB/聚氨酯、F-HGB/聚氨酯涂层颜色均发白,且随添加量的增大,白色越为明显。

老化仅 120 h 后,除含氟树脂涂层外,其余涂层颜色均开始发黄,且随老化时间的进一步延长,发黄程度逐渐加深。分析原因,这是由于 TDI 型聚氨酯上存在苯环,在紫外光照射下,氨基氧化并进一步与苯环反应形成醌-烯胺结构<sup>[14]</sup>,从而导致涂层发黄。

其中未添加玻璃微珠的聚氨酯涂层黄变最为严重,老化 360 h 后就变为浅棕色,此时 HGB/聚氨酯、F-HGB/聚氨酯涂层仅略微发黄,为浅黄色。老化 600 h 后,聚氨酯涂层颜色继续加深,且表面存在轻微粉化现象,粗糙度增加,触摸手感发涩,不再光滑。分析原因,这是由于紫外光照射所引起的聚氨酯光氧化降解,涂层表面形成微小的褶皱、凸起,因此粗糙度增加。老化 840 h 后,涂层外观形貌基本不再发生肉眼可见的变化;老化 1320 h 后,除含氟树脂涂层外,所有 HGB/聚氨酯、F-HGB/聚氨酯涂层均变色为浅棕色。

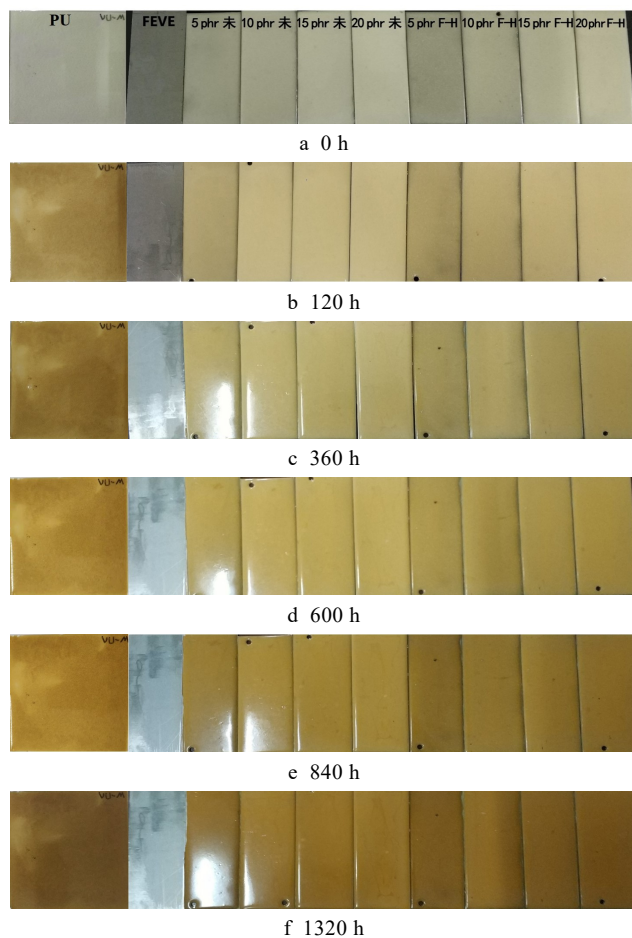


图 8 不同涂层外观形貌随紫外老化时间的变化图

Fig.8 Morphology changes of different coatings with UV aging time

相比之下,含氟树脂涂层自始至终未发生明显变色情况,且表面无鼓泡、粉化、发粘发涩等情况,表面光泽良好,说明其耐紫外老化性能优异。

### 2.5.2 涂层色差分析

图 9 为不同涂层的色差随 UV 老化时间变化情况,图中虚线为辅助线。由图中曲线可以看出,含氟树脂涂层色差变化最小,老化 360 h 后涂层色差到达最大值,且后续随老化时间的延长,色差基本不变,到达平台,这说明其耐紫外老化性能优异。而不添加玻璃微珠的聚氨酯涂层色差变化最大,仅老化 120 h 后涂层色差就达到 20.64,600 h 后色差基本达到平台,不再变化。

在老化过程中,HGB/聚氨酯涂层色差变化明显小于不添加玻璃微珠的聚氨酯涂层,且 HGB/聚氨酯涂层色差随 HGB 添加量的增加而略有减小。分析原因,由于 HGB 是表面光滑的玻璃微珠,质轻存在于涂层上表面,对紫外光有一定反射作用,可以减少部分紫外光进入涂层,因此 HGB/聚氨酯涂层色差变化小于不添加玻璃微珠的聚氨酯涂层。但是,对紫外光起到反射作用的主要是涂层表面的 HGB,5 phr 的 HGB/聚氨酯涂层表面 HGB 已经排布相当密集,当增

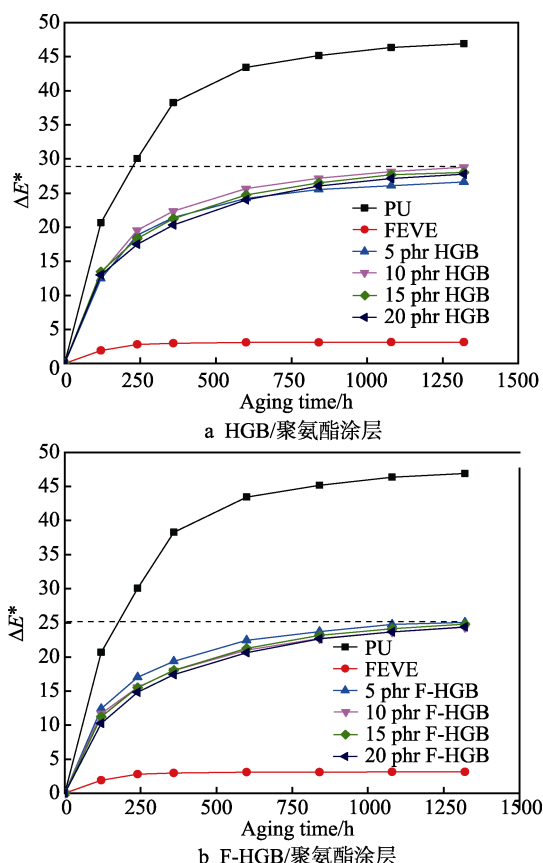


图 9 不同涂层色差随 UV 老化时间的变化图  
Fig.9 Changes of chromatic aberration of different coatings with UV aging time: (a) HGB/PU coatings; (b) F-HGB/PU coatings

加 HGB 添加量时,表面层的 HGB 密集程度不会有大幅提升,只是略有增加,HGB 更多地向涂层内部分散,对反射作用的提升不大,因此 5、10、15、20 phr 的 HGB/聚氨酯涂层色差依次略有减小,但比较接近。

相比于 HGB/聚氨酯涂层, F-HGB/聚氨酯涂层色差变化有所减小。这是因为 F-HGB 质轻而均匀分布于涂层表面,由于含氟树脂中 C—F 键键能较高,其表面接枝的含氟树脂能够“屏蔽”掉部分紫外光,减小紫外光对聚氨酯基体的照射强度,起到“保护”聚氨酯基体的作用。类似于 HGB/聚氨酯涂层, F-HGB/聚氨酯涂层色差随 F-HGB 添加量的变化规律相同,也不太明显。

各涂层的色差变化均是先快后慢。老化初期,涂层表面直接受到照射,光引发自由基反应,生成着色基团醌-烯胺结构较多,色差变化较快。老化中后期,表面聚氨酯反应减缓,而 UV 光又难以进入涂层内部引发新的反应,因此色差变化较慢。

### 2.5.3 涂层光泽度分析

图 10 是不同涂层光泽度随 UV 老化时间的变化情况。由图 10 可以看出,含氟树脂涂层光泽度的降低幅度最小,紫外老化 600 h 后达到最小值,后续基本不再变化,到达平台。HGB/聚氨酯、F-HGB/聚氨酯

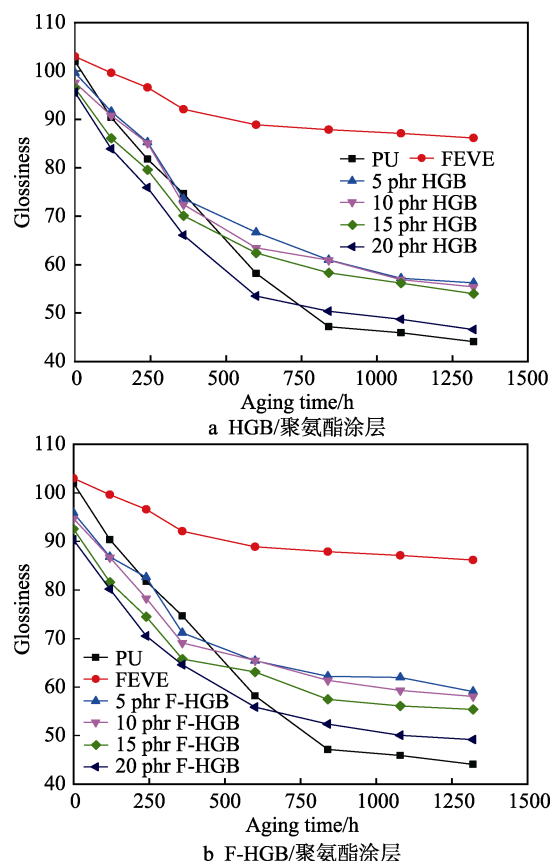


图 10 不同涂层光泽度随 UV 老化时间的变化图  
Fig.10 Glossiness changes of different coatings with UV aging time: (a) HGB/PU coatings; (b) F-HGB/PU coatings

酯涂层光泽度均随老化时间的延长而逐渐降低,且 HGB 添加量越大,光泽度越低,这是由于涂层表面光降解导致表面产生大量凸起和褶皱所致。此外,玻璃微珠添加量越多,涂层表面越粗糙,光泽度越低。在老化后期,相比于 HGB/聚氨酯涂层, F-HGB/聚氨酯涂层的光泽度略高。这是因为 F-HGB 表面接枝的含氟树脂对紫外光的屏蔽作用保护了聚氨酯基体,减少了光降解,所以光泽度下降缓慢。

聚氨酯涂层光泽度则随老化时间的延长而持续下降,且在老化 840 h 后低于 HGB/聚氨酯、F-HGB/聚氨酯涂层,这是因为聚氨酯涂层缺少玻璃微珠对紫外光的反射作用和含氟树脂对紫外光的屏蔽作用,导致光泽度下降严重。

## 2.6 涂层耐氙灯老化性能分析

### 2.6.1 涂层外观分析

图 11 为不同涂层随氙灯老化时间的外观变化情况。由图 11 可以看出,整个老化过程中,含氟树脂涂层无肉眼可辨的变化,触摸手感光滑,无粗糙粉化现象,说明其耐氙灯老化性能优异。而聚氨酯、HGB/聚氨酯、F-HGB/聚氨酯涂层外观则逐渐变黄,且黄色逐渐加深。在经 6 次老化循环后,15、20 phr HGB/

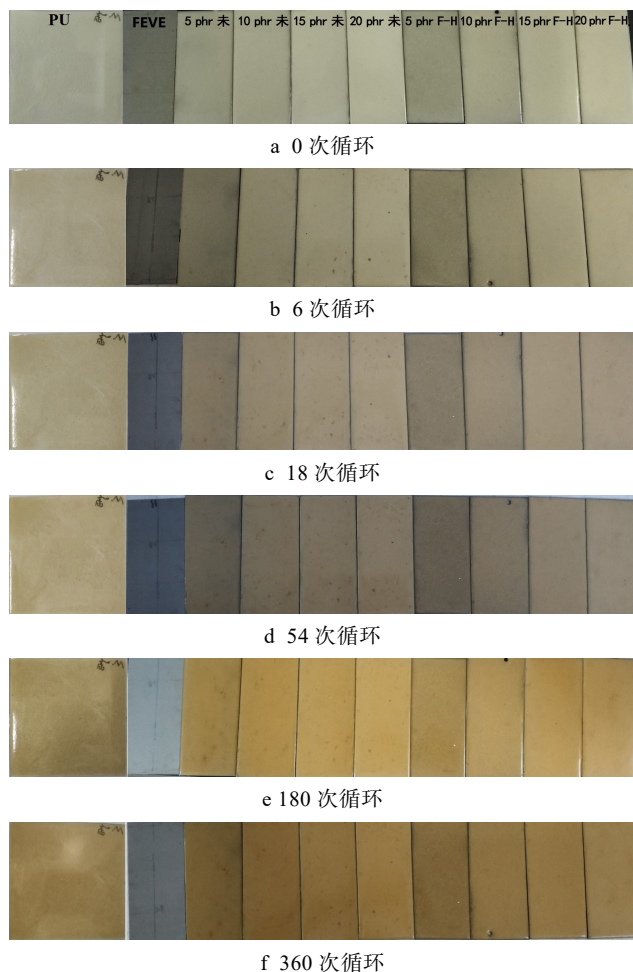


图 11 不同涂层外观形态随氙灯老化时间的变化图  
Fig.11 Morphology changes of different coatings with xenon lamp aging time: (a) 0 cycle; (b) 6 cycles; (c) 18 cycles; (d) 54 cycles; (e) 180 cycles; (f) 360 cycles

聚氨酯涂层产生少量黑色斑点；18 次循环后，斑点数目增多，且 5、10 phr HGB/聚氨酯涂层也出现了少量黑色斑点；54 次循环后，在 HGB/聚氨酯涂层表面斑点密集区域的涂层颜色明显深于无斑点区域；360 次循环后，HGB/聚氨酯涂层表面斑点区域涂层颜色继续加深，而 F-HGB/聚氨酯涂层无斑点产生，两者均为深黄色。

分析原因，氙灯老化过程中，聚氨酯除光老化和热老化之外，还存在水解老化过程。聚酯型聚氨酯耐水性差，在氙灯老化过程中，涂层周期性地处在高湿高温的水汽环境中，使得酯基水解在涂层表面形成老化产物。在人工淋水过程中，老化产物被水流冲刷从而使得涂层露出新鲜表面，继续老化。在多次冲刷后，HGB 部分表面暴露于涂层外部，水分便沿着 HGB 与聚氨酯之间的相界面缝隙渗透到涂层内部，进一步加速聚氨酯水解。同时，HGB 与聚氨酯之间的缝隙也为氙灯灯光进入涂层内部提供了通道，因此最终形成斑点。此外，HGB 较强的亲水性也加快了水分的渗入速率，因此 15、20 phr 的 HGB/聚氨酯最早出现斑

点，随后 5、10 phr 的 HGB/聚氨酯涂层也跟着出现斑点。从图 7 得知，F-HGB 具有良好的疏水性能，当其漂浮聚集在涂层表面时就会形成表面疏水层，隔断了水分的渗入，减少 F-HGB/聚氨酯涂层内部水解反应的发生，因此没有形成斑点。

## 2.6.2 涂层色差分析

图 12 为不同涂层随氙灯老化的色差变化图。由图 12 可以看出，类似于紫外老化情况，含氟树脂涂层在氙灯老化下的色差变化也比较小，18 次循环后基本达到最大值，随后不再发生明显变化，说明耐氙灯老化性能优异。而聚氨酯涂层色差变化则比较明显，120 次老化循环之前变化幅度较大，随后逐渐减小，到达平台。

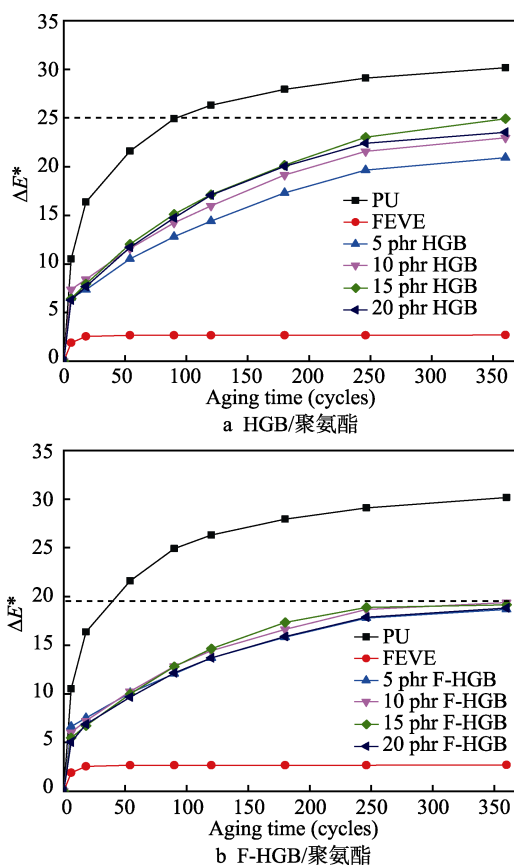


图 12 不同涂层色差随氙灯老化时间的变化图  
Fig.12 Changes of chromatic aberration of different coatings with xenon lamp aging time: (a) HGB/PU; (b) F-HGB/PU

添加 HGB 后，HGB/聚氨酯涂层的色差变化小于聚氨酯涂层，这是因为漂浮于涂层上方的 HGB 起到玻璃反射氙灯光线的作用，减少了部分氙灯光线的照射，从而减弱了对聚氨酯的光老化作用。而添加不同量的 HGB/聚氨酯涂层色差变化类似，这和紫外老化中的原因相同，都是因为起到光线反射作用的只是表面层的 HGB，当表面层饱和后，再添加 HGB 只会向涂层内部分散，而对光线反射作用帮助不大。

相比于 HGB/聚氨酯涂层，F-HGB/聚氨酯涂层的



色差变化明显减小,说明 F-HGB 具有优异的耐氙灯老化性能。这是因为 F-HGB 漂浮于涂层上方后, F-HGB 表面的含氟树脂形成一道“屏障”,隔绝了部分氙灯光线对聚氨酯的照射,减缓了光老化的速度,因此色差变化较小。

### 2.6.3 涂层光泽度分析

图 13 为不同涂层光泽度随氙灯老化时间的变化情况。由图 13 可以看出,相较于聚氨酯、HGB/聚氨酯、F-HGB/聚氨酯涂层,含氟树脂涂层的光泽度变化较小,这与其外观变化情况相对应,说明其耐氙灯老化性能优异。HGB/聚氨酯、F-HGB/聚氨酯涂层的光泽度均随老化时间的延长而逐渐降低,且 HGB 添加量越大,光泽度越低。这是由于涂层表面光降解导致表面产生大量凸起和褶皱所致,此外玻璃微珠的添加量越多,涂层表面越粗糙,光泽度越低。在老化后期,相比于 HGB/聚氨酯涂层, F-HGB/聚氨酯涂层的光泽度略高。这是因为 F-HGB 表面接枝的含氟树脂对氙灯灯光的“屏蔽”作用保护了聚氨酯基体,减少了光降解,因此光泽度下降缓慢。

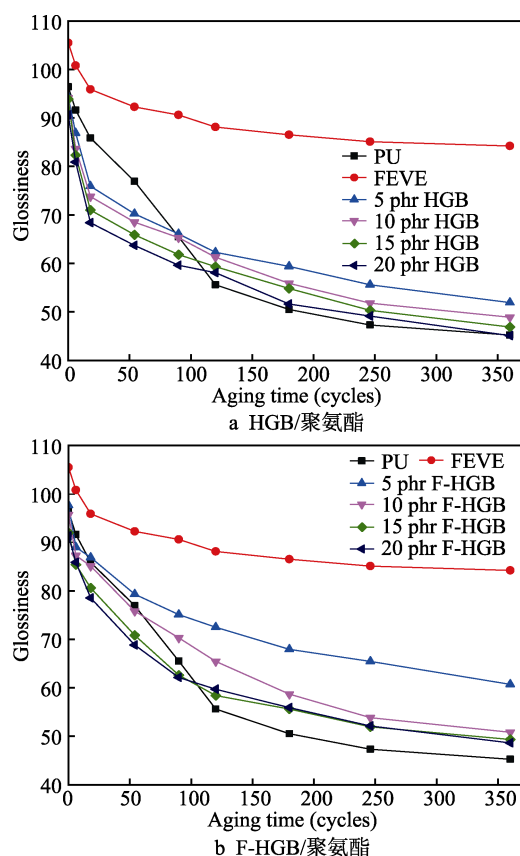


图 13 不同涂层光泽度随氙灯老化时间的变化图  
Fig.13 Changes of glossiness of different coatings with xenon lamp aging time: (a) HGB/PU; (b) F-HGB/PU

聚氨酯涂层的光泽度随老化时间的延长而逐渐减小,先大于 HGB/聚氨酯、F-HGB/聚氨酯涂层,而后再小于两者。这是因为前期涂层表面较为光滑,光

泽度较高,而后期由于没有玻璃微珠的反射作用和含氟树脂的“屏蔽”作用,因而老化较快,光泽度下降较为严重。

## 3 结论

1) FTIR、SEM、EDS、接触角测试结果说明 HGB 表面成功接枝含氟树脂。

2) 经 1320 h 的紫外老化后,含氟树脂涂层外观、色差、光泽度变化均较小,耐紫外老化性能优异。而聚氨酯涂层色差、光泽度变化则较大。相比于 HGB/聚氨酯涂层, F-HGB/聚氨酯涂层的耐紫外老化性能更优异。此外, HGB、F-HGB 添加量对涂层耐紫外老化能力的影响差异不大。

3) 经 360 次循环的氙灯老化后,含氟树脂涂层外观、色差、光泽度变化不大,耐氙灯老化性能优异。而聚氨酯涂层色差、光泽度均发生较大变化,耐氙灯老化能力较差。HGB/聚氨酯涂层的色差、光泽度变化幅度小于聚氨酯涂层,但外观表面出现多个斑点和深色区域。HGB 经表面接枝含氟树脂处理后, F-HGB/聚氨酯涂层的色差、光泽度降低幅度均减小,同时无斑点产生,耐氙灯老化性能较好。

### 参考文献:

- [1] 刘厚钧. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.  
LIU Hou-jun. Polyurethane elastomer manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [2] NACASA M, ANTONINOL D, CHINELLATO A C, et al. Nano boron nitride/polyurethane adhesives in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and permeability properties[J]. International journal of adhesion and adhesives, 2019, 93: 102326.
- [3] 郭鹏飞, 付亚波, 何昊葳, 等. 软包装无溶剂复合技术研究进展[J]. 包装工程, 2018, 39(9): 44-50.  
GUO Peng-fei, FU Ya-bo, HE Hao-wei, et al. Research progress of solvent-free laminating technology of flexible package[J]. Packaging engineering, 2018, 39(9): 44-50.
- [4] 余郑, 沈强, 洪晨雅, 等. 高强度聚氨酯防水涂料的制备及其应用研究[J]. 聚氨酯工业, 2017, 32(3): 29-32.  
YU Zheng, SHEN Qiang, HONG Chen-ya, et al. Preparation and application of high strength polyurethane waterproof coatings[J]. Polyurethane industry, 2017, 32(3): 29-32.
- [5] MAN Li-min, FENG Ye-chang, HU Yang, et al. A renewable and multifunctional eco-friendly coating from novel tung oil-based cationic waterborne polyurethane dispersions[J]. Journal of cleaner production, 2019, 241: 118341.

(下转第 344 页)

- Precision Engineering, 2007, 31(2): 83-93.
- [11] 孙百万. 磁流变抛光试验台结构优化与工作性能分析[D]. 沈阳: 东北大学, 2016.  
SUN Bai-wan. Structural optimization and working performance analysis of magnetorheological polishing prototype[D]. Shenyang: Northeastern University, 2016.
- [12] KORDONSKY W, PROKHOROV I V, GORODKIN S R, et al. Magnetorheological polishing devices and methods: USA, 5449313[P]. 1995-08-05.
- [13] JACOBS S D. Progress at the center for optics manufacturing[C]// Proceedings of SPIE 1720 Intl Symp on Optical Fabrication, Testing, and Surface Evaluation. [s. l.]: SPIE, 1992.
- [14] 于兴滨. 超声磁流变复合抛光面形误差修正的关键技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- YU Xing-bin. Research of key technologies of figure error correction of ultrasonic-magnetorheological compound polishing[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [15] 董国正, 胡皓, 李圣怡, 等. 基于永磁铁的小口径磁流变抛光装置设计与优化[J]. 纳米技术与精密工程, 2015, 13(4): 251-254.  
DONG Guo-zheng, HU Hao, LI Sheng-yi, et al. Design and optimization of small bore magnetorheological finishing polishing device for permanent magnet[J]. Nanotechnology and precision engineering, 2015, 13(4): 251-254.
- [16] 陆敬予. 倒置式磁流变抛光装置研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.  
LU Jing-yu. Research on inverted device for magnetorheological finishing[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.

(上接第 313 页)

- [6] 李治韬, 程原, 赵本波, 等. 功能性聚氨酯在防腐涂料中研究进展[J]. 高分子通报, 2019(6): 10-17.  
LI Zhi-tao, CHENG Yuan, ZHAO Ben-bo, et al. Research progress of polyurethane anticorrosion coatings[J]. Polymer bulletin, 2019(6): 10-17.
- [7] 陈双莲. 双组分无溶剂复合胶粘剂的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.  
CHEN Shuang-lian. Study on preparation and performance of two-component solvent-free laminating adhesives[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [8] 宾彦杰, 廖正福, 何涛, 等. 改善聚酯树脂粉末涂料耐候性的研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2011, 40(6): 44-47.  
BIN Yan-jie, LIAO Zheng-fu, HE Tao, et al. Improvement weather ability of powder coating based on polyester resin [J]. Synthetic materials aging and application, 2011, 40(6): 44-47.
- [9] 陈佳美, 范佩琳, 唐族平, 等. 光稳定剂对聚氨酯仿皮面料黄变性能的影响[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2016, 35(4): 498-503.  
CHEN Jia-mei, FAN Pei-lin, TANG Zu-ping, et al. Effect of light stabilizer on yellowing property of polyurethane leather fabric[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University (natural sciences edition), 2016, 35(4): 498-503.
- [10] 赵欣, 李梦, 刘亚飞. 纳米钛白粉改性丙烯酸聚氨酯涂料的制备及其紫外线耐候性能[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(6): 1677-1682.  
ZHAO Xin, LI Meng, LIU Ya-fei. Preparation of nano-sized titanium oxide modified polyurethane enamel paint and its properties in ultraviolet degradation resistance[J]. Journal of synthetic crystals, 2016, 45(6): 1677-1682.
- [11] ZHANG Hui, LIU Yang, DU Xia, et al. Effect of SiC nano-size fillers on the aging resistance of XLPE insulation: A first-principles study[J]. Journal of molecular graphics and modelling, 2019, 93: 107438
- [12] 刘志文, 赵绍洪, 殷敏萱. 超耐候丙烯酸储罐专用防腐涂料的制备[J]. 中国涂料, 2011, 26(12): 52-54.  
LIU Zhi-wen, ZHAO Shao-hong, YIN Min-xuan. Super weather ability anticorrosive acrylic coatings special for tank[J]. China coatings, 2011, 26(12): 52-54.
- [13] 陆佳琳, 张宝华, 撒圣淑. 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性丙烯酸酯乳液的工艺研究[J]. 涂料工业, 2006(8): 43-46.  
LU Jia-lin, ZHANG Bao-hua, SA Sheng-shu. Preparation and properties of nano-SiO<sub>2</sub> modified polyacrylate emulsion[J]. Paint & coatings industry, 2006(8): 43-46.
- [14] 张慧娟, 邵伟光, 刘文言, 等. 热塑性聚氨酯光热老化及抗老化的研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2019, 40(2): 72-76.  
ZHANG Hui-juan, SHAO Wei-guang, LIU Wen-yan, et al. Research progress of light-heat aging and anti-aging of thermo-plastic polyurethane[J]. Special purpose rubber products, 2019, 40(2): 72-76.
- [15] ZHANG Qing-hua, SHI Ying, ZHAN Xiao-li, et al. In-situ miniemulsion polymerization for waterborne polyurethanes: Kinetics and modeling of interfacial hydrolysis of isocyanate[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2012, 393: 17-26.