

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.05.004

OMMT 和 PVP 对水性聚氨酯结构和性能的影响

王恒鑫¹, 曾明², 张雅峰¹, 熊林颖¹, 李亮¹, 彭娅¹

(1. 西华大学材料科学与工程学院, 成都 610039; 2. 重庆市食品药品检验检测研究院, 重庆 401123)

摘要: 通过原位聚合法分别制备了水性聚氨酯(WPU)/有机蒙脱土(OMMT)复合材料和 WPU/OMMT/聚乙炔吡咯烷酮(PVP)复合材料。采用傅里叶变换红外光谱仪、X射线衍射仪、扫描电子显微镜和电子万能试验机,研究不同 OMMT 含量以及 PVP 对复合材料结构与性能的影响。结果表明,季铵盐修饰的 OMMT 与 WPU 复合后其层间距增大;当 OMMT 质量分数为 4% 时,填料在 WPU 基体中分散较均匀,使其力学性能、耐水性得到改善;引入 PVP 可提高 OMMT 在 WPU 基体中的分散程度,进一步提高复合材料的力学性能。

关键词: 有机蒙脱土; 聚乙炔吡咯烷酮; 水性聚氨酯; 综合性能

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)05-0020-05

Effects of OMMT and PVP on the Structure and Properties of Waterborne Polyurethane

Wang Hengxin¹, Zeng Ming², Zhang Yafeng¹, Xiong Linying¹, Li Liang¹, Peng Ya¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China;

2. Chongqing Institute of Food and Drug Inspection, Chongqing 401123, China)

Abstract : Waterborne polyurethane (WPU) / organic montmorillonite (OMMT) composites and WPU / OMMT / polyvinylpyrrolidone (PVP) composites were prepared respectively by in-situ polymerization. The effects of different OMMT content and PVP on the structures and properties of composite materials were characterized by Fourier transform infrared spectrometer, scanning electron microscope, X-ray diffractometer and electronic universal testing machine. It is revealed that the OMMT modified by the quaternary ammonium salt is interacted with WPU, which led to increase the interlamellar spacing of OMMT. When OMMT content is 4%, the mechanical properties and water resistance of composites are improved, results from the uniformly dispersion of OMMT fillers in the WPU matrix. PVP can be helpful to the dispersion of OMMT in WPU matrix so that it improves the mechanical properties of the composites.

Keywords : organic montmorillonite ; polyvinylpyrrolidone ; waterborne polyurethane ; comprehensive performance

水性聚氨酯(WPU)不仅拥有传统聚氨酯(PUR)分子链结构中同时存在软硬段的特点,且与溶剂型PU相比,其用水作为分散介质。所以WPU拥有柔韧性好,低VOC释放等优点,但是其力学性能欠佳,耐水性差等缺点限制WPU在很多领域内应用^[1-3]。与此同时,具有层状结构的蒙脱土(MMT),因其力学性能优异,尺寸稳定性较好,易于改性且价格便宜,因而常被用作填料去改性聚合物基复合材料^[4-5]。近年来,用有机插层剂改性蒙脱土被广泛研究,用有机蒙脱土(OMMT)改性WPU更

是备受科研人员关注。王焕等^[6]采用 γ -氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS)有机化改性MMT,将改性后的OMMT与WPU反应,制备了WPU/OMMT纳米复合材料。结果表明,WPU的拉伸弹性模量和断裂伸长率都有一定程度的增大。李智华等^[7]研究了OMMT改性WPU,利用插层聚合合成了OMMT/WPU复合乳液,结果表明,OMMT加入提高了复合膜的耐水性、拉伸强度及黏度。

虽然利用OMMT改性WPU后的复合材料的耐水性和力学性能都有改善,黏度也有提高,但

基金项目: 四川省教育厅重点项目(12ZA15),教育部“春晖计划”科研项目(Z2010093),“西华杯”大学生创新创业项目(2020136)

通信作者: 彭娅,教授,主要从事功能高分子材料的研究 E-mail: pengyar@163.com

收稿日期: 2021-03-05

引用格式: 王恒鑫,曾明,张雅峰,等. OMMT 和 PVP 对水性聚氨酯结构和性能的影响[J]. 工程塑料应用,2021,49(5): 20-24.

Wang Hengxin, Zeng Ming, Zhang Yafeng, et al. Effects of OMMT and PVP on the structure and properties of waterborne polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(5): 20-24.

是OMMT在WPU基体会出现团聚、分散不均匀的现象。近年来,促进OMMT在WPU中的分散成为研究热点之一。侯梦华等^[8]采用硅烷偶联剂和OMMT复合改性WPU,结果表明,WPU的力学性能和耐水性有较大的提高,但是涂膜容易出现开裂和起皮现象。夏侯国论等^[9]利用插层聚合法制备有机硅和OMMT复合改性的WPU,结果表明,WPU的力学性能和耐水性得到一定程度的提高。

为了增大OMMT的层间距和提高其在WPU基体中的分散性,笔者选用带有羟基的季铵盐 $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]^+\}$ 作为插层剂改性蒙脱土^[10],季铵盐上带有的羟基可与WPU中异氰酸根发生反应使OMMT层间距进一步增大,不仅有助于提高OMMT的分散性,而且增大填料与WPU基体的相互作用。另外,笔者选取一种分子结构中含有吡咯环,易于形成氢键,常被用作分散剂的水溶性高分子化合物——聚乙烯吡咯烷酮(PVP),利用其大分子量长链结构的PVP中的强极性内酰胺基团,增强OMMT与PVP之间的相互作用,从而促进OMMT的分散^[11-13]。通过原位聚合法分别制备了不同OMMT含量的WPU/OMMT复合材料体系和WPU/PVP/OMMT复合材料,探究不同含量的OMMT和PVP对复合材料体系的结构与性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚四氢呋喃醚(PTMEG):分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):工业级,彭州市铭众化工有限公司;

PVP:K88-96,分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;

有机蒙脱土:1.34TCN,工业级,美国Nanocor公司;

二月桂酸二丁基锡(DBTL):分析纯,麦克林公司;

2,2-二羟甲基丙酸(DMPA):分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;

三乙胺(TEA):分析纯,上海麦克林公司;

乙二胺(EDA):分析纯,天津市致远化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS10

型,美国赛默飞世尔科技公司;

X射线衍射(XRD)仪:Bruker D2型,德国布鲁克AXS公司;

扫描电子显微镜(SEM):Apreo S HiVoc型,美国赛默飞世尔科技公司;

旋转式黏度计:DJ-7型,上海天平仪器厂;

电子万能试验机:CMT6104型,成都市新三思计量技术有限公司。

1.3 试样制备

(1) WPU乳液的制备。

采用预聚体法将25 g PTMEG,13 g IPDI,两滴DBTL及2.7 g DMPA加入三颈烧瓶中,合成含羧基的聚氨酯预聚体,反应完成后将体系温度降至65℃,待恒温后再加入2.8 mL TEA进行中和反应,最后将溶有1.3 g EDA的100 mL蒸馏水加入三颈烧瓶中,使用分散机以2000 r/min的转速,分散乳化30 min,制得WPU乳液。

(2) 改性WPU乳液的制备。

在上述实验步骤,合成聚氨酯预聚体那一步骤中按照质量分数为1%,2%,3%,4%和5%比例加入OMMT,然后继续按照上述步骤合成OMMT含量不同WPU/OMMT复合乳液,分别记为W/O-1~W/O-5。

在以上实验步骤再加入质量分数为1%的PVP于溶有EDA的蒸馏水中,然后在30 min剧烈搅拌乳化后,再超声振荡1 h合成OMMT含量不同,PVP含量相同的WPU/PVP/OMMT复合乳液,记为W/P/O-1~W/P/O-5。

1.4 性能测试及表征

FTIR测试:用FTIR仪测试,将试样用KBr进行压片处理。

SEM分析:先将复合材料淬断,断面进行喷金处理,再用SEM对断面测试。

XRD测试。用XRD仪对物相进行分析,用Cu-K α 射线,射线波长为0.154 nm。电压为30 kV,电流为10 mA;扫描范围为5°~60°。

力学性能按照GB/T 19250-2013测试。将制备的胶膜放入真空干燥烘箱中40℃干燥6 h,用标距为30 mm的哑铃型模具裁样。用电子万能拉力机测试,拉力速度为50 mm/min。

黏度按照GB/T 2794-1995测试。在测试前将装置冷却干燥并调至零。量取20 mL左右的乳液,并测得乳液黏度。

耐水性按照 GB/T 19250-2013 测试。将剪好的胶膜称重后,浸泡于蒸馏水中,每隔一段时间将其取出并快速拭干称重,其吸水率根据以下公式计算:

$$W = \frac{M - M_0}{M_0} \times 100\%$$

式中: W ——吸水率, %;

M ——吸水后的样品质量, g;

M_0 ——吸水前的样品质量, g;

用胶膜的吸水率来表征薄膜的耐水性。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 OMMT 的 FTIR 谱图。已知 OMMT 上含有 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]^+$ 基团。图 1 中 3629 cm^{-1} 和 3389 cm^{-1} 处羟基特征吸收峰分别为 OMMT 片层表面的一OH 吸收峰和 $\text{R}^+(\text{OH})_2$ { 记 $\text{R}^+(\text{OH})_2$ 为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]^+$ } 上的一OH 伸缩振动吸收峰。

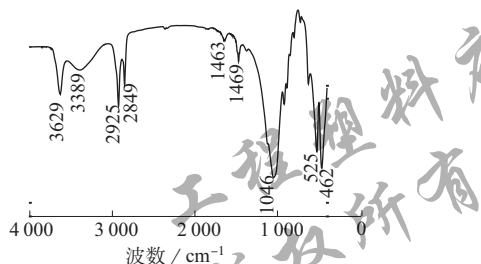


图 1 OMMT 的 FTIR 谱图

图 2 为 WPU 复合材料 FTIR 谱图。

图 2 中 a 曲线的 $2270 \sim 2240\text{ cm}^{-1}$ 范围内没有出现—NCO 的特征峰,表明—NCO 完全参与反应, $3324, 1538\text{ cm}^{-1}$ 处是 N—H 键的伸缩、弯曲振动特征吸收峰, 1704 cm^{-1} 处是 C=O 键的特征峰,以上特征吸收峰的出现表明有氨基甲酸酯键生成,即制备出 WPU。图 2 中 b, c 曲线与图 1 相比, 3389 cm^{-1} 和 3629 cm^{-1} 对应的 OMMT 上的 $\text{R}^+(\text{OH})_2$ 基团上一OH 的特征吸收峰和 OMMT 片层表面的一OH 特征吸收峰消失,表明 OMMT 上的羟基和小分子物质 IPDI 上的异氰酸酯发生了化学反

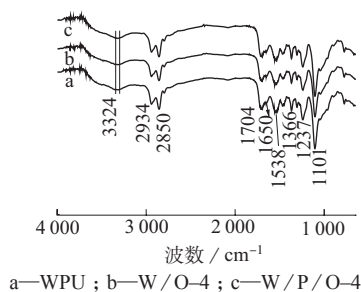


图 2 WPU 复合材料 FTIR 谱图

应;相比图 2 中 a, b 曲线,图 2 中 c 曲线 1650 cm^{-1} 处的 WPU 的氢键特征吸收峰略强,表明 W/P/O-4 复合材料中的氢键数目略有增加,原因是 PVP 上含有强极性内酰胺基团与 W/O 复合材料上的氢原子形成氢键。

2.2 XRD 分析

图 3 为 OMMT 和 WPU/OMMT 复合材料的 XRD。由图 3 可看出,OMMT 在 2θ 为 5.28° 处出现 (001) 面衍射峰,由布拉格公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 可知,OMMT 的层间距为 1.67 nm ,而在质量分数为 4% 的 OMMT 的 W/O 复合材料的 5.28° 衍射峰偏移至更小角度,原因是原位聚合时,异氰酸根与 OMMT 的羟基发生化学反应,WPU 分子链进入到 OMMT 层间,使得 OMMT 层间距扩大。

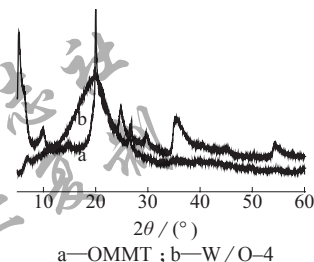
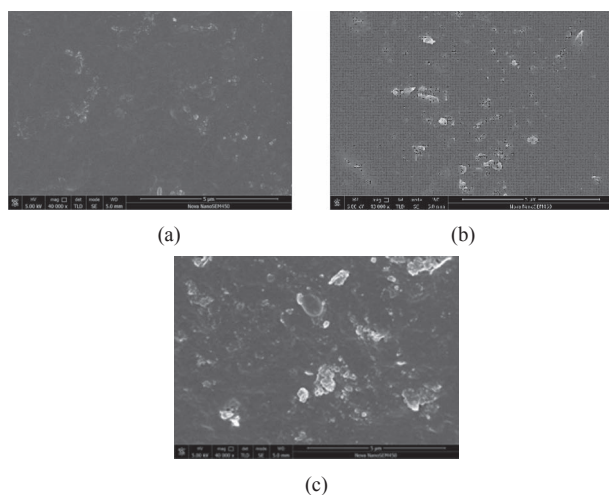


图 3 OMMT 和 WPU/OMMT 的 XRD 图

2.3 SEM 分析

图 4 为不同 OMMT 含量的 WPU/OMMT 复合材料的 SEM 照片。



a—W/O-2; b—W/O-4; c—W/O-5

图 4 不同 OMMT 含量的 WPU/OMMT 复合材料的 SEM 图

比较图 4a,图 4b,图 4c 可知,随着填料 OMMT 含量的增加,W/O 复合材料中填料粒子的粒径变大。W/O-2 中填料粒径较小,但其在 WPU 基体中的分布不均匀;W/O-4 中填料粒径略有增大,在 WPU 基体中分布较均匀,与基体结合较紧密,有少

量小尺寸团聚体存在;W/O-5 中填料粒径进一步变大,且在 WPU 基体中的分布不均匀,出现较大尺寸的团聚体,其与基体的结合较弱。

图 5 为相同 OMMT 含量 WPU 复合材料的 SEM 照片。由图 5 可知,加入 PVP 的 W/P/O-4 与 W/O-4 相比,OMMT 填料分布均匀,且与 WPU 基体结合更紧密,未出现较大尺寸的团聚体。说明 PVP 的加入促进填料在 WPU 基体中的分散。

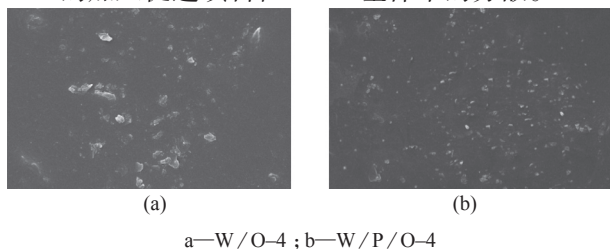


图 5 相同 OMMT 含量下 WPU 复合材料的 SEM 照片

2.4 黏度

图 6 为复合乳液的黏度。由图 6 可知,随着 OMMT 含量的增加,W/O 和 W/P/O 复合乳液的黏度也随之增大,其原因是随着 OMMT 含量的增加,WPU 与 OMMT 的相互作用力增强,WPU 大分子链与 OMMT 发生缠绕,分子链运动受阻,使得 WPU/OMMT/PVP 复合材料的黏度增大。

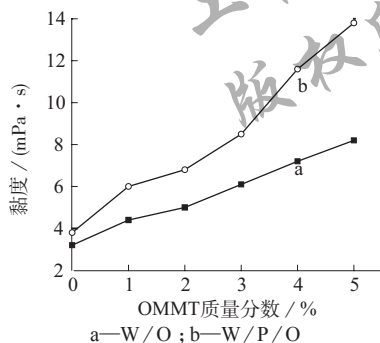


图 6 复合乳液的黏度

在相同 OMMT 含量下,W/P/O 复合乳液黏度比 W/O 复合乳液的黏度大,且随着 OMMT 含量的增加,W/P/O 与 W/O 复合乳液之间的黏度增幅加大。原因是 PVP 是长链大分子而且带有强极性的内酰胺基团,可以和 WPU 分子长链发生物理缠结,使体系内长链分子活动空间减小,并且内酰胺基团还可以与 OMMT 形成氢键,随着 OMMT 含量增加,使得复合乳液体系内物理交联点的数目增加,增大物理交联网络的密度,从而增大了乳液粒子运动的阻力,使黏度增大。

2.5 拉伸强度

图 7 为复合材料的拉伸强度。由图 7 可知,随

着 OMMT 的加入,W/O 和 W/P/O 两种复合材料的拉伸强度先升高后下降,当 OMMT 质量分数为 4% 时,两种复合材料的拉伸强度都达到最大值。由 SEM 分析可知:拉伸强度增大的原因是 OMMT 质量分数为 4%,能比较均匀地分布在 WPU 基体中,且能增强其与 WPU 的界面作用,故使复合材料的拉伸强度提高。但当 OMMT 的质量分数超过 4% 时,W/O-5 相比 W/O-4 复合材料中填料的分散程度略有降低,致使复合材料的缺陷增多,WPU/OMMT/PVP 复合材料拉伸强度下降。

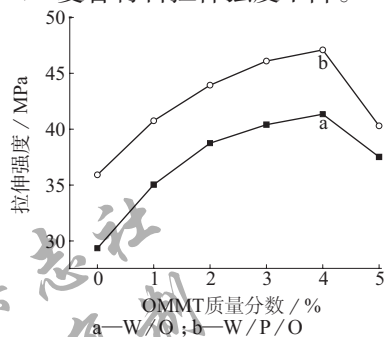


图 7 复合材料的拉伸强度

W/P/O 比 W/O 复合材料的拉伸强度更高。原因是 PVP 的加入能提高 OMMT 的分散性,且进一步加强 OMMT 与 WPU 基体相互作用力,使得 WPU 复合材料拉伸强度提高;同时 PVP 上强极性的内酰胺基团能和 WPU,OMMT 分子产生氢键,增大分子链之间相互作用力,从而使得拉伸强度升高。

2.6 断裂伸长率

图 8 为复合材料的断裂伸长率。从图 8 可知,随着 OMMT 含量的增加,复合材料的断裂伸长率下降。由于 OMMT 含量的增加,WPU 和 OMMT 的相互作用力增强,使得形成的物理交联网络密度增大,限制了分子链运动,所以断裂伸长率降低。

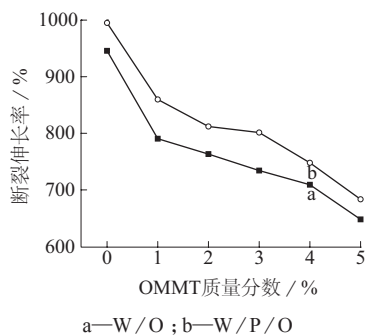


图 8 复合材料的断裂伸长率

W/P/O 比 W/O 复合材料的断裂伸长率更高的原因是,PVP 的加入能提高 OMMT 的分散性,使填料均匀分布在 WPU 中,同时长链大分子 PVP

中强极性内酰胺基团可以与 WPU 和 OMMT 分子形成氢键,起到“桥梁”作用,所以加入 PVP 的 W/P/O 比 W/O 复合材料断裂伸长率更高。

2.7 耐水性分析

图 9 不同 OMMT 含量的复合材料的吸水率。由图 9 可知,随着 OMMT 含量的增加, W/O 复合材料的吸水率下降,耐水性得到改善。由于 OMMT 均匀分散在复合材料中,使得水分子进入 W/O 复合材料的路径变长,提高复合材料的耐水性。

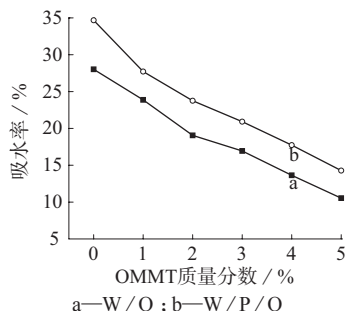


图 9 不同 OMMT 含量的复合材料的吸水率

在相同 OMMT 含量下, W/P/O 与 W/O 复合材料相比,吸水率略大,由于长链大分子 PVP 中含有大量强极性内酰胺基团,复合材料分子中亲水基团变多,故 W/P/O 复合材料耐水性略有下降;但 W/P/O 复合材料的耐水性也随 OMMT 含量的增加而改善,是因为 PVP 能够促进填料 OMMT 在 WPU 中分散,从而形成更加均匀致密的阻隔层,减少水分子进入复合材料中,使得吸水率降低。

3 结论

(1) 通过 FTIR 谱图和 XRD 测试,表明 OMMT 和 WPU 相互作用, WPU 分子链进入 OMMT 的层间,增大层间距; PVP 的加入可增加 W/P/O 复合材料中氢键数。

(2) OMMT 质量分数为 4% 时,填料在 WPU 基体中的分散性较好,使得 W/O-4 复合材料的力学性能和耐水性都有较大程度提高。

(3) PVP 的加入进一步改善了 OMMT 在 WPU 基体中的分散性,且 PVP 长链结构中的强极性内酰胺基团形成的氢键,可作为“桥梁”增强 WPU 与 OMMT 的相互作用,使得 WPU/PVP/OMMT 复合材料的力学性能得到提高。

参考文献

[1] Yu Bin, Wang Xin, Xing Weiyi, et al. UV-Curable functionalized graphene oxide / polyurethane acrylate nanocomposite coatings with enhanced thermal stability and mechanical properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(45):14 629-14 636.

[2] 周威,傅和青,颜财彬. 水性聚氨酯 / 有机蒙脱土纳米复合材料的制备与性能研究 [J]. 中国胶粘剂, 2013(11):5-8.
Zhou Wei, Fu Heqing, Yan Caibin. Preparation and properties of waterborne polyurethane / organic montmorillonite nanocomposites [J]. China Adhesives, 2013 (11):5-8.

[3] 赵文涛,郑水蓉,张聪莉. 环氧树脂改性水性聚氨酯乳液的研究 [J]. 中国胶粘剂, 2010, 19(2):38-41.
Zhao Wentao, Zheng Shuirong, Zhang Congli. Study on waterborne polyurethane emulsion modified by epoxy resin[J]. China Adhesives, 2010, 19(2):38-41.

[4] 刘巧,彭燕,王煦. OMMT / 缓蚀剂复合改性水性聚氨酯的电化学行为研究 [J]. 塑料工业, 2020, 48(10):112-116, 174.
Liu Qiao, Peng Yan, Wang Xu. Electrochemical behavior of waterborne polyurethane modified by OMMT / inhibitor[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(10):112-116, 174.

[5] Xia Neng, Zhao Peng, Xie Jun, et al. Non-destructive measurement of three-dimensional polymeric parts by magneto Ar-chimedes levitation[J]. Polymer Testing, 2018, 66:32-40.

[6] 王焕,徐恒志,张文荣,等. 纳米蒙脱土改性水性聚氨酯的研究进展 [J]. 胶体与聚合物, 2010, 28(4):184-187.
Wang Huan, Xu Hengzhi, Zhang Wenrong, et al. Research progress of nano montmorillonite modified waterborne polyurethane[J]. Colloid and Polymer, 2010, 28(4):184-187.

[7] 李智华,李莉,詹媛媛,等. 有机蒙脱土改性水性聚氨酯的研究 [J]. 化学建材, 2009, 25(6):24-27.
Li Zhihua, Li Li, Zhan Yuanyuan, et al. Study on organic montmorillonite modified waterborne polyurethane[J]. Chemical Building Materials, 2009, 25(6):24-27.

[8] 侯孟华,刘伟区,黎艳,等. 蒙脱土硅氧烷双重改性水性聚氨酯 [J]. 应用化学, 2005(10):96-100.
Hou Menghua, Liu Weiqu, Li Yan, et al. Montmorillonite siloxane double modified waterborne polyurethane[J]. Applied Chemistry, 2005(10):96-100.

[9] 夏侯国论,刘伟区,谭建权,等. 有机硅 / 蒙脱土复合改性聚氨酯弹性体的制备和性能 [J]. 高分子学报, 2015(4):444-450.
Xiahou Guolun, Liu Weiqu, Tan Jianquan, et al. Preparation and properties of silicone / montmorillonite composite modified polyurethane elastomer[J]. Acta Polymer Sinica, 2015(4):444-450.

[10] 王胜军. 水基聚氨酯 / 纳米蒙脱土复合树脂的制备与性能 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2009.
Wang Shengjun. Preparation and properties of waterborne polyurethane / nano montmorillonite composite resin[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2009.

[11] 李韦东. 羟基聚乙炔吡咯烷酮的制备及其作亲水链段合成水性聚氨酯的研究 [D]. 合肥: 安徽大学, 2019.
Li Weidong. Preparation of hydroxypolyvinylpyrrolidone and its application in synthesis of waterborne polyurethane[D]. Hefei: Anhui University, 2019.

[12] Dieterich D. Aqueous emulsions, dispersions and solutions of polyurethanes; synthesis and properties[J]. Progress in Organic Coatings, 1981, 9(3):281-340.

[13] Kim B. Aqueous polyurethane dispersions[J]. Colloid Polym Sci, 1996, 274(7):599-611.