

聚乙二醇为软段聚氨酯自修复涂层性能研究

吕泽昆, 张勇, 樊伟杰, 刘宏禧

(海军航空大学 青岛校区, 山东 青岛 266000)

摘要: **目的** 设计并制备一种特殊分子结构的新型聚氨酯, 并将其形状记忆性能应用于涂层自修复。通过与市售同类涂层进行性能对比, 更为严谨科学地评测新型自修复涂层的性能。**方法** 以羟甲基丁酸、二甲基甲酰胺作为扩链剂, 采用聚乙二醇为分子链软段, 以异佛尔酮二异氰酸酯为硬段, 采用溶液聚合法得到水性聚氨酯。设置对照组, 涂以不同聚氨酯涂层, 进行加速腐蚀试验。使用体视显微镜测试、傅氏转换红外光谱分析、热重分析、电化学工作站对聚氨酯的表面形貌、化学结构、热性、极化特性及交流阻抗等性能指标参数进行测试。**结果** 同等划痕处理情况下, 所制备的自修复聚氨酯各项性能明显优于市面上使用的聚氨酯有机涂层材料性能。**结论** 具有形状记忆性能的聚氨酯具有良好的自修复性能, 可用于自修复涂层的成膜物。

关键词: 自修复; 聚氨酯; 形状记忆

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.02.005

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2020)02-0025-06

Performance of Soft Segment Self-healing Polyurethane Coating of Polyethylene Glycol (PEG)

LYU Ze-kun, ZHANG Yong, FAN Wei-jie, LIU Hong-xi

(Qingdao Branch of Navy Aeronautical University, Qingdao 266000, China)

ABSTRACT: The paper aims to design and prepare a special molecular structure of new type polyurethane, apply its memory performance to self-healing of coating, and evaluate the performance of the new self-healing coating more rigorously and scientifically, compared with that of similar commercial coating. With hydroxyl methyl butyric acid and dimethyl formamide as chain extenders, with polyethylene glycol (peg) as the molecular soft segments, and with isophorone diisocyanate as hard segment, waterborne polyurethane was obtained by solution polymerization. The control group was set and coated with different polyurethane coatings in the accelerated corrosion test. Stere microscope test, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, electrochemical workstation were adopted to test surface morphology, chemical structure, thermal resistance, polarization and ac impedance performance and other parameters of polyurethane. Under the same condition of scratch processing, the performance of self-healing polyurethane prepared was better than that of the polyurethane organic coating materials on the market. Polyurethane of shape memory has good self-healing performance. It can be used to repair forming matters of self-healing coatings.

KEY WORDS: self-healing; polyurethane; shape memory

收稿日期: 2019-07-01; 修订日期: 2019-08-06

Received: 2019-07-01; **Revised:** 2019-08-06

作者简介: 吕泽昆 (1997—), 男, 主要研究方向为飞机腐蚀防护与控制。

Biography: LYU Ze-kun (1997—), Male, Research focus: corrosion prevention and control of aircraft.

通讯作者: 张勇 (1981—), 男, 副教授, 主要研究方向为海军飞机的腐蚀与防护。

Corresponding author: ZHANG Yong (1981—), Male, Associate professor, Research focus: the navy aircraft corrosion and protection.

自修复涂层是一种能响应外界刺激的有机涂层,作为金属基体表面的防护材料,容易被外来物划伤、造成破损,金属基体也可能受到损伤。如果涂层的裂纹无法得到及时修补,金属基体的损伤进一步恶化,会使涂料保护设施的性能大幅度降低,涂料的防护失去意义。聚氨酯作为一种广泛使用的有机涂层材料,拥有造价低、易制备等特点,更强自修复性的改良型正被市场需求。近年来,一种新型形状记忆聚合物引起较多学者的关注。在热转变温度之下,形状记忆聚合物的物理变形会被长时间地保留。当温度升高到软段玻璃化温度以上时,软段处于流动相,硬段聚氨酯保留涂层的韧性,划痕两边的聚氨酯向划痕中间靠拢,最终使涂层恢复到形变前的初始状态。这一特性可以利用于建筑、航天、运输等领域。

近年来,国内不断开发形状记忆聚氨酯及其他新型树脂类产品。孟素青等^[1]把形状记忆聚氨酯应用在车用座椅材料上,很好地体现了其优良的力学性能。龚明等^[5]对自修复进行了深入的研究,发现形状记忆环氧树脂加热到转变温度 T_g 后,样品上的微观划痕大部分甚至全部被修复。华沛新材料研究院通过研究脂醇大分子,利用多肽羟基脂醇的氢键可二次结合的特点,采用化学手段制得了能涂覆在金属表面的疏水防护型有机涂层。目前国内针对聚氨酯涂层的实际防腐能力和应对较大划痕的问题研究得较少。文中制备了一种新型聚氨酯,并以其为主体成膜物,制备自修复涂层。通过氯化钠溶液的腐蚀,用体视显微镜测试、电化学工作站对不同腐蚀时间的腐蚀行为进行研究。根据两种聚氨酯的腐蚀情况,得出自修复聚氨酯的特性与功能,为同类型形状记忆聚氨酯制备提供参考。

1 实验

1.1 原材料

聚乙二醇、二甲基甲酰胺和二甲基锡,购自上海沪试国药集团化学试剂有限公司;异佛尔酮二异氰酸酯,购自上海麦克林生化科技有限公司;二羟甲基丁酸,购自美国阿拉丁生化科技公司。

1.2 形状记忆聚氨酯的制备

采用聚乙二醇为形状记忆聚氨酯的软段,以加聚反应产生的聚氨酯作为硬段。构成的形状记忆聚氨酯聚合物中,硬段的质量分数为 5.5%。

取适量的聚乙二醇,真空干燥,然后在氮气环境下加异佛尔酮二异氰酸酯,在反应的同时进行机械搅拌。采用二甲基锡为催化剂。反应约 2 h 后,加入羟甲基丁酸作为扩链剂。反应 5 h 后,终止反应。使用三乙胺调整 pH 至 7.0。对溶液进行 90 °C 热处理,完成形状记忆聚氨酯 SMPU 的聚合。制得的 SMPU

为水性聚氨酯,呈黄色。

根据 GB/T 15748—2013,将聚氨酯涂在 10 mm×10 mm 的钢样品表面。涂敷均匀后,固化形成膜状保护层,厚度约为 90 μm。用刀片对聚氨酯进行划痕处理,划痕长度为 20 mm。

1.3 性能表征

1) 利用 KH-7700 体视显微镜对样品的宏观外貌进行表征,放大倍数为 20 倍,每件样品平均采样 3 次。再放大 160 倍观测表征,平均采样 3 次。

2) 采用美特斯 MTS810 万能拉力试验机进行回复率测试。选择平均直径为 4 mm、长 60 mm 的试验件在 90 °C 下进行实验。先尽可能地对试验件进行拉伸,再快速冷却,使试验件形状固定,测量试验件的长度 L_1 。再次加热试验件到 90 °C,形状开始恢复。恢复过程中,每隔一段时间对试验件的两侧长度进行测量,当长度不再变化后,测得最终长度 L_2 。试验件的形状回复率 (R) 的计算公式为:

$$R = \frac{L_1 - L_2}{L_1 - L_0} \times 100\%,$$

式中: L_0 为试验件的初始长度; L_1 为固定的最长长度; L_2 为最终的恢复长度。

3) 采用 Perkin Elmer 1600 傅式红外光谱仪对合成聚氨酯的软、硬段进行测试,光谱范围为 300~4000 cm^{-1} 。判别该聚氨酯的组成基团。

4) 采用日本岛津公司的 TGA-50 型热重分析仪,测试温度范围为 30~660 °C,升温速率为 10 °C/min,同时保持氮气环境,流速 50 mL/min。

5) 借助电化学工作站 PARSTAT 4000 (美国阿美特克公司),采用经典三电极体系对涂层的电化学性能进行测试。辅助电极为铂片,待测试涂层处于饱和甘汞电极 (SE) 位置,如图 1 所示。对涂层进行腐蚀试验,将涂层浸泡在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中,定时测量极化曲线和交流阻抗,2 天后取出。对试件进行划痕处理,水平静置 2 h。静置完毕后,进行腐蚀试验,浸泡 1 天后取出,进行加热自修复处理,加

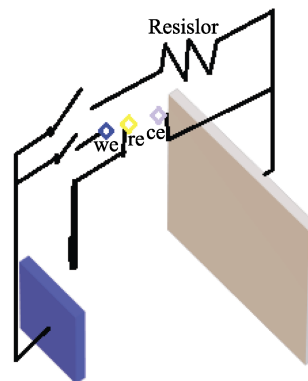


图 1 三电极体系

Fig.1 Three-electrode system

热到 90 ℃，保持一段时间。待自修复涂层完成自修复，再放回溶液中，继续进行极化曲线和交流阻抗的测试。电化学交流阻抗测试可以清楚地表明有机涂层的阻抗性质，实时高效地反映出自修复的进程，部分等效电路如图 2 所示。

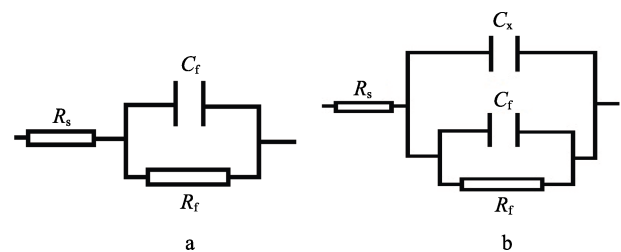


图 2 部分等效电路类型
Fig.2 Part equivalent circuit type

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

浸泡腐蚀前，对对照组的两组钢样品进行体视显微镜拍照。采得形状记忆聚氨酯自修复涂层和市购聚氨酯涂层的宏观形貌，如图 3 所示。在氯化钠溶液中浸泡 12 h 和 24 h 的形状记忆聚氨酯自修复涂层的宏观形貌分别如图 4 所示。随着腐蚀的进行，聚氨酯表面产生的孔隙明显增多。涂层划痕处理的形貌效果如图 5 所示。

比较浸泡 5 天的市购聚氨酯和划痕处理后浸泡 5 天的形状记忆聚氨酯，通过观察涂层下钢样品的腐蚀情况，发现有划痕的形状记忆聚氨酯下钢样品腐蚀较

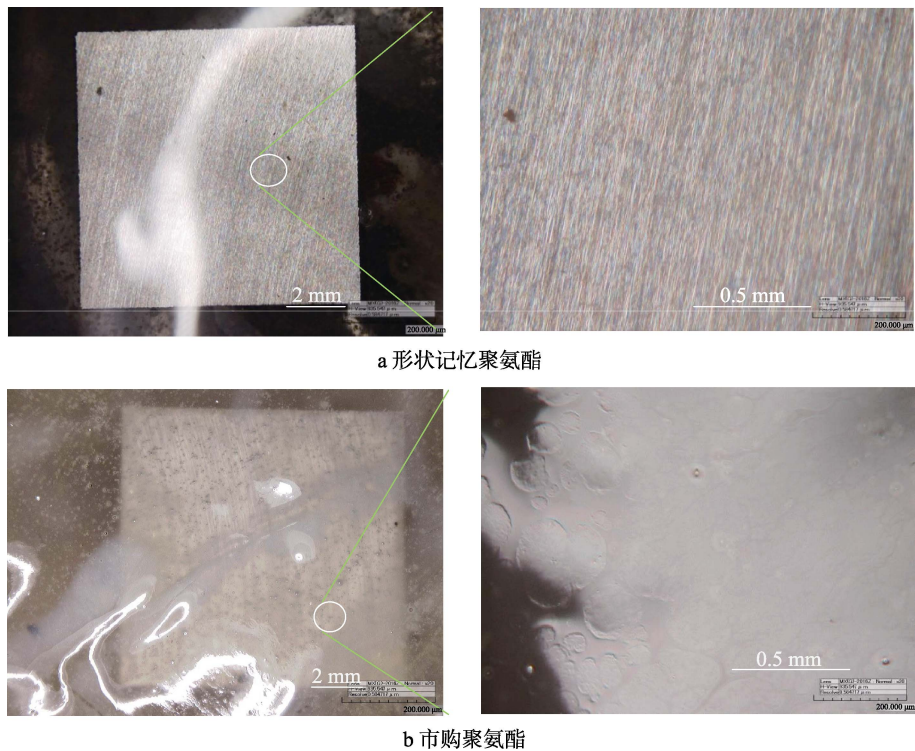


图 3 腐蚀前样品的宏观形貌

Fig.3 Macro morphology of the sample before corrosion: a) shape memory polyurethane; b) polyurethane on market

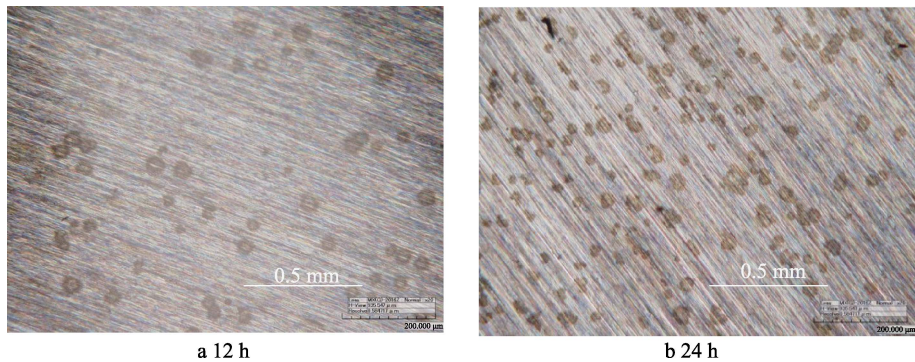


图 4 浸泡不同时间后形状记忆聚氨酯的宏观形貌

Fig.4 Macro morphology of shape memory polyurethane after being soaked for different time

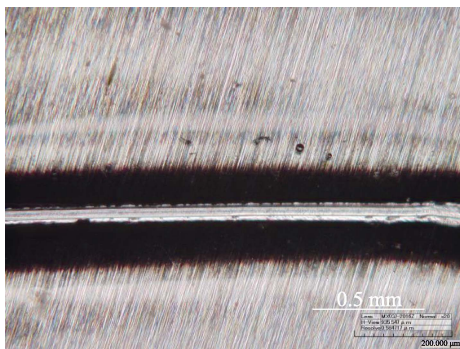
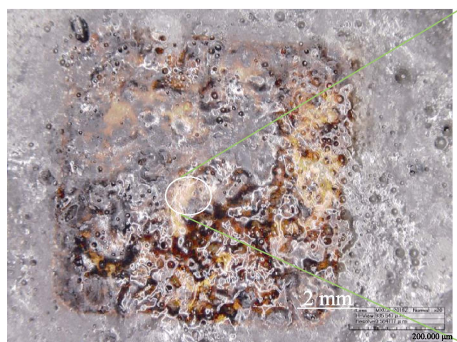
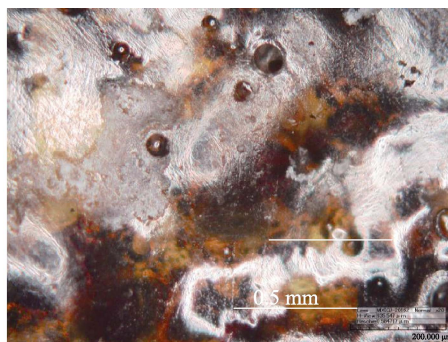


图5 划痕处理形貌
Fig.5 Scratch morphology processing

轻。认为形状记忆聚氨酯的防腐能力比市购聚氨酯更优。浸泡5天后,市购聚氨酯形貌和划痕处理形状记忆聚氨酯的宏观形貌如图6所示。



a 市购聚氨酯



b 形状记忆聚氨酯

图6 浸泡5天后不同聚氨酯的宏观形貌
Fig.6 Macro morphology of different polyurethane after being soaked for 5 d: a) polyurethane on market; b) shape memory polyurethane

2.4 热质量损失分析

利用热重分析仪,根据质量损失情况,可以清楚地看出成分的沸点,进而反映形状记忆聚氨酯的热稳定温度。在氮气氛围下,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境中,当质量损失为9%时,温度为 $319\text{ }^{\circ}\text{C}$;当质量损失50%时,温度为 $358\text{ }^{\circ}\text{C}$;当质量损失97%,温度为 $406\text{ }^{\circ}\text{C}$,如图8所示。损失相对质量所用温度在同类自修复聚氨酯中偏低。

2.2 回复率测定

回复率能真实地反映形状记忆性能的好坏,通常情况下,回复率越高,形状记忆的效果越好。该实验中,在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热温度下,该形状记忆聚氨酯的回复率较高,为79.4%。

2.3 红外光谱结果

通过用傅里叶红外光谱来确定形状记忆聚氨酯的化学结构表征,如图7所示。可以看出, $\text{O}-\text{H}$ 基团在 $3400\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 处出现弯曲振动峰值, $\text{C}=\text{O}$ 基团在 1700 cm^{-1} 处出现拉伸振动峰值。在 $1375\sim 1395\text{ cm}^{-1}$ 处出现弯曲振动峰值,我们可以认为是异氰酸酯基的对称伸缩振动造成。 $600\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 处出现的振动峰值为异氰酸酯基的内弯曲和外弯曲振动吸收峰。这也可以说明形状记忆聚氨酯的基团活性。

2.5 电化学极化曲线测试

对比腐蚀电流密度和电位,两种涂层开始大致相同。在 NaCl 溶液中浸泡1天后,腐蚀电位都发生负移,市购PU涂层的电位负移程度明显增加,而 SMPU 涂层的负移较少,腐蚀的电流密度仍大致相同。对 SMPU 的划痕加热自修复完成后,继续腐蚀1天, SMPU 的腐蚀电位上升到与市购PU相当的水平。划伤后的 SMPU 涂层腐蚀电流密度增大,考虑划痕对

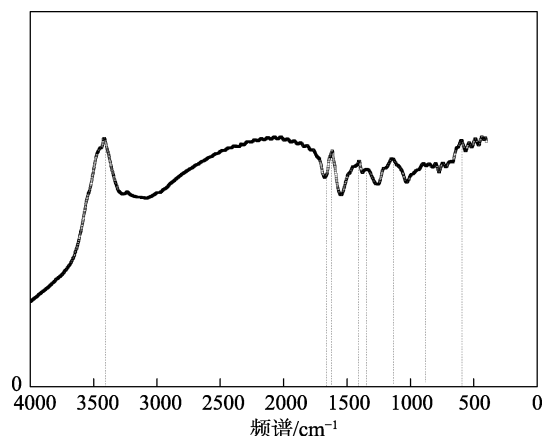


图 7 形状记忆聚氨酯的红外光谱

Fig.7 Infrared spectra of shape memory polyurethane

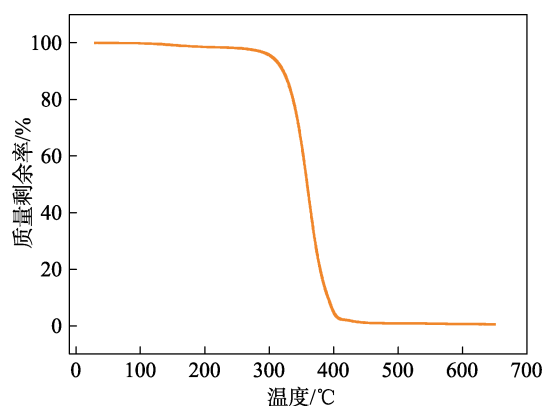


图 8 SMPU 热重分析

Fig.8 SMPU thermogravimetric analysis

防护的不利影响, SMPU 涂层对划伤体现了良好形状记忆效应, 自修复性能修复划痕, 减缓钢铁腐蚀的快速进行, 有更耐久的防腐效果, 防护能力突出。测试极化曲线如图 9 所示。

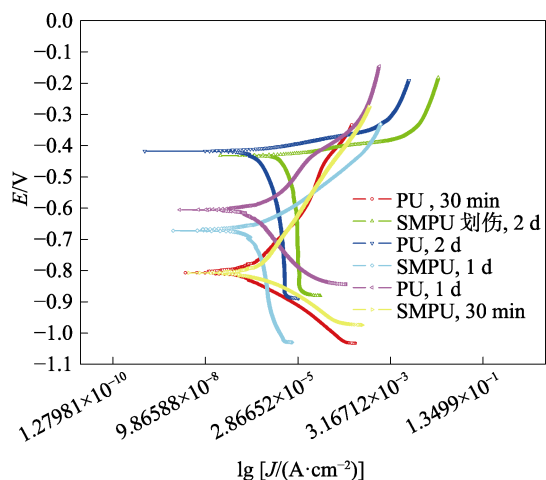


图 9 电化学极化特性曲线

Fig.9 Electrochemical polarization characteristic curve

3.6 电化学交流阻抗测试

奈奎斯特曲线图中曲线直径的大小可以表示阻

抗的大小, 曲线直径越大, 表示阻抗越大。如图 10 所示, 在测试初期, 市购聚氨酯 PU 和形状记忆聚氨酯 SMPU 阻抗小, 随浸泡时间增加, 图像的曲率半径明显增大。通过对曲率的观察, SMPU 浸泡 24 h 的阻抗小于市购 PU, 浸泡 24 h 与浸泡 48 h, PU 的阻抗基本不再改变。无受损时, SMPU 的阻抗一直低于市购 PU, 对 SMPU 划痕处理后, 累计浸泡 48 h 的阻抗最大。

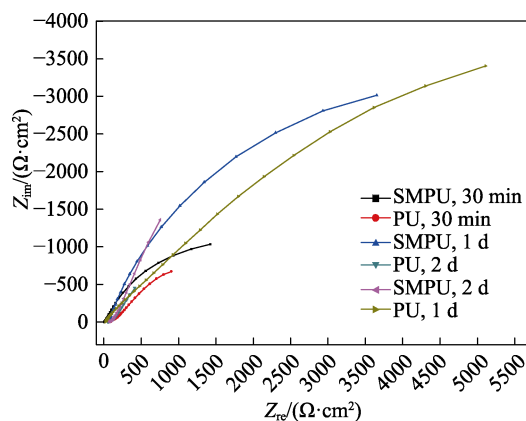


图 10 电化学阻抗特性曲线

Fig.10 Electrochemical impedance characteristic curve

3 结语

经 5 天时间的形貌观测, 认为形状记忆聚氨酯对钢铁的防腐作用显著, 相比市购聚氨酯, 有更好的自修复能力, 形状记忆性能更好。在三电极体系下, 在 2 天的腐蚀浸泡中, 通过自修复, 减弱腐蚀电流密度, 延长了涂层有效保护时间, 体现出较市面购得聚氨酯更好防护性能。通过电化学测试测得的极化参数可知, 形状记忆聚氨酯均优于市面购得聚氨酯, 在涂层划伤后交流阻抗增大明显。使用 90 °C 加热后, 表现出形状记忆特性, 划痕两边的形状记忆聚氨酯会向划痕中间推移, 弥补划痕位置保护层的空缺, 形状记忆效应能够让划痕完成愈合。该形状记忆聚氨酯拥有良好的自修复性能, 可用于自修复涂层的成膜物。

参考文献:

- [1] 孟素青, 甘经虎, 李海朝, 等. 一种慢回弹聚氨酯汽车座椅组合料的开发[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2019, 17(2): 34-60.
MENG Su-qing, GAN Jing-hu, LI Hai-chao, et al. Development of a Slow Resilience Polyurethane Blend Polyol for Automotive Seat[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2019, 17(2): 34-60.
- [2] 景欣, 王军威, 赵雨花, 等. 基于不同软段的聚氨酯弹性体耐热性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2019, 34(1): 16-19.

- JING Xin, WANG Jun-wei, ZHAO Yu-hua, et al. Study on the Heat Resistance of Polyurethane Elastomer Based on Different Soft Segments[J]. Polyurethane Industry, 2019, 34(1): 16-19.
- [3] 魏洪秋. 具有自修复功能的形状记忆聚合物的制备及性能表征[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
WEI Hong-qiu. Have Self-healing Function of the Preparation and Properties of Shape Memory Polymer Characterization[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [4] 王治远, 辜海彬, 陈武勇. 聚氨酯微胶囊型丁香油抗菌剂的制备及表征[J]. 皮革科学与工程, 2012, 22(6): 10-15.
WANG Zhi-yuan, GU Hai-bin, CHEN Wu-yong. Preparation and Characterization of Antimicrobial Agent of Clove Oil Microencapsulated by Polyurethane[J]. Leather Science and Engineering, 2012, 22(6): 10-15.
- [5] 龚明, 黄栋, 高洁, 等. 形状记忆环氧树脂自修复涂层制备及性能研究[J]. 涂料工业, 2018, 48(11): 5-9.
GONG Ming, HUANG Dong, GAO Jie, et al. Preparation and Characterization of Shape Memory Epoxy Resin with Self-Healing Performance[J]. Paint & Coatings Industry, 2018, 48(11): 5-9.
- [6] 唐璇, 张露, 韩莎莎. 聚氨酯包覆聚 α -烯烃减阻剂微囊化工艺研究[J]. 广东化工, 2016, 43(20): 3-17.
TANG Xuan, ZHANG Lu, HAN Sha-sha. Study on Preparation of Coated Poly Alpha Olefin Drag Reduction Agent Microcapsules Based on Polyurethane[J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(20): 3-17.
- [7] JOHNE W L. Corrosion and Fatigue: Safety Issue or Economic Issue[C]// RTO Meeting Proceeding 18. Corfu, Greece, 1998.
- [8] CHUBB J P, MORAD T A, HOCKENHULL B S, et al. The Effect of Exfoliation Corrosion on the Fracture and Fatigue Behavior of 7178-T6 Aluminum[J]. International Journal of Fatigue, 1995, 17(1): 49-54.
- [9] DU M L, CHIANG F P, KAWADE S V, et al. Damage of Al 2024 Alloy due to Sequential Exposure to Fatigue, Corrosion and Fatigue[J]. International Journal of Fatigue, 1998, 20(10): 743-748.
- [10] 佚名. 可靠性与环境适应性标准表[J]. 环境技术, 2006, 24(2): 38-38.
Anonymous. Reliability and Environmental Adaptability Standards[J]. Environmental Technology, 2006, 24(2): 38-38.
- [11] ROY J, AGNEW S R, BRAY G H, et al. Environment Exposure Dependent Fatigue Crack Growth Kinetics for Al-Cu-Mg/Li[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 468-470: 88-97.
- [12] 杜娟, 张艺莹, 陈翹楚, 等. 航空用铝合金在酸性盐雾环境中腐蚀电化学[J]. 航空材料学报, 2017, 37(4): 33-38.
DU Juan, ZHANG Yi-ying, CHEN Qiao-chu, et al. Corrosion Electrochemistry of Aluminum Alloy for Aviation in Acid Salt Spray Environment[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2017, 37(4): 33-38.
- [13] 邢新侠, 甘志宏. 有机-无机纳米聚硅氧烷涂料的耐蚀性研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(6): 65-69.
XING Xin-xia, GAN Zhi-hong. Research on the Corrosion Resistance of Organic-Inorganic Nano Polysiloxane Coatings[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(6): 65-69.