

# 聚酯/SiO<sub>2</sub>/有机硅复合涂料的合成与性能\*

朱再盛 涂伟萍<sup>†</sup> 胡剑青

(华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510640)

**摘要:**以正硅酸乙酯和有机硅氧烷为原料,采用溶胶-凝胶法合成透明的 SiO<sub>2</sub>/有机硅树脂,然后与聚酯进行缩合反应,在聚碳酸酯(PC)表面上制备硬质的聚酯/SiO<sub>2</sub>/有机硅复合薄膜。探讨聚酯和 SiO<sub>2</sub>/有机硅树脂配比对复合涂料性能的影响,并采用红外光谱、热重分析、原子力显微镜、扫描电镜、紫外光谱和 X 射线衍射等方法对复合材料进行表征。结果表明: SiO<sub>2</sub>/有机硅树脂上的乙氧基与聚酯上的羟基发生了缩合反应,形成 Si—O—C 结构。当 SiO<sub>2</sub>/有机硅树脂的质量分数控制在 75%~83% 时,复合涂料具有良好的稳定性,贮存期超过 10 个月;热固化后复合膜表面平整,呈非晶结构,对 PC 有一定的增透作用,对 PC 的附着力为 0 级,铅笔硬度为 2H;随着 SiO<sub>2</sub>/有机硅树脂含量的增加,复合膜的热稳定性逐渐提高。

**关键词:** 二氧化硅; 有机硅; 聚酯; 复合物; 性能

**中图分类号:** TQ316.6

doi: 10.3969/j.issn.1000-565X.2011.03.008

有机硅树脂是以 Si—O—Si 为主链在 Si 原子上连接有机基团、具有高度交联的网络结构的半无机高聚物。硅树脂分子结构的特点决定了其具有优良的耐候性、耐热性、憎水性、电绝缘性等,但是附着力和耐化学介质性能差、价格高,因而限制了它在某些领域的应用<sup>[1-4]</sup>。硅树脂的不足正好是某些有机树脂的优点。聚酯(PET)由二元酸和二元醇经酯化和缩聚反应制得,具有亮泽、硬度高、物理机械性能以及耐化学腐蚀性能较好等优点,但存在耐水性和施工性能不好等缺陷。

用聚酯树脂对有机硅进行改性,是通过聚酯中的 C—OH 与硅树脂中的 Si—OR 或 Si—OH 发生缩合反应来实现,可使两种聚合物材料的优势得到互补,形成一种兼具两者优良性能的复合树脂<sup>[5]</sup>,从而改善性能,拓展应用。赵宏鑫等<sup>[6]</sup>利用原位生成工艺在涂料用聚酯基体中引入纳米硅系化合物,不仅能够有效提高树脂基体的硬度和耐刮伤性,而且可以提高树脂的热稳定性,同时还可以保持基体良

好的透光性。Jesson 等<sup>[7]</sup>采用含有不同功能基团(甲基、乙基、乙烯基和丙基)的 SiO<sub>2</sub> 先驱体合成了杂化纳米材料,并研究杂化材料与聚酯的相互作用,利用反气相色谱、X 射线光电子能谱和红外光谱进行了表征,发现杂化材料表现出两种不同的特征行为。Morote-Martínez 等<sup>[8]</sup>制备了不饱和聚酯-纳米 SiO<sub>2</sub> 杂化材料,发现 SiO<sub>2</sub> 的加入明显降低了不饱和聚酯的凝胶时间,提高了热稳定性和抗冲击性,但 SiO<sub>2</sub> 的团聚影响了杂化材料的玻璃化转变温度和粘弹性。

文中采用 FT-IR、TG、AFM、SEM、UV-Vis 和 XRD 等测试手段对聚酯/SiO<sub>2</sub>/有机硅复合树脂的结构性能进行了分析,同时考察了复合树脂用于耐磨涂料所形成的涂膜性能。

## 1 实验

### 1.1 原料及设备

四氢苯酐: CP, 天津乐泰化工有限公司; 1,4-环

收稿日期: 2010-06-11

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50903031)

作者简介: 朱再盛(1977-),男,博士生,广东药学院讲师,主要从事功能高分子材料研究。E-mail: zzs1112@263.net

<sup>†</sup> 通讯作者: 涂伟萍(1956-),男,教授,博士生导师,主要从事精细化工研究。E-mail: cewp@scut.edu.cn

己烷二甲酸: CP, 伊斯曼化工公司; 三羟甲基丙烷、乙二醇甲醚: AR, 天津科密欧化学试剂有限公司; 新戊二醇: CP, 江门市恒怡实业有限公司; 磺酸盐型亲水单体: CP, 天津佳宝科技有限公司; 二甲苯: AR, 湖北大学化工厂; 二月桂酸二丁基锡: CP, 广州志一化工贸易公司提供; 正硅酸乙酯(TEOS): CP, 广州化学试剂厂; 甲基三乙氧基硅烷(MTES)、二甲基二乙氧基硅烷(DMDES)、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(TMSPM): 工业级, 江西星火有机硅厂; 无水乙醇、异丙醇: AR, 国药集团化学试剂有限公司; 冰乙酸: AR, 天津市大茂化学试剂厂。

中/远红外光谱仪: NICOLET 380, 美国 THERMO ELECTRON 公司; 综合热分析仪: STA449C, 德国 NETZSCH 公司; 紫外可见分光光度计: U-3010, 日本 HITACHI 公司; 原子力显微镜: CSPM-2003, 广州本原纳米仪器公司; 发射扫描电镜: 1530 VP, 德国 LEO 公司; 全自动 X-射线衍射仪: D/max-III A, 日本 RIGAKU 公司; 涂膜铅笔划痕硬度仪: QHQ, 天津永利达材料试验机有限公司, 按照 GB/T 6739—1996 测试进行; 漆膜划格仪: QFH, 天津永利达材料试验机有限公司, 按照 GB/T 9286—1998 进行测试。

## 1.2 聚酯的合成

将多元醇、二元酸、亲水单体和催化剂按配方量投入三口烧瓶中, 通入  $N_2$  加热至  $120^\circ\text{C}$  使物料全部熔融。开动搅拌, 继续升温, 大约至  $145^\circ\text{C}$  开始脱水, 控制升温速率保持脱水平稳。当温度升至  $200^\circ\text{C}$  时保温回流, 同时加入二甲苯帮助脱水, 至酸值小于  $1\text{ mgKOH/g}$ 。然后降温至  $160^\circ\text{C}$  抽真空  $1\text{ h}$  脱除回流溶剂和小分子副产物, 即得聚酯树脂<sup>[9]</sup>。

## 1.3 $\text{SiO}_2$ /有机硅树脂的合成

将计量的 TEOS、MTES 和 DMDES 加入反应器中, 室温下与复合溶剂混匀, 然后滴加酸水混合液,  $45\text{ min}$  内滴完, 继续反应  $2\text{ h}$ , 再加入计量的 TMSPM 反应  $1\text{ h}$ , 最后于室温下放置熟化数天。

## 1.4 聚酯/ $\text{SiO}_2$ /有机硅复合涂料的制备

按配比将聚酯、 $\text{SiO}_2$ /有机硅树脂和催化剂投入反应器中, 于一定温度下搅匀反应, 然后冷却, 加入适量助剂并稀释至固含量为  $20\%$ 。将涂膜液涂覆于 PC 片上, 待溶剂挥发干后放入烘箱中, 依次于  $60^\circ\text{C}$  和  $80^\circ\text{C}$  加热  $10\text{ min}$ , 最后升至  $120^\circ\text{C}$  恒温固化  $3\text{ h}$ , 自然冷却后得到透明的复合薄膜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{SiO}_2$ /有机硅树脂与聚酯配比对涂料性能的影响

复合涂料中若  $\text{SiO}_2$ /有机硅树脂比例过大, 则显示  $\text{SiO}_2$ /有机硅树脂的性能较多; 若聚酯成分过多, 则产品的耐热性差, 固化时容易流失。表 1 为  $\text{SiO}_2$ /有机硅树脂对复合涂料性能的影响。

表 1  $\text{SiO}_2$ /有机硅树脂含量对涂料性能的影响<sup>1)</sup>

Table1 Effect of  $\text{SiO}_2$ /silicone resin content on property of the composite coating

样品 编号	$\text{SiO}_2$ /有机硅树脂 质量分数/%	硬度	附着力	透光率 /%	贮存期 /月
S1	100	2H	1 级	92.6	12
S2	90	2H	1 级	91.5	10
S3	83	2H	0 级	91.4	10
S4	75	2H	0 级	91.4	10
S5	67	H	0 级	91.2	3
S6	40	HB	0 级	90.8	3

1) 涂料性能测试在不添加固化剂的条件下进行。

#### 2.1.1 硬度和附着力

从表 1 可以看出, 随着  $\text{SiO}_2$ /有机硅树脂含量的增加, 复合涂膜的硬度逐渐提高。当  $\text{SiO}_2$ /有机硅树脂的质量分数大于  $75\%$  时, 复合膜的铅笔硬度不变, 保持在 2H。复合膜对 PC 基材的附着力则随聚酯含量的增加而得到明显改善。硬度增加, 是因为表面能很高的  $\text{SiO}_2$  粒子均匀地嵌在树脂固化后形成的三维网状结构中, 其“钉扎”作用明显, 有效增强了树脂内部的结合力, 因而能够承受更大的应力而不致破坏。因为聚酯的加入, 使  $\text{Si-O-Si}$  骨架结构变长, 链的柔韧性变好, 降低了涂层的内聚力, 使得涂层内聚力分散均匀, 从而提高了涂层与 PC 基体之间的粘附力。

#### 2.1.2 稳定性

良好的相容性是复合涂料能够使用的前提。随着  $\text{SiO}_2$ /有机硅树脂含量的增加, 聚酯和  $\text{SiO}_2$ /有机硅树脂之间的相容性越来越好, 为透明的均相系统, 贮存期越来越长。当  $\text{SiO}_2$ /有机硅树脂的质量分数小于  $75\%$  时, 相容性变差, 复合涂料出现分层, 贮存期相应变短。这是由于随着  $\text{SiO}_2$ /有机硅树脂含量的增大, 单位体积中  $\text{SiO}_2$  粒子与聚酯树脂发生的相互作用进一步增强, 促使体系稳定性进一步提高, 最后达到一种稳定的分散均匀的平衡状态。但聚酯含

量过大会引起团聚,从而影响到体系稳定性。

### 2.1.3 透光性

复合膜涂覆在 PC 基材单面上,薄膜对基材增透程度与薄膜的厚度关系不大。从表 1 可见,在可见光区( $\lambda = 400 \sim 800 \text{ nm}$ ),复合薄膜在 PC 表面的透光率都在 90% 以上,高于 PC 基材的透光率(88.9%),证明复合薄膜具有很好的透明性,对基材来说是增透涂层。复合薄膜的透光率随着聚酯含量的增多有所下降,这是因为 SiO<sub>2</sub>/有机硅树脂和聚酯之间的相容性较差。

综上所述, SiO<sub>2</sub>/有机硅树脂的质量分数控制在 75%~83% 时,复合涂料的性能最优,附着力为 0 级,铅笔硬度为 2H,对 PC 基材具有一定的增透作用(透光率提高了 2.5%)。贮存期超 10 个月。

## 2.2 红外光谱分析

图 1 为 S1、S3 和聚酯(PET)的红外光谱图。各曲线在约  $3460 \text{ cm}^{-1}$  处的谱带为 —OH 的伸缩振动特征峰;  $2967$ 、 $2921 \text{ cm}^{-1}$  处分别为 —CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub> 的不对称伸缩振动峰。在 PET 的谱图中,  $1731 \text{ cm}^{-1}$  处出现尖锐的强吸收谱带,为非环饱和酯结构中 C=O 的伸缩振动;  $1176$  和  $1246 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为酯基中 C—O—C 的对称伸缩振动和不对称伸缩振动;  $1652 \text{ cm}^{-1}$  处为芳环骨架伸缩振动吸收峰<sup>[10]</sup>。S1 与 S3 的红外谱图相似,在  $1042 \sim 1134 \text{ cm}^{-1}$  范围内出现强吸收的双头峰,为 Si—O—Si 的伸缩振动;在  $1275 \text{ cm}^{-1}$  和  $812 \text{ cm}^{-1}$  处分别出现属于 SiCH<sub>3</sub> 基团的 C—H 的对称变形振动和 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 基团的 Si—C 面内摇摆振动吸收峰<sup>[11]</sup>。在  $939 \text{ cm}^{-1}$  处出现 Si—OH 的吸收峰,但 S3 在该处的吸收强度明显弱于 S1,说明 S1 树脂中的 Si—OEt 与聚酯树脂中的 C—OH 发生了缩聚脱水反应,形成了嵌段共聚物。

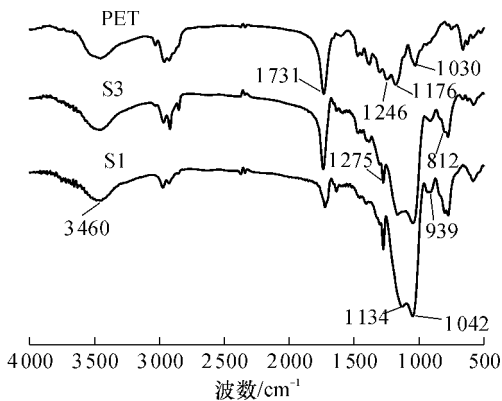


图 1 S1、S3 和聚酯的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of S1, S3 and polyester

## 2.3 热重分析

将涂膜液于室温下晾干 2 d,  $40^\circ\text{C}$  干燥 4 h, N<sub>2</sub> 气氛,升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 所得 TG 曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出,在单纯热降解条件下,试样的降解为单一的热失重过程,其特征温度和降解终止时残余物的量主要取决于材料的结构。S1 样品在  $150^\circ\text{C}$  左右开始出现热失重,  $150 \sim 375^\circ\text{C}$  之间出现的失重是 Si—OH 之间的交联脱水反应,以及 Si—OH 与 Si—OR 之间的交联脱醇反应的结果。在  $375 \sim 496^\circ\text{C}$  区间呈快速失重的状态,这个阶段的失重主要是一些有机基团的燃烧引起的。TG 曲线在  $550^\circ\text{C}$  以后失重缓慢。共聚复合树脂 S2、S4 与 S1 的热分解过程大致相同,虽然它们的起始失重温度相接近,但是随着 S1 含量的增加,共聚复合树脂的失重速率逐渐减小,热稳定性明显提高。这有两方面的原因: ① S1 的引入,相当于引入了多羟基化合物,加大了聚酯的交联度; ② 在共聚改性中,在共聚物的表面生成了富含 Si—O—Si 键的热稳定保护层。Si—O 键解离能大约为  $453.6 \text{ kJ/mol}$ ,比 C—C 键和 C—O 键高得多,故 Si—O 键能够经受住更高的温度,比 C—C 键对应物具有更高的热稳定性。随着共聚物中 S1 含量的增加,在共聚物表面 Si—O—Si 键的含量也相对增加,导致共聚物的热稳定性也逐渐提高。相反,在 S4(共混)树脂中,由于仅在树脂 S1 中存在一定量的 Si—O—Si 键,使得在共混树脂表面的 Si—O—Si 键的含量相对增加得较少,所以共混树脂的热稳定性比共聚的差。

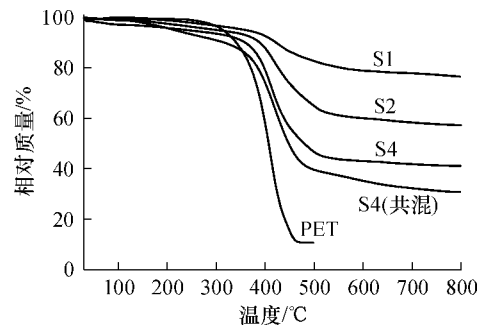


图 2 S1、S2、S4、S4(共混)和聚酯的热重曲线

Fig. 2 TG curves of S1, S2, S4, S4( blended) and polyester

## 2.4 复合膜的结构形貌表征

图 3 为 PC 基片和涂覆了 S3 复合薄膜的 PC 片表面的 AFM 观察结果,图 4 为 S3 复合薄膜的 SEM 图片。表面粗糙度会显著影响涂膜的耐磨性能、附着力和透光率。由图 3 可知,未涂覆 PC 片的表面比较粗糙,平均粗糙度为  $6.58 \text{ nm}$ ;而涂覆了 S3 复合薄膜的 PC 片的表面形貌均一,起伏不大,平均粗糙度为

0.83 nm. PC 基材涂覆一层硬质复合膜后,表面粗糙度明显降低,说明复合薄膜具有良好的表面平整性.从图4可见,大部分  $\text{SiO}_2$  粒子在复合树脂中分散比较均匀,未出现  $\text{SiO}_2$  的团聚,这说明复合树脂不存在相分离界面.而且,复合薄膜没有产生任何裂纹,致密光洁,这使得复合材料呈现透明均一的外观,对 PC 的光学性能没有太大影响.从网络结构分析,可能是由于 S1 网络结构中的网格大小适中,缺陷相对较少,能够很好地和聚酯相互作用形成网络结构.

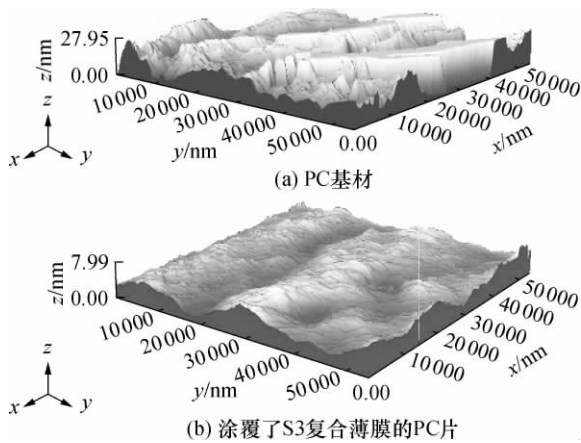


图3 未涂覆 PC 和涂覆了 S3 复合薄膜的 PC 的 AFM 照片  
Fig. 3 AFM photos of PC uncoated and coated with S3 composite film

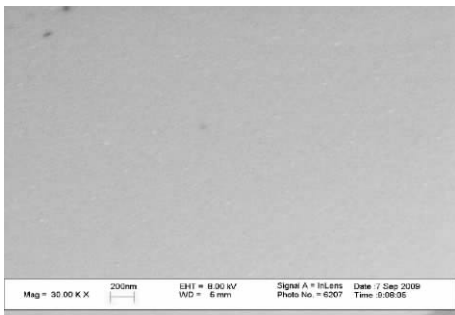


图4 S3 复合薄膜的 SEM 图片

Fig. 4 SEM photograph of S3 composite film

## 2.5 产物的 XRD 分析

由图5可以看出,聚酯树脂粉末的衍射角( $2\theta$ )在  $17.8^\circ$  处存在一尖的衍射主峰,表明聚酯内部具有良好的规整结构,有一定的结晶能力. S1、S3 和 S4 样品的 X 射线衍射峰显示出相似的特征,产物的衍射角( $2\theta$ )在  $9.2^\circ$  和  $21.5^\circ$  左右存在两个宽而低的漫射峰,说明相对于聚酯树脂, S1 和复合树脂的结晶程度极低,属于典型的非晶相.但是,随着聚酯含量的增加,复合树脂的第二个非晶漫射极大位置( $2\theta_2$ )向低位有所偏移,峰形越来越宽.这说明 S1 与聚酯之间发生了相互作用,使得聚酯分子链交联形成空

间网络结构,在空间上限制产物分子链的活动能力,导致分子链取向能力下降,使分子链形成有序结构的几率变小.随着交联程度变大,产物的分子微观结构有从局部有序向无序转变的趋势<sup>[12]</sup>.

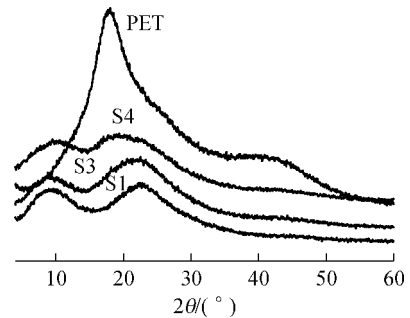


图5 S1、S3、S4 和 PET 的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of S1, S3, S4 and polyester

## 3 结论

$\text{SiO}_2$ /有机硅树脂通过乙氧基与不饱和聚酯链段上的羟基发生缩合反应,可制得聚酯/ $\text{SiO}_2$ /有机硅复合树脂.通过调整  $\text{SiO}_2$ /有机硅树脂和聚酯的配比,可使  $\text{SiO}_2$ /有机硅树脂与聚酯的相容性较好,不会发生微相分离.固化后膜层致密透亮,为非晶形结构.固化薄膜对 PC 的附着力得到明显改善,为 0 级,铅笔硬度为 2H.  $\text{SiO}_2$ /有机硅树脂经少量聚酯改性后,涂膜液的贮存稳定性良好,固化薄膜热稳定性良好.

## 参考文献:

- [1] Jones R G, Ando W, Chojnowski J. 含硅聚合物——合成与应用 [M]. 冯圣玉, 栗付平, 李美江, 译. 北京: 化学工业出版社, 2008: 119-161.
- [2] Fanovich M A, Pellicce S A, Galliano P G, et al. Organic/inorganic hybrid materials based on silsesquioxanes derived from (3-methacryloxypropyl) trimethoxysilane and their blends with vinyl ester resins [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2002, 23: 45-52.
- [3] 林金娜, 侯有军, 曾幸荣. UV 固化有机硅/ $\text{SiO}_2$  杂化涂料的制备及性能 [J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2007, 35(6): 76-80.  
Lin Jin-na, Hou You-jun, Zeng Xing-rong. Preparation and properties of UV-curable organic silicone/ $\text{SiO}_2$  hybrid coating [J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2007, 35(6): 76-80.
- [4] Wu L Y L, Boon L, Chen Z, et al. Adhesion enhancement of sol-gel coating on polycarbonate by heated impregnation treatment [J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 4850-4856.

- [5] Fustin C A ,Sclavons M ,Pantoustier N. Reactivity of Si-H and Si-Vinyl end functionalized siloxanes toward PBT: a model system study [J]. *Polymer Engineering and Science* 2005 45( 8) : 1067-1072.
- [6] 赵宏鑫 ,俞昊 ,郭聪 ,等. 涂料用硅系杂化聚酯的原位制备及性能表征 [J]. *上海涂料* 2010 48( 4) : 12-15. Zhao Hong-xin ,Yu Hao ,Guo Cong ,et al. In-situ preparation and characterization of silicon series hybrid polyester for coatings [J]. *Shanghai Coatings* 2010 48( 4) : 12-15.
- [7] Jesson D A ,Abel M L ,Hay J N. Organic-inorganic hybrid nanoparticles: surface characteristics and interaction with a polyester resin [J]. *Langmuir* ,2006 ,22( 11) : 5144-5151.
- [8] Morote-Martínez V ,Pascual-Sánchez V ,Martín-Martínez J M. Improvement in mechanical and structural integrity of natural stone by applying unsaturated polyester resin-nanosilica hybrid thin coating [J]. *European Polymer Journal* 2008 44: 3146-3155.
- [9] John S ,Timothy E L. 现代聚酯 [M]. 赵国樑译. 北京: 化学工业出版社 2007: 518-527.
- [10] 张建华 ,姜其斌 ,林金火. 有机硅改性不饱和聚酯树脂的制备及应用研究 [J]. *绝缘材料* ,2007 40( 1) : 11-13. Zhang Jian-hua ,Jiang Qi-bin ,Lin Jin-huo. Synthesis and application of siloxane-modified unsaturated polyester [J]. *Insulating Materials* 2007 40( 1) : 11-13.
- [11] 陆静娟 ,郭兴忠 ,杨辉. MEMO 改性硅溶胶增强甲基硅树脂薄膜结构及性能 [J]. *化工进展* ,2007 ,26( 7) : 985-990. Lu Jing-juan ,Guo Xing-zhong ,Yang Hui. Structure and properties of hybrid methylsilicone film with silica sol functionalized by MEMO [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* 2007 26( 7) : 985-990.
- [12] 周玉 ,武高辉. 材料 X 射线衍射与电子显微分析 [M]. 黑龙江: 哈尔滨工业大学出版社 ,1998: 60-67.

## Synthesis and Properties of Polyester/SiO<sub>2</sub> /Silicone Composite Coating

Zhu Zai-sheng Tu Wei-ping Hu Jian-qing

( School of Chemistry and Chemical Engineering , South China University of Technology , Guangzhou 510640 , Guangdong , China)

**Abstract:** First , transparent SiO<sub>2</sub>/silicone resin was prepared by means of the sol-gel method , with tetraethoxysilane and organosiloxane as the raw materials. Then , polyester/SiO<sub>2</sub>/silicone hardcoat composite films were synthesized on polycarbonate ( PC) via the condensation between SiO<sub>2</sub>/silicone resin and polyester. Finally , the effect of SiO<sub>2</sub>/silicone resin-to-polyester ratio on the properties of the composite coating was discussed , and the structure and properties of the composite coating were characterized by means of FT-IR , TGA , AFM , SEM , UV spectroscopy and XRD , etc. The results show that the composite with Si—O—C structure is obtained due to the co-condensation between the ethoxy groups in SiO<sub>2</sub>/silicone resin and the hydroxyl groups in polyester , that the composite coating which is an SiO<sub>2</sub>/silicone resin mass fraction ranging from 75% to 83% and a storage period of more than ten months , possesses good stability , and that the composite film after the thermal curing , which is smooth and amorphous , improves the transparency of PC sheet , with an adhesion strength to PC sheet of 0 grade and a pencil hardness of 2H. Moreover , it is indicated that the composite film is of excellent thermal stability gradually increasing with the SiO<sub>2</sub>/silicone resin dosage.

**Key words:** silica; silicone; polyester; composite; property