

PDMS/氨基硅氧烷复合改性水性聚氨酯的制备与性能研究

王亚东 张丹丹 张胜文* 白绘宇 王 玮 刘晓亚

(江南大学化学与材料工程学院,绿色功能复合材料研究室,无锡 214122)

摘 要 以聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚碳酸酯二元醇(PCD)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二羟甲基丙酸(DMPA)和 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)为原料通过丙酮法合成 PDMS/氨基硅氧烷复合改性水性聚氨酯。采用傅里叶红外光谱仪、纳米粒度仪、电子万能试验机、紫外可见分光光度计对预聚体、复合乳液以及复合膜的结构和性能进行了分析。研究结果表明,相较于未改性水性聚氨酯膜,当 PDMS 含量为 8% (wt, 质量分数,下同),KH550 含量为 5% 时,复合改性水性聚氨酯膜的杨氏模量、拉伸强度和耐水性能得到显著提高。

关键词 水性聚氨酯,聚二甲基硅氧烷,氨基硅氧烷

Study on preparation and property of waterborne PCD-PDMS polyurethane modified by aminosiloxane

Wang Yadong Zhang Dandan Zhang Shengwen Bai Huiyu Wang Wei Liu Xiaoya

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Green Functional Composites Laboratory, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract PDMS/aminosiloxane composite modified waterborne polyurethane which synthesized by polydimethylsiloxane (PDMS), polycarbonate diol (PCD), isophorone diisocyanate (IPDI), dimethylol propionic acid (DMPA) and aminopropyltriethoxysilane (KH550) as materials. The structure and properties of prepolymer, emulsion and film were evaluated by FTIR, particle size analyzer, mechanical properties, water resistance and UV-Vis. The results showed that when KH550 content achieved to 5% (Mass fraction) and PDMS content achieved to 8% (Mass fraction), the tensile strength increased from 10.1 MPa to 18.3 MPa, water absorption of waterborne polyurethane (WPU) film decreased from 34% to 8%.

Key words waterborne polyurethane, polydimethylsiloxane, aminosiloxane

近年来,水性聚氨酯(WPU)乳液因具有综合性能好、环保、安全、卫生等^[1]优点,在涂料、粘合剂、油墨等领域应用广泛而受到了国内外研究人员的广泛关注^[2-3]。相对于传统溶剂性聚氨酯,WPU 在力学性能和耐水性方面还存在不足^[4-5],限制了其在高性能涂层领域的广泛应用^[6]。Maganty 等^[7]使用纳米 SiO₂ 改性 WPU,可以有效提高体系力学性能,但是体系耐水性和表面疏水性能提高不明显。Koutsoumpis 等^[8]将聚倍半硅氧烷(POSS)引入聚氨酯,使 WPU 膜的力学性能和耐水性都有所改善,但 POSS 价格较贵,限制了其在改性聚氨酯方面的应用。Breucker 等^[9]将聚二甲基硅氧烷(PDMS)引入

聚氨酯进行改性,PDMS 的引入降低了聚氨酯的表面能,增强了体系表面的疏水性,但由于 PDMS 的柔顺性,使聚氨酯膜的力学性能下降。Sardon 等^[10]用氨基硅氧烷对聚氨酯进行封端,通过烷氧基的水解缩合后交联,可同时提高膜的力学性能和疏水性。

为进一步提高 WPU 膜的力学性能和耐水性,本研究通过丙酮法,将 PDMS 和不同比例的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)引入 WPU,合成了一系列 PDMS/氨基硅氧烷复合改性的 WPU-WPU- x - y (x 为 PDMS 的质量分数, y 为 KH550 的质量分数),并深入探究了 PDMS 和 KH550 含量对复合乳液及其膜结构与性能的影响。

作者简介:王亚东(1991-),男,硕士研究生,研究方向为水性聚氨酯的合成及其复合改性。

联系人:张胜文。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,工业级),无锡东润电子材料科技有限公司;聚碳酸酯二元醇(PCD, $M_n=2000$,工业级),旭化成株式会社;二羟甲基丙酸(DMPA,分析纯),帕斯托公司;二月桂酸-二丁基锡(DBTDL,工业级),江阴中润化工有限公司;PDMS($M_n=2400$,工业级),道康宁公司;KH550(工业级),张家港国泰华荣有限公司;三乙胺(TEA)、异丙醇、丙酮、甲苯、二正丁胺,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

傅里叶红外变换光谱仪(FALA2000104 型),加拿大 ABB 公司;Zeta 电位及纳米粒度分析仪(Zeta PALS 型),美国 Brookhaven 公司;微机控制电子万能试验机(5960 型),美国 Instron 公司;紫外可见分光光度计(TU-1901 型),日本 Lambda 公司。

1.2 实验过程

1.2.1 PDMS/氨基硅氧烷复合改性 WPU 乳液的制备

在 250mL 四口烧瓶中加入计量的 IPDI,待体系内温度升至 50℃时,加入计量的 PCD 和催化剂 DBTDL,匀速搅拌滴加完毕,50℃下反应 0.5h,取样测定—NCO 值。当—NCO 值达到理论值时,加入 PDMS,50℃下反应 2h。当—NCO 值达到理论值时,分 3 次加入 DMPA,65℃下反应 6h,然后加入不同计量的 KH550 室温下反应 2h。加入定量丙酮调整预聚体黏度,得到复合改性的聚氨酯预聚物。

室温下,向一定量的聚氨酯预聚体中加入三乙胺,中和反应 1h。然后快速搅拌加去离子水乳化,最后得到 PDMS/氨基硅氧烷复合改 WPU 乳液。

1.2.2 PDMS/氨基硅氧烷复合改性 WPU 膜的制备

取一定质量上述复合改性 WPU 乳液,倒入玻璃模具中,室温下干燥 36h,待水分缓慢挥发成膜后,放入烘箱中,于 45℃下烘干 12h,再在 90℃下烘干 1h,得到改性的聚氨酯膜。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱

通过涂膜法,采用傅里叶红外变换光谱仪分析改性聚氨酯预聚物的结构。

1.3.2 乳液粒径测试

在 25℃下采用 Zeta 电位及纳米粒度分析仪测定乳液的粒径及粒径分布。

1.3.3 膜力学性能测试

将膜裁成哑铃型的样条,采用微机控制电子万能试验机测定膜的力学性能,拉伸速率 50mm/min。

1.3.4 膜凝胶含量测试

将制备的膜放于真空烘箱中烘干,称得膜质量为 m_0 ,然后完全浸入甲苯中,48h 后取出拭干表面溶剂称量,测其溶解后质量为 m ,按照式(1)计算其凝胶含量 Gel。

$$\text{Gel}(\%) = \frac{m}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.5 膜耐水性测试

将制备的膜放于真空烘箱中烘干,称得膜质量为 m_0 ,然后完全浸入去离子水中,每隔一定时间取出拭干表面水分称量,测其溶胀后质量为 m ,按照式(2)计算其吸水率 W 。

$$W(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

1.3.6 膜紫外透光率

采用紫外可见分光光度计测定膜的透光率,膜厚度为 0.5mm,光谱扫描范围为 200~800nm。

2 结果与讨论

2.1 WPU 预聚体的红外光谱图分析

图 1(a)和图 1(b)分别为 KH550 改性前后聚氨酯预聚体的红外光谱图。从图中可以看出,2 条曲线中 3340cm^{-1} 及 1530cm^{-1} 处对应 N—H 的伸缩振动及弯曲振动峰, 1719cm^{-1} 对应 C=O 的特征峰, $1210\sim 1240\text{cm}^{-1}$ 处为 NH—CO—O 伸缩振动峰,证明了氨基甲酸酯的形成, 1020cm^{-1} 和 1075cm^{-1} 处的 2 个峰为 Si—O—Si 的伸缩振动峰,表明 PDMS 成功引入聚氨酯主链中。此外,在图 1(a)中 2270cm^{-1} 处为—NCO 的特征峰,而图 1(b)中—NCO 特征峰明显减弱,同时,在 1735cm^{-1} 处出现脲基甲酸酯吸收峰。另外,在 1080cm^{-1} 处出现明显的 Si—O—C 特征峰,表明 KH550 成功封端聚氨酯。

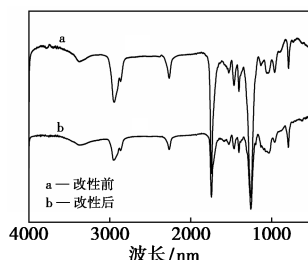


图 1 KH550 改性前后聚氨酯预聚体的红外光谱图

2.2 乳液粒径分析

图 2 为 WPU 及其复合改性乳液的平均粒径分布曲线图。由图可知, WPU-0-0(不含 PDMS 与 KH550)、WPU-8-0(只引入 8% PDMS, 未加 KH550)、WPU-8-3(引入 8% PDMS 和 3% KH550)、WPU-8-5(引入 8% PDMS 和 5% KH550)和 WPU-8-7(引入 8% PDMS 和 7% KH550)的平均粒径分别为 36.6、50.2、60.3、67.0 和 84.3nm。PDMS 和 KH550 的引入均可以使乳液粒径增大。这一方面是由于 PDMS 的疏水性导致乳液粒径增大^[11]。另一方面是由于 KH550 的引入, 生成的脲基甲酸酯基团相较于氨基甲酸酯有更强的疏水性使乳液粒径增大; 更主要的是由于主链中的脲基团相互之间存在较强的氢键作用, 从而阻碍了大分子链的运动, 使初始嵌入主链的亲水基团—COOH 不易迁移到粒子表面, 粒子表面亲水基团的减少导致乳液粒径增大^[12]。

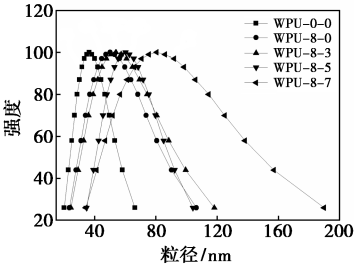


图 2 WPU 及其复合改性乳液的平均粒径分布曲线图

2.3 力学性能分析

WPU 及其复合改性 WPU 膜的力学性能见表 1。由表可知, 随着 PDMS 和 KH550 的引入, 膜的拉伸强度和杨氏模量呈现不断提高的趋势。当不含 PDMS 与 KH550 时(见 WPU-0-0), 膜的杨氏模量为 8.39MPa, 拉伸强度为 10.1MPa, 断裂伸长率为 842%。当只引入 8% PDMS 时(见 WPU-8-0), 改性膜的拉伸强度降低到 9.1MPa, 断裂伸长率提高至 929%, 这主要归因于 PDMS 链段本身的柔顺性较好, 导致膜的强度下降, 断裂伸长率提高。同时, 随着 KH550 的引入以及含量的增加, 改性膜的杨氏模量和拉伸强度呈先上升或下降的趋势。当引入 8% PDMS 和 3% KH550 时(见 WPU-8-3), 改性膜的杨氏模量为 9.13MPa, 拉伸强度为 14MPa; 当引入 8% PDMS 和 5% KH550 时(见 WPU-8-5), 改性膜的杨氏模量提高到 18.60MPa, 拉伸强度增大到 18.3MPa, 断裂伸长率为 501%。膜拉伸强度和模量提高是因为 KH550 封端 WPU 的端基硅氧烷在水介质中水解为 Si—OH, 在成膜过程中 Si—OH 脱水缩合形成 Si—O—Si 键, 形成交联结

构贯穿于基体树酯中。KH550 的引入使得复合膜的凝胶含量明显提高。但当引入 8% PDMS 和 7% KH550 时(见 WPU-8-7), 改性膜的拉伸强度降至 12.1MPa, 断裂伸长率为 628%。这可能是由于过量的 KH550 局部团聚导致膜的结晶度下降, 对膜的物理性能造成不利影响^[5], 导致膜的力学性能下降。

表 1 不同含量 WPU-PDMS-KH550 力学性能及凝胶含量

样品	拉伸强度/ MPa	杨氏模量/ MPa	断裂伸长率/ %	凝胶含量/ %
WPU-0-0	10.1	8.39	842	—
WPU-8-0	9.1	6.14	929	—
WPU-8-3	14.0	9.13	806	83.2
WPU-8-5	18.3	18.60	650	93.0
WPU-8-7	12.1	12.31	501	90.1

注: “—”表示没有交联。

2.4 耐水性分析

图 3 为 WPU 及其复合改性 WPU 膜吸水率曲线图。由图可知, 随着 KH550 含量增加, 膜的吸水率随之降低。当不含 PDMS 与 KH550 时(见 WPU-0-0), WPU 膜的吸水率为 35.3%, 当只引入 8% PDMS, 未加 KH550 时(见 WPU-8-0), 改性膜的吸水率为 26.9%; 当引入 8% PDMS 和 3% KH550 时(见 WPU-8-3), 改性膜的吸水率降低至 13.1%; 当引入 8% PDMS 和 5% KH550 时(见 WPU-8-5), 改性膜的吸水率进一步下降至最低 6.5%, 这是由于 KH550 封端 WPU 的端基 Si—OH 在成膜过程中脱水缩合形成 Si—O—Si 键, 使膜交联度增大、分子链间排列更紧密, 限制了水分子的渗入和扩散, 进一步提高了膜的耐水性。但当引入 8% PDMS 和 7% KH550 时(见 WPU-8-7)时, 改性膜的吸水率反而增加到 7.3%, 这可能是由于剩余的 KH550 在体系内团聚, 影响了膜的均一性, 导致耐水性下降。

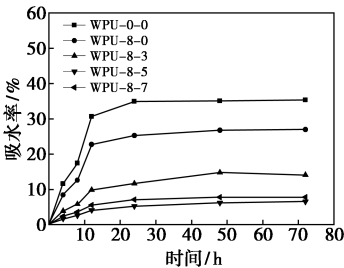


图 3 WPU 及其复合改性 WPU 膜吸水率曲线图

2.5 透光率分析

图4为WPU及其复合改性WPU膜透光率曲线图。由图可知,PDMS和KH550的复合引入,使膜的透光率呈下降趋势。当不含PDMS与KH550时(见WPU-0-0),膜在可见光区域内的透光率为86.5%;当只引入8%PDMS,未加KH550时(见WPU-8-0),改性膜的透光率下降至83.5%,这可能是由于PDMS和聚氨酯组分之间的相容性差而导致微相分离。对于复合改性WPU膜,随着KH550的引入,膜的透光率下降。当引入8%PDMS和3%KH550时(见WPU-8-3),改性膜的透光率为73.1%;当引入8%PDMS和5%KH550时(见WPU-8-5),改性膜的透光率下降到71.6%。这是因为KH550与体系的相容性差异,导致膜结构内出现了微相分离现象,使膜的透光率下降。当引入8%PDMS和7%KH550时(见WPU-8-7)时,改性膜的透光率下降至63.2%,这是因为多余的KH550局部团聚破坏了膜的规整性,使膜的透光率急剧下降。

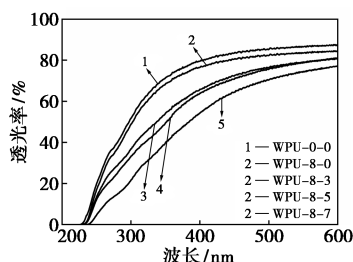


图4 WPU及其复合改性WPU膜透光率曲线图

3 结论

(1)以碳酸酯二醇和PDMS作为软段,KH550作为封端剂,制得烷氧基封端的WPU乳液及其膜。

(2)KH550封端的聚氨酯末端Si—OEt在水介质中水解为Si—OH,在成膜过程中Si—OH脱水缩合形成Si—O—Si键,形成交联结构贯穿于基体树脂中。

(3)PDMS与KH550的复合改性显著提高了膜的杨氏模量,拉伸强度和耐水性且膜的透光率下降不明显。该方法为制备高强度、耐水性的多功能WPU提供了新思路。

参考文献

[1] Bai C,Zhang X,Dai J.Effect of the hard segment on the prop-

erties of UV curable waterborne blocked polyurethanes[J]. Journal of Polymer Research,2008,15(1):67-73.

[2] 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(12):1283-1332.

[3] Xu H P,Qiu F X,Wang Y Y,et al.UV-curable waterborne polyurethane-acrylate:preparation,characterization and properties[J].Progress in Organic Coatings,2012,73(1):47-53.

[4] 泽群,黄岐善,喻建明.高性能水性聚氨酯研究进展[J].高分子通报,2008,9(9):20-29.

[5] 刘敏,沈一丁,赖小娟.氨基硅氧烷改性水性聚氨酯及其乳胶漆膜的性能[J].石油化工,2009,38(10):1116-1121.

[6] Tan H,Xie X Y,Li J H,et al.Synthesis and surface mobility of segmented polyurethanes with fluorinated side chain attached on hard block[J].Polymer,2004,45(5):1495-1502.

[7] Maganty S,Roma M P C,Meschter S J,et al.Enhanced mechanical properties of polyurethane composite coatings through nanosilica addition[J].Progress in Organic Coatings, 2016,90:243-251.

[8] Konstantinos N Raftopoulos,Koutsoumpis S,Jancia M,et al. Reduced phase separation and slowing of dynamics in polyurethanes with three-dimensional POSS-based cross-linking moieties[J].Macromolecules,2015,48(5):1429-1441.

[9] Breucker L,Schöttler S,Landfester K,et al.Polyurethane dispersions with peptide corona: facile synthesis of stimuli-responsive dispersions and films[J].Biomacromolecules,2015, 16(8):2418-2426.

[10] Sardon H,Irusta L,Fernández-Berridi M J,et al.Synthesis of room temperature self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES)[J].Polymer,2010,51(22):5051-5057.

[11] Hyeon-Deuk Hwang,Hyun-Joong Kim.Enhanced thermal and surface properties of waterborne UV-curable polycarbonate-based polyurethane (meth)acrylate dispersion by incorporation of polydimethylsiloxane[J].Reactive & Functional Polymers,2011,71(5):655-665.

[12] Song C,Yuan Q,Wang D.Effect of the content of urea groups on the particle size in water-borne polyurethane or polyurethane/polyacrylate dispersions[J].Colloid and Polymer Science,2004,282(6):642-645.

收稿日期:2016-11-02

修稿日期:2016-12-16