

# 关于高耐磨性纳米 SiO<sub>2</sub>/ 聚丙烯酸酯复合涂层的制备分析

向 煌 何文豪 (广东邦固薄膜涂料创新研究院有限公司, 广东 南雄 512400)

**摘要:** 文章以制备复合涂层为切入点, 首先说明了涂层的制备机理, 其次阐述了原料选用、实验开展要点, 最后以实验结果为依据, 系统分析了复合涂料性能, 内容涉及干燥时间、硬度等内容, 希望能为相关人员提供帮助, 使制备复合涂料所用工艺得到快速发展, 为行业发展助力。

**关键词:** 丙烯酸酯; 纳米 SiO<sub>2</sub>; 复合涂层制备

## 0 前言

受结构制约丙烯酸酯涂料在耐磨性和硬度上的表现并不理想, 纳米 SiO<sub>2</sub> 的硬度较高, 另外, 其优势还体现在耐酸性, 耐磨性以及耐腐蚀性方面, 利用丙烯酸酯树脂和该粒子对复合涂料进行制作, 可使涂层性能得到显著提高, 其应用范围也会变得更加广泛。

## 1 涂层的制备机理

热固丙烯酸树脂, 通常要以聚合物链所提供功能官能团为依托, 才能顺利完成交联, 由此可见, 在对交联途径进行选择时, 相关人员应重点关注聚合物链现有官能团。研究表明, 在该领域处于世界第一梯队的日本, 其所制造产品均以硅烷偶联剂所含环氧基团、树脂所含氨基基团为依据, 通过将二者置于常温环境下进行充分反应的方式, 使产品得到固化。本次实验所依托机理如下: 在常温环境下, 环氧、伯氨基可发生反应, 在保证测试准确性的基础上, 降低测试难度。在具体操作中, 研究人员选择基于活性环氧基对丙烯酸树脂进行合成, 将合成所得 B4 树脂作为主剂, 固化剂选用硅烷偶联剂, 确保硅烷偶联剂所含活性氨基可充分接触 B4 所含活性环氧基, 进而发生化学反应。

对不同类型丙烯酸酯单体所形成组合加以利用, 可确保各类单体所具有特点得到综合, 进而使客户对产品性能所提出要求得到最大程度满足。对涂覆塑胶表面所用塑胶漆而言, 要想使丙烯酸酯优势得到充分发挥, 关键要对丙烯酸树脂性能进行全面优化, 具体涉及硬度, 耐候性, 耐磨性和附着力等方面。研究人员以性能、原料获取难度和获取成本为切入点, 结合彩圣涂料公司 (厦门) 所生产 B1-18 塑胶漆主要组分, 最终决定对 GMA、MBA 和 MMA 进行综合利用, 在获得环氧官能团实际数量符合要求的树脂共聚物的基础上, 通过加入 KH5550 的方式, 得到双组分涂料<sup>[1]</sup>。其中, GMA 主要负责对环氧基团进行提供, 作为硬单体的 MBA, 则负责为硬度提供保证, 而作为软单体加以应用的 MMA, 其作用是确保树脂柔韧性符合实验条件。

## 2 实验原料与过程

### 2.1 科学选用原料

本次实验所用原料如下: 化学纯 GMA、BMA、MMA 和 AIBN, 相关原料均由国药试剂厂 (上海) 提供。利用工

业方法所制造稀释剂和固化剂, 由彩圣涂料公司 (厦门) 提供。

### 2.2 制备 B4 树脂

对 B4 进行制备的方法如下: 第一步, 以固定配方为依据, 在四口烧瓶内部放入搅拌器、温度计以及球形冷凝管, 加入适量甲苯并加热回流。第二步, 在反应器内, 按照顺序依次加入 GMA、BMA、MMA 和 AIBN, 保证 BMA 与 MMA 的比值为 1:4, 作为引发剂的 AIBN, 其用量占比不得超过混合溶液的 1%。随后, 通过充分搅拌的方式, 保证上述物质完全溶解, 将混合溶液转移至四口烧瓶。第三步, 对四口烧瓶做保温处理, 等待约 4h, 保证反应发生完全, 最终产物便是 B4。

### 2.3 分析树脂结构

本次实验对树脂结构进行分析的所用设备为红外光谱仪, 由 Nicolet 公司 (美国) 提供。对树脂结构进行表征的方法为液膜法, 该方法可保证树脂结构得到全面且准确的表征, 为后续更加深入的研究提供便利<sup>[2]</sup>。

正式开始测试前, 将甲醇作为沉淀剂, 对树脂进行沉淀水洗处理, 在经过 24h 的冷冻干燥后, 便可获得测试所需树脂。测试过程中, 由研究人员利用丙酮对冷冻树脂进行充分溶解, 将溶解后树脂涂抹在指定 KBr 晶片表面, 随后, 方可开展后续工作。

### 2.4 测试涂层性能

对涂层性能进行测试时, 研究人员应以树脂所含环氧官能团、固化剂所含氨基官能团为依据, 在保证二者数量之比为 1:1 的前提下, 对组分配比方案加以确定。在树脂中加入适量固化剂, 通过充分搅拌的方式, 保证树脂和固化剂完全混合, 随后, 酌情加入稀释剂, 确保喷涂粘度符合实验标准。对树脂进行喷涂, 保证塑胶板表面被完全覆盖, 喷涂所形成涂膜的厚度以 18 μm~20 μm 为宜。最后一步, 将塑胶板置于 60℃ 的环境下, 对其进行烘干, 烘干所花费时间应被控制在 4h 左右。

## 3 实验结果及讨论

### 3.1 RCA 测试

0 号样品没有经过交联固化处理, 将 0 号样品作为参照物, 经过交联固化的其他样品, 其耐磨性均存在不同程度的提升。在此基础上, 逐渐增加 GMA 用量, 可使涂层所表现出耐磨性更为理想, 耐磨次数可以达到约

50次。

### 3.2 红外谱图

研究人员以实验相关参数为依据,基于合成树脂对红外谱图进行了绘制,如图1所示。在图1中,920 $\text{cm}^{-1}$ 是吸收峰(环氧基团),3000 $\text{cm}^{-1}$ 是伸缩振动峰(甲基),1700 $\text{cm}^{-1}$ 和1200 $\text{cm}^{-1}$ 、1250 $\text{cm}^{-1}$ 也是伸缩振动峰,前者对应C-O,后者对应C-O-C。

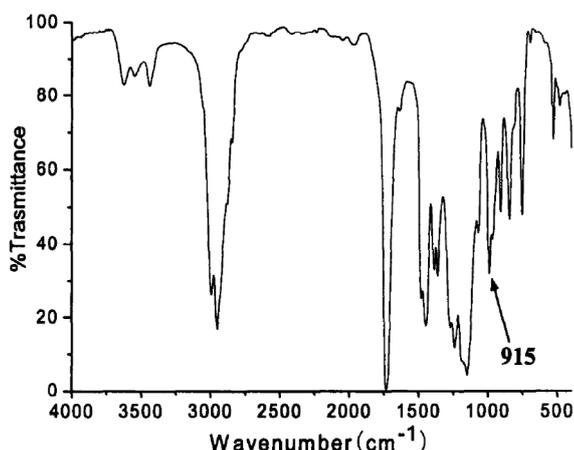


图1 树脂红外谱图

### 3.3 干燥时间

众所周知,涂层外观往往会给被涂产品美观性、涂料运用范围带来直接影响,要想使涂层作用得到充分发挥,关键是要确保涂层平整。干燥时间和产品包装的联系十分密切,对于计划批量生产的产品,若存在涂层干燥需要等待较长时间的情况,厂家往往要预留更多时间与空间,用来对产品进行烘干和后续处理,这并不符合行业发展规律及客户要求<sup>[3]</sup>。如何利用现有技术压缩干燥时间,保证涂层仅需等待较短时间便可达到包装条件,自然成为业内人士研究的重点。

结合检测结果可知,将GMA用量控制在10%,对涂层进行喷涂,涂层流平效果理想,外观平整程度符合要求。将GMA用量增加至15%,涂层所表现出流平能力较之前有所降低,经过烘干或自然风干处理的涂层,其表面局部平整度无法达到要求。另外,涂层干燥需要花费的时间,通常与GMA含量成正比,换言之,GMA含量越大的涂层,对其进行干燥处理所花费的时间越长。导致该情况出现的原因,主要是树脂所含羟基与GMA含量的关系为正相关,树脂极性将随着羟基含量的增加而增强,在吸附溶剂方面,树脂所表现出能力自然更强,由此而带来的问题,便是涂层干燥速度放慢。加之对羟基含量进行增加,极易使树脂内部分子间出现大量氢键,随着分子键所发挥作用的增强,对应链段的运动难度大幅增加,这一反应的外在表现,便是涂层不具备理想的流动性。

### 3.4 硬度测试

通过实验可知,涂层所表现出铅笔硬度和GMA含

量的关系为正相关,以涂层性能稳定为前提,其铅笔硬度通常能够达到约3H,而出现这一现象的原因,主要是涂层交联度极易被GMA含量影响,不断增加GMA含量,可使其交联度得到显著提高,涂层表面所形成涂膜的硬度随之增强。

### 3.5 耐醇性测试

将没有经过交联固化处理的0号样品作为对照组,通过实验的方式,对其他样品所具有耐醇性进行测试,可得出以下结论:交联固化有增强涂层耐醇性的作用,样品耐醇性与GMA用量成正比,将GMA含量增加至20%,样品对应耐醇性可达180回,符合行业要求。

### 3.6 附着力测试

结合表1可知,涂层附着力与GMA含量的关系为负相关,增加GMA含量,将使涂层附着力显著下降。对被涂物、涂层进行结合的效果,通常取决于结合方式,本次实验所使用结合方式有三种,分别是机械结合、极性结合与化学结合,除特殊情况外,涂层均要受到两种、两种以上结合方式的共同影响,才能牢固粘附于被涂物的表面。而增加树脂所含GMA的含量,将使涂层实际交联固化程度不断提高,经过开环的环氧基团,其内部所残留羟基的占比自然有所加大,树脂所含-OH的增加,将直接影响涂层极性强度,进而使底板在极性方面存在的差异不断加大,涂层所表现出附着能力,通常会呈现显著下降的趋势。

表1 涂层附着力变化情况

涂层编号	0	1	2	3
涂层附着力	0	0	1	2

## 4 结论

对可在室温环境下使用的丙烯酸酯涂料进行制备,该涂料内部及表面的干燥速度较慢,另外,受GMA用量增加影响,涂料附着力较传统涂料有所降低。结合实际使用效果可知,该涂料交联程度明显高于传统涂料,而交联程度提高所带来积极影响,便是使涂料耐磨性、耐醇性以及漆膜硬度呈现出明显的增强趋势。将GMA含量控制在10%,可保证涂膜性能与客户要求相符。

### 参考文献:

- [1] 田时开. 纳米SiO<sub>2</sub>/石墨烯-阻燃环氧树脂复合材料的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2020, v.51; No.441(06):58-62+101.
- [2] 孙丽美, 包乌云嘎, 李苏日古嘎, 等. 蓖麻油-SiO<sub>2</sub>复合改性AZ91镁合金环氧有机涂层防腐性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, v.47; No.556(01):85-88+92.
- [3] 欧阳舫舫, 李双双, 石琢, 等. 改性纳米SiO<sub>2</sub>/硅橡胶复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2019, v.36(07):132-139.