

一种环保型水性聚氨酯消光材料的制备

冯发维¹, 马 慧², 王晓丹¹, 郭嘉吻^{1*}

¹四川科技职工大学公共安全研究中心, 四川 成都

²成都工业学院材料与环境工程学院, 四川 成都

Email: fengfaweikzd@163.com, *guojiahuphd@163.com

收稿日期: 2021年5月26日; 录用日期: 2021年6月14日; 发布日期: 2021年6月21日

摘 要

制备了一种水性消光材料。使用红外光谱、激光粒度仪、扫描电镜、拉伸仪、光泽度仪等对材料的性能进行了研究, 结果表明: 材料性能优异, 具有作为一种新型的环保消光材料的潜力。

关键词

水性聚氨酯, 消光, 绿色环保

Preparation of an Environmental Friendly Waterborne Polyurethane Matting Material

Fawei Feng¹, Hui Ma², Xiaodan Wang¹, Jiahu Guo^{1*}

¹Public Safety Research Center, Science and Technology University of Sichuan Staff, Chengdu Sichuan

²College of Material and Environmental Engineering, Chengdu Technological University, Chengdu Sichuan

Email: fengfaweikzd@163.com, *guojiahuphd@163.com

Received: May 26th, 2021; accepted: Jun. 14th, 2021; published: Jun. 21st, 2021

Abstract

A water-based matting material was prepared. The properties of the material were studied by infrared spectroscopy, laser particle size meter, scanning electron microscope, extensometer and glossometer. The results showed that the material has excellent performance and has the potential of being a new type of environmental protection extinction material.

*通讯作者。

Keywords

Waterborne Polyurethane, Matt, Green Environmental Protection

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

消光, 即光线被光路中的物质吸收和散射, 亮度因此减弱的现象。涂膜材料的消光性主要取决于形成适当的非均相膜, 膜内存在的微粒及复杂的膜相, 可导致涂膜的光学不均匀性, 对光线有较强的漫反射和散射, 其综合结果便产生了消光[1]。消光涂料是近几年发展迅速的涂料品种, 它的出现, 顺应了人们追求高档、时尚的审美理念, 而且使用消光涂料, 可以避免产生危险的反光, 刺激行人或汽车司机的眼睛等。此外, 经济实用是选择涂料表面状态的另一个重要因素。比如, 当某些基材被擦伤、有轻微凹坑以及弄脏时, 采用消光涂料可以掩饰这些缺陷, 使外观均匀一致, 而涂覆光亮漆却难以掩盖此类瑕疵。消光涂料广泛应用于汽车、造纸、塑料、家具、地面涂饰、金属和涂料涂饰、电泳涂料、墙纸、皮革表面等领域各种材料的表面涂饰[2] [3] [4] [5]。

随着人们对环境保护需求的发展, 消光涂料逐步从溶剂型过渡到水性涂料方面, 向绿色环保方向发展[6]。目前, 水性聚氨酯消光涂料应用较为广泛的是在水性聚氨酯分散体中加入大量二氧化硅消光剂, 消光剂的使用会导致体系的稳定性降低, 易发生沉降, 生产商常用提高黏度的方法解决这一现象, 导致一般的消光涂料的黏度一般在 1500 mPa·s 以上, 适用性受到一定限制。本研究针对上述问题, 研发了亲水性水性聚氨酯预聚体, 将 SiO₂ 在的 KH-551 水溶液中进行改性处理, 再其水溶液直接加入水性聚氨酯的预聚体进行乳化, 使改性后 SiO₂ 的表面带有活性-NH₂ 参与异氰酸酯(-NCO)反应, 进行扩链, 得到 SiO₂ 接枝聚氨酯链段的水性聚氨酯消光涂料, 并对其综合性能进行分析研究, 得到一种高性能、绿色环保的新型水性消光涂料。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、HDI 缩二脲(N-100), 工业品, 山东万华化学; 聚己酸内酯(PCL, M_n = 1000)、聚己二酸丁二醇酯(PBAM_n = 1000), 工业品, 拜耳化学(德国); 二羟甲基丙酸(DMPA), 工业品, 上海和铄化工; 三乙胺(TEA), 工业品, 成都星宇化工; 丙酮, 工业品, 北京燕山化工; 环烷酸铋, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 硅烷偶联剂(KH-551), 工业品, 江苏晨光偶联剂有限公司; 二氧化硅(SD540, 粒径 D₅₀ = 4.0 μm, 无表面处理), 工业品, 北京赛德莱航天科技有限公司(中国); 分散剂 735W, 工业品, 迪高化工公司。

2.2. 实验方法

按计算配方将质量分数为 12.45% SiO₂ 分散到的质量分数为 63.04%的去离子水中, 用分散剂快速分散 10 min, 用激光粒度仪检测分散后 SiO₂ 的粒径接近实际尺寸后, 加入质量分数为 1.86%的硅烷偶联剂 KH-551, 在 40℃下反应 3 h, 检测 SiO₂ 的粒径后降温备用。按计算好的配比将质量分数为 12.45%聚己酸

内酯和质量分数为 6.22% 聚己二酸丁二醇酯投入四口瓶中脱水抽真空后, 加入质量分数为 6.22% 的 IPDI 和质量分数为 0.75% 的 N-100、催化剂环烷酸铋, 在指定温度下反应直至达到理论 NCO 值, 再加入质量分数为 1.86% 的 DMPA, 直至反应到预定 NCO 值, 加入质量分数为 1.46% 的三乙胺盐化, 期间可以加少量丙酮降黏。将上述的 KH-551 改性处理 SiO_2 水溶液水性聚氨酯的预聚体进行乳化, 利用 KH-551 上的氨基进行扩链, 得到水性聚氨酯消光涂料。

2.3. 测试与表征

用 TENSOR 37 傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司)对产品进行测试, 扫描波数 $4000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 2 cm^{-1} 。用 Mastersizer 3000 激光粒度分析仪(英国 Malvern 公司)对产品粒径进行测试, 测试温度 25°C , pH 为 7 的环境下测试。用 SNB-1A 型旋转黏度计(上海方瑞仪器)对产品的黏度进行测试, 测试温度 25°C , 转速为 750 r/min 。用 BYK 4563 光泽度计(德国 BYK 仪器公司)对消光涂膜的光泽度进行测试。用 GeminiSEM 500 扫描电镜(德国 ZEISS 公司)对涂膜的表面进行分析, 测试温度 25°C , 扫面范围 $5\text{ }\mu\text{m}\times 5\text{ }\mu\text{m}$ 。用 Tensile 1000 电子拉力机(香港 Tony 仪器)对涂膜的力学性能进行测试, 测试温度 25°C , 样品为 $25\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ 的哑铃型式样, 拉伸速率 100 mm/s 。

3. 结果与讨论

3.1. SiO_2 表面处理前后的分析

SiO_2 表面极性很强, 易团聚。 SiO_2 通常在表面处理后进行干燥和研磨, 这可能导致粒度分布不均匀。本研究通过在水溶液中直接处理 SiO_2 来防止团聚。处理后的 SiO_2 用乙醇反复洗涤, 然后离心, 最后在 100°C 下干燥 3 小时。硅烷偶联剂 KH551 表面处理 SiO_2 的红外光谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 3422 cm^{-1} 处的峰是 -NH 的拉伸振动峰[6]。 1637 cm^{-1} 附近的吸收峰是由吸收水和表面羟基引起的弯曲 H-O-H 振动峰[7]。 1109 cm^{-1} 、 805 cm^{-1} 和 470 cm^{-1} 附近的吸收峰源自 Si-O-Si 键的拉伸和弯曲振动[8]。改性 SiO_2 在 2930 cm^{-1} 和 1478 cm^{-1} 处具有 CH_2 中 C-H 的对称和不对称拉伸振动峰[9]。此外, $3400\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰因接枝有机物中的 N-H 和 O-H 而增强和加宽[1]。这些特征反映了 SiO_2 表面处理的成功, 改性 SiO_2 表面接枝了活性基团。

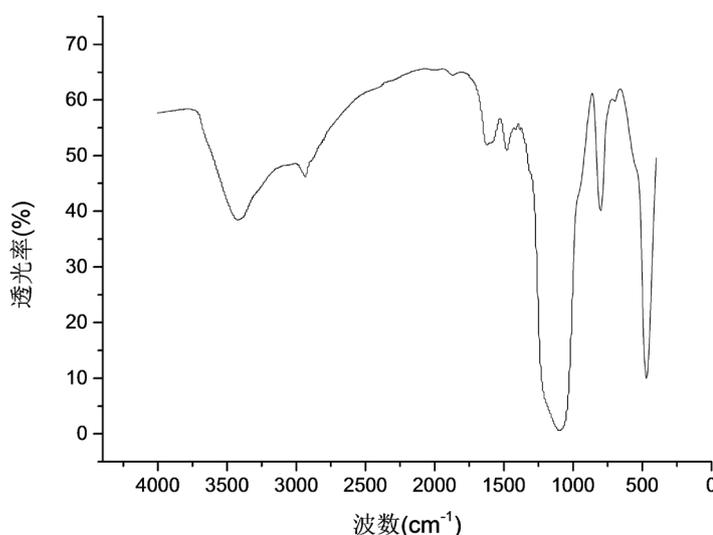


Figure 1. Fourier transform infrared spectrum of modified SiO_2
图 1. 改性二氧化硅的傅里叶变换红外光谱图

3.2. 水性聚氨酯消光涂料的结构分析

水性聚氨酯消光涂料红外谱图如图 2 所示。从光谱中可以看出, 3200~3600 cm^{-1} 范围内的大而宽的吸收带归因于氨基甲酸乙酯的 N-H 伸缩振动[1]。在 2850 和 3000 cm^{-1} 之间观察到的谱带应该是由脂肪族- CH_2 和- CH_3 的 C-H 伸缩振动[5]。C=O 的强伸缩振动峰在 1710~1750 cm^{-1} 的独特范围内[10]。~1528 cm^{-1} 附近的吸收峰是-OH 和-NCO 反应生成的 NHCO 的吸收峰[8]。1030~1200 cm^{-1} 处的谱带归因于 C-O-C 和 Si-O-C 拉伸振动吸收[11]。480 cm^{-1} 的吸收峰与来自 SiO_2 的强 Si-O-Si 弯曲振动有关[12]。图 2 证明了改性 SiO_2 成功接枝到水性聚氨酯链中。

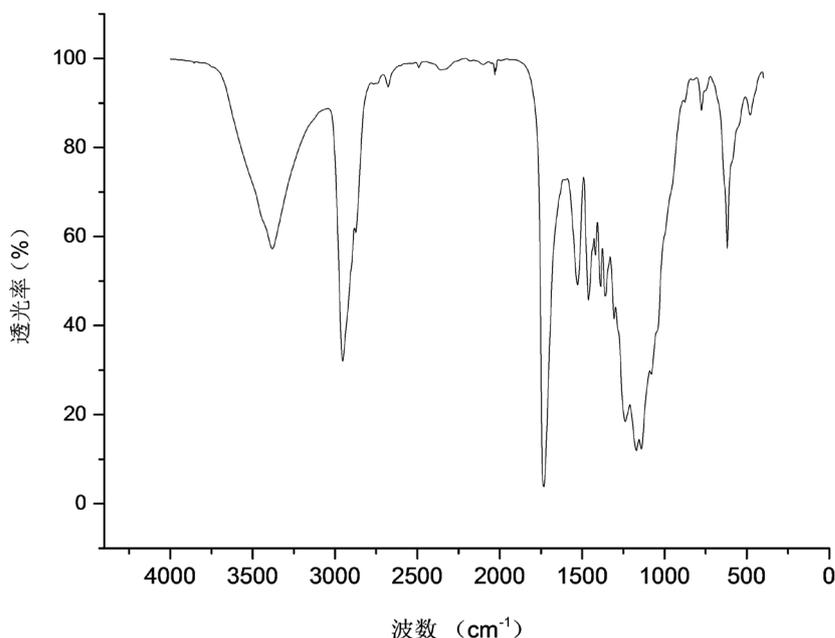


Figure 2. Fourier transform infrared spectrum of waterborne polyurethane matting coating
图 2. 水性聚氨酯消光涂料傅里叶变换红外谱图

3.3. 水性聚氨酯消光涂料的消光性能分析

SiO_2 的消光机理是在涂层干燥过程中, 小颗粒在涂层表面形成微粗糙表面, 从而减少光反射[1]。 SiO_2 涂层主要是在柔性 PU 树脂形成一层围绕刚性 SiO_2 收缩薄膜时形成的, 从而形成不均匀的粗糙表面。表 1 和图 3 分别给出了 WPU 膜的光泽度值和粗糙表面的形态。由表 1 可以看出, 随着 SiO_2 含量的增加, WPU 涂层的光泽度值(60°)降低, 当 SiO_2 含量为 5.0%时, 光泽度为 4.6, 说明 SiO_2 在涂层表面形成的微粗糙表面具有良好的漫反射。当 SiO_2 从 5.0%升高到 6.0%时, 光泽度的降低速度减慢。可能的原因是, SiO_2 嵌入到 PU 树脂链中, 当在后者周围收缩时, 后者空间上的不充分塌陷减轻了粗糙表面的形成, 如图 3 所示, 可以发现 SiO_2 被嵌入 WPU 链中以防止 SiO_2 在消光膜形成过程中浮到表面。

Table 1. Gloss of WPU matting coating

表 1. WPU 消光涂层的光泽度

SiO_2 含量	2.0%	3.0%	4.0%	5.0%	6.0%
光泽度(60°)	12.4	8.9	5.8	4.6	4.3

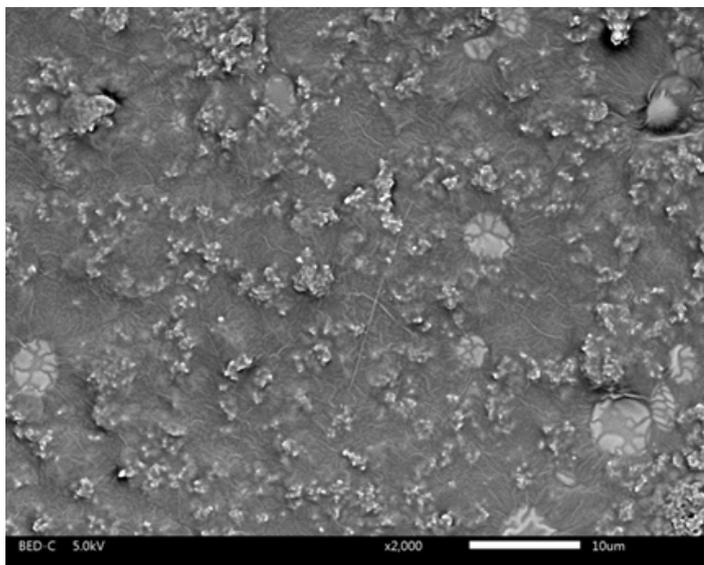


Figure 3. SEM image of the surface of WPU matting film

图 3. WPU 消光膜表面的扫描电镜(SEM)图像

3.4. 水性聚氨酯消光涂料的粒度及黏度分析

WPU 涂层的平均粒径(D_{50})和黏度(25°C)如图 4 所示。从图中可以看出, WPU 消光涂料的黏度和平均粒径随 SiO_2 含量的增加而增加。随着 SiO_2 的含量从 2.0%增加到 6.0%, WPU 消光涂料的平均粒径 D_{50} 由 $4.7\ \mu\text{m}$ 显著增大 $8.9\ \mu\text{m}$, 平均粒径增大了 89.36%, 黏度由 $380\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 增加到 $565\ \text{mPa}\cdot\text{s}$, 黏度增加 32.74%。可能的原因是, 由于改性二氧化硅被接枝到 WPU 链中, 导致 WPU 消光乳液的平均粒径明显增大。此外, 改性后的 SiO_2 与 WPU 链共价键合, 不利于聚合物链的自由运动, 且 SiO_2 含量越高, 相互作用越强, 黏度越高[13]。

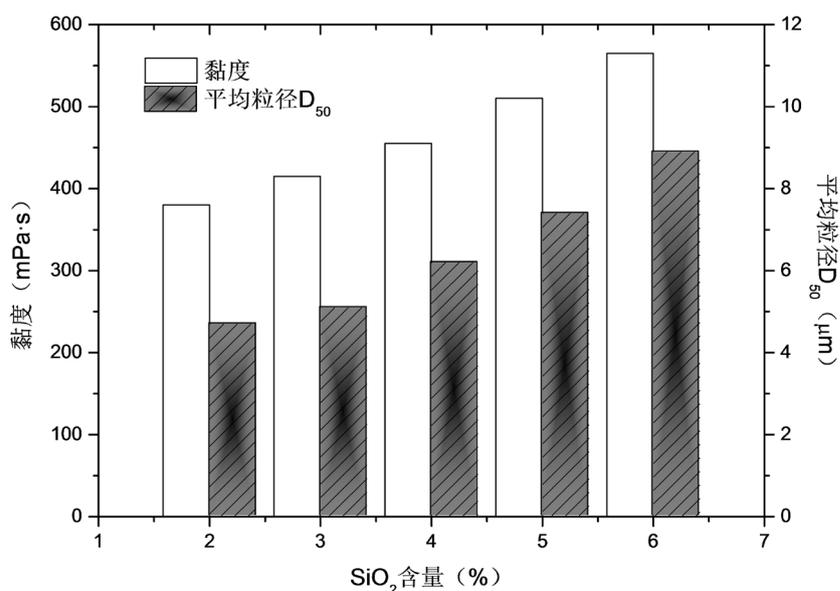


Figure 4. Viscosity (25°C) and average particle size D_{50} of WPU

图 4. WPU 的黏度(25°C)和平均粒径 D_{50}

3.5. 水性聚氨酯消光涂膜的力学性能分析

通过拉伸试验对 WPU 涂层的力学性能进行了研究, 结果如图 5 所示。从图中可以看出, 当 SiO_2 含量小于 4% 时, 随着 SiO_2 含量的增加, WPU 消光涂层的拉伸强度和断裂伸长率小幅下降。其原因可能是 SiO_2 在 PU 分子中形成物理交联, 这种交联可以阻碍分子链的运动, 但 SiO_2 是刚性颗粒, 会降低断裂伸长率。在本研究中, 使用微米级的 SiO_2 粒子, 其相对较大的粒径会增加应力集中点。因此, 当 SiO_2 含量超过 4.0% 时, 拉伸强度和断裂伸长率急剧下降。

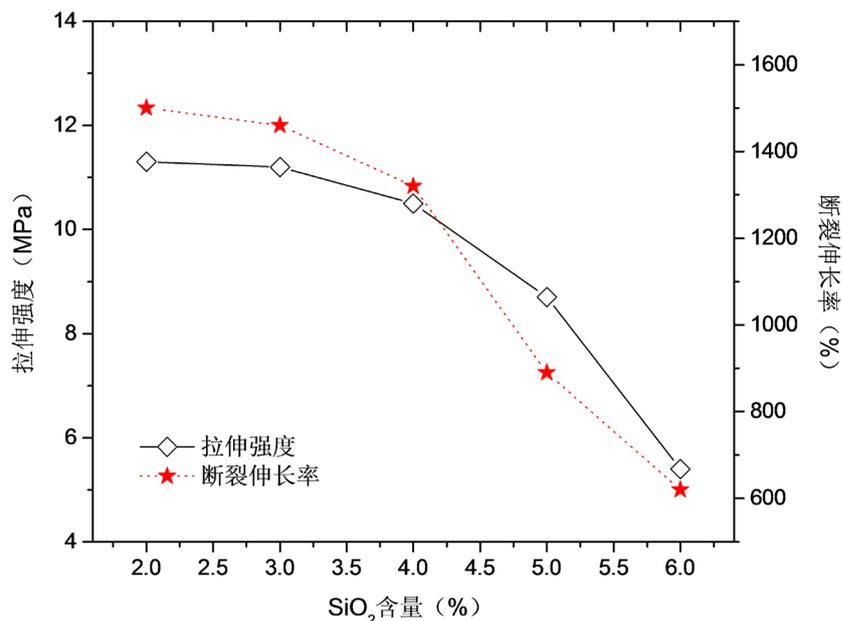


Figure 5. Mechanical properties of WPU with different SiO_2 contents
图 5. 不同 SiO_2 含量 WPU 的力学性能

4. 结论

本文采用 KH-551 对 SiO_2 进行改性, 制备了一种接枝 SiO_2 水性聚氨酯消光涂料。改性后的 SiO_2 表面具有活性 $-\text{NH}_2$, 其参与 $-\text{NCO}$ 反应并将 SiO_2 接枝到 WPU 链上, 从而形成理想的不均匀粗糙表面并提供优异的消光效果。亚光漆的二氧化硅含量较低。当 PU 树脂质量分数为 5.0% 时, 涂层的光泽度为 4.6, 并且具有优良的力学性能。本文制备的消光材料在皮革、家具等领域具有良好的应用前景。

基金项目

四川省安全生产科技攻关项目(aj20170518104846), 四川省教育厅高等教育人才培养质量和教学改革项目(JG2018-1243)。

参考文献

- [1] Yong, Q., Nian, F., Liao, B., *et al.* (2017) Synthesis and Surface Analysis of Self-Matt Coating Based on Aterborne Polyurethane Resin and Study on the Matt Mechanism. *Polymer Bulletin*, **74**, 1061-1076. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1763-7>
- [2] 周艳明, 吉轩, 原丽萍, 等. SiO_2 镶嵌 WPU 的消光皮革涂饰剂合成[J]. 皮革科学与工程, 2017, 27(1): 44-49.
- [3] 徐飞, 杨劲松, 马春风, 等. 木器用水性亚光涂料的制备及性能研究[J]. 中国涂料, 2013, 28(6): 34-38.

-
- [4] Ma, H., Liu, Y., Guo, J., *et al.* (2020) Synthesis of a Novel Silica Modified Environmentally Friendly Waterborne Polyurethane Matting Coating. *Progress in Organic Coatings*, **139**, Article ID: 105441. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105441>
- [5] Ou, J., Zhang, M., Liu, H., *et al.* (2015) Matting Films Prepared from Waterborne Acrylic/Micro-SiO₂ Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, **132**, Article ID: 41707. <https://doi.org/10.1002/app.41707>
- [6] Lin, J., Wu, X., Zheng, C., *et al.* (2014) Synthesis and Properties of Epoxy-Polyurethane/Silica Nanocomposites by a Novel Sol Method and *in-Situ* Solution Polymerization Route. *Applied Surface Science*, **303**, 67-75. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.075>
- [7] Zheng, W., He, L., Liang, J.Y., *et al.* (2011) Preparation and Properties of Core-Shell Nanosilica/Poly(Methyl Methacrylate-Butyl Acrylate-2,2,2-Trifluoroethyl Methacrylate) Latex. *Journal of Applied Polymer Science*, **120**, 1152-1161. <https://doi.org/10.1002/app.33000>
- [8] Guo, J.-H., Liu, Y.-C., Jing, S.-M., *et al.* (2015) Synthesis and Properties of Anano-Silica Modified Environmentally Friendly Polyurethane Adhesive. *RSC Advances*, **5**, 44990-44997. <https://doi.org/10.1039/C5RA01965F>
- [9] Gao, X., Zhu, Y., Zhao, X., *et al.* (2011) Synthesis and Characterization of Polyurethane/SiO₂ Nanocomposites. *Applied Surface Science*, **257**, 4719-4724. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.138>
- [10] Guo, J., Chai, T., Liu, Y., *et al.* (2018) Kinetic Research on the Curing Reaction of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Based Polyurethane Binder System via FT-IR Measurements. *Coatings*, **8**, 175. <https://doi.org/10.3390/coatings8050175>
- [11] Anastasescu, C., Anastasescu, M., Teodorescu, V.S., *et al.* (2010) SiO₂ Nanospheres and Tubes Obtained by Sol-Gel Method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **356**, 2634-2640. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.03.038>
- [12] Xu, J., Shi, W. and Pang, W. (2006) Synthesis and Shape Memory Effects of Si-O-Si Cross-Linked Hybrid Polyurethanes. *Polymer*, **47**, 457-465. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.11.035>
- [13] Chen, J.J., Zhu, C.F., Deng, H.T., *et al.* (2009) Preparation and Characterization of the Waterborne Polyurethane Modified with Nanosilica. *Journal of Polymer Research*, **16**, 375-380. <https://doi.org/10.1007/s10965-008-9238-7>