

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201806002



# 硅材料改性水性聚氨酯的研究进展

许军凯<sup>1,2</sup>, 辛梅华<sup>1,2</sup>, 李明春<sup>1,2</sup>, 刘旭光<sup>1,2</sup>

(1. 华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021;

2. 华侨大学 环境友好功能材料教育部工程中心, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 综述近年来国内外在硅材料改性水性聚氨酯(WPU)方面的研究进展,讨论有机和无机硅材料包括聚硅氧烷、硅烷偶联剂及纳米二氧化硅因改性机理的差异对水性聚氨酯产生的不同影响,对同时添加硅材料和其他助剂对水性聚氨酯产生的协同效应进行分析,结果表明:聚二甲基硅氧烷可以显著提高水性聚氨酯基体的硅质量分数,从而提升材料疏水性;而硅烷偶联剂及纳米二氧化硅在改善材料疏水性和机械性能方面均表现出较好的效果;以植物油等可再生资源作为原材料,采用硅材料与石墨烯等助剂协同改性,在环保型、多功能化水性聚氨酯的制备领域具有潜在的应用价值。

**关键词:** 水性聚氨酯; 硅烷偶联剂; 聚硅氧烷; 纳米二氧化硅

中图分类号: TQ 436.5

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2018)05-0627-09

## Research Progress on Waterborne Polyurethane Modified by Silicon Materials

XU Junkai<sup>1,2</sup>, XIN Meihua<sup>1,2</sup>, LI Mingchun<sup>1,2</sup>, LIU Xuguang<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. Engineering Research Center of Environment-Friendly Functional Materials, Ministry of Education, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** The research progress of waterborne polyurethane (WPU) modified by silicon materials at home and abroad is introduced. The influence to WPU caused by organic and inorganic silicon materials, including polysiloxane, silane coupling agent and nanosilica, based on different modification mechanisms is discussed, and the synergistic effects produced by adding silicon materials and other additives simultaneously are analyzed. The results show that: polydimethylsiloxane can significantly increase the silicon content of the aqueous polyurethane matrix to enhance the hydrophobicity of the material, while silane coupling agent and nanosilica show good results in improving the hydrophobicity and mechanical properties of materials. Renewable resources such as vegetable oil are used as raw materials, and synergistic modification with silicon materials and auxiliaries such as graphene, which have potential application value in the field of environmentally friendly and multifunctional WPU preparation.

**Keywords:** waterborne polyurethane; silane coupling agent; polysiloxane; nanosilica

聚氨酯是一类主链中含有氨基甲酸酯的聚合物,自 1937 年由 Otto Bayer 和他的同事成功研制以来,逐渐成为人们日常生活常用的高分子材料。水性聚氨酯(WPU)由于挥发性有机溶剂量比较少,有效

收稿日期: 2018-06-02

通信作者: 李明春(1962-),教授,博士,主要从事功能高分子材料的研究。E-mail: mcli@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2016J01234);福建省海洋高新技术产业发展专项项目(201522);华侨大学研究生科研创新能力培育计划资助项目(1611302029)

减少对环境的危害,因此,广泛用于纺织、皮革、涂层及粘附剂等领域<sup>[1-5]</sup>.特别在近几年,随着国内外对环境保护的要求越来越高,WPU 的研究及工业化也越来越受到科研人员和企业的重视.但是,由于 WPU 主链中含有亲水侧基,形成薄膜以后,仍具有一定的亲水性,并且 WPU 大多数是线型聚合物,相对分子质量较低,因此,其耐水性、耐溶剂性和机械性能较差<sup>[6]</sup>.针对 WPU 存在的问题,科研工作者提出了不同的改性方法,比如,环氧丙烯酸酯改性、聚硅氧烷改性、氟改性等<sup>[7-9]</sup>.考虑到氟价格昂贵,且全氟聚醚在自然界中不能降解,在生物体内产生的累积效应<sup>[10]</sup>限制了其应用范围,有机硅具有廉价易得的优势,因此,硅烷偶联剂、聚硅氧烷、纳米硅材料等常作为添加剂改善 WPU 的性能.然而,研究表明:仅采用某一种添加剂改性 WPU,只能使复合材料的特定性能有所提高,而其他性能保持不变,甚至有所降低.考虑到目前生产生活中对材料综合性能的要求越来越高,单一改性方法已不能满足这一需求,因此,采用两种或多种改性剂提高材料的综合性能已成为目前 WPU 发展的趋势.本文以近几年硅材料为基础,对添加其他改性剂协同改善 WPU 综合性能方面的研究进行综述.

## 1 聚二甲基硅氧烷改性 WPU

聚二甲基硅氧烷(PDMS)主链由 Si—O 键构成,以甲基为侧基,具有低表面能、高热稳定性和可见光区域高透明度等特性<sup>[11-12]</sup>.因此,在改善 WPU 薄膜的耐水性能、热稳定性等方面具有显著的作用.常见的聚二甲基硅氧烷(PDMS)改性 WPU 可以分为嵌段改性和接枝改性两种方式,其对应的 PDMS 的结构<sup>[13]</sup>,如图 1 所示.

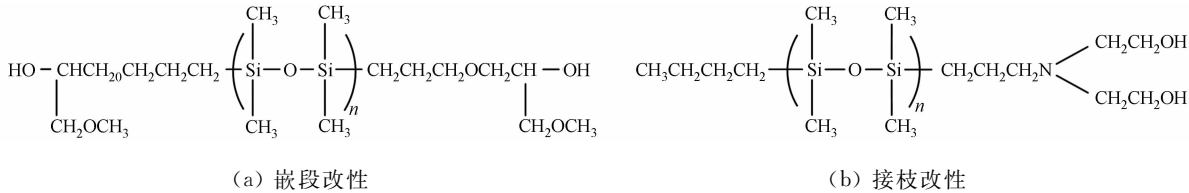


图 1 PDMS 改性 WPU 的 PDMS 结构

Fig. 1 Chemical structure of PDMS used to prepare PDMS-modified WPU

### 1.1 PDMS 嵌段改性 WPU

聚二甲基硅氧烷嵌段改性水性聚氨酯(BWPU)是最为常见的一种改性方式,通常采用双端羟基(HO-PDMS)或双端氨基(NH<sub>2</sub>-PDMS)聚二甲基硅氧烷配合其他多元醇作为软段制备 WPU.一般情况下,羟基的反应活性较低,反应过程易于控制,而氨基的反应活性较高,反应剧烈,容易发生爆聚.但是 NH<sub>2</sub>-PDMS 和聚氨酯硬段的相容性比 HO-PDMS 好,所得的复合材料表面更光滑、力学性能更好.

Gao 等<sup>[14]</sup>合成了两种相对分子质量不同的氨基封端聚二甲基硅氧烷 NS-1300 和 NS-740,用来改性 WPU,并与仅用己二胺作为扩链剂的样品进行对比.结果发现:相较于采用己二胺做扩链剂,采用 NS-1300 作为部分软段,薄膜在水中浸泡后的溶胀率下降了 25 倍左右;接触角从 70°左右上升至 100°以上;薄膜的拉伸强度从 0.5 MPa 左右上升至 3.11 MPa.这表明采用 NH<sub>2</sub>-PDMS 改性 WPU,不仅能提高薄膜表面的耐水性能,且能够和 WPU 基体达到很好的相容效果,提升材料的力学性能. Rahman 等<sup>[15]</sup>以 OH-PDMS、聚丁二醇(PTMG)、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、2,2-二羟甲基丙酸、乙二胺为原料合成改性 WPU,通过改变 PDMS 和 PTMG 在软段中的比例,成功制备了一系列 WPU 薄膜,并将其应用到船舶表面.分析结果表明:当 PDMS 和 PTMG 在软段中的摩尔比为 1.667 时,涂层表面硅质量分数可以达到 15.76%;在海水中浸泡 90 d 以后,表面受污染面积仅为 5%,而未改性的 WPU 薄膜高达 99%;杨氏模量则从原来的 5 MPa 下降为 2 MPa;拉伸强度也从 32 MPa 下降为 15 MPa.

### 1.2 PDMS 接枝改性 WPU

对于嵌段改性的 WPU,PDMS 位于聚氨酯主链上,链段运动容易受到限制,从而妨碍其向材料表面迁移,这就导致需要添加较多的改性剂才能达到较好的防水效果.采用单端双羟基的 PDMS,可以将 PDMS 悬挂于 WPU 主链上,得到接枝改性水性聚氨酯(GWPU).这样可以提高 PDMS 的运动能力,使其自由地向薄膜表面迁移,在添加量较少的情况下,提高薄膜表面的防水性能.

Chen 等<sup>[16]</sup>采用两组不同的 PDMS 改性 WPU,以对比 PDMS 位于聚氨酯主链和支链改性效果的

差异. PDMS 分别位于主链和侧链改性聚氨酯(PU)示意图,如图 2 所示. 研究发现:当 PDMS 以支链形式悬挂在聚氨酯基体上,对基体的拉伸强度等力学性能影响较小;当 PDMS 的质量分数达到 6%时,薄膜表面水的接触角达到最大值;当 PDMS 位于聚氨酯主链中,质量分数达到 10%时,水的接触角达到最大值. 宗建平等<sup>[17]</sup>以自制的  $\alpha$ -丁基- $\omega$ -(3-[2-羟基-3-(N-甲基-N-羟乙胺基)丙氧基]丙基)聚二甲基硅氧烷和  $\alpha,\omega$ -双[3-(1-甲氧基-2-羟基-丙氧基)丙基]聚硅氧烷改性 WPU, 分别得到 GWPU 和 BWPU 两种产品. 对其性能进行测试后发现:当 PDMS 质量分数相同时,GWPU 薄膜表面水的接触角明显高于 BWPU,而吸水率和有机溶剂的吸收率则明显低于 BWPU.

1.3 其他助剂协同 PDMS 改性 WPU

仅采用 PDMS 单一改性 WPU,一般对聚氨酯薄膜的耐油性没有明显的提高作用,且会影响薄膜的力学性能. 因此,常采用有机氟或丙烯酸等助剂协同改性 WPU,以期得到综合性能较好的薄膜.

Yu 等<sup>[18]</sup>利用端羟基聚二甲基硅氧烷与含氟丙烯酸单体协同改性 WPU,得到一种具有高防水性能的聚氨酯材料. 结果表明,随着氟和硅质量分数的增加,乳液粒径逐渐增大,相分离现象比较明显. 值得注意的是,当氟质量分数达到 20%时,含有 6%的 PDMS 可有效提高氟单体与聚氨酯基体的相容性,此时,薄膜表面水的接触角也最大. 超过这一阈值,相容性则会被破坏,水的接触角会降低,耐水性下降. 在此基础上,Yu 等<sup>[19]</sup>采用三羟甲基丙烷三(3-吡丙啉基丙酸酯)作为交联剂,探究交联型氟硅双改性聚氨酯的性能. 结果表明:交联后的 WPU 薄膜表面水的接触角低于未交联的 WPU;吸水率显著降低,拉伸强度明显增大. 这是因为交联形成的网状结构限制了疏水的 PDMS 向聚合物表面迁移,从而使表面的疏水性能下降,但是网状结构提升了其力学性能.

Yi 等<sup>[20]</sup>为了解决丙烯酸杂化材料受热变粘、冷却变脆的问题,以羟基乙氧丙基封端的 PDMS 改性水性聚氨酯丙烯酸共聚物,探究 PDMS 的添加量对共聚物性能的影响. 研究发现:丙烯酸单体的加入能够与聚氨酯基体形成交联结构;PDMS 的加入则会破坏分子内和分子间氢键,导致交联结构被破坏,从而造成其拉伸强度下降,断裂伸长率提高,但是 PDMS 的添加有效解决了丙烯酸杂化材料存在的受热发粘问题;成膜过程中,低表面能的 PDMS 倾向于向表面聚集,使得表面水的接触角随其质量分数的增加而增大,耐水性也呈正相关. Liu 等<sup>[21]</sup>用新戊二醇改性的双酚 A 环氧树脂作为软段,再以端羟基聚二甲基硅氧烷作为添加剂改性 WPU. 结果表明:硅元素向材料表面迁移,降低薄膜表面能,有效提高水在材料表面的接触角,降低吸水率;双酚 A 的引入提高了薄膜的力学性能.

含氟单体能够提高薄膜疏水性,同时还可以提高表面的疏油性,而丙烯酸与双酚 A 的引入则可以提高薄膜的机械性能. 但是这些添加剂与 PDMS 之间的相互作用并不明显,如果能将这些添加剂直接接枝在 PDMS 链上,也许能够达到更好的改性效果,目前在这一方面的研究并不多见.

1.4 PDMS 与 WPU 基体相容性的改善

一般情况下,PDMS 与 WPU 基体的相容性较差,两者之间容易发生微相分离的现象,从而对材料的力学性能产生不利的影响. 为解决这一问题,Zhang 等<sup>[22]</sup>以聚  $\epsilon$ -己内酯(PCL)连接 PDMS 构成的嵌段低聚物为添加剂改性聚碳酸酯(PCD)型 WPU,PCL 的末端基团可以作为非极性的 PCL-PDMS-PCL 和 WPU 的极性硬段之间的增容剂,从而提升 PDMS 与 WPU 基体的相容性. 结果表明:当 PCL-PDMS-PCL 的质量分数达到 10%时,薄膜的综合机械性能最好;当其质量分数超过 10%时,机械性能则有所下降. 这是因为 PCD 和 PCL 会和脲基硬段间形成氢键,在 PCD-PCL-PDMS-PCL-WUPU 复合材料链段间的氢键有助于作用力在软段和硬段间的有效转移,从而当 PDMS 质量分数低于 10%时,氨基甲酸酯、PCL-PDMS-PCL 及 PCD 嵌段之间相容性随 PCL-PDMS-PCL 质量分数的增加而提高;当超过这一阈值时,将导致脲基硬段质量分数的下降,从而使机械性能下降. Zheng 等<sup>[23]</sup>采用聚醚改性的羟基官能化 PDMS 作为部分软段与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)反应制备 WPU,以达到提高相容性的效果. 结果

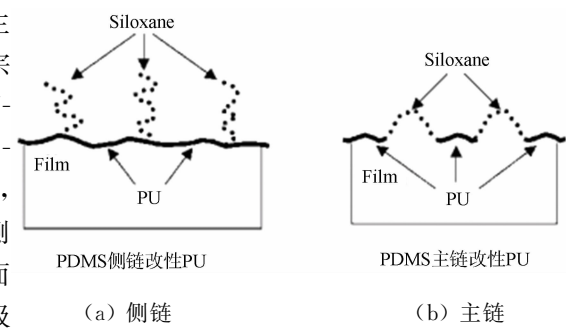


图 2 PDMS 分别位于主链和侧链改性 PU 示意图

Fig. 2 Illustrations of polyurethane films with PDMS located in main chain and side chain

表明:在聚醚改性的 PDMS 的质量分数从 0 增至 4.5%时,复合材料均没有出现相分离的情况,聚醚改性的 PDMS 可以很好地与聚氨酯硬段部分相容;随着 PDMS 质量分数的增加,膜表面与水的接触角明显增大,复合材料的低温的流动性也相应增强,扩大了其在低温条件下的应用范围.

2 硅烷偶联剂改性 WPU

硅烷偶联剂利用一端的氨基与异氰酸根反应,向聚氨酯链中引入硅元素,在水溶剂蒸发过程中,另一端的烷氧基发生水解和缩合反应,形成交联结构.因此,相比于 PDMS 改性 WPU,硅烷偶联剂可在提高 WPU 防水性能的同时,提高其力学性能.

2.1 硅烷偶联剂末端改性 WPU

3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)是最为常用的硅烷偶联剂,由于其结构中只有一个氨基,在反应过程中,直接将聚氨酯预聚体封端,从而影响聚氨酯的相对分子质量及其分布.因此,其添加量对聚氨酯性能的影响一直是研究的一个热点.文献[24-25]合成端基数为 12 的超支化聚酯作为交联剂,超支化 HBP-12 的合成路线,如图 3 所示. APTES 改性超支化水性聚氨酯的结构,如图 4 所示. 结果发现:交联度越高的产物其表面水的接触角越高,吸水率越低;随着 APTES 质量分数从 1%增至 4%,其薄膜表面水的接触角由 79°增大至 85°,吸水率由 19.3%降至 15.3%;当进一步引入氟元素时,吸水率从 15.3%降至 13.7%,接触角最高增至 98°.

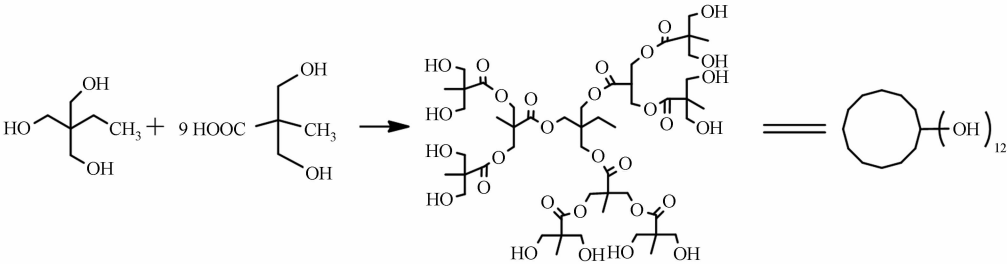


图 3 超支化 HBP-12 的合成路线

Fig. 3 Synthesis route of hyperbranched HBP-12

随着环保问题的关注度越来越高,可再生资源越来越受到科研工作者的重视,常采用植物油或其提取物作为软段合成水性聚氨酯,但此类多元醇合成的聚氨酯薄膜力学性能较差.因此,采用 APTES 作为交联剂提高聚合物的交联密度,增大其机械强度成为目前普遍采用的方法之一.

Gaddam 等<sup>[26]</sup>利用从棉籽油中提取的磷酸化多元醇合成了一种无需二羟甲基丙酸做亲水扩链剂的 WPU,采用 APTES 作为交联剂. 结果表明:随着 APTES 质量分数的增加,聚氨酯薄膜的储能模量和玻璃化转变温度均增大;薄膜的热稳定性增强,水的接触角增大,表面能降低. 这主要是因为 APTES 的添加增大了薄膜的交联密度. 此外,随着交联密度的增大,可有效防止材料被腐蚀. 这是因为磷酸化多元醇可以和金属基表面形成 P—O—Fe 键,外层又有硅烷偶联剂的保护,从而可以防止阴离子的侵蚀. Gurunathan 等<sup>[27]</sup>采用蓖麻油代替石油路线得到多元醇,将其与六亚甲基二异氰酸酯二倍体反应,采用,2,2'-二羟甲基丙酸(DMPA)作为亲水扩链剂制备 WPU,探究 APTES 的添加量对其性能的影响,同样得出 APTES 有助于提高薄膜的拉伸强度,导致断裂伸长率降低的结论. 随后, Gurunathan 等<sup>[28]</sup>以 APTES 的同系物 3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS)为偶联剂,以棉籽油为原料,并将其进行环氧化处理,水解生成含有羟基的环境友好型多元脂肪醇,与异佛尔酮二异氰酸酯反应制备 WPU. 结果发现:APTMS 的加入与 APTES 的作用基本相同,能够使材料内部形成 Si—O—Si 键,从而增大其紧密堆积的程度,使其断裂伸长率下降;薄膜材料的热稳定性也随 APTMS 质量分数的增加而显著提高.

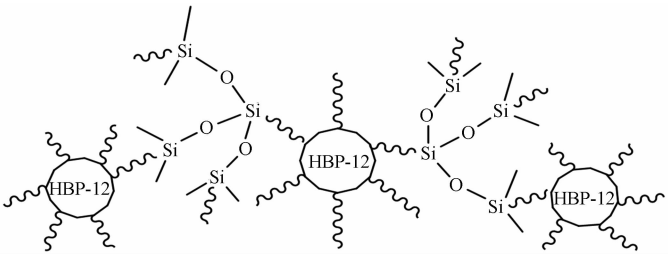


图 4 APTES 改性超支化水性聚氨酯的结构

Fig. 4 Structure of hyperbranched WPU modified by APTES

## 2.2 硅烷偶联剂侧链改性 WPU

考虑到 APTES 只有单个氨基作为反应性基团, 在提高其添加量的同时会造成预聚体封端, 从而影响最终产物的相对分子质量, 降低材料的机械性能, 科研工作者尝试使用其他硅烷偶联剂弥补这一缺点. Fu 等<sup>[29]</sup>采用 3-巯基丙基三甲氧基硅烷做为偶联剂, 通过巯基-双键反应将其接枝到以蓖麻油作为多元醇的聚氨酯主链上, 有效解决了 APTES 只能位于预聚体末端的弊端. 硅的添加量可以达到 4.6%, 对应表面水的接触角也达到 104.3°, 明显高于末端改性聚氨酯. Lei 等<sup>[30]</sup>则采用 (3-(2-氨基乙基)氨基丙基)三甲氧基硅烷(AEAPTMS)作为偶联剂, 利用  $-NH-$  和  $-NH_2$  与预聚体中的  $-NCO$  反应得到侧链改性的 WPU. 结果表明: AEAPTMS 改性的水性聚氨酯比 APTES 位于主链末端改性的水性聚氨酯具有更高的交联密度和更大的相对分子质量, 从而薄膜的吸水率更低, 拉伸强度则对应有所提高.

## 2.3 硅烷偶联剂协同其他有机硅改性 WPU

为了进一步提高改性 WPU 中的硅质量分数, 从而提高其防水性能, 采用 APTES 做为交联剂的同时, 引入其他有机硅改性水性聚氨酯也是目前常用的方法之一.

Zhao 等<sup>[31]</sup>以 APTES 作为偶联剂、以异佛尔酮二异氰酸酯、聚四亚甲基二醇、2,2-二羟甲基丙酸合成 WPU, 利用 N-(2-氨基乙基)-3-氨丙基三乙氧基硅烷(AATS)作为共聚物, 有效提高聚氨酯基体中的硅质量分数. 结果表明, 随着 AATS 质量分数的增加, 低表面能的含硅软段更倾向于向表面聚集, 从而减少表面软硬段之间的相分离, 使表面光滑, 降低表面自由能, 提高与水的接触角; AATS 加入的同时, 提高了材料的拉伸强度和杨氏模量, 断裂伸长率则明显下降.

Wu 等<sup>[32]</sup>在利用 APTES 作为偶联剂改性 WPU 的基础上, 利用 3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)与正硅酸乙酯(TEOS)发生水解和缩合反应生成高支链型硅溶胶, 并对其进一步改性, 探究复合材料膜对金属材料表面防腐蚀性能的效果. 结果表明: 当 GPTMS 与 TEOS 的比例为 1:1 和 1:4 时, 得到 S1 和 S2 杂化硅溶胶, 由 S1 和 S2 改性 WPU, 乳液粒径均随着其添加量的增加而增大, 当 S1 的添加量由 2.5% 增加为 7.5% 时, WPU 硬段的玻璃化温度由 64.5 °C 增至 73.2 °C. 这是因为 S1 中 Si-OH 质量分数较少, 因此, 随其质量分数增加, 体系缠绕密度增大, 玻璃化温度上升; 而对于 S2 作为改性剂时, 由于其 Si-OH 质量分数较多, 硬段的玻璃化温度基本不受其添加量的影响. 当 S1 和 S2 的质量分数为 2.5% 时, 复合材料的吸水率达到最低; 而对于金属表面的防腐测试, S1 和 S2 的质量分数为 5% 时, 对基材的保护性能能达到最佳.

Chen 等<sup>[33]</sup>采用单官能氨丙基异丁基多面体齐聚倍半硅氧烷(AI POSS)协同 APTES 改性 WPU. 结果表明: 随着 AI POSS 的质量分数从 0 提高至 8%, 薄膜的拉伸强度、储能模量均明显增大, 薄膜的断裂伸长率也同时提高; 接触角随 AI POSS 添加量的提高而提高. 这是因为当拉力较小时, 小的 POSS 晶体作为物理缠绕点提升了薄膜的模量和强度; 当拉力较大时, POSS 嵌段聚合物易发生取向, 从而使其断裂伸长率相应提高. 进一步对比全氟辛基三甲氧基硅烷的添加对材料电性能的影响, 结果表明: 氟硅的协同作用使薄膜的介电常数和介电损耗显著降低, 而在仅添加氟的情况下, 效果并不明显.

APTES 可显著提升聚合物的交联密度, 采用 AATS, GPTMS, TEOS 等其他有机硅作为主要的硅供体协同改性, 对材料的疏水性能具有较大的改善, 可以扩大材料在金属材料防腐方面的应用.

## 2.4 硅烷偶联剂增容改性 WPU

随着市场对不同性能涂料的需求增多, 科研工作者通过向 WPU 基体中添加石墨烯等纳米助剂来实现涂料的多功能化及增强效果. 然而, 大多数纳米材料由于高的比表面积, 易于团聚, 造成相分离, 从而影响外观及使用性能. 因此, 常采用 APTES 等偶联剂作为增容剂, 使纳米填料在 WPU 基体中达到较好的分散效果.

石墨烯、碳纳米管等新型纳米材料具有优异的透光率及导电性<sup>[34-35]</sup>, 用其制备 WPU 薄膜, 可以提高薄膜的导电性, 增大应用范围. Suen 等<sup>[36]</sup>以氧化石墨烯(GO)作为增强材料改进 APTES 交联水性聚氨酯(SWPU)的性能. 结果表明: 当 GO 质量分数低于 0.1% 时, GO 可以均匀的分散在基体中, 其热稳定性、拉伸强度及杨氏模量随 GO 质量分数的增加而提高; 当 GO 质量分数高于 0.1% 时, 由于 GO 开始团聚, 造成和基体的相分离, 反而使性能下降; 而乳液粒径、表面及基体的导电性、表面与水的接触角等性质则与 GO 质量分数保持正相关, 这是因为这些性能不受 GO 团聚的影响. 为进一步提高 GO 在

WPU 基体中的分散程度,Jena 等<sup>[37]</sup>首先采用 APTES 修饰氧化石墨烯得到氨基官能化的氧化石墨烯纳米粒子(APTES-CRG),再用其改性 WPU,并与 APTES 修饰的纳米氧化锌得到的氧化锌纳米粒子(APTES-ZnO)进行对比,探究两者对产物性能的不同影响. 结果发现:APTES 通过化学链接可以明显提高 ZnO 和 CRG 无机粒子与有机基体的相容性,防止其团聚,使其均匀分散在基体相中,起到增强、增韧的作用;相比于 APTES-ZnO,APTES-CRG 在基体中的分散性更好,对材料的力学性能和热性能的增强效果也更加明显;APTES-CRG 的加入还可以明显提高复合材料的导电性能,扩大其应用范围. Fan 等<sup>[38]</sup>以碳纳米管为增强材料,对其进行氧化还原处理,得到表面富含羟基的改性碳纳米管(R-MWCNT),用其增强 APTES 改性的 WPU,得到共价键链接的 WPU,APTES 及多层碳纳米管构成的纳米复合材料. 研究结果显示:相比于未处理的多层碳纳米管,R-MWCNT 在水中具有更好的分散性;对于复合材料,随着 R-MWCNT 质量分数的增加,材料表面水的接触角逐渐增大,吸水率逐渐下降,杨氏模量和拉升强度对应上升,断裂伸长率则相应有所下降;材料的热稳定性也有提高.

Zhang 等<sup>[39]</sup>利用 3-(2-氨基乙基氨基)丙基二甲氧基甲基硅烷(KH-602)作为硅烷偶联剂,协同侧基含双羟基的环磷酰胺(PNMPD)改性 WPU,得到高防火性能的产品. 结果表明:随着 PNMPD 质量分数的增加,最低氧指数(LOI)明显上升,垂直燃烧性能指标从 V-2 变为 V-0,最高热释放速率及总的热释放量下降明显. 在此基础上,用 KH-602 进一步进行扩链后,LOI 升高的效果并不明显,最高热释放速率及总的热释放量也相应的有所下降. 研究表明:磷的存在可有效提高聚集相的阻燃性能,硅和磷的协同作用使材料形成稳定的碳层是材料防火的主要原因.

### 3 纳米二氧化硅改性 WPU

除了常见的 PDMS 和 APTES 等有机硅氧烷改性 WPU 外,由四乙氧基硅烷(TEOS)前驱体制备的纳米二氧化硅胶体或者商品级纳米二氧化硅粉末也常作为添加剂改善水性聚氨酯的机械性能等.

Zhang 等<sup>[40]</sup>合成了超支化水性聚氨酯,并用丙烯酸羟乙酯(HEA)与甲苯二异氰酸酯(TDI)的反应产物 TDI-HEA 对其进行改性,随后再用甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷改性纳米二氧化硅,与改性后的聚氨酯共混,制备出水基紫外光固化超支化聚氨酯丙烯酸/二氧化硅(HBWPUA/SiO<sub>2</sub>)复合材料,将其用于柔版印刷油墨. 结果显示:随着 HBWPUA/SiO<sub>2</sub> 的增加,油墨黏度随剪切速率的增加而下降,直至达到恒定值. 在印刷过程中,低黏度有助于油墨的转移,改进后的油墨在其他方面也表现出更好的特性,比如,更短的紫外固化时间、更好的耐腐蚀性和耐水性,以及更强的粘结力等. Wang 等<sup>[41]</sup>合成含有三乙氧基硅烷基团的扩链剂,使纳米硅和聚氨酯基体达到良好的相容性,改变纳米硅的质量分数,探究其对 WPU 的影响. 结果发现:增加纳米硅的质量分数,乳液粒径增大,分布变宽;乳液黏度先增加后降低,与拉伸强度和硬度的变化保持一致;硅质量分数的增加还会使薄膜的疏水性增加,改善热稳定性.

Sardon 等<sup>[42]</sup>以四乙氧基硅烷(TEOS)为改性剂,APTES 为助剂,采用溶胶-凝胶法合成二氧化硅/聚合物纳米改性 WPU,与商业纳米二氧化硅颗粒的共混改性进行比较. 结果表明:以 TEOS 为原料,通过溶胶-凝胶合成法水解得到的二氧化硅在 WPU 基体中的粒径更小,分散液更加均匀. Heck 等<sup>[43]</sup>对比以 TEOS 为原料,通过溶胶-凝胶法制备二氧化硅改性 WPU 和商业纳米二氧化硅颗粒直接改性 WPU 的差异,并探究了不同 pH 值条件下所得改性 WPU 乳液的差异. 结果表明:当共混溶液的 pH 值为 9 时,所得乳液的状态最佳;采用溶胶-凝胶法原位合成得到的改性聚氨酯乳液相比于添加商业二氧化硅纳米颗粒得到的共混改性 WPU 乳液具有较好的粘附强度.

为进一步探究纳米二氧化硅与硅氧烷对 WPU 性能影响的差异,Han 等<sup>[44]</sup>分别合成纳米硅改性水性聚氨酯(WPUS)和聚醚硅氧烷改性的水性聚氨酯(WPUPES),并对比两者对 WPU 性能的影响. 研究发现:两者均增大 WPU 的相分离,表面粗糙度也相应增加. 由于纳米硅粒子相对于聚醚硅氧烷尺寸更大,因此,WPUS 的表面粗糙度也更大. 从热稳定角度,两者均提高了 WPU 的分解温度,但 WPUS 是因为形成了有机-无机交联结构;而 WPUPES 则是因为体系中引入了键能更高的硅烷键结构,又由于 WPUS 的相分离较为严重,其热稳定性低于 WPUPES. 此外,两者均使材料的耐水性明显提高. 纳米硅的添加还提高了 WPU 的拉伸强度,降低了断裂伸长率,这主要是由于纳米硅的加入形成了有机-无机



的交联结构. Heck 等<sup>[45]</sup>则以商业聚氨酯为原料, 通过原位聚合的方法, 向聚氨酯基体中引入杂化硅氧烷, 通过添加不同烷基数目的有机硅烷得到 PUSi3C<sub>x</sub>xyy 系列产物, 并与通过接枝法合成的商业纳米二氧化硅增强聚氨酯复合材料 PUDi3C<sub>x</sub>xyy 系列进行对比. 研究表明: 原位聚合的产品表现出与基体材料更强的粘附力, 而接枝材料则降低了和基体材料间的粘附力, 但提高了复合材料的机械阻力.

Cakic 等<sup>[46]</sup>从环保角度考虑, 将回收的聚对苯二甲酸乙二醇酯与聚乙二醇进行反应, 得到糖醇解低聚酯多元醇. 然后, 将其与蓖麻油反应, 以提高蓖麻油的羟值, 得到一系列羟值不同的蓖麻油多元醇, 再与异佛尔酮二异氰酸酯反应得到 WPU. 随后, 向其中添加亲水性纳米二氧化硅. 结果表明: 随着纳米二氧化硅质量分数的增加, 由于形成了有机无机的杂化交联结构, 材料的热稳定性提高.

由以上研究可以发现, 纳米二氧化硅可以增大乳液的粒径, 从而降低乳液的黏度, 有助于乳液的制备. 而商业纳米二氧化硅与聚氨酯基体的相容性一般比由 TEOS 水解得到的二氧化硅差, 不利于乳液的稳定分散.

## 4 结论与展望

综上所述可以发现: 聚二甲基硅氧烷能显著改善 WPU 的防水性能, 但对材料的机械性能会产生不利的影响; 硅烷偶联剂对材料防水性能的提高并不明显, 但其可以同时提高材料的机械性能. 通过硅烷偶联剂与多面体齐聚倍半硅氧烷、碳纳米管及环磷酰胺等其他助剂的协同作用, 不仅可以提升 WPU 薄膜的防水性能, 而且可以赋予薄膜一些新的性质, 扩大其应用领域. 纳米二氧化硅的加入能够在 WPU 基体中形成有机无机杂化交联结构, 进一步提升薄膜的机械强度.

随着市场对环保的要求越来越高, 石油的储量越来越少, 未来 WPU 的原料来源向着可再生资源的方向发展. 以蓖麻油为代表的植物油衍生物作为多羟基供体, 或以其他聚合物分解回收的多元醇为原料, 添加其他助剂如石墨烯、含氟单体等协同改性制备 WPU 将会是未来的研究方向之一.

### 参考文献:

- [1] AHN B U, LEE S K, LEE S K, *et al.* High performance UV curable polyurethane dispersions by incorporating multifunctional extender[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 60(1): 17-23. DOI:10. 1016/j. porgcoat. 2007. 06. 001.
- [2] MOIZ A, VIJAYAN A, PADHYE R, *et al.* Chemical and water protective surface on cotton fabric by pad-knife-pad coating of WPU-PDMS-TMS[J]. *Cellulose*, 2016, 23(5): 3377-3388. DOI:10. 1007/s10570-016-1028-5.
- [3] LÓPEZ A B, DE-LA C J C, ASUA J M. From fractal polymer dispersions to mechanically resistant waterborne superhydrophobic coatings[J]. *Polymer*, 2017, 124: 12-19. DOI:10. 1016/j. polymer. 2017. 07. 043.
- [4] WANG Jin, ZHANG Hongming, MIAO Yuyang, *et al.* A whole-procedure solvent-free route to CO<sub>2</sub>-based waterborne polyurethane by an elevated-temperature dispersing strategy[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(9): 2194-2200. DOI:10. 1039/c7gc00726d.
- [5] ABD EL-FATTAH M, HASAN A M A, KESHAWY M, *et al.* Nanocrystalline cellulose as an eco-friendly reinforcing additive to polyurethane coating for augmented anticorrosive behavior[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 183: 311-318. DOI:10. 1016/j. carbpol. 2017. 12. 084.
- [6] WANG S C, CHEN P C, YEH J T, *et al.* A new curing agent for self-curable system of aqueous-based PU dispersion [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2007, 67(4): 299-311. DOI:10. 1016/j. reactfunctpolym. 2007. 01. 002.
- [7] PARMAR R, PATEL K, PARMAR J. High-performance waterborne coatings based on epoxy-acrylic-graft-copolymer-modified polyurethane dispersions[J]. *Polymer International*, 2005, 54(2): 488-494. DOI:10. 1002/pi. 1712.
- [8] JEONG H Y, MIN H L, KIM B K. Surface modification of waterborne polyurethane[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2006, 290(1): 178-185. DOI:10. 1016/j. colsurfa. 2006. 05. 036.
- [9] BAI Chenyan, ZHANG Xingyuan, DAI Jiabing, *et al.* Synthesis of UV crosslinkable waterborne siloxane: Polyurethane dispersion PDMS-PEDA-PU and the properties of the films[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2008, 5(2): 251-257. DOI:10. 1007/s11998-007-9062-8.
- [10] LINDSTROM A B, STRYNAR M J, LIBELO E L. Polyfluorinated compounds: Past, present, and future[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(19): 7954-7961. DOI:10. 1021/es2011622.
- [11] SEETHAPATHY S, GÓRECKI T. Applications of polydimethylsiloxane in analytical chemistry: A review[J]. *An-*

- alytica Chimica Acta, 2012, 750: 48-62. DOI: 10. 1016/j. aca. 2012. 05. 004.
- [12] STANKOVA N E, ATANASOV P A, NIKOV R G, *et al.* Optical properties of polydimethylsiloxane (PDMS) during nanosecond laser processing[J]. Applied Surface Science, 2016, 374: 96-103. DOI: 10. 1016/j. apsusc. 2015. 10. 016.
- [13] YU Yitao, WANG Jing. Synthesis and properties of block and graft waterborne polyurethane modified with  $\alpha, \omega$ -Bis (3-(1-methoxy-2-hydroxypropoxy) propyl) polydimethylsiloxane and  $\alpha$ -N, N-Dihydroxyethylaminopropyl- $\omega$ -xbutylpolydimethylsiloxane[J]. Polymer Engineering and Science, 2014, 54(4): 805-811. DOI: 10. 1002/pen. 23623.
- [14] GAO Chuanhua, CHEN Mengyi, NI Jiani, *et al.* Influence of siloxane co-segment length and content of waterborne polysiloxane-urethane copolymers on their water resistance, thermal stability and mechanical properties[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2010, 28(2): 219-229. DOI: 10. 1007/s10118-010-8251-6.
- [15] RAHMAN M M, CHUN H H, PARK H. Waterborne polysiloxane-urethane-urea for potential marine coatings[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2011, 8(3): 389-399. DOI: 10. 1007/s11998-010-9307-9.
- [16] CHEN R S, CHANG C J, CHANG Y H. Study on siloxane-modified polyurethane dispersions from various polydimethylsiloxanes[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010, 43(16): 3482-3490. DOI: 10. 1002/pola. 20805.
- [17] 宗建平, 张庆思, 李俊英. 聚硅氧烷接枝与嵌段改性对水性聚氨酯性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(5): 62-66. DOI: 10. 16865/j. cnki. 1000-7555. 2011. 05. 017.
- [18] YU Fangfang, XU Xiangyu, LIN Naibo, *et al.* Structural engineering of waterborne polyurethane for high performance waterproof coatings[J]. RSC Advances, 2015, 5(89): 72544-72552. DOI: 10. 1039/c5ra12480h.
- [19] YU Fangfang, CAO Liwei, MENG Zhaohui, *et al.* Crosslinked waterborne polyurethane with high waterproof performance[J]. Polymer Chemistry, 2016, 7(23): 3913-3922. DOI: 10. 1039/c6py00350h.
- [20] YI Tingfa, MA Guozhang, HOU Caiying, *et al.* Preparation and properties of poly (siloxane-ether-urethane)-acrylic hybrid emulsions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(23): 44927-44935. DOI: 10. 1002/app. 44927.
- [21] LIU Di, WU Guomin, KONG Zhenwu. Preparation and characterization of a polydimethylsiloxane-modified, epoxy-resin-based polyol dispersion and its crosslinked films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(1): 44342-44349. DOI: 10. 1002/app. 44342.
- [22] ZHANG Shengwen, CHEN Zidong, XU Zimo. Hydrophobic, transparent waterborne UV-curable polyurethane nanocomposites based on polycarbonate and PCL-PDMS-PCL reinforced with colloidal silica[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2016, 13(6): 1021-1033. DOI: 10. 1007/s11998-016-9806-4.
- [23] ZHENG Guikai, LU Ming, RUI Xiaoping. The effect of polyether functional polydimethylsiloxane on surface and thermal properties of waterborne polyurethane[J]. Applied Surface Science, 2017, 399: 272-281. DOI: 10. 1016/j. apsusc. 2016. 12. 047.
- [24] 邢宇. APTES 改性水性聚氨酯交联复合涂料的制备及性能研究[D]. 厦门: 华侨大学, 2016.
- [25] 张礼海. 基于 HTPB 型氟硅化水性聚氨酯的制备及性能研究[D]. 厦门: 华侨大学, 2017.
- [26] GADDAM S K, KUTCHER LAPATI S N R, PALANISAMY. A self-cross-linkable anionic waterborne polyurethane; Silanol dispersions from cottonseed-oil-based phosphorylated polyol as ionic soft segment[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2017, 5(8): 6447-6455. DOI: 10. 1021/acssuschemeng. 7b00327.
- [27] GUTUNATHAN T, CHUNG J S. Physicochemical properties of amino-silane-terminated vegetable oil-based waterborne polyurethane nanocomposites[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2016, 4(9): 4645-4653. DOI: 10. 1021/acssuschemeng. 6b00768.
- [28] GURUNATHAN T, CHUNG J S. Synthesis of aminosilane crosslinked cationomeric waterborne polyurethane nanocomposites and its physicochemical properties[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 522: 124-132. DOI: 10. 1016/j. colsurfa. 2017. 02. 061.
- [29] FU Changqing, YANG Zhe, ZHENG Zitong, *et al.* Properties of alkoxysilane castor oil synthesized via thiol-ene and its polyurethane/siloxane hybrid coating films[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(8): 1241-1248. DOI: 10. 1016/j. porgcoat. 2014. 03. 020.
- [30] LEI Liang, ZHANG Yanhong, OU Canbin, *et al.* Synthesis and characterization of waterborne polyurethanes with alkoxy silane groups in the side chains for potential application in waterborne ink[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 92(9): 85-94. DOI: 10. 1016/j. porgcoat. 2015. 11. 019.



- [31] ZHAO Hui, HUANG Da, HAO Tonghui, *et al.* Synthesis and investigation of well-defined silane terminated and segmented waterborne hybrid polyurethanes[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(17): 9268-9275. DOI: 10.1039/c7nj01466j.
- [32] WU Yan, DU Zongliang, WANG Haibo, *et al.* Synthesis of aqueous highly branched silica sol as underlying crosslinker for corrosion protection[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 111: 381-388. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.06.023.
- [33] CHEN Siyu, GUO Longhai, DU Dianxin. Waterborne POSS-silane-urethane hybrid polymer and the fluorinated films[J]. *Polymer*, 2016, 103: 27-35. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.09.034.
- [34] 肖淑娟, 于守武, 谭小耀. 石墨烯类材料的应用及研究进展[J]. *化工进展*, 2015, 34(5): 1345-1348. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2015.05.027.
- [35] 石沫, 陈丹青, 陈国华. 不饱和树脂/石墨烯复合材料的制备及性能[J]. *华侨大学学报(自然科学版)*, 2014, 35(5): 542-546. DOI: 10.11830/issn.1000-5013.2014.05.0524.
- [36] SUEN M C, GU J H, LEE H T, *et al.* In situ polymerisation and characteristic properties of the waterborne graphene oxide/poly (siloxane-urethane)s nanocomposites[J]. *Polymer Bulletin*, 2017, 74(12): 4921-4942. DOI: 10.1007/s00289-017-1990-6.
- [37] JENA K K, NARAYAN R, ALHASSAN S M. Highly branched graphene siloxane-polyurethane-urea (PU-urea) hybrid coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 111: 343-353. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.06.020.
- [38] FAN Xinjian, ZHANG Zhiying, YUE Shujing, *et al.* Fabrication, characterization and properties of waterborne polyurethane/3-aminopropyltriethoxysilane/multiwalled carbon nanotube nanocomposites via copolycondensation of hydroxyls[J]. *Polymer Bulletin*, 2017, 74(7): 2719-2739. DOI: 10.1007/s00289-016-1859-0.
- [39] ZHANG Peikun, FAN Haojun, TIAN Saiqi, *et al.* Synergistic effect of phosphorus-nitrogen and silicon-containing chain extenders on the mechanical properties, flame retardancy and thermal degradation behavior of waterborne polyurethane[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(76): 72409-72422. DOI: 10.1039/c6ra15869b.
- [40] ZHANG Jieyu, XU Hongping, HU Ling, *et al.* Novel waterborne UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate/silica with good printability and rheological properties applicable to flexographic ink[J]. *ACS Omega*, 2017, 2(11): 7546-7558. DOI: 10.1021/acsomega.7b00939.
- [41] WANG Gang, MA Guozhang, HOU Caiying, *et al.* Preparation and properties of waterborne polyurethane/nanosilica composites: A diol as extender with triethoxysilane group[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(15): 40526-40532. DOI: 10.1002/app.40526.
- [42] SARDON H, IRUSTA L, AGUIRRESARROBE R H, *et al.* Polymer/silica nanohybrids by means of tetraethoxysilane sol-gel condensation onto waterborne polyurethane particles[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(9): 1436-1442. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.04.032.
- [43] HECK C A, SANTOS J H Z D, WOLF C R. Waterborne polyurethane: The effect of the addition or in situ formation of silica on mechanical properties and adhesion[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2015, 58: 13-20. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2014.12.006.
- [44] HAN Yanting, ZHENG Cheng, WEI Dong, *et al.* Comparative study of in situ polymerized waterborne polyurethane/nano-silica composites and polyethersiloxanediol-modified polyurethane[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2016, 30(1): 107-120. DOI: 10.1177/0892705715584434.
- [45] HECK C A, DOS SANTOS J H Z, WOLF C R. Hybrid silicas/waterborne polyurethane composite properties: In situ formation vs grafting methods[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2017, 81(2): 505-513. DOI: 10.1007/s10971-016-4220-z.
- [46] CAKIC S M, RISTIC I S, CINCOVIC M, *et al.* Preparation and characterization of waterborne polyurethane/silica hybrid dispersions from castor oil polyols obtained by glycolysis poly (ethylene terephthalate) waste[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2016, 70: 329-341. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2016.07.010.

(责任编辑: 陈志贤      英文审校: 刘源岗)