

功能材料

## 聚硅氧烷改性水性聚氨酯的合成及其表面性能

胡俊, 黄毅萍\*, 许戈文, 鲍俊杰, 程芹

(安徽大学 化学化工学院, 安徽省绿色高分子材料重点实验室, 水基高分子材料安徽省工程技术研究中心, 安徽 合肥 230601)

**摘要:** 以聚氧化丙烯二醇 (PPG)、双羟基亲水性聚硅氧烷多元醇 (UC3667) 为软段, 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、1,4-丁二醇 (BDO)、二羟甲基丙酸 (DMPA)、乙二胺 (EDA) 为硬段, 制备了一系列聚硅氧烷改性水性聚氨酯 (WPU)。用 DLS 和 FTIR 表征了水性聚氨酯乳液粒径和膜结构。通过热重分析、拉伸测试、接触角测试、XPS 对水性聚氨酯胶膜的性能进行了测定。结果表明: 随着聚硅氧烷加入量的增多, 水性聚氨酯膜拉伸强度先增大后减小; 且聚硅氧烷的加入提高了水性聚氨酯膜的热稳定性、断裂伸长率、接触角, 降低了水性聚氨酯膜的表面能。当聚硅氧烷质量分数为 5.0% 时, 胶膜表面的硅迁移量达到饱和, 表面能为 27.27 mJ/m<sup>2</sup>。

**关键词:** 水性聚氨酯; 聚硅氧烷; 迁移; 表面能; 功能材料

**中图分类号:** TQ311 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2019)03-0400-07

## Synthesis and Surface Properties of Waterborne Polyurethane Modified by Polysiloxane

HU Jun, HUANG Yi-ping\*, XU Ge-wen, BAO Jun-jie, CHENG Qin

(Key Laboratory of Environment-Friendly Polymer Materials of Anhui Province, Anhui Province Engineering Technology Research Center of Water-Borne Polymer Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China)

**Abstract:** A series of polysiloxane modified waterborne polyurethanes(WPUs) were prepared by using polyoxypropylene glycol (PPG) and bihydroxy hydrophilic polysiloxane polyol(UC3667) as soft segments, isophoronediiisocyanate (IPDI), 1,4-butanediol (BDO), dimethylolpropionic acid (DMPA) and ethylenediamine (EDA) as hardsegments. The particle size and membrane structure of aqueous waterborne polyurethane emulsions were characterized by DLS and FTIR. The properties of waterborne polyurethane films were characterized by thermogravimetric analysis, tensile test, contact angle test and X-ray photoelectron spectroscopy. The results showed that when the content of polysiloxane increased, the tensile strength of waterborne polyurethane films firstly increased and then decreased. Moreover, the introduction of polysiloxane improved the thermal stability, elongation at break, contact angle of waterborne polyurethane films and reduced surface energy. When the mass fraction of polysiloxane was 5.0%, polysiloxane migration on the surface of the film reached saturation, and the surface energy was 27.27 mJ/m<sup>2</sup>.

**Key words:** waterborne polyurethane; polysiloxane; migration; surface energy; functional materials

**Foundation item:** Natural Science Foundation of Anhui Province (1808085ME156)

聚氨酯具有很多独特的性能, 包括良好的耐候性、力学性能、高弹性和低温灵活性<sup>[1]</sup>。近年来, 由于环境污染和全球气候变化, 生态友好型高分子材料在各领域受到广泛关注<sup>[2-3]</sup>。传统型聚氨酯在生

产中有大量的有机挥发性溶剂, 不仅对身体有害, 而且对环境污染严重。水性聚氨酯 (WPU) 具有较少的挥发性有机化合物 (VOCs), 有着其独特的优点, 促使水性聚氨酯在涂料、皮革、纺织品、胶黏

收稿日期: 2018-07-30; 定用日期: 2018-09-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180569

基金项目: 安徽省自然科学基金 (1808085ME156)

作者简介: 胡俊 (1992—), 女, 硕士生。联系人: 黄毅萍 (1966—), 男, 教授, E-mail: yphuang2001@sina.com。

剂等领域有广泛的应用<sup>[4-8]</sup>。但与溶剂型聚氨酯相比,水性聚氨酯的力学性能、热稳定性、表面性能比较差,使水性聚氨酯的应用受到极大限制。为弥补水性聚氨酯的不足,研究者大多采用改性的方法来增强水性聚氨酯的性能。

有机硅具有耐高低温性能、疏水性、柔韧性、化学和热稳定性、表面张力低等特殊性能<sup>[9]</sup>。将有机硅与水性聚氨酯结合起来,能够弥补水性聚氨酯自身的缺陷<sup>[10-11]</sup>。这也促使了有机硅改性水性聚氨酯的研究倍受青睐。葛硕硕<sup>[12]</sup>等以聚醚硅氧烷二元醇(PEPSO)改性蓖麻油基水性聚氨酯,水性聚氨酯热稳定性提高,耐低温性能改善;且提高了材料的疏水性及拉伸强度。Go<sup>[13]</sup>等合成了聚二甲硅氧烷(PDMS)改性丙烯酸水性聚氨酯,聚氨酯的拉伸强度、疏水性、柔韧性、透气性都得到提高。余晨曦<sup>[14]</sup>等制备了一系列聚硅氧烷改性聚氨酯/环氧树脂互穿聚合物网络,聚合物的表面疏水性增强,拉伸强度降低。虽然目前有机硅改性水性聚氨酯研究很多,但是聚硅氧烷的加入对水性聚氨酯表面性能的研究甚少。

本文合成了一系列聚硅氧烷改性水性聚氨酯材料,通过红外衰减全反射谱图和透射谱图对比,研究了聚硅氧烷在成膜过程中向水性聚氨酯膜表面迁移的趋势,并通过一系列表征,探讨了水性聚氨酯膜表面硅含量的变化,以及聚硅氧烷加入量对水性聚氨酯膜的接触角、表面能、热稳定性和力学性能的影响。以期对水性聚氨酯表面性能的研究提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

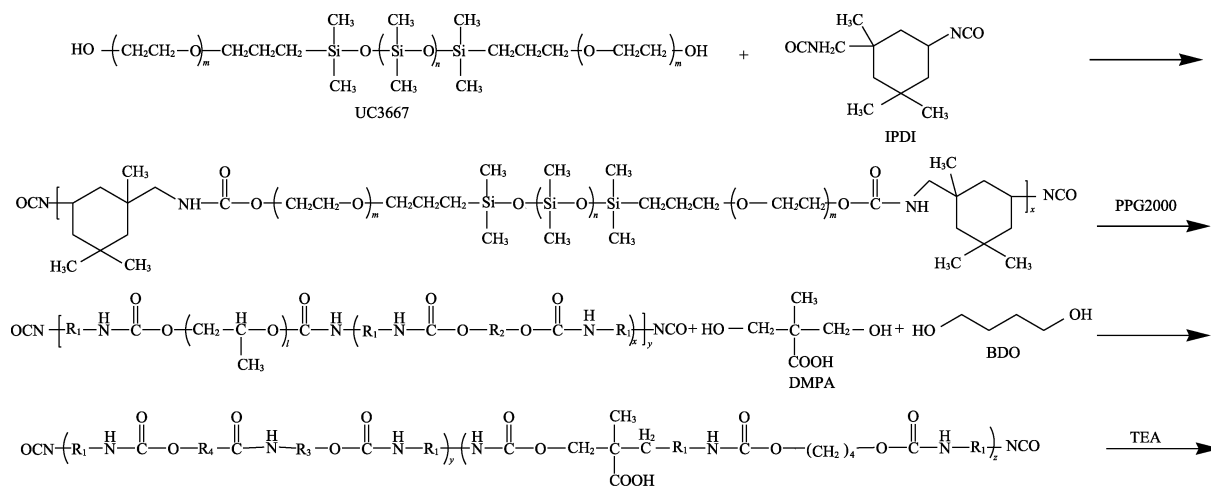
聚氧化丙烯二醇(PPG,  $M_n=2000$ ),工业级,上海高桥石化公司;双羟基亲水性聚硅氧烷多元醇

(UC3667,  $M_n=3443$ ),工业级,嘉兴联合化学有限公司;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业级,德国Bayer公司;1,4-丁二醇(BDO),分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司;二羟甲基丙酸(DMPA),工业级,Perstop公司;三乙胺(TEA),分析纯,上海宁新化工试剂厂;乙二胺(EDA),分析纯,济南实用精细化工厂;丙酮(AC),分析纯,上海申博化工有限公司;辛酸亚锡(T9)、二月桂酸二丁基锡(T12),分析纯,上海化学试剂有限公司试剂一厂。

KDC-16H 低速离心机,安徽中科中佳科学有限公司;Malvern ZetaSizer Nano-ZS90 激光粒度仪,英国马尔文公司;Nexus-870 型红外光谱仪(ATR),美国 Nicolet 公司;XWL-500 电子拉力实验机,深圳市新三思材料检测有限公司;Pyris-1 型热重分析仪,美国 PE 公司;SDC-100 接触角测定仪,东莞市晟鼎精密仪器有限公司;250Xi 型 X 射线光电子能谱仪,美国 ESCALAB 公司。

### 1.2 水性聚氨酯的合成

在干燥氮气保护下,取计量的真空脱水后的 UC3667 加入装有温度计、回流冷凝管、搅拌杆的 250 mL 的四口烧瓶中,再加入计量的 IPDI, 0.04 g T9 和 2.5 mL AC, 待混合均匀后升温至  $(96\pm 2)^\circ\text{C}$  反应 1.5 h; 然后降温至  $50^\circ\text{C}$  以下,加入计量的真空脱水后的 PPG, 升温至  $(96\pm 2)^\circ\text{C}$  反应 1.5 h; 再次降温至  $50^\circ\text{C}$  以下,依次加入计量的 DMPA、BDO 及适量 AC 调节黏度,在  $(80\pm 2)^\circ\text{C}$  反应 1 h, 然后加入 0.06 g T9、0.02 g T12、AC 在  $(70\pm 2)^\circ\text{C}$  反应 4 h。降温至  $40^\circ\text{C}$ , 加入适量 AC 和计量的 TEA, 将预聚体中和至  $\text{pH}=7$ , 2 min 后加入 140 mL 去离子水高速剪切分散, 制得水性聚氨酯乳液, 滴加计量的 EDA 对其进行后扩链 20 min, 即得水性聚氨酯分散液。合成路线如下所示, 具体成分如表 1 所示。



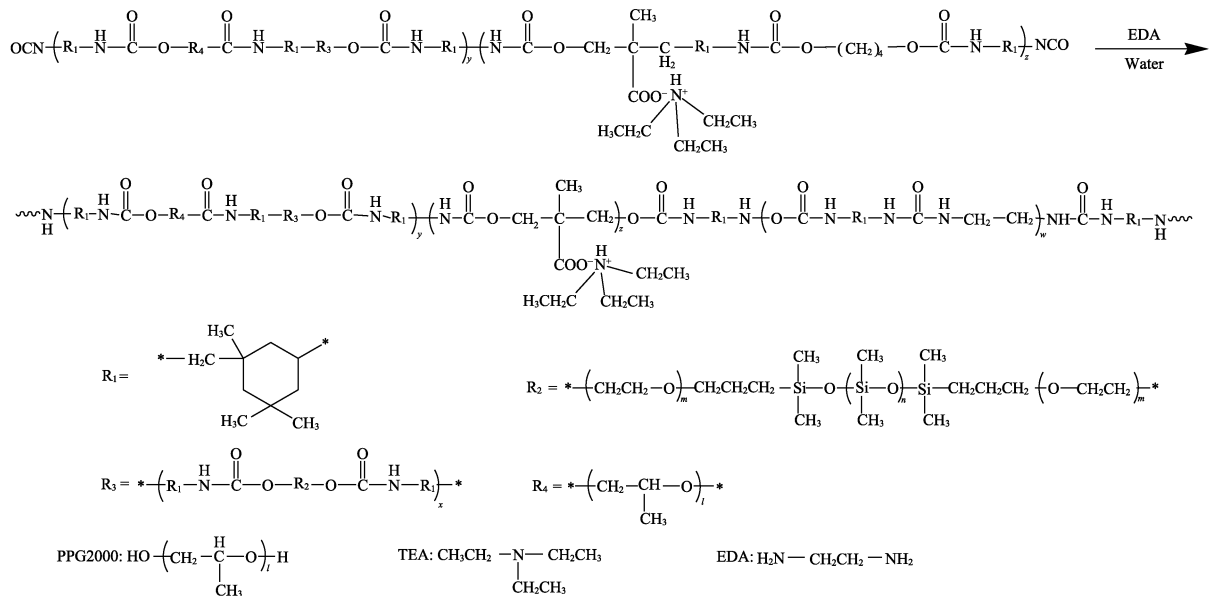


表 1 水性聚氨酯样品的原料成分

Table 1 Raw material compositions of waterborne polyurethanes

样品	IPDI/g	PPG/g	UC3667/g	DMPA/g	BDO/g	EDA/g	TEA/g	w(UC3667) <sup>①</sup> /%
WPU1	19.98	40.00	0.00	2.31	2.43	1.05	2.42	0
WPU2	20.16	40.00	0.65	2.34	2.45	1.06	2.45	0.99
WPU3	20.57	40.00	2.04	2.41	2.48	1.08	2.52	3.02
WPU4	21.00	40.00	3.50	2.48	2.52	1.11	2.60	5.04
WPU5	21.43	40.00	5.00	2.56	2.56	1.13	2.68	6.99
WPU6	21.90	40.00	6.64	2.64	2.60	1.15	2.72	9.00

注：①  $w(\text{UC3667})/\% = \frac{m_{\text{UC3667}}}{m_{\text{总}}} \times 100$ ，其中， $m_{\text{总}} = m_{\text{IPDI}} + m_{\text{PPG}} + m_{\text{UC3667}} + m_{\text{DMPA}} + m_{\text{BDO}}$ 。

### 1.3 胶膜制备

将制备好的乳液倾入聚四氟乙烯板上，室温下自然干燥 3 d，待大量水分挥发后，胶膜表面基本干燥完全后，取出胶膜，将其放入真空干燥箱中，在 50 °C 下真空干燥 3 d，然后将干燥后的胶膜在无水乙醇中溶胀，除去未反应的单体，成膜干燥，至胶膜质量不再改变，备用。

### 1.4 性能测试

#### 1.4.1 乳液稳定性

用低速离心机离心加速沉降实验模拟水性聚氨酯乳液，测试其在室温下乳液的贮存稳定性。以 3000 r/min 的转速离心沉降，15 min 后观察乳液的沉淀量<sup>[15]</sup>。若没有沉淀，可以认为乳液具有 6 个月及以上的贮存稳定期。

#### 1.4.2 乳液粒径

使用激光粒度仪对聚氨酯乳液进行粒径测试。水性聚氨酯用蒸馏水稀释至 0.3% (质量分数)，测试温度控制在 25 °C，激光散射角设置为 90°。

#### 1.4.3 乳液固含量测定

称取折叠为盒状的锡箔纸 ( $m_0, \text{g}$ )，后将装有一

定质量的水性聚氨酯乳液的盒状锡箔纸 ( $m_1, \text{g}$ ) 放入 100 °C 烘箱中，干燥至质量不变 ( $m_2, \text{g}$ )，通过式 (1) 计算得到乳液的固含量 ( $w_{\text{固}}, \%$ )。

$$w_{\text{固}}/\% = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \times 100 \quad (1)$$

#### 1.4.4 红外光谱

用 ATR 对胶膜进行衰减全反射，扫描次数为 32，测试范围在 4000~600  $\text{cm}^{-1}$ ，分辨率 2  $\text{cm}^{-1}$ 。

将溴化钾压片，用丙酮溶解后的水性聚氨酯液体滴到溴化钾上，待样品片干燥后，用红外光谱仪对胶膜进行红外透射光谱，扫描次数为 32，测试范围在 4000~600  $\text{cm}^{-1}$ ，分辨率 2  $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 1.4.5 胶膜 TG 分析

采用热重分析仪对样品进行热重分析测试，在氮气气氛下，样品质量为 7~10 mg，温度范围为 30~600 °C，升温速率为 20 °C/min。

#### 1.4.6 胶膜力学性能

将胶膜裁成 4 mm×25 mm 的哑铃状样条，采用电子拉力实验机进行拉伸测试，拉伸速率为 500 mm/min，测试温度为室温，每个样品测试 3 次

取其平均值。

1.4.7 胶膜接触角

采用接触角测定仪对水性聚氨酯胶膜进行接触角测试, 测试温度 25 °C, 使用二碘甲烷、水、乙二醇对样品进行测试, 每个样相同间隔取 5 个点测试, 采用量角法对接触角进行测量, 取平均值。

1.4.8 胶膜表面能计算

采用 Lifshitz-van der Waals/donor-acceptor 法对胶膜的表面能进行计算<sup>[16]</sup>。通过测量固体与水、二碘甲烷、乙二醇的接触角且已知这 3 种液体的 Lewis 酸碱分量  $\gamma^{AB}$  ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) [其中,  $\gamma^{AB}$  包含 Lewis 碱分量  $\gamma_L^-$  ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) 和 Lewis 酸分量  $\gamma_L^+$  ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ),  $\gamma_L$  为液体表面能或表面张力]、Lifshitz-van der Waals 分量  $\gamma_L^{LW}$  ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ), 即可得到固体的表面能参数 ( $\gamma_s^{LW}$ 、 $\gamma_s^+$ 、 $\gamma_s^-$ ) 和表面能 ( $\gamma_s$ ,  $\text{mJ}/\text{m}^2$ )。检测液体的表面参数列于表 2, 相应计算公式如式 (2~4)。

表 2 检测液体的表面参数  
Table 2 Surface parameters of the testing liquids

	$\gamma_L/(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_L^{LW}/(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_L^+(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_L^-(\text{mJ}/\text{m}^2)$
水	72.8	21.8	25.5	25.5
二碘甲烷	50.8	50.8	0	0
乙二醇	48.0	29.0	1.92	47.0

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} = \gamma_s^{LW} + 2\sqrt{\gamma_s^+ \times \gamma_s^-} \quad (2)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^{LW} + \gamma_L^{AB} = \gamma_L^{LW} + 2\sqrt{\gamma_L^+ \times \gamma_L^-} \quad (3)$$

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \times \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \times \gamma_L^+} + \sqrt{\gamma_s^- \times \gamma_L^-}\right) \quad (4)$$

1.4.9 胶膜 X 射线光电子能谱测试

将水性聚氨酯膜剪成长宽小于 10 mm, 厚度小于 5 mm 的长方体, 对胶膜进行表面元素组成和化学基团分析, 采用 XPS 进行测试。XPS 仪器是具有  $\text{MgK}\alpha$  阳极 ( $\lambda=1253.6 \text{ eV}$ ) 的 PHI-5400 ESCA 系统, 并且在压力  $5 \times 10^{-9} \text{ Pa}$  真空条件下操作。XPS 光谱以起飞角  $45^\circ$  测量, 测量扫描通过的能量为 178.95 eV, 高分辨率扫描通过的能量为 35.75 eV。

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯乳液外观及粒径

图 1 为水性聚氨酯的粒径分布曲线。表 3 为水性聚氨酯乳液的粒径及稳定性。

从图 1 可以看出, 水性聚氨酯粒径分布呈单峰。经过离心测试, 各水性聚氨酯样品贮存稳定性均大于 6 个月, 说明有机硅的添加对水性聚氨酯乳液稳定性没有影响; 乳液粒径先增大后减小。由于聚硅氧烷中的有机硅链段是疏水性的, 所以体系加入少量的聚硅氧烷不利于聚氨酯乳化时相反转, 导致水性聚氨酯的粒径增大; 但又因为聚硅氧烷含有 PEO

亲水链段, 在加入多量时, 有助于体系相反转的改变, 乳液粒径有一定程度的减小。疏水基团和亲水基团共同作用的结果, 使乳液的平均粒径变化不大<sup>[17]</sup>。

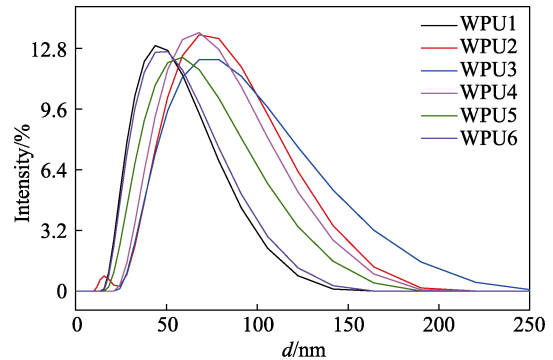


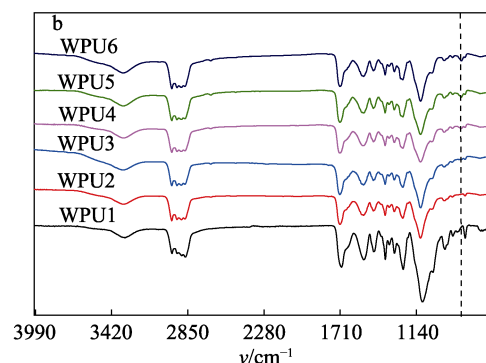
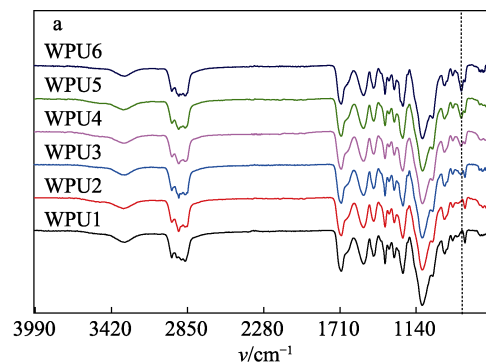
图 1 水性聚氨酯乳液的粒径分布曲线  
Fig. 1 Particlesize distribution curves of waterborne polyurethane emulsions

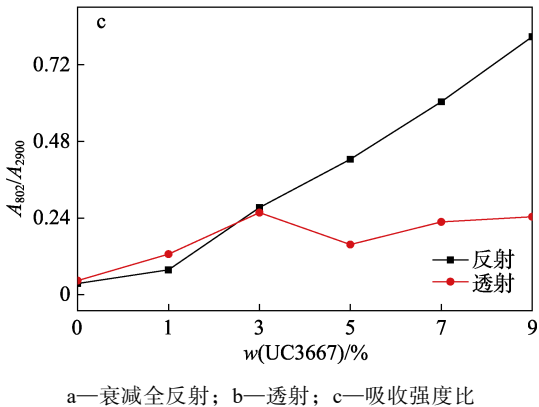
表 3 水性聚氨酯乳液的粒径及稳定性  
Table 3 Particle size and stability of waterborne polyurethane emulsions

	样品					
	WPU 1	WPU 2	WPU 3	WPU 4	WPU 5	WPU 6
乳液稳定性	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定
固含量/%	30.51	29.53	29.79	29.84	29.70	28.33
平均粒径/nm	42.26	62.02	66.79	58.66	49.31	44.63

2.2 水性聚氨酯膜结构表征

图 2 是水性聚氨酯膜红外光谱图。其中, 图 2c 为水性聚氨酯膜红外光谱中  $802 \text{ cm}^{-1}$  处  $\text{Si}-\text{CH}_3$  基团吸收强度与  $3000\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$  处甲基、亚甲基基团吸收强度比 ( $A_{802}/A_{2900}$ )。





a—衰减全反射; b—透射; c—吸收强度比

图 2 水性聚氨酯膜红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of waterborne polyurethane films

从图 2a 中可以看出, 3699~3118  $\text{cm}^{-1}$  为 N—H 伸缩振动峰; 1805~1601  $\text{cm}^{-1}$  处为—C=O 振动吸收峰; 而 2270  $\text{cm}^{-1}$  没有出现异氰酸酯的特征吸收峰, 说明体系中异氰酸酯已完全参与反应。3000~2800  $\text{cm}^{-1}$  处为—CH<sub>3</sub> 和—CH<sub>2</sub> 的 C—H 伸缩振动吸收峰; 1193~953  $\text{cm}^{-1}$  处为水性聚氨酯中—C—O—C 的振动吸收峰, 且此位置的有机硅吸收峰与 PPG 的醚键吸收峰重合<sup>[18]</sup>。从图 2a 和 b 中可以看出, 随着聚硅氧烷含量的增多, 在 802  $\text{cm}^{-1}$  处有明显的出峰, 且出峰强度随聚硅氧烷加入量增加而增强, 同时甲基、亚甲基的出峰强度也有所改变。802  $\text{cm}^{-1}$  处的出峰, 是有机硅 Si—CH<sub>3</sub> 键的振动吸收峰<sup>[19]</sup>, 其强度增大说明样品中 Si—CH<sub>3</sub> 基团含量增多。为了更好地分析样品中该基团随聚硅氧烷含量的变化, 将 Si—CH<sub>3</sub> 基团吸收强度与甲基、亚甲基基团吸收强度比, 随聚硅氧烷加入量变化作图, 如图 2c 所示, 可以看出, 随着聚硅氧烷含量的增多, 水性聚氨酯膜衰减全反射红外光谱中的 Si—CH<sub>3</sub> 与甲基亚甲基振动吸收峰强度比值单调递增, 而水性聚氨酯膜透射红外光谱中的 Si—CH<sub>3</sub> 与甲基亚甲基振动吸收峰强度比先增大后趋于稳定, 且透射光谱该比值小于对应的衰减全反射光谱比值。衰减全反射红外光谱对样品进行测试时, 主要是反映样品表面很浅的表层特征, 也就是样品表面特征。图 2c 结果表明, 改性后的聚氨酯胶膜表面 Si—CH<sub>3</sub> 基团含量大于样品中 Si—CH<sub>3</sub> 基团平均含量。说明在水性聚氨酯成膜过程中 Si—CH<sub>3</sub> 基团迁移到膜表面。

### 2.3 水性聚氨酯膜表面组成

以 WPU1、6 为例测试了水性聚氨酯膜的 XPS 谱图, 见图 3。表 4 为水性聚氨酯膜表面元素含量。

从图 3 中可以看出, 相比于 WPU1, WPU6 有明显 Si 元素峰。从表 4 可以看出, 水性聚氨酯膜表面的 Si 元素含量随着聚硅氧烷加入量的增加, 先明显增大, 后基本保持不变。聚硅氧烷的质量分数达

到 5%左右时, Si 元素在水性聚氨酯膜表面迁移率几乎达到饱和。

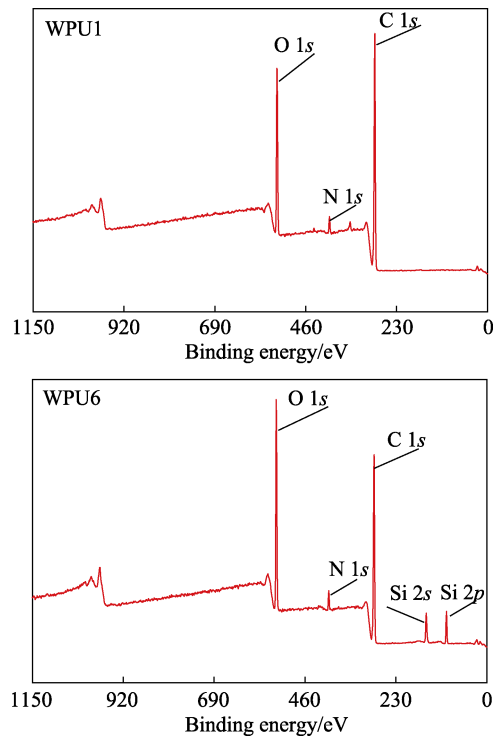


图 3 水性聚氨酯膜的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of waterborne polyurethane films

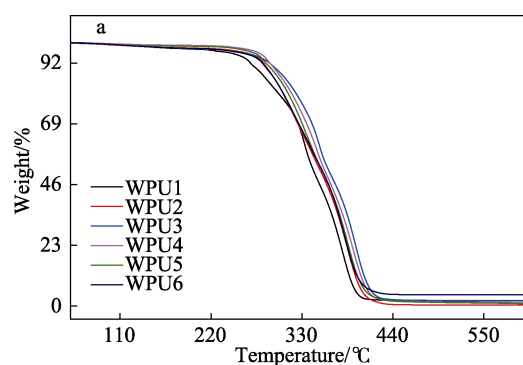
表 4 水性聚氨酯膜表面元素含量

Table 4 Surface element content of waterborne polyurethane films

样品编号	元素含量/%			
	C	N	O	Si
WPU1	76.44	3.04	20.52	0.00
WPU2	73.73	3.14	21.10	2.03
WPU3	65.89	3.27	23.35	7.49
WPU4	63.34	2.61	23.65	10.40
WPU5	64.62	3.13	23.77	8.48
WPU6	63.71	3.12	23.85	9.32

### 2.4 水性聚氨酯膜热稳定性

图 4 为水性聚氨酯胶膜的 TG 与 DTG 图, 具体数据列于表 5。



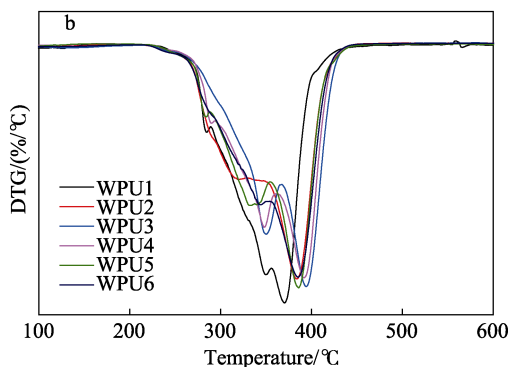


图 4 水性聚氨酯膜 TG 曲线 (a) 和 DTG 曲线 (b)  
Fig. 4 TG curves (a) and DTG curves (b) of waterborne polyurethane films

表 5 水性聚氨酯膜测试结果

样品编号	分解温度/°C			
	$T_{5\%}$	$T_{50\%}$	$T_{90\%}$	$T_{soft,max}$
WPU1	251	340	388	370
WPU2	271	354	396	383
WPU3	271	364	407	394
WPU4	282	359	403	392
WPU5	277	355	399	386
WPU6	267	356	399	385

注:  $T_{5\%}$ 为水性聚氨酯膜分解 5%的温度;  $T_{50\%}$ 为水性聚氨酯膜分解 50%的温度;  $T_{90\%}$ 为水性聚氨酯膜分解 90%的温度;  $T_{soft,max}$ 为水性聚氨酯软段最大分解温度。

由图 4 和表 5 可知, 聚氨酯分解过程为: 200 °C 以下是水分的流失和小分子的分解; 其次是硬段的分解, 包括脲键和氨基甲酸酯的分解, 最后是软段 (即聚醚或聚酯) 的分解<sup>[20-21]</sup>。图 4a 中可以看出, 添加聚硅氧烷后, 水性聚氨酯的耐热性明显提高。图 4b 中看出, 随着有机硅的添加, 主要是软段的最大分解温度增加比较明显。水性聚氨酯 WPU1~WPU6 分解 5%时的初始分解温度在 251~282 °C, 此时是脲键和氨基甲酸酯开始分解。WPU1~WPU6 分解 50%的分解温度在 340~364 °C, 此时是软段的分解。WPU1~WPU6 分解 90%的分解温度在 388~407 °C, 软段的最大分解温度在 370~394 °C。从上述数据可以看出, 水性聚氨酯胶膜的初始分解温度、分解 50%的温度和分解 90%的温度都是先增加后趋于稳定, 但相比未添加有机硅的水性聚氨酯胶膜, 整体呈现耐热性提高的趋势。水性聚氨酯胶膜耐热性先增加后趋于稳定主要是有两个原因: Si—O 键能远高于 C—C 键能, 故有机硅能提高聚氨酯的热稳定性<sup>[22]</sup>, 但是由于有机硅结构中有耐热性较差的 PEO 链段, 与 Si—O 键相互作用导致聚硅氧烷加入过多时热稳定性趋于稳定<sup>[23]</sup>。

## 2.5 水性聚氨酯胶膜的力学性能

图 5 是水性聚氨酯膜的应力-应变曲线。

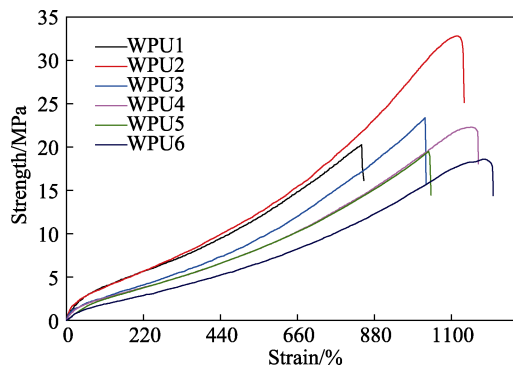


图 5 水性聚氨酯膜应力-应变图

Fig. 5 Stress-strain curves of waterborne polyurethane films

从图 5 可以看出, 聚硅氧烷的加入对水性聚氨酯的拉伸强度、断裂伸长率有很大的影响。WPU1~WPU6 的拉伸强度先增大后降低, WPU2 的拉伸强度最大 (31.81 MPa), 是 WPU1 的 1.62 倍; 断裂伸长率增大 (1023%); 100%定伸模量下降, 分别为 3.75、3.63、2.53、2.45、2.32、1.79 MPa。当加入少量聚硅氧烷时, 可能有利于体系硬段区域的聚集, 有助于硬段链的有序排列, 增大了软段和硬段的微相分离, 使得胶膜的拉伸强度增大; 但是当聚硅氧烷加入过多时, 硬段的有序排列更加集中, 软段和硬段的相容性变差, 而且微相分离也随之提高, 所以体系的力学强度会降低<sup>[24]</sup>。同时聚硅氧烷结构中的 Si—O 键和 PEO 链段提高了水性聚氨酯膜的柔软性, 从而水性聚氨酯膜的模量大大降低。从拉伸强度, 断裂伸长率和 100%定伸模量综合考虑, WPU3 的综合性能更加优异, 使水性聚氨酯具有较好的拉伸强度, 同时胶膜还具备较好的柔软性。

## 2.6 水性聚氨酯胶膜接触角及表面能

表 6 为不同液体在水性聚氨酯膜上的表面接触角及水性聚氨酯膜的表面能参数。

表 6 检测液体在水性聚氨酯膜表面接触角及表面能参数  
Table 6 Contact angles and surface energy parameters of different tested liquids on the surface of waterborne polyurethane films

样品编号	接触角/(°)			表面能参数/(mJ/m <sup>2</sup> )			
	水	二碘甲烷	乙二醇	$\gamma_s^{LW}$	$\gamma_s^+$	$\gamma_s^-$	$\gamma_s$
WPU1	84.00	53.63	79.00	32.24	1.10	14.19	40.16
WPU2	90.75	56.75	75.00	30.46	0.18	5.93	32.50
WPU3	95.25	63.88	90.50	26.36	1.19	1.08	32.68
WPU4	94.92	68.75	93.50	23.59	0.44	8.40	27.27
WPU5	94.50	70.50	90.00	22.61	0.74	9.69	27.97
WPU6	94.50	71.00	89.50	22.34	0.64	9.48	27.27



由表 6 可见,随着聚硅氧烷含量的增加,水和乙二醇在水性聚氨酯膜上的接触角先增大后基本不变,这可能是聚硅氧烷本身的结构所致。随着聚硅氧烷加入量的增多, Si—CH<sub>3</sub> 基团迁移到膜表面也增多,膜的表面呈现疏水性,而有机硅又含有亲水性 PEO 链段,在加入量较多时, Si—CH<sub>3</sub> 基团迁移到表面的同时会使亲水性 PEO 链段也迁移到表面,疏水基团和亲水基团的共同作用,导致水性聚氨酯膜的水接触角先增大后不变。随着聚硅氧烷的加入,水性聚氨酯膜的表面能从 40.16 mJ/m<sup>2</sup> 降到 27.27 mJ/m<sup>2</sup>。当聚硅氧烷质量分数达到 5% 时,表面能基本保持不变,这一结果与 XPS 测定的表面硅含量变化相吻合,说明表面能的降低与表面有机硅链段含量变化一致。

### 3 结论

(1) 本文将聚硅氧烷和异氰酸酯作为第一步反应,成功合成了聚硅氧烷改性水性聚氨酯。聚硅氧烷的加入,对水性聚氨酯乳液的稳定性、粒径影响甚微。

(2) 随着聚硅氧烷的加入,红外衰减全反射光谱和透射光谱可以表明, Si—CH<sub>3</sub> 基团迁移到膜表面。XPS 测试表明,当聚硅氧烷质量分数在 5% 时,硅在水性聚氨酯膜表面的迁移量达到饱和。通过不同接触角测试得到水性聚氨酯膜的表面能,当有机硅质量分数达到 5% 时,水性聚氨酯膜的表面能达到 27.27 mJ/m<sup>2</sup>。这一结果与 XPS 测定的表面硅含量变化一致。

(3) 聚硅氧烷的加入改善了水性聚氨酯膜的热学性能和力学性能。WPU2 的拉伸强度最大达到 31.81 MPa,断裂伸长率为 1023%。WPU6 的 100% 定伸模量最低为 1.79 MPa。

通过对水性聚氨酯表面硅迁移含量与表面能的研究相结合,可以得到有机硅对表面能的影响,这对未来研究水性聚氨酯表面性能提供了更进一步的理论分析。

#### 参考文献:

- [1] Yang G, Song J, Hou X. Fabrication of highly hydrophobic two-component thermosetting polyurethane surfaces with silica nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 772-779.
- [2] Zhang Y, Shao L, Dong D, *et al.* Enhancement of water and organic solvent resistances of a waterborne polyurethane film by incorporating liquid polysulfide[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(21): 17163-17171.
- [3] Jofre-Reche J A, García-Pacios V, Costa V, *et al.* Role of the interactions between carbonate groups on the phase separation and properties of waterborne polyurethane dispersions prepared with copolymers of polycarbonate diol [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 88: 199-211.
- [4] Patel C J, Mannari V. Air-drying bio-based polyurethane dispersion from cardanol: Synthesis and characterization of coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(5): 997-1006.
- [5] Zhu Jianqin (朱建琴), Dai Wenqi (戴文琪), Li Xiangyu (郇向宇). Synthesis and application of siloxane-modified aliphatic aqueous polyurethane finishing agents for synthetic leather[J]. *Plastics Additives (塑料助剂)*, 2017, 124: 16-19.
- [6] Hao Lifan (郝丽芬), Pei Mengmeng (裴萌萌), Xu Wei (许伟). Synthesis of fluoroalkyl-terminated hyperbranched polyurethane nano-hybrid latex and its waterproofing application on fabric[J]. *Journal of Shaanxi University of Science Technology(陕西科技大学学报)*, 2018, 36(3): 23-28.
- [7] Zhang Ruofei (张若飞), Chen Xianping (陈县萍), Cheng Shiqiang (程诗强), *et al.* Research progress of waterborne polyurethane adhesives and their application in automotive interior[J]. *Adhesion(粘接)*, 2018, 39(2): 24-28.
- [8] Huang Yiping (黄毅萍), Xu Gewen (许戈文). *Waterborne polyurethane and its application*[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2015.
- [9] Yang F, Zhu L, Han D, *et al.* Effects of fluorine and silicon components on the hydrophobicity failure behavior of acrylic polyurethane coatings[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2017, 14(3): 691-699.
- [10] Hui B, Ye L. Highly heat-resistant silicon-containing polyurethane-imide copolymers: Synthesis and thermal mechanical stability[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 91: 337-353.
- [11] Zheng G, Lu M, Rui X, *et al.* Surface and bulk properties of waterborne polyurethane modified with fluorinated siloxane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(28): 46473.
- [12] Ge Shoushou (葛硕硕), Zhang Pingbo (张萍波), Jiang Pingping (蒋平平). Preparation and properties of castor-oil-based polyurethane modified by polyether-polysiloxane polyols[J]. *China plastics(中国塑料)*, 2017, 31(6): 28-35.
- [13] Go C W, Yang J H, Kwak D, *et al.* Waterborne polyurethane modified with silicone macromer and the nylon airbag coated with it[J]. *Textile Research Journal*, 2016, 86(19): 2015-2021.
- [14] Yu Chenxi (余晨曦), Zhao Chen (赵晨), Chen Zhenghan (陈政翰). Linear Polysiloxane modified polyether polyurethane/epoxy resin interpenetrating polymer networks[J]. *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2017, 33(1): 125-129.
- [15] Standardization Administration of the People's Republic of China (中国国家标准化管理委员会). *Methods of test for package stability of paints: GB 6753. 3-1986[S]*. Beijing: Standards Press of China (北京: 中国标准出版社), 1986: 1-4.
- [16] Shalel-Levanon S, Marmur A, Kim H D, *et al.* Validity and accuracy in evaluating surface tension of solids by additive approaches[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 262(2): 489-499.
- [17] Li Q, Ye J, Qiu T, *et al.* Synthesis of waterborne polyurethane containing alkoxy silane side groups: Study on spacer linkages[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(36): 46628.
- [18] Rahman M M, Hasneen A, Kim H D, *et al.* Preparation and properties of polydimethylsiloxane (PDMS)/polytetramethylene adipate glycol (PTAd)-based waterborne polyurethane adhesives: Effect of PDMS molecular weight and content[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(1): 88-96.
- [19] Yu Xuekang (余学康), Chen Xin (陈昕), Wang Wusheng (王武生). Preparation and characterization of organosilicone modified waterborne polyurethane dispersion [J]. *Paint & Coatings Industry (涂料工业)*, 2017, 47(3): 44-48.
- [20] Xu Gewen (许戈文), Huang Yiping (黄毅萍). *Waterborne polyurethane material* [M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2007.
- [21] Du Y, Zhang J, Zhou C. Synthesis and properties of waterborne polyurethane-based PTMG and PDMS as soft segment[J]. *Polymer Bulletin*, 2016, 73(1): 293-308.
- [22] Xiahou Guolun (夏侯国论), Liu Weiqu (刘伟区), Tan Jianquan (谭建权). Preparation and properties of polyurethane elastomer composites modified by polydimethylsiloxane and organic-montmorillonite [J]. *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2014 (4): 444-450.
- [23] Cakić S M, Ristić I S, Krakovský I, *et al.* Crystallization and thermal properties in waterborne polyurethane elastomers: Influence of mixed soft segment block[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 144(1/2): 31-40.
- [24] Huang Q, Lu H, Deng B, *et al.* Effect of hard segments on the thermal and mechanical behaviour of a novel hybrid silicon thermoplastic elastomer[J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(7): 075305.