

橡胶风挡保护涂料的研制和应用

李超宇¹, 王 翀², 田继斌¹, 王学龙¹, 张全伟¹, 刘岳麟¹, 马艳青¹, 何吉喜¹, 张 平¹

(1.中昊北方涂料工业研究设计院有限公司,兰州 730101; 2.陕西飞机工业有限责任公司,陕西 汉中 723200)

摘要:以聚天门冬氨酸酯树脂和聚碳酸酯多元醇作为基料树脂,采用两步法,先用聚己内酯多元醇与异佛尔酮二异氰酸酯制得预聚物,然后和 HDI 三聚体混合作为固化剂,制备了弹性聚氨酯涂料,其中,聚碳酸酯多元醇和 HDI 三聚体用以调节涂层回弹性和硬度。讨论了聚己内酯多元醇分子量、预聚物异氰酸酯含量、扩链系数 R 值对涂膜断裂伸长率、拉伸强度的影响,聚碳酸酯和 HDI 三聚体的加量对回弹性和硬度的影响,以及涂料体系中主要成分、各类紫外线吸收剂不同加量对耐候性的影响。结果表明:当 $R=1.05$ 、分子量 1 000 聚己内酯多元醇为软段、PCDL:NH1420:PCL 预聚物:N3390=0.3:0.7:0.65:0.4、紫外线吸收剂 T249 加量为 2% 时,涂层的综合性能最佳,能够满足橡胶风挡保护涂料的技术指标。

关键词:聚己内酯多元醇;聚碳酸酯多元醇;聚天门冬氨酸酯;力学性能

中图分类号:TQ637 文献标志码:A 文章编号:1007-9548(2024)09-0001-05

Development and Application of Rubber Windshield Protective Coating

LI Chao-yu¹, WANG Chong², TIAN Ji-bin¹, WANG Xue-long¹, ZHANG Quan-wei¹, LIU Yue-lin¹,
MA Yan-qing¹, HE Ji-xi¹, ZHANG Ping¹

(1.North Paint & Coatings Industry Research and Design Institute Co., Ltd. of China Haohua, Lanzhou 730101, China;

2.Shaanxi Aircraft Industry Co., Ltd., Hanzhong 723200, Shaanxi, China)

Abstract: In this paper, polyaspartate resin and polycarbonate polyol were used as the base resin, and the elastic polyurethane coating was prepared by a two-step method. The prepolymer was first prepared by polycaprolactone polyol and isophorone diisocyanate, and then mixed with HDI tripolymer as curing agent. The polycarbonate polyol and HDI tripolymer were used to adjust the resilience and hardness of the coating. The effects of molecular weight of polycaprolactone polyol, content of prepolymer isocyanate and chain extension coefficient R on the elongation at break and tensile strength of the coating film, the effects of the dosage of polycarbonate and HDI tripolymer on the resilience and hardness, and the effects of the main components of the coating system and the different dosage of various ultraviolet absorbers on the weather resistance were discussed. The results showed that when R value was 1.05, 1 000 molecular weight polycaprolactone polyol was soft segment, equivalent ratio of PCDL:NH1420:PCL prepolymer:N3390 was 0.3:0.7:0.65:0.4, and UV absorber T249 was added 2%, the overall performance of the coating was the best, it can meet the technical indicators of rubber windshield protection coatings.

Key words: polycaprolactone polyol; polycarbonate polyol; polyaspartic ester; mechanical property

0 引言

随着高速铁路技术的不断发展与完善,高铁运输

呈现出蓬勃发展的强劲势头,截至 2023 年底,我国铁路运营里程达到 15.9 万 km,其中高铁达到 4.5 万 km,位居世界第一位,相关产业也得到了快速发展。其中,高铁动车组橡胶外风挡作为保证铁路列车安全运行的重要部件,近年来需求量不断增大,外风挡由橡胶材料构成,其主要成分是三乙丙橡胶,安装于车厢两端,

收稿日期:2024-05-13

作者简介:李超宇(1989—),男,本科,工程师,主要从事水性工业涂料的产品开发工作。E-mail:li_chao_yu@126.com。

主要作用是实现各车厢外部的圆滑过渡,降低列车高速行驶时产生的噪音以及空气阻力,还具有一定的伸缩性能,可改善列车运行时的平稳性,为乘客在各车厢之间穿行提供安全的通道^[1]。但是,由于外风挡受到风沙、雨雪、紫外线以及车辆外部高速气流的影响,其表面的涂膜易出现龟裂、脱落、黄变以及受尖锐异物划伤等问题。因此,研制具有高弹态、高附着力、高耐磨和耐黄变的橡胶风挡保护涂料至关重要。

聚氨酯弹性体是由含活泼氢的化合物和异氰酸酯单体聚合而成的含氨基甲酸酯或脲基重复结构单元的化合物。聚氨酯树脂的分子链形态结构影响弹性体的性能,长碳链多元醇柔性结构作为软段,异氰酸酯单体及扩链剂作为硬段,这种软段和硬段交替的结构使聚氨酯材料能够保持高强度、高硬度的同时还具有优异的伸长率和回弹性,可用来制造弹性聚氨酯涂料,用于橡胶、塑料以及复合材料等基材的耐老化、抗冲击防护。

本文采用两步法,先用聚己内酯多元醇与异佛尔酮二异氰酸酯制备预聚物,然后与 HDI 三聚体混合得到弹性涂料的混合固化剂,再将聚天门冬氨酸酯树脂和聚碳酸酯多元醇混合搅拌后,加入颜料、助剂等制成弹性涂料的基料,将基料、固化剂按比例配制,通过喷涂、浇筑等方法制成弹性涂层。预聚反应引入聚己内酯多元醇的柔性分子结构使涂层具有优异的伸长率,并利用聚碳酸酯多元醇和 HDI 三聚体改善其回弹性和硬度,可保持基材受外部应力产生形变的情况下涂层与基材的匹配性,并且体系中使用的聚天门冬氨酸酯及 HDI 三聚体提升了涂层的耐蚀性、耐沾污性、耐候性和附着力,可有效提高高速动车组橡胶风挡的使用寿命^[2]。

1 试验部分

1.1 试验材料及仪器设备

试验原材料:聚己内酯多元醇(PCL),湖南聚仁;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),德国赢创;聚碳酸酯多元醇(PCDL)、聚天门冬氨酸酯(NH1420)、HDI 三聚体(N3390),德国科思创;三羟甲基丙烷(TMP),日本三菱;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),天津化学试剂三厂;紫外线吸收剂(T249、T400、T5050),德国巴斯夫;钛白粉(R595),澳大利亚美礼联;有机膨润土,海明斯德谦;醋酸丁酯(BAC),江苏三木集团。以上原材料均为工业品。

仪器设备:DGG-9245A 电热恒温鼓风干燥箱,北京雅士林;BGD-740/1 高速分散机,BGD-755/3 篮式砂磨机,BGD-241 刮板细度计,BGD-263 涂膜干燥时间试验器,BGD-541 多功能光泽仪,BGD-503 附着力划格板,广东标格达;3M600 型附着力测试胶带,美国

思高;CR-10 Plus 色差计,日本美能达;BL-2000F 电子天平,美国西特;3365 型电子万能材料试验机,美国因斯特朗;Ci4000 氙灯气候老化试验箱,美国亚太拉斯。

1.2 弹性聚氨酯涂料的制备

1.2.1 聚己内酯多元醇脱水

将适量的聚己内酯多元醇加入三口烧瓶中,连接减压蒸馏装置,在真空度为 0.3~0.4 MPa、110~120 ℃ 的条件下减压脱水,直到 30 min 内无液体抽出时停止,然后出料至干燥的容器内密封保存。

1.2.2 弹性聚氨酯固化剂的制备

在干燥的三口烧瓶中加入脱水的聚己内酯多元醇、TMP、DBTDL 和 BAC,搅拌混合均匀,然后在搅拌状态下加入 IPDI,制备弹性预聚物。其中 DBTDL 用量占总量的 0.2% 左右,TMP 用量为总量的 0.5%,IPDI 与 PCL 的物质的量比为 1.8:1,预聚物的—NCO 理论含量为 5.0%。以 300 r/min 转速搅拌液体,电热套升温至 60 ℃ 保温 2 h,再升温至 80 ℃ 保温 4~5 h,检测—NCO 含量达到理论值后,停止反应,降温出料,并与适量的 N3390 混合,即制得弹性聚氨酯涂料的固化剂。

1.2.3 弹性聚氨酯涂料的制备

依次加入 NH1420、PCDL、DBTDL、分散剂、消泡剂、流平剂、紫外线吸收剂、有机膨润土以及部分溶剂,以 500 r/min 的速度搅拌 10~15 min,至树脂完全溶解;然后加入钛白粉和剩余溶剂,继续以 500 r/min 的速度搅拌 10~15 min,随后上篮式砂磨机研磨分散约 4 h,细度达到 20 μm 以下,用 120 目滤网过滤包装,即制得弹性聚氨酯涂料的基料组分。

1.3 涂膜的制备

将弹性涂料基料组分与固化剂按扩链系数 R 值($n_{-NCO} : n_{-NH}$)为 0.95~1.15 混合搅拌,浇筑在聚四氟乙烯模具中,并在三元乙丙橡胶板和碳板上进行喷涂,标准条件下((23±2) ℃,相对湿度(60±15)%)养护 7 d 后进行性能检测。

1.4 高速动车组橡胶外风挡保护涂料技术指标

动车组橡胶外风挡保护涂料技术指标见表 1~2。

2 结果与讨论

2.1 预聚物与聚天门冬氨酸酯对涂层性能的影响

2.1.1 聚己内酯多元醇分子量对涂层力学性能的影响

在 IPDI 与聚己内酯多元醇物质的量比为 2:1,无交联剂的情况下,选择扩链系数 $R=1$,选用了 PCL500、PCL1000、PCL2000 三种不同分子量的聚己内酯多元醇制备弹性预聚物,考察作为软段的 PCL 分子量对所制涂膜拉伸强度和伸长率的影响,结果见表 3。由表可知,不同分子量 PCL 制备的弹性涂膜的弹性性能和强

度差别较大。当 PCL 的分子量从 500 提高到 2 000 时,所制备涂膜的断裂伸长率呈上升趋势,拉伸强度呈下降趋势。高速动车组橡胶风挡的材料是由三元乙丙橡胶制造,经测试该橡胶基材的断裂伸长率约为 350%。因此,选择分子量为 1 000 的 PCL 制备弹性预聚物,涂层与橡胶基材能够有较好的匹配性。

表 1 高速动车组橡胶外风挡保护涂料技术指标

项目	技术指标	引用标准
涂料外观	无结皮和搅不开的硬块	目测观察法
细度/ μm	≤ 20	GB/T 1724—1989
固体含量/%	≥ 60	GB/T 1725—1989
适用期/h	≥ 4	GB/T 31416—2015
表干时间/h	≤ 2	GB/T 1728—1979
实干时间/h	≤ 24	GB/T 1728—1979
涂膜外观	平整光滑	目测观察法
涂膜颜色	中国白,与标准样板比较 色差 $\Delta E \leq 3$	GB/T 11186.3—1989
60°镜面光泽/%	≥ 80	GB/T 9754—2007
附着力/级	0	GB/T 9286—1998
延展性	伸长 150% 以下时,无开裂、浮起现象,150% 以上无剥离现象	GB/T 528—2009
人工加速老化试验	900 h,具体指标见表 2	GB/T 1865—2009

表 2 人工加速老化试验 900 h 后的技术指标

项目	技术指标	引用标准
60°镜面光泽/%	70 及以上 (200 h 加速老化试验后)	GB/T 9754—2007
和基材的附着力/级	≤ 1	GB/T 9286—1998
变色等级/级	≤ 1	GB/T 1766—2008

表 3 不同分子量 PCL 对涂膜拉伸强度和断裂伸长率的影响

项目	PCL500	PCL1000	PCL2000
拉伸强度/MPa	13.2	6.5	2.7
断裂伸长率/%	219	533	875

2.1.2 预聚物—NCO 含量对涂膜力学性能的影响

在选择 PCL1000,无交联剂的情况下,选择扩链系数 $R=1$,调整 IPDI 与多元醇的物质的量比,制备不同—NCO 含量的预聚物,考察了—NCO 含量对弹性聚氨酯涂膜拉伸强度和伸长率的影响,结果见图 1~2。从图可见,随着预聚物中—NCO 含量增加,涂膜的拉伸强度先增大后减小,断裂伸长率逐渐减小。涂膜的拉伸

强度由分子链中硬段部分提供,—NCO 含量增加,极性较大的氨基键和脲键基团随之增加,分子之间容易形成更多氢键,在氢键作用下,分子间作用力增强,提高了涂膜的拉伸强度;另一方面,由于氨基键和脲键的增加,对应软段的含量相应减少,而材料在外部应力作用下主要靠软段分子链的伸缩性产生形变,因此断裂伸长率随硬段含量增加而下降。软段、硬段之间是呈现一种物理混容,但热力学并不相容的状态,两相区域会出现相分离现象,硬段是分散在软段区域之中,当硬段含量增加至一定程度时,聚氨酯大分子结构中的硬段区域会因氢键的作用大量聚集,产生微观缺陷,在受外力作用下,应力分布不均,局部过于集中,而出现断裂的情况,使得拉伸强度反而呈下降趋势。结合图中数据来看,当—NCO 含量设计为 5%,合成的弹性预聚物制备的涂膜具有较好的拉伸强度和适宜的伸长率。

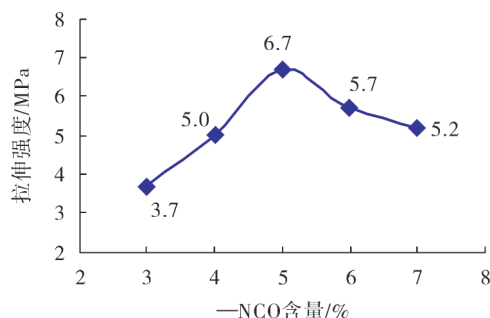


图 1 不同—NCO 含量的拉伸强度

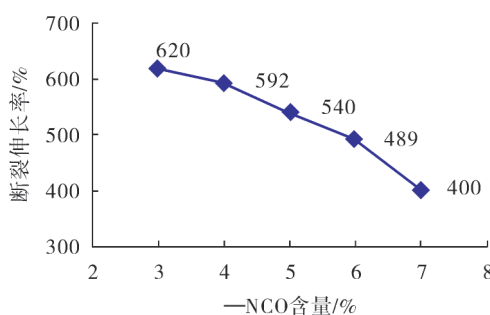


图 2 不同—NCO 含量的断裂伸长率

2.1.3 扩链系数 R 值的影响

以 IPDI 和 PCL1000 为主要原料合成—NCO 含量为 5% 的预聚物,改变扩链系数 R 值,所制备的弹性涂膜力学性能见图 3~4。由图可见,随着 R 值的增加,涂膜的拉伸强度、断裂伸率先增大后缓慢下降。当扩链系数 $R < 1$ 时,多余的胺类化合物起到增塑剂的作用,减少了聚合物分子间的氢键结合力,导致弹性涂膜拉伸强度及断裂伸长率降低,并且—NCO 基团不够,无法反应掉过量的氨基,会导致涂膜发黏、发软。当扩链

系数 $R > 1$ 时,预聚物中—NCO 基团与聚天门冬氨酸酯反应后还有剩余,多余的异氰酸酯与氨基甲酸酯反应生成脲基甲酸酯键,形成微交联,扩链系数增大,微交联增多,会对力学性能产生影响。当 R 值为 1.05 左右时,化学交联与分子间氢键产生的物理交联起到协同作用,能很好地提升涂膜的力学性能。但当 R 值继续提高时,体系中不稳定的缩二脲结构变多,且硬段密度增大,以及多余—NCO 与空气中水分反应产生的气体会导致局部微观区域出现微气泡和缺陷,涂膜受到外力时,内部应力集中于缺陷处,拉伸强度反而会有下降趋势^[3]。当 R 值为 1.05 时,化学交联和分子间氢键较为平衡,涂膜具有较好的拉伸强度和适宜的伸长率。

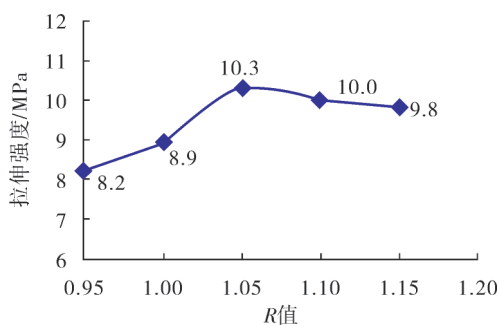


图 3 不同 R 值的拉伸强度

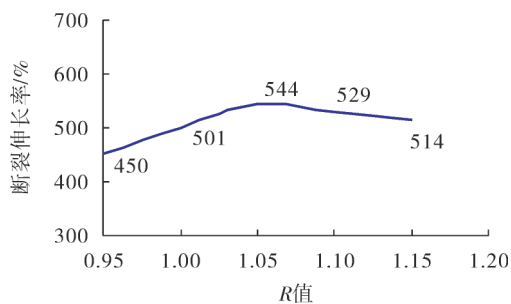


图 4 不同 R 值的断裂伸长率

2.2 聚碳酸酯与 HDI 三聚体对涂层性能的影响

PCL 预聚物与聚天门冬氨酸酯所制备的涂层具有良好的拉伸强度和断裂伸长率,但是由于回弹性较差,导致涂覆在橡胶基材上的涂层,随着橡胶基材的不断弯曲振动无法同橡胶基材一样迅速恢复而产生大量的褶皱。而聚碳酸酯具有良好的耐冲击性、耐热性、耐寒性以及伸缩性,将脂肪族聚碳酸酯加入涂料体系能有效地提高其回弹性。

由于 PCL 预聚物与 PCDL 材质十分地柔软,制成的涂层也非常软,这就使得涂层的硬度不足,在实际应用中会导致耐沾污性、抗划伤性差以及干燥时间较长。而 HDI 三聚体具有极高的硬度和干燥速率,故选择 N3390 来改善涂层硬度和干燥时间。

2.2.1 聚碳酸酯对涂层回弹性的影响

将体系中添加不同用量的 PCDL 制备的涂膜裁成相同长度的哑铃型试片,固定拉伸长度为 300%,考察其在 10 s 内的恢复率(恢复率%=原始长度/恢复长度),以恢复率的大小考察涂膜的回弹性。

固定 N3390 与 PCL 预聚物的物质的量比为 0.3:0.75,PCDL 与 NH1420 的物质的量比由 0.1 不断提高至 0.5,测试其恢复率。当 $n_{PCDL}:n_{NH1420}=0.3$ 时,涂膜的恢复率为 91%,而随着 PCDL 加量不断增大,涂膜的干燥时间过长,并且当其比例大于 0.3 时,手触有黏涩感,而且恢复率由于涂膜变软,交联度变低而下降,结果见图 5。

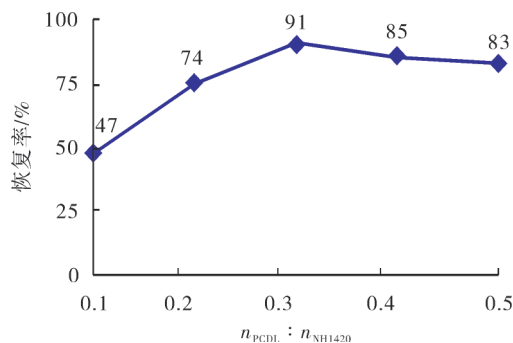


图 5 不同 PCDL 加量对恢复率的影响

2.2.2 HDI 三聚体对涂层硬度的影响

当体系中加入 N3390 时,涂层硬度随着其加量增大显著提高,当体系中 N3390 的加量超过 20% 的时候,体系的伸长率明显下降,为保证体系伸长率符合风挡保护涂料的技术指标,并有一定冗余,同时能够使得涂膜具有较高硬度及光滑程度,确定 N3390 加量为 15%。

2.3 体系中各主要成分对耐候性的影响

由于动车组长时间在户外运行,橡胶风挡受气候影响极大,为保证使用寿命,其外部保护涂料必须具有高耐候性。

2.3.1 NH1420、PCL 预聚物、N3390 的耐候性测试

按照 1.3 的方法制备不含 PCDL 且其余三组分不同物质的量比的涂膜,对其进行氙灯老化测试,并检测变色程度,以 ΔE 数值表示,结果见表 4。

表 4 不同比例组分氙灯老化后的色差(ΔE)

老化时间/h	NH1420 : PCL 预聚物 : N3390		
	1 : 0.1 : 0.95	1 : 0.2 : 0.85	1 : 0.3 : 0.75
300	1.9	1.5	0.9
600	2.6	2.1	1.3
900	3.8	2.9	1.9

2.3.2 PCDL 的耐候性测试

为了提高涂层的回弹性，在体系中加入聚碳酸酯，而聚碳酸酯的耐候性相比于其他组分较差，为保证涂层的耐候性符合技术指标要求，对添加不同量 PCDL 的涂膜进行氙灯老化测试，结果见表 5。

表 5 不同当量比例 PCDL 氙灯老化后的色差(ΔE)

老化时间/h	PCDL 当量比例/%		
	20	30	40
300	2.4	2.8	3.6
600	3.5	3.8	4.9
900	4.2	5.0	6.1

2.3.3 紫外线吸收剂的选择

由于 PCDL 的耐候性相对其他组分较差，为了保证涂层具有良好的耐候性，就需要在体系中加入紫外线吸收剂来对涂膜进行保护，使其耐老化性能更加优异。为使测试结果对比更明显，以 $n_{PCDL}:n_{3390}=1:1.05$ ，氙灯老化 300 h，选择不同的紫外线吸收剂以不同添加量来进行检测，结果见表 6。

表 6 不同紫外线吸收剂氙灯老化后的色差(ΔE)

紫外线吸收剂	1%	2%	4%	备注
T249	5.7	3.7	3.6	当不添加任何紫外线吸收剂时,ΔE=12.4
T400	6.6	4.2	4.1	
T5050	9.4	6.9	6.6	

由表 6 结果可知，当添加量为 2% 时，T249 的效果最佳，而添加量超过 2% 时，耐候性则无明显提升效果。

2.4 橡胶风挡保护涂料的性能

按最优条件制备了橡胶风挡保护涂料，其测试结果见表 7~8。

3 结语

对比不同分子量聚己内酯多元醇制备的弹性涂膜力学性能后发现，PCL2000 涂膜的拉伸强度偏低，断裂伸长率良好；PCL500 涂膜的拉伸强度较高，断裂伸长率较差；PCL1000 涂膜的综合力学性能优异。随着预聚物—NCO 含量增加，聚氨酯弹性涂膜的断裂伸长率下降，拉伸强度先增加后下降。随着扩链系数 R 值的增加，涂膜的拉伸强度先增大然后缓慢下降。预聚物—NCO 含量为 5%、R 值为 1.05 时，涂膜的综合性能良好。

表 7 橡胶风挡保护涂料性能检测结果

项目	技术指标	检测结果
涂料外观	无结皮和搅不开的硬块	无结皮、无沉底
细度/μm	≤20	20
固体含量/%	≥60	62.1
适用期/h	≥4	4
表干时间/h	≤2	1
实干时间/h	≤24	20
涂膜外观	平整光滑	平整光滑
涂膜颜色	中国白，与标准样板比较色差 ΔE≤3	ΔE=2.2
60°镜面光泽/%	≥80	90
附着力/级	0	0
延展性	伸长 150% 以下时，无开裂、浮起现象，150% 以上无剥离现象	伸长 300% 时，无开裂、浮起现象
人工加速老化试验	900 h，具体指标见表 8	900 h，检测结果符合表 8

表 8 人工加速老化实验 900 h 后的检测结果

项目	技术指标	检测结果
60°镜面光泽/%	70 及以上(200 h 加速老化试验后)	74(200 h 加速老化试验后)
和母材的附着力/级	≤1	0
变色等级/级	≤1	1

加入 PCDL 和 N3390 平衡涂膜回弹性和硬度，当 PCDL:NH1420:PCL 预聚物:N3390=0.3:0.7:0.65:0.4 时，体系具有良好的回弹性，能保证涂层随橡胶基材弯曲、振动时不会起皱、脱落，同时具有较高的硬度，使得涂层没有发黏、发涩感，保证了良好的耐沾污性。并针对涂料体系各主要成分比例以及紫外线吸收剂的添加量，进行了人工加速老化试验，当体系中加入 2% 的紫外线吸收剂时，具有良好的耐候性能。最后，所制备的涂层符合高速动车组橡胶外风挡保护涂料的技术指标，能够满足使用要求。

参考文献：

[1] 高猛,董双良,周金萍,等.高速动车组风挡橡胶漆耐老化性能比较研究[J].现代涂料与涂装,2014(3):43-46.
 [2] 黄虹,代青华,刘秀生,等.无溶剂聚氨酯弹性涂料的制备及性能[J].电镀与涂饰,2016(14):715-719.
 [3] 魏健,于向伟,孙浩,等.影响热塑性聚氨酯弹性体性能的因素[J].弹性体,2019(5):29-32.