

# 纳米 SiO<sub>2</sub> 对水性聚氨酯相形态及胶膜性能的影响

周 威, 傅和青, 颜财彬

(华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510640)

**摘要:** 将接有氨基的纳米 SiO<sub>2</sub> 用于水性聚氨酯(WPU)的改性, 制得 SiO<sub>2</sub>/WPU 杂合分散体。采用红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)、差示扫描量热(DSC)、扫描电镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)考察了 SiO<sub>2</sub> 用量对胶膜微相分离和结晶性能的影响, 研究了 WPU 相形态与胶膜耐水性、力学性能等的关系。结果表明, 随着 SiO<sub>2</sub> 用量的增加, 有序氢键化程度降低, 无序氢键化程度增加, SEM 和 AFM 图中软段和硬段的微相分离显著减弱, 胶膜的相对结晶度从 59.62% 降至 23.69%, 说明 SiO<sub>2</sub> 的引入增加了软硬段的相容性, 降低了软段结晶性能。当 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 2% 时, 拉伸强度为 21.05MPa, 断裂伸长率为 317.43%, 吸水率为 24.26%, 复合材料具有最佳的耐水性和力学性能。

**关键词:** 纳米 SiO<sub>2</sub>; 水性聚氨酯; 微相分离; 结晶性能

**中图分类号:** TQ323.8

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7555(2013)12-0061-05

目前, 关于聚氨酯的微相分离及结晶性能的研究主要集中在在线型热塑性聚氨酯, 但这样的水性聚氨酯由于分子链很少交联支化, 存在耐水性能差、力学强度低等缺点<sup>[1]</sup>, 其应用范围受到限制。由于纳米 SiO<sub>2</sub> 改性水性聚氨酯可以明显改善聚氨酯材料的综合性能而成为当前研究的热点<sup>[2]</sup>。但是对于纳米 SiO<sub>2</sub> 改性水性聚氨酯复合材料的微相分离和结晶等微观性能的研究鲜有报道。由于纳米 SiO<sub>2</sub> 表面富含羟基, 容易团聚, 影响材料的综合性能。使用硅烷偶联剂改性纳米 SiO<sub>2</sub>, 使其接枝有机基团, 可以明显改善其在有机聚合物中的分散性<sup>[3]</sup>。因此文中使用 KH550 改性纳米 SiO<sub>2</sub>, 将制得的含有端氨基的改性纳米 SiO<sub>2</sub> 与聚氨酯预聚体反应制备纳米 SiO<sub>2</sub>/WPU 杂化材料。研究了 SiO<sub>2</sub> 用量对胶膜微相分离和结晶性能的影响, 并分析了 WPU 结晶性与胶膜耐水性、力学性能等关系。有关这方面的研究还未见文献报道。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550): 分析纯, 阿拉丁试剂; 纳米 SiO<sub>2</sub>: 浙江舟山明日纳米材料有限公司; 无水乙醇: 分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司; N-甲基吡咯烷酮(NMP): 分析纯, 天津市科密欧化学试剂

有限公司; 异氰酸二异氰酸酯(IPDI)和聚己二酸丁二醇酯(PBA): 东莞东豪树脂有限公司提供; 二羟甲基丙酸(DMPA): 工业级, 瑞典 Perstor 公司; 三乙胺(TEA): 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 二月桂酸二丁基锡(DBTDL): 分析纯, 广州化学试剂厂。

### 1.2 纳米 SiO<sub>2</sub> 的表面改性

称取 4g 干燥后的纳米 SiO<sub>2</sub>, 加入 150g NMP, 超声 30min, 得到均匀分散的悬浮液。再向其中分批加入 3.2g KH550, 继续超声 5min。将其转移到四口烧瓶中, 在氮气保护下, 于 75 °C 的水浴中搅拌反应 24h。反应后的悬浮液离心沉淀, 用无水乙醇反复洗涤, 除去未反应的 KH550。最后真空干燥、研磨得到改性 SiO<sub>2</sub> 白色粉末。

### 1.3 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性水性聚氨酯乳液的合成

将 PBA 在 100 °C 真空减压脱水 1.5h。在氮气保护下, 将 42g IPDI 和 136.5g PBA 加入四口烧瓶中, 逐渐升温至 80 °C, 反应 3h; 用正丁胺滴定法测定 -NCO 含量, 达到理论值后, 降温至 75 °C, 加入 25.7g 质量分数为 35% 的 DMPA 的 NMP 溶液; 当 -NCO 含量达到理论值后, 加入 NMP 超声分散后的改性 SiO<sub>2</sub> 悬浮液(质量分数为 4%), 继续反应直到残余的 -NCO 含量达到设定值, 降温至 45 °C, 在高速剪切下加入 6.5g TEA 和 348g 去离子水乳化分散 10min, 最

后减压蒸出丙酮得到 SiO<sub>2</sub> 改性水性聚氨酯乳液 (WPU/SiO<sub>2</sub>)。用 WPU/SiO<sub>2</sub>-X 标记样品,其中 X 表示 SiO<sub>2</sub> 的质量分数。

#### 1.4 胶膜的制备

将定量的乳液倒入玻璃皿中,于室温下干燥 7d,在 50 °C 恒温干燥箱内干燥 24h,冷却后将膜放入干燥箱中备用。

#### 1.5 分析与测试

**1.5.1 红外光谱(FT-IR)分析:**乳液在铁片上成膜干燥后采用美国 Perkin Elmer Spectrum 2000 型傅里叶变换红外光谱仪进行表征。

**1.5.2 X射线衍射(XRD)分析:**采用德国 Bruker 的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,铜靶,40kV,40mA,步长 0.02°。

**1.5.3 差示扫描量热(DSC)分析:**采用德国 Netzsch 公司 STA449C 型 DSC 仪在氮气气氛中以 10 °C/min 的升温速率将样品从 -60 °C 加热到 100 °C。

**1.5.4 扫描电镜(SEM)分析:**将胶膜在液氮中冷脆掰断,断面喷金后采用德国 LEO1530VP 型场发射扫描电子显微镜进行扫描。

**1.5.5 原子力显微镜(AFM)分析:**乳液均匀在载玻片成膜,采用北京本原纳米仪器公司的 CSPM-2003 扫描探针显微镜进行扫描,测试条件为轻敲模式,扫描范围 10 μm。

**1.5.6 接触角测试:**将乳液在载玻片上成膜干燥,用 JC2000CI 静滴接触角测量仪测量其对应的接触角。

**1.5.7 拉伸测试:**采用英国 Instron 公司的 Instron 3367 型试验机对胶膜进行拉伸性能测试。拉伸速率 100 mm/min。

**1.5.8 吸水率测试:**将胶膜烘干测其质量  $m_1$  (g),室温下将胶膜浸泡于去离子水中静置 24 h 后取出,以定性滤纸擦干表面后再测得其质量  $m_2$  (g),按公式(1)计算吸水率。

$$\text{Swelling} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

Fig. 1 是 WPU 和 WPU/SiO<sub>2</sub> 的红外光谱图。在 WPU 的红外光谱曲线中,3374 cm<sup>-1</sup> 和 1536 cm<sup>-1</sup> 分

别为 -NH 伸缩和弯曲振动峰,1736 cm<sup>-1</sup> 为 C=O 伸缩振动峰,1262 cm<sup>-1</sup> 和 1175 cm<sup>-1</sup> 为 -COO- 伸缩振动峰,说明氨基甲酸酯的形成。WPU/SiO<sub>2</sub> 红外光谱曲线中,在 1106 cm<sup>-1</sup>、810 cm<sup>-1</sup> 和 474 cm<sup>-1</sup> 左右分别出现了 Si-O-Si 的反对称伸缩、对称伸缩和弯曲振动吸收峰,说明改性 SiO<sub>2</sub> 成功接枝在 WPU 上。

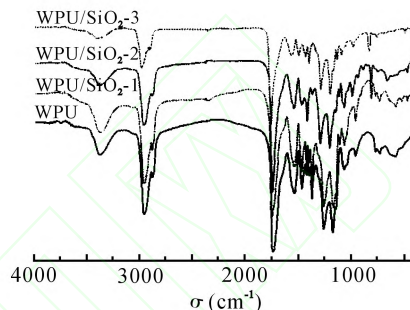


Fig. 1 FT-IR Spectra of WPU and WPU/SiO<sub>2</sub>

聚氨酯体系存在大量的氢键,并且氢键化程度对聚氨酯胶膜的结晶性能具有重要的影响。由于 WPU 的软段聚酯多元醇中的 C=O 与硬段中的 N-H 易于形成无序化的氢键作用,对聚氨酯这类软硬段微相分离的体系,无序化氢键作用是形成软硬段两相过度层的主要因素。而硬段的氨基甲酸酯中的 C=O 也可以与硬段中的 N-H 形成有序化氢键,使硬段更容易聚集,从而减少硬段对软段的作用,影响软硬段的微相分离和软段结晶。为此通过 Gaussian 法对 WPU 和 WPU/SiO<sub>2</sub> 在酯羰基吸收区域特征峰进行分峰拟合,考察 SiO<sub>2</sub> 对 WPU 氢键化程度的影响<sup>[4]</sup>。结果如图 Fig. 2 所示,将拟合得到的结果列于 Tab. 1,其中,游离 C=O 所占比例( $X_f$ )、有序的氢键化程度( $X_o$ )、无序氢键化程度( $X_d$ )和总氢键化程度( $X_b$ )定义如下:

$$X_f = \frac{\text{Area}(\text{free})}{\text{Area}(\text{free}) + \text{Area}(\text{ordered}) + \text{Area}(\text{disordered})} \quad (2)$$

$$X_o = \frac{\text{Area}(\text{ordered})}{\text{Area}(\text{free}) + \text{Area}(\text{ordered}) + \text{Area}(\text{disordered})} \quad (3)$$

$$X_d = \frac{\text{Area}(\text{disordered})}{\text{Area}(\text{free}) + \text{Area}(\text{ordered}) + \text{Area}(\text{disordered})} \quad (4)$$

$$X_b = \frac{\text{Area}(\text{ordered}) + \text{Area}(\text{disordered})}{\text{Area}(\text{free}) + \text{Area}(\text{ordered}) + \text{Area}(\text{disordered})} \quad (5)$$

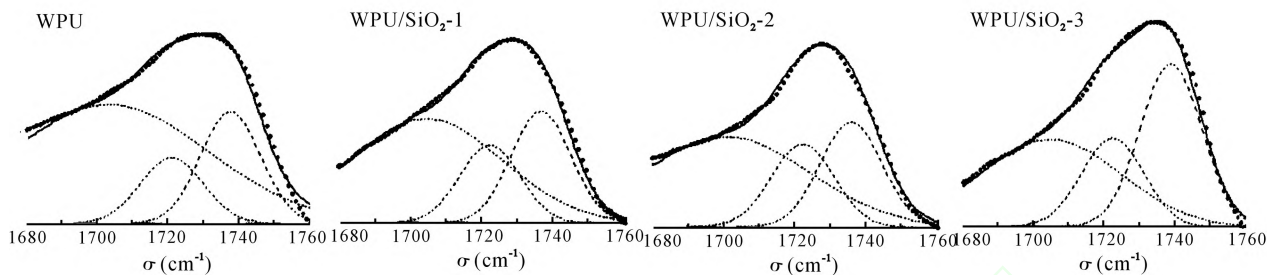


Fig. 2 FT-IR Spectra and Curve Fittings of Carbonyl Region for WPU and WPU/SiO<sub>2</sub>

solid line: original result; dashed line: curved-fitting results

Tab. 1 Curve Fitting Results of Urethane Linkages and Polyester Carbonyl Region for WPU and WPU/SiO<sub>2</sub>

Sample	X <sub>f</sub> <sup>a</sup> (%)	X <sub>d</sub> <sup>b</sup> (%)	X <sub>o</sub> <sup>c</sup> (%)	X <sub>b</sub> <sup>d</sup> (%)
WPU	22.96	14.19	62.86	77.04
WPU/SiO <sub>2</sub> -1	26.76	18.75	54.49	73.24
WPU/SiO <sub>2</sub> -2	27.22	21.85	50.93	72.78
WPU/SiO <sub>2</sub> -3	38.08	20.84	41.08	61.92

<sup>a</sup>the percentage of free C=O; <sup>b</sup>the degree of disordered hydrogen bonding; <sup>c</sup>the degree of ordered hydrogen bonding; <sup>d</sup>the total degree of hydrogen bonding

由 Tab. 1 的数据可知,随着 SiO<sub>2</sub> 的加入,体系总的氢键化程度降低。其中无序化氢键程度增加,说明软硬段两相界面厚度增大,两相间相互作用增强。另外,有序化氢键程度降低,反映了硬段结构的有序性和聚集程度降低,硬段和软段相容性增强。一方面由于 SiO<sub>2</sub> 表面富集的羟基与软段酯基容易形成氢键,提高了软硬段的相互作用;另一方面连接在聚氨酯硬段的 SiO<sub>2</sub> 阻碍了硬段的有序聚集,使硬段容易分散于软段,从而显示出更高的微相混合程度。

## 2.2 XRD 分析

Fig. 3 为 PBA、WPU 和 WPU/SiO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图。由图可以看出, WPU 和 WPU/SiO<sub>2</sub> 胶膜在  $2\theta=21.5^\circ$ 、 $22.2^\circ$  和  $23.8^\circ$  处出现了多个结晶衍射尖峰,表明 WPU 和 WPU/SiO<sub>2</sub> 有多种形式的结晶,并且这些峰与 PBA 结晶衍射峰相对应。由此推断,这些峰为 WPU 软段结晶衍射峰。从 Fig. 3 可知,加入 SiO<sub>2</sub> 后,结晶衍射峰强度明显减弱,表明 SiO<sub>2</sub> 的加入阻碍了软段的结晶,这是因为改性 SiO<sub>2</sub> 在分子链中起到交联作用,使软硬段相互作用增强,相容性增大,破坏了链段的规整性,使软段的结晶能力下降。相对于 WPU 在  $23.8^\circ$  的结晶衍射峰,加入 SiO<sub>2</sub> 后,此处的衍射峰略向高处移动,这可能是无定型 SiO<sub>2</sub> 的弱衍射峰

与此处软段结晶峰重叠的结果<sup>[5]</sup>。

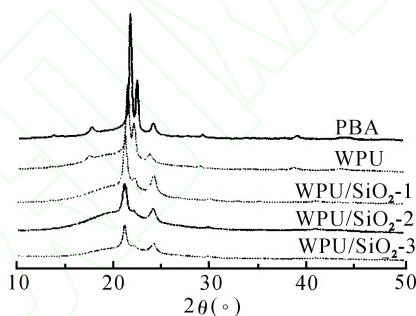


Fig. 3 XRD Patterns of PBA, WPU and WPU/SiO<sub>2</sub>

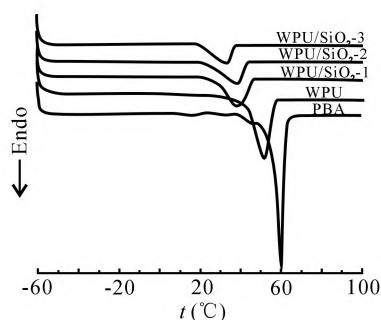


Fig. 4 DSC Curves of PBA, WPU and WPU/SiO<sub>2</sub>

Tab. 2 Related Data from DSC

Sample	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	C(%)
PBA	59.5	73.79	
WPU	49.5	43.99	59.62
WPU/SiO <sub>2</sub> -1	38.4	31.58	42.80
WPU/SiO <sub>2</sub> -2	36.7	24.77	33.57
WPU/SiO <sub>2</sub> -3	32.8	17.48	23.69

## 2.3 DSC 分析

Fig. 4 为 PBA、WPU 及 WPU/SiO<sub>2</sub> 胶膜的 DSC 曲线,相关数据列于 Tab. 2。其中 T<sub>m</sub> 表示熔融峰值所对应熔点温度(°C),ΔH<sub>m</sub>(J/g) 表示熔融峰面积所对应的熔融焓,C(%) 表示相对结晶度,定义如下:

$$C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0}} \quad (6)$$

式中： $\Delta H_{m0}$ ——PBA 的熔融焓； $\Delta H_m$ ——WPU 和 WPU/SiO<sub>2</sub> 的熔融焓。

由 Fig. 4 可知, PBA 在 59.5 °C 有很强的结晶熔融峰, 说明其具有很好的结晶性能。与单一 WPU 相比, 经 SiO<sub>2</sub> 改性后 WPU 胶膜的结晶熔融峰强度随着

SiO<sub>2</sub> 用量的增加而明显减弱, 熔点温度  $T_m$  和峰面积也随之减小。由 Tab. 2 可知, 随着 SiO<sub>2</sub> 用量的增加, 胶膜的相对结晶度从 59.62% 降至 23.69%。这些都说明, SiO<sub>2</sub> 的引入使得胶膜的结晶性能逐渐变差。这是因为 SiO<sub>2</sub> 的引入, 使硬段的规整性下降, 更多的硬段溶于软段微区中, 使软硬段间的相混合程度增大, 破坏了软段的规整性, 使软段的结晶性能显著降低。

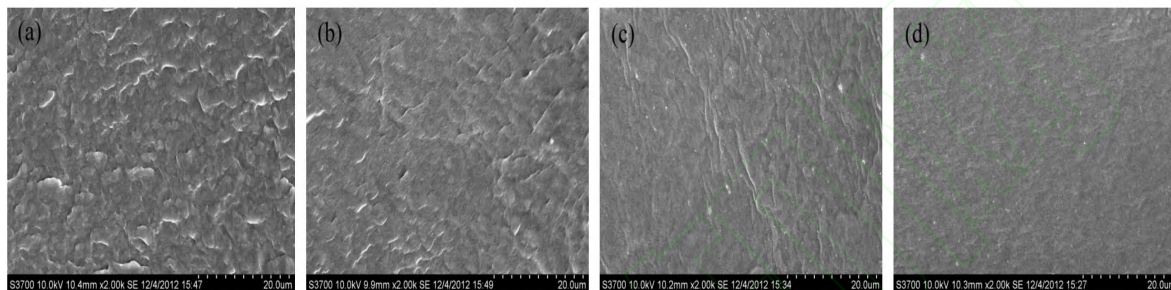


Fig. 5 SEM Images of WPU (a), WPU/SiO<sub>2</sub>-1 (b), WPU/SiO<sub>2</sub>-2 (c) and WPU/SiO<sub>2</sub>-3 (d)

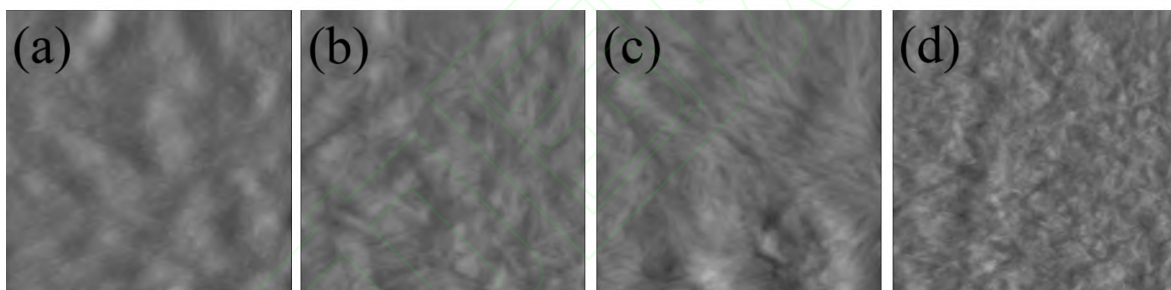


Fig. 6 AFM Images of WPU (a), WPU/SiO<sub>2</sub>-1 (b), WPU/SiO<sub>2</sub>-2 (c) and WPU/SiO<sub>2</sub>-3 (d)

## 2.4 SEM 与 AFM 分析

为了直观地了解 SiO<sub>2</sub> 对 WPU 胶膜微相分离和结晶性能的影响, 对 WPU 和 WPU/SiO<sub>2</sub> 胶膜断面进行 SEM 分析, 如 Fig. 5 所示。其中亮色区域为高模量的硬段相, 黑色区域为低模量的软段相。从图中可以看出, WPU 硬段和软段各自聚集, 呈现出明显的相分离, 随着 SiO<sub>2</sub> 用量的增加, 硬段逐渐变为连续相分散在软段相中, 软硬段间相容性增强, 微相分离程度减弱。SiO<sub>2</sub> 的引入使更多的硬段溶于软段, 阻碍了软段有序化聚集, 使软段结晶性能减弱。这与 DSC 和 XRD 分析是一致的。

Fig. 6 是 WPU 和 WPU/SiO<sub>2</sub> 胶膜 AFM 的相图。图中颜色较暗分布在“波谷”处的部分代表低模量的 WPU 软段相, 而明亮、突起部分代表高模量的 SiO<sub>2</sub> 粒子或 WPU 硬段相。从 Fig. 6(a) 可以看出, WPU 具有明显相隔的亮区和暗区, 呈现出显著的微相分离。随着 SiO<sub>2</sub> 用量的增加, 亮区和暗区的聚集程度都减弱, 硬段以较小且零散的形式分布于软段相中,

说明软硬段的相容性增强。这进一步验证了“纳米 SiO<sub>2</sub> 的引入, 降低了聚氨酯软硬段的微相分离, 增加了软硬段的相容性”这一结论。

Tab. 3 The Influence of Nano-SiO<sub>2</sub> Amount on the Properties of WPU and WPU/SiO<sub>2</sub> Films

Sample	Water contact angle (°)	Absorption ratio (%)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
WPU	60.30	33.20	10.65	444.15
WPU/SiO <sub>2</sub> -1	66.70	28.45	15.84	390.77
WPU/SiO <sub>2</sub> -2	71.30	24.26	21.05	317.43
WPU/SiO <sub>2</sub> -3	70.20	26.05	23.72	201.54

## 2.5 纳米 SiO<sub>2</sub> 用量对胶膜综合性能的影响

聚合物材料的微相分离和结晶等微观形态结构对材料的宏观性能具有重要影响。为此考察了 SiO<sub>2</sub> 用量对胶膜宏观性能的影响。从 Tab. 3 可知, SiO<sub>2</sub> 的引入, 水对胶膜的接触角从 60.30° 增大到 71.30°, 吸水率

则从 33.20% 降低至 24.26%。说明胶膜的耐水性得到提高。因为 WPU 具有较大的微相分离程度, 水分子容易进入到软段微区而发生溶胀, 使耐水性不好。改性 SiO<sub>2</sub> 以化学键的形式键入到 WPU 分子链中提高了分子链的交联程度, 阻止了水分子的渗入, 有效提高了胶膜的疏水性和耐水性。但是当 SiO<sub>2</sub> 量增加到 3% 后, 耐水性反而减弱。这是因为当 SiO<sub>2</sub> 含量进一步增加, 分子链的规则性被严重破坏, 导致结晶度过低, 胶膜的孔隙率变大, 水分子也容易渗透。

由 Tab. 3 中力学性能数据可以看出, 随着 SiO<sub>2</sub> 用量的增加, 胶膜的拉伸强度增大, 断裂伸长率减小。这是因为尽管 SiO<sub>2</sub> 的引入使胶膜的结晶度降低, 起到了削弱胶膜的力学强度效果。但是, SiO<sub>2</sub> 与 WPU 通过化学键和分子间作用力形成交联网络结构, 起到有效分散应力的作用。同时分散的 SiO<sub>2</sub> 粒子作为应力集中物, 在胶膜受到外力时, 可以产生大量的微裂纹, 吸收大量的能量, 共同作用使复合材料力学性能得到提高。当 SiO<sub>2</sub> 质量分数提高为 3% 时, 胶膜的拉伸强度并没有明显提高, 断裂伸长率反而显著降低, 这是由于过量的 SiO<sub>2</sub> 使胶膜的结晶度严重降低, 导致胶膜的拉伸强度并没有提高, 断裂伸长率反而急剧降低。由此可见, 控制适当的微相分离程度, 才能使胶膜具有最佳的综合性能。由上述分析可知, 当 SiO<sub>2</sub> 的质量分数为 2% 时, 胶膜具有适当的结晶度, 复合材料具有最佳的耐水性和力学性能。

### 3 结论

## Effect of Nano-SiO<sub>2</sub> on the Phase Morphology and Film Properties of Waterborne Polyurethane

Wei Zhou, Heqing Fu, Caibin Yan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**ABSTRACT:** Nano-SiO<sub>2</sub>/waterborne polyurethane (SiO<sub>2</sub>/WPU) hybrid dispersions were prepared with the pre-polymer of isophorone diisocyanate (IPDI), polybutylene adipate (PBA) and modified nano-SiO<sub>2</sub>. The influence of nano-SiO<sub>2</sub> content on phase morphology, crystallization and film properties of SiO<sub>2</sub>/WPU were investigated by FT-IR, XRD, DSC, SEM and AFM. The experimental results show that the degree of ordered hydrogen bonding decreases, and the degree of disordered hydrogen bonding increases when the content of nano-SiO<sub>2</sub> increases. SEM and AFM images show that the phase separation between soft and hard segment decreases. The relative crystallinity of the films decreases from 59.62% to 23.69%. All of these experimental results indicate that the addition of nano-SiO<sub>2</sub> improves the compatibility of soft and hard segment and decreases the crystallization of the cast films. The nanocomposites have the best water resistance and mechanic properties when the mass fraction of modified nano-SiO<sub>2</sub> is 2%.

**Keywords:** nona-SiO<sub>2</sub>; waterborne polyurethane; microphase separation; crystallization property

实验用 KH550 改性的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子与聚氨酯预聚体反应制备出 SiO<sub>2</sub>/WPU 杂化材料。FT-IR 结果表明, 随着 SiO<sub>2</sub> 用量增加, 体系氢键化程度降低, 软硬段的相容性增强; XRD 和 DSC 结果表明, SiO<sub>2</sub> 的引入使软段的结晶程度降低; SEM 和 AFM 结果进一步证实软段和硬段的微相分离程度随着 SiO<sub>2</sub> 用量增加而显著减弱。这些结果说明, SiO<sub>2</sub> 的引入增加了软硬段的相容性, 降低了软段的结晶性能。由 SiO<sub>2</sub>/WPU 胶膜的耐水性和力学性能分析可发现, 当 SiO<sub>2</sub> 的质量分数为 2% 时, 胶膜具有适当的结晶度, 复合材料具有最佳的耐水性和力学性能。

### 参考文献:

- [1] Sun D X, Miao X, Zhang K J, *et al.* Triazole-forming waterborne polyurethane composites fabricated with silane coupling agent functionalized nano-silica[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 361(2): 483-490.
- [2] Luo Z, Hong R Y, Xie H D, *et al.* One-step synthesis of functional silica nanoparticles for reinforcement of polyurethane coatings[J]. *Powder Technology*, 2012, 218: 23-30.
- [3] Rostami M, Ranjbar Z, Mohseni M. Investigating the interfacial interaction of different aminosilane treated nano silicas with a polyurethane coating[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(3): 899-904.
- [4] Su T, Wang G Y, Wang S L, *et al.* Fluorinated siloxane-containing waterborne polyurethaneureas with excellent hemocompatibility waterproof and mechanical properties[J]. *European Polymer Journal*, 2010, 46(3): 472-483.
- [5] Zhou H, Chen Y, Fan H J, *et al.* The polyurethane/SiO<sub>2</sub> nano-hybrid membrane with temperature sensitivity for water vapor permeation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 318(1-2): 71-78.