

增韧环氧树脂、多元醇分子量及有机硅改性聚氨酯的制备及对复合涂层防护性能的研究

杨志^{1,2*}, 张翼², 杨慧敏²

(1.山西省建筑科学研究院集团有限公司, 山西太原 030001; 2.太原理工大学, 山西太原 030024)

摘要:传统涂层因材料单一、综合防护性能较差,将聚醚胺 D230、D400、D2000 以不同比例固化 E51 来改善其韧性,作为环氧树脂底层。通过 PTMG650 与 PTMG2000 混合来调控聚氨酯微相分离结构,再将有机硅引入改进聚氨酯的力学、防水等性能,将其作为中间层。二者与聚脲外层制备出一种具有优良耐磨、防腐、抗冲击的复合涂层。结果表明, $m(\text{D230}) : m(\text{D2000}) = 2 : 1$ 固化的 E51 涂层的附着力为 1 级,伸长率有明显提升,抗冲击强度达 100 cm。 $m(\text{PTMG2000}) : m(\text{PTMG6500}) = 1 : 2$ 制备的聚氨酯综合性能最佳,将羟基硅氧烷(PDMS)引入聚氨酯中发现,PU/Si-10% 拉伸强度为 34.07 MPa,伸长率从 318.78% 增加到 343.74%,50% 热分解温度较 PU-650 从 363.26°C 提升至 417.97°C,静态水接触角 PU-2000 从 80.23° 升至 100.02°,吸水率从 2.28% 降到 1.132%。复合涂层附着力可达 1 级,远高于 ISO 2409—2007 要求的 3 级,冲击强度可达 100 cm,远高于 GB/T 1732—2020 的要求。经过有机硅改性后,阻抗从 $6.647 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 升至 $7.212 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,30 min 磨损量从 8.17 mg 降低到 7.54 mg,防护性能优良。

关键词:复合防护涂层;增韧环氧树脂;有机硅;改性聚氨酯

中图分类号:TQ633.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)04-0180-10

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.04.031

Preparation of toughened epoxy resin, polyol molecular weight and silicone modified polyurethane and study on protective properties of composite coating

YANG Zhi^{1,2*}, ZHANG Yi², YANG Hui-min²

(1. Shanxi Academy of Building Sciences Group Co., Ltd., Taiyuan 030001, China;

2. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The traditional coating has poor comprehensive protection performance due to its single material. Polyether amine D230, D400 and D2000 in different proportions are used to cure E51 epoxy resin to improve its toughness, which is then used as the epoxy resin bottom layer. The micro-phase separation structure of polyurethane prepared is regulated through adjusting the mixing ratio of PTMG650 and PTMG2000, and then silicone is added to improve the mechanical and waterproof properties of polyurethane, which is used as the intermediate layer. The epoxy resin bottom layer, the modified polyurethane intermediate layer and a polyurea outer layer together are prepared into a composite coating with excellent wear-resistance, corrosion-resistance, impact-resistance and other properties. Results show that the E51 cured with a $m(\text{D230} : \text{D2000})$ of 2 : 1 has a grade 1 of adhesion, its elongation rate is significantly higher than that of E51 cured with other ratios, and its impact strength reaches 100 cm. Polyurethane prepared with a $m(\text{PTMG2000} : \text{PTMG6500})$ of 1 : 2 exhibits the optimal comprehensive performance. As para-hydroxysiloxane (PDMS) is added into polyurethane, it is found that the tensile strength of PU/Si-10% is 34.07 MPa, and the elongation rate increases from 318.78% to 343.74%. The 50% thermal decomposition temperature of PU/Si-10% is 417.97°C, compared to the 363.26°C of PU-650; The static water contact reaches 100.02°, compared to the 80.23° of PU-2000, and the water absorption rate decreases from 2.28% to 1.132%. The adhesion of the composite coating can reach grade 1, which is much higher than the level 3 standard required by ISO 2409—2007, and the impact strength can reach 100 cm, which is much higher than the requirements of GB/T 1732—2020. After being modified with silicone, the impedance increases from 6.647×10^7 to $7.212 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, and the wear loss in 30 min decreases from 8.17 to 7.54 mg. It is verified that the composite coating prepared has excellent protection performance.

Key words: composite protective coating; toughened epoxy resin; organosilicone; modified polyurethane

表面涂覆涂层可以有效抵御外界对列车车轴的损伤^[1-3]。传统单层涂层材料单一、综合防护能力差,而新型多层涂层能够结合不同材料的优点进而对车轴实行更加有效的防护。

底层作为最直接与基体接触的涂层,关乎着整体涂层能否持久有效。环氧树脂具有粘结性好、价格低等优点,广泛应用于电气、交通运输等领

域^[4-7],但环氧树脂也存在脆性大、韧性差的问题^[8-11],通过固化剂分子质量调整环氧树脂微相分离结构来提升韧性是一种有效的方法,如 Hu 等^[12]通过将不同链长的天然脂肪酸以不同的摩尔比接枝到 ESO 上,制备的改性环氧树脂韧性最高可增加 30%;中间层作为缓冲层,在抵抗外界损伤、粘结外层与底层中起到至关重要的作用。聚氨酯是一种优

收稿日期:2024-07-02;修回日期:2025-02-13

基金项目:2021 山西省重点研发计划(202102110401019)

作者简介:杨志(1987-),男,硕士,高级工程师,研究方向为材料化学、电化学,通讯联系人, yangzhityut@sina.com。

异的弹性体^[13-15],但单一多元醇制备的聚氨酯其微相分离结构较差,通过混合不同分子量多元醇以及引入其他功能链段可以有效的改进聚氨酯分子结构从而提升其力学、耐热、防水等性能。如Liu等^[16]将小分子二元醇扩链剂与双羟基封端的聚四氢呋喃多元醇混合后,与异氰酸酯反应,制备出力学性能优良的聚氨酯,聚氨酯中氨基甲酸酯基与扩链剂构成的硬段结构阻隔了分子链长的醚键链段,形成了一种软硬段相分离的结构。Lin等^[17]通过聚二甲基硅氧烷与聚乙二醇反应,制备有机硅改性多元醇,成功制备了一系列有机硅改性聚氨酯弹性体,随着聚二甲基硅氧烷含量从47.81%增加到75.30%,材料拉伸强度从0.41 MPa增加到1.47 MPa,断裂伸长率从946%降低到568%;聚脲则是在聚氨酯基础上发展而来,因为强极性的脲键,分子间作用力强,力学性能优异,且固化过程极为迅速,但较高的成本及过快的固化速度限制了其应用;因此改善环氧树脂底层韧性、提升聚氨酯中间层性能、制备慢反应聚脲外层,有望得到一种性能优良的复合涂层。

笔者将D230、D400、D2000以不同比例混合固化环氧树脂E51,探究聚醚胺分子质量对环氧树脂底层韧性及附着力的影响;将不同质量比的PTMG2000与PTMG650作为多元醇组分制备聚氨酯,引入有机硅,提升其力学、防水、耐热等性能,用聚醚胺P1000、MDI-50与扩链剂MDBA制备的慢反应聚脲作为外层,制备一种具有优良耐磨、防腐、抗冲击性能的复合防护涂层。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验试剂见表1。

表1 实验试剂

试剂名称	纯度	生产厂家
环氧树脂 E51	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
聚醚胺 D-230	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
聚醚胺 D-400	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
聚醚胺 D-2000	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
脱模剂	分析纯	广州保赐化工有限公司
二月桂酸二丁基锡	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
二正丁胺	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
1,4-丁二醇	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
溴甲酚绿	分析纯	天津希恩思奥普德科技有限公司
聚四氢呋喃 (PTMG2000)	分析纯	上海笛柏化学品技术有限公司
聚四氢呋喃 (PTMG650)	分析纯	上海笛柏化学品技术有限公司

端羟基聚二甲基硅氧烷 (PDMS)	分析纯	深圳吉鹏有机硅材料有限公司
双仲丁氨基二苯基甲烷 (MDBA)	分析纯	江苏艾康生物医药研发有限公司
丙酮	分析纯	天津市申泰化学试剂有限公司
液化 MDI-50	分析纯	山东省烟台万华有限公司
聚醚胺 P-1000	分析纯	苏州湘园新材料股份有限公司

1.2 防护涂层的制备

1.2.1 环氧树脂底漆的制备

根据式(1)计算出聚醚胺与环氧树脂配比,在室温和80℃下,通过质量比为 $m(D230):m(E51)=3:10$ 、 $m(D400):m(E51)=6:10$ 、 $m(D2000):m(E51)=13:5$ 、 $m(D230):m(D2000)=3:1$ 、 $2:1$ 、 $1:1$ 、 $1:2$ 混合的固化剂对双酚环氧树脂E51(环氧值为0.51)进行固化,分别在不同温度下注模及涂敷在打磨清洗干净的马口铁板上,控制涂层厚度为100 μm,环氧树脂底漆制备完成。

$$W = (M/Hn) \times E \quad (1)$$

式中:W为每100 g环氧树脂所需胺类固化剂的质量,g;M为固化剂分子质量;Hn为固化剂分子中胺基上活泼氢原子数;E为环氧树脂环氧的值。

1.2.2 聚氨酯中间层的制备

(1)预聚体的制备:将一定比例聚醚二元醇PTMG2000与PTMG650加入到三口烧瓶中,120℃下抽真空脱水2 h,冷却至室温加入计量好的异氰酸酯MDI-50,反应0.5 h后升温至80℃,反应2 h,测定NCO质量分数,达到所需理论值时,停止反应作为组分A备用;将计量好的 $m(PTMG2000):m(PTMG650)=1:2$ 混合多元醇(计为PU)加入到三口烧瓶中,120℃下抽真空脱水2 h,降温至50℃,以 $m(\text{混合多元醇}):m(PDMS)=9.5:0.5$ 、 $9:1$ 、 $8.5:1.5$ 、 $8:2$ 的比例加入PDMS,测定NCO质量分数达到理论值时,结束反应,作为组分B备用。

(2)将1,4-丁二醇(BDO)加入三口烧瓶中,120℃下抽真空脱水2 h,冷却至室温作为组分C备用。将C组分分别加入到A、B组分中,同时加入二月桂酸二丁基锡,搅拌3 min,60℃下抽真空脱泡,注入模具中制备样条或涂敷在涂有环氧树脂的马口铁板上,控制涂层厚度为100 μm,固化2 h后,熟化5 d。

表2 聚氨酯组分配比

样品编号	PU-2000	PU-2:1	PU-1:1	PU-1:2	PU-3050
$m(PTMG2000)/g$	30	20	15	10	0
$m(PTMG650)/g$	0	10	15	20	30

表 3 聚氨酯组分与 PDMS 配比

样品编号	PU	PU/Si- 5%	PU/Si- 10%	PU/Si- 15%	PU/Si- 20%
$m(\text{PTMG2000})/\text{g}$	10	9.5	9	8.5	8
$m(\text{PDMS})/\text{g}$	0	0.5	1	1.5	2

1.2.3 聚脲外层的制备

将聚醚胺 P1000 加入到三口烧瓶中, 20℃ 真空脱水 2 h, 冷却至室温后, 加入一定量的 MDI-50 与 MDBA, 搅拌 3 min, 在 60℃ 下抽真空脱泡, 注模及涂敷在聚氨酯涂层表面, 厚度为 100 μm , 60℃ 固化 2 h 后, 熟化 5 d。

1.3 性能测试

附着力测试: 根据 ISO 2409—2007 并利用 SZQ 型涂敷器 (天津市科信试验机厂生产) 将三层复合涂层涂敷在马口铁板上, 通过 QFH-A 型百格刀 (艾普仪器有限公司生产) 进行划格测试。

拉伸性能测试: 根据 GB/T 528—2009, 使用 Z250 型电子万能材料拉伸试验机 (德国生产) 进行测试。

硬度测试: 使用 LX-A 型邵 A 硬度计 (东莞市祁连仪器有限公司生产) 在材料表面不同三点进行测量, 取平均值。

红外光谱分析 (ATR-FTIR): 使用 TENSOR27 型傅里叶变换全反射红外光谱仪 (德国生产) 进行表征, 波长范围为 4 000~400 cm^{-1} , 扫描次数 18 次, 分辨率 4 cm^{-1} 。

热重分析 (TG): 使用 STA449F3 型热重分析仪 (德国生产) 测试聚氨酯材料热稳定性, 在氮气氛围下, 氮气流速为 50 cm^3/min , 升温速度为 10℃/min, 室温到 600℃ 的条件下进行测试。

耐腐蚀测试: 使用 CHI660D 型电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司生产), 在三电极体系下 (工作电极为样品, 参比电极为 Ag/AgCl, 对电极为铂电极), 室温条件下, 在 3.5% 的 NaCl 溶液浸泡 2、3、6、9 d 后对样品进行阻抗测试。

抗冲击测试: 根据 GB/T 1732—2020, 使用 QCJ 型落锤冲击仪 (上海彩乘仪器设备有限公司生产) 进行测试。

接触角及吸水率测试: 使用 Dataphysics OCA20 接触角测量仪 (德国 Dataphysics 公司生产) 在涂层表面取 3~5 个点进行测试, 取平均值。吸水率的测试依据国标 GB/T 1690—2010, 将材料裁剪成尺寸为 15 mm×15 mm×2 mm 的样片, 在水中浸泡 2、4、6、

8 d 后, 称量浸泡前后质量进行对比。

耐磨测试: 使用 UMT TriboLab 型摩擦磨损测试仪 (德国布鲁克公司生产), 采用直径 6 mm GCr15 钢球, 摩擦行程为 5 mm, 在涂层表面进行线性往复摩擦测试。

2 结果与讨论

2.1 环氧树脂底层性能测试

2.1.1 环氧树脂底层附着能力

采用含柔性醚链段的聚醚胺来增韧、固化双酚 A 环氧树脂 E51, 对其进行划格法测试, 80℃ 固化为 A, 室温为 B, 结果如表 4、图 1 所示。

表 4 不同聚醚胺固化的环氧树脂 E51 涂层经划格法测试附着力的

样品比例	附着力等级	
	室温	80℃
$m(\text{D230}) : m(\text{E51}) = 3 : 10$	2	0
$m(\text{D400}) : m(\text{E51}) = 4 : 10$	2	1
$m(\text{D2000}) : m(\text{E51}) = 13 : 5$	4	4

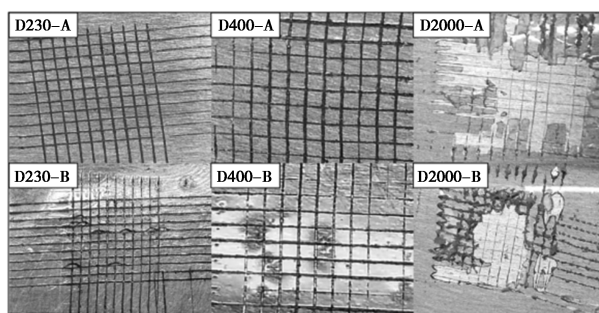


图 1 不同聚醚胺固化的环氧树脂 E51 涂层经划格法测试附着力的表面对比图

从表 4、图 1 中可以看出, 聚醚胺分子质量越低, 固化的环氧树脂附着力越强, 80℃ 下固化的环氧树脂附着力均高于室温。这是因为低分子质量的聚醚胺其分子链短, 在与环氧树脂 E51 固化聚合后所形成的极性键较多, 增加了与基体作用的基团数量^[18]; 另一方面是由于醚键具有吸电子的诱导效应^[19], 而这种诱导效应会沿着分子链进行传递, 所以对于更高分子质量的 D-2000, 分子链的加长、链中醚键的增加会降低氨基中氮原子上的电子密度, 降低其与环氧基团的反应活性, 越长的主链及其携带更多的甲基侧链会增强空间位阻效应^[20], 极大地降低了固化剂与环氧树脂的反应活性, 从而需要更长时间和更高的温度的才能实现固化。因此 D2000

固化的环氧树脂附着力很差,出现了大面积脱落,在 80℃ 下,D230 固化的环氧树脂,附着力最强达到 0 级。

D230 固化环氧树脂 E51 虽具有极强的附着力,但其存在韧性差、不耐冲击的缺点。将 D230 与 D2000 混合,可将更长的柔性链段引入增强其韧性。不同比例聚醚胺在 80℃ (A) 及室温(B) 固化环氧树脂附着力及其表面对比图如表 5、图 2 所示。

表 5 D230 与 D2000 混合固化的环氧树脂 E51 涂层经划格法测试附着力

聚醚胺比例	附着力等级	
	室温	80℃
$m(D230) : m(D2000) = 3 : 1$	3	0
$m(D230) : m(D2000) = 2 : 1$	3	1
$m(D230) : m(D2000) = 1 : 1$	4	2
$m(D230) : m(D2000) = 1 : 2$	4	3

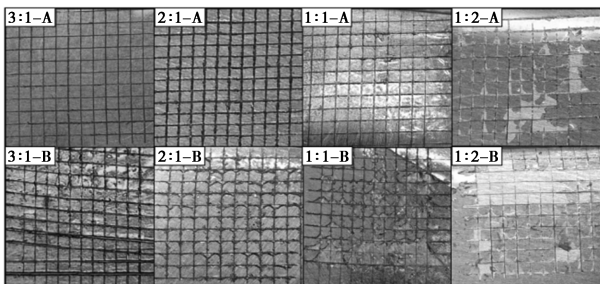


图 2 D230 与 D2000 混合固化的环氧树脂 E51 涂层经划格法测试附着力后表面对比图

从表 5、图 2 中可以看出,当 $m(D230) : m(D2000)$ 以 3:1、2:1、1:1 在 80℃ 下固化的 E51,附着力分别为 0、1、2 级,远高于 ISO 2409—2007 的最低标准 3 级,在不影响附着力的同时还能提高材料的韧性。

2.1.2 聚醚胺分子质量对环氧树脂力学性能及硬度的影响

将聚醚胺 D230 与 D2000 按不同质量比混合后对环氧树脂在 80℃ 环境下进行固化,固化后的环

树脂力学性能如图 3、表 6 所示。

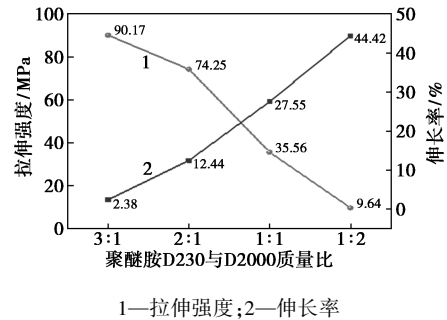


图 3 不同配比聚醚胺固化环氧树脂 E51 拉伸强度及伸长率

表 6 不同配比聚醚胺固化环氧树脂 E51 的邵 A 硬度

聚醚胺比例	邵 A 硬度
$m(D230) : m(D2000) = 3 : 1$	97
$m(D230) : m(D2000) = 2 : 1$	97
$m(D230) : m(D2000) = 1 : 1$	92
$m(D230) : m(D2000) = 1 : 2$	88

从图 3 中可以看出,随 D2000 比例的增大,E51 拉伸强度下降,但伸长率增大,这归因于高分子质量聚醚胺中柔性链段较长,与环氧树脂形成的交联网络中硬链段占比小,微相分离程度大,材料刚性较差,但柔性较好^[21-22]。而 D230 的柔性分子链段较短,增加其比例,会增强材料的刚性,提升其拉伸强度。从表 6 中可看出,随着 D230 占比减小,E51 硬度逐渐下降,这同样是因为 D230 柔性醚链段长度较短,其硬链段占比增大、极性氢键增多,体系物理交联程度变高,涂层更加致密,硬度有所提升。当 $m(D230) : m(D2000) = 2 : 1$ 时固化的 E51 的拉伸强度为 74.25 MPa,伸长率较 $m(D230) : m(D2000) = 3 : 1$ 从 2.38% 提升至 12.44%,此比例下的 E51 综合性能最佳,可作为整体防护涂层的底层。

2.1.3 聚醚胺分子质量对环氧树脂涂层抗冲击性能影响

对不同聚醚胺固化的环氧树脂 E51 进行抗冲击性能测试,结果如图 4、表 7 所示。

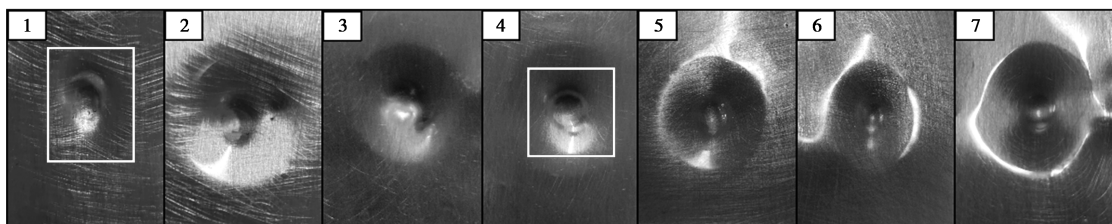


图 4 不同聚醚胺固化 E51 底层抗冲击测试表面对比图

表 7 整体涂层抗冲击结果

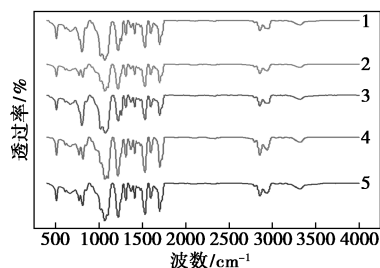
材料编号	抗冲击强度/cm	表面情况
1(D230)	100	环形裂纹
2(D400)	100	无裂纹破损
3(D2000)	100	无裂纹破损
4[m(D230):m(D2000)=3:1]	100	环形裂纹
5[m(D230):m(D2000)=2:1]	100	无裂纹破损
6[m(D230):m(D2000)=1:1]	100	无裂纹破损
7[m(D230):m(D2000)=1:2]	100	无裂纹破损

从图 4 中可以看出,以 D230 和 $m(D230):m(D2000)=3:1$ 固化的 E51 涂层在落锤冲击后出现明显环形裂纹,这是因为 D230 分子质量低,柔性醚键链段较短,引入到环氧树脂中,硬链段占比多,体系硬度大、刚性强、韧性较差^[23]。而随着聚醚胺分子质量的增大,固化后的 E51 均表现出优良的抗冲击性能,将 D230 与 D2000 混合,在保持其一定刚性强度下,同时提升其抗冲击强度。 $m(D230):m(D2000)=2:1$ 固化的 E51 冲击强度达到 100 cm,远高于 GB/T 1732—2020 中规定的 50 cm,将其作为复合涂层底层,能够在保持足够附着力的同时承受外界冲击而不脆裂脱落。

2.2 聚氨酯中间层性能测试

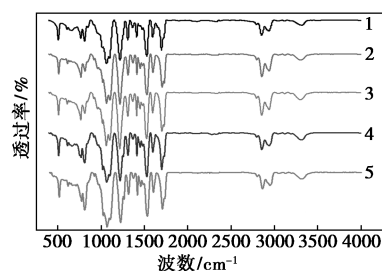
2.2.1 聚氨酯红外光谱图

对混合聚醚多元醇以及将有机硅链段引入到 PU-1:2 制备的聚氨酯进行红外光谱测试,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,10 种聚氨酯在 $2\ 270\text{ cm}^{-1}$ 附近未出现振动峰,说明异氰酸根完全反应,在 $3\ 297\text{ cm}^{-1}$ 出现了 N—H 的伸缩振动峰、 $1\ 722\text{ cm}^{-1}$ 出现的 C=O 伸缩振动峰与 $2\ 900\text{ cm}^{-1}$ 出现的 C—H 的伸缩振动峰都表明异氰酸根与羟基反应生成了氨基甲酸酯基; $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 出现的是 C—O—C 的吸收振动峰,表明聚氨酯中醚键的存在。而从图 5(b) 可以看出,随着有机硅比例的升高,此处峰值不断增强,这是因为端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS)引入



1—PTMG2000;2—2:1;3—1:1;4—1:2;5—PTMG650

(a) 不同配比聚醚多元醇合成的聚氨酯红外光谱图

1—PU;2—PU/Si-5%;3—PU/Si-10%;4—PU/Si-15%;
5—PU/Si-20%

(b) 有机硅改性聚氨酯红外光谱图

图 5 不同配比聚醚多元醇合成的聚氨酯以及有机硅改性聚氨酯的红外光谱图

到聚氨酯分子链段上形成—Si—O—Si—,其与 C—O—C 的伸缩振动峰处于同一范围,发生重合导致峰变强,并且 803 cm^{-1} 附近出现 Si—(CH₃)₂ 中的—CH₃ 的对称变形振动吸收峰,都表明有机硅成功引入到了聚氨酯分子链段中。

2.2.2 聚氨酯 XRD 图

不同比例有机硅改性聚氨酯的 XRD 谱图如图 6 所示。

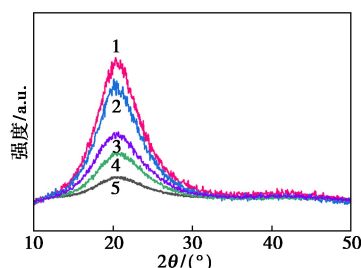
1—PU;2—PU/Si-5%;3—PU/Si-10%;4—PU/Si-15%;
5—PU/Si-20%

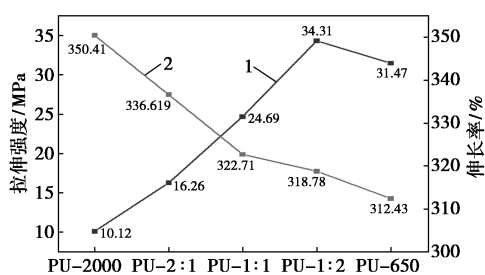
图 6 不同比例有机硅改性聚氨酯的 XRD 谱图

从图 6 中可以看出,所有曲线在 22° 附近出现了较强的宽衍射峰,且随着 Si 质量分数的增加,晶体衍射峰的强度不断变弱,表明随着 PDMS 的引入,聚氨酯体系内无定型聚合物分子链排列呈现无序性,有机硅比例越高,分子链排列无序程度越高,晶体衍射峰强度变弱,转而呈现出一个较宽的弥散峰。这种无定型聚合物的分子链在室温下呈现无规则的无序排列,没有明显的结晶结构,具有优良的耐热、抗冲击等性能。

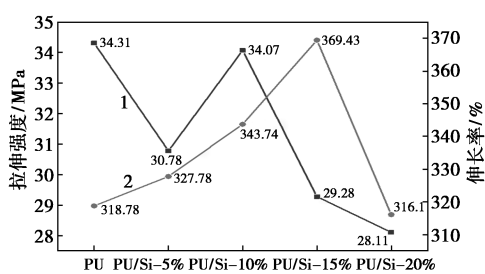
2.2.3 聚氨酯力学性能

为了探究对不同分子质量 PTMG 以及有机硅引入对聚氨酯材料力学性能带来的影响,对其进行力学性能及硬度测试,结果如图 7、表 8 所示。由图 7(a)、表 8 可知,随着 PTMG650 占比增大,材料拉

伸强度与硬度不断提高,伸长率有所下降。这是因为 PTMG 的分子质量越低,其柔性链段的长度就越短,当与 MDI-50 反应后,其由氨基甲酸酯基、扩链剂组成的硬链段分布就会更密集^[24],因此,产生的氢键变多,物理交联程度不断上升,材料刚性增强。其中,PU-1:2 的拉伸强度和硬度较 PU-2000 均有所增大,伸长率可达 318.78%。但由纯 PTMG650 制备的聚氨酯的拉伸强度、硬度、伸长率都有所下降,这是因为材料内硬段过高的占比以及过度的物理交联,导致分子团聚的现象的出现,破坏了体系的最佳微相分离结构,力学性能下降。



1—拉伸强度;2—断裂伸长率
(a)不同质量比聚醚多元醇合成的聚氨酯



1—拉伸强度;2—伸长率
(b)有机硅改性聚氨酯

图 7 不同配比聚醚多元醇合成的聚氨酯以及有机硅改性聚氨酯的拉伸强度及伸长率对比图

表 8 不同聚氨酯的硬度

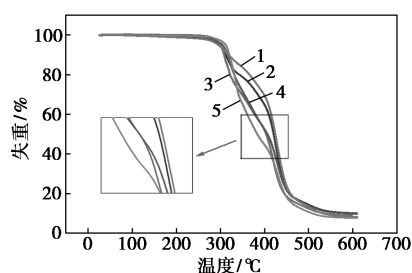
样品	不同配比聚醚多元醇合成的聚氨酯				
	2000	2:1	1:1	1:2	650
邵 A 硬度	83	86	89	95	93
样品	有机硅改性聚氨酯				
	PU	PU/Si-5%	PU/Si-10%	PU/Si-15%	PU/Si-20%
邵 A 硬度	95	86	94	84	81

从表 8 和图 7(b)可以看出,PU/Si-10%在保持拉伸强度、硬度基本不变的同时,断裂伸长率增大。其他比例都会使得聚氨酯拉伸强度出现下降,不能维持原有的刚性。一方面是因为 PDMS 本身分子链段具有较的强柔顺性^[25],引入聚氨酯分子链段中整体柔性增强,材料拉伸强度降低,伸长率得到提升;

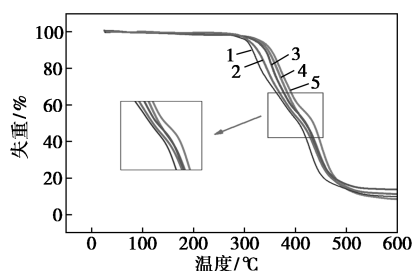
另一方面 PU-1:2 分子链软段主要由无极性的醚键以及极性较弱的酯基组成,—Si—O—Si—与聚氨酯软段基团极性差异大,因此两者相容性差,产生的微相分离结构影响了其拉伸强度。较差的微相分离程度使材料结构致密性减低,硬度从而下降。而 PU/Si-10% 具有最佳的微相分离结构,拉伸强度为 34.07 MPa,伸长率为 343.74%,有效提升聚氨酯的韧性。

2.2.4 聚氨酯耐热性能

多元醇分子质量以及有机硅链段引入对聚氨酯材料热稳定性能的影响如图 8 所示。



1—PTMG2000;2—2:1;3—1:1;4—1:2;5—PTMG650
(a)不同质量比聚醚多元醇合成的聚氨酯



1—PU;2—PU/Si-5%;3—PU/Si-10%;4—PU/Si-15%;
5—PU/Si-20%
(b)有机硅改性聚氨酯

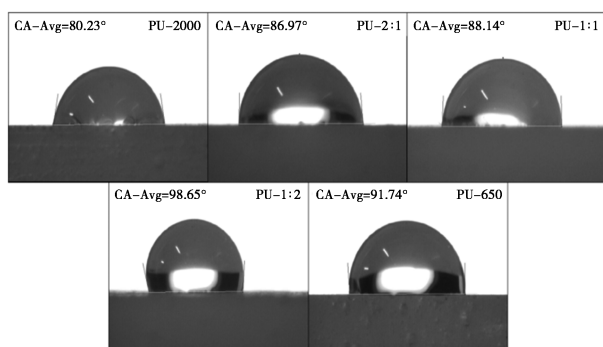
图 8 不同聚醚多元醇合成的聚氨酯以及有机硅改性聚氨酯的热重曲线

从图 8(a)中可以看出,随着 PTMG2000 占比增大,聚氨酯热失重 50%的分解温度从 363.26℃ 提升到 423.94℃,这是由于聚氨酯是软硬段相结合的高分子材料,软段耐热性能优于硬段,有软硬链段 2 个阶段的分解失重峰,随着 PTMG 分子质量越大,合成的聚氨酯软链段占比越大,耐热性能越好。PU-1:2 的 50% 分解温度较 PTMG650 提升了 44.71℃。从图 8(b)中可以看出,PU 到 PU/Si-20% 材料热失重 50% 的分解温度从 412.35℃ 提高到了 437.27℃,这得益于 PDMS 中有机硅链段中硅氧键(—Si—O—Si—)的键能为 450 kJ/mol,高于聚氨酯中 C—C (355 kJ/mol) 和 C—O 键能(351 kJ/mol),稳定性、

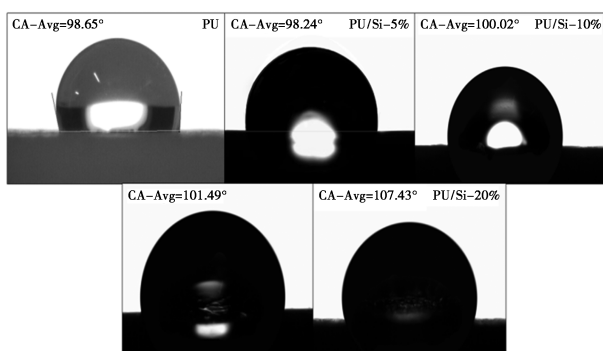
耐热性和抗氧化能力更好。并且在高温下有机硅链段中的硅氧键断裂后发生重组形成交联结构,增强了材料的热稳定性能。PU/Si-10%较 PU-1:2 的热失重 50% 分解温度从 407.97℃ 提升至 417.97℃,对 PU-1:2 引入一定量有机硅链段能够对其耐热性能也有所提升。

2.2.5 聚氨酯中间层的防水性能

为了探究不同比例下不同分子质量 PTMG 制备的聚氨酯以及有机硅链段的引入对其防水性能的影响,对其进行静态水接触角测试,如图 9 所示。



(a) 不同配比聚醚多元醇合成的聚氨酯的水接触角



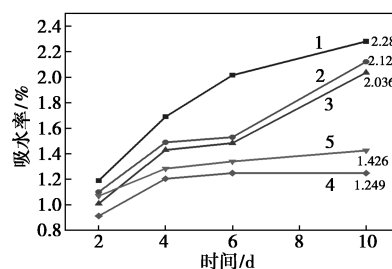
(b) 有机硅改性聚氨酯的水接触角

图 9 不同配比聚醚多元醇合成的聚氨酯以及有机硅改性聚氨酯的水接触角

从图 9(a) 中可以看出,随着 PTMG650 占比的增大,涂层的静态水接触角逐渐增大,疏水性能增强,这是因为 PTMG650 合成的聚氨酯硬段占比较大,分子链段之间在硬段会产生强极性的氢键,分子排布会更加紧密,同时,体系的物理交联也会增强^[26],形成更加致密的涂层使得静态水接触角增大。但 PU-650 则出现了下降的情况,这是因为极性基团过多,分子发生团聚影响材料致密性,并且极性基团虽能使涂层分子间距缩小,但其亲水性较高。PU-1:2 的静态水接触角为 98.65°,高于 PU-2000 和 PU-650。从图 9(b) 中可以看出,随着 PDMS 的增加,水接触角从 98.65° 增大到 107.43°,疏水性增

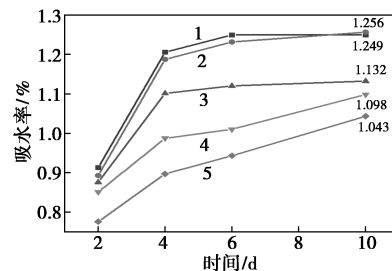
大。这是因为—Si—O—Si—中 Si 与 O 具有不同程度的电负性,聚硅氧烷链段柔顺性较好,使其容易迁移与富集在材料表面,部分氧原子处在基材表面,与基材表面原子形成偶极-偶极结构,硅原子连接的甲基排列在外层,形成碳氢层,使得具有憎水性的甲基排布在外层,有机硅富集在聚氨酯表面降低涂层的表面能,使水接触角增大,疏水性提高。

不同配比聚醚多元醇合成的聚氨酯以及有机硅改性聚氨酯的吸水率随时间的变化曲线如图 10 所示。从图 10 中可以看出,PU-1:2 吸水率为 1.249%,较 PU-2000 与 PU-650 均有明显降低,PU/Si-10% 的吸水率为 1.132%,低于 PU-1:2。将具有疏水性的有机硅引入聚氨酯中,能够富集到材料表面,降低其表面能,减少液体在材料表面上的滞留和渗透,阻碍水分进入涂层内部,有效提高材料的防水性能。



1—PTMG2000;2—2:1;3—1:1;4—1:2;5—PTMG650

(a) 不同配比聚醚多元醇合成的聚氨酯



1—PU;2—PU/Si-5%;3—PU/Si-10%;4—PU/Si-15%;

5—PU/Si-20%

(b) 有机硅改性聚氨酯

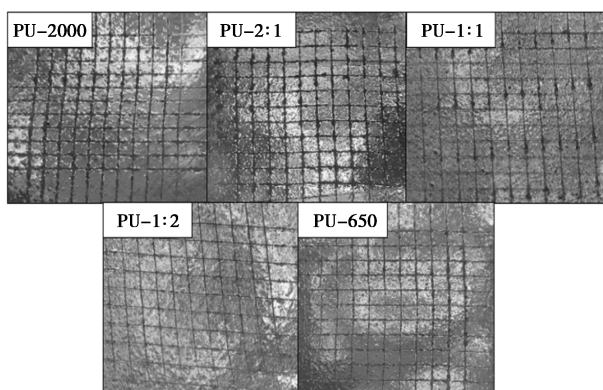
图 10 不同配比聚醚多元醇合成的聚氨酯以及有机硅改性聚氨酯吸水率随时间的变化曲线

2.3 复合涂层的防护性能

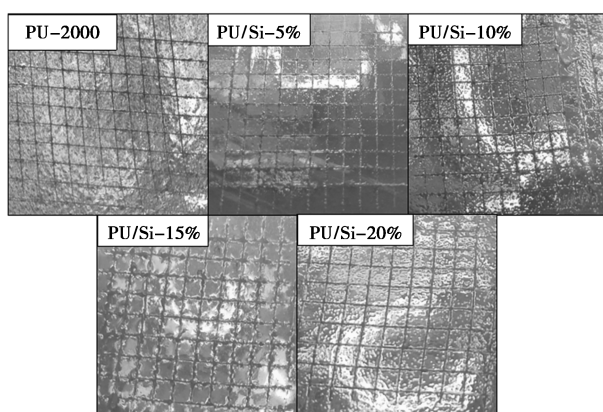
2.3.1 复合涂层附着能力

为了探究改性聚氨酯中间层对环氧树脂-聚氨酯-聚脲复合涂层整体性能的影响,对不同中间层的复合涂层通过划格法测试其整体附着力,结果如图 11、表 9 所示。

由图 11 和表 9 可知,随着 PTMG650 占比增大,涂层附着力增大,这是因为聚氨酯硬段占比越大,极性氢键就会越多,与环氧树脂及聚脲产生更多的偶



(a) 不同配比聚醚多元醇合成的聚氨酯中间层



(b) 有机硅改性聚氨酯中间层

图 11 不同配比聚醚多元醇合成的聚氨酯和有机硅改性聚氨酯中间层构成的复合涂层附着力测试后的表面

表 9 整体涂层附着力

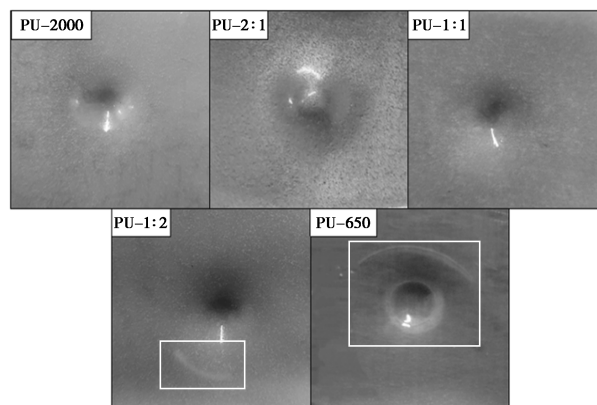
中间层	不同配比聚醚多元醇合成的聚氨酯 PU				
	2000	2:1	1:1	1:2	650
附着力等级	2	2	2	1	0
中间层	有机硅改性聚氨酯				
	PU/Si-5%	PU/Si-10%	PU/Si-15%	PU/Si-20%	
附着力等级	1	1	1	2	

极-偶极和氢键相互作用力^[27-28],使得三层之间粘附牢固。将 $m(\text{D230}):m(\text{D2000})=1:2$ 固化增韧的环氧树脂作为底漆,表面丰富的极性基团与基材作用,会使得整体涂层附着性更好。并且随着有机硅的增加,附着力下降,这是因为有机硅的引入,会使聚氨酯表面的极性键减少,极性较弱的—Si—O—Si—增多,表面能降低,聚氨酯与环氧树脂表面分子间的相互作用力减弱,使得附着力减弱。但以 $m(\text{PTMG2000}):m(\text{PTMG650})=1:2$ 为多元醇合成的聚氨酯具有优良的微相分离结构,且与环氧树脂底漆有着强的极性键相互作用,使得即使引入有机

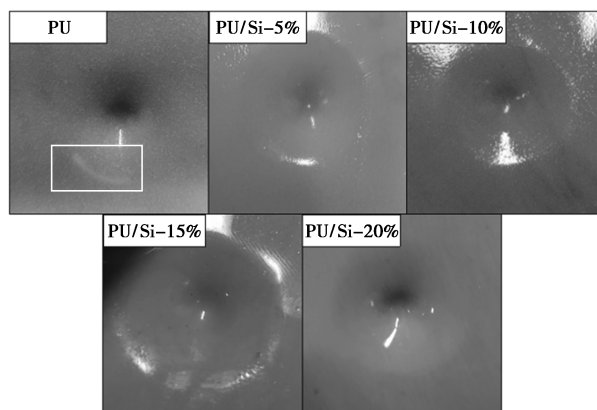
硅,材料依然具有较强的附着力,远高于 ISO 2409—2007 要求的 3 级最低标准。

2.3.2 复合涂层的抗冲击性能

对不同中间层的复合涂层进行抗冲击测试,结果如图 12、表 10 所示。从图 12(a) 可以看到,有 PU650、PU-1:2 聚氨酯中间层的防护涂层在经受冲击后,在中间层出现了裂纹。这是因为其较高的硬段占比使得体系具有较强的刚性,高度交联使得涂层硬度升高,在受到冲击时,基体变形,在涂层受冲击区域产生的应力超过涂层能够承受的强度极限,聚氨酯材料内部的结合力被克服,导致涂层出现了开裂现象。从图 12(b) 中可看出,以 PU、PU/Si-5%、PU/Si-10%、PU/Si-15%、PU/Si-20% 为中间层的复合涂层冲击测试后均未产生裂纹,这是因为将 PU-1:2 中引入柔顺性较强的—Si—O—Si—链段可以效增加材料的延展性,减小聚氨酯分子内部硬段占比,减弱分子内交联程度,减小材料刚性,提高材料可形变程度,使得有机硅改性的聚氨酯具有更好的韧性,复合涂层具有更优良的抗冲击性能。



(a) 不同配比聚醚多元醇合成的聚氨酯



(b) 有机硅改性聚氨酯中间层

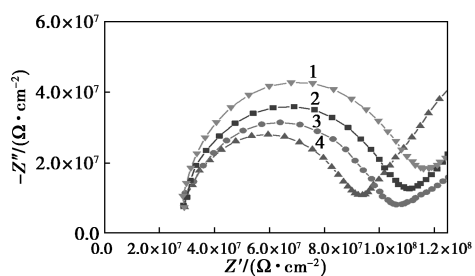
图 12 不同配比聚醚多元醇合成的聚氨酯和有机硅改性聚氨酯中间层构成的复合涂层抗冲击测试后的表面

表 10 整体涂层抗冲击结果

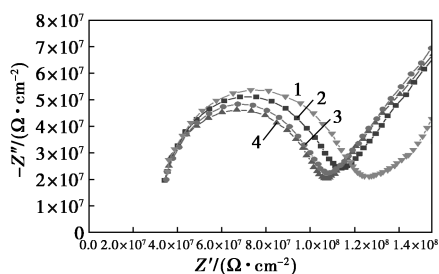
复合涂层中间层	抗冲击强度/cm	表面情况
PU-2000	100	无裂纹破损
PU-2:1	100	无裂纹破损
PU-1:1	100	无裂纹破损
PU-1:2	100	环形裂纹
PU-650	100	环形裂纹
PU/Si-5%	100	无裂纹破损
PU/Si-10%	100	无裂纹破损
PU/Si-15%	100	无裂纹破损
PU/Si-20%	100	无裂纹破损

2.3.3 复合涂层防腐性能

综合性能最佳的 PU-1:2 及 PU/Si-10% 为中间层的复合涂层的 EIS 阻抗测试结果如图 13 所示。



(a) 不同配比聚醚多元醇合成的聚氨酯



(b) 有机硅改性聚氨酯中间层

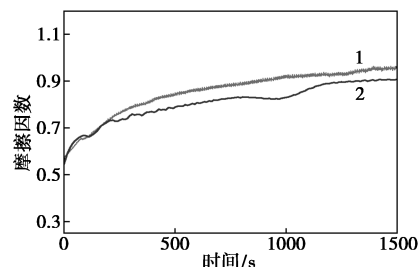
1—2 h; 2—3 d; 3—6 d; 4—9 d

图 13 不同配比聚醚多元醇合成的聚氨酯以及有机硅改性聚氨酯中间层构成的复合涂层在 3.5% NaCl 中的 EIS 图

从图 13 可知,在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 2 h 到 9 d 后,PU-1:2 为中间层的复合涂层阻抗从 $8.921 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低到了 $6.647 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,而 PU/Si-10% 为中间层的复合涂层阻抗从 $9.118 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低到了 $7.212 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,并且 PU/Si-10% 的阻抗明显高于 PU-1:2,这是因为有机硅改性的聚氨酯具有极低的表面能与强疏水性,与聚氨酯分子交联形成的迷宫效应共同作用,使得水分子等难以进入,有效阻碍其对涂层及基体的腐蚀破坏。

2.3.4 复合涂层耐磨性能

对中间层分别为 PU-1:2 与 PU-Si/10% 的复合涂层进行耐磨性能测试,结果如图 14 所示。



1—PU-1:2; 2—PU-Si/10%

图 14 由不同中间层构成的复合涂层摩擦因数随时间变化图

从图 14 中可以看出,涂层摩擦因数随着时间的进行逐渐增大,前期摩擦因数相差不大,这是因为复合涂层聚脲外层相同,随着磨损进行到聚氨酯层,2 种聚氨酯不同的微相分离结构及韧性,使其拥有不同的摩擦因数。中间层为 PU-Si/10% 时摩擦因数较低,这是因为有机硅链段引入,聚氨酯具有更佳的微相分离结构,韧性增强,摩擦因数减小,摩擦过程中受到的阻力越小,磨损量越低,以 PU-Si/10% 作为复合涂层中间层时经过 30 min 摩擦后磨损量为 7.54 mg,明显低于 PU-1:2 的 8.17 mg,耐磨性更好。

3 结论

将环氧树脂、聚氨酯、聚脲复合制备出一种三层涂层。以不同分子质量聚醚胺为固化剂,将醚键引入环氧树脂分子中,提高环氧树脂的韧性,通过改变环氧树脂分子的软硬段占比,调控其附着力及力学性能。 $m(\text{D230}) : m(\text{D2000}) = 2 : 1$ 固化的 E51 涂层的附着力为 1 级,伸长率为 12.44%,抗冲击强度达 100 cm。通过混合 PTMG2000 与 PTMG650 来调控聚氨酯微相分离程度及软硬段占比,当 $m(\text{PTMG2000}) : m(\text{PTMG650}) = 1 : 2$ 时制备的聚氨酯性能最佳,之后将有机硅引入,PU/Si-10% 综合性能最好,其拉伸强度为 34.07 MPa,伸长率较 PU-1:2 从 318.78% 增加到 343.74%,50% 热分解温度较 PU-650 从 363.26℃ 提升至 417.97℃,静态水接触角较 PU 从 80.23° 提升到 100.02°,吸水率从 2.28% 降到 1.132%。由 $m(\text{D230}) : m(\text{D2000}) = 2 : 1$ 固化的 E51、PU/Si-10% 及聚脲构成的复合涂层的附着力可达 1 级,冲击强度为 100 cm。经过有机硅改性的聚氨酯中间层,在 3.5% NaCl 溶液浸泡 9 d 后阻抗

从 $6.647 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 提升到了 $7.212 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 30 min 磨损量低至 7.54 mg, 防护性能优良。

参考文献

- [1] Pugazhenth I, Safiullah S M, Basha K A, *et al.* UV and corrosion protective behavior of polymer hybrid coating on mild steel [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(16):46175.
- [2] Luo X, Zhong J, Zhou Q, *et al.* Cationic reduced graphene oxide as self-aligned Nanofiller in the epoxy nanocomposite coating with excellent anticorrosive performance and its high antibacterial activity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(21):18400-18415.
- [3] Othman N H, M. Ismail C, Mustapha M, *et al.* Graphene-based polymer nanocomposites as barrier coatings for corrosion protection [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 135:82-99.
- [4] 夏康程, 杨少丹, 李培旭. 石墨烯/环氧树脂复合材料的最新进展及航空应用研究 [J]. *炭素技术*, 2021, 40(6):20-25.
- [5] 李琪, 郭丽, 李香兰. 建筑用碳纤维增强环氧树脂复合材料的制备及其性能研究 [J]. *功能材料*, 2023, 54(2):2231-2236.
- [6] 王云浩, 孟焱, 兴安, 等. 电子封装用活性酯环氧固化剂的研究进展 [J]. *热固性树脂*, 2022, 37(6):64-70.
- [7] 李汉文. 覆铜箔板特种环氧树脂的研制与性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2021.
- [8] 韩维辰, 王佳贺, 贺曼罗, 等. 潜伏型环氧固化剂甲基异丁基酮二亚胺的合成及工艺优化 [J]. *化工学报*, 2021, 72(7):3832-3838.
- [9] 臧圣彪. 一种自乳化水性环氧树脂上浆剂的制备与性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [10] 曹璐. 环氧树脂增韧研究进展 [J]. *中国胶粘剂*, 2019, 28(5):49-52, 61.
- [11] 祝亮, 舒亦婷, 彭永利. 聚醚胺原位增韧环氧/酸酐体系的研究 [J]. *武汉工程大学学报*, 2022, 44(4):417-421.
- [12] Hu F S, La Scala J J, Yadav S K, *et al.* Epoxidized soybean oil modified using fatty acids as tougheners for thermosetting epoxy resins: Part 2-Effect of curing agent and epoxy molecular weight [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(24):50570.
- [13] Jeeva N, Thirunavukkarasu K, Joseph Raj Xavier, *et al.* Influence of multifunctional graphene oxide and silanized vanadium nitride in polyurethane coatings for the protection of aluminium alloy in aerospace industries [J]. *Diamond and Related Materials*, 2024, 142:110792.
- [14] 王伟, 时晓慧, 蔡博, 等. 含对苯二酚丙烯酰胺结构的聚氨酯涂层的制备及性能研究 [J]. *化学与粘合*, 2024, 46(1):20-24, 34.
- [15] Ahmed S, Alshabehi, Maher M, *et al.* Preparation of bio-based polyurethane coating from citrullus colocynthis seed oil: Characterization and corrosion performance [J]. *Polymers*, 2024, 16(2):214.
- [16] Liu R, Lai Y, Li S, *et al.* Ultrathin, transparent, and robust self-healing electronic skins for tactile and noncontact sensing [J]. *Nano Energy*, 2022, 95:107056.
- [17] Lin Y, He D, Hu H, *et al.* Preparation and properties of polydimethylsiloxane (P-DMS)/polyethylene glycol (PEG)-based amphiphilic polyurethane elastomers [J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2019, 2(10):4377-4384.
- [18] 刘贺晨, 董鹏, 周松松, 等. 不同分子量聚醚胺共混对环氧复合泡沫绝缘材料热性能及电气性能的影响分析 [J]. *电工技术学报*, 2023, 38(10):2589-2601.
- [19] 葛岭梅, 薛韩玲, 徐精彩, 等. 对煤分子中活性基团氧化机理的分析 [J]. *煤炭转化*, 2001, 24(3):23-28.
- [20] 林浩. 桥梁加固用腰果酚改性胺类低温固化剂分子的空间位阻效应研究 [J]. *粘接*, 2018, 39(2):33-36, 48.
- [21] Su S S, Wang H Q, Zhou C J, *et al.* Study on epoxy resin with high elongation-at-break using polyamide and polyether amine as a two-component curing agent [J]. *e-Polymers*, 2018, 18(5):433-439.
- [22] Tmónica Fuensanta, Martin-Martinez J M. Thermoplastic polyurethane pressure sensitive adhesives made with mixtures of polypropylene glycols of different molecular weights [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2019, 88:81-90.
- [23] 易昌鸿, 胡钢, 祝柏林, 等. 淬火法制备热固化环氧树脂基聚合物分散液晶膜及其调光性能的优化 [J]. *材料导报*, 2022, 36(8):158-165.
- [24] Fuensanta M, Martin-Martinez J M. Thermoplastic polyurethane pressure sensitive adhesives made with mixtures of polypropylene glycols of different molecular weights [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2019, 88:81-90.
- [25] Bae E H, Park J H, Park H J, *et al.* Preparation and characteristics of polydimethylsiloxane (PDMS)-based waterborne polyurethane coatings with cold resistance [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2024, 768(2):104-113.
- [26] Yilgor E, Yilgor I. Influence of soft segment structure, hydrogen bonding, and diisocyanate symmetry on morphology and properties of segmented thermoplastic polyurethanes and polyureas [J]. *Turkish Journal of Chemistry*, 2023, 47(5):1007-1017.
- [27] Muthukumar T, Pati S S, Singh L H, *et al.* John Philip Comparison of magnetic properties and high-temperature phase stability of phosphate- and oleic acid-capped iron oxide nanoparticles [J]. *Applied Nanoscience*, 2018, 8(4):593-608.
- [28] 师立功. 管道用熔结环氧粉末涂层长效防腐的关键 [J]. *涂料工业*, 2017, 47(2):73-80. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。