

改性纳米 TiO_2 /环氧-聚氨酯三元复合材料的制备及性能研究

王升文

(扬州工业职业技术学院化工学院,扬州 225127)

摘 要 油酸改性的纳米 TiO_2 与一定量二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和环氧树脂(E51)等充分反应,得到的乳液通过红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)等手段进行表征和分析,证实了改性纳米 TiO_2 成功接枝到环氧-聚氨酯共聚物分子链上形成了稳定的三元复合材料。结果表明:三元复合材料的稳定性能好,涂膜的耐水性能和力学性能强,当 TiO_2 质量含量为 0.8%时,复合涂膜的铅笔硬度最高达 3H,拉伸强度最高达 12.3MPa,涂膜的抗紫外、抗老化性能亦有明显提高。

关键词 纳米 TiO_2 ,环氧-聚氨酯,复合材料,力学性能,抗紫外

Preparation and property of modified nano TiO_2 /epoxy-polyurethane composite material

Wang Shengwen

(The Department of Chemical Engineering of Yangzhou Polytechnic Institute, Yangzhou 225127)

Abstract The modified nano TiO_2 with oleic acid was fully reacted with a certain amount of two phenyl methane diisocyanate (MDI) and epoxy resin (E51). The obtained emulsion was characterized and analyzed by infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). It proved that the modified nano TiO_2 was successfully grafted onto the epoxy-polyurethane copolymer molecular chain. And stable ternary composite was prepared. The results shown that the stability of the ternary composite was good, the water resistance and mechanical properties of the coating were strong. When the content of TiO_2 was 0.8wt%, the hardness of the composite coating pencil was up to 3H, the tensile strength is up to 12.3MPa, and the anti UV and anti aging properties of the film were also improved obviously.

Key words nano TiO_2 , epoxy-polyurethane, composite material, mechanical property, anti-ultraviolet

纳米粒子的尺寸约为 1~100nm,处于原子簇和凝聚体之间,具有独特的小尺寸效应、表面与界面效应、量子尺寸效应等特性^[1]。由于纳米粒子表面非配对原子多,粒径又小,纳米粒子改性后其表面的一OH能与加入的共聚物分子链上的活性基团发生化学反应,因而纳米粒子对聚合物材料起到了很好的改性目的^[2]。但由于纳米粒径小、表面活性高,粒子容易发生自身团聚,使聚合物复合材料的拉伸强度、冲击强度等力学性能受到很大限制。因此,在纳米粒子的应用中,如何避免粒子团聚,是改善复合材料性能的关键^[3-4]。

本研究将经油酸改性的纳米 TiO_2 与二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和环氧树脂(E51)充分反应,

得到的复合乳液通过红外光谱、扫描电镜等手段表征和分析,证实了改性纳米 TiO_2 成功接枝到环氧-聚氨酯共聚物分子链上并形成稳定的三元复合材料。实验发现,所得三元复合乳液的稳定性能好,涂膜的耐水性能和力学拉伸性能强,抗紫外、抗老化性能有明显提高。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸丁酯(分析纯)、油酸(分析纯),天津科密欧化学试剂有限公司;纳米 TiO_2 ,自制;环氧树脂(E51,工业纯),巴陵石化公司;聚氨酯(工业纯),廊坊开维化工科技有限公司;二苯基甲烷二异氰酸酯

基金项目:江苏省扬州市科技计划-市校合作专项(YZ2018146);2019 年江苏高校“青蓝工程”优秀教学团队(苏教师[2019]3 号)资助项目

作者简介:王升文(1970-),男,硕士,副教授,主要从事化工新型材料制备、应用与教学研究。

(MDI,工业纯),拜耳公司;二羟甲基丙酸(工业纯),安庆中大化学科技有限公司;丙酮(分析纯),山东禹王实业有限公司;三乙胺(分析纯),西陇化工股份有限公司;环氧树脂/聚氨酯复合材料(E51-PU),络合高新材料(上海)有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Perkin-Elmer 型),美国 PE 公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Lambda 25 型),上海天普分析仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6360LV 型),日本电子株式会社;QHQB 铅笔硬度计,东莞市迈科仪器设备有限公司;电子拉伸试验机(RGT-5 型),山东中仪仪器有限公司;电热真空干燥箱(ZK-82B 型),上海和晟仪器科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 油酸改性纳米 TiO_2 的制备

将钛酸丁酯(8g)和油酸(1.0g)溶解于无水乙醇(40mL)中,加入 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (8g),磁力搅拌均匀,缓慢升温至 65°C ,氮气保护下反应 2h,得到淡黄色悬浊液,抽滤、洗涤,将所得沉淀溶解于无水乙醇,再抽滤、洗涤 1 次,最终将沉淀室温下真空干燥,即得油酸改性纳米 TiO_2 。

1.2.2 改性纳米 TiO_2 /E51-PU 的制备

将油酸改性的纳米 TiO_2 (4g)与丙酮(40mL)均匀混合,调节 pH 为 7~8,将其分散液逐滴加入到 MDI 中,继续加入聚醚(18mL)和催化剂二月桂酸二丁基锡(2g),然后加入一缩二乙二醇(1.2mL)和丙酮、二羟甲基丙酸(3.6g)、升温至 75°C ,反应 2.5h,继续加入 E51(4g)和催化剂二月桂酸二丁基锡(3d), 60°C 下反应 2h;最后加入三乙胺(3.6mL)和去离子水(50mL),磁力搅拌,乳化 40min,脱去丙酮溶剂即得改性纳米 TiO_2 /E51-PU 三元复合乳液。此制备过程以 4g TiO_2 为原料进行配比,所得改性纳米 TiO_2 /E51-PU 三元复合乳液记作 0.8% TiO_2 /E51-PU,其中 0.8%为质量分数,下同。改变 TiO_2 含量(1g、2g、3g、5g 和 6g),其他实验条件下所得改性纳米 TiO_2 /E51-PU 三元复合乳液分别记作 0.2% TiO_2 /E51-PU、0.4% TiO_2 /E51-PU、0.6% TiO_2 /E51-PU、1.0% TiO_2 /E51-PU 和 1.2% TiO_2 /E51-PU。

E51-PU 涂膜和改性纳米 TiO_2 -E51-PU 涂膜均以相应复合材料为成膜物质,添加必要的颜、填料和助溶剂配制而成。

1.3 测试与表征

采用 UV-Vis 对实验所用涂膜进行紫外吸收性

能测试(常温条件下);改性纳米 TiO_2 /环氧树脂-聚氨酯三元复合乳液的贮存稳定性按 GB 6753.3—86 进行测试(25°C),耐水性按 GB 1173—93 标准进行测试;涂层硬度采用 QHQB 铅笔硬度计按照 GB/T 6739—2006 测试方法进行测定;拉伸强度和断裂伸长率采用电子拉力试验机进行测定。

2 结果与讨论

2.1 改性纳米 TiO_2 的分散性能分析

将纳米 TiO_2 与自制油酸改性的纳米 TiO_2 溶解于溶剂中,其分散性能见图 1,其中两试管上层均为环己烷,下层为去离子水。

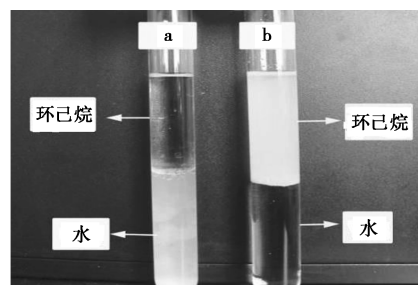


图 1 纳米 TiO_2 和改性纳米 TiO_2 的分散对比图

[(a)纳米 TiO_2 ;(b)改性纳米 TiO_2]

由图 1(a)可见,未经改性处理的纳米 TiO_2 易分散于试管的下层水相中;而图 1(b)中,经油酸改性的纳米 TiO_2 易分散于上层有机溶剂环己烷中而不是下层水相中。由此可得出结论:自制油酸改性纳米 TiO_2 的亲油性能得到提升,能很好地分散于有机相中,为后面复合乳液的配制创造了条件。

2.2 FT-IR 分析

纯 E51 涂膜、E51-PU 复合材料涂膜和 0.8% TiO_2 /E51-PU 涂膜的 FT-IR 谱图见图 2。

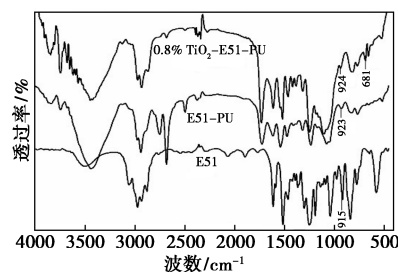


图 2 E51、E51-PU 和 0.8% TiO_2 -E51-PU 的 FT-IR 谱图

由图可见,E51 在 915cm^{-1} 处为环氧基团的红外伸缩振动吸收峰。而在 E51-PU 的 FT-IR 谱图中, $2270 \sim 2280\text{cm}^{-1}$ 处的 $-\text{NCO}$ 吸收峰和 3528cm^{-1} 处的 $-\text{OH}$ 吸收峰消失, 3445cm^{-1} 处出现

了一N—H基团的红外特征吸收峰,表明羟基和异氰酸酯基团反应完全,生成了氨基甲酸酯。此外, 923cm^{-1} 处为环氧树脂的端环氧基红外吸收峰,可见 E51-PU 中出现了环氧基团,证明环氧树脂已引入聚氨酯分子结构中。在 0.8% TiO_2 -E51-PU 的 FT-IR 谱图中, 681cm^{-1} 处的特征吸收峰为纳米 TiO_2 的红外吸收峰,可见纳米 TiO_2 已经掺入到 E51-PU 复合材料中,得到了稳定的 TiO_2 -E51-PU。

2.3 SEM 分析

E51-PU 涂膜和 0.8% TiO_2 -E51-PU 涂膜的 SEM 图见图 3。

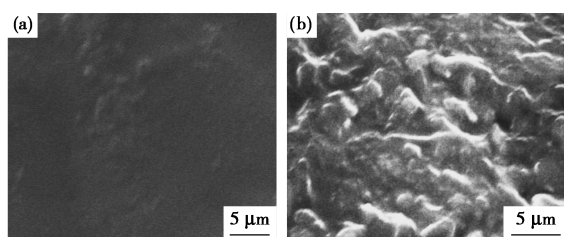


图 3 E51-PU 涂膜(a)和 0.8% TiO_2 -E51-PU 涂膜(b)的 SEM 图

由图可见,E51-PU 复合涂膜中较均匀地分散了许多纳米粒子,这表明改性纳米 TiO_2 上的羟基与异氰酸酯基团反应,E51-PU 分子链上已成功接枝了纳米 TiO_2 粒子,得到了稳定的 TiO_2 -E51-PU 复合涂膜。

2.4 纳米 TiO_2 含量对涂膜硬度及乳液稳定性能的影响

纳米 TiO_2 含量对涂膜硬度及乳液稳定性能的影响见表 1。

表 1 纳米 TiO_2 含量对涂膜硬度及乳液稳定性能的影响

样品	TiO_2 含量/%	铅笔硬度	存放稳定性(乳液)
1	0.2	B	正常
2	0.4	HB	正常
3	0.6	2H	正常
4	0.8	3H	正常
5	1.0	H	少量沉淀
6	1.2	HB	少量沉淀

从表 1 可知,由于添加纳米 TiO_2 增加了 E51-PU 的交联度,使涂膜的硬度得到提高,但随着纳米 TiO_2 含量的增加,铅笔硬度和乳液的稳定性能反而减小,这可能与纳米 TiO_2 的团聚现象有关。实验结果表明:当 TiO_2 含量为 0.8% 时, TiO_2 -E51-PU 复合乳液在存放过程中不会出现沉淀且涂膜的铅笔硬度最高达 3H。

2.5 纳米 TiO_2 含量对涂膜力学性能的影响

纳米 TiO_2 含量对 TiO_2 -E51-PU 复合涂膜力学性能的影响见图 4。

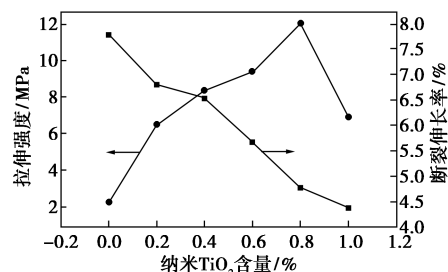


图 4 纳米 TiO_2 含量对复合涂膜力学性能的影响

由图可知,涂膜的断裂伸长率随着 TiO_2 含量的增加而逐渐减小,当 TiO_2 添加量增加到 1.0% 时,其断裂伸长率由最高的 780% 减少到 438% ,主要原因是由于添加的无机纳米粒子增加了聚合物的交联度^[5],断裂伸长率反而减小。由图还可见,涂膜的拉伸强度一般随着 TiO_2 含量的增加而逐渐增大,当 TiO_2 含量达到 0.8% 时,复合涂膜的拉伸强度最高,达到了 12.3MPa ,但当 TiO_2 含量超过 0.8% 后,其拉伸强度反而随着 TiO_2 含量的增加而降低。其原因可能是:添加过多的纳米 TiO_2 ,容易在聚合物中发生团聚,从而导致复合材料形成力学缺陷,拉伸强度下降。

2.6 E51 含量对复合涂膜吸水率的影响

E51 含量对复合涂膜的耐水性能会产生影响,其对复合涂膜吸水率的影响见图 5。

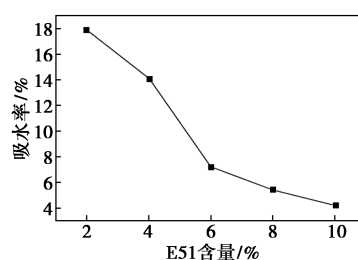


图 5 E51 含量对复合涂膜吸水率的影响

由图可见,随着 E51 含量的增加,复合涂膜的吸水率从 17.9% 逐渐下降到 4.2% 。由此可知,E51 的加入使聚氨酯交联度增大,复合涂膜的耐水性能增强。

2.7 UV-Vis 分析

E51 涂膜、E51-PU 涂膜和 0.8% TiO_2 -E51-PU 涂膜的 UV-Vis 谱图见图 6。

由图可见, 0.8% TiO_2 -E51-PU 涂膜在 $246\sim 330\text{nm}$ 处有较强的紫外吸收,相比于 E51-PU 具有

(下转第 61 页)