

聚醚硅氧烷/聚半硅氧烷双重改性 蓖麻油基水性聚氨酯

葛硕硕¹, 张萍波^{1*}, 蒋平平¹, 唐敏艳², 俞晓琴², 包燕敏², 高学文³

[1. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 昆山嘉利普制版胶剂油墨有限公司, 江苏 昆山 215300; 3. 嘉合实业(苏州)有限公司, 江苏 苏州 215021]

摘要: 以蓖麻油与端羟基聚醚改性聚二甲氧基硅氧烷 (PEPSO) 互混作为多元醇原料, 制备出植物油基水性聚氨酯, 将不同用量的四羟基八苯基双层笼型倍半硅氧烷 (DDSQ-4OH) 引入到其中, 制备出系列 PEPSO/DDSQ-4OH 复合改性聚氨酯纳米复合材料 (WPU-15、WPU-15-2、WPU-15-4、WPU-15-6、WPU-15-8)。利用 FTIR、¹HNMR、TGA、SEM、TEM 和粒径分析仪对 DDSQ-4OH 及 PEPSO/DDSQ-4OH 进行了结构表征与性能测试, 并探讨了 DDSQ-4OH 对聚氨酯材料热稳定性、表面疏水性及力学性能的影响。TGA 结果表明, 与不含 DDSQ-4OH 的聚氨酯材料相比, 当 DDSQ-4OH 用量为 8% (以扩链剂乙二胺物质的量为基准, 下同) 时, 复合材料的初始降解温度 ($T_{5\%}$) 提高了 22.5 °C; 静态接触角、扫描电镜测试结果表明, 随 DDSQ-4OH 用量的增加, 粒子间出现团聚现象, 但仍能均匀分散于水性聚氨酯基体中, 材料表面的疏水性增大, 样品 WPU-15-6 的静态接触角达到 90.4°; 拉伸测试结果表明, DDSQ-4OH 的引入能在一定程度上提高材料的拉伸强度, 由 WPU-15 的 9.7 MPa 增至 WPU-15-6 的 16.0 MPa。

关键词: 聚醚硅氧烷二元醇; 四羟基八苯基双层笼型倍半硅氧烷; 植物油基水性聚氨酯; 复合材料; 功能材料
中图分类号: TQ323.8 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 09-1504-08

Castor Oil Based Waterborne Polyurethane Doubly Modified Polyether Modified by Polysiloxane and Double-decker Octaphenylsilsesquioxanetraol

GE Shuo-shuo¹, ZHANG Ping-bo^{1*}, JIANG Ping-ping¹, TANG Min-yan²,
YU Xiao-qin², BAO Yan-min², GAO Xue-wen³

(1. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. Kunshan Jialipu Making-plate Adhesive Ink Co., Ltd., Kunshan 215300, Jiangsu, China; 3. Jiahe Industrial (Suzhou) Co., Ltd., Suzhou 215021, Jiangsu, China)

Abstract: Plant oil-based waterborne polyurethanes were synthesized from castor oil and hydroxyl-terminated polyether modified polysiloxane (PEPSO). During the synthesis of prepolymer, different amount of double-decker octaphenylsilsesquioxanetraol (DDSQ-4OH) was introduced into the waterborne polyurethane main chains, which led to a series of PEPSO/DDSQ-4OH modified waterborne polyurethane nanocomposites with different amount of DDSQ-4OH (WPU-15, WPU-15-2, WPU-15-4, WPU-15-6 and WPU-15-8). FTIR, ¹HNMR, TGA, SEM, TEM and particle size analyzer were used to characterize these materials. The influence of nano-particle DDSQ-4OH on the thermal stability, hydrophobicity and mechanical properties of polyurethane materials was discussed. TGA results showed that the initial decomposition temperature ($T_{5\%}$) of the composite containing 8% (based on mole of the chain extender ethylenediamine, as the below) DDSQ-4OH increased by 22.5 °C compared with WPU which didn't contain DDSQ-4OH. Static contact angle test and SEM results revealed that when the DDSQ-4OH amount increased, the hydrophobicity of the obtained polyurethanes was improved, and the static contact angle of

sample WPU-15-6 reached 90.4°. DDSQ-4OH could disperse homogeneously in the WPU matrix, although nanoparticles may occur to aggregate with increasing the addition amount of DDSQ-4OH. Mechanical test results demonstrated that the introduction of DDSQ-4OH could enhance the tensile strength of polyurethanes to some extent, the tensile strength increased from 9.7 MPa (WPU-15) to 16.0 MPa (WPU-15-6).

Key words: polyether-polysiloxanepolyol; double-decker octaphenylsilsesquioxanetetraol; plant oil-based waterborne polyurethanes; composites; functional materials

Foundation item: Cooperative Innovation Foundation of Industry, Academy and Research Institutes in Jiangsu Province (BY2014023-08)

随着国家环保法律法规要求和人们环保意识的加强, 由可再生资源制备聚合物受到了极大关注, 植物油基水性聚氨酯是其中之一^[1-4]。植物油基水性聚氨酯是以可再生植物油代替石油基二元醇作为原料, 采用水代替有机溶剂作为分散介质, 具有无毒、无污染、环保可再生、廉价等优点^[5-6], 但该类聚氨酯由于引入亲水基以及植物油, 使得合成材料的疏水性、力学性能、热稳定性和耐候性较差^[7], 因此, 有必要寻找合适的方法对其进行改性。

目前, 对于植物油基水性聚氨酯的改性只局限于短链硅烷偶联剂的封端改性^[2,8], 交联度的提高使得乳液稳定性有所下降。本课题组前期工作讨论了长链聚醚硅氧烷 (PEPSO) 对蓖麻油基水性聚氨酯性能的影响^[9], 结果表明: PEPSO 添加量为 15% (以多元醇蓖麻油总羟基物质的量为基准, 蓖麻油的羟值为 163 mg KOH/g) 时, 乳液稳定性及胶膜性能得到提高; 但由于交联度的降低, 以及引入亲水醚键, 复合胶膜的疏水性没有明显改善。

聚倍半硅氧烷 (POSS) 具有由 Si—O—Si 骨架构成的内部笼型结构, 每个顶角的硅原子都可以连接外部的有机取代基团或具有活性的官能团。由于其独特的纳米笼型结构, 其与聚合物能实现分子水平上的均匀混合。通过纳米粒子的纳米增强作用及与聚合物有机基体的化学作用, 可以在分子水平上提高聚合物的性能^[10-12]。此前, POSS 对聚氨酯改性主要集中于溶剂型聚氨酯, 在水性体系中的报道相对较少^[13-15], 且多为单官能团或八官能团结构的 POSS。在聚氨酯基体中以悬链形式存在的单官能团 POSS 具有不稳定性, 而以星型网状物存在的八官能团 POSS 又会导致过度交联^[16-17]。

因此, 本文制备了四羟基八苯基双层笼型倍半硅氧烷 (DDSQ-4OH), 其与 PEPSO 对蓖麻油基水性聚氨酯进行双重改性, 制备出 PEPSO/DDSQ-4OH 改性聚氨酯纳米复合材料。与单官能团相比,

DDSQ-4OH 克服了单官能团以悬链形式接入聚氨酯基体中存在的稳定性; 与八官能团相比, 上下两层分别接入聚氨酯基体中, 不仅避免了过度交联, 还增加了目标分子与基体的相容性。对 DDSQ-4OH 进行了 FTIR、¹HNMR 和 TGA 测试; 对 PEPSO/DDSQ-4OH 复合改性聚氨酯进行了 FTIR、TEM、SEM、TGA、粒径、力学性能和水接触角测试, 有望将其应用于塑料薄膜用水性油墨中。

1 实验部分

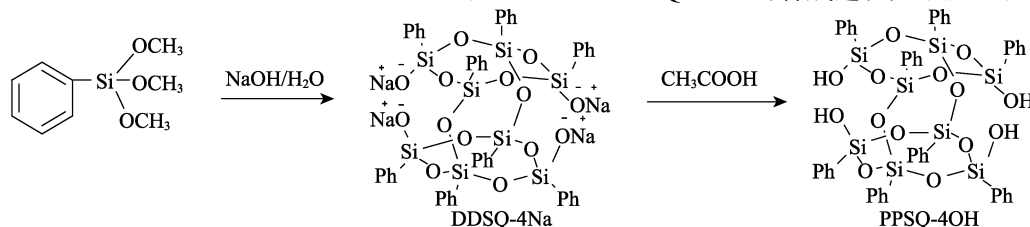
1.1 试剂与仪器

异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 工业级, 无锡东润电子材料科技有限公司; 端羟基聚醚改性聚二甲氧基硅氧烷 (PEPSO), 工业级, 重均相对分子质量为 2200, 上海泰格聚合物技术有限公司; 2, 2-双羟甲基丙酸 (DMPA), AR, 阿拉丁 (上海) 有限公司; 辛酸亚锡 (CP)、蓖麻油 (C.O)、丙酮、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、无水乙二胺、三乙胺、异丙醇, AR, 上海国药化学试剂有限公司; 苯基三甲氧基硅烷, 工业级, 成都西亚试剂有限公司。

透射电子显微镜, JEM-2100, 日本 JEOL 公司; 全数字化核磁共振波谱仪, Aduance III, 德国 Bruker 公司; Zeta 电位及纳米粒度分析仪, Zeta PALS, 美国 Brookhaven 公司; 全反射傅里叶变换红外光谱仪, Nicolet 6700, 美国 Thermo Fisher 科技有限公司; 热重分析仪, TGA/1100SF, 瑞士 Mettler-Toledo 仪器有限公司; 场发射扫描电子显微镜 (SEM), S-4800, 日本日立株式会社; 薄膜拉伸强度测定仪, XLW PC, 济南兰光机电技术有限公司; 光学接触角测量仪, OCA40, 北京东方德菲仪器有限公司; 旋转蒸发仪, R1001-VN, 郑州长城科工贸有限公司。

1.2 DDSQ-4OH 的制备

DDSQ-4OH 的合成过程如下所示。



DDSQ-4Na 的合成在 Wei^[18]等人的基础上做了一些改进:先将溶剂 160 mL 异丙醇加入到装有冷凝管和磁力搅拌的烧瓶中,磁力搅拌下依次加入 31.7 g 苯基三甲氧基硅烷、3.33 g 去离子水和 4.3 g 片状氢氧化钠,继续搅拌 10 min 后转移至 70 °C 的油浴锅中,氮气下回流反应 6 h 后,常温下,搅拌反应 18 h。所得混合溶液经过旋转蒸发除去异丙醇,60 °C 下真空干燥 12 h,即得白色粉末状 DDSQ-4Na。

称取 6 g DDSQ-4Na,用无水 THF 溶解后加入到烧瓶中,在 25 °C 的水浴中氮气下剧烈搅拌。逐滴缓慢加入冰醋酸 4.8 g,持续反应 3.5 h 后,向体系中加入 40 g 去离子水,并继续搅拌 40 min。反应结束后,产物经真空旋蒸除去溶剂,加入 CHCl₃ 进

行萃取,混合液先用饱和 NaHCO₃ 溶液洗涤 5 次,再用去离子水洗涤 10 次,分层后用无水硫酸镁进行干燥。过滤后旋蒸除去萃取剂,真空干燥 24 h 得到白色块状固体,研磨后的粗产物经过硅胶柱层析〔V(乙酸乙酯):V(正己烷)=5:1〕分离后,旋蒸后即得到白色粉末状 DDSQ-4OH。

1.3 PEPSO/DDSQ-4OH 复合改性聚氨酯的制备

实验前,蓖麻油与 PEPSO 在 120 °C 下真空干燥 2 h;丙酮采用 4A 型分子筛干燥 7 d,密封保存,备用。

乳液制备:PEPSO 与 DDSQ-4OH 复合改性蓖麻油基水性聚氨酯乳液的配方见表 1,合成路线如下所示。

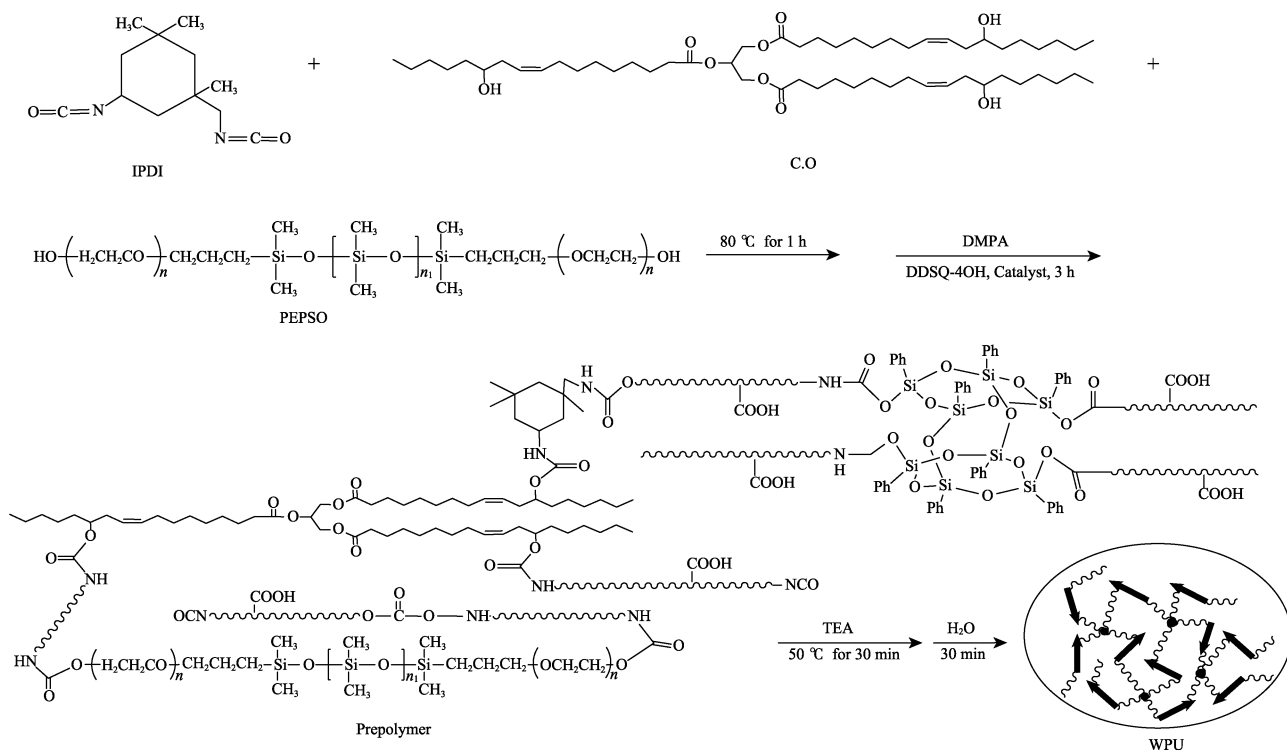


表 1 PEPSO/DDSQ-4OH 复合改性蓖麻油基水性聚氨酯的合成配方
Table 1 Formulation of the synthesis of waterborne polyurethane

样品编号	蓖麻油/g	PEPSO ^a /g	IPDI/g	DMPA/g	DDSQ-4OH ^b /g	乙二胺/g	三乙胺/g	水/g
WPU0	3.42	0	2.78	0.32	0	0.26	0.24	30.05
WPU-15	2.91	1.64	2.96	0.32	0.00	0.29	0.24	37.07
WPU-15-2	2.91	1.64	2.96	0.34	0.05	0.28	0.26	37.27
WPU-15-4	2.91	1.64	2.96	0.36	0.10	0.27	0.27	37.45
WPU-15-6	2.91	1.64	2.96	0.39	0.15	0.26	0.30	37.63
WPU-15-8	2.91	1.64	2.96	0.41	0.20	0.25	0.31	37.81

^a PEPSO 按多元醇蓖麻油(WPU0)总羟基物质的量的 15% 添加; ^b DDSQ-4OH (相对分子质量为 1068) 按 WPU-15 中扩链剂乙二胺物质的量的 0、2%、4%、6%、8% 添加,下同,并保证扩链剂 (DDSQ-4OH 和乙二胺) 反应基团物质的量不变。

将 IPDI 与蓖麻油、PEPSO 加入到装有机械搅拌器、冷凝管、充满氮气的三口烧瓶中,反应 1 h

后加入一定质量的 DDSQ-4OH,再加入溶解定量 DMPA 的 NMP (NMP 用量为 DMPA 质量的 2 倍)

溶液, 滴加两滴催化剂辛酸亚锡反应 1 h 后, 添加 10 mL 丙酮以降低黏度, 防止凝胶化。继续反应 2 h 后取样, 测定—NCO 含量达到理论值 (参考 HG/T 2409—1992《聚氨酯预聚体中异氰酸酯基含量的测定》进行测定), 随后降温至 50 °C, 加入三乙胺成盐 30 min, 最后在冰水浴下加水乳化和乙二胺扩链, 高速搅拌 30 min 后, 旋转蒸发除去丙酮, 得到质量分数约为 20% 的 PEPSO/DDSQ-4OH 复合改性蓖麻油基水性聚氨酯乳液。

胶膜制备: 将制备好的乳液均匀地滴加到聚四氟乙烯板上, 室温放置 12 h 后放入烘箱, 50 °C 下恒温干燥 48 h, 制备得到纳米复合胶膜, 放入干燥器中备用。

1.4 性能测定

FTIR 分析: 采用全反射傅里叶变换红外光谱仪对 DDSQ-4OH 与复合膜样品进行 FTIR 测试, 波数范围: 500~4000 cm^{-1} 。 ^1H NMR 分析: 采用全数字化核磁共振波谱仪对 DDSQ-4OH 进行结构鉴定, 选用氘代氯仿作溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标物。粒径分析: 采用 Zeta 电位及纳米粒度分析仪进行乳液粒径测试, 蓖麻油基 WPU 乳液稀释至质量分数为 0.1%, 测试温度为 25 °C, 激光散射角为 90°。TEM 分析: 采用透射电子显微镜观察水性聚氨酯乳液粒子的微观形态, 将乳液稀释至质量分数为 0.1%, 并使用质量分数 2% 的磷钨酸进行染色处理, 样品滴加到铜网上, 干燥后进行测试。热重分析 (TGA): 采用热重分析仪进行热重测试, 升温速率 20 °C/min, N_2 流量 20 mL/min, 温度范围为 25~600 °C。拉伸性能按照 GB/T 1040.3 进行测试, 将成膜后的试样裁成哑铃形, 采用膜拉伸强度测定仪测定涂膜的拉伸强度和断裂伸长率, 测试温度为 25 °C, 相对湿度为 65%~85%, 拉伸速率为 50 mm/min, 取 3 次实验平均值为最终结果。接触角测试: 采用光学接触角测量仪对涂膜的亲、疏水性进行测试, 测定常温下超纯水对涂膜静态接触角的大小, 每个样品测量 3 次, 取平均值。SEM 分析: 采用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 表征复合膜的断面形貌, 测试前样品需在液氮中淬断并进行表面喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 四羟基八苯基双层笼型倍半硅氧烷 (DDSQ-4OH) 的结构表征

DDSQ-4OH 的红外光谱图见图 1。

图 1 中, 3445 cm^{-1} 处为—OH 的伸缩振动吸收峰, 690~900 cm^{-1} 处出现了苯基上 C—H 的面外弯曲振动峰, 在 1450~1650 cm^{-1} 间出现了苯环的骨架

振动峰。而 1100 cm^{-1} 左右的宽吸收峰由 1133 和 1072 cm^{-1} 两部分组成, 分别归属于 Si—OH 和 Si—O—Si 的不对称伸缩振动^[19]。同时, 在 1591 cm^{-1} 处出现了苯环的特征吸收峰, 但仅凭红外谱图只能确定产物中的官能团, 不能证明产物是 DDSQ-4OH。

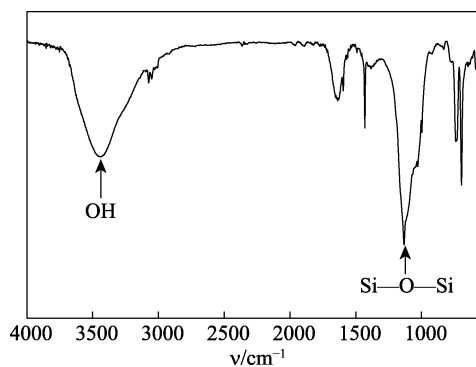


图 1 DDSQ-4OH 的红外光谱图
Fig. 1 FTIR spectrum of DDSQ-4OH

为了进一步验证 DDSQ-4OH 的结构, 对其进行了 ^1H NMR 表征, 结果见图 2。

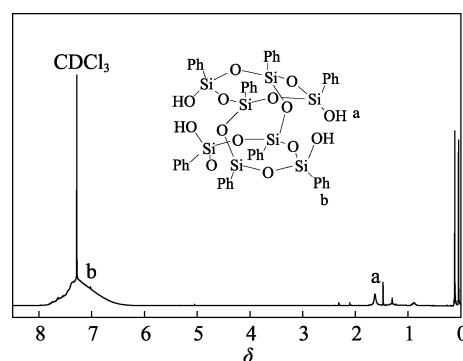


图 2 DDSQ-4OH 的 ^1H NMR 图
Fig. 2 ^1H NMR spectrum of DDSQ-4OH

由图 2 可知, $\delta=1.6$ 处的峰归属于羟基中 H, $\delta=6.0\sim 8.0$ 处的吸收峰归属于苯环上的质子; 进一步对二者峰面积进行积分, 得到二者峰面积之比为 1 : 10。此结果与 DDSQ-4OH 结构式中氢原子的种类及个数比一致。综合红外和核磁谱图结果, 证明产物即为 DDSQ-4OH。

2.2 DDSQ-4OH 的热稳定性分析

采用 TGA 对 DDSQ-4OH 的热稳定性进行分析, 结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 在 300 °C 之前, DDSQ-4OH 没有明显的质量损失, 初始分解温度 ($T_{5\%}$) 在 470 °C 附近。热降解主要有两个失重过程, 最大热失重速率处所对应温度分别为 472.5 和 606.0 °C。这是由于 DDSQ-4OH 高温分解后结构发生重排, 导致分解速率发生变化^[20]。此外, 无机 Si—O—Si 交联结构优异的热稳定性, 以及苯环在高温下的缩聚成炭反

应,使得试样在 800 °C 的残炭量高达 61.5%。从 TGA 结果可知, DDSQ-4OH 具有良好的热稳定性, 初始分解温度大于 400 °C, 同时在高温下的残炭量较高, 具有用作耐高温材料的潜力。

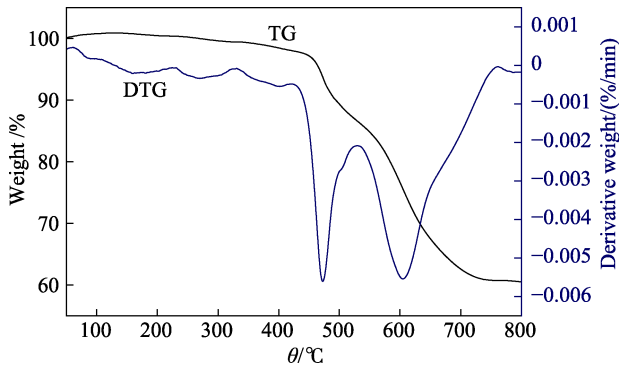


图 3 DDSQ-4OH 的热重曲线

Fig. 3 TGA and DTG curves of DDSQ-4OH

2.3 DDSQ-4OH 改性聚氨酯的结构表征

对复合改性前、后的蓖麻油基 WPU 复合材料进行了红外表征, 结果如图 4 所示。

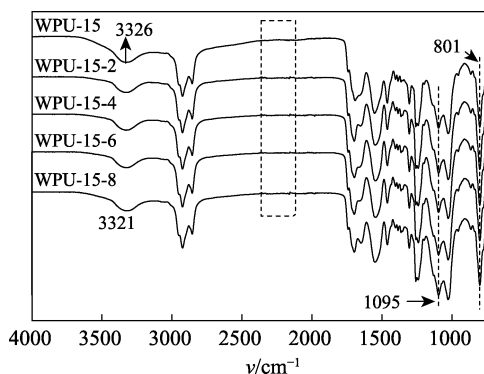


图 4 不同 WPU 复合材料的红外谱图

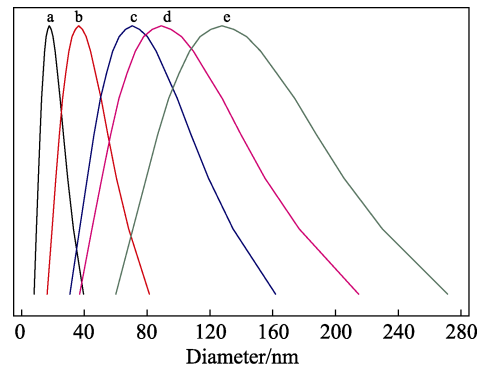
Fig. 4 FTIR spectra of different WPU composites

结果显示, 复合改性后的 WPU-15-8 与单纯 PEP SO 改性的 WPU-15 相比, 归属于 N—H 的伸缩振动峰由 3326 cm^{-1} 移动至 3321 cm^{-1} 。这是因为 N—H 与 DDSQ-4OH 形成氢键, 导致波数降低; 在 2200~2300 cm^{-1} 处没有吸收峰, 1698 cm^{-1} 处出现了酰胺结构中 N—H 的变形振动吸收峰和 1548 cm^{-1} 处酰胺中 C=O 的伸缩振动峰, 说明体系中—NCO 已经完全参与反应, 氨基甲酸酯基生成^[21]。另外, 在 2900 cm^{-1} 附近出现了两个连续的窄而尖的吸收峰, 其为蓖麻油分子链中甲基和亚甲基的伸缩振动峰; 1095 与 801 cm^{-1} 处出现了聚醚硅氧烷中 Si—O—Si 的特征吸收峰和 Si—CH₃ 中 C—H 的伸缩振动峰。DDSQ-4OH 结构中硅氧键的特征吸收峰与聚醚硅氧烷上硅氧键的特征吸收峰重叠, 因此, 在图中不能明显的看到 DDSQ-4OH 的特征吸收峰。红外谱

图结果初步证明, WPU 复合材料已成功合成。

2.4 DDSQ-4OH 改性聚氨酯的粒径分析

DDSQ-4OH 不同用量复合乳液的粒径分布见图 5。



a—WPU-15; b—WPU-15-2; c—WPU-15-4; d—WPU-15-6; e—WPU-15-8

图 5 不同 DDSQ-4OH 用量对乳液粒径分布的影响

Fig. 5 Effect of DDSQ-4OH content on emulsion article size distribution

由图 5 可知, 单纯 PEP SO 改性蓖麻油基水性聚氨酯乳液的平均粒径为 17.7 nm, 且粒径分布较窄, 随着 DDSQ-4OH 用量的增加, 聚氨酯乳液粒径呈现增大的趋势, WPU-15-8 粒径达到 127.7 nm。这是因为 DDSQ-4OH 分子含有 4 个羟基, 增大了聚氨酯分子链的交联度, 并且随着 DDSQ-4OH 添加量的增加, 聚氨酯体系交联密度增大。因此, 乳液粒径逐渐变大。由于体系交联程度增大, 反应过程中黏度增加, 分子链移动相对困难, 不能均匀的增长, 导致分子链的长短和支化程度不一, 所以粒径分布也逐渐变宽。此外, 体系交联密度的增加使得预聚体黏度增大, 剪切乳化不易进行, 导致粒径越来越大, 粒径分布也变宽。

WPU-15 乳液与 WPU-15-8 乳液的 TEM 图见图 6。由图 6 可以看出, 经过 DDSQ-4OH 改性后的 WPU 乳液粒子粒径增大, 并且粒径分布变宽。这主要是因为经过 DDSQ-4OH 改性后, 粒子交联密度增大。同时, DDSQ-4OH 自身的疏水性对乳液颗粒大小也有一定的影响, DDSQ-4OH 用量增多, 也使粒子粒径增大。

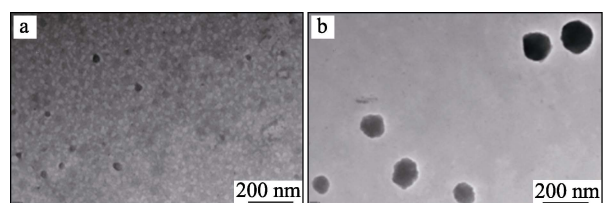
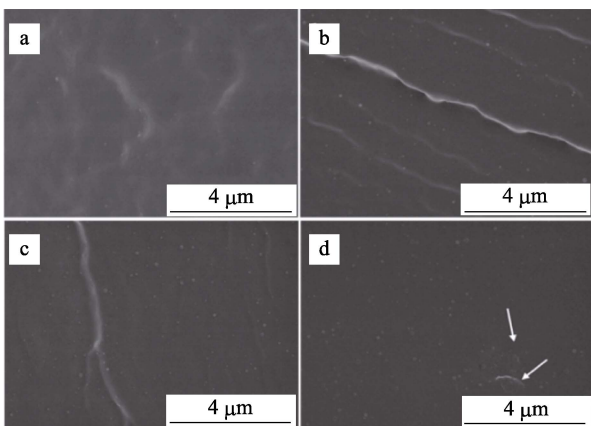


图 6 WPU-15 乳液 (a) 与 WPU-15-8 乳液 (b) 的 TEM 图
Fig. 6 TEM micrographs of emulsions WPU-15 (a) and WPU-15-8 (b)

2.5 DDSQ-4OH 改性聚氨酯的形貌测试

加入不同用量 DDSQ-4OH 时, 聚氨酯复合材料的 SEM 图见图 7。



a—2%; b—4%; c—6%; d—8%

图 7 不同用量 DDSQ-4OH 聚氨酯复合材料的 SEM 图
Fig. 7 SEM cross-sectional images of nanocomposites with different DDSQ-4OH contents

如图 7 所示, DDSQ-4OH 颗粒以纳米尺寸均匀分散于 WPU 基体中, 且随着 DDSQ-4OH 用量的增加, 颗粒分布越来越紧凑, 体积也越来越大。在 DDSQ-4OH 用量较低时, WPU 复合材料中粒子为相对均匀的结构, 且表面比较光滑, 随着 DDSQ-4OH 用量的增加, 分散的颗粒逐渐渗入有机基质, 小颗粒逐渐团聚成较大颗粒。这是因为 DDSQ-4OH 具有很强的聚集效应, 这些强物理作用可能是由于苯环的化学惰性使得 WPU 预聚体与 DDSQ-4OH 结构中的 4 个羟基发生强烈交联作用。此外, DDSQ-4OH 作为原料通过化学键接入 WPU 大分子中, 这可能会导致 DDSQ-4OH 分子之间发生不同程度的团聚现象。因此, SEM 中 DDSQ-4OH 粒子尺寸变大。尽管 DDSQ-4OH 粒子仍不可避免的发生了团聚现象 (如图 7d 中箭头所示), 但 DDSQ-4OH 在 WPU 复合材料的基体中总体分布较均匀^[22]。

2.6 DDSQ-4OH 改性聚氨酯的热分解性能分析

不同用量 DDSQ-4OH 改性蓖麻油基 WPU 胶膜的热失重曲线见图 8。

由图 8 可知, 蓖麻油基 WPU 复合材料的第 1 个热分解行为发生在 200~350 °C, 为复合材料硬段中重复的氨基甲酸酯的断裂分解所致, 在 350~450 °C 出现了第 2 个热分解行为, 这是蓖麻油基 WPU 复合材料软段中蓖麻油主链的受热分解所致^[23-24]。 $T_{50\%}$ 具体数值如表 2 所示。

由表 2 可以看出, 当 DDSQ-4OH 用量为 8% 时, 与单纯 PEPSO 改性的蓖麻油基 WPU 材料相比, 初始热分解温度提高了 22.5 °C, 而且 500 °C 时的残

炭量也变大。这是因为: (1) DDSQ-4OH 的引入带来了额外的热容, 因此需要更高的温度和更多的热量才能使 WPU 主链发生分解; (2) DDSQ-4OH 以串珠的形式被引入到蓖麻油基 WPU 复合材料的主链中, 由于其独特的刚性结构嵌入在蓖麻油基 WPU 复合材料的分子链中, 抑制了分子链的运动, 因此延缓了氨基甲酸酯的分解^[25]; (3) DDSQ-4OH 分解后形成的残留物 SiO_2 包裹并覆盖在 WPU 复合材料上, 阻止了气相与 WPU 复合材料之间的传质和传热, 从而提高了 WPU 复合材料的热稳定性^[26]。

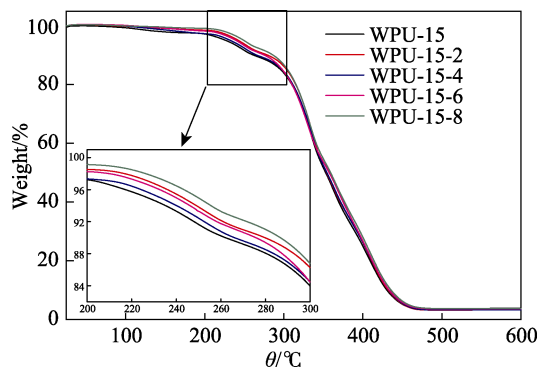


图 8 不同 WPU 复合材料的热重曲线
Fig. 8 TGA curves of different WPU films

表 2 不同 WPU 复合材料的热失重数据

Table 2 Thermal degradation behavior of the films

	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	250 °C 残炭量/%	500 °C 残炭量/%
WPU-15	227.00	353.00	91.66	3.28
WPU-15-2	243.00	354.50	93.83	3.32
WPU-15-4	233.00	354.50	92.44	3.65
WPU-15-6	239.50	357.00	93.29	3.78
WPU-15-8	249.50	359.50	94.96	3.85

注: $T_{50\%}$ 表示胶膜热分解 50% 时对应的温度。

2.7 DDSQ-4OH 改性聚氨酯的力学性能测试

蓖麻油基 WPU 复合材料的拉伸曲线如图 9 所示。整体看来, 蓖麻油基 WPU 复合材料的拉伸强度随着 DDSQ-4OH 用量的增加出现先增大后减小的现象。单纯 PEPSO 改性的蓖麻油基 WPU 的拉伸强度和断裂伸长率分别为 9.7 MPa 和 590.5%。当 DDSQ-4OH 用量为 6% 时, 拉伸强度为 16.0 MPa, 改性后 WPU 复合材料的拉伸强度变大。但是当 DDSQ-4OH 用量高于 6% 后, 改性后 WPU 复合材料的拉伸强度却下降。这可能是因为: 当 DDSQ-4OH 用量增加后, 由于纳米粒子之间的强引力作用产生了团聚现象, 这些团聚体堆积在 WPU 复合材料的基体中, 在施加拉力后, DDSQ-4OH 被均匀分散在 WPU 复合材料主链中, 由于 DDSQ-4OH 粒子刚性

规整的笼型结构提高了复合材料的拉伸强度,但当拉力超过一定值后,复合材料中 DDSQ-4OH 的聚集体会产生应力集中而形成微裂纹,再继续拉伸后会导致整体性破坏,最终导致复合材料断裂^[27]。

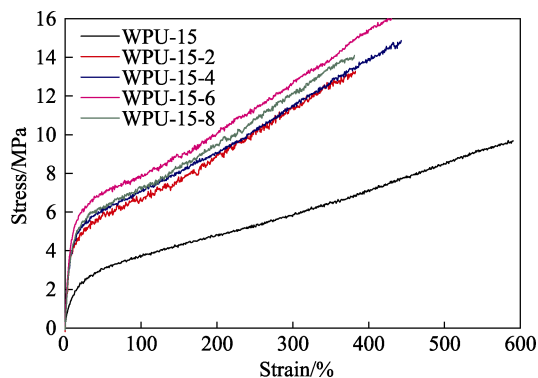


图 9 不同 DDSQ-4OH 用量对 WPU 胶膜力学性能的影响
Fig. 9 Effect of DDSQ-4OH content on the mechanical properties of films

2.8 DDSQ-4OH 改性聚氨酯的表面疏水性测试

作为有机硅化合物的一类, DDSQ-4OH 具有很强的表面疏水性。因此,将其引入到蓖麻油基 WPU 复合材料中能提高材料的疏水性。不同用量 DDSQ-4OH 复合胶膜的水接触角测试结果见图 10。

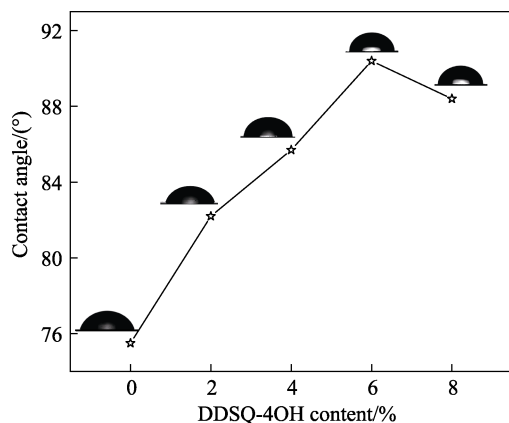


图 10 复合胶膜的水接触角
Fig. 10 Water contact angles of composite films

从图 10 可以看出,单纯聚醚硅氧烷改性蓖麻油基 WPU 材料对水的接触角只有 75.5°,具有一定的亲水性。随着 DDSQ-4OH 用量的增加,复合材料对水的接触角逐渐增大。当 DDSQ-4OH 用量为 6% 时,复合材料对水的接触角达到了 90.4°,该复合材料已变为疏水性材料。当 DDSQ-4OH 用量为 8% 时,复合材料对水的接触角有所降低。这是因为 DDSQ-4OH 粒子间团聚现象加剧,在聚氨酯中的分散程度下降,使接触角有所下降。所以, DDSQ-4OH 的引入能够有效提高蓖麻油基 WPU 复合材料的疏水性。

3 结论

(1) 以可再生的环保型原料蓖麻油与 PEPSO 互混作为多元醇原料,制备了植物油基水性聚氨酯。通过 DDSQ-4OH 中的羟基与 IPDI 中—NCO 的化学反应,将 DDSQ-4OH 引入到聚氨酯分子主链中,制备出 PEPSO/DDSQ-4OH 复合改性的聚氨酯材料。

(2) DDSQ-4OH 的加入在一定程度上改善了材料的热性能。样品 WPU-15-8 的初始分解温度较 WPU-15 提高了 22.5 °C;通过控制 DDSQ-4OH 在聚氨酯基体中的分散程度,提高了复合材料的疏水性和拉伸性能。样品 WPU-15-6 的接触角及拉伸强度分别达到 90.4°和 16.0 MPa。但是,当 DDSQ-4OH 加入量过大时,由于发生团聚现象,使得复合材料的机械性能有所降低。

(3) 采用有机硅改性来降低水性聚氨酯材料的表面张力,所制备的水性聚氨酯有望用于塑料薄膜用水性油墨。所制备材料不使用传统的石油类多元醇原料,具有绿色环保、合成过程简单、热稳定性及疏水性优异等优点。

参考文献:

- [1] Gurusamy S A, Emond S J, Kulshrestha A, *et al.* Polyurethanes based on renewable polyols from bioderived lactones[J]. *Polymer Chemistry*, 2012, 3(10): 2941-2948.
- [2] Xia Y, Larock R C. Preparation and properties of aqueous castor oil-based polyurethane-silica nanocomposite dispersions through a sol-gel process[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2011, 32(17): 1331-1337.
- [3] Jaisankar S N, Lakshminarayana Y, Radhakrishnan G, *et al.* Modified castor oil based polyurethane elastomers for one-shot process[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 1996, 35(5): 781-789.
- [4] Xia Y, Larock R C. Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(11): 1893-1909.
- [5] Lu Y, Larock R C. Soybean-oil-based waterborne polyurethane dispersions: effects of polyol functionality and hard segment content on properties[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(11): 3332-3340.
- [6] Lu Y, Larock R C. Aqueous cationic polyurethane dispersions from vegetable oils[J]. *Chemoschem*, 2010, 3(3): 329-333.
- [7] Sheng Yingpei (盛英佩), Jiang Pingping (蒋平平), Hua Jingyu (华静宇), *et al.* Preparation and characterization of soybean oil based polyurethane modified by polyphenylsilsequioxane[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2015, 28(3): 290-297.
- [8] Seeni Meera K M, Murali Sankar R, Jaisankar S N, *et al.* Physicochemical studies on polyurethane/siloxane cross-linked films for hydrophobic surfaces by the sol-gel process[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(9): 2682-2694.
- [9] Ge Shuoshuo (葛硕硕), Zhang Pingbo (张萍波), Jiang Pingping (蒋平平), *et al.* Preparation and characterization of castor oil based polyurethane modified by polyether-polysiloxane[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 2017, 31(6): 28-35.
- [10] Gnanasekaran D, Walter P A, Reddy B S R. Influence of moieties on morphology, thermal, and dielectric properties in polyamide-polyhedral oligomeric silsequioxanes nanocomposites[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2013, 53(8): 1637-1644.

(下转第 1517 页)