

PC 镜片用高性能无底涂耐磨 硅树脂的制备

陈良兵, 邱慧慧, 范洋洋, 刘彦军*

(大连工业大学 轻工与化学工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘要:以正硅酸乙酯 (TEOS)、苯基三甲氧基硅烷 (PTMOS)、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷 (KH-560) 为原料, 通过水解共缩聚的方法制备了高性能无底涂耐磨有机硅树脂, 并涂覆于 PC 镜片。考察了各原料合成比例对树脂性能的影响, 对涂覆于镜片的树脂膜的硬度、接触角、耐磨性及附着力进行了分析, 并对树脂膜进行了 FT-IR、SEM 和 TGA 性能表征。结果表明, 当合成树脂中 TEOS 与 PTMOS 摩尔比为 2:3, KH-560 质量分数为 10.5%, pH 为 4 时, 合成的树脂具有较好的性能, 涂覆于镜片上所成膜的硬度为 4 H, 耐磨等级为 4 级, 附着力为 0 级, 耐 80℃ 水煮性能、流平效果和韧性均较好, 接触角达 86.6°。

关键词: PC 镜片; 耐磨; 无底涂; 有机硅树脂

中图分类号: TQ322.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)02-0078-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.02.017

Preparation of high performance primer-free and wear-resistant silicone resin for PC lens

CHEN Liang-bing, QIU Hui-hui, FAN Yang-yang, LIU Yan-jun*

(School of Light Industry and Chemical Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: A high performance primer-free and wear-resistant organic silicone resin is prepared by hydrolysis-condensation method using tetraethoxysilane (TEOS), phenyltrimethoxysilane (PTMOS) and γ -(2,3-epoxypropoxy) propyltrimethoxysilane (KH-560) as the raw materials, which is then used to coat PC lens. The effect of the ratio of TEOS, PTMOS and KH-560 on the performance of the resultant organic silicone resin is studied. The organic silicone resin coating is analyzed by FT-IR, SEM and TGA. The results show that better performance of the organic silicone resin coating can be achieved under the following conditions: 2:3 the molar ratio of TEOS to PTMOS, 10.5 wt% mass fraction of KH-560 and 4 of pH. The hardness, wear-resistant grade and adhesion level of the obtained silicone resin coating are 4H, 4 and 0, respectively. The film also has good 80 DEG C water resistance, excellent leveling effect and good toughness. The contact angle is 86.6.

Key words: PC lens; wear-resistant; primer-free; organic silicone resin

我国每年对太阳眼镜的需求量巨大, 聚碳酸酯 (PC) 以其优异的力学性能和光学性能成为制造太阳眼镜的主要材料^[1-3], 但聚碳酸酯 (PC) 表面硬度低、易磨损^[4-5], 因此, 聚碳酸酯 (PC) 表面保护技术成为研究的重点。耐磨有机硅树脂能够有效提高聚碳酸酯 (PC) 表面的耐磨、硬度、耐腐蚀和耐候等性能^[6-7], 且其普遍由甲基硅树脂和相应的助剂配制而成^[8], 而苯基硅树脂相较于甲基硅树脂而言, 在无需底涂与其他助剂的情况下, 苯基硅树脂有更好的性能, 并能够有效削弱紫外光对眼睛的伤害, 但存在着疏水性能一般的缺点。笔者制备了无需底涂、固化剂和附着力促进剂的高性能无底涂耐磨苯基硅树脂, 将其涂覆于聚碳酸酯 (PC) 镜片表面成膜, 并对膜性能进行了研究。考察了不同原料配比和反应

pH 体系对耐磨有机硅树脂合成的影响及其在聚碳酸酯 (PC) 镜片上膜性能的变化规律。

1 实验部分

1.1 实验原料

正硅酸乙酯 (TEOS), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷 (KH-560), 分析纯, 张家港市国泰华荣化工新材料有限公司生产; 苯基三甲氧基硅烷 (PTMOS), 分析纯, 张家港市国泰华荣化工新材料有限公司生产; 冰醋酸, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 异丙醇, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 去离子水、脱脂剂均为自制。

收稿日期: 2016-08-23

作者简介: 陈良兵 (1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为功能高分子精细化学品合成及应用, 1101521724@qq.com; 刘彦军 (1965-), 男, 博士, 教授, 研究方向为功能高分子精细化学品合成及应用, 通讯联系人, 843478280@qq.com。

1.2 耐磨涂层的制备

1.2.1 有机硅树脂涂料的制备

取正硅酸乙酯 34.79 g、苯基三甲氧基硅烷 49.57 g、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷 9.9 g、异丙醇 50.31 g、去离子水 47.8 g 和冰醋酸 0.7 g 于三口瓶中,反应 8 h 制得有机硅树脂。

1.2.2 基材表面处理

采用聚碳酸酯(PC)镜片作基板,将 PC 镜片用脱脂剂常温超声清洗 20 min,去离子水冲洗 4 次,乙醇常温超声清洗 5 min,再用去离子水冲洗 2 次,80℃下烘干备用。

1.2.3 基材表面涂膜

将处理好的 PC 镜片于有机硅树脂中浸渍 1 min,120℃烘烤 3 h 成膜。

1.3 表征及性能测试

1.3.1 红外光谱(FT-IR)表征

取一定量有机硅树脂于 120℃ 下成膜。利用 Spectrum Two 傅里叶变换红外光谱对其进行透射红外表征。

1.3.2 涂膜硬度及附着力测试

利用铅笔硬度测试仪,按照 GB/T 6739—1996《涂膜硬度 铅笔测定法》对 PC 镜片表面的耐磨涂层硬度进行测试;利用 QFH-A 漆膜划格仪,按照 GB/T 9286—1998《色漆和清漆漆膜的划格试验》对 PC 镜片表面的耐磨涂层进行附着力测试,并对耐磨涂层与 PC 镜片基体之间的附着力进行评级。

1.3.3 涂膜耐磨性测试

将涂覆有机硅树脂膜的 PC 镜片置于 500 g 负荷的 0000#钢丝绒下,来回摩擦 40 次,根据膜摩擦前后的雾度值差距来判断膜的耐磨等级。

1.3.4 涂膜耐水煮性测试

将涂覆有机硅树脂膜的 PC 镜片置于 80℃ 的去离子水中浸泡 1 h,取出晾干,观察样板涂层的变化,测出膜的硬度和附着力,根据水煮前后硬度和附着力的变化判断涂层耐水煮性。

1.3.5 涂膜接触角和折射率测试

利用 JGW-360a 接触角测定仪对涂覆有机硅树脂膜的 PC 镜片进行接触角测试,并用 α 倍折射仪对膜的折射率进行测试。

1.3.6 扫描电镜表征

利用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜对涂覆有机硅树脂膜的 PC 镜片和无涂膜的 PC 镜片进行形貌表征,加速电压为 15 kV。

1.3.7 热重(TGA)表征

利用 TG-STD A 热重分析仪对 PC 镜片表面有机硅树脂涂料膜进行结构分析。

2 结果与讨论

2.1 有机硅树脂涂料膜红外分析

对涂覆有机硅树脂膜的 PC 镜片进行红外分析,结果如图 1 所示。

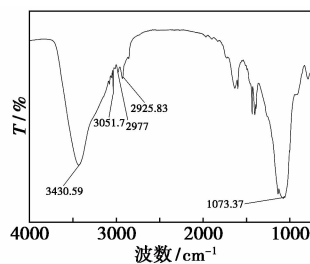


图 1 有机硅树脂涂膜的红外光谱

从图 1 可以看出,3 430.59 cm^{-1} 处为—OH 的吸收峰,3 051.7 cm^{-1} 处为苯环的吸收峰,2 977 cm^{-1} 处为—CH₃ 的吸收峰,2 925.83 cm^{-1} 处为—CH₂—的吸收峰,1 073.37 cm^{-1} 处为—Si—O—Si—的吸收峰^[9-11]。从图 1 可以看出,镜片表面与硅树脂涂料之间形成了强烈的共价键,表明硅树脂与镜片表面有很强的附着力。

2.2 TEOS 与 PTMOS 摩尔比对涂膜性能的影响

将不同 TEOS 与 PTMOS 的摩尔比制得的有机硅树脂涂布于 PC 镜片表面成膜,并对膜的性能进行测试,结果如表 1 所示。

表 1 PTMOS 与 TEOS 摩尔比对涂膜性能的影响

试样	$n(\text{TEOS}):$ $n(\text{PTMOS})$	硬度/ H	耐磨性/ 级	附着力/ 级	折射率	接触角/ (°)
1号	1:2.0	2	3	0	1.519	80.1
2号	1:1.8	3	3	0	1.521	83.8
3号	1:1.5	4	4	0	1.522	86.6
4号	1:1.3	4	4	1	1.516	84.0
5号	1:1.0	4	4	2	1.514	82.5

由表 1 可以看出,TEOS 与 PTMOS 不同摩尔比条件下合成树脂的性能差异很大,随着 TEOS 用量的增加,涂膜的硬度和耐磨性均逐渐增大,当 $n(\text{TEOS}):n(\text{PTMOS})$ 为 2:3 时,膜硬度最高达 4 H 且耐磨性最强达到 4 级,继续增加 TEOS 用量时,膜硬度和耐磨性均不再上升;随着 TEOS 用量的减少涂膜的附着力逐渐升高,当 $n(\text{TEOS}):n(\text{PTMOS})$ 为 2:3 时膜的附着力达到 0 级,继续减少 TEOS 用量时,膜的附着力保持不变;随着 TEOS 用量的增加涂膜的接触角先增大后减小,当 $n(\text{TEOS}):n(\text{PTMOS})$

为 2:3 时膜的接触角最大达 86.6°;随着 TEOS 用量的增加,涂膜的折率先增大后减小,当 $n(\text{TEOS}):n(\text{PTMOS})$ 为 2:3 时,膜的折射率最高达 1.522。由此得出,TEOS 与 PTMOS 摩尔比为 2:3 时,PC 镜片上的涂膜性能较好。

2.3 KH-560 质量分数对涂膜性能的影响

将不同质量分数 KH-560 下制得的有机硅树脂涂布于 PC 镜片表面成膜,并对膜的性能进行测试,结果如表 2 所示。

表 2 KH-560 质量分数对涂膜性能的影响

试样	KH-560 质量分数/%	硬度/ H	耐磨性/ 级	附着力/ 级	耐 80℃ 水煮
6 号	8.1	3	4	0	无明显变化
7 号	10.5	4	4	0	无明显变化
8 号	12.6	2	3	0	无明显变化
9 号	14.8	1	3	0	无明显变化
10 号	16.7	1	3	0	无明显变化

由表 2 可以看出,不同质量分数 KH-560 对合成树脂性能影响很大,当质量分数为 10.5% 时,膜的硬度最大达 4 H,耐磨性最强达到 4 级;KH-560 质量分数对附着力和耐 80℃ 水煮无明显影响。由此得出,KH-560 质量分数为 10.5% 时,PC 镜片上的涂膜性能较好。

2.4 反应体系 pH 对涂膜性能的影响

改变反应体系的 pH,将不同 pH 条件下制得的有机硅树脂涂布于 PC 镜片表面成膜,并对膜的性能进行测试,结果如表 3 所示。

表 3 pH 对涂膜性能的影响

试样	溶液 pH	硬度/ H	耐磨性/ 级	附着力/ 级	耐 80℃ 水煮
11 号	7	1	2	3	有明显脱落
12 号	6	1	2	2	少量脱落
13 号	5	2	3	1	无明显变化
14 号	4	4	4	0	无明显变化
15 号	3	4	4	0	无明显变化

由表 3 可以看出,反应体系 pH 对膜的硬度、附着力及耐水煮性有很大影响。当 pH 为 4 时,膜的硬度最大达到 4 H,继续降低 pH,膜的硬度不再变化;随着 pH 变小,涂膜耐磨性逐渐增强,当 pH 为 4 时,膜的耐磨性达到 4 级,继续降低 pH,膜的耐磨性不再变化;随着 pH 变小,膜的附着力逐渐增强,当 pH 为 4 时,膜的附着力达到 0 级,继续降低 pH,膜

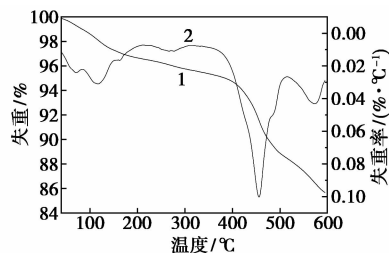
的附着力不再变化;随着 pH 变小,膜的耐水煮性逐渐增强,当 pH 为 5 时,膜能够耐 80℃ 水煮 1 h,继续降低 pH,膜的耐水煮性不再变化;反应体系 pH 越小,硅树脂容易形成凝胶固化或者凝胶小颗粒,对树脂性能造成影响^[12-14]。

2.5 涂膜扫描电镜分析

对空白和涂硅树脂膜后的 PC 镜片表面形貌进行 SEM 扫描电镜表征,结果可以看出,空白 PC 镜片表面凹凸不平,有许多瑕疵;而涂覆硅树脂的 PC 镜片表面形成了一层光滑、致密、均匀、连续的膜。因此,硅树脂能很好地铺展在 PC 镜片表面,对 PC 镜片的形貌有很大改善,并提升其耐磨性。

2.6 样品的热重分析

对成膜后有机硅树脂进行 TGA 表征,结果如图 2 所示。



1—失重曲线;2—失重率曲线

图 2 有机硅树脂热重分析

由图 2 可以看出,温度从 50 ~ 100℃ 时,有 1.5% 的质量损失,这是由于少量的溶剂和水挥发造成的;温度从 100 ~ 400℃ 时,有机硅树脂的质量损失较少,当质量损失 5% 时温度为 400℃,说明合成的有机硅树脂能够耐 400℃ 的高温;当温度从 400 ~ 500℃ 时,有机硅树脂的质量损失达到最大,主要是由于树脂有机支链的热分解造成的^[15-17]。从以上的分析得出,有机硅树脂具有较高的化学稳定性。

3 结论

当 TEOS 与 PTMOS 摩尔比为 2:3, KH-560 的质量分数为 10.5%, pH 为 4 时,制得的有机硅树脂涂布于 PC 镜片表面可形成致密的涂膜,涂膜硬度为 4 H,耐磨等级为 4 级,附着力为 0 级,耐 80℃ 水煮性优,能够有效提高 PC 镜片表面的耐磨性能。

参考文献

- [1] Liping D, Rongjun S, Bin L. An easy-to-obtain silicone-containing flame retardant and its effects on the combustion of polycarbonate [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126: 1489 - 1496.

萃取剂,对模拟油中的二苯并噻吩进行氧化脱除研究。考察了反应温度,过氧化氢、离子液体和催化剂的使用量,不同种类的含硫化合物以及催化剂稳定性对脱硫效果的影响,并对其反应机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

H₂O₂ (30%)、正辛烷、二苯并噻吩 (DBT, 98%)、苯并噻吩 (BT, 97%)、噻吩 (TH, 99.8%) 自阿拉丁试剂公司生产;1-丁基-3-甲基咪唑盐酸盐,上海成捷化学有限公司生产。

利用 WK-2D 型微库伦综合分析仪测定模拟油中的硫的质量分数;利用 D8 Advance Bruker 型 X 射线衍射仪 (XRD) 在 10 ~ 70° 扫描范围内测定样品的物相;利用美国 Thermo Nicolet 公司生产的 AVATAR 370 型红外光谱仪对 Bi₂MoO₆ 样品及矾类化合物进行红外光谱分析, KBr 压片;利用 AMRAY 1840 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 表征催化剂的表面形貌等。

1.2 Bi₂MoO₆ 的制备

分别称取 4.850 7 g Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 0.882 6 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, 溶于 80 mL 的蒸馏水中, 搅拌至完全溶解, 然后转移到 80 mL 的水热反应釜中, 在 160℃ 下反应 8 h, 冷却至室温, 离心分离, 分别使

用去离子水和无水乙醇洗涤沉淀 3 次, 然后在 80℃ 的鼓风干燥箱中烘干, 得到 Bi₂MoO₆ 固体催化剂。

1.3 催化剂的氧化脱硫性能

分别称取一定量的二苯并噻吩 (DBT) 溶于正辛烷中, 配制硫质量分数为 500 μg/g 的模拟油。具体的氧化脱硫过程: 根据实验要求, 在装备冷凝装置的三角瓶中依次加入相应量的模拟油、Bi₂MoO₆、[BMIM]Cl 和 H₂O₂, 在设定温度下搅拌反应, 每反应 20 min 后, 静止, 冷却, 吸取少量上层油相溶液, 利用 WK-2D 型微库伦综合分析仪测定模拟油中的硫的质量分数, 并计算脱硫率 η :

$$\eta = [(\omega_0 - \omega_1) / \omega_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, ω_0 和 ω_1 分别为反应前后模拟油中的总硫质量分数, μg/g。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 表征

Bi₂MoO₆ 的 X 射线衍射谱图如图 1 所示。通过与标准 Bi₂MoO₆ 的特征衍射峰对比, 样品的所有特征衍射峰都归属于标准图中斜方晶系 γ -Bi₂MoO₆ (PDF 77-1246)^[7]; 从图 1 中可知, 制得的样品纯度较高; 样品衍射峰峰强度比较大, 峰形窄且尖锐, 表明产物的结晶度很高, 晶型发育比较完整。

(上接第 80 页)

- [2] Ping W, Guohua T B, Haizhuo Y, *et al.* Synthesis of a novel organic-inorganic hybrid mesoporous silica and its flame retardancy application in PC/ABS[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98:1022 - 1029.
- [3] Sinuo Y, Gaopeng L, Yuan L, *et al.* Synergism of polysiloxane and zinc borate flame retardant polycarbonate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98:2795 - 2800.
- [4] Akio N, Toshitaka K. Flame retardancy of polycarbonate-polydimethylsiloxane block copolymer/silica nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101:3862 - 3868.
- [5] 钟艳莉, 张旋, 张洪峰. 聚碳酸酯耐磨涂层应用技术[J]. *现代涂料与涂装*, 2012, 15(6):9 - 13.
- [6] 刘仲阳, 陈子辉, 李晓宁. 聚碳酸酯表面有机硅耐磨加硬涂层的增韧研究[J]. *有机硅材料*, 2015, 29(3):179 - 184.
- [7] 刘仲阳. 聚碳酸酯表面有机硅耐磨涂层附着力的影响因素分析[J]. *涂料技术与文摘*, 2016, 37(2):14 - 17.
- [8] 欧文, 周如东, 王李军, 等. 聚碳酸酯材料表面防护涂层的制备及其性能研究[J]. *上海涂料*, 2014, 52(11):1 - 6.
- [9] 陈子辉. 聚碳酸酯用高性能无底涂有机硅耐磨加硬涂层的制备

[J]. *涂料工业*, 2015, 45(11):1 - 7.

- [10] 何子博, 苏葆辉, 冉均国, 等. 树脂镜片抗磨加硬膜层的研究进展[J]. *材料导报*, 2005, 19(7):41 - 44.
- [11] 邓稳, 王庭慰. 有机硅增硬涂层的制备以及固化分析[J]. *涂料工业*, 2008, 38(8):34 - 36.
- [12] 陈宇宏, 柳衍翔, 詹茂盛. 正硅酸乙酯为无机组分前驱体的聚碳酸酯耐磨涂层[J]. *功能材料*, 2012, 8(43):1084 - 1088.
- [13] 邵月刚, 詹学贵, 姜承永, 等. 有机硅硬质涂层的制备[J]. *有机硅材料*, 2004, 18(3):16 - 19.
- [14] Liu Z, Chen S, Zhang J. Photodegradation of ethylene-octene copolymers with different octene contents[J]. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96(11):1961 - 1972.
- [15] 熊联明, 向顺成, 舒宽金. 有机硅耐磨涂料改性的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(9):22 - 23.
- [16] Azam Rahimi, Parvin Shokrolahi. Application of inorganic polymeric materials I. Polysiloxanes [J]. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001(3):843 - 847.
- [17] Lee M S, Jo N J. Coating of methyltriethoxysilane-modified colloidal silica on polymer substrates for abrasion resistant [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2002, 24:175 - 180. ■