

PU/SiO₂-HDI 杂化微胶囊的制备及其在自修复防腐涂层中的应用

郑楠^{1,2} 刘杰³ 刘军海^{1,2} 李志洲^{1,2} 岳海星^{1,2}

(1.陕西理工大学化学与环境科学学院,汉中 723000;

2.陕西省催化基础与应用重点实验室,汉中 723000;

3.陕西理工大学材料科学与工程学院,汉中 723000)

摘 要 以六亚甲基二异氰酸酯(HDI)为芯材,通过界面聚合法和溶胶-凝胶原位生成法制得聚氨酯(PU)/二氧化硅(SiO₂)-六亚甲基二异氰酸酯(PU/SiO₂-HDI)杂化微胶囊。研究了 3 种催化方式酸催化、碱催化、酸碱催化对杂化微胶囊产率、密封性、热稳定性以及微观形貌的影响,结果表明:与未杂化微胶囊相比,PU/SiO₂-HDI 杂化微胶囊的上述性能均有所提高,其中酸碱杂化微胶囊的粒径较大,分布均一,产率为 71.24%,在 168h 浸泡条件下的泄漏率为 12.03%,初始分解温度为 269.43℃,在杂化微胶囊中具有最佳的性能。同时,将酸碱杂化微胶囊包埋 PU 防腐涂料基体中,形成的酸碱杂化涂层在盐雾腐蚀 168h 条件下,其划痕处被愈合,且未出现明显的腐蚀现象,具有较好的自修复和防腐作用。

关键词 聚氨酯,二氧化硅,杂化,微胶囊,自修复

Preparation of PU/SiO₂-HDI hybrid microcapsule and its applying in self-healing coating

Zheng Nan^{1,2} Liu Jie³ Liu Junhai^{1,2} Li Zhizhou^{1,2} Yue Haixing^{1,2}

(1.School of Chemical and Environment Science,Shaanxi University of Technology,
Hanzhong 723000;2.Shaanxi Key Laboratory of Catalysis,Shaanxi University of Technology,
Hanzhong 723000;3.School of Materials Science and Engineering,Shaanxi University
of Technology,Hanzhong 723000)

Abstract Polyurethane/silicon dioxide-hexamethylene diisocyanate (PU/SiO₂-HDI) hybrid microcapsules loaded with hexamethylene diisocyanate (HDI) as core materials were prepared via interfacial polymerization and in situ sol-gel method. The effects of three kind of catalytic way, which were acid catalysis, base catalysis and acid-base catalysis on productivity, sealing, heat stability and morphology were discussed. The results indicated that the hybrid microcapsules had superior performance mentioned above, comparing with non-hybridized microcapsules. In addition, microcapsules used acid-base catalysis had the biggest partical size, excellent uniform distribution, as well as excellent productivity, sealing, heat stability, as follows, the productivity was 71.24%, the leakage rate at 168h was 12.03%, and initial decomposition temperature was 269.43℃. The microcapsules used acid-base catalysis were embeded in polyurethane (PU) anticorrosion coatings, the results indicated the scratch of formed coating was healed and had no obvious corrosion phenomena by salt spray test during 168h. It can be concluded that the coatings had positive impact on self-healing and anticorrosion.

Key words polyurethane, silicon dioxide, hybrid, microcapsule, self-healing

金属表面保护涂层在使用过程中由于受到化学介质的侵蚀或受到机械冲击发生变化而产生裂纹,从而降低了涂层的使用寿命和防腐能力。20 世纪

90 年代自修复涂层的出现,有效地解决了上述问题。其中,微胶囊法埋植技术作为一种涂层自修复方法越来越得到科研人员的关注,该技术将自修复

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0134);陕西理工大学人才启动项目(SLGKYQD2-10)

作者简介:郑楠(1982-),女,博士,讲师,主要从事有机无机杂化材料,功能涂层的研究。

微胶囊埋植于聚合物涂层基体中,当基体产生微裂纹后,部分微胶囊破裂释放芯材修复剂,并在虹吸作用下充满裂纹处,遇到固化剂或催化剂引发聚合使裂纹愈合^[1]。近年来,包裹异氰酸酯类修复剂的微胶囊因其一步修复行为,极大地简化了自修复体系,越来越备受关注^[2]。该类微胶囊无需额外包封固化剂或催化剂,当异氰酸酯芯材单体流出后,与空气中的水分发生潮固化反应,从而达到修复裂纹的目的^[3]。

在微胶囊的研究领域,以聚合反应形成聚合物外壳居多,由于聚合物的疏松性,使微胶囊的密封性不佳,囊芯易泄露,溶剂小分子易扩散进入囊芯,使微胶囊失效,以及其外壳强度、热稳定性不佳,均对其自修复效果造成影响^[3-5]。通过在聚合物外壳上嵌入无机纳米粒子,如 Huang 等^[6-9]将聚合物外壳杂化 SiO₂ 等纳米粒子,形成具有较好稳定性、密封性和适宜强度的有机无机杂化外壳,有效提高了微胶囊的综合性能及涂层的自修复效果。但是,催化方式对上述性能的影响并未涉及。基于此,本研究对 3 种催化方式,即酸催化、碱催化和酸碱催化对杂化微胶囊的产率、密封性、热稳定性以及微观形貌的影响进行探究,以期制得具有较好密封性、热稳定性等综合性能的聚氨酯(PU)/二氧化硅(SiO₂)-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)(PU/SiO₂-HDI)杂化微胶囊,满足涂层自修复及防腐的目的。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI,分析纯)、HDI(分析纯)、阿拉伯树胶(GA,医药级)、十二烷基硫酸钠(SDS,分析纯)、1,4-丁二醇(BDO,分析纯)、三乙烯二胺(TED,分析纯)、对二甲氨基苯甲醛(DMAB,分析纯)、二氧化硅(SiO₂,分析纯),上海麦克林生化科技有限公司;正硅酸乙酯(TEOS)、环己烷(C₆H₁₂)、盐酸(HCl)、氨水(NH₃·H₂O)、无水乙醇(EtOH)、二甲苯(C₈H₁₀)、冰乙酸(CH₃COOH),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;湿固化聚氨酯树脂(PU,SWD959,工业级),顺缔新材料(上海)有限公司;蒸馏水,实验室自制;定性滤纸,杭州特种纸业公司。

电子天平(BSA224S-CW 型),赛多利斯科学仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6020 型),上海精宏试验设备有限公司;腐蚀试验用划痕器(BGD1285 型)、金属基材(碳钢 Q195 型),广州标格达实验室仪器用品有限公司;盐雾试验箱(ZH-SH-60 型),东

莞市正航仪器设备有限公司;热重分析仪(TGA, Q50 型),美国 TA 公司;循环水式多用真空泵(SHB-Ⅲ型),郑州长城科工贸有限公司;恒温加热搅拌器(DF-101S 型),巩义市予华仪器有限责任公司;强磁力搅拌器(DJ-1 型),巩义市杜甫仪器厂;高速分散机(QW-400 型),上海韬越机械科技有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,1240 型),日本岛津公司;变焦体视显微镜(ZSA301 型),重庆广电仪器有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 杂化微胶囊的制备

称取乳化剂 SDS 0.3g,GA 0.3g 加入去离子水至 20g,配为水相。称取 1g MDI,4g HDI 配成油相;将油相逐滴加入至水相,采用高速分散机(QW-400 型,上海韬越机械科技有限公司)乳化 10min,转速为 2000r/min;乳化后,将乳液倒入三口烧瓶,采用恒温加热搅拌器(DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司)恒温加热搅拌,调节转速为 500r/min,缓慢升温至 50℃,再向乳液中逐滴加入 2g BDO 与 1g TED,反应 40min。将温度降至 35℃后,加入已水解的 TEOS 溶液(1g TEOS、1g EtOH、2g pH=2.2 的 HCl 溶液混合),反应 30min,进行酸催化;或加入 0.5g 的 NH₃·H₂O,反应 60min,温度 25℃,进行碱催化;或酸催化后再进行碱催化,即酸碱催化。反应结束,经抽滤、洗涤,采用真空干燥箱(DZF-6020 型,上海精宏试验设备有限公司)真空干燥 24h 后,即制得 PU/SiO₂-HDI 杂化微胶囊(以下简称微胶囊)。

1.2.2 自修复涂层的制备

称取 10%(wt,质量分数,下同)的微胶囊加入到 PU 涂料中,混合均匀后涂在碳钢基材(碳钢 Q195 型,广州标格达实验室仪器用品有限公司)表面,室温固化 24h 后,采用腐蚀试验用划痕器(BGD1285 型,广州标格达实验室仪器用品有限公司)在涂层表面划 2 条交叉刮痕,刮痕深度达底材表面。

1.3 样品的测试

1.3.1 微胶囊的产率

微胶囊的产率计算见公式(1)。

$$\gamma = \frac{W_{\text{capsule}}}{W_{\text{MDI}} + W_{\text{HDI}} + W_{\text{BDO}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, γ 为微胶囊的产率,%; W_{capsule} 为干燥后的微胶囊质量,g; W_{MDI} 、 W_{HDI} 、 W_{BDO} 分别为 MDI、HDI、BDO 加入的量,g。

1.3.2 微胶囊的泄漏率

微胶囊的泄漏率即为从微胶囊中漏出的 HDI 与微胶囊中 HDI 的质量比,通过测定—NCO 基团的含量可确定微胶囊中漏出的 HDI 含量,其中—NCO 与 DMAB 在 CH_3COOH 的存在下发生显色发应,形成黄色化合物,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,1240 型,日本岛津公司)测定该化合物的吸光度,从而确定微胶囊的泄漏率^[10-12]。

HDI 的泄漏率计算见公式(2)。

$$\Phi_{\text{HDI}} = \frac{W_1}{W_{\text{HDI}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, Φ_{HDI} 为微胶囊芯材的泄漏率,%; W_1 为 C_8H_{10} 中的 HDI 含量,g; W_{HDI} 为微胶囊中 HDI 的含量,g。

1.3.3 微观形貌观察

将微胶囊样品平铺于载玻片上,采用变焦体视显微镜(ZSA301 型,重庆广电仪器有限公司),放大 50 倍成像,观察其形貌。

1.3.4 热重(TGA)测试

采用热重分析仪(Q50 型,美国 TA 公司)对样品从室温加热至 600°C 结束,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛。

1.3.5 涂层的自修复能力测试

根据 GB/T 1771—1991^[13],将划痕后的试样采用盐雾试验箱(ZH-SH-60 型,东莞市正航仪器设备有限公司)测试样品涂层的自修复能力,试验室温度为 25°C ,饱和桶温度为 37°C ,一段时间后观察涂层表面现象拍照并记录。

2 结果与讨论

2.1 微胶囊产率分析

不同杂化方式微胶囊的产率图见图 1。从图可以看出,未杂化微胶囊的产率最低,为 45.51%,3 种杂化微胶囊的产率均有较大幅度提高,其中酸碱催化微胶囊的产率最高达到 71.24%。这主要是因为杂化微胶囊通过溶胶-凝胶反应在 PU 外壳原位生成了纳米 SiO_2 所致,其中酸碱催化微胶囊生成的 SiO_2 较多。

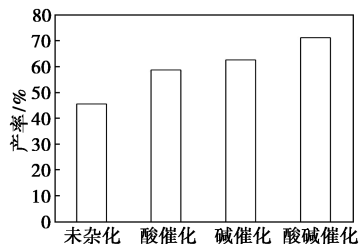


图 1 不同催化方式微胶囊的产率

2.2 泄露率分析

不同催化方式微胶囊的泄漏率曲线见图 2。从图可以看出,随着浸泡时间的增长,未杂化微胶囊、酸催化微胶囊、碱催化微胶囊和酸碱催化微胶囊的泄漏率均呈增长态势,在浸泡 120h 条件下泄漏率均呈稳定态势,泄漏率分别为 15.43%、13.87%、12.41% 和 11.27%,其中未杂化微胶囊的泄漏率最大,而酸碱催化微胶囊的泄漏率最小。这是因为杂化微胶囊由于囊壁原位生成无机 SiO_2 粒子,有利于改善聚合物外壳的疏松结构,提高微胶囊外壳的密封性。在浸泡前期,由于杂化微胶囊聚合物外壳中原位生成的 SiO_2 粒子,有利于阻止溶剂分子,囊芯 HDI 从外壳中渗入或渗出,所以 3 种杂化微胶囊相对于未杂化微胶囊的泄漏率增大缓慢。在 120h 条件下,PU 聚合物外壳溶胀达到平衡,疏松孔隙减少,溶剂分子、HDI 分子的渗透减慢。其中酸碱催化微胶囊因其生成的 SiO_2 相对较多所以泄漏率最小。

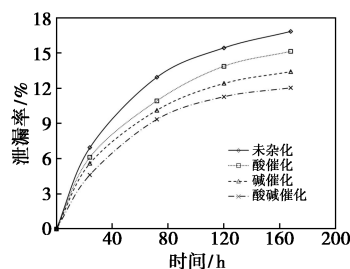


图 2 不同催化方式微胶囊的泄漏率曲线图

2.3 微观形貌分析

酸碱催化微胶囊的微观形貌图见图 3。从图可以看出,酸碱催化微胶囊的粒径较大,分布均匀,球形度低。这是因为在酸碱催化微胶囊的囊壁原位生成的无机 SiO_2 粒子,使得微胶囊的粒径变大,球形度变小。

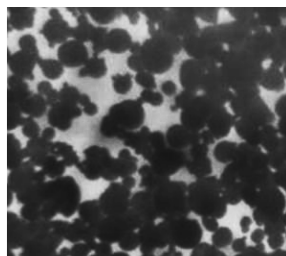


图 3 酸碱催化微胶囊的微观形貌显微图

2.4 TGA 分析

不同催化方式微胶囊的 TGA 曲线见图 4。从图可以看出,3 种微胶囊均呈现两步分解的态势,在 $300\sim 370^\circ\text{C}$ 条件下,开始出现明显的质量损失,主要

是由于微胶囊的囊壁破裂,导致芯材溢出并部分分解所致,370℃后,芯材基本全部渗出壁材,质量损失速度明显变慢,在温度达到 445℃条件下,微胶囊的质量损失速度又一次加快,这是因壁材聚氨酯的分解所造成的;未杂化微胶囊、酸催化微胶囊和酸碱催化微胶囊的初始分解温度分别为 262.77℃、268.83℃和 269.43℃,分解速率最大时的温度分别为 345.1℃、351.75℃和 353.57℃,600℃条件下的残炭量分别为 3.49%、6.75%和 7.10%,失重 10%条件下的温度分别为 291.43℃、305.67℃和 305.68℃,分解完成温度分别为 500.36℃、528.93℃和 559.45℃。结果表明,杂化 SiO₂ 纳米粒子有利于提高微胶囊的热稳定性,其中酸碱催化微胶囊的热稳定性最高,这也说明酸碱催化相对于酸催化,有利于使 TEOS 的水解缩合同步,形成更加密集的一O—Si—O—网络^[14-15]。同时,杂化微胶囊的残重明显高于未杂化微胶囊,可能是因为残留的囊壁 SiO₂ 所致。

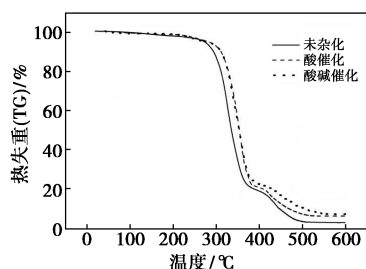


图 4 不同催化方式微胶囊的 TGA 曲线图

2.5 自修复防腐涂层的耐腐蚀性能分析

通过上述研究发现,酸碱催化微胶囊具有较好的密封性和热稳定性,故将其包埋 PU 防腐涂料,形成的涂层划痕后进行 168h 盐雾腐蚀实验。盐雾腐

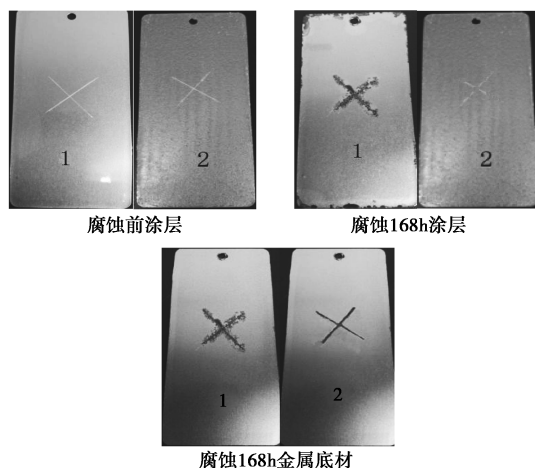


图 5 盐雾腐蚀前后涂层及金属底材图
(1:空白涂层;2:酸碱杂化涂层)

蚀前后涂层及金属底材图见图 5。从图可以看出,盐雾腐蚀 168h 后,空白涂层划痕区的腐蚀较严重,而包埋杂化微胶囊的涂层,其划痕区划痕有愈合的迹象,且未出现腐蚀现象,在盐雾腐蚀 168h 条件下,将涂层剥离金属底材,空白涂层的金属底材划痕区域腐蚀明显,而包埋杂化微胶囊的涂层,其金属底材划痕区域未出现腐蚀,说明杂化微胶囊的涂层具有自修复效果,划痕处有固化产物生成,从而阻碍了金属腐蚀的发生。

3 结论

以 HDI 为芯材,MDI 为壁材,通过界面聚合制备 PU 初级微胶囊,再通过溶胶-凝胶原位生成 SiO₂ 制得 PU/SiO₂-HDI 杂化微胶囊。研究表明:将 PU 聚合物外壳杂化 SiO₂ 粒子,有利于微胶囊产率、密封性和热稳定性性能的提高,其中酸碱杂化微胶囊的产率、密封性及热稳定性最佳,其产率为 71.24%,在浸泡 168h 条件下的泄漏率为 12.03%,初始分解温度为 269.43℃,分解速率最大时的温度为 353.57℃,600℃的残炭量为 7.10%。同时,将酸碱杂化微胶囊包埋 PU 防腐涂料中,形成的酸碱杂化涂层经盐雾腐蚀 168h 条件下,其划痕处被愈合且未出现明显的腐蚀现象,说明酸碱杂化涂层具有有效的自修复和防腐作用。

参考文献

- [1] Zhu D Y, Rong M Z, Zhang M Q. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: from design to preparation[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 49(2): 175-220.
- [2] 冯建中, 明耀强, 张宇帆, 等. 异氰酸酯胶囊型自修复高分子材料研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(1): 175-181.
- [3] Eunjo K, Nam-Kyun K, Jihoon S, et al. Polyurethane microcapsules for self-healing paint coatings[J]. RSC Advances, 2014(4): 16214-16223.
- [4] Huang M X, Yang J L. Facile microencapsulation of HDI for self-healing anticorrosion coatings[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(30): 11123-11130.
- [5] Huang M X, Yang J L. Salt spray and EIS studies on HDI microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(1): 168-175.
- [6] Huang M X, Zhang H, Yang J L. Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion resistant polymer coatings[J]. Corrosion Science, 2012, 65(17): 561-566.
- [7] Teo G H, Ng Y H, Zetterlund P B, et al. Factors influencing the preparation of hollow polymer-graphene oxide microcapsules via Pickering miniemulsion polymerization[J]. Polymer, 2015, 63(26): 1-9.

(下转第 114 页)