

聚酯薄膜用高韧性无底涂耐磨硅树脂的制备

陈良兵¹ 李 斌² 范洋洋¹ 刘彦军^{1*}

(1.大连工业大学轻工与化学工程学院,大连 116034;

2.厦门爱思康新材料有限公司技术部,厦门 361000)

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)和二甲基二甲氧基硅烷为原料,通过水解共缩聚的方法制备了高韧性无底涂耐磨有机硅树脂,并涂覆于聚酯(PET)薄膜表面,于 120℃ 下固化。研究了各原料比例对树脂性能的影响,对树脂膜涂层的柔韧性、硬度、耐磨性及附着力进行了分析,并对树脂膜进行了红外光谱、扫描电镜和热重性能表征。结果表明:当合成树脂中 TEOS 与 PTMOS 摩尔比为 0.9、KH-560 占 2.24%(wt,质量分数,下同)、二甲基二甲氧基硅烷用量为 1.3%,硅树脂涂膜拥有较好的性能,涂膜的附着力能够达到 1 级、硬度到达 5H、耐磨等级达到优、水接触角达到 89.6°,耐 80℃ 水煮能力较好。

关键词 聚酯薄膜,柔韧性,耐磨,无底涂,有机硅树脂

Preparation of high performance primer-free and wear resistant silicone resin for PET film

Chen Liangbing¹ Li Bin² Fan Yangyang¹ Liu Yanjun¹

(1.School of Light Industry and Chemical Engineering,Dalian Polytechnic University,

Dalian 116034;2.Technology Department,Xiamen Ace Kang New Material Co.,Ltd.,

Xiamen 361000)

Abstract The high flexibility primer-free and wear resistant organic silicon resin was synthesized with tetraethoxysilane (TEOS), phenyltrimethoxysilane (PTMOS), gamma (2,3-epoxypropoxy) propyltrimethoxysilane (KH-560), dimethyldimethoxysilane as the raw material, and then coating on PET film and curing at 120℃. The flexibility, hardness, wear resistance and adhesion of coating were studied through changing the property of raw material. The coating was analyzed by FT-IR, SEM and TGA. Results showed that the molar ratio of TEOS to PTMOS was 0.9, the ratio of KH-560 was 2.24wt%, dimethyldimethoxysilane dosage was 1.3wt%, the silicone resin coating had good properties, the film adhesion can reach 1 level, the hardness reached 5H, the wear resistance achieved the best grade and the water contact angle was 89.6°, and 80℃ centigrade boiled resistant ability was good.

Key words PET film, flexibility, wear resistant, primer-free, organic silicon resin

当前,电子产业和汽车制造业已迅速发展成为国民经济的主要构成部分,聚酯(PET)薄膜材料大部分被用于电子产品屏幕保护和汽车挡风玻璃保护,但 PET 薄膜材料本身质软易磨损^[1-4],所以 PET 薄膜表面保护技术亟待解决。PET 薄膜用耐磨有机硅树脂的制备及使用能够有效提高 PET 薄膜表面的耐磨、硬度、耐候和耐腐蚀等性能^[5-8]。基于 PET 薄膜材料柔韧性强、耐磨性差的特性^[9],本研究制备了无需底涂、固化剂和附着力促进剂的高韧性无底涂耐磨硅树脂,将其涂覆于 PET 薄膜表面成膜,使其同时具有良好的柔韧性和高耐磨性,并对

膜性能进行了研究,讨论了不同原料配比对耐磨硅树脂合成的影响及 PET 薄膜上涂层性能的变化规律。

1 实验部分

1.1 原料

正硅酸乙酯(TEOS)、冰醋酸、异丙醇,均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司; γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-560)、苯基三甲氧基硅烷(PTMOS)、二甲基二甲氧基硅烷,均为分析纯,张家港市国泰华荣化工新材料有限公司;去离子水、脱脂剂,自制。

作者简介:陈良兵(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为功能高分子精细化学品合成及应用。

联系人:刘彦军。

1.2 耐磨涂层的制备

1.2.1 有机硅树脂的制备

取 61.77g TEOS、30.83g PTMOS、7.28g KH-560、5.35g 二甲基二甲氧基硅烷、60.31g 异丙醇、37.8g 去离子水和 0.7g 冰醋酸于三口烧瓶中,反应 6h 制得有机硅树脂。

1.2.2 基材表面处理

采用 PET 薄膜作为基材,将 PET 薄膜于 40℃ 脱脂 30min,去离子水反复冲洗 3 次,80℃ 下烘干备用。

1.2.3 基材表面涂膜

将处理好的 PET 薄膜置于有机硅树脂中浸渍 3min,120℃ 烘烤 30min 成膜。

1.3 表征与测试

1.3.1 红外光谱(FT-IR)表征

称取一定量的有机硅树脂于 120℃ 下成膜,采用傅里叶变换红外光谱(Spectrum Two 型)对其进行 FT-IR 表征。

1.3.2 涂膜硬度及附着力测试

采用铅笔硬度测试仪按照 GB/T 6739—1996《涂膜硬度 铅笔测定法》对 PET 薄膜表面的耐磨涂层硬度进行测试^[10]。附着力测试方法:将涂覆有硅树脂膜的 PET 薄膜分别以 1、2 和 3mm 为直径的铁丝为中心弯折卷曲,查看被弯折部分的涂层有无脱落,并以脱落情况进行评级(1 级:以 1mm 直径铁丝弯折,弯折处的涂层无任何裂痕;2 级:以 2mm 直径铁丝弯折,弯折处的涂层无任何裂痕;3 级:以 3mm 直径铁丝弯折,弯折处的涂层无任何裂痕)。

1.3.3 涂膜耐磨性测试

将涂覆有机硅树脂膜的 PET 薄膜置于 500g 负荷的 0000# 钢丝绒下,来回摩擦 40 次,划痕数在 0—5 条之间的等级为优,划痕数在 6—10 条之间的等级为良,划痕数在 11—15 条之间的等级为中,划痕数在 16—20 条之间的等级为差^[11]。

1.3.4 涂膜耐水煮性测试

将涂覆有机硅树脂膜的 PET 薄膜置于 80℃ 的去离子水中,浸泡 1h,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的耐水煮性。

1.3.5 涂膜接触角和折射率测试

用接触角测定仪(JGW-360a 型)对涂覆有机硅树脂膜的 PET 薄膜进行接触角测试。

1.3.6 扫描电镜(SEM)分析

采用扫描电子显微镜(JSM-6490LV 型,日本

JEOL 公司)对涂覆前后和摩擦前后的 PET 薄膜进行形貌表征,加速电压为 15kV。

1.3.7 热重(TGA)分析

采用热重分析仪(TG-STD A 型)对聚碳酸酯(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 各因素对试样涂膜性能的影响

2.1.1 TEOS 与 PTMOS 摩尔比对试样涂膜性能的影响

改变配方中 TEOS 与 PTMOS 的摩尔比,将不同比例下制得的有机硅树脂涂布于 PET 薄膜表面成膜,并对膜的性能进行测试,结果见表 1。

表 1 TEOS 与 PTMOS 摩尔比对试样涂膜性能的影响

试样	TEOS: PTMOS	硬度/ H	耐磨 等级	附着力/ 级	水接触角/ (°)	耐 80℃ 水煮性
1#	0.4	2	差	1	85.1	无变化
2#	0.5	3	差	1	85.8	无变化
3#	0.6	3	中	1	86.1	无变化
4#	0.7	4	中	2	87.0	少量脱落
5#	0.8	4	良	2	87.5	少量脱落
6#	0.9	5	优	2	89.6	少量脱落

由表可知,不同的 TEOS 与 PTMOS 摩尔比对合成树脂性能有很大影响,随着 TEOS 用量的增加涂膜的硬度逐渐增大,当 TEOS 与 PTMOS 摩尔比为 0.9 时膜硬度达到 5H;随着 TEOS 用量的增加涂膜的耐磨性逐渐升高,当 TEOS 与 PTMOS 摩尔比为 0.9 时膜的耐磨等级达到优;随着 TEOS 用量的减少涂膜的附着力逐渐升高,当 TEOS 与 PTMOS 摩尔比为 0.6 时膜的附着力达到 1 级,继续减少 TEOS 用量,膜的附着力保持不变;随着 TEOS 用量的增加涂膜的接触角逐渐增大,当 TEOS 与 PTMOS 摩尔比为 0.9 时膜的接触角最大达 89.6°。由此得出,TEOS 与 PTMOS 摩尔比为 0.9 时,PET 薄膜上涂膜的性能较好。

2.1.2 KH-560 用量对试样涂膜性能的影响

改变 KH-560 用量,将不同用量下制得的有机硅树脂涂布于 PET 薄膜表面成膜,并对膜的性能进行测试,结果见表 2。

由表可知,不同的 KH-560 用量对合成树脂有很大影响,当用量为 2.24%(wt,质量分数,下同)时膜的硬度最大达 5H,耐磨性最强为优;随着 KH-560 用量的增加,涂膜的附着力逐渐增强;KH-560

表 2 KH-560 用量对试样涂膜性能的影响

试样	KH-560/%	硬度/H	耐磨等级	附着力/级	耐 80℃ 水煮
7 [#]	0	5	优	3	无明显变化
8 [#]	2.24	5	优	2	无明显变化
9 [#]	6.82	4	良	1	无明显变化
10 [#]	10.91	3	良	1	无明显变化
11 [#]	14.80	1	良	1	无明显变化

用量对涂膜耐 80℃ 水煮无明显影响。由此得出, KH-560 用量为 2.24% 时, PET 薄膜上的涂膜性能较好。

2.1.3 二甲基二甲氧基硅烷用量对试样涂膜性能的影响

改变二甲基二甲氧基硅烷用量, 将不同用量下制得的有机硅树脂涂布于 PET 薄膜表面成膜, 并对膜的性能进行测试, 结果见表 3。

表 3 二甲基二甲氧基硅烷用量对试样涂膜性能的影响

试样	二甲基二甲氧基硅烷/%	硬度/H	耐磨等级	附着力/级	耐 80℃ 水煮
12 [#]	1.3	5	优	1	无明显变化
13 [#]	5.2	3	良	1	无明显变化
14 [#]	9.4	3	中	1	少量脱落
15 [#]	13.0	2	中	1	少量脱落
16 [#]	16.4	1	差	1	少量脱落

由表可知, 二甲基二甲氧基硅烷用量对膜的硬度、耐磨性及耐水煮性有很大影响。当二甲基二甲氧基硅烷用量为 1.3% 时膜的硬度达到 5H, 膜的耐磨等级为优, 膜的耐水煮性最佳。

根据以上实验结果, 确定硅树脂涂膜的最佳制备工艺为: 合成树脂中 TEOS 与 PTMOS 摩尔比为 0.9、KH-560 用量为 2.24%、二甲基二甲氧基硅烷用量为 1.3%, 此时, 涂膜的附着力能够达到 1 级、硬度到达 5H、耐磨等级达到优、水接触角达到 89.6°、耐 80℃ 水煮能力较好。

2.2 试样的结构分析

对最佳工艺条件下所制试样进行 FT-IR、SEM 和 TG 分析, 以考察耐磨硅树脂中基团组成、聚酯基材上硅树脂膜的表面形貌和耐磨测试后的状态对比情况以及硅树脂的热稳定性。

2.2.1 FT-IR 分析

图 1 为 PET 薄膜表面硅树脂膜的 FT-IR 谱图。由图可知, 3349.39cm⁻¹ 处为—OH 吸收峰;

3054.01cm⁻¹ 处为苯环上碳氢特征吸收峰; 2973.34cm⁻¹ 处为—CH₃ 特征吸收峰; 2939.5cm⁻¹ 处为—CH₂—特征吸收峰; 1411cm⁻¹ 为苯环上碳碳键特征吸收峰; 1029.92cm⁻¹ 处为—Si—O—Si—特征吸收峰^[12-14]。因此, 通过水解共缩聚成功合成出了甲基苯基硅树脂。

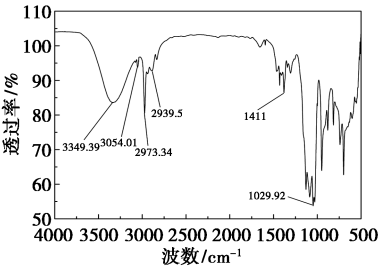


图 1 PET 薄膜表面硅树脂膜的 FT-IR 谱图

2.2.2 SEM 分析

采用 SEM 对耐磨测试前后的空白和涂覆硅树脂膜的 PET 薄膜表面形貌进行表征, 结果见图 2。

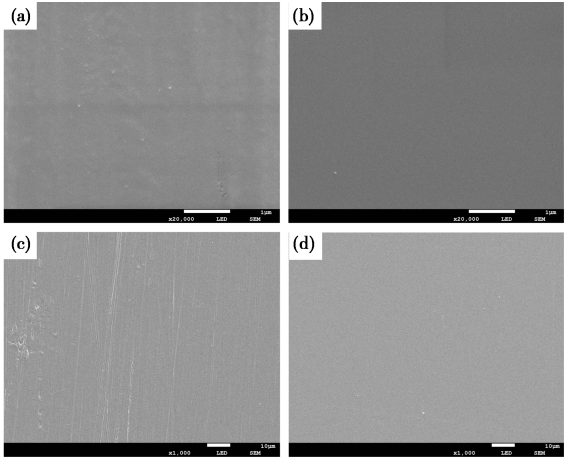


图 2 试样的 SEM 图

[(a) 未涂覆硅树脂的 PET 薄膜; (b) 涂覆硅树脂的 PET 薄膜; (c) 耐磨测试后未涂覆硅树脂的 PET 薄膜; (d) 耐磨测试后涂覆硅树脂的 PET 薄膜]

由图可知, 未涂覆硅树脂的 PET 薄膜表面凹凸不平; 涂覆硅树脂后, PET 薄膜表面形成了一层光滑、致密、均匀、连续的膜。耐磨测试后, 未涂覆硅树脂的 PET 薄膜表面有很多的磨痕, 说明 PET 薄膜表面质软不耐磨; 而涂覆硅树脂的 PET 薄膜表面也形成了一层光滑、致密、均匀、连续的膜, 并且膜硬耐磨。由图还可知, 涂料在 PET 薄膜表面有很好的流平性, 对 PET 薄膜的形貌有很大改善, 并提升了其耐磨性。

2.2.3 TGA 分析

对成膜后有机硅树脂进行 TGA 表征, 结果见

图 3。

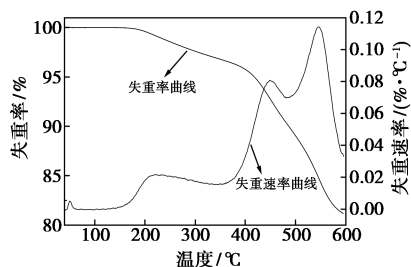


图 3 硅树脂膜的 TGA 曲线图

由图可知,在 50~400℃ 之间时,硅树脂膜的质量损失率为 5%,主要是由于有机硅树脂中甲基的热分解造成的;在 400~500℃ 之间时,硅树脂膜的质量损失率为 9%,主要是由于硅树脂中苯环的热分解造成的;而 500~600℃ 之间,硅树脂膜的质量损失率最大,主要是有机支链及苯环的进一步分解造成的^[15-17]。综上,合成的有机硅树脂是一种化学性质稳定、耐 400℃ 高温的硅树脂。

3 结论

当 TEOS 与 PTMOS 摩尔比为 0.9、KH-560 用量为 2.24%、二甲基二甲氧基硅烷用量为 1.3%,制得的有机硅树脂在 PET 薄膜表面可以形成高韧性、高硬度、耐磨的涂层,硬度为 5H,耐磨等级为优,附着力为 1 级,耐 80℃ 水煮较好,接触角达到 89.6°,有效地提高了 PET 薄膜表面的耐磨性能。

参考文献

- [1] Moosheimer U, Bichler C. Plasma pretreatment of polymer films as a key issue for high barrier food packaging[J]. Surface and Coatings Technology, 2008(41): 812-819.
- [2] Van Hest M F A M, Mitu B, Schram D C, et al. Deposition of organosilicon thin films using a remote thermal plasma[J]. Thin Solid Films, 2004, 449: 52-62.

- [3] 高宏保.双向拉伸聚酯薄膜在电子元器件上的应用及前景[J]. 聚酯工业, 2009, 22(6): 1-5.
- [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] Yang X F, Tallman D E, Gelling V J, et al. Use of a sol-gel conversion coating for aluminum corrosion protection[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 140: 44-50.
- [6] 张颖,姚同杰,崔占臣.有机硅防雾耐磨透明涂层的同化分析及性能研究[J].石油化工高等学校校报, 2008, 21(4): 1-5.
- [7] 周荣华,钟素丹.应用于塑料基材的溶剂型双组份聚氨酯柔感涂料[J].电镀与涂饰, 2009, 28(10): 55-59.
- [8] 刘玉兰,汪建林,熊礼威,等. PET 材料表面制备氧化硅薄膜的研究[J].武汉工程大学学报, 2010, 32(5): 70-73.
- [9] 袁东芝,邓康清,杨柱. PET 型光学薄膜用涂层及相关技术研究现状[J].化学与黏合, 2012, 34(2): 59-64.
- [10] 张颖,谢斌,姚同杰,等.亲水性防雾耐磨透明涂层的固化分析及性能研究[J].热固性树脂, 2006, 21(5): 21-24.
- [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] 沙鹏宇,刘岩,谢雷,等.亲水性有机硅杂化防雾涂料的制备及性能[J].高等学校化学学报, 2007, 43(11): 2205-2209.
- [13] 邵月刚,詹学贵,姜承永,等.有机硅硬质涂料的制备[J].有机硅材料, 2004, 18(3): 16-19.
- [14] 王哲,张利萍,林祥坚,等.塑料用有机硅材料的研究进展[J].塑料工业, 2011, 39(S1): 64-68.
- [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.

收稿日期: 2016-12-23

修稿日期: 2017-02-15

上海电力学院智能光伏玻璃研发获突破

上海电力学院研究人员在世界上首次设计并制备出一种“热致变色太阳能电池”器件。该器件结合光伏发电和热致变色的特征,使智能光伏玻璃的应用成为可能。

智能光伏玻璃是在光伏玻璃基础上发展而来的,是一种具有很大应用前景的绿色科技。它既可以通过感知外界环境太阳光的强弱,自发地改变其颜色实现可调的可见光透过率,也可以同时产生电能供室内的负载使用,具有双重功能。

该校林佳博士与合作者经过材料的筛选和研发,发现在目前最热门的新型太阳能电池材料——卤化物钙钛

矿中存在一类纯无机的钙钛矿材料,在这种材料中可实现稳定的可逆结构相变。分子动力学模拟揭示了钙钛矿晶格中空位辅助的相变机理。这种相变可导致其巨大的晶体结构变化,使得无机钙钛矿拥有两个截然不同的态,其中一个态具有很高的可见光透过率,确保大部分可见光透过,作为普通玻璃透光;而另外一个态则具有很强的光吸收,光透过率降低,作为光伏玻璃能够产生电能。通过选择合适的器件结构和电极材料,可保持整个器件在重复的相转变循环过程中的环境稳定性。(新型)