

## 科研与开发

# 增强丙烯酸粉末罩光清漆抗冲击性能的研究

刘亚康, 徐楠, 陈松, 鲁建民  
(北京化工大学材料学院, 北京 100029)

**摘要:** 为了提高汽车用丙烯酸粉末罩光清漆抗冲击性能, 采用 3 种方法调节漆膜的化学结构, 其中使用十二二酸与饱和一元酸复配固化, 使罩光清漆抗冲击性能从  $30 \text{ kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$  提高到  $50 \text{ kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$ 。又将纳米二氧化钛(原位聚合)和多面齐聚倍半硅氧烷(POSS)分别加入粉末罩光漆中, 两种物质都对涂膜的硬度、抗冲击性、流平性均有提高, 但 POSS 更能提高涂膜的光泽, 当 POSS 用量为 0.5% 时, 涂膜的抗冲击强度达到  $50 \text{ kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$ , 光泽 88.3, 硬度为 6H, 附着力 I 级, 抗弯指标 1mm, 流平性能好。

**关键词:** 丙烯酸粉末罩光清漆; 抗冲击; 纳米  $\text{TiO}_2$ ; 多面齐聚倍半硅氧烷

中图分类号: TQ633

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)04-0029-03

## Study on improving impact resistance of acrylic clear powder coatings

LIU Ya-kang, XU Nan, CHEN Song, LU Jian-min

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Three methods are used to improve impact resistance of acrylic clear powder coatings for automobiles, among them the dodecandioic acid and monocarboxylic acid which were used to react with acrylate during the curing time, increase the film impact resistance from  $30 \text{ kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$  to  $50 \text{ kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$ . Furthermore, nanosized titania through in-situ polymerization and POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane, a kind of new style of nano-agent) is adding into the powder coating respectively. Both of them can improve the impact resistance of film, but POSS can also improve the film gloss. All of the film properties can be increased by adding POSS of 0.5%:  $50 \text{ kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$  of the film impact resistance, 88.3 of the gloss, 6H of the pencil hardness, 1 of the adhesive force grade, and a good smooth degree.

**Key words:** acrylic clear powder coatings; impact resistance; nanosized titania; polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)

罩光清漆是粉末涂料最有前途的发展方向, 北京化工大学材料学院实验室多年从事甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)类粉末涂料的研究工作, 在丙烯酸粉末色漆制备技术已经成熟的基础上又开发了汽车用 GMA 类粉末罩光清漆。该涂膜具有优良的装饰性和耐候性, 但是抗冲击强度较差。长期以来为获得具有较高冲击强度的丙烯酸树脂, 各国研究者进行了大量的研究工作<sup>[1]</sup>。

针对汽车用 GMA 类丙烯酸粉末涂料罩光漆抗冲击性能差的问题, 笔者调整丙烯酸树脂的化学结构, 控制官能团单体 GMA 的用量调节交联密度; 筛选固化剂二元酸的种类; 引入饱和一元酸与二元酸复配, 增加柔性侧链; 控制树脂固化的交联结构。丙烯酸粉末罩光清漆要求树脂的玻璃化温度较高, 成膜时才能有高光泽, 高硬度, 并有良好的贮存性。所以在合成树脂阶段, 不能使用较长酯基的单体进行共聚或增加此类单体的用量, 本实验是在漆膜固化

过程中通过接枝一元酸引入柔性侧链, 接枝在漆膜固化交联的时候才发生, 在固化过程中不降低树脂的玻璃化温度, 解决了粉末涂料贮存性与抗冲击性能之间的矛盾。使用一元饱和脂肪酸对粉末罩光漆进行支化改性的方法在国内外文献中尚未见报道。此外, 还在粉末涂料中加入纳米材料提高罩光漆抗冲击性能。为了利于纳米材料的分散, 原位聚合法加入纳米二氧化钛, 纳米二氧化钛的加入大幅度提高了涂膜的抗冲击性能。另外还在后配方中共混加入新型的纳米助剂多面齐聚倍半硅氧烷(POSS), 可以显著提高涂膜的抗冲击强度和硬度。将 POSS 作为纳米材料加入粉末罩光漆中增强增韧的方法在国内外文献中也未曾见报道。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

聚合用单体如乙酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基

丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸乙酯,均为分析纯;固化剂癸二酸、十二烷二酸、端羧基聚酯,引发剂过氧化苯甲酰,均为工业品;改性剂正癸酸、月桂酸、硬脂酸,均为化学纯;流平剂(丙烯酸丁酯低聚物)和 POSS 均为实验室自制。

## 1.2 GMA 类树脂的合成

在装有温度计、搅拌器、回流冷凝器和滴液漏斗的反应釜中加入乙酸丁酯,搅拌升温至 120℃,温度恒定后,匀速滴加溶有引发剂的丙烯酸单体,2.5 h 滴完,保温 2.5 h,补加引发剂,以提高单体转化率,继续保温 2.5 h 至聚合完毕。聚合完毕后,除去溶剂,先在旋转蒸发器中减压蒸馏,除去大部分溶剂,之后在真空烘箱中减压蒸馏至基本无馏出物为止。

## 1.3 粉末罩光漆膜的制备

将所得的树脂与固化剂、流平剂、一元饱和脂肪酸等助剂混合后,经挤出,粉碎,过筛,然后喷涂到马口铁板上,在 180℃ 的烘箱中固化 20 min,即得样板。

## 1.4 表征方法

漆膜的制备见文献[2];漆膜抗冲击强度用落锤法<sup>[3]</sup>测定;相对分子质量及其分布在 Waters 515-2410 GPC 仪上测定;玻璃化温度在 Perkin Elmer DSC-2 型热分析仪上测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 确定交联用平均官能度

本实验中所合成的树脂以 GMA 为交联单体,当交联单体用量确定之后,树脂中可用于交联的环氧官能团总数随即确定,涂膜固化时的交联密度亦然。交联使高分子链之间以化学键结合,不同的交联密度直接影响着涂膜的机械性能。如果交联程度不足,涂膜的抗冲击强度差;但如果交联程度过大,链段运动受到交联点的限制,若不破坏化学键,分子链之间不能相对位移,所以形变能力随交联密度的提高而降低,使得涂膜变脆,抗冲击性能下降。

平均官能度可以用来表征交联密度的大小,平均官能度  $f$  与树脂的数均分子质量 ( $\overline{M}_n$ ) 以及环氧值  $E$  之间有下列的关系<sup>[4]</sup>:  $f = \overline{M}_n / 100$ , 其中环氧值  $E$  反映了 GMA 加入量的多少,而丙烯酸粉末罩光漆树脂的数均分子质量 ( $\overline{M}_n$ ) 设计在 4 000 ~ 5 000 g/mol。不同 GMA 加入量得到不同的环氧基团的平均官能度,平均官能度调节交联密度,交联密度影响着涂膜的抗冲击强度。

图 1 给出了不同平均官能度与抗冲击强度的关

系曲线,所用固化剂是十二二酸。随着平均官能度的增加,抗冲击强度也随着增加,但当其值增加到一定值之后,再继续增加 GMA 用量会导致抗冲击强度下降。综上,平均官能度在 14 左右涂膜的抗冲击强度最好,因此合成树脂的 GMA 用量在 45% 左右为宜。

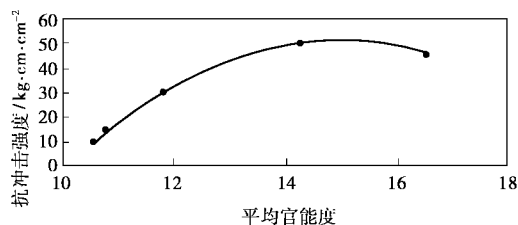


图 1 不同平均官能度与抗冲击强度的关系

### 2.2 筛选固化剂二元酸的种类

丙烯酸粉末罩光清漆固化后成为一个交联的体型结构。当交联密度确定后,若交联结构中 2 个交联点之间的分子链越长,则越容易运动并吸收能量,漆膜的耐冲击性也越好。虽然自由基共聚的树脂中 2 个官能团之间的距离是无规的,但固化剂二元酸的链长却可选择,选择更长链的二元酸作为固化剂,可提高漆膜的耐冲击性。

固化剂类型对丙烯酸粉末罩光清漆性能的影响见表 1。

表 1 固化剂种类和漆膜性能之间的关系

固化剂种类	涂膜光泽(60°)	涂膜抗冲击强度/kg·cm·cm <sup>-2</sup>
癸二酸	98.0	30
十二二酸	88.4	40
端羧基聚酯	5.0	50

由表 1 可见,从癸二酸、十二二酸、端羧基聚酯,随着固化剂链长的增加,GMA 类粉末罩光清漆的耐冲击性增加,但光泽下降,特别是使用端羧基聚酯时,虽然耐冲击性最好,但是光泽却最差,这是因为端羧基聚酯与丙烯酸树脂的相容性差,因此光泽很低,但它可作为低光泽粉末涂料的固化剂。

实验表明,罩光漆固化剂用十二二酸是适宜的。若要达到高光粉末罩光漆抗冲击强度的要求,可选用饱和一元酸与树脂中的环氧基团进行接枝,适当增加其支化程度,即在聚合物的主链上引入柔性侧链。

### 2.3 一元酸与二元酸复配固化

在制备涂料时,采用十二二酸与饱和一元酸复合固化。一元酸与树脂中的一部分环氧基团接枝反应,十二二酸与树脂中的另一部分环氧基团固化反应,在树脂的交联结构上接上柔性的侧链,且这个接

枝反应是在漆膜固化时才发生,见图2。

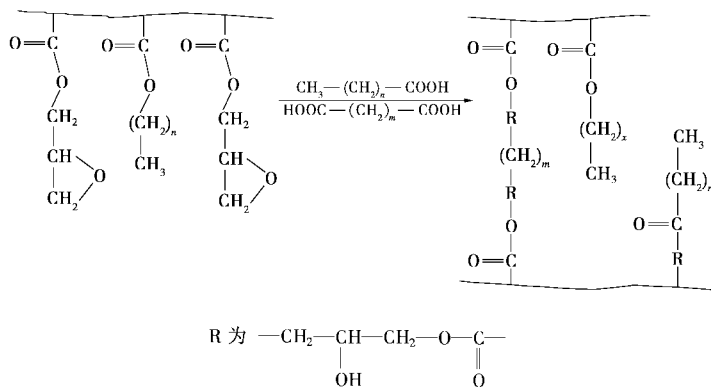


图2 漆膜的支链和交联结构

漆膜结构中的柔性支链,在漆膜受到冲击时通过支链运动吸收冲击的能量,从而实现提高抗冲击强度的作用。随着饱和一元脂肪酸分子链长度以及数量的增加,支化的程度也随之增加,在漆膜的网状结构中用以吸收冲击能量的结构单元数也会随之增加,抗冲击性能将得到提高。但是随着支化程度的增加,支链之间的空间位阻作用加强,内旋转受阻,同样会降低涂层的抗冲击性能。

所以在讨论接枝改性时,需同时考虑树脂的平均官能度、接枝的比例以及支链的长度。综上所述,实验中使用十八酸进行接枝改性,并且保持平均官能度在12左右,交联用平均官能度10左右,可有效解决粉末涂料贮存性与抗冲击性能之间的矛盾。

#### 2.4 原位聚合分散纳米二氧化钛对涂膜抗冲击性能的影响

除了从化学结构的调整能提高涂膜的抗冲击性能外,还可在涂料中引入纳米材料,进行增韧增强的改性。实验中加入纳米二氧化钛,在涂膜的化学交联结构中,再增加刚性粒子,形成链间的物理交联点,提高了涂膜的抗冲击性能。

分散纳米材料一般多在共混的步骤中加入,本次实验中采用在树脂合成阶段加入纳米二氧化钛即原位分散。先将纳米二氧化钛加入到溶剂中搅拌分散,边搅拌边滴加单体引发聚合。由于纳米二氧化钛的存在,使聚合过程出现一些异常现象,例如溶剂沸腾比平时剧烈,反应也随之剧烈,树脂分子量明显降低。

由于原位分散的纳米二氧化钛分散均匀,使涂膜的抗冲击强度也有了明显的提高(见表2)。加入的纳米粒子的活性表面较强烈地吸附分子链,吸附了分子链的纳米粒子能起到均匀分布负荷的作用,降低了涂料发生断裂的可能性,使机体在断裂过程

中发生剪切屈服,吸收大量塑性形变能,进一步促进基体脆-韧转变,达到增韧的效果,提高了涂膜的抗冲击性能。

表2 纳米二氧化钛用量对漆膜性能的影响

$w(\text{纳米二氧化钛})/\%$	0	0.1	0.2
抗冲击强度/ $\text{kg}\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}$	30	50	50
附着力	1级	1级	1~2级
涂膜外观	光滑,轻度橘纹	光滑,无橘纹	较光滑,无橘纹
光泽( $60^\circ$ )	98.0	95.6	87.7
铅笔硬度	4H	4H	4H

从表2可见,纳米二氧化钛质量分数为0.1%时,漆膜的耐冲击性、附着力、硬度以及外观都可满足实际应用的要求。但纳米二氧化钛的加入引起涂膜光泽的大幅度下降,因此笔者又研究了多面齐聚倍半硅氧烷(POSS)提高涂膜的抗冲击性能。

#### 2.5 POSS的加入对涂膜抗冲击性及其他性能的影响

实验使用的POSS的结构见图3,其中R为苯基。它本身是一种具有纳米尺寸的化合物,具有纳米效应<sup>[5]</sup>,在其六面体结构中,硅与硅原子之间的距离为0.5 nm,硅原子上所带的有机基团的距离为1.5 nm。周围连有8个苯基,可以视为一个小刚性粒子,刚性粒子的增韧也使得涂膜的抗冲击强度提高,苯基这样的刚性基团必然赋予涂膜更好的硬度。因而将POSS加入粉末涂料中,可显著提高基体的抗冲击强度和硬度,且随着POSS用量的增加,涂膜的抗冲击强度和硬度都逐渐提高。

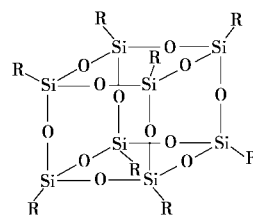


图3 本文所用POSS的结构

6组实验使用同种丙烯酸树脂,用十二二酸一种固化剂,加入POSS后涂膜性能的对比(见表3)。

表3 POSS的加入对涂膜性能的影响

$w(\text{POSS})/\%$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
光泽( $60^\circ$ )	83.1	88.4	82.4	84.8	85.9	88.3
铅笔硬度	4H	5H	5H	5H	6H	6H
附着力	1级	1级	1级	1级	1级	1级
抗冲击强度/ $\text{kg}\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}$	30	45	45	50	50	50
柔韧性/mm	1	1	1	1	1	1
流平性	轻微橘纹	好	轻微橘纹	好	好	好

(下转第35页)

合薄膜的表面比较致密,表面的波动不大。薄膜的 $R_a$ 、 $R_z$ 和 $R_y$ 分别为1.529~2.263、4.691~16.69、10.60~18.97 nm,表明所合成的纳米复合薄膜的表面粗糙度较低,表面光滑平整,基本达到了纳米器件对表面精度的要求。

笔者采用单官能团和双官能团混合单体,单官能团丙烯酸酯单体如丙烯酸丁酯可降低固化膜的交联度,提高柔顺性,而具有较长柔性链段的多元丙烯酸酯活性稀释剂如PGTGA可以在不降低固化速率的前提下保证合适的柔顺性,从而有效避免二氧化钛/聚丙烯酸酯纳米复合薄膜在光固化过程中产生的龟裂现象,得到表面光洁度高的纳米复合薄膜。

### 3 结论

以Span85/Tween80为表面活性剂,单官能团丙烯酸丁酯和双官能团PGTGA为光固化混合单体,钛酸丁酯为无机前驱体,采用反胶束溶胶-凝胶法原位光聚合合成二氧化钛/聚丙烯酸酯纳米复合薄膜,研究了溶水量、钛酸丁酯浓度、光引发剂浓度等对光聚合动力学的影响,成功合成出厚度1 mm、纳米二氧化钛粒子平均尺寸25.26 nm的淡黄色透明纳米复合薄膜,该薄膜的表面粗糙度低,表面光滑平整,基本达到了纳米器件对表面精度的要求。

### 参考文献

- [1] Yong J K, Byung K K, Hyungsik C, *et al.* [J]. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 2004, 20 - 21: 303 - 310.  
 [2] Kitchens C, McLeod M C, Roberts C B. [J]. J Phys Chem: B, 2003, 107

(41): 11331 - 11338.

- [3] Agnoli F, Zhou W L, O' Connor C J. [J]. Advanced Materials, 2001, 13 (22): 1697 - 1699.  
 [4] Tamura Sanae, Takeuchi Ken, Mao Guomin, *et al.* [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 559: 103 - 109.  
 [5] Kinoshita T, Seino S, Okitsu K, *et al.* [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 359(1 - 2): 46 - 50.  
 [6] Dong B H, Li M, Ji M, *et al.* [J]. J Mater Chem, 2002, 12(12): 3677 - 3680.  
 [7] Suddhasattwa N, Parvesh S, Indrajit R, *et al.* [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 264(1): 89 - 94.  
 [8] Dong Hoon Choi, Min Ju Cho, Hyuk Yoon, *et al.* [J]. Optical Materials, 2004, (27): 85 - 89.  
 [9] Seung-Yeop Kwak, Sung Ho K I M. [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 2388 - 2394.  
 [10] Schottner G. [J]. Chem Mater, 2001, 13: 3422 - 3435.  
 [11] Hay J N, Raval H M. [J]. Chem Mater, 2001, 13: 3396 - 3403.  
 [12] Bekiari V, Stathatos E, Lianos P, *et al.* [J]. Monatshefte fur Chemie, 2001, 132: 97 - 102.  
 [13] O'zdilek C, Kazimierzak K, van der Beek D, *et al.* [J]. Polymer, 2004, 45: 5207 - 5214.  
 [14] Oh I S, Park N H, Suh K D. [J]. J Appl Polym Sci, 2000, 75: 968 - 975.  
 [15] Hiroyo Segawa, Kanayo Tateishi, Yasuhiko Arai, *et al.* [J]. Thin Solid Films, 2004, 466: 48 - 53.  
 [16] Wouters M E L, Wolfs D P, van der Linde M C, *et al.* [J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 51: 312 - 320.  
 [17] Lee I. H, Chen W C. [J]. Chem Mater, 2001, 13: 1137.  
 [18] Anseth K S, Newman S M, Bowman C N. [J]. Adv Polym Sci, 1995, 122: 177 - 217.  
 [19] Decker C. [J]. Prog Polym Sci, 1996, 21: 593 - 650.  
 [20] Aneseth K S, Wang C M, Bowman C N. [J]. Polymer, 1994, 35: 3243.

■

(上接第31页)

由表3可见POSS的加入对涂膜的硬度、抗冲击性、流平性均有不同程度的提高,在涂膜熔融流平时,POSS的笼状结构很容易流动(实际上是滚动),可以起到助流平的作用,从而提高涂膜的流平性及涂膜的光泽。

### 3 结语

采用3种方法尝试调节汽车用丙烯酸粉末罩光漆漆膜的化学结构,以提高其冲击性能,其中使用十二二酸与饱和一元酸复配固化,使罩光漆抗冲击性能从30 kg·cm/cm<sup>2</sup>提高到50 kg·cm/cm<sup>2</sup>。又将

纳米二氧化钛(原位聚合)和多面齐聚倍半硅氧烷分别加入粉末罩光漆中,两种物质均能提高漆膜的硬度、抗冲击性、流平性,但纳米二氧化钛降低了涂膜的光泽,而POSS却能提高光泽。

### 参考文献

- [1] 刘登良,边蕴静. [J]. 中国涂料, 2001, 75(3): 9 - 11.  
 [2] GB/T1727—1992. 漆膜一般制备方法.  
 [3] GB/T1732—1993. 漆膜耐冲击测定方法.  
 [4] 金关泰,刘亚康,鲁建民. [J]. 北京化工大学学报, 2001, 28(3): 34 - 37.  
 [5] Lichtenhan J D, Schwab J J, Reinert WA Sr. [J]. Chemical Innovation, 2001, 31(1): 3 - 5. ■