

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190318003

POSS 改性丙烯酸涂层的耐刮擦及紫外防护性能

俞传永^{1,2}, 鞠鹏飞³, 陈磊¹, 李红轩¹, 周惠娣¹, 陈建敏¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049; 3. 上海航天设备制造总厂有限公司, 上海 200245)

摘要: 丙烯酸树脂基涂层具有良好的耐候性, 但其力学性能较差, 耐刮擦及摩擦磨损性能不足等缺点易导致其使用寿命降低。为改善其耐刮擦及摩擦磨损性能, 进一步提高其耐候性和延长使用寿命, 采用溶胶凝胶法合成了八乙烯基多面体低聚倍半硅氧烷 (OvPOSS), 进一步将其与丙烯酸树脂 (PMB) 原位复合改性制备了不同 OvPOSS 添加量的有机无机杂化树脂。利用光镜、接触角测量仪、显微硬度仪等表征了 OvPOSS 改性树脂制备的涂层在紫外辐照前后的表面形貌、接触角、硬度等; 采用纳米划痕仪和摩擦试验机研究了涂层改性前后的耐刮擦和摩擦磨损性能。结果表明: 当添加 OvPOSS 质量分数为 10% 时, 改性涂层的各方面性能最佳。与未改性的丙烯酸涂层相比, OvPOSS 的加入显著改善了 OvPOSS/PMB 复合涂层的硬度, 抗紫外线性, 耐刮擦和摩擦磨损等性能。

关键词: 低聚倍半硅氧烷; 丙烯酸树脂; 耐紫外性能; 耐刮擦性; 摩擦学性能

中图分类号: TQ332.4

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)04-0074-10

Scratch and Ultraviolet Resistance of Acrylic Coatings Modified by Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane

YU Chuanyong^{1,2}, JU Pengfei³, CHEN Lei¹, LI Hongxuan¹, ZHOU Huidi¹, CHEN Jianmin¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Shanghai Aerospace Equipment Manufacture, Shanghai 200245, China)

Abstract: Acrylic resins based coatings have good weather resistance, but its low mechanical properties, scratch and wear resistance limits its service life. In order to further improve the weatherability of acrylic coatings, enhance their mechanical properties, scratch resistance and service life, octa-vinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (OvPOSS) was synthesized and added into acrylic resin (PMB). The organic-inorganic hybrid resins (OvPOSS/PMB) with different OvPOSS contents were prepared, and the effect of ultraviolet (UV) irradiation on the properties was investigated. The light microscope, contact angle measuring instrument and hardness tester were used to characterize the surface shape, contact angle and micro-hardness of POSS modified coating before and after UV irradiation. The nanoscratch and friction tester were used to study the scratch resistance and tribological properties before and after modification. Results show that when the contents of POSS is 10%, the coating has the optimal comprehensive performance. The addition of OvPOSS significantly improved the hardness, UV resistance, scratch and wear resistance of OvPOSS/PMB composite coatings compared to unmodified acrylic coatings.

Keywords: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS); acrylic resin; ultraviolet resistance; scratch resistance; tribological property

收稿日期: 2019-03-18; 修回日期: 2019-07-18

通信作者: 李红轩 (1978—), 男 (汉), 研究员, 博士; 研究方向: 摩擦学与表面工程; E-mail: lihx@licp.cas.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (U1637204)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (U1637204)

引用格式: 俞传永, 鞠鹏飞, 陈磊, 等. POSS 改性丙烯酸涂层的耐刮擦及紫外防护性能[J]. 中国表面工程, 2019, 32(4): 74-83.

YU C Y, JU P F, CHEN L, et al. Scratch and ultraviolet resistance of acrylic coatings modified by polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(4): 74-83.

0 引 言

众所周知, 由于丙烯酸树脂具有优异的耐紫外老化性能及制备工艺简单等优点在不同领域用途较为广泛。但是基于丙烯酸树脂自身结构特点, 其成膜力学性能较差, 在制成涂层后表现出不耐刮擦、易磨损等特点, 尤其在外力作用下易发生物理性能或化学结构的改变, 导致使用性能和服役寿命降低^[1-3]。例如, 在尖锐物品的外力作用下, 涂层表面容易产生划痕并影响其服役寿命。此外, 在经过长时间紫外辐照后涂层表面发生光降解反应, 会进一步导致其抗磨损性能下降、服役寿命降低^[4-5], 这一特点严重制约了丙烯酸涂层在复杂环境下的发展及应用^[6]。基于上述原因, 借助不同工艺来改善丙烯酸树脂的耐刮擦、抗磨损性能以及进一步提高其耐候性, 延长紫外老化时间, 使其满足日益复杂环境下的服役要求具有显著的工程价值和学术意义^[7-8]。

近几十年来, 纳米粒子由于其优异的特性受到了广泛的关注。纳米粒子具有高的比表面积, 能显著增强粒子表面与聚合物的相互作用, 从而可以明显提高其抵御机械变形的能力^[9-10]。基于这些纳米粒子改性方法, 科学家们在聚合物的机械和摩擦学性能方面取得了相当大的成果^[11]。据研究报道, 一些纳米颗粒如二氧化硅、氧化铝和氧化锆等可以在保持涂层的透明度不受影响的情况下明显提高涂层的耐刮擦和抗磨损性能^[11-13]。但是, 这些无机颗粒的高比表面积同样使它们容易团聚, 很难均匀地分散在树脂体系中^[14]。

多面体低聚倍半硅氧烷由于其独特的结构被认为是新一代高性能有机-无机杂化纳米材料^[15-16]。它结合了无机纳米材料(刚性, 阻燃性和高热稳定性)和有机聚合物(柔韧性, 电绝缘性和可加工性)的优点, 将其引入聚合物中可以明显提高聚合物的性能, 如硬度、强度和热稳定性等^[17]。多面体低聚倍半硅氧烷具有以 Si-O-Si 键为无机骨架的中空笼形结构, 它的通式一般为 (RSiO_{1.5})_n, 其中 R 表示有机官能团, 例如氢、苯基、烷基等惰性基团, 或者是乙烯基、氨基和环氧基等反应性基团, 并且其中的惰性基团可以提高 POSS 与聚合物的相容性, 而反应性基团可以与聚合物发生化学反应, 从而实现其与聚合物的分子级改性^[18-19]。另外, 其中的有机基团可以根据分子设计的需

要, 通过 POSS 中反应基团的数量分别用于制备悬垂型、珠型或星型杂化聚合物。目前, 研究人员已经将不同官能团的 POSS 引入各种聚合物中, 获得了具有优异性能的有机-无机杂化纳米复合材料, 在不影响聚合物本身固有性能的基础上明显提高了聚合物的耐热性、阻燃性、硬度和摩擦学性能等^[20]。

综上所述, 为了改善丙烯酸涂层的耐刮擦、摩擦磨损性能及进一步提高其耐候性能, 文中制备了八乙烷基 POSS, 并将其原位引入丙烯酸树脂中, 考察了 OvPOSS 添加量对丙烯酸树脂基涂层表面硬度、疏水性、耐刮擦及抗紫外等性能的影响, 并探讨了其作用机制。

1 试验部分

1.1 POSS 改性丙烯酸树脂

以乙烯基三乙氧基硅烷为原料, 采用溶胶凝胶法制备了八乙烷基多面体低聚倍半硅氧烷 (OvPOSS)。称取适量的甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和甲基丙烯酸丁酯 (BMA) 置于三口烧瓶内, 加入适量引发剂过氧化苯甲酰 (BPO), 以甲苯为溶剂搅拌均匀, 加入不同质量的 POSS, 其添加量 (质量分数, 下同) 分别为 0、5%、10%、15% 和 20%, 开启冷凝回流, 加热反应 0.5 h, 得到不同 POSS 添加量的改性丙烯酸树脂 (PMB), 具体样品如表 1 所示。

表 1 OvPOSS/PMB 的成分组成
Table 1 Composition of OvPOSS/PMB

Sample code	MMA / g	BMA / g	POSS / g	POSS, w / %
POSS0	45	5	0	0
POSS5	45	5	2.5	5
POSS10	45	5	5.0	10
POSS15	45	5	7.5	15
POSS20	45	5	10.0	20

1.2 改性涂层的制备

称取适量 OvPOSS/PMB 树脂, 使用荷花牌喷枪将其喷涂在经除油、喷砂、超声清洗等处理后的试样表面。喷涂好的试样在室温下放置表干, 然后在烘箱中加热固化, 在 100 ℃ 下保温 1 h。涂层固化后的厚度控制在 20~25 μm。

1.3 表征和性能测试

采用 Nexus 870 红外光谱仪对改性前后的丙

烯酸树脂的结构进行红外分析;采用 MH-5-VM 型显微硬度计测定涂层的显微硬度,载荷 0.5 N,加载时间 5 s;采用 DSA 型号接触角测量仪测量改性前后涂层的水接触角,水滴为 5 μL ,每个试样重复测量 5 次,取其平均值;采用 CL-1000 紫外交联仪辐照 60 h,紫外光源为 G8T5E 型灯泡,波长为 300 nm;样品距光源 12 cm。

采用 CSM 纳米划痕仪检测涂层的耐刮擦性能,加载速率为 5 N/min,载荷为 0~10 N,划痕长 5 mm;采用 MicroXAM-800 型三维表面轮廓仪测量涂层表面的粗糙度、磨痕三维形貌和磨损率;采用 CSM 摩擦磨损试验机表征了树脂的摩擦磨损性能,试验条件:CSM 摩擦试验机:钢球直径 6 mm,振幅 2.5 cm,速率 10 cm/s,载荷 3 N。

2 结果与讨论

2.1 OvPOSS 的合成及表征

图 1(a) 为 POSS 改性丙烯酸树脂的合成路线示意图。如图所示,以乙烯基三乙氧基硅烷(YDH-151)为原料,盐酸为催化剂,采用溶胶凝胶法制备了八乙烯基 POSS。由图 1(b) 可以看出,在 1109 cm^{-1} 处出现最强的吸收峰,是典型的 Si-O-Si 骨架的伸缩振动吸收峰,在 1604 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 键的吸收峰, 779 cm^{-1} 处的吸收峰是由 Si-C 键的伸缩振动产生的;并且相对于乙烯基硅烷的红外谱图,产物的谱图中在 $2850\sim 2970\text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的吸收峰明显消失。产物的红外谱图和 OvPOSS 的结构是相对应的,说明合成的产物为乙烯基 POSS,并且这一点也可以从产物的 ^{13}C 核磁谱图验证。如图 1(c) 所示,产物的 ^{13}C 核磁谱图只在 127 和 137 ppm 处有两个峰,并且峰的面积基本相同,与乙烯基的结构相对应。因此,根据产物的红外和核磁谱图说明产物为完整的笼形结构,得到的产物为 OvPOSS。

图 2 给出了 POSS 改性 PMB 树脂、PMB 及 POSS 的红外光谱对比图。可以看出,POSS 表现出了明显的 Si-O-Si 键和 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 键的吸收峰。相对于纯的 PMB 树脂,经 POSS 改性后树脂的红外谱图中在 1109 cm^{-1} 处出现了 Si-O-Si 键的吸收峰,在 582 cm^{-1} 处为 Si-O-Si 键的对称吸收峰;并且由于 POSS 中存在的大量乙烯基在改性树脂中未反应完全,因此导致改性树脂中在

1604 cm^{-1} 处的乙烯基吸收峰明显增强,这些均说明了 OvPOSS 已经接枝到 PMB 树脂上。

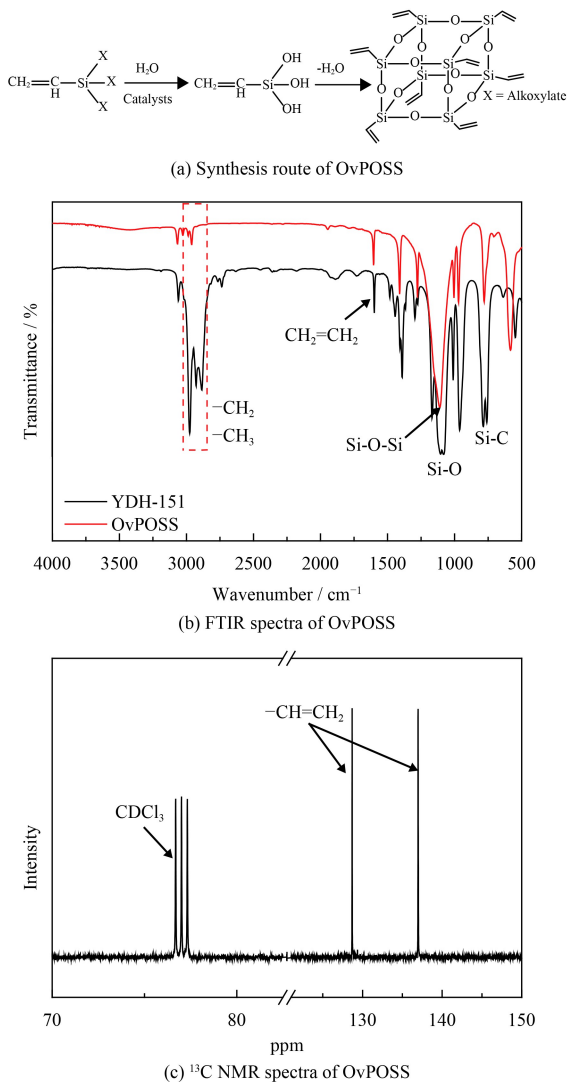


图 1 OvPOSS 的合成及表征

Fig.1 Synthesis and characterization of OvPOSS

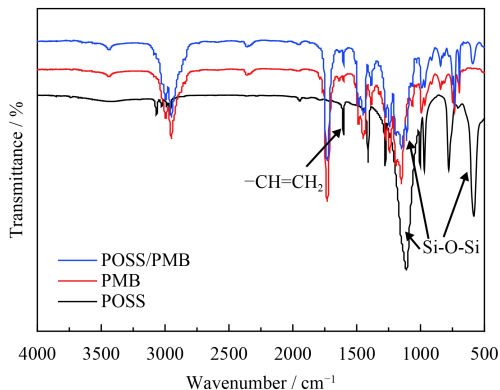


图 2 OvPOSS 改性 PMB 树脂的红外谱图

Fig.2 FTIR spectra of pristine and modified PMB resins

2.2 耐刮擦性能

如上所述, 引入 OvPOSS 的主要目的之一是提高涂层的耐刮擦能力, 因此通过纳米划痕实验研究了不同 OvPOSS 添加量改性树脂的耐刮擦性能, 改性丙烯酸涂层经划痕实验后的表面形貌和临界载荷如图 3 和表 2 所示。

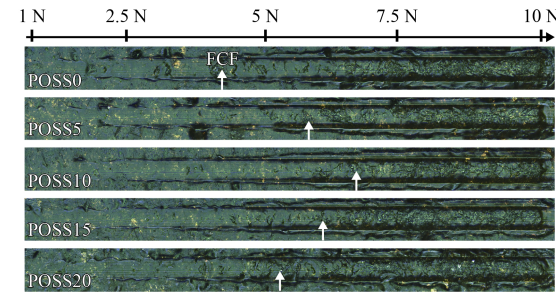


图 3 不同 OvPOSS 添加量改性丙烯酸树脂的划痕形貌
Fig.3 Optical images of scratched surfaces of resin with different contents of OvPOSS

表 2 OvPOSS/PMB 改性树脂划痕实验中在剥落点的临界力
Table 2 First critical forces of different OvPOSS/PMB composites

Sample	First critical force / N
POSS0	3.71±0.2
POSS5	5.43±0.32
POSS10	6.64±0.16
POSS15	5.72±0.24
POSS20	4.8±0.41

由图 3 可以看出, 在 OvPOSS 添加量为 0~10% 时, 涂层出现剥落点的临界载荷 (FCF) 明显随着 OvPOSS 添加量的增加而提高, 并且裂纹和剥落点出现在划痕的内部。与之相反的是, 当 OvPOSS 添加量超出 10% 后, 临界载荷明显随着 OvPOSS 添加量的增加而降低。因此, 上述结果表明 POSS 的适量添加可有效提高了丙烯酸基涂层的耐刮擦性能, 这是因为一方面涂层表面富集了 Si-O-Si 的无机网络使得杂化材料呈现出较高的耐磨性, 另一方面 OvPOSS 的乙烯基与树脂发生交联反应, 提高了涂层的交联密度, 使得涂层的承载能力提高; 而随着 OvPOSS 添加量的继续升高, 过量的 OvPOSS 会发生部分团聚而导致耐刮擦性能下降^[7-8]。

2.3 OvPOSS 改性丙烯酸树脂的耐紫外性能

通过光学显微镜观察了 PMB 和 OvPOSS/PMB 复合涂层在 UV 照射前后的表面形貌, 并通过三维表面轮廓研究涂层了表面的粗糙度, 结果如图 4 和图 5 所示。

如图 4(a) 所示, 与纯 PMB 相比, OvPOSS/PMB 复合涂层的表面形貌基本没有变化, 外观平整有序, 微观结构致密无孔, 粗糙度仅从 49 nm 升高到 99 nm, 表明 OvPOSS 的引入对 PMB 的表面形态的影响很小。但纯的 PMB 树脂的表面形貌在紫外辐照后出现了明显的变化, 如图 4(b) 所示涂层表面出现明显的褶皱, 粗糙度明显增大为

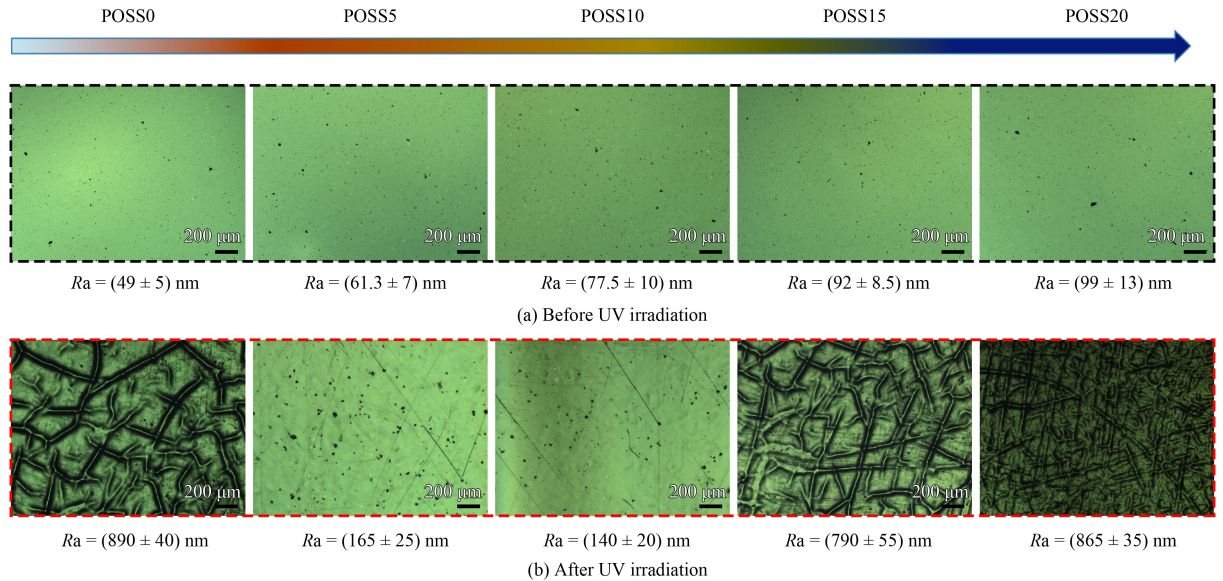


图 4 不同 OvPOSS/PMB 添加量改性 PMB 紫外辐照前后的表面形貌和粗糙度

Fig.4 Surface images and roughness of OvPOSS/PMB composites before and after UV irradiation

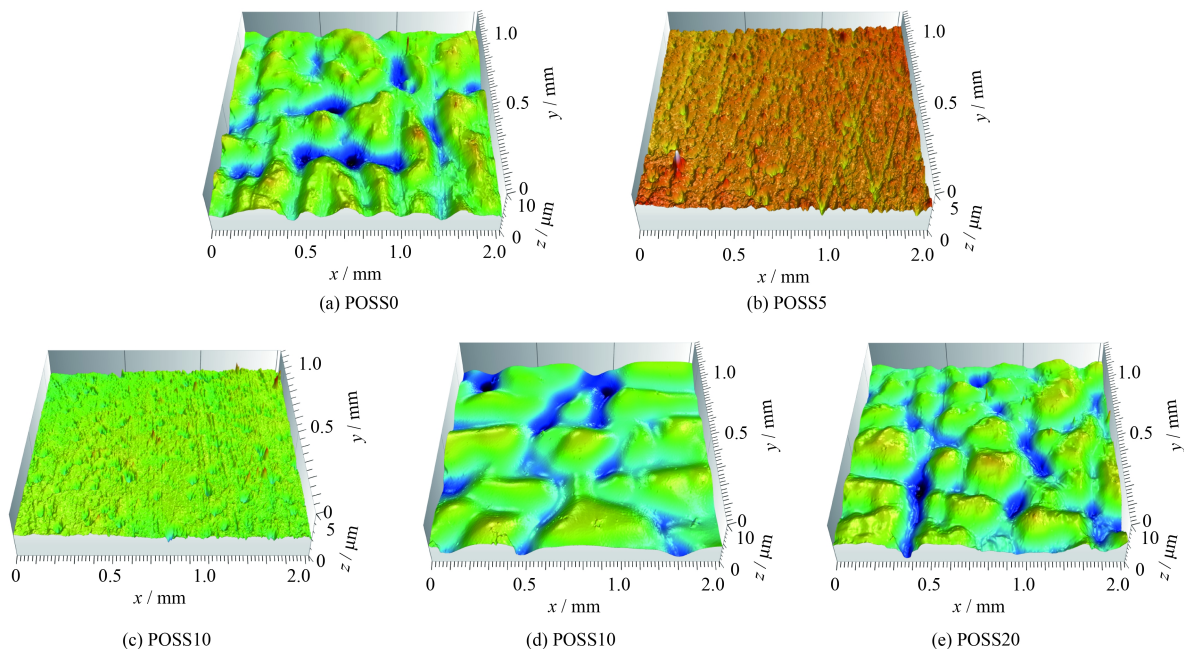


图 5 OvPOSS 改性树脂紫外辐照之后的表面三维形貌

Fig.5 Surface 3D morphologies of the OvPOSS hybrid coatings after UV irradiation

0.89 μm , 意味着表面结构受到了严重的侵蚀; 而随着 POSS 添加量的增加至 10% 以内, OvPOSS 改性 PMB 涂层仍保持与 UV 辐照前相当光滑的表面, 粗糙度仅分别增加至 0.16 和 0.14 μm 。但当 POSS 添加量超过 10% 后, 紫外辐照后涂层的表面形貌反而出现了明显的褶皱, 粗糙度明显变大, 分别为 0.79 和 0.86 μm 。

图 5 中的三维轮廓与其表面形貌相一致, 可以明显地看出纯 PMB 树脂的表面出现了明显的沟壑 (图 5(a)), 主要是由于表面组分受到了严重的光降解和老化; 而 POSS 添加量为 5% 和 10% 时, 表面较为光滑 (图 5(b)(c)), 主要是由于适量的 OvPOSS 不仅可与丙烯酸树脂发生反应, 提高

聚合物的交联密度, 并且 POSS 中含有大量的 Si-O-Si 键在树脂表面富集, PMB 表面的光降解和老化现象被有效的抑制, 进一步改善了 PMB 树脂的耐紫外辐照性能^[21-22]。但值得注意的是当 POSS 添加量为 15% 和 20% 时, 改性涂层的表面经紫外辐照后变得凹凸不平 (图 5(d)(e)), 这种现象的出现可能是由于当体系中过多的引入 OvPOSS 时会起到封端剂的作用, 破坏了树脂的整体结构, 从而降低了交联反应的效果; 同时 POSS 本身含有大量的活性官能团, 添加过量时其在体系中的团聚使得在表面的含量降低, 导致改性树脂的紫外防护能力降低。

图 6 给出了 UV 照射前后 OvPOSS, PMB,

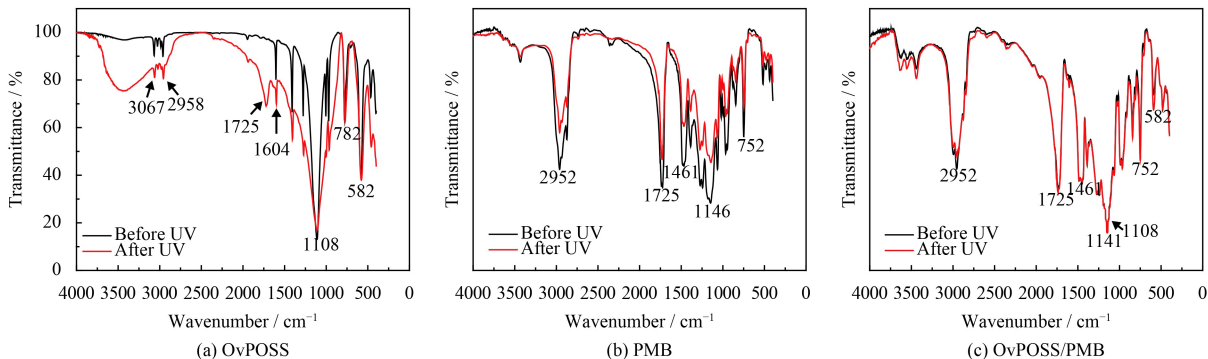


图 6 紫外辐照前后的反射红外光谱

Fig.6 FTIR-ATR spectra of the composite coatings before and after UV irradiation

OvPOSS/PMB 的 FTIR 谱图。如图 6(a) 所示, 在 OvPOSS 的 FTIR 光谱中紫外辐照后 OvPOSS 在 1604 cm^{-1} 处 C=C 键的特征吸收峰强度略有下降, 并且在 1725 cm^{-1} 处出现了新的 C=O 键的吸收峰, 但在 1108 cm^{-1} 处的 Si-O-Si 键的特征峰强度没有变化, 表明紫外线照射会导致一些 C=C 基团的氧化, 但是对 OvPOSS 的无机骨架没有影响。

然而紫外辐照后 PMB 树脂的红外特征峰的强度明显降低, 如图 6(b) 所示, 主要是由于 UV 照射会引起表面聚合物的光降解、分子链断裂引起的, 这也与辐照后涂层表面的 XPS 分析结果相一致 (树脂经过辐照后表面的 C 元素含量有所下降)。

在 PMB 中引入 OvPOSS 后, OvPOSS/PMB 的特征峰的强度在 UV 照射后略微降低, 没有明显变化, 如图 6(c) 所示, 这进一步表明 OvPOSS 的引入明显改善树脂的耐紫外辐照性能。造成这种现象的原因可能是由于 OvPOSS 纳米粒子的表面迁移造成表面有机硅富集, 同时大量的硅氧硅键为改性树脂表面提供了优异的紫外屏蔽能力, 从而提高了树脂的紫外防护性能^[23-24], 同时为验证这一设想, 进一步对涂层表面的组成及性能进行了相应的分析表征。

图 7 给出了 OvPOSS/PMB 涂层在辐照前后表面接触角的变化。由图可见, 在 UV 辐照之前接触角随着 PMB 中 OvPOSS 添加量的增加而提高, 当 OvPOSS 添加量从 5% 增加到 20% 时, 接触角从 83.74° 增加到 109.14° , 涂层由亲水变成疏水。造成这一现象的原因可能是随着 OvPOSS 添加量的增加, 表面分布的有机硅增多, 使得表面自由能越低, 水接触角越大, 这意味着 OvPOSS 的加入提高了涂层的疏水性^[25]。同时由于 OvPOSS 的引入提高了涂层表面粗糙度, 这也会导致接触角的增大。另外由图中可以看出, 在 UV 辐照后, 纯 PMB 的接触角稍微减小, 这是由于 PMB 表面发生了氧化, 导致表面自由能的增高, 使得接触角降低。但是, 相对于纯的 PMB 涂层来说, OvPOSS/PMB 涂层的接触角在紫外辐照后略有增大, 这是由于涂层表面的部分有机组分降解, 导致体系内部的 OvPOSS 在表面富集, 大量 Si-O-Si 键的存在降低了表面的自由能, 使得接触角增大^[26], 这也恰好说明由于 Si-O-Si 键在表面的富集导致改性涂层耐紫外性能提高, 与之前的结果

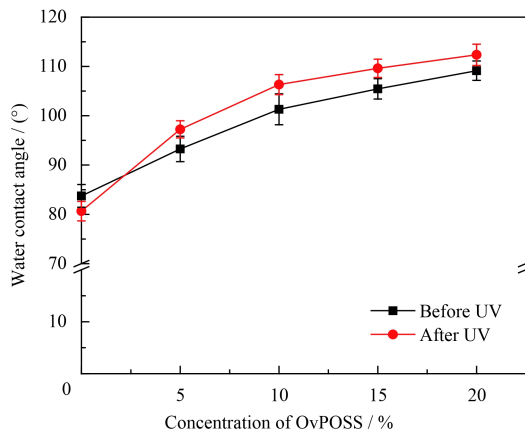


图 7 紫外辐照前后 OvPOSS/PMB 涂层的水接触角

Fig.7 WCA of OvPOSS/PMB composites coatings before and after UV

相吻合。

图 8 给出了 OvPOSS 添加量与复合涂层的硬度之间的关系。可以看出, 在紫外辐照之前, 涂层的硬度随着 OvPOSS 添加量的增加而增加, 直到 POSS 的添加量达到 10% 时硬度达到最高, 但是随着 OvPOSS 添加量的继续增加, 硬度值反而有所下降, 造成这一结果的原因是当 OvPOSS 添加量小于 10% 时, OvPOSS 在改性 PMB 中起到交联剂的作用, OvPOSS 的乙烯基与 PMB 中乙烯基主要发生相互交联, 使涂层的交联密度增加, 硬度提高^[7,27];但随着 OvPOSS 添加量的增加, 一方面所含有的可交联乙烯基数量也显著增加, 从而导致 OvPOSS 不能与 PMB 充分交联, 在复合树脂体系中仅起到了封端剂的作用;另一方面由于过量添加, 加剧了自身之间的相互交联, 引发团

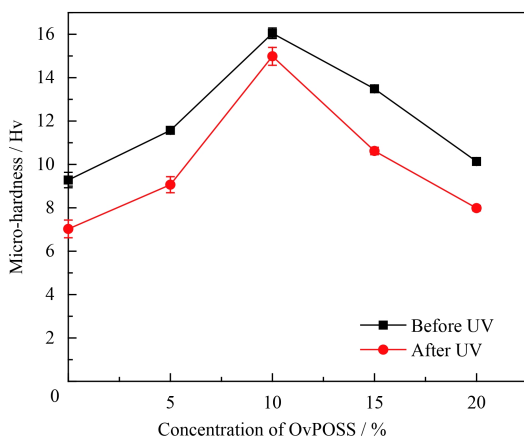


图 8 紫外辐照前后 OvPOSS/PMB 涂层的显微硬度

Fig.8 Micro-hardness of OvPOSS/PMB composites coatings before and after UV

聚导致对涂层的补强效果的降低^[28]。值得注意的是, 涂层硬度的变化趋势和其耐刮擦性能变化相似, 说明针对这一体系, 涂层的硬度与其耐刮擦性能密切相关。此外, 由图 8 可见, 紫外辐照前后涂层显微硬度的变化趋势基本一致, 但与辐照前相比, 辐照后涂层的硬度均有一定程度的降低, 主要是由于长时间的 UV 辐照后涂层表面组分发生光降解, 分子链断裂, 表面结构被破坏, 造成树脂表面性能退化, 从而导致硬度下降^[29]。但是当 OvPOSS 添加量为 10% 时, 涂层硬度下降程度最小, 进一步说明 OvPOSS 的引入可有效提高涂层的耐紫外辐照性能。

为了研究紫外辐照前后表面元素组成变化, 对涂层的表面进行了 XPS 分析, 相应的元素组成如表 3 所示, Si 2p 的精细谱如图 9 所示。表 3 为辐照前后涂层表面具体的元素组成, 可以发现无论在辐照前后随着 OvPOSS 添加量增加, 涂层表面的硅元素含量均随之升高, 这是由于体系中 OvPOSS 的表面富集所导致。另外, 与紫外辐照前的样品相比, 紫外辐照后 OvPOSS/PMB 样品的碳元素的相对含量均下降, 而氧、硅元素的相对含量增加。表面碳元素含量的降低和氧元素的升高是由于表面有机组分的降解与氧化作用, 同时体系中的 OvPOSS 暴露于表面, 导致硅元素含量上升^[30]。

表 3 紫外辐照前后 OvPOSS/PMB 涂层的表面元素组成
Table 3 Surface compositions of OvPOSS/PMB before and after UV irradiation by XPS (a/%)

Samples	Before UV		Surface composition		After UV	
	C	Si	O	C	Si	O
POSS0	78.7		21.3	72.22		27.78
POSS5	72.7	5.04	22.26	69.3	7.09	23.61
POSS10	70.21	6.77	23.02	66.43	9.75	23.82
POSS15	67.93	8.96	23.11	61.59	11.92	26.49
POSS20	62.55	10.5	26.95	59.06	13.73	27.21

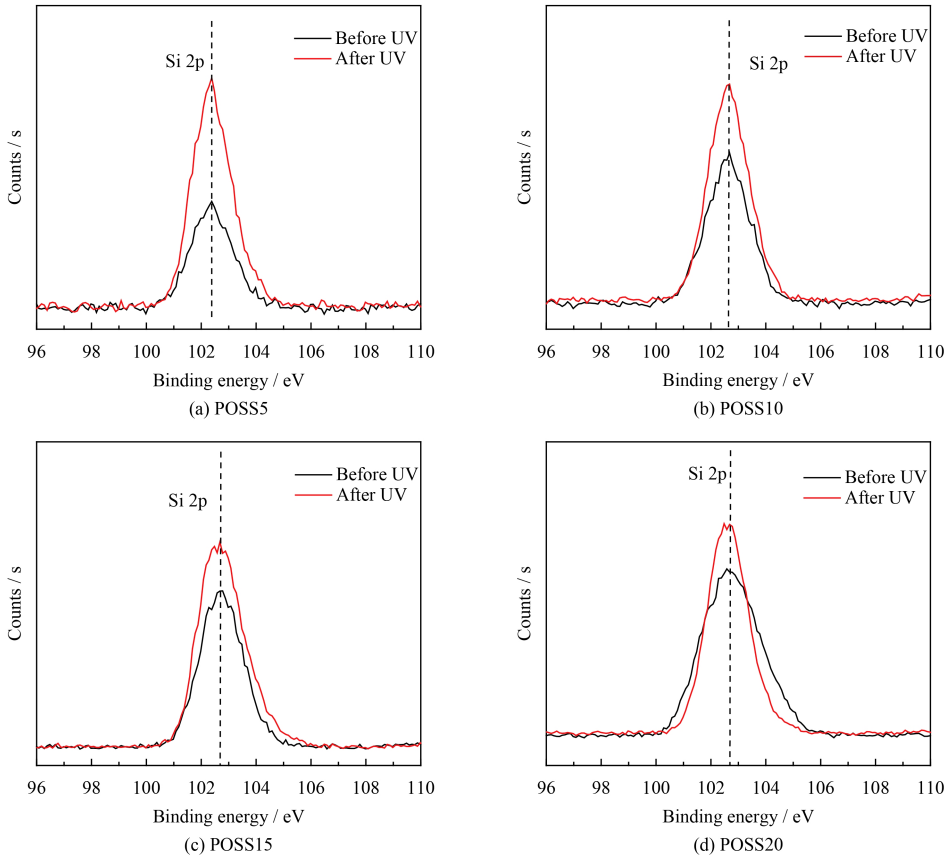


图 9 紫外辐照前后不同 OvPOSS/PMB 复合涂层的 Si 2p 精细 XPS 谱图

Fig.9 High resolution Si 2p XPS spectra of the OvPOSS/PMB before and after UV irradiation

图 10 给出了 Si 2p 的精细谱。可以看出，经 UV 照射后 Si 2p 的元素特征峰没有发生偏移，说明在辐照过程中硅元素没有化学价的变化，并未

发生氧化。上述结果进一步证明了 OvPOSS 中 Si-O-Si 键的结构具有优异的紫外屏蔽作用，能明显提高涂层的耐紫外性能^[31]。

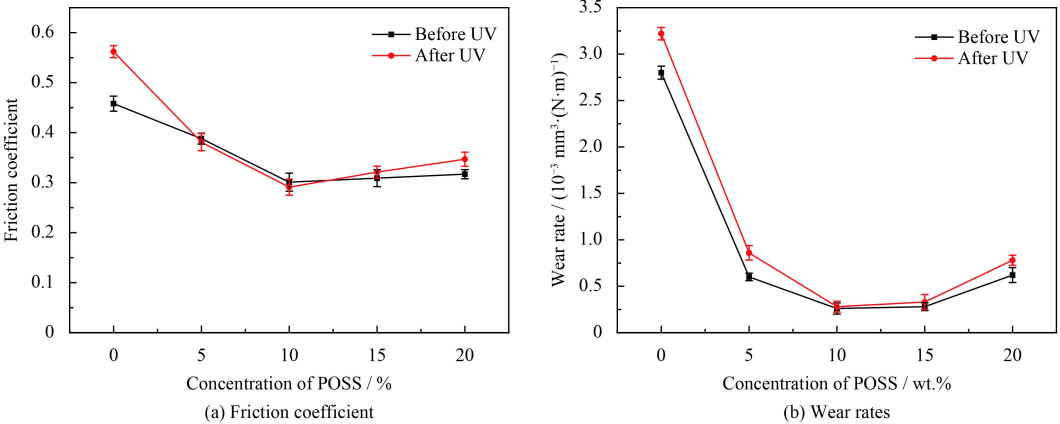


图 10 紫外辐照前后 OvPOSS/PMB 的摩擦系数和磨损率变化

Fig.10 Friction coefficient and wear rate of OvPOSS/PMB composite coatings before and after UV exposure

2.4 POSS 改性树脂制备的涂层的摩擦磨损性能

图 10 给出了 OvPOSS/PMB 复合涂层在紫外线照射前后的摩擦系数和磨损率。由图 10(a) 可以看出，在 UV 照射之前纯 PMB 涂层的摩擦系数较高，约为 0.48。然而，随着 OvPOSS 添加量的增加，OvPOSS/PMB 涂层的摩擦系数呈现出明显下降的趋势，特别是当 OvPOSS 添加量分别为 10 % 和 15 % 时，摩擦系数逐渐降低并趋于稳定约为 0.25，这主要是由于 POSS 的引入及其在涂层表面富集，有效降低了涂层的表面能，使摩擦系数降低^[32]；此外在经过紫外线辐照后，纯 PMB 涂层的摩擦系数明显变高，这主要是因为涂层表面的结构发生变化，粗糙度增大，导致摩擦系数增大；

而 OvPOSS 改性 PMB 涂层摩擦系数的变化趋势与紫外线辐照前相似，摩擦系数变化不明显。图 10(b) 给出了 UV 照射前后不同涂层的磨损率对比，由图可见，随着 OvPOSS 添加量的增加，涂层的磨损率明显降低，并且 OvPOSS/PMB 涂层的磨损率均明显低于纯 PMB 涂层，尤其当 OvPOSS 添加量为 10% 时涂层的磨损率最低，这主要是由于 POSS 的引入提高了树脂的交联密度、硬度并改变了涂层的表面组成，使其耐磨性能提高^[33-34]。

图 11 给出了在不同 UV 辐照时间下 PMB 和 OvPOSS/PMB 涂层的摩擦系数和磨损率对比。由图 11(a) 可见，随着辐照时间的增长，PMB 涂层的摩擦系数明显增大，但是 OvPOSS 改性树脂所

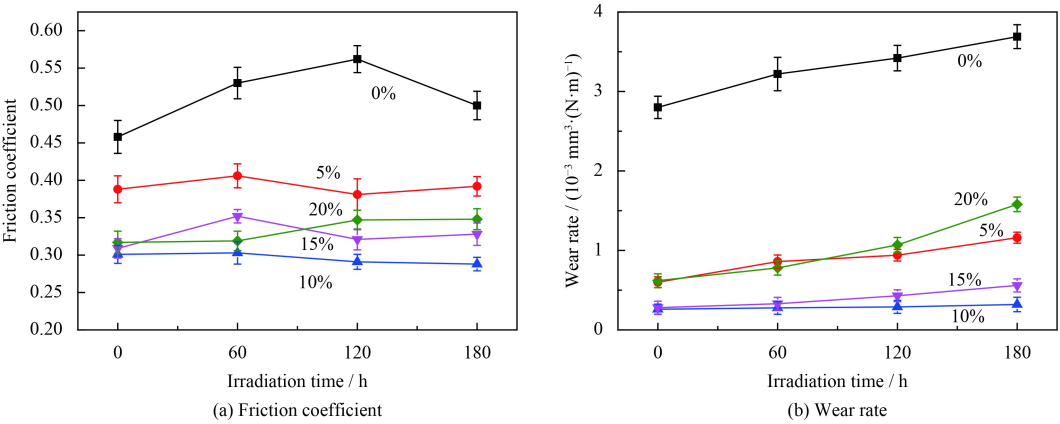


图 11 不同紫外辐照时间下 OvPOSS/PMB 树脂的摩擦系数和磨损率

Fig.11 Friction coefficient and wear rate of the OvPOSS/PMB resins under different UV irradiation time

制备涂层的摩擦系数均没有明显的变化;同时由图 11(b) 可以看出,与 PMB 涂层相比,OvPOSS 的引入使涂层磨损率显著降低;并且随着辐照时间的延长,OvPOSS 改性树脂所制备涂层的磨损率增长趋势明显较小。尤其是当 OvPOSS 添加量为 10% 时,随着辐照时间的增长涂层的摩擦磨损性能基本没有降低,展现出了优异的耐紫外老化能力。

3 结 论

(1) 将 OvPOSS 引入到 PMB 中,通过 OvPOSS 与 PMB 树脂的相互作用,不仅提高了树脂体系的交联密度,而且利用 POSS 易迁移的特性改变了涂层表面的化学物质组成,从而赋予了涂层优异的物理机械性能,并有效改善了涂层的耐刮擦性能。

(2) 在长期紫外辐照条件下,纯 PMB 涂层表面的结构被破坏,涂层的硬度、疏水性明显下降;通过 OvPOSS 改性,利用其在体系中的表面迁移,使涂层表面富集了大量的 Si-O-Si 键,进一步提高了涂层的耐紫外性能,尤其是当 OvPOSS 添加量为 10% 时,改性涂层在辐照前后表面形貌、化学结构和性能均未发生明显变化。

(3) 通过 OvPOSS 改性,使涂层的表面能降低、硬度提高,显著改善了复合涂层的摩擦磨损性能;尤其是在 10% 添加量下,即使经过长期紫外辐照,摩擦系数和磨损率依然稳定不变,涂层保持了良好的摩擦磨损性能。

参考文献

[1] 来水利,王晶丽,李文韬,等.水性羟基丙烯酸树脂的合成及其性能研究[J].热固性树脂,2016,31(1):1-5.
LAIS L, WANG J L, LI W T, et al. Study on the synthesis and properties of water-borne hydroxyl acrylic resin[J]. Thermosetting Resin, 2016, 31(1): 1-5 (in Chinese).

[2] 王莉.改性羟基丙烯酸树脂分散体制备研究及双组分聚氨酯涂料应用[D].长沙:湖南大学,2017.
WANG L. Preparation and modification of hydroxy acrylic resin dispersion and Application of two-component polyurethane coatings[D]. Hunan University, 2017 (in Chinese).

[3] 苏涌,杜文功,张羽翔.羟基改性丙烯酸树脂的制备及性能研究[J].河南科学,2018,36(11):68-73.
SU Y, DU W G, ZHANG Y X. Preparation and study on properties of hydroxyl-modified acrylic resin[J]. Henan Sci-

ence, 2018, 36(11): 68-73 (in Chinese).

[4] XIANG C, SUE H J, CHU J, et al. Scratch behavior and material property relationship in polymers[J]. Journal of Polymer Science, Part B (Polymer Physics), 2001, 39(1): 47-59.

[5] LIN L, BLACKMAN G S, MATHESON R R. A new approach to characterize scratch and mar resistance of automotive coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2000, 40(1-4): 85-91.

[6] RAMEZANZADEH B, MORADIAN S, KHOSRAVI A, et al. A new approach to investigate scratch morphology and appearance of an automotive coating containing nano-SiO₂ and polysiloxane additives[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 72(3): 541-552.

[7] YARI H, MOHSENI M, MESSORI M, et al. Tribological properties and scratch healing of a typical automotive nano clearcoat modified by a polyhedral oligomeric silsesquioxane compound[J]. European Polymer Journal, 2014, 60: 79-91.

[8] 何维霖,黄安尧,蔡洁贤,等.光固化环氧丙烯酸酯有机无机杂化耐刮擦涂料的研究[J].涂料工业,2014,44(3):39-42.
HE W L, HUANG A Y, CAI J X, et al. Study on UV-cured epoxy acrylate resin based organic-inorganic hybrid scratch resistant coatings[J]. Paint & Coating industry, 2014, 44(3): 39-42 (in Chinese).

[9] SANGERMANO M, MESSORI M, GALLECO M M, et al. Scratch resistant tough nanocomposite epoxy coatings based on hyperbranched polyesters[J]. Polymer (Guildf), 2009, 50(56): 47-52.

[10] JALILI M M, MORADIAN S. Deterministic performance parameters for an automotive polyurethane clearcoat loaded with hydrophilic or hydrophobic nano-silica[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 66: 359-366.

[11] YARI H, MORADIAN S, TAHMASEBI N. The weathering performance of acrylic melamine automotive clearcoats containing hydrophobic nanosilica[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2013, 11: 351-360.

[12] SONG H J, ZHANG Z Z, MEN X H. The tribological behaviors of the polyurethane coating filled with nano-SiO₂ under different lubrication conditions[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2008, 39: 188-194.

[13] HOSSEINPOUR D, GUTHRIE J T, BERG J C. The effect of α -alumina filler/acrylic-melamine polymer interfacial interactions on the abrasion resistance of an automotive topcoat layer[J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 62: 214-218.

[14] YU C, WAN H, CHEN L, et al. Marvelous abilities for polyhedral oligomeric silsesquioxane to improve tribological properties of polyamide-imide/ polytetrafluoroethylene coat-

- ings[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53: 12616-12627.
- [15] 俞传永, 陈磊, 李红轩, 等. 多面体低聚倍半硅氧烷在涂料领域的研究进展[J]. *涂料工业*, 2017, 47(9): 81-87.
- YU C Y, CHEN L, LI H X, et al. Progress in Application of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane in Coatings[J]. *Paint & Coating industry*, 2017, 47(9): 81-87 (in Chinese).
- [16] 何小芳, 刘玉飞, 代鑫, 等. POSS 及其改性聚合物的研究进展[J]. *上海塑料*, 2010(3): 1-5.
- HE X F, LIU Y F, DAI X, et al. Progress of POSS and modifications of POSS/polymer nanocomposites[J]. *Shanghai Plastics*, 2010(3): 1-5 (in Chinese).
- [17] LIAO W, HUANG X, YE L, et al. Synthesis of composite latexes of polyhedral oligomeric silsesquioxane and fluorine containing poly(styrene - acrylate) by emulsion copolymerization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(21): 1-6.
- [18] KUO S W, CHANG F C. POSS related polymer nanocomposites[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36: 1649-1696.
- [19] PHILLIPS S H, HADDAD T S, TOMCZAK S J. Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers[J]. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2004, 8: 21-29.
- [20] MADBOULY S A, OTAIGBE J U. Recent advances in synthesis, characterization and rheological properties of polyurethanes and POSS/polyurethane nanocomposites dispersions and films[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34: 1283-332.
- [21] YUAN J, ZHANG Z, YANG M, et al. POSS grafted hybrid-fabric composites with a biomimic middle layer for simultaneously improved UV resistance and tribological properties[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 160(35): 69-78.
- [22] JIANG B, ZHANG K, ZHANG T, et al. Investigation of reactivity and biocompatibility poly-p-phenylene benzobisoxazole fiber grafted hyperbranched polysiloxane[J]. *Composites Part B-Engineering*, 2017, 121: 1-8.
- [23] 彭桂荣, 杨德庄, 何世禹. 真空紫外线对聚合物材料表面的影响[J]. *材料工程*, 2002(8): 6-9.
- PENG G R, YANG D Z, HE S Y, et al. Influence of VUV irradiation on the surface of polymers[J]. *Materials Engineering*, 2002(8): 6-9 (in Chinese).
- [24] 王晓宁. 紫外、高低温老化对玻纤增强复合材料性能的影响[D]. 新疆: 新疆大学, 2017.
- WANG X N. Influence of UV aging, high and low temperature aging on glass fiber composite materials[D]. Xinjiang: Xinjiang University, 2017 (in Chinese).
- [25] RAHMATINEJAD J, KHODDAMI A, MAZROUEI-SEB-DANI Z, et al. Polyester hydrophobicity enhancement via UV-Ozone irradiation, chemical pre-treatment and fluorocarbon finishing combination[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101: 51-58.
- [26] BELMONTE G K, CHARLES G, STRUMIA M C, et al. Permanent hydrophilic modification of polypropylene and poly (vinyl alcohol) films by vacuum ultraviolet radiation[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 382: 93-100.
- [27] LIU L, SHAO C, YU Z, Et al. Scintillation properties and X-ray irradiation hardness of Ce^{3+} -doped Gd_2O_3 -based scintillation glass[J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 176: 1-5.
- [28] 罗云, 安秋凤, 王笑鸽, 等. 基于官能化笼型倍半硅氧烷改性环氧涂层的研究[J]. *涂料工业*, 2018, 48(9): 14-18.
- LUO Y, AN Q G, WANG X G, et al. Study on functionalized poss modified epoxy coatings[J]. *Paint & Coating industry*, 2018, 48(9): 14-18 (in Chinese).
- [29] 徐坚, 杨斌, 杨猛, 等. 空间紫外辐照对高分子材料破坏机理研究综述[J]. *航天器环境工程*, 2011, 28(1): 25-30.
- XU J, YANG B, YANG M, et al. Mechanism of polymer property degradation in space UV radiation environment[J]. *Spacecraft Environment Engineering*, 2011, 28(1): 25-30 (in Chinese).
- [30] 彭桂荣, 甄良, 杨德庄, 等. 真空紫外线辐射对聚合物材料的作用[J]. *宇航材料工艺*, 2001, 31(5): 12-18.
- PENG G R, ZHEN L, YANG D Z, et al. Effects of vacuum ultraviolet on polymers[J]. *Aerospace Materials and Technology*, 2001, 31(5): 12-18 (in Chinese).
- [31] ZHU J, YUAN L, GUAN Q, et al. A novel strategy of fabricating high performance UV-resistant aramid fibers with simultaneously improved surface activity, thermal and mechanical properties through building polydopamine and graphene oxide bi-layer coatings[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 134-147.
- [32] KALÁCSKA G, ZSIDAI L, KERESZTURI K. Sliding tribological properties of untreated and P III-treated PETP[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(11): 5847-5850.
- [33] KALÁCSKA G, ZSIDAI L, KERESZTES R, et al. Effect of nitrogen plasma immersion ion implantation of polyamide-6 on its sliding properties against steel surface[J]. *Wear*, 2012, 290-291(7): 66-73.
- [34] MEI L, FEI Z, WANG Q, et al. Effect of proton irradiation on the friction and wear properties of polyimide[J]. *Wear*, 2014, 316(1-2): 30-36.