

二氧化硅/聚氨酯纳米复合物对 环氧树脂电泳膜性能的改进

朱 岩 孙多先* 李 楠

(天津大学化工学院 天津 300072)

摘 要 以阳离子聚氨酯(PU)纳米粒子为纳米胶囊,利用原位合成法使正硅酸乙酯(TEOS)在囊内水解、聚合生成二氧化硅(SiO_2)纳米粒子,制备出二氧化硅/聚氨酯(SiO_2/PU)水性纳米复合物。该复合物在水性环氧树脂中能够很好地分散,通过动态光散射和其它测试方法对含有 SiO_2/PU 纳米复合物的水性环氧树脂电泳膜的物理性能进行测试。结果表明,在 TEOS 与 PU 的质量比为 30:100 时, SiO_2/PU 水性纳米复合物在一定程度上提高了环氧树脂电泳膜的耐冲击性、附着力和抗腐蚀性,起到同步增韧增强的效果。

关键词 阳离子水性聚氨酯; 纳米复合物; 环氧树脂; 二氧化硅; 电泳膜

中图分类号: O633.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)12-1184-04

随着人类环保意识的不断增强,环境友好的水性涂料已成为涂料开发与生产的主流。提高水性涂料的施工性能、力学性能和抗腐蚀性能已成为水性涂料研究的重点内容。近年来纳米技术的飞速发展,纳米复合物优异的性能为各类材料的功能化和高性能化提供了崭新的手段和途径。涂料中引入纳米粒子可以提高涂膜的硬度、韧性、致密性、透明性、耐刮擦性、耐热性、抗腐蚀性和耐水性能^[1~4]。本文采用自乳化法合成侧链带有碱性基团(叔胺)的聚氨酯(PU),使其在酸性水介质中形成表面带有正电荷(季铵离子)的、稳定的纳米水分散体,以此纳米粒子作为胶囊,对正硅酸乙酯(TEOS)进行有效包埋,使其在囊内原位水解、聚合^[5]生成 SiO_2 纳米粒子,形成 SiO_2/PU 水性纳米复合物,实现聚合物基纳米复合物中无机纳米粒子的均匀分散和良好的界面结合,将此水性纳米复合物作为环氧树脂漆的改性剂,兼有纳米有机聚合物改性和纳米无机物改性双重作用,可提高漆膜强度、耐冲击性和附着力,增强抗腐蚀性能,并且提高了漆膜外观质量。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

聚碳酸酯二醇(PC),分子量 2 000(日本尤尼卡公司);3-二甲氨基-1,2-丙二醇(ADH),自制;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),分析纯(日本大成株式会社);水性环氧树脂,工业纯,分子量 1 500(天津市新丽华色材有限公司)。

TH-II 型自动电泳仪(温州大华仪器仪表公司),将制备的各种乳液在 120 V 电压下,电泳至马口铁板上,形成电泳膜; Philips XL 30 型扫描电镜和 EDAX Phoenix 型能谱扫描电镜(荷兰 Philip 公司),对 SiO_2/PU 纳米复合物电泳膜进行能谱扫描的测试。BI9000AL 光子相关谱仪(美国 Brookhaven 公司), Ar 离子激光器, $\lambda=514.5\text{ nm}$; 相关器 BI-PMF,测定角 90° , 温度 25°C , 测试瓶经超声清洗,丙酮浴清洗,样品溶液经膜过滤,确定无灰尘后测定乳液粒径; Q-153-3K1 型漆膜冲击器(天津材料试验机厂); QTX-1 型漆膜弹性测定器(天津材料试验机厂); QFZ-1 型漆膜附着力试验仪(天津材料试验机厂); FQY010 盐雾实验箱(上海实验仪器总厂); QBJ 型涂层杯突实验机(天津森日达试验设备有限公司);按照国家标准 GB6739-1996 测定膜的硬度, MIKROTEST-4 型涂层测厚仪(德国 EPK 公司); CSS-44100 型电子万能实验机(长春实验机研究所),按照国家标准 GB13022-91 将从马口铁板上揭下来的电泳膜

2003-04-24 收稿, 2003-07-20 修回

天津市科技发展计划基金资助项目(013104111)

通讯联系人: 孙多先, 男, 1937 年生, 教授, 博士生导师; E-mail: tdxsun@263.net; 研究方向: 环境友好材料

制成哑铃形试件,膜厚约为 20 μm ,以 0.20 cm/min 的速度拉伸,测膜的拉伸强度和断裂伸长。

1.2 阳离子 PU 纳米乳液的合成

在室温下将 15 g PC、4.66 g IPDI、5 g THF 混合,升温,使其在 85 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 3 h,加入 1.21 g ADH,反应 2 h,得 PU 预聚体。将其降温至 40 $^{\circ}\text{C}$,加入 0.1 g 异丙醇封端,0.5 h 后加入 1.08 g HCl (36.5%)成盐,10 min 后加 80 mL 蒸馏水诱导反相,使体系由水/油(W/O)型转变为油/水(O/W)型,然后减压蒸馏 1 h,除去 THF 溶剂,制得半透明、泛蓝光的阳离子聚氨酯纳米水乳液,其固含量为 20%。

1.3 SiO₂/PU 纳米复合乳液的合成及其改性水性环氧树脂涂料的配制

将按 1.2 节制得的水性聚氨酯分散体与正硅酸乙酯 (TEOS) 混合,控制 TEOS 与 PU 的质量比为 10/100 ~ 50/100,在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 6 h 后,制得 SiO₂/PU 纳米复合乳液。将其与水性环氧树脂按 TEOS 与环氧树脂的质量比为 20/100 混合,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌、砂磨 24 h,制得 SiO₂/PU 纳米复合物改性的水性环氧树脂涂料。

2 结果与讨论

2.1 能谱扫描分析

图 1 为 SiO₂/PU 纳米复合物电泳膜的能谱扫描。图中可见,样品中除碳、氧元素外,还有硅元素的存在。由于阳离子聚氨酯纳米粒子表面带有正电荷,在外界电场的存在下,可以电泳至阴极上,形成电泳膜,而 SiO₂纳米粒子表面没有电荷是不可能产生电泳的,所以,正是由于阳离子聚氨酯纳米胶囊对 SiO₂纳米粒子进行了有效地包埋,形成 SiO₂/PU 纳米复合粒子,得以在电泳过程中,二者同时电泳至阴极上,使得电泳膜上有硅元素的存在。

2.2 乳液粒子的粒径及分布

图 2 为阳离子水性聚氨酯纳米粒子和 SiO₂/PU 纳米复合粒子的粒径分布图。从图中可见,粒子的粒径较小,都属纳米级,并且粒径分布较窄,但比较而言,纳米复合物的粒径稍大且分布也稍宽,这是由于阳离子水性聚氨酯纳米粒子表面带有正电荷,以此作为微反应器所形成的纳米复合微粒因这层界面膜隔离而不能聚集,是理想的反应介质^[6],因此聚氨酯纳米粒子的这种结构从根本上限制了颗粒的生长,使 SiO₂纳米粒子的制备变得容易。但是由于 TEOS 是在聚氨酯纳米胶囊中水解成 SiO₂纳米粒子,因其包容量的增加使所形成的纳米复合物粒子粒径比聚氨酯水乳液粒子粒径略增大,又因为每个聚氨酯纳米胶囊的包容量不可能完全一致,致使其粒径分布加宽。

图 3 为水性环氧树脂及其与 SiO₂/PU 纳米复合乳液的混合物粒子的粒径分布图。从图中可以看出,环氧树脂水乳液粒子粒径比与 SiO₂/PU 纳米复合乳液的混合物的粒径大,粒径分布也宽,这是由于 SiO₂/PU 纳米复合粒子表面带有正电荷和其本身固有的小尺寸效应,可增强表面同样带正电荷的环氧树脂粒子之间的排斥和冲击作用,从而减少了环氧树脂粒子的相互聚并,增强了其在水中的分散性,因此 SiO₂/PU 纳米复合粒子不仅可以均匀分散在环氧树脂中,同时也可促进环氧树脂粒子在水中的分散,减少聚并。

2.3 PU 纳米乳液、SiO₂/PU 纳米复合乳液对水性环氧树脂电泳膜性能的影响

表 1 为水性环氧树脂分别与 PU、SiO₂/PU 复合乳液混合前后电泳膜的性能比较。可以看出, SiO₂/PU 纳米复合乳液与水性环氧树脂混合后形成电泳膜的物理性能大部分高于环氧树脂电泳膜,尤其是杯突和耐盐雾试验,更是突出;但是聚氨酯纳米乳液与环氧树脂混合后形成电泳膜的物理性能提高甚微,分析有以下几方面的原因:

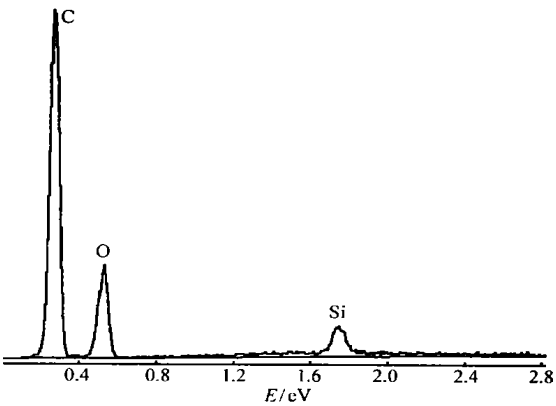


图 1 SiO₂/PU 纳米复合物电泳膜的能谱扫描
Fig. 1 Energy spectrum of electrophoresis membrane of SiO₂/PU nanocomposite

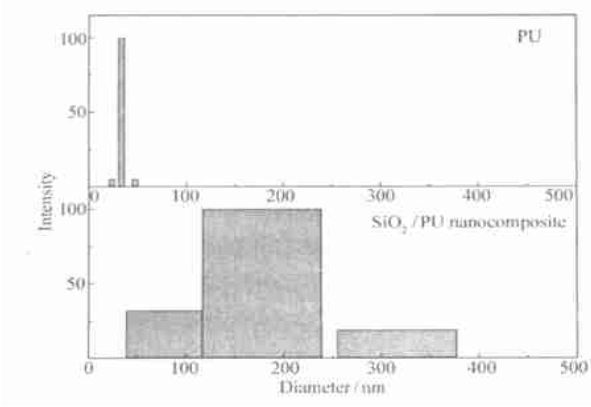


图 2 PU 和 SiO₂/PU 纳米复合乳液粒子的粒径分布

Fig. 2 The particle size distributions of PU and SiO₂/PU nanocomposite

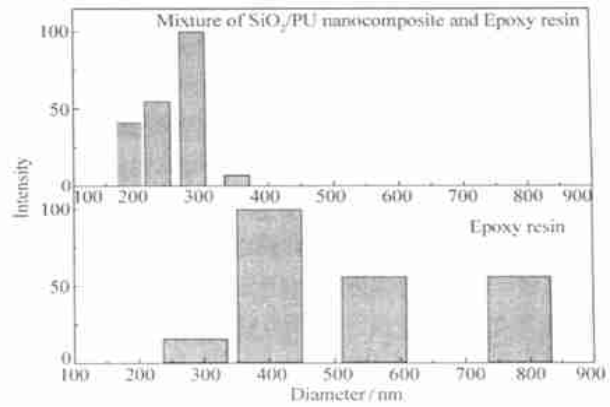


图 3 环氧树脂水乳液及其与 SiO₂/PU 纳米复合乳液的混合物粒子的粒径分布

Fig. 3 The particle size distributions of epoxy resin and its mixture with SiO₂/PU nanocomposite

表 1 环氧树脂漆(样品 1)分别与 PU(样品 2)、SiO₂/PU(样品 3)乳液电泳膜的性能

Table 1 Properties of electrophoresis membranes mixed with epoxy resin (sample 1), PU(sample 2) and SiO₂/PU(sample 3)

Sample code	Impact strength/(kg·cm)	Elasticity/mm	Adhesive force/level	Hardness/H	Salt-fog tolerance/d	Thickness/ μ m	Cup-protruding/mm	Electrophoresis force/%
1	45	1	2	2	30	18±2	3.5	70
2	50	1	2	3	30	20	4	70
3	50	1	1	4	50	24	12	80

(1)采用水性聚氨酯纳米胶囊对 SiO₂ 无机纳米粒子有效地进行在位包埋, 实现纳米复合物中 SiO₂ 纳米粒子的均匀分散和良好的界面结合, 刚性 SiO₂ 纳米粒子能有效地提高电泳膜的强度, 比单纯加入水性聚氨酯乳液作用要强得多。另外聚氨酯本身具有韧性, 所以在提高电泳膜强度的同时也提高了其韧性^[7]。

(2)SiO₂/PU 纳米复合材料表面有 PU 分子链上的端羟基, 当纳米复合微粒充分、均匀地分散到环氧树脂体系后, 可以和环氧树脂中的氧原子发生氢键键合作用; 另一方面, PU 分子中氨基基 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{NHC—O—}$ 上的氢原子在高温时仍然有一定的活性, 可以和环氧树脂漆中的交联剂高温释放出来的异氰酸基团 —NCO 反应, 这两方面因素都使电泳膜在高温固化时控制了环氧树脂漆的流变性, 形成三维网络结构, 提高了抗冲击和抗腐蚀性^[8]。

(3)SiO₂/PU 纳米复合乳液与环氧树脂混合后, 借助其本身固有的高流动性和小尺寸效应, 可以均匀渗透、填充到环氧树脂粒子之间, 使电泳膜的耐磨性和致密性增加, 提高了其抗腐蚀能力^[9]。

2.4 TEOS 与 PU 的质量比对水性环氧树脂电泳膜拉伸性能的影响

表 2 为不同质量比的 TEOS 与 PU 所合成的 SiO₂/PU 纳米复合物对水性环氧树脂电泳膜拉伸性能的影响。从表中可以看到, SiO₂/PU 纳米复合物的加入对环氧树脂的抗拉强度、最大试验力都有很大提高, 在质量比为 30:100 时, 抗拉强度和最大试验力最大, 抗拉强度是未加纳米复合物的 2 倍, 但随质量比的继续增加, 抗拉强度和最大试验力开始下降, 在质量比为 50:100 时, 已经和环氧树脂没太大区别。不同质量比的 TEOS 与 PU 所合成的 SiO₂/PU 纳米复合物对电泳膜的断裂伸长也有一定的影响, 在质量比为 30:100 时, 断裂伸长增加到最大, 但质量比超过 30:100 时, 断裂伸长甚至比环氧树脂膜还低。

以上分析表明, 由于 SiO₂ 纳米粒子具有刚性, PU 纳米粒子具有韧性, 二者形成纳米复合物后, 将无机物的刚性、尺寸稳定性与聚合物的韧性糅合在一起, 对环氧树脂起到了同步增韧、增强效应, 而一般的

表 2 SiO₂/PU 纳米复合物中 TEOS 与 PU 不同质量比对电泳膜拉伸性能的影响

Table 2 The effects of TEOS/ PU mass fraction in SiO₂/ PU nanocomposites on stretchability of electrophoresis membrane

<i>m</i> (TEOS)/ <i>m</i> (PU)	Maximum loading force/ N	Break elongation/ cm	Tensile strength/ MPa
0	5. 701	2. 361	45. 970
10f00	9. 215	2. 369	74. 310
20f00	9. 476	2. 311	76. 410
30f00	11. 345	3. 042	91. 490
40f00	9. 258	1. 850	74. 660
50f00	6. 687	1. 662	53. 920

复合改性, 效果往往是单一的, 甚至是矛盾的^[10]。这是纳米复合材料改性最显著的效果之一。但是, 质量比超过 30f00 时, 复合物粒子的粒径增大很多, 纳米尺寸效应就很不明显了, 与一般的复合改性一样, 只能起到增强但不增韧, 甚至降韧的效果。

参 考 文 献

1 Giannelis E P, Krishnamoorti R, Macias E. *Adv Polym Sci*[J], 1999, **138**: 108

2 Yano K, Usuki A, Okada A, *et al.* *J Polym Sci Polym Chem*[J], 1993, **31**: 2 493

3 Ogawa M, Uroda K. *Bull Chem Soc Jpn*[J], 1997, **70**: 2 593

4 Yano K, Usuki A. *J Polym Sci Polym Chem*[J], 1997, **35**: 2 289

5 Choichiro Yano, Keisuke Iwata, Kimio Kurita. *Mater Sci Eng*[J], 1998 (C6): 75

6 CAO Tong-Yu(曹同玉), HU Jin-Sheng(胡金生), LIU Qing-Pu(刘庆普). *Emulsion Polymerization*(乳液聚合)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1986

7 HE Man-Jun(何曼君), CHEN Wei-Xiao(陈维孝), DONG Xi-Xia(董西侠). *Polymer Physics*(高分子物理)[M]. Shanghai(上海): Fudan University Press(复旦大学出版社), 1988

8 XU Guo-Cai(徐国财), ZHANG Li-De(张立德). *Nanocomposite*(纳米复合材料)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2001

9 Nalson L E. *Mechanical Properties of Polymer and Composite Materials*(高分子和复合材料的力学性能)[M]. Beijing(北京): Light Industry Press(轻工业出版社), 1981

10 ZHU Xiao-Guang(朱晓光), QI Zong-Neng(漆宗能). *J Mater Res*(材料研究学报)[J], 1997, **11**(6): 623

Improvement of Epoxy Resin Electrophoresis Membrane Properties by SiO₂/PU Nanocomposites

ZHU Yan, SUN Duo-Xian*, LI Nan

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The silica polyurethane(SiO₂/PU) nanocomposites, were prepared from cationic polyurethane ionomers as nanocapsules and tetraethoxysilane(TEOS) as precursor of SiO₂ by *in-situ* synthesis. The nanocomposites could be well dispersed in water-based epoxy resin. The physical properties of epoxy resin electrophoresis membrane mixed with SiO₂/PU nanocomposites were measured by dynamic light scattering and other methods. It was found that the physical properties such as impact strength, adhesive force and corrosion resistance of the SiO₂/PU nanocomposites were considerably improved. When the mass ratio of TEOS to PU was 30f00.

Keywords cationic water-based polyurethane, nanocomposite, epoxy resin, silicon dioxide, electrophoresis membrane