

UV 吸收型氟硅化丙烯酸树脂的制备及性能研究

何德良^{1†}, 雷辉斌^{1,2}, 李萍¹, 屈伟¹, 许生荣¹, 崔浩¹

(1. 湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082; 2. 吉首大学 化学化工学院, 湖南 吉首 416000)

摘要:以乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)、甲基丙烯酸六氟丁酯(HFMA)、2-丙烯酸 2-(4-苯甲酰-3-羟苯氧基)乙基酯(BHEA)为功能单体,采用溶液共聚法合成了紫外吸收型氟硅化丙烯酸树脂。采用红外吸收光谱(FT-IR)和紫外吸收光谱(UV)研究了树脂的分子结构和紫外光吸收性能;通过热重分析法(TGA)、水接触角(CA)和氙灯加速老化试验对由树脂制备的涂膜的耐热性、疏水性和耐老化性能进行了表征。结果表明,该树脂分子结构中含有氟、硅及紫外光吸收基团,且具有良好的紫外光吸收性能;由该树脂制备的涂膜耐热性较好,水接触角达到 92°,表现出明显的疏水性能。同时,由于紫外吸收基团和有机氟、硅的协同保护作用,树脂耐候性明显提高。经过 1 000 h 加速老化试验,涂膜色差为 3.12,保光率高达 80.4%。

关键词:丙烯酸树脂;氟硅改性;紫外吸收;耐热性;疏水性;耐老化性

中图分类号:X

文献标志码:A

Preparation and Study of the UV-absorbing Fluorine-silicon Acrylic Resin

HE Deliang^{1†}, LEI Huibin^{1,2}, LI Ping¹, QU Wei¹, XU Shengrong¹, CUI Hao¹

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China)

Abstracts: A kind of UV-absorbing fluorine-silicon acrylic resin was prepared by solution copolymerization with vinyltrimethoxysilane (VTMS), hexafluorobutyl methacrylate (HFMA) and 2-(4-Benzoyl-3-hydroxyphenoxy) ethyl acrylate (BHEA) as modifying monomers. The acrylic polymers were characterized by Fourier transform infrared spectrum (FT-IR), Ultraviolet (UV) absorption spectrum; the coatings thereof were studied by thermogravimetric analysis (TGA), water contact angle (CA) and Xenon lamp artificial accelerated aging tests. Results showed that the resins contained modifying groups and exhibited high UV absorbing performance, and the coatings showed good heat-resistance and hydrophobicity with the water CA of 92°. Meanwhile, the weather-resistance was promoted under the enduring protection of the modifying monomers. After 1000 h aging test, the color difference and gloss retention of coatings were 3.12 and 80.4%, respectively.

Key words: acrylic resin; fluorine-silicone; UV-absorbing; thermal stability; hydrophobicity; weather-resistance

* 收稿日期:2018-02-18

基金项目:国家电网公司总部科技项目(KG12K16004)

作者简介:何德良(1969—),男,湖南长沙人,湖南大学教授,博士

† 通讯联系人, E-mail: delianghe@163.com

丙烯酸树脂具有较好的保光保色性^[1-2],又兼具良好的耐化学溶剂性和物理机械性能,因而被广泛应用于小轿车漆、重防腐工业、家用电器及建筑等各个领域^[3-4]。但在户外苛刻环境中,其耐候性、耐温变性和耐污性离人们所期盼的性能要求还有一定的距离。有机氟、硅高分子由于具有优异的耐候性、耐污性和耐高温性能,因而在丙烯酸树脂的改性中备受青睐^[5-19]。但鉴于有机氟、硅自身的局限性(如有机硅机械强度低,成膜温度高;有机氟树脂的附着能力差,颜料分散性不好及价格高等),目前主要采用氟、硅协同改性的方法来获得性价比高的丙烯酸聚合物^[20-25]。有机氟、硅耐老化性好,是由于分子结构中含有高键能的 C-F 和 Si-O,只有极少部分紫外光能对其产生破坏作用。而紫外吸收剂分子对波段为 280~400 nm 内的紫外光具有很强的吸收性能,如果将其通过化学反应键入到丙烯酸树脂的分子链上,吸收掉大部分的紫外光,有望能使树脂聚合物的耐候性能进一步提高。但到目前为止,很少有关于紫外吸收剂协同有机氟、硅,通过化学反应共同改性丙烯酸树脂的报道。

本实验采用溶液共聚法,将反应型紫外吸收剂分子(BHEA)、有机氟(HFMA)、硅(VTMS)单体同丙烯酸酯类单体共聚,制备了具有紫外光吸收功能的氟硅化丙烯酸树脂。采用红外光谱(FI-IR)和紫外吸收光谱(UV)对合成树脂的结构和紫外光吸收性能进行了表征分析;通过热重分析(TGA)和水接触角

(CA)探讨了有机氟、硅对聚合物涂膜耐热性和疏水性能的影响;采用氙灯加速老化试验研究了 3 种功能单体对树脂耐候性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA):分析纯;丙烯酸丁酯(*n*-BA):分析纯;乙酸丁酯(BA):分析纯;甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA):分析纯;苯乙烯(St):分析纯;丙烯酸(AA):分析纯;乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS):分析纯;甲基丙烯酸六氟丁酯(HFMA):化学纯;2-丙烯酸 2-(4-苯甲酰-3-羟苯氧基)乙基酯(BHEA):分析纯;过氧化苯甲酰(BPO):分析纯;丙二醇甲醚醋酸酯(PMA):化学纯;二甲苯(PX):化学纯,以上所有试剂均由广东翁江试剂提供;脂肪族异氰酸酯三聚体(HDI):化学纯,广州昊毅化工科技有限公司。

1.2 丙烯酸树脂的制备

本实验制备了纯羟基丙烯酸树脂(UVFSAR-0)、氟硅化丙烯酸树脂(UVFSAR-1)以及 UV 吸收型氟硅化丙烯酸树脂(UVFSAR-2、UVFSAR-3),具体单体配比(质量比)如表 1 所示。整个合成过程在磁力搅拌和氮气氛围下进行,并采用蠕动泵来控制反应过程中单体的滴加速度,图 1 为 UV 吸收型氟硅化丙烯酸树脂的合成路线图。

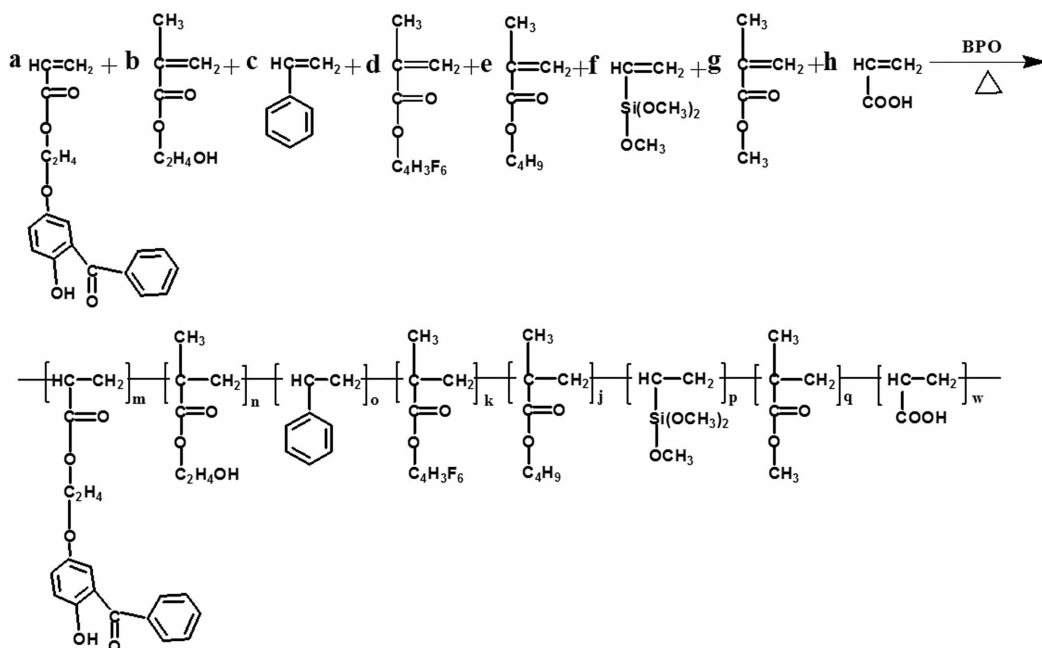


图 1 UV 吸收型氟硅化丙烯酸树脂合成路线

Fig.1 The synthetic route of UV-absorbing fluorine-silicone acrylic resin

表1 各树脂单体配比
Tab.1 Formulations of acrylic resins

单体	质量比/%			
	UVFSAR-0	UVFSAR-1	UVFSAR-2	UVFSAR-3
MMA	13.76	11.6	11.04	10.48
BA	11.6	9.76	9.28	8.8
HEMA	8.8	7.36	7.04	6.8
St	5.6	4.64	4.48	4.16
AA	0.24	0.24	0.16	0.16
VTMS	0	3.2	3.2	3.2
HFMA	0	3.2	3.2	3.2
BHEA	0	0	1.6	3.2
BPO	2.0	2.0	2.0	2.0
PMA	15	15	15	15
PX	43	43	43	43

具体合成方法如下:

1)将 24 g PMA 和 76 g PX 加入到具有冷却回流装置的四口烧瓶中,在氮气氛围下油浴加热到 130 °C,冷却回流 30 min.

2)把所有单体和 3.2 g BPO 混合均匀,于 4 ~ 5 h 内均匀的滴加到四口烧瓶中,滴完后继续反应 1 h.

3)将剩余的 0.8 g BPO 溶于 10 g PX 和 6 g PMA 的混合溶液中,在 0.5 ~ 1 h 内滴加到四口烧瓶中,滴完后继续反应 2 h.然后冷却到室温,得到无色或者淡黄色的粘稠状树脂.

1.3 涂膜的制备

将上述树脂聚合物与异氰酸酯固化剂(HDI)按比例混合均匀,采用空气喷涂法,在经过表面处理的马口铁上制备一层厚度为 30 μm 左右的清漆涂膜.由 UVFSAR-0、UVFSAR-1、UVFSAR-2、UVFSAR-3 制备的涂膜分别编号为 UVFSPC-0、UVFSPC-1、UVFSPC-2、UVFSPC-3.

1.4 性能检测

红外光谱(FT-IR):采用傅立叶红外分光光度计 Nicolet380(赛默飞世尔科技,美国)对制备的树脂进行红外光谱表征.将树脂样品涂敷在 KBr 薄片上,测试前用红外灯充分干燥.

紫外吸收光谱(UV):紫外吸收光谱由美国生产的紫外可见分光光度计 HP8453(HP/安捷伦,美国)来测试表征,并以 PMA 和 PX(质量比为 15:43)的混合溶液作为参比液.

水接触角(CA):由光学接触角测量仪 DSA100(昆山琦凡精密仪器有限公司,中国)对涂膜的水接触角进行测试表征.每个涂膜样品在不同的部位测试 5 次,测试结果取平均值.

热重分析(TGA):涂膜的热失重分析由美国生产的热失重分析仪 TAQ500HiRes(美国 TA 仪器公司,美国)在氮气氛围下测试表征,测试温度为 25 ~ 600 °C,升温速度为 10 °C/min.

耐候性:根据 GB/T1865-2009,采用氙灯老化箱 BGD865(广州标格达实验室仪器用品有限公司,中国)对涂膜的耐候性能进行测试,其中氙灯光照强度为 550 W/m²,黑板温度和室内温度分别为(65±3) °C和(38±3) °C,根据涂膜的色差和保光率来对涂膜耐候性能进行评价.

2 结果与讨论

2.1 树脂分子结构

由于不同的有机基团在红外光区的吸收峰不同,所以红外光谱常用来鉴别聚合物分子结构.UVFSAR-0、UVFSAR-1 和 UVFSAR-3 的红外吸收光谱如图 2 所示.

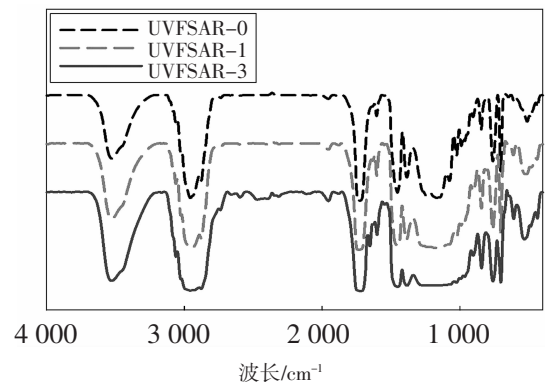


图2 树脂的红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of resins

3 种树脂在 3550 cm⁻¹ 和 2940 cm⁻¹ 均有很强的吸收峰,分别对应分子结构中—OH 和 C—H 的伸缩振动吸收峰.UVFSAR-0 的红外吸收光谱在 1600 cm⁻¹ 处的 C=C 双键吸收峰很弱,表明绝大多数单体都参与了聚合反应,键入到了丙烯酸树脂的分子链中.UVFSAR-1 与 UVFSAR-3 在 1600 cm⁻¹ 处的吸收强度稍大于 UVFSAR-0.这是由于紫外吸收剂分子(BHEM)和有机氟、硅单体的空间位阻效应,使得这两种改性树脂中未反应单体的数目增多.与 U

VFSAR-0 相比,UVFSAR-1 在 $1000 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 区域内的吸收强度明显增大.这是 UVFSAR-1 中含有 Si—O 和 C—F,它们分别在 $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 处和 $1150 \sim 1240 \text{ cm}^{-1}$ 处有较强的吸收峰.通过与原有吸收峰重叠,树脂在 $1000 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收强度增加.说明有机氟、硅单体已反应到了树脂的分子链中.UVFSAR-3 在 $1000 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收强度也明显增大,而且在 1660 cm^{-1} 处出现了紫外光吸收剂(BHEA)分子结构中 C=O 吸收峰.表明已有功能基团键入到 UVFSAR-3 中,合成了 UV 吸收型氟硅化丙烯酸树脂.

2.2 紫外光吸收性能

图 3 为各树脂聚合物的紫外吸收光谱图.

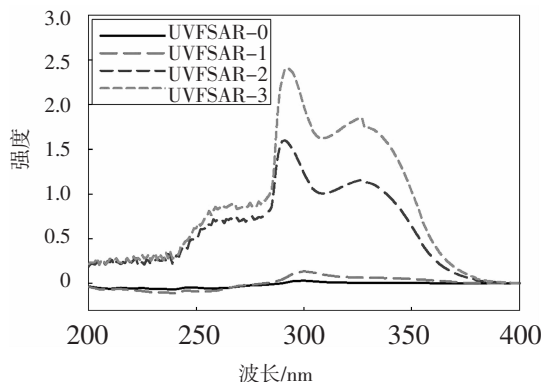


图 3 树脂的紫外吸收光谱图

Fig.3 UV-absorption spectra of resins

由图 3 可知,纯羟基丙烯酸树脂(UVFSAR-0)和氟硅化丙烯酸树脂(UVFSAR-1)在紫外光区域没有吸收峰;而紫外光吸收剂(BHEA)改性的丙烯酸树脂(UVFSAR-2、UVFSAR-3)在 290 nm 和 350 nm 处有明显的吸收峰,且吸收强度随着 BHEA 反应量的增加而增大.树脂中的紫外吸收基团,在吸光后达到激发态,结构中的羰基氧原子碱性增强,与邻苯环上的羟基氢原子形成不稳定的烯醇-醌式结构.然后将吸收的光能以无害的热能形式释放出去,重排回原来的烯醇-醌式结构,又可继续吸收紫外光.表明紫外光吸收剂(BHEA)已经同其他单体聚合,制备了紫外吸收能力强的 UV 吸收型氟硅化丙烯酸树脂.

2.3 耐热性能分析

各涂膜的耐热性测试结果如图 4 所示.图 4 中 UVFSPC-0 的初始分解温度和最终分解温度分别为 $219 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $452 \text{ }^{\circ}\text{C}$.UVFSPC-1、UVFSPC-2 和 UVFSPC-3 的 TGA 曲线区别很小,它们的起始分解温度和最

终分解温度都远远高于 UVFSPC-0,在 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始分解,在 $485 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 结束.而且,最终的样品残余率也明显高于 UVFSPC-0,达到了 30%左右.

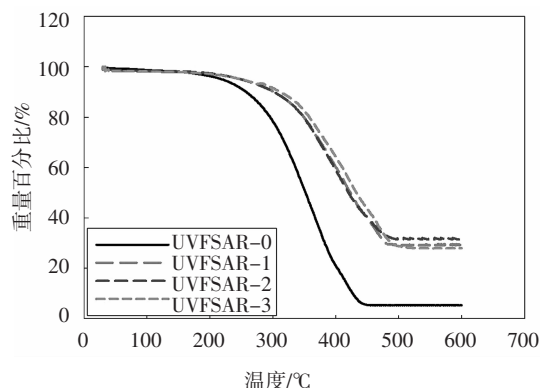


图 4 涂膜的热失重曲线

Fig.4 TGA curves of coatings

这表明树脂耐热性的提高主要取决于有机氟、硅键入,与紫外吸收剂(BHEA)没有必然联系.氟、硅改性的丙烯酸树脂含有高键能的 C—F 和 Si—O,其耐热性能优异,在高温下不易断裂;同时,氟原子的电负性大,尺寸小,相邻的氟原子相互排斥而成螺旋状排列,对分子链起到了一定的屏蔽作用.因此,有机氟、硅的引入,提高了丙烯酸树脂的耐热性能.

2.4 水接触角分析

各涂膜的水接触角测量结果如图 5 所示,水接触角越大,表面能越低.

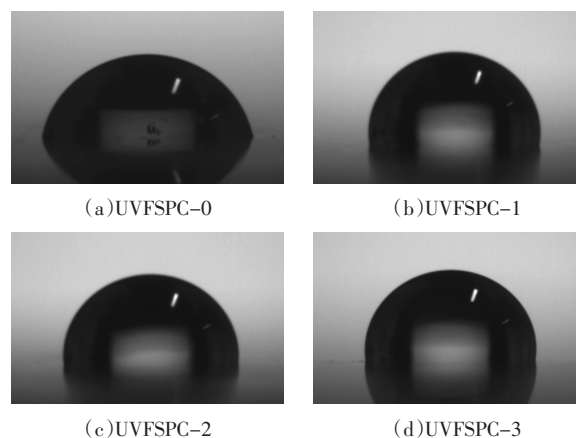


图 5 聚合物涂膜的水接触角

Fig.5 The water contact angle of coatings

UVFSPC-1、UVFSPC-2、UVFSPC-3 的水接触角明显大于 UVFSPC-0,达到了 92° 左右,表现出疏水性.UVFSPC-0 水接触角只有 70° 左右,呈亲水性.但 UVFSPC-1、UVFSPC-2 和 UVFSPC-3 之间的水接触角并无明显区别,表明 BHEA 的键入基本上不影

响涂膜的表面能.树脂中的有机氟、硅具有较低的分子极性和分子间作用力,因而聚合物表面能低,表面张力小;同时,在成膜过程中,含氟、硅的分子链段容易迁移到涂膜表面,这大大降低了涂膜的表面张力,使涂膜展现出良好的疏水性能.

2.5 耐候性能分析

涂膜的色差和保光率随时间的变化趋势如图 6 所示.

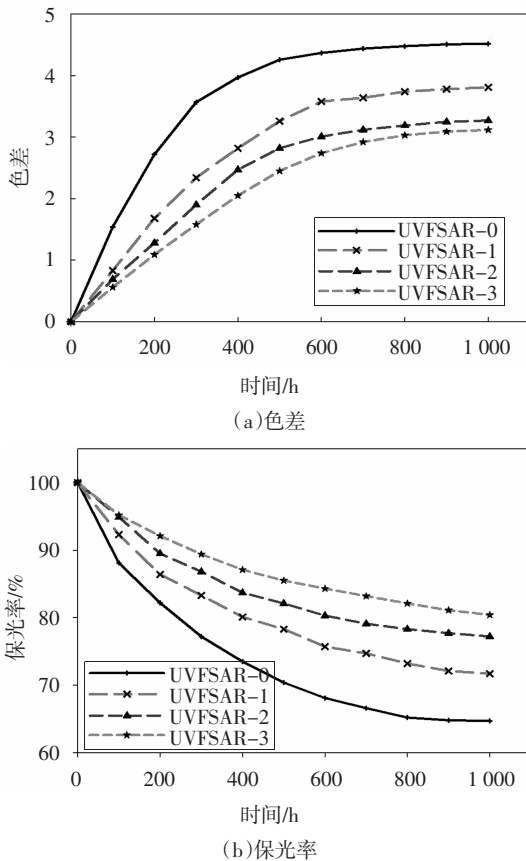


图 6 涂膜色差和保光率随时间的变化趋势

Fig.6 The color difference and gloss retention with the accelerated aging time

图 6 中,所有涂膜的色差变化趋势相同,前期变化速度大,后期趋于平缓.UVFSAR-0 的色差变化最快,经过 500 h 的加速老化,色差基本上达到最大值 4.42.UVFSAR-1 的色差变化速度小于 UVFSAR-0,经过 500 h 的加速老化试验,色差在 3.3 左右.而通过紫外线吸收剂(BHEA)改性的涂膜 UVFSAR-2 与 UVFSAR-3,涂膜色差变化速度更小.1 000 h 后涂膜色差为 3.1~3.3,且 BHEA 含量越高,色差越小.图 6(b)是各涂膜的保光率随时间的变化趋势,易知 UVFSAR-0 的光泽度降低速度最快.经过 1 000 h 的氙灯加速老化,保光率只有 65%左右.UVFSAR-1 的保

光性能有明显提高,经历相同老化时间后,保光率仍有 71.7%.UVFSAR-2 与 UVFSAR-3 的失光速度比 UVFSAR-1 又明显变慢,经过 1 000 h 加速老化,其保光率在 77%~81%之间,且 BHEA 含量越高,保光性越好.

这表明,通过化学共聚反应键入的机氟、硅,能够提高丙烯酸树脂的耐候性,而紫外线吸收剂 BHEA 的加入,又使其耐候性达到了一个新的高度.树脂分子结构中的紫外吸收基团,具有很强的 UV 吸收性能.吸光后,分子结构达到激发态,结构中的羰基氧原子碱性增强,夺取邻苯环上的羟基氢原子,形成不稳定的烯醇-醌式结构.通过将吸收的光能以无害的热能形式释放出去,烯醇-醌式结构又重排回原来的结构.于是,紫外吸收基团又可继续吸收紫外光,降低涂层单位面积上的紫外光作用强度,从而增强树脂聚合物的耐光氧化能力.同时,树脂中的 C-F 和 Si-O 光稳定性好,只有极少部分的短波紫外光能对其产生光降解作用.所以,如图 7 所示,在这三者的综合作用下,由 UV 吸收型氟硅化丙烯酸树脂制备的涂膜耐候性能显著增强.

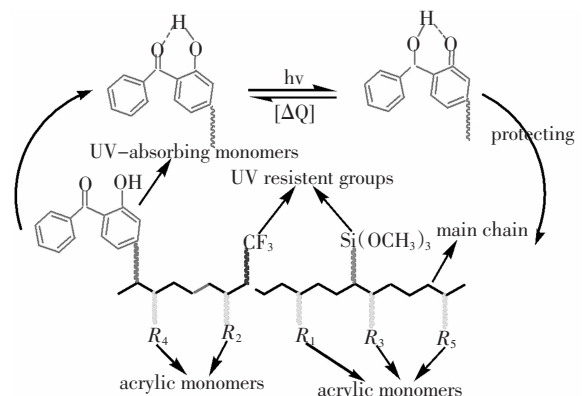


图 7 改性丙烯酸聚合物的耐老化机理图

Fig.7 Weatherability schematic of the acrylic polymer

3 结束语

通过溶液共聚法,合成了未改性的纯羟基丙烯酸树脂、氟硅改性的氟硅化丙烯酸树脂以及具有紫外吸收功能的 UV 吸收型氟硅化丙烯酸树脂.测试表明,UV 吸收型氟硅化丙烯酸树脂具有良好的紫外光吸收性能.由于树脂中的紫外吸收基团能够循环吸收紫外光,并以热能的形式将能量传递出去,减弱紫外光对聚合物的降解速率,因此,其耐候性能比纯羟基丙烯酸树脂和氟硅化丙烯酸树脂更加优异.经过 1 000 h 加速老化试验,其涂膜色差为

3.1~3.3,保光率为77%~81%。同时,该树脂又具有良好的热稳定性和疏水性,综合性能强,有望应用于长效防护涂层。

参考文献

- [1] 何德良,张瑞,雷辉斌,等. 丙烯酸聚氨酯涂层耐老化性能指标的数学模型 [J]. 湖南大学学报(自然科学版),2016,43(12): 98—103.
HE D L,ZHANG R,LEI H B,*et al.* Mathematical model of anti-aging indices for acrylic polyurethane Coating [J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences),2016,43(12):98—103. (In Chinese)
- [2] XU G L,DENG C Y,XING L,*et al.* Preparation and properties of siloxane-modified styrene-acrylate latex particles with core-shell structure [J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials,2013,62:488—492.
- [3] BISWAL T,SAMAL R,SAHOO P K. Microwave-assisted preparation of poly(2-EHA-co-ST) copolymer and poly(2-EHA-co-ST)/MMT nanocomposite [J]. Journal of Applied Polymer Science,2015,125:1467—1475.
- [4] MISHRA S,SINGH J,CHOUDHARY V. Synthesis and characterization of butyl acrylate/methyl methacrylate/glycidyl methacrylate latexes [J]. Journal of Applied Polymer Science,2010,15:549—557.
- [5] SHIN M S,LEE Y H,RAHMAN M M,*et al.* Synthesis and properties of waterborne fluorinated polyurethane-acrylate using a solvent-/emulsifier-free method [J]. Polymer,2013,54:4873—4882.
- [6] XIAO X Y,XU R. Preparation and surface properties of core-shell polyacrylate latex containing fluorine and silicon in the shell [J]. Journal of Applied Polymer Science,2011,119:1576—1585.
- [7] WANG Y,LIU F G,XUE X X. Morphology and properties of UV-curing epoxy acrylate coatings modified with methacryl-POSS [J]. Progress of Organic Coatings,2015,78:404—410.
- [8] BAE Y Y,LIM D H,PARK J W,*et al.* Adhesion performance and surface characteristics of low surface energy PSAs fluorinated by UV polymerization [J]. Polymer Engineering and Science,2013,53:1968—1978.
- [9] YU Y,LIAO B,JIANG S L,*et al.* Synthesis and characterization of photosensitive-fluorosilicone-urethane acrylate prepolymers [J]. Designed Monomers and Polymers,2015,18:199—209.
- [10] ZHAO F C,ZENG X R,LI H Q,*et al.* Preparation of fluorinated polyacrylate composite latex with in situ generated nano-silica dispersion and film durability [J]. Iranian Polymer Journal,2013,22: 588—784.
- [11] 潘翠莲,张恒,胡振华,等. 氟改性多层核壳结构丙烯酸乳液的制备[J]. 合成树脂及塑料,2015,05:5—8.
PAN C L,ZHANG H,HU Z H,*et al.* Preparation of multilayered core-shell styrene-acrylic fluorine monomer modified emulsion [J]. China Synthetic Resin and Plastics,2015,05:5—8. (In Chinese)
- [12] PARK H S,KIM S R,PARK H J,*et al.* Preparation and characterization of weather resistant silicone/acrylic resin coatings [J]. Journal of Coatings Technology,2003,75(936),55—64.
- [13] LEE S W,LEE Y H,PARK H,*et al.* Effect of total acrylic/fluorinated acrylic monomer contents on the properties of waterborne polyurethane/acrylic hybrid emulsions [J]. Macromolecular Research,2013,21(6)709—718.
- [14] XU W,AN Q F,HAO L F,*et al.* Synthesis of Self-crosslinking fluorinated polyacrylate soap-free latex and its waterproofing application on cotton fabrics [J]. Fibers and Polymers,2014,15:457—464.
- [15] LINDNER E. A low surface free energy approach in the control of marine biofouling [J]. Biofouling,1992,6:193—205.
- [16] YU S,ZHOU Y,ZHANG T,*et al.* Preparation and characterization of acrylate copolymers modified by fluorine and silicon for application in release films [J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering,2014,53:531—538.
- [17] KIM D H,LEE Y H,PARK C C,*et al.* Synthesis and surface properties of self-crosslinking core-shell acrylic copolymer emulsions containing fluorine/silicone in the shell [J]. Colloid and Polymer Science,2014,292:173—183.
- [18] HWANG H D,KIM H J. UV-curable low surface energy fluorinated polycarbonate-based polyurethane dispersion [J]. Journal of Colloid and Interface Science,2011,362:274—284.
- [19] CANAK T C,SERHATLI I E. Synthesis of fluorinated urethane acrylate based UV-curable coatings [J]. Progress in Organic Coatings,2013,76:388—399.
- [20] LEE S W,LEE Y H,PARK H,*et al.* Effect of total acrylic/fluorinated acrylic monomer contents on the properties of waterborne polyurethane/acrylic hybrid emulsions [J]. Macromolecular Research,2013,21:709—718.
- [21] GLARIS P,COULON J F,DORGET M,*et al.* Fluorinated epoxy resin as a low adhesive mould for composite material [J]. Composites:Part B,2014,63:94—100.
- [22] WANG Y,LONG J,BAI Y P,*et al.* Thermal stability and surface properties of acrylic PSAs modified by hexafluorobutyl acrylate [J]. Journal of Adhesion Science and Technology,2016,30:300—312.
- [23] JEON J H,PARK Y G,LEE Y H,*et al.* Preparation and properties of UV-curable fluorinated polyurethane acrylates containing crosslinkable vinyl methacrylate for antifouling coatings [J]. Journal of Applied Polymer Science,2015,132:42168.
- [24] KIM D K,LEE S B,DOH K S. Surface properties of fluorosilicone copolymers and their surface modification effects on PVC film [J]. Journal of Colloid and Interface Science,1998,205:417—422.
- [25] DO H K,YOUNG H L,CHA C P,*et al.* Synthesis and surface properties of self-crosslinking core-shell acrylic copolymer emulsions containing fluorine/silicone in the shell [J]. Colloid and Polymer Science,2014,292:173—183.