

高温烘烤对有机硅改性丙烯酸树脂涂膜应用性能的影响及评估

姚绪飞¹, 蔡纪卫²

(1.西北永新涂料有限公司, 兰州 740060; 2.中车青岛四方车辆研究所有限公司, 山东 青岛 266031)

摘要: 主要探讨了高温烘烤对有机硅改性丙烯酸树脂涂膜应用性能的影响, 并进行了评估。试验结果表明, 采用不同的硅胶修饰剂, 其对丙烯酸酯类树脂涂层的抗老化能力有一定的影响。以乙烯基硅氧烷、甲基三氯硅烷、聚乙炔基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷为主要原料, 采用多种硅氧烷对水溶性硅氧烷进行改性, 并系统表征硅氧烷对水溶性硅氧烷的影响。研究表明, 该体系在较高温度下具有较好的耐焙烧能力, 其耐焙烧能力的表现由低到高依次为: 乙烯基硅氧烷、甲基三氯硅烷、聚乙炔基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷。

关键词: 高温烘烤; 有机硅改性; 丙烯酸树脂; 涂膜性能

中图分类号: TQ633 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9548(2024)06-0007-04

The Effect of High Temperature Baking on the Application Performance of Silicone Modified Acrylic Resin Coating and Its Evaluation

YAO Xu-fei¹, CAI Ji-wei²

(1. Northwest Yongxin Coating Co., Ltd., Lanzhou 740060, China;

2. CRRC Qingdao Sifang Rolling Stock Research Institute Co., Ltd., Qingdao 266031, Shandong, China)

Abstract: In this paper, the effect of high temperature baking on the application performance of silicone modified acrylic resin coating was discussed and evaluated. The experimental results show that different silicone modifiers have a certain effect on the anti-aging ability of acrylate resin coatings. Water-soluble siloxanes were modified with vinylsiloxanes, methyltrichlorosilanes, polyethylenylsiloxanes and polydimethylsiloxanes as the main raw materials, and the effects of siloxanes on water-soluble siloxanes were systematically characterized. The results show that the roasting resistance of the system is as follows: vinylsiloxane, trichloromethylsiloxane, polyvinyl siloxane, polydimethylsiloxane.

Key words: high temperature baking; silicone modification; acrylic resin; film property

0 引言

涂料在各个领域中起到重要的保护作用, 但长期的环境影响可能导致涂层老化和性能下降。因此, 对于涂膜的耐老化性能进行评估和改进是非常重要的。硅氧烷改性的丙烯酸酯类涂料因其优良的综合性能而被用于建材和汽车涂装等行业。

在水溶液中加入硅氧烷, 使水溶液分散体系的表面透明性提高, 黏度降低, 同时提高了涂层的致密度和光泽。另外, 对涂层进行表面修饰后, 涂层的耐水性、耐热性、硬度等各项性能都得到了明显改善, 起到了至关重要的作用。在我国, 已有学者对硅酮类化合物的耐高温焙烧特性做了初步的探讨。目前对于有机硅改性丙烯酸树脂涂料在高温烘烤条件下的性能研究较少, 尚未详细了解高温烘烤对该类涂料的影响。因此, 本研究旨在通过制备不同有机硅改性的丙烯酸树脂涂料, 并进行高温烘烤试验, 探讨高温烘烤对这些涂料应用

收稿日期: 2023-09-01

作者简介: 姚绪飞(1991—), 女, 本科, 助理工程师, 主要从事涂料检验工作。E-mail: 913336896@qq.com。

性能的影响。通过本研究,揭示不同温度条件下硅基丙烯酸树脂涂层的力学行为,并为改进和优化该类涂料的性能提供科学依据,进一步推动有机硅改性丙烯酸树脂涂料在各个领域的应用。

1 试验部分

1.1 原材料和试剂

方舟化学材料有限公司提供了硅氧烷单体、乙烯基硅氧烷、甲基三氯硅烷、聚乙烯基硅氧烷和聚二甲基硅氧烷等材料,这些材料在制备聚合物、涂料和粘接剂等方面具有广泛的应用。广州市清风新材料有限公司提供了丙烯酸和三乙胺,这些化合物常被用作聚合物交联剂和催化剂。除此之外,其他试剂均为国产,并且是经过高纯度处理的分析纯试剂。

1.2 主要仪器设备

主要仪器设备:W-71-3 G 型空气喷枪,BGD 304 涂膜冲击仪,BGD 566 型锥形弯曲试验仪,小车型铅笔硬度仪,涂层刻痕仪等。

W-71-3 G 空气喷枪是一种高效的喷涂工具,广泛应用于涂料、清洁剂等领域,能够产生稳定的喷雾,使涂层均匀附着在目标表面上,提供出色的涂装效果。

BGD 304 涂膜冲击仪是用于检测涂层耐冲击性能的设备。通过施加特定力量的冲击测试,可以评估涂层在受外力冲击时的耐久性和稳定性。

BGD 566 圆锥弯曲试验仪是一种用于评估材料柔韧性和强度的仪器。通过施加力量并观察样品的弯曲变形情况,可以确定材料的抗弯曲能力和断裂特性。

小车式铅笔硬度计是用来测量材料硬度的工具。它通过将一定压力施加在材料表面,然后测量印痕的深度来评估材料的硬度。

涂膜划格器是一种用于测试涂层附着力的设备。它通过在涂层表面划槽,然后使用胶带或刮刀进行剥离测试,来评估涂层与基底之间的附着强度。

1.3 试验方法

1.3.1 制备有机硅改性丙烯酸树脂水分散体的方法

首先,将 250 mL 的四颈烧瓶配上滴液漏斗、凝接管、搅拌器、加热设备。接着,将适当的溶剂添加到烧瓶中,并且通 N_2 以形成一种惰性氛围。然后,升温到 125 $^{\circ}C$,逐步加入苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸和引发剂的混合物。这个滴加过程大约需要 120 min,确保混合单体均匀地滴入。接着,将有机硅单体、乙烯基硅氧烷、甲基三氯硅烷、聚乙烯基硅氧烷、聚乙烯基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷等逐次加入,用时约 10 min。在滴加完有机硅单体后,补加引发剂,并在 125 $^{\circ}C$ 下保温 3 h。这个步骤有利于催化反应的进行,并确保有机硅改性丙烯酸树脂的形成。接下来,将温度降至

80 $^{\circ}C$,并进行中和分散。通过逐渐调节 pH,最终得到所需的有机硅改性丙烯酸水分散体。这种分散体具有良好的分散性和稳定性,可用于涂料、胶黏剂等领域。

1.3.2 有机硅改性丙烯酸树脂涂料的涂层技术

有机硅改性丙烯酸树脂涂料是一种常用的涂层材料,具有良好的耐候性、耐化学品性和优异的物理性能。在进行涂装时,首先在水性环氧底漆上涂刷两层有机硅改性丙烯酸水分散体和异氰酸酯混合的涂料。表干后,在 60 $^{\circ}C$ 的烘箱中烘烤 2~3 h,以确保涂膜的固化和附着力。涂层的总厚度为 150~200 μm ,为了进一步检测其性能,涂层样品将在 60 $^{\circ}C$ 和 80 $^{\circ}C$ 的条件下烘烤 10 h。通过这些条件下的烘烤,可以得到涂层的性能数据,例如耐热性、耐老化性和耐腐蚀性等。

1.3.3 性能检测

性能检测在产品制造和质量控制过程中起着至关重要的作用。对于耐冲击性能的评估,参照 GB/T 1732 标准进行测试;在评估产品的弯曲特性时,采用 ISO 6860 标准;根据 GB/T 6739 标准测试铅笔硬度;根据 GB/T 92868 标准测试附着力。

2 结果与讨论

2.1 不同有机硅改性涂料的表面效果

丙烯酸树脂涂料(A)是一种常见的涂料,具有良好的附着力和耐候性。然而,它的耐高温性相对较差,为了增强其性能,人们引入了有机硅改性剂。硅氧烷单体改性涂料(B)具有较好的耐高温性和耐化学品性,能够提供更长久的保护。乙烯基硅氧烷改性涂料(C)包含乙烯基树脂和硅氧烷单体,兼具优异的附着力和耐热性。甲基三氯硅烷改性涂料(D)通过添加含有甲基基团的硅烷化合物,可以提供出色的耐磨性和防水性能。聚乙烯基硅氧烷改性涂料(E)结合了聚乙烯基树脂和硅氧烷改性剂,具备良好的柔韧性和化学稳定性。而聚二甲基硅氧烷改性涂料(F)则在丙烯酸树脂中引入具有特殊结构的硅氧烷单体,可提供卓越的耐高温性和耐候性。

通过对比这些涂料在 60 $^{\circ}C$ 和 80 $^{\circ}C$ 条件下的表现,可以了解它们的热稳定性和性能差异,结果见表 1。这有助于选择最适合特定应用的有机硅改性丙烯酸树脂涂料,以满足不同工业领域对涂料的要求。

由表 1 可知,涂料 A 是未经有机硅改性的涂料,在高温条件下会出现板面黄变,并在 80 $^{\circ}C$ 时出现细小裂纹。这表明丙烯酸树脂涂料耐高温性相对较差。涂料 B 相比于涂料 A,在 60 $^{\circ}C$ 和 80 $^{\circ}C$ 条件下都具有较好的耐热性能,仅出现轻微黄变和微细裂纹,这说明硅氧烷单体的引入有效提升了涂料的耐高温性。涂料 C 具有良好的附着力和耐热性,与涂料 A 相比,在 60 $^{\circ}C$ 和

80 ℃条件下都没有出现开裂现象,表现出更好的性能。涂料 D 通过添加含有甲基基团的硅烷化合物,提供了出色的耐磨性和防水性能,在 60 ℃条件下,涂膜没有发生黄变和开裂,而在 80 ℃条件下仅有轻微黄变。涂料 E 结合了聚乙烯基树脂和硅氧烷改性剂,具备良好的柔韧性和化学稳定性,在 60 ℃和 80 ℃条件下,涂膜都没有出现黄变和开裂的现象。涂料 F 在丙烯酸树脂中引入具有特殊结构的硅氧烷单体,表现出卓越的耐高温性和耐候性,在 60 ℃和 80 ℃条件下,涂膜都没有发生黄变和开裂。

表 1 不同有机硅改性涂料耐温性能

涂料品种	60 ℃×10 h	80 ℃×10 h
A	轻微黄变,无开裂,无粉化	黄变,有细小裂纹,无粉化
B	轻微黄变,无开裂,无粉化	轻微黄变,微细裂纹,无粉化
C	轻微黄变,无开裂,无粉化	轻微黄变,无开裂,无粉化
D	无黄变,无开裂,无粉化	轻微黄变,无开裂,无粉化
E	无黄变,无开裂,无粉化	无黄变,无开裂,无粉化
F	无黄变,无开裂,无粉化	无黄变,无开裂,无粉化

2.2 不同有机硅改性涂料的耐冲击性能

不同有机硅改性涂料的耐冲击性能见表 2。

表 2 不同有机硅改性涂料的耐冲击性能

涂料品种	23 ℃×10 h	60 ℃×10 h	80 ℃×10 h
A	<10	<10	<10
B	20	10	<10
C	20	20	10
D	30	20	20
E	50	50	30
F	50	50	40

由表 2 可知,不同有机硅改性对丙烯酸树脂涂膜的耐冲击性能有显著影响。随着有机硅聚合度的增大,涂膜的耐冲击性逐渐增加。这说明有机硅改性可以提高涂膜的抗冲击能力。在 80 ℃烘烤 10 h 条件下,所有涂料品种的耐冲击性能都发生了降低。这说明高温处理对涂膜的耐冲击性产生负面影响。在 60 ℃ 烘烤 10 h 条件下,对涂膜耐冲击性能的影响相对较小。这意味着在较低的温度下进行短时间的烘烤处理,并不会明显影响涂膜的耐冲击能力。无论是经过烘烤处理还是未经处理的有机硅改性涂料,均比未经修饰或只经有机硅单体修饰的丙烯酸酯类涂料具有更好的耐冲击性能。可见,经过硅烷化处理后,涂膜的耐冲击能力得到了明显的改善。

2.3 不同有机硅改性涂料的弯曲性能

不同有机硅改性涂料的弯曲性能见表 3。

表 3 不同有机硅改性涂料的弯曲性能

涂料品种	23 ℃×10 h	60 ℃×10 h	80 ℃×10 h
A	28	36	120
B	25	32	80
C	25	32	66
D	23	28	60
E	23	26	53
F	18	20	50

由表 3 可知,相同温度条件下,有机硅改性涂料在弯曲特性方面优于未改性涂料,这表明有机硅改性对丙烯酸树脂涂料的弯曲性能具有正向影响,有助于增强涂膜的柔韧性和耐久性。随着温度的升高,涂料的弯曲特性呈现出逐渐降低的趋势。这是由于在较高温度下,涂层中的分子链发生了断裂与交联,使涂层的微观形貌与结构发生了变化,进而影响涂层的力学性能。尽管在高温条件下涂料的弯曲性能仍然会降低,但有机硅改性使得涂膜在不同烘烤过程中都能够保持一定程度的柔韧性和强度。

2.4 不同有机硅改性涂料的铅笔硬度

不同有机硅改性涂料的铅笔硬度见表 4。

表 4 不同有机硅改性涂料的铅笔硬度

涂料品种	23 ℃×10 h	60 ℃×10 h	80 ℃×10 h
A	2B	2B	2B
B	2B	2B	2B
C	HB	HB	HB
D	2H	2H	2H
E	2H	2H	2H
F	3H	3H	3H

由表 4 知,涂料 A 和 B 在 60 ℃和 80 ℃烘烤条件下的铅笔硬度都是 2B,表明这两种涂料在烘烤后硬度没有发生显著变化。涂料 C 在 60 ℃和 80 ℃烘烤条件下的铅笔硬度都是 HB,意味着烘烤后涂料的硬度有所下降,但仍保持在较高水平。涂料 D 和 E 在 60 ℃和 80 ℃烘烤条件下的铅笔硬度都是 2H。显示出两种涂料在烘烤后硬度保持稳定。涂料 F 在 60 ℃和 80 ℃烘烤条件下的铅笔硬度均为 3H,表明该涂料在烘烤后的硬度维持在最高水平。聚二甲基硅氧烷改性丙烯酸树脂涂料(F)在所有温度条件下都展现出最高的硬度(3H)。这可能是由于有机硅的加入增加了合成树脂的分子量,提高了涂料的交联密度,从而显著提高了硬

度。此外,三氯硅烷、聚乙烯基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷等改性的丙烯酸涂层,烘烤后的硬度未见显著改变,可能是因为这些改性有机硅中的 Si—O 键能远大于 C—C 和 C—O 键能,使得涂料的硬度保持稳定。

2.5 不同有机硅改性树脂涂膜的附着力

不同有机硅改性树脂涂膜的附着力见表 5。

表 5 不同有机硅改性树脂涂膜的附着力 级

涂料品种	23 °C×10 h	60 °C×10 h	80 °C×10 h
A	1~2	1~2	1~2
B	1~2	1~2	1~2
C	1	1	1
D	0~1	0~1	0~1
E	0	0	0
F	0	0	0

由表 5 可知,涂料 A 和 B 在 60 °C 和 80 °C 烘烤条件下的附着力都在 1~2 级之间,表明这些有机硅改性丙烯酸树脂涂料具有相似的附着力。涂料 C 在 60 °C 和 80 °C 烘烤条件下的附着力均为 1 级,表明此涂层具有良好的耐高温性能。涂料 D 在 60 °C 和 80 °C 烘烤条件下的附着力在 0~1 级之间,这表明加入聚二甲基硅氧烷的有机硅改性丙烯酸树脂涂料在高温条件下具有更好的附着力。涂料 E 和 F 在 60 °C 和 80 °C 烘烤条件

下的附着力都为 0 级,意味着这些有机硅改性丙烯酸树脂涂料在高温条件下附着力较强。通过以上结果可知,聚二甲基硅氧烷改性丙烯酸树脂涂料在不同温度条件下都表现出较好的附着力,而其他有机硅改性丙烯酸树脂涂料的附着力相对较低。此外,高温烘烤会导致部分分子链断裂,从而提高涂膜的刚性并降低附着力。然而,由于聚二甲基硅酮的 Si—O 键能大,且具有较长的分子链,因此其涂膜的附着力最佳且变化不大。

3 结语

对于有机硅改性丙烯酸清漆的耐烘烤性能,根据测试结果可得出以下结论:聚乙烯基硅氧烷和聚二甲基硅氧烷的性能最佳,其次是乙烯基硅氧烷,然后是甲基三氯硅烷,最后是硅氧烷单体。以聚二甲基硅为原料,对聚丙烯酸酯进行表面修饰,得到了较为理想的结果,而且不会出现发黄、龟裂等现象。虽然在较高温度下,经表面修饰的丙烯酸酯涂层的抗冲击性能有所下降,但与单纯以有机硅为基材的涂层相比,其性能有显著提高。有机硅改性能够显著提升涂膜在各种烘烤过程中的弯曲特性。聚合物的聚合程度越大,聚合物的硬度越高,而在 80 °C、60 °C 焙烧 10 h,涂层的硬度则明显下降。这是由于 Si—O 键比 C—C、C—O 键更牢固,因此,聚合物硅氧烷修饰的涂层具有较好的硬度。此外,聚二甲基硅修饰的亚克力涂层经高温焙烧后,其粘接性能优良,达 0 级。 ◆

(上接第 3 页)的 DSC 曲线如图 5 所示,DSC 参数见表 5 所列。

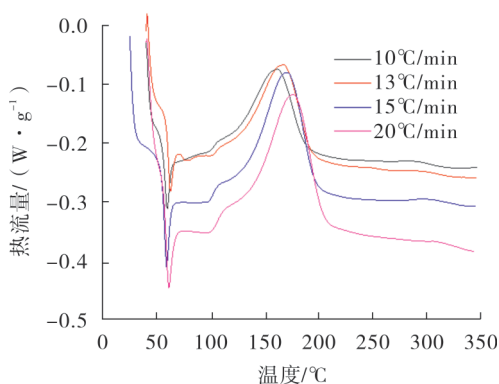


图 5 不同升温速率下粉末涂料的 DSC 曲线

表 5 不同升温速率 DSC 参数

$P/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	10	13	15	20
$T_p/^{\circ}\text{C}$	162	165	170	175

根据图 5 和表 5,升温速率从 10 °C/min、13 °C/

min、15 °C/min、20 °C/min 逐渐升高,选择配方 3 进行不同升温速率的 DSC 分析。随着升温速率的提高,粉末涂料固化反应的起始温度和峰值温度都有升高,固化反应发热峰相应地向高温方向移动,这样可以确定涂料固化速率在增加。升温速率的变化影响着粉末涂料的固化进程,通过升温速率 x 对各段升温速率曲线的最高点 T_p 作图, $y=1.33183x+149.35081$,符合一次函数规律,当 $x=0$ 时,可以得出粉末涂料的理论固化温度为 149 °C。

3 结语

本文使用熔融挤出工艺制备了一种新型热固性耐高温粉末涂料,探讨了不同填料和用量对粉末涂料涂层性能的影响,通过性能测试和表征,确定钛白粉与消光钡配比为 5:2、含量为 36% 时,粉末涂料附着力、耐冲击、耐酸碱、耐水煮、耐溶剂等综合性能最佳,制作的粉末涂料能够承受 250 °C 的高温。通过差示扫描量热法(DSC)确定其最佳固化温度为 149 °C。通过热重试验和马弗炉耐高温试验表明,温度在 350 °C 时涂层并没有受到破坏,但出现变色,因此,后续需针对涂层变色问题进行研究,来进一步提高涂层的耐高温性能。 ◆