

# 适用于 DOT4 制动液环境丙烯酸氨基烤漆的 制备与性能研究

李涛<sup>1</sup>, 张超<sup>2</sup>, 王广超<sup>2</sup>, 游加旺<sup>2</sup>, 刘元海<sup>2</sup>, 王浩伟<sup>2</sup>

(1.海军驻襄樊地区航空军事代表室, 湖北 襄阳 441000;

2.中国特种飞行器研究所, 湖北 荆门 448035)

**摘要:** **目的** 提高丙烯酸氨基烤漆的耐 DOT4 制动液性能, 并保留其良好的耐冲击性能。**方法** 通过制备高酸价的丙烯酸树脂并与一定量的高分子量的环氧树脂 (E20) 共混改性后, 与氨基树脂混合加热固化制备涂层, 分别采用 DOT4 制动液高温浸泡法、划格法和冲击试验测涂层的耐制动液、附着力和耐冲击性能。**结果** 成功制备了酸价为 60 mgKOH/g 与固含量为 60% 高酸价丙烯酸树脂。当高酸价丙烯酸树脂以质量比为 3:1 的比例与氨基树脂混合并加入 4% 的 E20 时制备的涂层具有优异的综合性能, 涂层的附着力为 0 级, 耐冲击性能为 50 kg·cm, 在 100 °C 的 DOT4 制动液中浸泡 7 h 后, 涂层不脱落, 不起泡。**结论** 该方法适用于提高丙烯酸氨基烤漆的耐 DOT4 制动液性能。

**关键词:** 高酸价丙烯酸树脂; 丙烯酸氨基烤漆; 耐制动液; 耐冲击性

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2017.11.019

**中图分类号:** TJ07; TG174

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2017)11-0094-04

## Preparation and Performance of Polyacrylate/Amino Resin Coating for Environment with DOT4

LI Tao<sup>1</sup>, ZHANG Chao<sup>2</sup>, WANG Guang-chao<sup>2</sup>, YOU Jia-wang<sup>2</sup>, LIU Yuan-hai<sup>2</sup>, WANG Hao-wei<sup>2</sup>

(1. Navy Aviation Military Representative Office in Xiangfan, Xiangyang 441000, China;

2. China Special Vehicle Research Institute, Jingmen 448035, China)

**ABSTRACT: Objective** To improve the DOT4 braking-oil-resistance of polyacrylate/amino resin coating and retain its good shock resistance. **Methods** Polyacrylate resin with high acid value was synthesized with high molecular weight epoxy resin (E20) to prepare polyacrylate/amino resin coating by mixing, heating and curing with the polyacrylate resin. The braking-oil-resistance, adhesive force and shock resistance of the polyacrylate/amino resin coating were tested with high temperature soaking method, grid test and shock test of DOT4. **Results** The polyacrylate resin with acid value of 60 mgKOH/g and solid content of 60% was synthesized successfully. When the ratio of polyacrylate resin to the amino resin equaled to 3:1 and the concentration of E20 equaled to 4% based on the sum of the mass polyacrylate resin and amino resin, the coating had the best combination property with adhesive force of 0 grade and shock resistance of 50 kg·cm. The coating could stand baking in DOT4 at 100 °C for 7 h without exfoliating or blistering. **Conclusion** This method is suitable for improving DOT4 brake fluid resistance of acrylic amino paint.

**KEY WORDS:** polyacrylate resin with high acid value; polyacrylate/amino resin coating; braking-oil-resistance; shock-resistance

收稿日期: 2017-09-16; 修订日期: 2017-10-09

作者简介: 李涛 (1975—), 男, 陕西人, 主要研究方向为海军装备防腐蚀材料。

通讯作者: 王浩伟 (1967—), 男, 湖北人, 博士, 主要研究方向为结构防腐蚀控制。

丙烯酸氨基烤漆<sup>[1-2]</sup>是以聚丙烯酸为主要成膜物质,氨基树脂(主要是烷基化三聚氰胺甲醛树脂)为固化剂的烘烤型涂料,是丙烯酸类涂料的主要产品之一。它具有许多其他涂料所不及的优点,如涂膜坚硬、光亮、保光保色性极好,其耐候性佳、耐热性好、耐化学腐蚀性稳定,是综合性能优异的一种高装饰性涂料品种,被广泛应用于汽车、卷钢、家用电器、仪器、仪表、轻工产品等领域。

丙烯酸氨基烤漆应用于机动车制动器时,常处于制动液(如 DOT4)的浸泡的环境。在夏季的室外,制动器表面的温度能够达到 60 ℃ 以上。现用的丙烯酸氨基烤漆在此条件下很容易溶胀和剥落,导致制动器腐蚀。为提高丙烯酸氨基烤漆的耐 DOT4 制动液性能,可以通过提高丙烯酸树脂的官能度来提高丙烯酸氨基烤漆的交联密度。然而,仅通过改变合成丙烯酸树脂的单体比例提高丙烯酸氨基烤漆的交联密度,难以保留丙烯酸氨基烤漆优良的柔韧性和附着力<sup>[2-4]</sup>。高分子量环氧树脂具有良好的耐介质性能、优异的附着力和一定的柔韧性,曾被用于与丙烯酰胺反应制备环氧改性丙烯酸单体,进而制备环氧改性丙烯酸树脂,用于丙烯酸氨基烤漆<sup>[4]</sup>。该方法虽然能够提高丙烯酸氨基烤漆的性能,但工艺流程复杂,难以实现工业化应用。文中报道了通过合成高酸价丙烯酸树脂和与高分子量环氧树脂共混的方法,实现环氧树脂对高酸价丙烯酸树脂的改性,在保留涂层良好柔韧性的基础上提高其耐制动液性能。

## 1 实验

### 1.1 原料

试验所用原料有:甲基丙烯酸甲酯、 $\alpha$ -甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、苯乙烯,丙烯酸 $\beta$ 羟丙酯、偶氮二异丁腈、二甲苯、正丁醇、乙醇、氢氧化钠,都为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。环氧树脂 E20 购于巴陵石化,氨基树脂购于元邦化工, DOT4 制动液购于美孚公司。

### 1.2 仪器

试验所用仪器有: ZHQ 型电热恒温水浴锅、D28401 型多功能搅拌器、METTLER TOLEDO AB204-S 型电子天平、BROOKFIELD DV2T 型旋转黏度计型号、DHG-9073A 型电热恒温鼓风干燥箱、NICOLET iS50 红外光谱仪、冲击试验仪器。

### 1.3 丙烯酸树脂的合成

在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计和滴液漏斗的四口烧瓶中,加入 90% 溶剂、1/4 单体和 0.05% 引发剂,开动搅拌并加热。待温度升至 100 ℃ 时开始滴

加剩余单体和 0.05% 引发剂。1 h 内滴加完成后,继续反应 0.5 h,补加 10% 的溶剂和 0.05% 的引发剂,继续反应 2 h 出料,并测其黏度和固含量<sup>[5-6]</sup>。

## 1.4 环氧树脂改性氨基烤漆的制备与性能表征

将一定量的环氧 E20 树脂、高酸价丙烯酸树脂与一定量的氨基树脂混合后,分别涂布于马口铁试板和 2024 铝合金试板上。待其室温下干燥 0.5 h 后,放入 150 ℃ 的烘箱中烘烤 30 min,冷却后测定其性能。

依据本田汽车公司涂层性能测试标准对涂层耐制动液的性能进行测试,将涂布有涂层的 2024 试板浸入装有 DOT4 制动液的烧杯中,并将烧杯放入烘箱中加热到 100 ℃,保持 7 h 后冷却。拿出烧杯中的试板,用自来水冲洗后观察涂层的状态。根据 GB/T 9286—1998 对涂层的附着力进行测试。将涂料涂布于马口铁板上,保证其干膜厚度为 (25±5)  $\mu\text{m}$ ,带涂料固化并冷却,室温放置 24 h 后,用冲击试验仪测定涂层的耐冲击性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 丙烯酸树脂的合成

$\alpha$ -甲基丙烯酸和丙烯酸 $\beta$ 羟丙酯的分子结构式如图 1 所示。 $\alpha$ -甲基丙烯酸和丙烯酸 $\beta$ 羟丙酯的羧基和羟基分别构成了丙烯酸树脂上的羧基和羟基官能团。在高温烘烤的条件下,丙烯酸树脂上的羧基和羟基与氨基树脂反应交联成膜。通过改变单体配方中  $\alpha$ -甲基丙烯酸和丙烯酸 $\beta$ 羟丙酯的含量,制备不同羧基和羟基含量的丙烯酸树脂。通过改变单体配方中  $\alpha$ -甲基丙烯酸和丙烯酸 $\beta$ 羟丙酯的含量,分别合成了 PAc1 和 PAc2 两种丙烯酸树脂,见表 1。

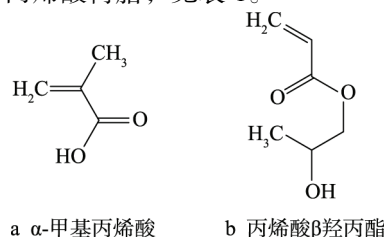


图 1  $\alpha$ -甲基丙烯酸和丙烯酸 $\beta$ 羟丙酯的分子结构式

表 1 合成丙烯酸树脂的单体配比

编号	甲基丙烯酸甲酯/%	$\alpha$ -甲基丙烯酸/%	丙烯酸丁酯/%	二甲苯/%	丙烯酸 $\beta$ 羟丙酯/%
PAc1	50	15	30	5	0
PAc2	50	1.7	30	5	18.3

PAc1 丙烯酸树脂和 PAc2 丙烯酸树脂的红外光谱如图 2 所示。其中, 700, 760, 3030, 3060, 3080  $\text{cm}^{-1}$

吸收峰为丙烯酸树脂分子上苯环的特征峰，2700~3000  $\text{cm}^{-1}$  吸收带为丙烯酸树脂分子上甲基和亚甲基的特征峰，1630~1800  $\text{cm}^{-1}$  吸收带为丙烯酸树脂分子上羰基的特征峰<sup>[7-8]</sup>。在 PAc1 的红外谱图上，2250~3300  $\text{cm}^{-1}$  的强吸收带和 1700  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰表明 PAc1 丙烯酸树脂分子上含有大量的羧基<sup>[9]</sup>。在 PAc2 的红外光谱上，3130~3680  $\text{cm}^{-1}$  的吸收带表明 PAc2 丙烯酸树脂分子上含有一定量的羟基<sup>[7-8]</sup>。PAc1 和 PAc2 这两种丙烯酸树脂的性能参数见表 2。其中 PAc1 的酸价为 60，是高酸价丙烯酸树脂，而 PAc2 的酸价和羟值分别为 8 和 105，为羟基丙烯酸树脂。

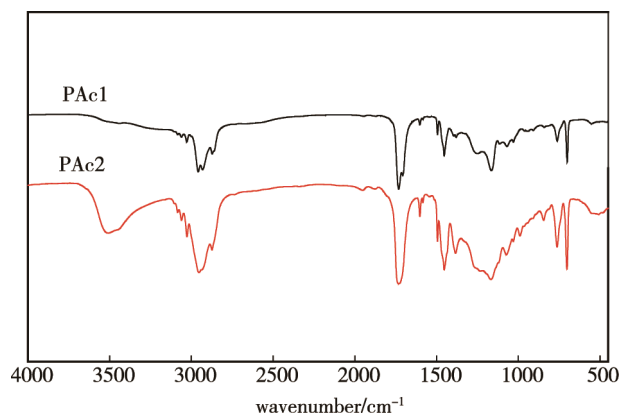


图 2 PAc1 丙烯酸树脂和 PAc2 丙烯酸树脂的红外光谱

表 2 合成的丙烯酸树脂参数

编号	固含量/%	黏度 (25 °C)/Cps	酸价/ (mgKOH·g <sup>-1</sup> )	羟值/ (mgKOH·g <sup>-1</sup> )
PAc1	60	2790	60	—
PAc2	60	2820	8	105

## 2.2 丙烯酸氨基烤漆的制备与性能研究

表 3 记录了用高酸价丙烯酸树脂 PAc1 和氨基树脂制备丙烯酸氨基烤漆的性能。涂层的耐制动液性能、附着力和耐冲击性能为氨基烤漆应用于富制动液环境的主要性能指标，因此，文中集中研究涂层的上述三种性能。随着 PAc1 和氨基树脂的质量比的增加，涂层的附着力越来越高，这是由于随着氨基树脂固化剂的比例降低，涂层的交联密度降低，涂层的柔韧性增强，进而增强了其附着力。当 PAc1 和氨基树脂的质量比不超过 3 时，氨基树脂固化剂含量较高，涂层的交联密度大，制备的氨基烤漆虽然具有优异的耐制动液性能（能在 100 °C 的 DOT4 中浸泡 7 h 后，不起泡不脱落），但是由于氨基树脂含量过高导致涂层的交联密度过大，使得丙烯酸氨基烤漆的抗冲击性能较差（以 50 kg·cm 冲击时，涂层脆性破坏）。当 PAc1 和氨基树脂的质量比超过 3 时，丙烯酸氨基涂层的交联密度降低而具有一定的柔韧性，能够通过冲击试验，但由于交联密度降低导致涂层的耐制动液性能降低。因

此，丙烯酸氨基涂层的耐冲击性能和耐制动液性能之间存在难以调和的矛盾，只用高酸价丙烯酸树脂和氨基树脂制备的丙烯酸氨基涂层不能够同时具有优异的耐制动液性能和耐冲击性能。

表 3 PAc1 丙烯酸树脂与氨基树脂的配比对丙烯酸氨基烤漆性能的影响

PAc1/氨基树脂质量比	附着力/级	耐制动液性能 (100 °C 的 DOT4 中浸泡 7 h)	耐冲击性能/ (50 kg·cm)
2	3	●	○
2.5	2	●	○
3	1	●	○
3.5	1	○	●
4	0	○	●

注：● 表示达到性能指标；○ 表示不能达到性能指标

表 4 记录了用羟基丙烯酸树脂 PAc2 和氨基树脂制备丙烯酸氨基烤漆的性能。表 4 表明用羟基丙烯酸树脂和氨基树脂制备丙烯酸氨基涂层不具有优异的耐制动液性能。

表 4 PAc2 丙烯酸树脂与氨基树脂的配比对丙烯酸氨基烤漆性能的影响

PAc2/氨基树脂质量比	附着力/级	耐制动液性能 (100 °C 的 DOT4 中浸泡 7 h)	耐冲击性能/ (50 kg·cm)
2	2	○	○
2.5	1	○	○
3	0	○	●
3.5	0	○	●
4	0	○	●

注：● 表示达到性能指标；○ 表示不能达到性能指标

## 2.3 高分子量环氧树脂对丙烯酸氨基烤漆性能的影响

表 5 记录了通过在羟基丙烯酸氨基烤漆（PAc2 与氨基树脂的质量比为 3）中添加 E20 环氧树脂制备的丙烯酸氨基涂层的性能。表 5 表明通过在羟基丙烯酸氨基烤漆中添加环氧树脂的方法不能改善其耐制动液性能。

表 5 环氧树脂对 PAc2/氨基树脂为 3 的烤漆性能的影响

环氧树脂的质量分数/%	附着力/级	耐制动液性能 (100 °C 的 DOT4 中浸泡 7 h)	耐冲击性能/ (50 kg·cm)
2	2	○	○
4	1	○	●
6	1	○	●
8	0	○	●
10	0	○	●
12	0	○	●

注：● 表示达到性能指标；○ 表示不能达到性能指标

表 6 记录了在高酸价丙烯酸树脂氨基烤漆( PAc1 与氨基树脂的质量比为 2 )中添加不同量的 E20 环氧树脂制备的丙烯酸氨基涂层的性能。当 PAc1 与氨基树脂的质量比为 2 时, 丙烯酸氨基涂层具有较差的附着力和耐冲击性能。表 6 表明添加 E20 环氧树脂能够提高涂层的附着力和耐冲击性能。E20 环氧树脂具有较强的耐介质性能, 并且其分子中只有少量的羟基能够与氨基固化剂反应, 在涂层中引入 E20 能够降低涂层的交联度并在一定程度上提高涂层的耐介质性能。当环氧树脂 E20 超过 6% 时, 由于涂层的交联密度过度降低, 涂层的耐制动液性能变差。

表 6 环氧树脂对 PAc1/氨基树脂为 2 的烤漆性能的影响

环氧树脂的质量分数/%	附着力/级	耐制动液性能 (100 °C 的 DOT4 中浸泡 7 h)	耐冲击 性能/ (50 kg·cm)
2	2	●	○
4	2	●	○
6	1	●	○
8	1	○	○
10	0	○	●
12	0	○	●

注: ● 表示达到性能指标; ○ 表示不能达到性能指标

表 7 记录了在高酸价丙烯酸树脂氨基烤漆( PAc1 与氨基树脂的质量比为 3 )中添加不同量的 E20 环氧树脂制备的丙烯酸氨基涂层的性能。当环氧树脂增加到 4%, 涂层既具有优异的耐制动液性能和耐冲击性能。

表 7 环氧树脂对 PAc1/氨基树脂为 3 的烤漆性能的影响

环氧树脂的质量分数/%	附着力/级	耐制动液性能 (100 °C 的 DOT4 中浸泡 7 h)	耐冲击 性能/ (50 kg·cm)
2	1	●	○
4	0	●	●
6	0	○	●
8	0	○	●
10	0	○	●
12	0	○	●

注: ● 表示达到性能指标; ○ 表示不能达到性能指标

### 3 结论

为提高丙烯酸氨基烤漆的耐制动液性能, 并保证其具有一定的耐冲击性。通过提高  $\alpha$ -甲基丙烯酸单体的比例, 制备了酸价为 60 mgKOH/g 和固含量为 60% 烯酸树脂。该树脂与 4% 环氧树脂( E20 )共混改性后, 与氨基树脂混合加热固化, 制备了高性能的氨基烤漆涂层, 该涂层的附着力为 0 级, 耐冲击性能为 50 kg·cm, 在 100 °C 的 DOT4 制动液中浸泡 7 h 后, 涂层不脱落, 不起泡。

#### 参考文献:

- [1] 甘遵云, 杨鹏飞, 张福云, 等. 高性能丙烯酸氨基烤漆的研制[J]. 上海涂料, 2016, 54(3): 19-21.
- [2] TILAK G. Thermosetting Acrylic Resins-a Literature Review[J]. Progress in Organic Coatings, 1985, 13(5): 333-345.
- [3] FRIEL J M, NUNGESSER E. Acrylic Polymers as Coatings Binders[J]. Paint and Coating Testing Manual, 2012: 49-64.
- [4] SUN P, YANG X, SUN S. Study on Performance of Epoxy/Acrylic Emulsion and Curing Regularity of Coatings Film[J]. Paint & Coatings Industry, 2006, 41(4): 289-297.
- [5] 王季昌. 丙烯酸树脂玻璃化温度( $T_g$ )的设计和选择[J]. 中国涂料, 2008, 23(10): 52-56.
- [6] PARK H S, YANG I M, WU J P, et al. Synthesis of Silicone-Acrylic Resins and Their Applications to Super-weatherable Coatings[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(7): 1614-1623.
- [7] 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.
- [8] KRISTENSEN T E, VESTLI K, FREDRIKSEN K A, et al. Synthesis of Acrylic Polymer Beads for Solid-supported Proline-derived Organocatalysts[J]. Organic letters, 2009, 11(14): 2968-2971.
- [9] LI W, ZHAO H, TEASDALE P R, et al. Synthesis and Characterisation of a Polyacrylamide-polyacrylic Acid Copolymer Hydrogel for Environmental Analysis of Cu and Cd[J]. Reactive and Functional Polymers, 2002, 52(1): 31-41.