

功能化石墨烯和有机硅双重改性水性聚氨酯的结构与性能研究

赵 昭, 马兴元*, 张铭芮, 刘 帅, 丁 博, 韩振斌
(陕西科技大学轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、功能化石墨烯(IGN)、聚酯二元醇-2000、二羟甲基丙酸(DMPA)、1,4-丁二醇(BDO)为原料,采用石墨烯表面接枝的方法,通过 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)进行封端、三乙胺中和、乳化后得到了IGN和KH-550双重改性的水性聚氨酯乳液(IGN/Si-WPU)。以IGN/Si-WPU为成膜剂,采用平板制膜法制备了IGN/Si-WPU膜,并研究了IGN质量分数和KH-550对水性聚氨酯涂层力学性能的影响。研究表明,当 w (硅氧烷偶联剂)为3%、 w (IGN)为1%时,所制备的双重改性水性聚氨酯比未改性的水性聚氨酯综合性能更加优异。

关键词:功能化石墨烯;水性聚氨酯; γ -氨丙基三乙氧基硅烷;疏水性;力学性能

中图分类号:TQ323.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)10-0099-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.10.022

Study on structure and properties of waterborne polyurethane bi-modified by functionalized graphene and silane

ZHAO Zhao, MA Xing-yuan*, ZHANG Ming-rui, LIU Shuai, DING Bo, HAN Zhen-bin
(College of Light Industry and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: IGO/Si-WPU emulsion is gained by using isophorone diisocyanate, functionalized graphene, polyester diol-2000, dimethoxyl propionic acid and 1,4-butanediol as raw materials, through grafting with graphene, sealing end by 3-aminopropyl triethoxy silane (KH-550), and neutralization and emulsifying by triethylamine. IGO/Si-WPU membranes are prepared by flat plate method with IGO/Si-WPU as the film forming agent. The effects of contents of functionalized graphene and KH-550 on the mechanical properties of waterborne polyurethane coating are studied. The results show that the bi-modified waterborne polyurethane has better comprehensive properties than unmodified waterborne polyurethane when w (KH-550) = 3% and w (functionalized graphene) = 0.3%.

Key words: functionalized graphene; waterborne polyurethane; 3-aminopropyl triethoxy silane; hydrophobicity; mechanical property

水性聚氨酯(WPU)是以水作为介质,不仅具有传统聚氨酯材料的耐磨性、耐化学药品性、柔韧性、附着力强且软硬度可调范围广等特点,而且还具有不燃、无毒、不污染环境、节省能源和易加工等诸多优点^[1],因而广泛用于涂料、胶粘剂、纺织印染和建筑业等领域。为了保持或加强乳液的稳定性,在WPU制备过程中通常加入亲水性基团,亲水基团的引入提高了聚氨酯分子的亲水性及乳液的分散性,但是同时也降低了材料的耐水性^[2-3]。由于WPU的最终使用形式是胶膜,若实际应用过程中遇水容易水解,则会影响材料的使用寿命,造成WPU胶膜易吸潮、不耐湿擦且与基材粘附力不强等缺点,从而

影响其推广应用^[4]。为了克服这些缺点,常使用丙烯酸酯、环氧树脂等对其进行改性,提高WPU的交联密度,这些改性方法虽然能提高WPU胶膜的耐水性,但是对提高PU材料的耐湿擦性、耐沾污性和热稳定性却并不明显^[5]。硅氧烷具有表面能低、耐候性及耐水性好等特点,因此,在PU分子结构中引入疏水链段有机硅进行改性倍受关注^[6]。通过用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)对WPU进行改性,可赋予共聚物更好的耐水性、低表面能和化学稳定性^[7]。石墨烯作为该新型无机纳米材料,具备高强度、高硬度,S.H.Yoon等^[8]通过紫外光固化法合成了改性的氧化石墨稀/水性聚氨酯纳米复合材料,

收稿日期:2018-06-19;修回日期:2018-08-08

基金项目:国家863计划项目(2015AA033903)

作者简介:赵昭(1992-),女,硕士研究生,研究方向为水性聚氨酯的制备与研究,1581158619@qq.com;马兴元(1972-),男,博士,教授,研究方向为水性聚氨酯的制备与研究,通讯联系人,maleather@163.com。

改性氧化石墨烯作为多功能交联剂和增强填料加入,有效改善了复合乳液的热分解性、玻璃化转变温度和拉伸强度^[9]。

笔者主要通过用偶联剂 KH-550 和氧化石墨烯、聚酯多元醇-2000、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)、1,4-丁二醇(BDO)等原料制备了双改性水性聚氨酯,通过胶膜的力学性能和耐水耐溶剂性能等多项性能测试比较得知,由硅氧烷偶联剂和功能化石墨烯双改性的水性聚氨酯材料具有良好的综合性能。广泛应用于造纸、皮革加工、织物整理、织物涂层、胶粘剂和油田用化学品等各领域,从而扩大 WPU 的使用范围^[10]。

1 实验部分

1.1 主要实验试剂

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业品,济宁华凯树脂有限公司生产;2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),AR,阿拉丁化学试剂公司生产;聚酯多元醇-2000,工业品,东莞宏穗实业有限公司生产;三乙胺(TEA),AR,天津市光复精细化工研究所生产;水合肼,AR,天津市富宇精细化工有限公司生产;1,4-丁二醇,CP,国药集团化学试剂有限公司生产; γ -氨基三乙氧基硅烷(KH-550),浙江科峰化工有限公司生产;乙醇钠,AR,天津市富宇精细化工有限公司生产;无水乙醇溶液,AR,天津市富宇精细化工有限公司生产;氧化石墨烯,自制。

1.2 主要试验仪器

DHG-9075A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司生产;分析天平 FA1104,上海津平

科学仪器有限公司生产;Spectrum 22000 型傅里叶红外光谱仪,美国 PER-KIN ELMER 公司生产;热重分析仪 Q500,德国 Dataphysics 公司生产;DW-1 型电子拉力试验机,济南东方试验仪器有限公司生产;视频光学接触角测量仪,德国 Dataphysics 公司生产。

1.3 含有 NCO 基团的氧化石墨烯(IGN)的制备

准确称取一定质量的氧化石墨烯,量取 100 mL DMF 置于三口烧瓶中,在功率为 60 W 的超声波下超声 3 h。然后将三口烧瓶放入 80℃ 的水浴锅中,同时加入一定质量的 IPDI,反应 6 h 后得到 IGN,降温至 50℃,加入适量苯肼搅拌反应 4 h,反应过程中会有大量的灰色沉淀产生。将沉淀物进行抽滤、烘干备用。依上述反应,制备含有 NCO 基团的氧化石墨烯(IGN)。

1.4 氧化石墨烯和有机硅双重改性水性聚氨酯(IGN/Si-WPU)的制备

称取功能化石墨烯 0.11 g 和一定质量的 IPDI 加入到三口烧瓶中,在 80℃ 条件下搅拌 1 h 至功能化石墨烯分散均匀,然后加入聚酯二元醇-2000 反应 1 h,搅拌速率为 230 r/min。继续加入 1.2 g DMPA 和 0.905 g BDO,在反应条件不变的情况下继续反应至乳液呈现乳白色,快速降温至 50℃ 并调节转速至 500 r/min,加入 2.82 g KH-550 反应 30 min 后,滴加少量的三乙胺中和并保温高速搅拌 10 min。然后继续降温至 30℃,在转速为 500 r/min 条件下,加入 0.69 g 水合肼和 75.6 g 去离子水的混合溶液,保温搅拌 1 h,制得质量分数为 30% 的双改性水性聚氨酯乳液。

(上接第 98 页)

[7] Hajek J, Murzin D Y. Liquid-phase hydrogenation of cinnamaldehyde over a Ru-Sn sol-gel catalyst. I. Evaluation of mass transfer via a combined experimental/theoretical approach [J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43(9): 2030-2038.

[8] Wang H, Shu Y, Zheng M, et al. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde over SiO₂ supported nickel phosphide catalysts [J]. Catal Lett, 2008, 124(3-4): 219-225.

[9] Lu J, Elam J, Stair P. Atomic layer deposition—Sequential self-limiting surface reactions for advanced catalyst “bottom-up” synthesis [J]. Surface Science Reports, 2016, 71(2): 410-472.

[10] Li J, Bin Z, Chen Y, et al. Styrene hydrogenation performance of Pt nanoparticles with controlled size prepared by atomic layer deposition [J]. Catal Sci Technol, 2015, 5(8): 4218-4223.

[11] Liang H, Zhang B, Ge H, et al. Porous TiO₂/Pt/TiO₂ sandwich catalyst for highly selective semihydrogenation of alkyne to olefin [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(10): 6567-6572.

[12] Gu Xiaomin, Zhang Bin, Qin Yong, et al. Pt/HZSM-5 catalyst synthesized by atomic layer deposition for aqueous-phase hydrogenation of levulinic acid to valeric acid [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(6): 714-722.

[13] Gao Z, Dong M, Wang G, et al. Multiply confined nickel nanocatalysts produced by atomic layer deposition for hydrogenation reactions [J]. Angew Chem Int Edit, 2015, 54(31): 9006-9010.

[14] Ge H, Zhang B, Gu X, et al. A Tandem catalyst with multiple metal oxide interfaces produced by atomic layer deposition [J]. Angew Chem Int Edit, 2016, 55(25): 7081-7085.

[15] Hu Q, Wang S, Gao Z, et al. The precise decoration of Pt nanoparticles with Fe oxide by atomic layer deposition for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. Appl Catal B Environ, 2017, 218: 591-599.

[16] Englisch M, Jentys A, Lercher J A. Structure sensitivity of the hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/SiO₂ and Pt/TiO₂ [J]. J Catal, 1997, 166(1): 25-35. ■

1.5 功能性石墨烯和 KH-550 双改性 WPU 胶膜的制备

将制备好的双改性 WPU 乳液均匀地涂抹在光滑的玻璃板上,室温下自然干燥 48 h,然后将胶膜从玻璃板上取下备用。

1.6 表征及测试方法

1.6.1 NCO 质量分数的测定

采用二正丁胺滴定法测定反应过程中 NCO 的质量分数^[11],其计算公式为:

$$W_{\text{NCO}} = \{[(V_0 - V_1) \times c \times 42] / 1000m\} \times 100\%$$

式中: V_0 为滴定空白样时消耗盐酸标准溶液的体积, mL; V_1 为滴定样品时消耗盐酸标准溶液的体积, mL; c 为盐酸标准溶液的浓度, mol/L; 42 为 NCO 基团的摩尔质量, g/mol; m 为样品的质量, g。

1.6.2 红外光谱测试

利用 Spectrum 22000 型傅里叶红外光谱仪对充分干燥后的胶膜进行测试。

1.6.3 热重分析

利用 TGA 分析仪分析胶膜的耐热性能。升温速率为 10.0°C/min,升温范围为 25~600°C,样品质量约为 5 mg,在氮气氛围下进行测试。

1.6.4 胶膜的力学性能

参照 GB/T 1040.3—2006,在 DW-1 型电子拉力试验机上进行拉伸强度、断裂伸长率测试,拉伸速度为 100 mm/min。

1.6.5 胶膜吸水率

乳液在四氟乙烯板上制膜,然后放在烘箱中,40°C 下烘至衡重,制备厚度约为 1 mm 的胶膜,将胶膜裁剪为 4 cm×4 cm 的小块,称其质量(W_1),放入蒸馏水中浸泡 24 h 后取出,用滤纸吸干表面水分,称其质量(W_2),计算胶膜的吸水率。

1.6.6 接触角测试

利用视频光学接触角测试仪检测 Si-WPU 膜的静态接触角,以去离子水为测试介质,每个样品在不同位置测试 5 个点,结果取重复性高的数值的平均值。

1.6.7 XRD 测试

将制得的乳液制膜后,利用日本理学株式会社生产的 D/max 2200PC 型 X 光衍射仪测定胶膜的衍射角。

2 结果与讨论

2.1 功能化石墨烯的红外分析

改性氧化石墨烯红外谱图如图 1 所示。由图 1

可以看出,氧化石墨烯(GO)具有明显的—OH 伸缩振动峰(3 420 cm^{-1})、C=O 伸缩振动峰(1 630 cm^{-1})和 C—O—的伸缩振动峰(1 384 cm^{-1} 和 1 052 cm^{-1})。而从图 1 曲线 2 中可以看出,峰值在 3 358 cm^{-1} 处有明显的宽峰,属于—NH 和—OH 的缔合宽峰,在波数为 1 644 cm^{-1} 处,属于 C=O 伸缩振动,而 C—O—的伸缩振动波数则出现在 1 220 cm^{-1} 和 1 105 cm^{-1} ,波数在 2 936 cm^{-1} 和 1 378 cm^{-1} 处属于烷烃 C—H 的伸缩振动,说明已经对石墨烯进行了功能化改性。

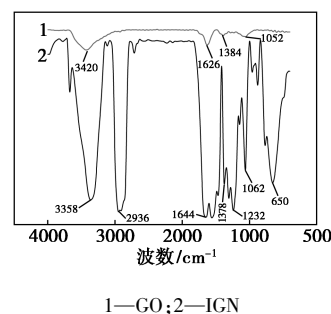
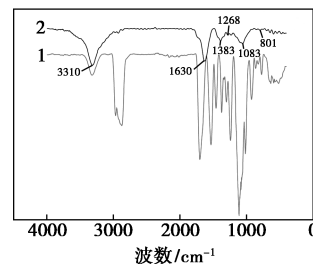


图 1 改性氧化石墨烯红外谱图

2.2 双改性水性聚氨酯红外分析

双改性水性聚氨酯和水性聚氨酯的红外谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出,—NCO 官能团对应峰值 2 260 cm^{-1} 处的吸收峰消失,表明体系中的—NCO 已经完全反应,而在峰值为 3 310 cm^{-1} 处出现—NH 的特征吸收峰,1 610 cm^{-1} 处为—CN 和—NH 的混合特征吸收峰,从而表明反应生成氨基甲酸酯。而在 1 268 cm^{-1} 处的特征吸收峰为 CH_2 —Si 的弯曲振动,1 083 cm^{-1} 处为 Si—O 的伸缩振动,801 cm^{-1} 处是 CH_2 —Si 中 CH_2 的伸缩振动峰,由此表明分子链中成功连接了有机硅氧烷基团。与纯水性聚氨酯的吸收峰相比,功能化石墨烯改性后的水性聚氨酯的红外谱图没有太大变化,说明功能化石墨烯的峰与水性聚氨酯的峰有部分重合。



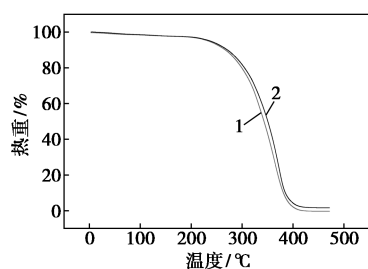
1—未改性 WPU;2—改性 WPU

图 2 双改性水性聚氨酯胶膜红外分析

2.3 改性胶膜的热重分析

未改性的水性聚氨酯胶膜和功能化石墨烯与

KH-550 双重改性后的水性聚氨酯胶膜热重曲线如图 3 所示。由图 3 中曲线 1 可以看出,水性聚氨酯热分解分为 2 个阶段:第 1 阶段在 220~390℃ 之间,主要是聚氨酯分子链上硬段发生分解,由氨基甲酸酯键中 C—O 键断裂,生成 CO₂;第 2 阶段在 390~500℃,主要是聚氨酯分子软段聚酯键发生分解。而在图 3 曲线 2 中也分为 2 个阶段:第 1 阶段和未改性聚氨酯分解区间大致一样,分解温度为 225~400℃,主要是分子链中氨基甲酸酯键发生分解;第 2 阶段分解温度为 400~500℃,是分子链中软段发生分解,包括聚酯键合硅氧键的分解。当失水率均为 50% 时,未改性的聚氨酯胶膜对应的温度为 343℃,而改性后的聚氨酯胶膜为 352℃。因此,改性后的聚氨酯比未改性的聚氨酯耐热性有所提高,这是因为 Si—O 键的键能大于 C—O 键的键能,同时偶联剂水解会产生 Si—O—Si 交联结构,因此改性后提高了胶膜的耐热性。



1—改性水性聚氨酯胶膜;2—未改性水性聚氨酯胶膜

图 3 改性胶膜的热重分析

2.4 功能化石墨烯和 KH-550 双重改性聚氨酯乳液力学性能的影响

在不加偶联剂 KH-550 时,功能化石墨烯质量分数对聚氨酯的性能影响如表 1 所示,由表 1 可以看出,随着功能化石墨烯质量分数的增加,胶膜的拉伸强度和断裂伸率先增加后降低,当石墨烯质量分数较低时,石墨烯片层结构贯穿 WPU 大分子之间,体现了石墨烯良好的力学性能。当质量分数超过 1% 时,由于石墨烯层间的范德华力作用,使石墨烯发生堆积和聚集,使胶膜的力学性能降低。当功

表 1 功能化石墨烯质量分数对聚氨酯的性能影响

w(功能化石墨烯)/%	0	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50
稳定性	无沉淀	无沉淀	无沉淀	无沉淀	无沉淀	有少量沉淀
拉伸强度/MPa	3.32	3.81	5.64	7.31	8.75	5.24
断裂伸长率/%	368.3	379.8	381.7	392.3	405.2	352.9
吸水率/%	35.2	37.5	42.3	39.2	31.8	24.3

能化石墨烯质量分数达到 1% 时,胶膜的力学性能达到最优。

在以上实验基础上进行功能化石墨烯和偶联剂 KH-550 对水性聚氨酯双重改性,探讨了偶联剂质量分数对改性聚氨酯乳液性能的影响,结果如表 2 所示。

表 2 偶联剂质量分数对改性聚氨酯乳液性能的影响

w(偶联剂)/%	0	1	2	3	4	5	6
稳定性	无沉淀	极少量	少量	少量	少量	较多	较多
拉伸强度/MPa	8.75	7.96	6.93	7.02	6.35	5.01	3.34
断裂伸长率/%	405.2	409.3	398.5	412.1	379.4	321.2	279.6
吸水率/%	31.8	11.5	9.7	6.8	6.1	5.6	6.2

从表 2 中可以看出,随着 KH-550 质量分数的增加,乳液的稳定性降低,主要原因是 KH-550 通过水解缩合发生交联。随着偶联剂质量分数的增加,体系交联度逐渐增大,分子之间的作用力增大,分子链之间会相互发生缠绕,使得乳液的粒径增大,交联度越大乳液越容易形成胶粒,从而产生沉淀。而且随着偶联剂质量分数的增大,拉伸强度也有变化,当偶联剂质量分数为 3% 时达到最优,为 7.02 MPa;偶联剂质量分数大于 3% 时拉伸强度随之下降。当偶联剂质量分数为 3% 时断裂伸长率为 412.1%,当偶联剂质量分数大于 3% 时,体系中分子链间作用力增大,体系刚性增强,柔韧性降低,胶膜的断裂伸长率下降,导致拉伸试验中容易断裂,所以,偶联剂 KH-550 质量分数为 3% 时力学性能最优。

2.5 接触角分析

功能化石墨烯和 KH-550 对水性聚氨酯双重改性后对膜的接触角影响如图 4 所示。

从图 4 可以看出,随着偶联剂 KH-550 质量分数的增加,胶膜的接触角先由 $Y = 75.3^\circ$ 升至 $Y = 91.8^\circ$,当 KH-550 质量分数达到 3% 时,接触角的数值达到最大, $Y = 109.3^\circ$,此时双改性胶膜的疏水性能最佳;随着 KH-550 质量分数的增加,接触角逐渐变小,接触角由 $Y = 109.3^\circ$ 下降至 $Y = 80.1^\circ$ 。这是由于偶联剂 KH-550 的 $-\text{NH}_2$ 作为封端基会与预聚体 $-\text{NCO}$ 基团反应,生成的含有疏水链段会伸向胶膜表面富集,从而使水性聚氨酯的耐水性提高。当偶联剂的质量分数超出 3% 时,改性聚合物中会出现相分离,导致成膜性变差,吸水率增大,疏水性能下降。

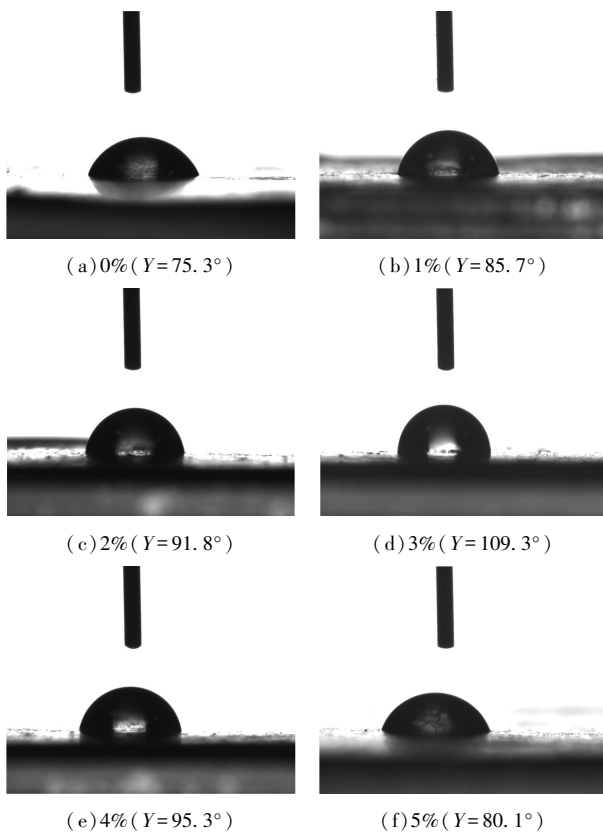
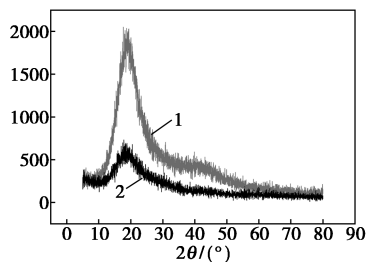


图4 功能化石墨烯和KH-550双改性WPU膜对接触角的影响

2.6 双重改性水性聚氨酯胶膜XRD分析

未改性水性聚氨酯和双重改性水性聚氨酯胶膜的XRD谱图如图5所示。由图5可以看出,双改性水性聚氨酯的衍射峰比未改性的水性聚氨酯衍射峰强度高,且衍射峰的 2θ 增大,主要原因有(1)改性氧化石墨烯在合成预聚体时,由于自身含有石墨烯片状晶体结构,从而使预聚体中晶面结构有序程度增加,形成有序结构,从而使得衍射峰强度增加;(2)偶联剂KH-550与未封端的预聚体端基—NCO发生反应,使得胶膜中硬段质量分数增加,对原晶体产生挤压,使晶面间距减小,衍射角变大(由布拉格方程: $2d\sin\theta=n\lambda$)。



1—双重改性水性聚氨酯;2—未改性水性聚氨酯

图5 未改性水性聚氨酯和双重改性水性聚氨酯胶膜的XRD图

3 结论

(1)通过加成聚合反应,利用异佛尔酮二异氰酸酯改性氧化石墨烯制备出功能化石墨烯,将其作为聚氨酯预聚体的中间体,用偶联剂KH-550作预聚体的封端剂,成功制备了双改性水性聚氨酯复合乳液。

(2)通过对氧化石墨烯改性,利用化学键的作用,增强了无机和有机相界面的接触,从而使功能化石墨烯的优异性能嫁接到聚氨酯链段上,从而制备出力学性能优异、耐热性优良的复合材料。

(3)偶联剂KH-550可以与预聚体发生加成反应,还可以自身发生水解生成Si—O—Si交联结构,改善水性聚氨酯的性能。

(4)通过实验探究得知,当 w (硅烷偶联剂)=3%、 w (功能化石墨烯)=1%时,改性水性聚氨酯材料具有良好的力学性能、表面性能、耐久性和耐溶剂性能,从而达到改性的目的。

参考文献

- [1] 侯孟华,刘伟区,陈精华,等.氨基硅油改性水性聚氨酯涂料的研究[J].化学建材,2004,20(3):23-26.
- [2] Lei L, Xia Z B, Cao G H, et al. Synthesis and adhesion property of waterborne polyurethanes with different ionic group contents [J]. Colloid and Polymer Science, 2014, 292(2): 527-532.
- [3] 高静,马兴元,段月,等.硬段含量对合成革用无溶剂聚氨酯性能的影响[J].中国皮革,2018,47(1):20-23.
- [4] Hou L J, Ding Y T, Zhang Z L, et al. Synergistic effect of anionic and nonionic monomers on the synthesis of high solid content waterborne polyurethane [J]. Colloids and Surfaces A: Physico Chemical and Engineering Aspects, 2015, 467: 46-56.
- [5] 王露,周爱军,陈宪宏.丙烯酸改性水性聚氨酯的制备与表征[J].包装学报,2013,5(3):16-19.
- [6] 王浩,唐黎明,陈久军.硅烷偶联剂改性水性聚氨酯涂层[J].化学建材,2006,22(4):1-3.
- [7] 井新利,于洁.有机硅烷偶联剂在新材料中的一些特殊用途[J].化学通报,1996,(2):26-28.
- [8] Yoon S H, Park J H, Kim E Y, et al. Preparations and properties of waterborne polyurethane/allyl isocyanated-modified graphene oxide nanocomposites [J]. Colloid and Polymer Science, 2011, 289(17-18): 1809-1814.
- [9] 巨浩波,吕生华,邱超超,等.氧化石墨烯/丙烯酸酯聚合物乳液复合材料的研究[J].新型建筑材料,2013,40(10):66-70.
- [10] 吴胜华,姚伯龙,陈明清.双组份水性聚氨酯的研究进展[J].化工进展,2004,30(9):979-980.
- [11] 王学川,卢先博,强涛涛.聚氨酯预聚体中异氰酸酯基团含量的测定[J].西部皮革,2009,31(5):18-22. ■