

文章编号: 1001- 2486(2010) 01- 0051- 06

高官能度水性聚氨酯丙烯酸酯/ 纳米  $\text{SiO}_2$  杂化材料的制备及性能\*

张 彤, 吴文健, 胡碧茹

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

**摘 要:**以聚己内酯二醇(PCL)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二羟甲基丙酸(DMPA)和季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)为原料,合成了高官能度水性聚氨酯丙烯酸酯 WPUA。以 WPUA 为有机相, $\gamma$ - 甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(TMSPM)改性纳米  $\text{SiO}_2$  为无机相,制备了水性光固化有机/无机纳米杂化体系。通过傅立叶变换红外光谱对合成产物进行了表征,并对杂化薄膜的表面形貌、热稳定性、光固化动力学及力学性能进行了分析。结果表明合成了预期产物,杂化体系中改性纳米  $\text{SiO}_2$  分散均匀稳定;随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加,材料的热稳定性、力学性能均有明显提高;不同  $\text{SiO}_2$  条件下体系均保持了较高的光固化速率和最终凝胶含量。

**关键词:**水性;光固化;聚氨酯丙烯酸酯;  $\text{SiO}_2$ ; 杂化材料

中图分类号:TQ323 文献标识码:A

## Preparation and Properties of Multifunctional Waterborne Polyurethane Acrylate/Nanosilica Hybrid Materials

ZHANG Tong, WU Wen-jian, HU Bi-ru

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** A novel multifunctional UV-curable waterborne polyurethane acrylate (WPUA) was synthesized from polycaprolactone diols(PCL), isophorone diisocyanate(IPDI), dimethylol propionic acid (DMPA) and pentaerythritol triacrylate(PETA). Waterborne UV-curable hybrid materials were prepared from WPUA as organic phase and  $\gamma$ -trimethoxysilyl-propyl methacrylate (TMSPM) modified nanosilica as inorganic phase. The structure of products was characterized by FT-IR spectrum, and the surface morphology, thermal stability, UV curing kinetics and mechanical properties of hybrid films were investigated. The results showed that the structure was identified and the modified nanosilica was dispersed into hybrids homogeneously and stably. Furthermore, it has been found that the thermal stability and mechanical properties of hybrid films were improved with the addition and increase of nanosilica, while the curing rate and final gel content were still in good levels.

**Key words:** waterborne; UV curable; polyurethane acrylate;  $\text{SiO}_2$ ; hybrids

水性光固化材料兼具水性聚合物与光固化聚合物两者的优点,具有环保无毒、高效节能、力学性能优异等特点,在木器涂料、生物材料、电子材料、建筑材料及印刷油墨等领域均展现出广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>。将水性光固化聚合物中引入无机纳米粒子制备有机/无机纳米杂化材料,可使聚合物的柔韧性与无机纳米材料的刚性、尺寸稳定性和热稳定性结合于一体,既能显著提升材料的综合性能,又具有纳米粒子的特殊性能,引起了研究者的极大兴趣<sup>[4-7]</sup>。

水性光固化有机/无机纳米杂化材料在制备过程中,通常存在有机、无机、水三相的分散性问题。解决该问题最有效的方法就是将纳米粒子表面功能化<sup>[8]</sup>,通过将粒子表面引入功能性官能团,减少粒子间的团聚,并可在一定条件下与有机相接枝、共聚等形成较强的化学连接。此外,与传统的水性体系不同,水性光固化杂化材料需要较强的紫外光辐照引发共聚,这就必须克服纳米  $\text{SiO}_2$  对紫外光较强的屏蔽作用,而目前报道的水性光固化聚合物中不饱和官能度大多比较低,涂膜难以达到理想的交联密度和力学性能<sup>[9]</sup>。

\* 收稿日期:2009- 06- 03

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET- 07- 0224)

作者简介:张彤(1981-),男,博士生。

本文制备出一种新型的高官能度水性光固化/纳米 SiO<sub>2</sub> 杂化材料。为克服纳米粒子对紫外光的屏蔽问题,有机聚合物采用了高官能度的季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)进行封端,可显著提高薄膜的固化速率和交联密度;无机相纳米 SiO<sub>2</sub> 表面则采用 γ- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(TMSPM)进行了改性,有效解决了其团聚及与聚合物间的相容性问题。该杂化体系具有独特的优势,改性 SiO<sub>2</sub> 由于表面疏水,会分散于嵌段聚合物所形成的乳粒内部,从而形成稳定的核壳结构;当光引发作用时,聚合物与无机粒子表面的不饱和基团发生自由基聚合,使杂化体系中不相容的有机和无机两相以接枝、共聚的方式实现化学键合,从而大大增强了两相间作用力和稳定性。本文对该杂化材料的制备进行了研究,并对其结构、表面形貌、光固化性能、热稳定性能及力学性能等进行了分析和表征。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业纯,江门科田化工公司;二羟甲基丙酸(DMPA),工业纯,湖州长盛公司;聚己内酯二醇(PCL),工业纯,日本大赛璐公司;二丁基锡二月桂酸酯(DBTDL),化学纯,广州增城中顺助剂公司;季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),工业纯,广州千湖公司;三乙胺(TEA),分析纯,天津科密欧化学试剂开发中心;乙二胺(EDA),分析纯,天津科密欧化学试剂开发中心;γ- 甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷(TMSPM),工业纯,湖南德邦化工公司;纳米 SiO<sub>2</sub>(20nm),上海环谷新材料科技发展公司。

### 1.2 合成路线

水性聚氨酯丙烯酸酯(WPUA)的产物分子结构见图1,WPUA/纳米 SiO<sub>2</sub> 杂化材料的合成过程见图2。

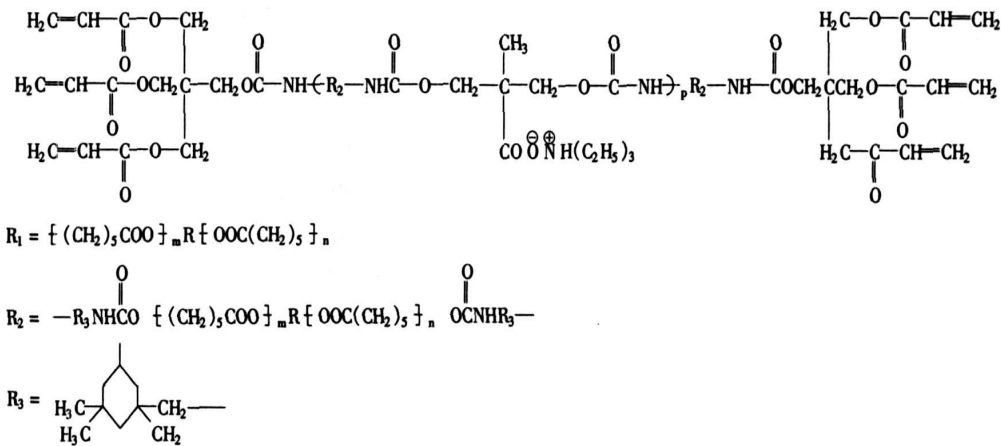


图1 高官能度 WPUA 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of multifunctional WPUA

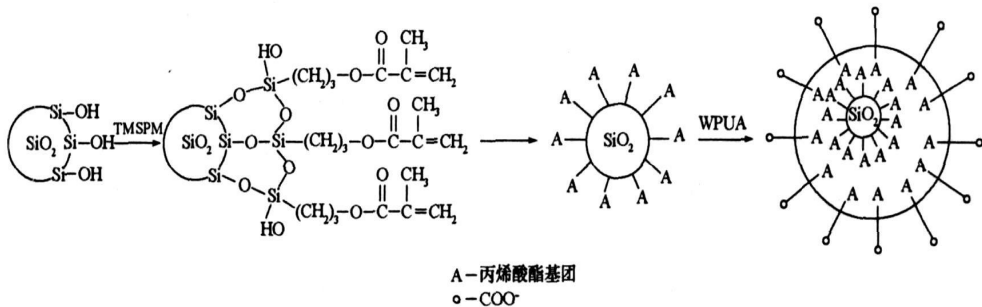


图2 WPUA/纳米 SiO<sub>2</sub> 杂化材料的制备路线

Fig.2 Synthetic route of WPUA/SiO<sub>2</sub> hybrids

### 1.3 合成步骤

#### 1.3.1 原料脱水

在装有搅拌器、冷凝管的三口烧瓶中加入计量的 PCL, 升温至 110℃后真空脱水 2h; 降温至 70℃, 加入 DMPA 后继续真空脱水 2h。

#### 1.3.2 WPUA 的合成

保持温度为 70℃, 在三口烧瓶中加入 IPDI 及少量催化剂 DBTDL, 在氮气氛围保护下反应至 -NCO 含量达到理论值。之后, 将体系中加入计量的 PETA, 以适量的丙酮调节黏度, 升温至 85℃继续反应得到预聚体。降温至 60℃, 加 TEA 中和成盐, 并加入去离子水强烈搅拌乳化。最后加入 EDA 扩链, 减压蒸馏除去丙酮即得到高官能度 WPUA 乳液。

#### 1.3.3 WPUA/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合乳液的制备

在 500mL 的三口烧瓶中, 将纳米 SiO<sub>2</sub>、丙酮、盐酸和去离子水以一定比例混合均匀, 并于 60~ 80℃条件下回流状态下搅拌 2h, 离心分离 30min 后烘干; 将上步干燥的纳米 SiO<sub>2</sub> 加入到 TMSPM 的乙醇溶液中, 在回流状态下搅拌 2h, 离心分离 30min, 80℃下烘干, 即得粉体的改性纳米 SiO<sub>2</sub>。向 WPUA 中加入不同质量比的改性纳米 SiO<sub>2</sub>, 用超声波分散一定时间, 并加入总质量比 1.5% 的光引发剂 Darocur 1173, 搅拌均匀后形成稳定的 WPUA/ 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合乳液。

### 1.4 薄膜固化

利用涂膜涂布器将 WPUA/SiO<sub>2</sub> 纳米复合乳液在石英片表面涂膜, 膜厚 30~ 100μm, 60℃下烘干, 并以履带式 UV 固化机(3kW)对薄膜进行 UV 辐照, 以秒表计时, 当手指以一定的压力触摸薄膜表面而不粘手指时, 可认为已经表面固化。

### 1.5 表征与分析

利用 Nicolet- FT5700 型 FT- IR 红外光谱仪定性分析聚合物和纳米粒子的结构; 采用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜观察薄膜的表面形貌; 采用 CDR- 34P 差示扫描热分析仪对样品进行热分析(TGA), 氮气气氛, 升温速率为 10℃·min<sup>-1</sup>; 按照 GB/T6739- 1996 测定杂化聚合物膜的硬度; 按照 GB/T1731- 93 测定杂化聚合物膜的柔韧性; 按照 GB/T1732- 93 测定杂化聚合物膜的耐冲击性。

凝胶含量测定方法如下: 将固化后的薄膜称重得初始质量 W<sub>0</sub>, 然后置于索式提取器中以甲苯抽提 24h, 取出样品擦干表面, 60℃下真空干燥 24h, 称重得质量 W, 则样品的凝胶含量为:

$$w(\%) = \frac{W}{W_0} \times 100\%$$

每个样品重复三次, 取其平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 WPUA 及改性前后纳米 SiO<sub>2</sub> 的红外结构表征

图 3(a) 为水性光固化树脂 WPUA 的 FT- IR 谱图。3388cm<sup>-1</sup> 处为较窄的 N- H 基伸缩振动峰, 表明在合成过程中 IPDI 的 -NCO 与 -OH 发生反应形成了氨基键。由于 N- H 伸缩振动向低波数移动(游离态 N- H 基 3447cm<sup>-1</sup> ~ 3660cm<sup>-1</sup>), 且 1722cm<sup>-1</sup> 处 C= O 基的特征吸收峰也发生了红移(不受氢键作用时为 1730cm<sup>-1</sup> ~ 1745cm<sup>-1</sup>), 说明该产品硬段中存在大量的氢键<sup>[10]</sup>。2270cm<sup>-1</sup> 处无明显特征峰, 即没有 -NCO 基团残留, 表明 IPDI 已反应完全。2939cm<sup>-1</sup>、2863cm<sup>-1</sup> 处为 -CH<sub>2</sub> 的伸缩振动吸收峰, 1664cm<sup>-1</sup> 处为 C= C 的伸缩振动吸收峰, 1357cm<sup>-1</sup> 处为 C- N 伸缩振动吸收峰, 1117cm<sup>-1</sup> 处为 C- O 的特征吸收峰。由以上所有数据可以看出, 所有特征官能团均表现出明显的吸收峰, 合成了预期产物。

图 3(b) 为改性前后纳米 SiO<sub>2</sub> 在 1550cm<sup>-1</sup> ~ 1850cm<sup>-1</sup> 范围的 FT- IR 谱图。由图中可以看出, 改性前纳米 SiO<sub>2</sub>( 见曲线 a) 在 1662cm<sup>-1</sup> 处有较大的吸收, 表明 SiO<sub>2</sub> 粉体表面存在不饱和 C= C 基团; 经 TMSPM 表面改性并分离提纯后( 见曲线 b), 纳米 SiO<sub>2</sub> 在 1720cm<sup>-1</sup> 处出现 C= O 的伸缩振动峰, 且

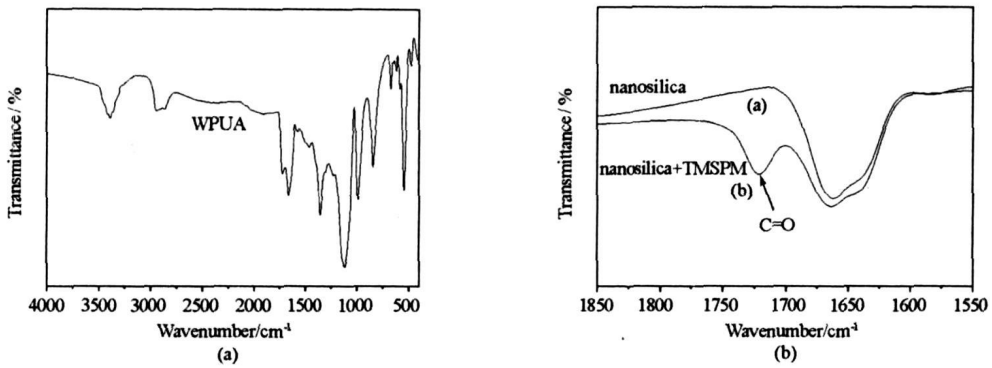


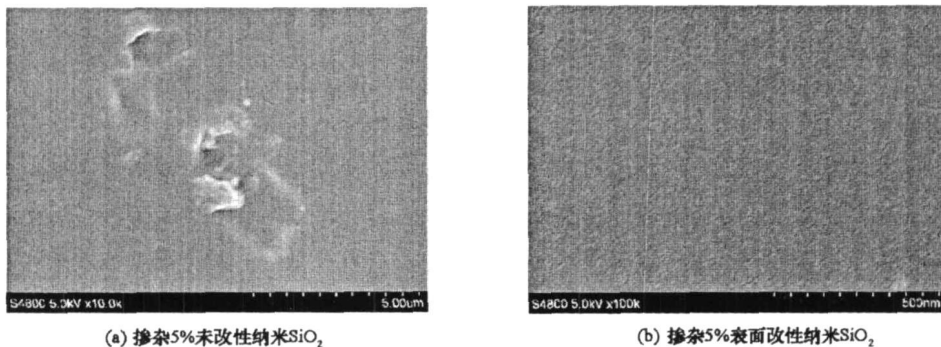
图3 WPUA(A)及改性前后纳米SiO<sub>2</sub>(B)的FT-IR谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of WPUA (a) and WPUA/SiO<sub>2</sub> hybrids (b)

1662cm<sup>-1</sup>处仍保持了C=C吸收峰,表明硅烷偶联剂TMSPM接到了纳米SiO<sub>2</sub>的颗粒表面,并使其表面富含丙烯酸酯基团。

## 2.2 WPUA/SiO<sub>2</sub>杂化材料的表面形貌分析

分别采用改性前和改性后的纳米SiO<sub>2</sub>(质量分数为5%)与WPUA制备出杂化体系,并利用SEM对薄膜表面形貌进行观察,结果见图4(a)和图4(b)。由图4(a)中可以看出,未改性纳米SiO<sub>2</sub>粒子在聚合物基体中分散不均匀,材料表面出现微米级的孔洞或破损结构。这是由于纳米SiO<sub>2</sub>颗粒具有巨大的表面积和特殊的表面性能,易团聚形成大尺寸粒子。因此,当SiO<sub>2</sub>粒子直接加入WPUA乳液中分散时,在水相或聚合物微粒中都缺乏亲和性,会存在明显的相分离,难以形成稳定的复合乳液。当聚合物交联固化时,SiO<sub>2</sub>粒子与聚合物分子间无较强的化学键合,因而在膜表面易发生滑移和脱落,使材料表面存在缺陷。



(a) 掺杂5%未改性纳米SiO<sub>2</sub>

(b) 掺杂5%表面改性纳米SiO<sub>2</sub>

图4 WPUA/SiO<sub>2</sub>杂化材料的表面形貌SEM照片

Fig. 4 Field emission SEM pictures of WPUA/SiO<sub>2</sub> hybrids

图4(b)为改性后纳米SiO<sub>2</sub>粒子与WPUA形成杂化体系的表面形貌,材料表面均一,无粒子团聚现象或表面缺陷。这是由于在改性过程中,偶联剂TMSPM与纳米SiO<sub>2</sub>表面的羟基发生反应,脱水缩合使粒子表面形成具有丙烯酸酯基团的有机物膜<sup>[11]</sup>,由于在制备过程中采用超声分散并控制SiO<sub>2</sub>粒子的含量,可使粒子的空间位阻效应最大化,从而克服团聚现象,大大提高其与聚合物的相容性<sup>[12]</sup>。该杂化体系从纳米尺度上形成均一稳定的结构,这也表明,在光固化时,聚合物基体与SiO<sub>2</sub>表面的丙烯酸酯基团发生了自由基聚合,无机网络与有机网络在纳米级形成化学交联。

## 2.3 WPUA/SiO<sub>2</sub>杂化材料的光固化行为

纳米SiO<sub>2</sub>具有较强的紫外屏蔽效应,可显著降低光引发剂的引发效率及聚合物的凝胶化速率,使膜表面发粘、不干,而提高体系中的C=C的含量及其转化率,则可大大改善其光固化性能<sup>[13]</sup>。通过将

PETA 封端预聚物, 制备出六官能度的 WPUA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料, 有效改善了其光固化性能, 结果见图 5。图中可以看出, 当不含纳米 SiO<sub>2</sub> 时, 体系具有较高的光固化速率, 固化 2s 后其凝胶含量即达到了 80%; 当 SiO<sub>2</sub> 含量为 5% 时, 体系的凝胶化速率明显减慢, 表现出 SiO<sub>2</sub> 对紫外光明显的屏蔽作用; 当 SiO<sub>2</sub> 含量进一步提高至 10% 时, 其凝胶化速率略有降低, 屏蔽作用有限。同时, 不同 SiO<sub>2</sub> 含量条件下三个样品的最终凝胶含量均达到了 80% 左右, 表明当杂化体系中 SiO<sub>2</sub> 控制在一定含量时, 虽然体系初始的凝胶速率受到明显降低, 但对最终的 C=C 转化率影响不大, 有效减弱了 SiO<sub>2</sub> 对紫外光屏蔽作用的影响。

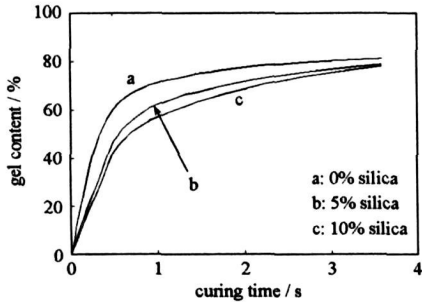


图 5 WPUA 及 WPUA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的凝胶性能  
Fig. 5 Gel properties of WPUA and WPUA/SiO<sub>2</sub> hybrids

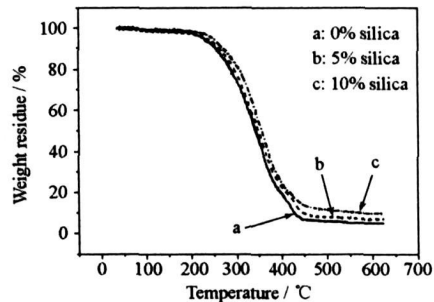


图 6 WPUA 及 WPUA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的 TGA 曲线  
Fig. 6 TGA curves of WPUA and WPUA/SiO<sub>2</sub> hybrids

## 2.4 WPUA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的热稳定性

利用 TGA 曲线对 WPUA 及相应的 WPUA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的热稳定性进行了研究(见图 6), 其中样品的初始分解温度和最大失重的分解温度分别以  $T_i$  和  $T_m$  来表示。由图中可以看出, WPUA(a) 的  $T_i$  为 221 °C, 而 SiO<sub>2</sub> 含量分别为 5%(b) 和 10%(c) 的 WPUA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料其  $T_i$  分别为 239 °C 和 251 °C, 这表明随着无机网络的引入及其含量的提高, 材料的初始分解温度有所提高; 当温度升至样品最大失重时, WPUA 对应的  $T_m$  为 443 °C, 杂化体系对应的  $T_m$  则分别为 447 °C(b) 和 449 °C(c), 表明其最大失重热分解温度也有所提高, 热稳定性得到了加强。

出现上述结果的原因是由于纳米 SiO<sub>2</sub> 改性后在其表面引入了丙烯酸酯基团, 在光引发固化过程中, 热稳定性极高的无机 SiO<sub>2</sub> 通过自由基聚合以共价键的形式接枝于聚氨酯聚合物骨架之中, 有效延缓和阻碍了聚合物的热分解过程, 提高了热稳定性能。由于聚氨酯分子链段中硬段(如氨基酯基等)的分解温度一般在 200~ 260 °C, 软段(如聚酯、聚醚链段等)的分解温度一般在 300~ 350 °C<sup>[14-15]</sup>。因此, 杂化材料中无机 SiO<sub>2</sub> 的引入, 可明显增强聚合物中硬段的热稳定性, 当温度进一步升高时, 无机网络与聚合物间的作用力(如共价键、氢键等)大多被破坏, 因此对分解温度较高的软链段的热稳定性影响较小。

## 2.5 WPUA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的力学性能

表 1 为不同 SiO<sub>2</sub> 含量对 WPUA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的铅笔硬度、柔韧性、耐冲击性的影响。实验结果表明, 随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增加, WPUA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的硬度和耐冲击性增强, 而柔韧性略有下降。这是由于无机网络的引入, 相当于提高了硬段含量, 增强了材料的刚性和强度, 因而硬度提高, 柔韧性降低; 当受到外力冲击时, 由于刚性纳米粒子与基体树脂的泊松比不同, 会产生更多微裂纹, 吸收更多的冲击能, 因而表现为耐冲击性提高。

表 1 不同 SiO<sub>2</sub> 含量条件下 WPUA/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的机械性能

Tab. 1 The mechanical properties of WPUA/SiO<sub>2</sub> hybrid materials with different SiO<sub>2</sub> contents

SiO <sub>2</sub> content( % )	0	1	2	4	6	10
Pencil hardness	H	H	2H	2H	2H	2H
Flexibility(mm)	1	1	1	1	1	2
Impact strength(kg·cm)	45	45	45	45	50	50

### 3 结论

合成了一种新型的具有高官能度的水性光固化/纳米 $\text{SiO}_2$ 杂化材料,改善了体系的光固化性能及纳米粒子在水性光固化体系中的分散稳定性。红外光谱和FESEM结果表明得到了预期产物,且无机纳米粒子在聚合物中获得了均一稳定的分散。纳米 $\text{SiO}_2$ 的引入,提高了聚合物的热稳定性、硬度、耐冲击性能等,并保持了较佳的光固化性能,因而大大扩展了其应用领域。

### 参考文献:

- [1] Otts D B, Heidenreich E, Urban M W. Novel Waterborne UV-crosslinkable Thiol-ene Polyurethane Dispersions: Synthesis and Film Formation[J]. *Polymer*, 2005, 46: 8162- 8168.
- [2] Berg K J, Ven L G, Haak H J. Development of Waterborne UV-A Curable Clearcoat for Car Refinishes[J]. *Progress in Organic Coating*, 2008, 61: 110- 118.
- [3] Ha J W, Park I J, Kim D K, et al. Surface Properties of Core-shell Particles Containing Perfluoroalkyl Acrylate in Shell[J]. *Surface Science*, 2003, 532- 535: 328- 333.
- [4] Chen S, Sui J, Chen L, et al. Polyurethane-nanosilica Hybrid Nanocomposites Synthesized by Frontal Polymerization[J]. *Polym Sci Part A: Polym Chem* 2005, 43: 1670- 1680.
- [5] Kim B K, Seo J W, Jeong H M. Properties of Waterborne Polyurethane/nanosilica Composite[J]. *Macromol Res* 2003, 11: 198- 201.
- [6] Yang C H, Liu F J, Liu Y P, et al. Hybrids of Colloid Silica and Waterborne Polyurethane[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 302: 123- 132.
- [7] 钱斯文,王建方,吴文健,等.SiO<sub>2</sub>溶胶不同掺杂方式对含氟聚丙烯酸酯/SiO<sub>2</sub>杂化涂层性能的影响[J]. *国防科技大学学报*, 2008, 30(2): 22- 27.
- [8] Jeon H T, Jang M K, Kim B K, et al. Synthesis and Characterizations of Waterborne Polyurethane-silica Hybrids Using Sol-gel Process[J]. *Colloids and Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, 302: 559- 567.
- [9] Bauer F, Flyunt R, Czihal K, et al. UV Curing and Matting of Acrylate Coatings Reinforced by Nano-silica and Micro-coumdum Particles[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 60: 121- 126.
- [10] 朱冰,汤克勇,王全杰,等.正丁胺为扩链剂合成水性聚氨酯皮革涂饰剂[J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(3): 88- 91.
- [11] Daniels M W, Sefcik J, Francis L F, et al. Reactions of a Trifunctional Silane Coupling Agent in the Presence of Colloidal Silica Sols in Polar Media[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1999, 219: 351- 356.
- [12] 王亚强,李玉平,贺卫卫,等.核壳型纳米SiO<sub>2</sub>-聚丙烯酸酯复合乳液的制备及应用[J]. *涂料工业*, 2006, 36(1): 1- 4.
- [13] Bai C Y, Zhang X Y, Dai J B, et al. A New UV Curable Waterborne Polyurethane: Effect of C=C Content on the Film Properties[J]. *Progress in Coatings*, 2006, 55: 291- 295.
- [14] Yeganeh H, Shamekhi M A. Poly(urethane-imide imide), a New Generation of Thermoplastic Polyurthane Elastomer with Enhanced Thermal Stability[J]. *Polymer*, 2004, 45: 359- 365.
- [15] Kim B S, Park S H. Nanosilica-reinforced UV-cured Polyurethane Dispersion[J]. *Colloid Polym Sci*, 2006, 284: 1067- 1072.