

水性聚氨酯包封原生 SiO₂ 纳米复合材料的制备及表征

孙多先 贾海东 郭长海 朱 岩

(天津大学化工学院高分子科学与工程系, 天津 300072)

摘要:主要研究了 SiO₂/水性聚氨酯(WPU)无机-有机纳米复合物的制备方法。TEM 和动态光散射分析表明, SiO₂/WPU 纳米复合物粒子分散于 WPU 胶束内部, 粒径在 60 nm 左右, 具有核-壳型结构的纳米级微粒。体系有着良好的稳定性和透光性, 并且其随着 SiO₂ 含量的增加而降低。胶束良好的包覆作用, 抑制了纳米粒子的团聚, 是保持其良好的稳定性和较小粒径的原因。

关键词:纳米复合物; 二氧化硅/水性聚氨酯; 核-壳; 包封

中图分类号: TQ127.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)01-0041-03

Preparation and characterization of waterborne polyurethane envelop silica nanocomposites

SUN Duo-xian, JIA Hai-dong, GUO Chang-hai, ZHU Yan

(Department of Polymer science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300051, China)

Abstract: Preparation of silica/waterborne polyurethane(WPU) inorganic-organic nanocomposites was studied. The structure and properties of the composites were studied by FTIR spectroscopy, TEM and dynamic light scattering. Results show that the silica particles form nanometer microphase that disperses in the WPU colloid with a diameter about 60 nm and becomes core-shell inorganic-organic nanocomposites. WPU colloid restrict the aggregation of nanoparticles and cause the system to have good stability and transparency.

Key words: nanocomposite; silica/waterborne polyurethane; core-shell; envelop

水性聚氨酯(WPU)由于对环境的污染小,加之对于塑料和玻璃表面有着显著的粘合能力,并且在室温下有良好的成膜性,使其得到广泛的应用。研究以其为基质的无机-有机纳米复合材料,对水性聚氨酯的改性及对这种类型复合材料相关理论的探讨都有着重要意义^[1-2]。

制备无机-有机纳米复合材料通常方法是通过无机纳米粒子表面进行改性后再与高聚物结合,或是通过原生无机粒子分散到高聚物基质中^[3-5]。然而将表面未经修饰的无机粒子分散到胶束内部来制备核/壳型无机-有机纳米复合物的方法还鲜有报道。这类水性核/壳型分散体体现出良好的胶束稳定性,很好的储存稳定性,以及令人满意的成膜特

性,如抗污染性、耐腐蚀性、良好的机械性能、优良的表面光滑度和阻燃性等。

笔者通过对 SiO₂/WPU 纳米复合物的制备,一方面可以保持原有水性聚氨酯良好的粘合性、成膜性和无污染性,另一方面通过纳米 SiO₂ 的加入提高体系的机械强度,使其在汽车底漆、金属涂料、粘合剂等许多领域有着广泛的应用前景。在本文里笔者主要研究了 SiO₂/WPU 纳米复合材料的制备方法,并考察了其分散状态。

1 实验部分

1.1 原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),化学纯,日本大成

化工;聚己内酯, CAPA214, 化学纯, 英国 SOLVAY IN-TEROX 公司;二甲氨基丙二醇, 自制;正硅酸乙酯 (TEOS), 分析纯, 天津市大茂化工厂;异丙醇, 分析纯, 天津市化学试剂一厂;浓盐酸(质量分数 37%), 分析纯, 天津市化学试剂三厂;四氢呋喃, 分析纯, 天津市化学试剂一厂。

1.2 复合材料的制备

在备有机械搅拌, 温度计, 回流冷凝管的圆底烧瓶中, 加入一定比例的 IPDI 和聚己内酯及适量的四氢呋喃, 保持温度在 85℃, 持续搅拌 3.5 h。然后加入适量扩链剂二甲氨基丙二醇, 温度不变继续反应 1 h, 降温到 60℃加入适量异丙醇进行封端反应。反应 0.5 h 后, 加入不同量的 TEOS 混合 0.5 h。再降温至 45℃, 加入适量浓盐酸 10 min 后, 中和分子链上的胺基, 形成铵盐。加入去离子水, 减压抽出溶剂, 制成聚氨酯水分散体。

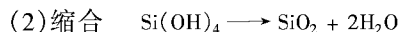
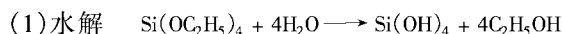
1.3 性能测试

透射电镜 (TEM), PHILIPS TECNAI 20 型;红外光谱分析 (FTIR), BIO - RAD FIS3000 型;动态光散射采用 Brookhaven Instruments Corp. BI - 9000AT 相关器, BI200SM 光度计, Innova 304 型氩离子激光器, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 水性聚氨酯体系的选择

TEOS 作为一种常用的 SiO_2 前驱物, 它的溶胶-凝胶反应被认为由以下两个过程组成:



对于 TEOS 的溶胶-凝胶反应, 在碱作催化剂时, 产生的 SiO_2 粒径大多在 100 nm 以上, 透光性相对较差。与此相反, 如果用酸作催化剂, 可以得到粒径小于 100 nm, 有着很好透光性的 SiO_2 。这是由于在 pH 值较高时, 体系更倾向于缩合反应, 产生离散的、粒径较大的、高度缩合的 SiO_2 粒子;而 pH 值较低时, 体系较倾向于水解反应, 产生更小的粒子^[3]。采用阳离子水性聚氨酯体系而不选用阴离子水性聚氨酯体系为基体, 一方面出于产品的应用, 如汽车底漆、粘合剂等来考虑;另一方面是出于阳离子水性聚氨酯本身为酸性体系而阴离子水性聚氨酯为碱性体系来考虑, 阳离子水性聚氨酯更有利于生成粒径较小的 SiO_2 , 使制备 SiO_2/WPU 纳米复合物成为可能。

2.2 SiO_2 填充量及 WPU 对纳米复合物的宏观特性的影响

笔者研究了 3 种不同 SiO_2 含量的复合物, 即

SiO_2 相对于阳离子聚氨酯水分散体的质量分数分别为 2.3%、10%、20% 时的纳米复合物。采用文献[4]预测 SiO_2 含量的方法, 假定 TEOS 完全水解-缩合成 SiO_2 。

$$\frac{m_2}{m_1} = \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{TEOS}}} \quad (1)$$

$$m_1 \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{TEOS}}} + m_2 = m_1 \quad (2)$$

其中 m_1 和 m_2 分别是所加的 TEOS 和 WPU 的质量, m_1 和 α 分别是期望得到的纳米复合物质量和 SiO_2 在复合物中的质量分数。 M_{SiO_2} 和 M_{TEOS} 分别是 SiO_2 (约 60 g/mol) 和 TEOS (约 208 g/mol) 的分子质量。

表 1 SiO_2/WPU 水溶液及 SiO_2 水溶胶的宏观透明性^①和宏观稳定性^②

$w(\text{SiO}_2)/\%$	0	2.3	10	20
SiO_2/WPU 水溶液	透明, 稳定	透明, 稳定	透明, 稳定	半透明, 较稳定
SiO_2 水溶胶	透明, 稳定	透明, 稳定	半透明, 较稳定	不透明, 不稳定

注: ① SiO_2 水溶胶与相应的 SiO_2/WPU 水溶液有着相同的 SiO_2 质量分数; ② SiO_2/WPU 水溶液和 SiO_2 水溶胶经反复高温, 冷却, 低温, 冷冻。

由表 1 可以看出, SiO_2/WPU 水溶液随着 SiO_2 填充量的提高, 从表观上看溶液的透过率及其稳定性略有降低, 归因于一方面随着 TEOS 的增加, SiO_2 显著增多, 其对光线的散射和阻挡作用, 另一方面是 SiO_2 含量的增加, 它们之间的相互结合的机会增加, SiO_2 粒径尺寸的增加, 导致透过率降低、稳定性变差。同时还可以看出含有相同 SiO_2 质量分数的水性聚氨酯溶液比水溶液有着更好的光学透明性。由此可知水分散的聚氨酯胶束对体系的透光率及其稳定性的提高都有所贡献。

2.3 红外光谱分析

红外光谱分析证明在 1734 cm^{-1} 存在很强的吸收, 这是典型的羰基伸缩振动吸收峰。在 3368 cm^{-1} 处有明显的胺基吸收峰证明了 WPU 的存在。样品除了 WPU 所具有的特征吸收峰, 在 $1112, 449 \text{ cm}^{-1}$ 有明显的 Si—O—Si 吸收峰, 在 964 cm^{-1} 处有明显的 Si—OH 吸收峰, 说明了 SiO_2 的存在。

2.4 透射电镜 (TEM) 分析

由图 1 $w(\text{SiO}_2)$ 为 10% 的透射电镜照片可以看出, SiO_2/WPU 复合物呈球状均匀地分散在水中, 形成颗粒的粒径大部分在 60 nm 左右, 通过动态光散

射对粒径分布进一步证实粒子的平均粒径在 53.2 nm, 大多数粒子的粒径在 60 nm 左右。对上述图中粒子用能谱进一步表征(图 2)可以看出, 粒子中都含有 C、N、O、Si 等元素, 由此推断粒子中 SiO₂ 和 WPU 的存在。能谱进一步分析, 粒径大的粒子比粒径小的粒子, 相对有着更高的 Si 含量。由此推断 SiO₂ 粒子被分散于 WPU 胶束内部, 形成了核/壳性的结构。

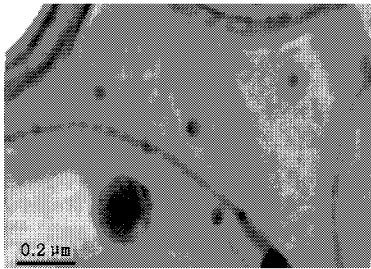


图 1 SiO₂/WPU 复合物 TEM 电镜照片

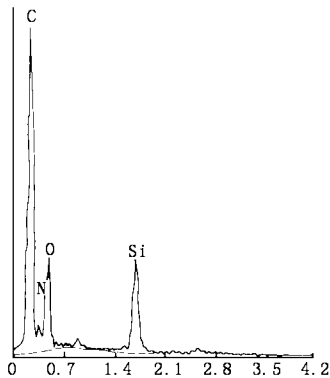


图 2 SiO₂/WPU 复合物的 X 射线能谱

为了揭示 WPU 与 SiO₂ 结合方式及程度。笔者分别制备了与 SiO₂ 质量分数 10% 复合物相同含量的 WPU 和 SiO₂ 水溶胶, 将其分散混合(保持其他条件与 SiO₂/WPU 复合物制备时相同)。可以看出分别制备再混合后粒径分布(图 3), 粒径呈明显的多分散性, 粒径分布很不均匀, 范围从 5 nm 到 4 000 nm。与图 3 粒径均匀的分布形成了鲜明的对比, 可

以认为是聚氨酯胶束对体系中 SiO₂ 粒子的增长起到了有效的控制作用, 水性聚氨酯将 SiO₂ 粒子包覆其中, 形成了类似于核-壳型的结构, 有效地控制了纳米复合物的粒径。表面带正电的水性聚氨酯分散胶束, 在水体系中由于双电层效应, 提高了 SiO₂/WPU 复合物稳定性, 抑制了纳米粒子的相互结合, 这与前面提及的 SiO₂/WPU 纳米复合物的宏观性质相符合。

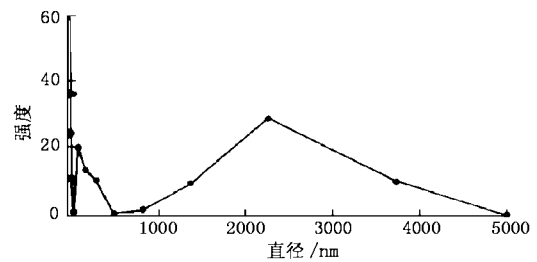


图 3 SiO₂/WPU 复合物的粒径分布

3 结语

笔者主要研究了 SiO₂/WPU 无机-有机纳米复合物的制备方法, 说明 SiO₂/WPU 纳米复合物具有良好的稳定性和光学透明性, 并且其随着 SiO₂ 含量的增加而降低。通过 TEM、动态光散射等方法进行表征, 表明原生的 SiO₂ 粒子被分散于聚氨酯胶束内部, 形成了核-壳型的结构。胶束良好的包覆作用, 抑制了纳米粒子的团聚, 是保持其良好的稳定性和较小粒径的原因。

参考文献

- [1] Cheetham A K, Brinker C J, McCartney M L, *et al.* Better ceramics through chemistry VI[C]. Mat Res Symp Proc, vol 346. Materials Research Society, San Francisco, 1994.
- [2] 章永化, 龚克成.[J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(4):14.
- [3] Hajji P, David L, Gerard J F, *et al.* [J]. J Polym Sci, Part B: Polym Physics 1999, 13:3172 - 3187.
- [4] Kojima Y, Usuki A A, Kawasumi M, *et al.* [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31:983.
- [5] Kojima Y, Usuki A A, Kawasumi M, *et al.* [J]. J Mater Res, 1993, 8: 1185. ■

2001 年《现代化工》期刊评价指标

据中国科技信息研究所 2002 年报告, 2001 年《现代化工》期刊的总被引频次为 376, 在化工类期刊中排名第 6 位, 影响因子 0.405, 排名第 9 位。