

纳米 SiO₂ 改性水性聚脲的制备与性能

王伟烽, 李 根, 李培礼, 朱广军*

(南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 采用纳米二氧化硅 (SiO₂) 为改性剂, 以异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、聚醚胺 (D2000)、二羟甲基丙酸 (DMPA)、乙二胺 (EDA)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 以及三乙胺 (TEA) 为主要原料, 通过溶胶-凝胶法制备了纳米 SiO₂ 改性水性聚脲。利用 FTIR、TEM、SEM、TGA 等对聚合物结构与性能进行了表征与测试, 并且研究了纳米 SiO₂ 含量 (纳米 SiO₂ 占 IPDI、D2000、DMPA、EDA、KH550、TEA 总质量的百分比, 下同) 对水性聚脲乳液和涂膜性能的影响。结果表明: 随着纳米 SiO₂ 含量的增加, 水性聚脲乳液的粒径增大, 黏度变大, 涂膜的吸水率降低, 拉伸强度先变大后变小, 接触角变大和断裂伸长率降低。当体系中纳米 SiO₂ 质量分数为 2.0% 时, 涂膜的综合性能最佳, 吸水率和水接触角分别为 11.12%、75.24°; 改性后的涂膜相比未改性的涂膜热分解温度提高 10 °C 左右。

关键词: 溶胶-凝胶法; 纳米二氧化硅; 水性聚脲; 改性; 涂膜; 功能材料

中图分类号: TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2020) 05-0955-07

Preparation and properties of nano-SiO₂ modified waterborne polyurea

WANG Weifeng, LI Gen, LI Peili, ZHU Guangjun*

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China)

Abstract: A series of nano-silica (SiO₂) modified waterborne polyurea emulsions were prepared by sol-gel method using isophorone diisocyanate (IPDI), polyether amine (D2000), dimethylolpropionic acid (DMPA), ethylenediamine (EDA), 3-aminopropyl triethoxysilane (KH550), and triethylamine (TEA) as main raw materials, nano-silica as modifier. The structure and properties of the polymers were characterized by FTIR, TEM, SEM and TGA. The effects of nano-SiO₂ content (the percentage of nano-SiO₂ in the total mass of IPDI, D2000, DMPA, EDA, KH550, TEA, the same below) on the properties of the waterborne polyurea emulsions and films were studied. The results showed that with the increase of nano-SiO₂ content, the particle size and viscosity of waterborne polyurea emulsion increased, the water absorption of the coating decreased, the tensile strength increased first and then decreased, the contact angle increased and the elongation at break decreased. When the content of nano-SiO₂ was 20%, the prepared coating exhibited the best comprehensive performance, the water absorption and the contact angle were 11.12% and 75.24°, respectively. Moreover, the thermal decomposition temperature of the modified coating was higher about 10 °C than that of the unmodified coating.

Key words: sol-gel method; nano-SiO₂; waterborne polyurea; modification; coating; functional materials

聚脲一般是由异氰酸酯组分和氨基化合物组分反应生成的一种弹性体, 被广泛用于防腐耐磨领域^[1-4]。聚脲中挥发性有机化合物 (VOC) 含量较高, 对环境存在一定的污染, 无法满足人们对于绿色环保的需求, 通过引入水性基团可以制备绿色环保的水性聚脲, 但是会导致聚脲材料的耐水性、耐热性、

耐酸碱性等降低, 因此, 需要对水性聚脲进行改性以提升材料的性能。

纳米 SiO₂ 为无定形的白色粉末, 是一种无毒、无味、无污染的非金属材料, 其分子呈三维链状结构, 具有良好的化学稳定性、高硬度等优点^[5]。目前, 已有文献报道用纳米 SiO₂ 改性水性聚氨酯, 如 GUO

等^[6]通过原位聚合成功地合成了具有低 VOC 含量和高粘性性能的纳米 SiO₂ 改性水性聚氨酯 (WPU) 粘合剂; HAN 等^[7]通过接枝过程的最佳原位聚合制备了一系列的纳米 SiO₂ 改性水性聚氨酯。但是改性水性聚氨酯的力学性能、耐水性和耐酸碱性等均不突出, 应用范围受到了很大限制。采用改性水性聚脲则可以很好地克服这些缺点, 因为聚脲分子中含有大量脲键, 脲键是对称结构, 内聚能比较大, 脲键的强度远远超过氨基键并且更加稳定, 因此可以很好地提高材料的各项性能^[8], 但是, 目前鲜见纳米 SiO₂ 改性水性聚脲的报道。本文采用无机纳米 SiO₂ 对聚脲进行改性, 聚脲反应活性比较大, 反应过程中无需加入催化剂, 反应绿色环保。

本文采用溶胶-凝胶法^[9]将纳米 SiO₂ 引入到水性聚脲分子中, 用硅烷偶联剂 KH550 改善纳米 SiO₂ 与水性聚脲的交联密度, 通过溶胶-凝胶过程制备纳米 SiO₂ 改性水性聚脲乳液, 进一步制备纳米 SiO₂ 改性水性聚脲涂膜。对聚合物结构与性能采用 FTIR、TEM、SEM、TGA 进行了表征与测试, 以期对水性聚脲的应用提供理论支持。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

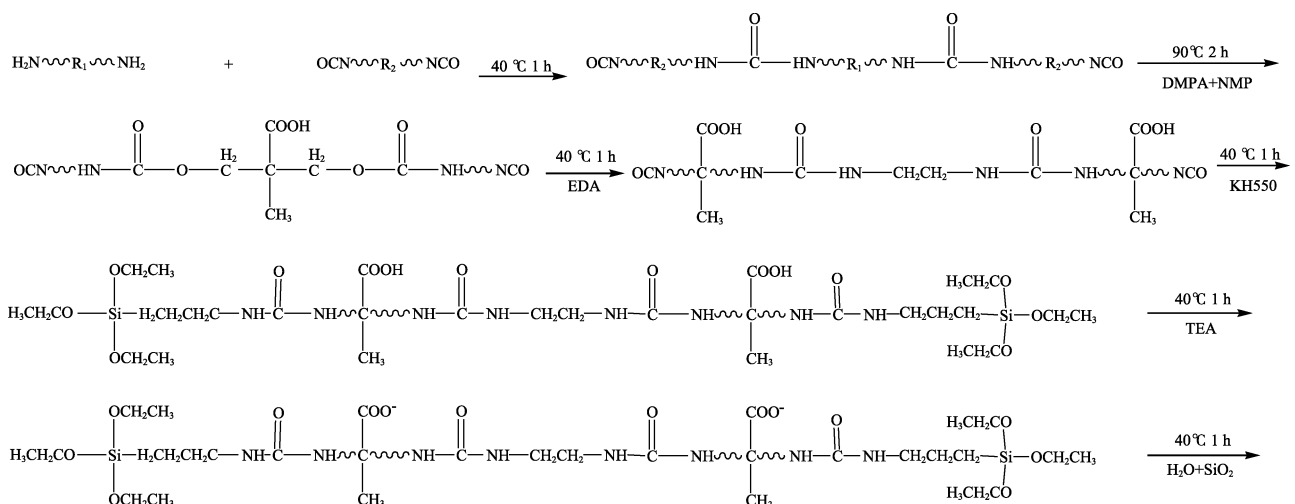
纳米 SiO₂ (10 nm), 德固赛化学(上海)有限公司; 3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)、N-甲基吡咯烷酮(NMP), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 端氨基聚醚(D-2000, M_n=2000, 化学纯)、乙二胺(EDA, 分析纯), 巴斯夫股份有限公司; 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI, M_n=222.29), 分析纯, 德国拜耳股份有限公司; 2,2-双羟甲基丙酸(DMPA), 三乙胺(TEA), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

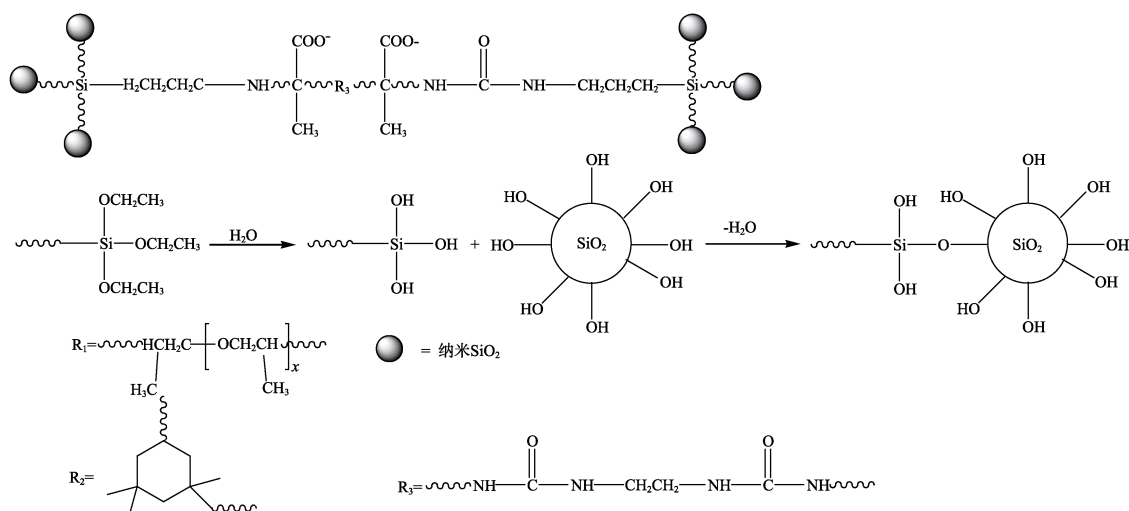
丙酮, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 4A 分子筛, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司。

SENSOR27 型 FTIR 光谱仪, 瑞士 Bruker 公司; NDJ-1 型旋转黏度仪, 上海天平仪器厂; Zetasizer Nano ZS90 型粒度分析仪, 美国 Malvern 公司; Auke LXJ-II B 型离心机, 上海安亭科学仪器厂; OCAH200 型接触角测试仪, 德国 DataPhysics 仪器有限公司; SDL201 型万能拉力试验机, 深圳新三思材料公司; etaPALS 型 Zeta 电位分析仪, 美国 Brookhaven 公司; QHQ 型铅笔硬度仪、QCJ 型漆膜冲击器, 天津精科材料试验机厂; TGA/SDTA851e 型热分析仪, 瑞士 Mettler Toledo 公司; JEM-2100 型透射电子显微镜, 日本日立公司。

1.2 纳米 SiO₂ 改性水性聚脲的制备

在装有温度计、搅拌棒、回流冷凝管的四口烧瓶中先通 10 min 的 N₂, 然后向四口烧瓶中依次加入 13.89 g (0.0625 mol) 经脱水处理的 IPDI 和 25.00 g (0.0125 mol) 经脱水处理的 D-2000, 将油浴升温至 40 °C 反应; 采用正丁胺-丙酮滴定法测定—NCO 含量, 当—NCO 含量下降到理论值时升温至 90 °C, 称取 2.57 g (0.0192 mol) DMPA 加入到四口烧瓶中, 匀速搅拌反应 2 h, 得到端—NCO 的聚脲预聚体; 温度下降到 40 °C 时, 加入 0.02 mol (1340 μL) 的小分子扩链剂 EDA, 反应 1 h 后检测—NCO 含量, 待—NCO 含量达到理论值, 继续加入 0.0064 mol (1495 μL) 的硅烷偶联剂 KH550 反应 1 h; 接着加入 0.0192 mol (2665 μL) 的三乙胺 (TEA), 继续反应 1 h; 最后加入 117 mL 去离子水以及按照乳液质量的 1%~3% 添加的水溶性 SiO₂ 至相反转, 高速搅拌 1 h。通过溶胶-凝胶过程将纳米 SiO₂ 接入到水性聚脲中, 旋蒸去除溶剂, 待气泡消失, 最终可得纳米 SiO₂ 改性水性聚脲乳液, 固含量为 30%。合成路线如下:





1.3 纳米 SiO₂ 改性水性聚脲涂膜的制备

室温下, 用一次性滴管移取一定体积的稳定的聚脲乳液, 缓慢地滴在聚四氟乙烯模板上使其分布均匀, 在通风橱中, 放置 72 h, 等到涂膜表面水分完全挥发, 然后再置于真空干燥箱中, 在 80 °C 下干燥 48 h, 当质量不再变化, 即可制得厚度约为 0.1 mm 的涂膜, 保存于干燥器中, 用于性能测试。

1.4 测试与表征

1.4.1 聚合物结构测试

FTIR 测试: 取一定量的样品, 采用红外光谱分析仪进行红外表征, 测试波数范围为 4000~400 cm⁻¹, 背景扫描 32 次, 样品扫描 32 次, 分辨率为 4.0 cm⁻¹。

1.4.2 纳米 SiO₂ 改性水性聚脲乳液性能测试

TEM 测试: 取一定体积的乳液, 用去离子水稀释至固含量 1%, 并超声分散 30 min, 然后滴到铜网上, 放于红外灯下干燥, 干燥后, 采用透射电子显微镜进行测试。

黏度测试: 在 25 °C 下, 取一定体积的乳液, 选择 1 号转子, 设置旋转速度为 60 r/min, 采用旋转黏度计测试乳液的黏度。

粒径测试: 在 25 °C 下, 取一定体积的乳液, 加入去离子水稀释乳液, 稀释至质量分数为 0.5%, 超声分散 30 min, 采用粒度分析仪测试乳液的粒度分布。

外观测试: 根据 GB/T 1722—1992^[10], 目测。

稳定性测试: 取一定体积的乳液于离心管中, 设置离心速度 3000 r/min, 设置离心时间为 30 min, 采用离心机测试乳液的稳定性。

Zeta (ζ) 电位分析: 取一定体积的乳液, 用去离子水稀释至固含量 1%, 采用 Zeta 电位分析仪进行测试, 表征乳液的稳定性。

1.4.3 纳米 SiO₂ 改性水性聚脲涂膜性能测试

水接触角测试: 采用接触角仪测试涂膜的疏水性

能, 将去离子水滴于涂膜表面, 并读取接触角的值, 每个样品测量 5 次取平均值。

SEM 测试: 取 0.5 cm×0.5 cm 的薄膜, 用导电胶固定在模具上, 喷金, 扫描膜的截面。

吸水率测试: 取一定质量的真空干燥涂膜 (记为 m_1) 并浸入去离子水中, 24 h 后取出, 用滤纸吸取表面游离的水分, 称重 (记为 m_2), 吸水率 (W) 计算公式如下:

$$W / \% = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

拉伸强度与断裂伸长率测试: 根据 GB/T 528—1998^[11], 利用聚四氟乙烯模具将涂膜制成哑铃型标准样条, 采用电子万能试验机进行测试, 拉伸速率为 200 mm/min。

涂膜 TGA 测试: 将涂膜裁剪成小块, 称取 2~5 mg 样品, 在高纯 N₂ 氛围下, 设定测试温度范围 30~800 °C, 升温速率 10 °C/min, 采用热分析仪测试涂膜的耐热性能。

表干、完全固化时间测试: 根据 GB/T 1728—1979^[12], 采用指触法对样品进行测试。

铅笔硬度测试: 根据 GB/T 6739—2006^[13], 采用铅笔硬度仪测试涂膜的硬度。

冲击强度测试: 根据 GB/T 20624.1—2006^[14], 采用漆膜冲击器测试涂膜的耐冲击性。

附着力测试: 根据 GB/T 9286—1998^[15], 划格法测试涂膜的附着力。

耐酸碱性测试: 根据 GB/T 1763—1979^[16], 将分散均一的纳米二氧化硅改性水性聚脲均匀涂抹在 50 mm×24 mm×1 mm 洗净烘干的钢板上, 涂膜厚度适当, 待完全固化后, 将钢板的 2/3 处分别浸泡在 5% (质量分数) 的 HCl、5% (质量分数) 的 NaOH 溶液中, 观察涂膜表面变化, 测试涂膜的耐酸碱性。

2 结果与讨论

2.1 聚合物结构分析

改性和未改性水性聚脲的红外光谱图见图 1。

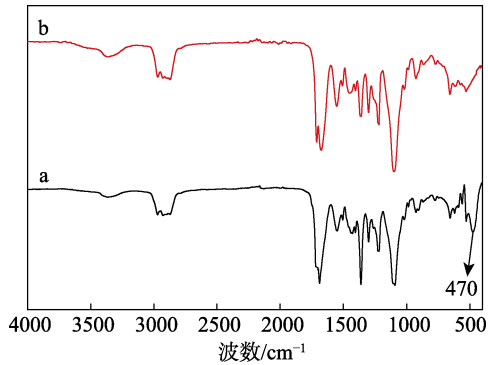


图 1 改性 (a) 和未改性 (b) 水性聚脲的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of modified and unmodified waterborne polyureas

从图 1 可以看出, 1301 cm^{-1} 附近出现的强吸收峰说明有羧酸根存在, 表明 DMPA 已经与异氰酸根发生反应, 聚脲已经水性化。与谱线 b 相比, 谱线 a 在 470 cm^{-1} 处有吸收峰^[17], 这是 Si—O—Si 的特征峰, 1097 和 470 cm^{-1} 处的峰分别是由 Si—O—Si 的伸缩和弯曲振动引起。另外, 从图 1 还可以看出, C—H 伸缩振动吸收峰出现在 3000 cm^{-1} 以下, 表明在纳米 SiO_2 表面的硅烷醇基之间形成了共价键, 证明纳米 SiO_2 已经成功接入到聚脲分子链中, 成功合成了纳米 SiO_2 改性水性聚脲。

2.2 纳米 SiO_2 含量对水性聚脲性能的影响

表 1 是纳米 SiO_2 含量 (质量分数) 对水性聚脲乳液性能的影响。

表 1 纳米 SiO_2 含量对水性聚脲乳液性能的影响
Table 1 Effect of nano- SiO_2 content on the properties of waterborne polyurea emulsions

纳米 SiO_2 含量/ %	黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	粒径/ nm	分散体系 外观	储存稳定性/ 月
0	33	49.6	淡黄透明	>6
1.0	46	125.7	淡黄透明	>6
1.5	58	149.4	淡黄透明	>6
2.0	70	183.2	淡黄透明	>6
2.5	76	223.9	深黄泛白	<6
3.0	81	302.2	深黄泛白	<6

从表 1 可以看出, 随着纳米 SiO_2 含量的增加, 水性聚脲的粒径逐渐变大, 改性水性聚脲的黏度先急剧增加, 然后呈缓慢增加趋势。这主要是因为随

着纳米 SiO_2 的不断加入, 纳米 SiO_2 通过溶胶-凝胶的过程与 KH550 形成化学键, 使纳米 SiO_2 粒子均匀分散于聚脲分子链中, 从而提高了乳液黏度。此外, 纳米 SiO_2 本身具有很大的表面能, 可以吸附在聚脲乳胶粒子的表面, 使聚脲乳胶粒子的运动变慢, 从而表现为乳液的黏度增大。然而, 随着纳米 SiO_2 含量的继续增加, 纳米粒子之间发生团聚, 使得纳米 SiO_2 和聚脲之间不再以化学键的形式连接, 此时表现为乳液黏度的增加变缓。继续增加纳米 SiO_2 的含量, 会使聚脲分子链中出现越来越多的疏水结构, 也会提高聚脲分子的交联度。因此, 会使乳化变得更加困难, 最终导致水性聚脲乳胶粒子的粒径不断增大。

2.3 纳米 SiO_2 含量对涂膜耐水性的影响

在制备水性聚脲的过程中, 在分子链中引入了亲水基团, 当水分子与涂膜接触时, 由于亲水基团对水的吸引力作用, 水分子会吸附在涂膜表面, 而后进入涂膜内部, 导致聚脲膜溶胀。因此, 吸水率和接触角是表征纳米 SiO_2 对聚合物表面疏水性影响的重要指标。纳米 SiO_2 的含量对涂膜吸水率和接触角的影响见图 2。

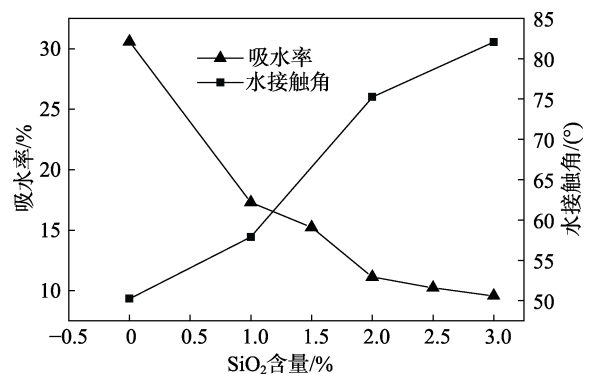


图 2 纳米 SiO_2 含量对涂膜耐水性的影响
Fig. 2 Effect of nano- SiO_2 content on the water resistance of coating films

从图 2 可以看出, 随着纳米 SiO_2 含量的增加, 涂膜的水接触角增大, 吸水率减小。当纳米 SiO_2 含量为 2.0% 时, 吸水率可达 11.12%, 水接触角为 75.24°。纳米 SiO_2 通过 KH550 与聚脲分子链形成了稳定的交联结构, 使其均匀分散于聚脲中。另外, 纳米 SiO_2 表面具有大量的—OH 会与—NCO 反应, 形成了高交联度的结构, 也会与聚脲分子链中的羰基形成氢键, 聚脲分子结构更加紧密, 交联度大幅提升, 使得材料耐水性提高, 水分子不易被涂膜吸附而渗透到涂层内部, 导致吸水率降低、水接触角变大。

2.4 纳米 SiO_2 含量对涂膜机械性能的影响

纳米 SiO_2 含量对涂膜机械性能的影响见图 3。

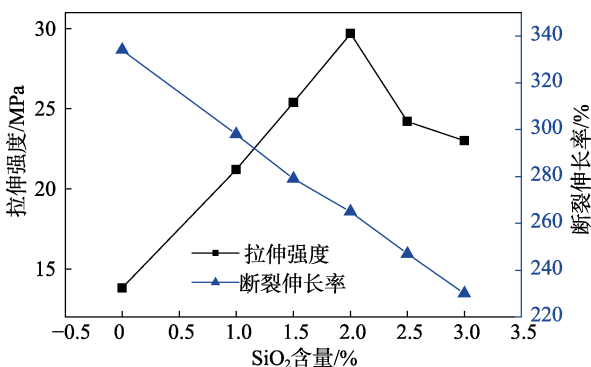


图3 纳米 SiO₂ 含量对改性水性聚脲涂膜力学性能的影响
Fig.3 Effect of nano-SiO₂ content on the mechanical properties of the modified waterborne polyurea films

从图3可以看出,随着纳米 SiO₂ 含量的增加,涂膜的拉伸强度先升高然后又降低,断裂伸长率却持续不断下降。这是因为纳米 SiO₂ 粒子属刚性粒子,化学键强度大,是良好的分散体,通过 KH550 接入到聚脲分子链中,并且分布均匀,可以降低应力集中,另外聚脲分子链中存在的 Si—O—Si 键,具有很高的键能,化学键的强度比较大,因此可以显著提升聚脲的拉伸强度。但当纳米 SiO₂ 过量时,未反应的纳米 SiO₂ 会发生团聚现象,从而导致纳米 SiO₂ 跟聚脲之间的相容性变差,所以改性水性聚脲的拉伸强度呈先上升后下降的趋势。另外,由于纳米 SiO₂ 属刚性粒子,水性聚脲的断裂伸长率会随着纳米 SiO₂ 含量的增加而降低。当纳米 SiO₂ 含量为 2.0% 时,改性水性聚脲的拉伸强度可达 29.7 MPa,断裂伸长率可达 265%,远大于有机硅改性水性双组分聚氨酯的拉伸强度(8.7 MPa)^[11]。

2.5 涂膜 TGA 分析

图4中曲线 a 为未改性涂膜的热失重曲线;曲线 b 为质量分数 2.0% 纳米 SiO₂ 改性后的涂膜热失重曲线。

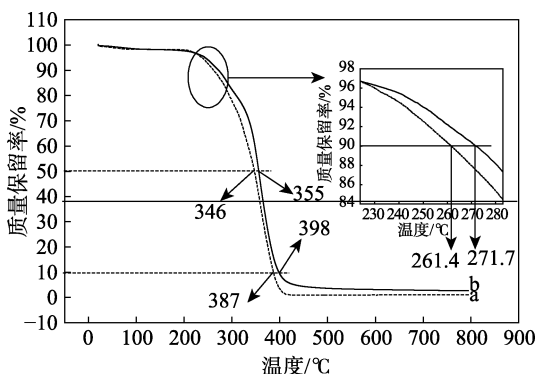


图4 未改性和 2.0% 纳米 SiO₂ 改性涂膜的 TGA 曲线
Fig. 4 TGA curves of unmodified and 2.0% nano-SiO₂ modified coating films

从图4可以看出,经过改性的水性聚脲涂膜的分解温度比未改性的提高了 10 °C 左右。当质量保留率为 90% 时,未改性的水性聚脲的分解温度为 261.4 °C,而经纳米 SiO₂ 改性的水性聚脲的分解温度则为 271.7 °C;当质量保留率为 10% 时,经过改性的水性聚脲涂膜的分解温度同样比未改性的提高了 10 °C 左右。当质量保留率为 50% 时,改性的水性聚脲相比未改性的水性聚脲分解温度也提高了 10 °C 左右;当涂膜的质量几乎不再分解时,未改性的水性聚脲涂膜质量保留率为 0.96% 左右,而经过改性的涂膜则还剩余 3.64% 左右,热稳定性明显改善。这主要是因为纳米 SiO₂ 具有优异的耐热性,硅氧键(Si—O—Si)具有非常高的键能,另外,纳米 SiO₂ 表面的羟基(—OH)和聚脲分子中的异氰酸根(—NCO)反应也能形成比较稳定的化学键。因此,改性的水性聚脲受热分解时需要吸收更多的能量,故热分解温度升高。此外,纳米 SiO₂ 具有较好的阻碍传热的性能,进一步延缓了改性水性聚脲涂膜的分解。

2.6 水性聚脲乳液的 TEM 分析

水性聚脲乳液的 TEM 图见图 5。

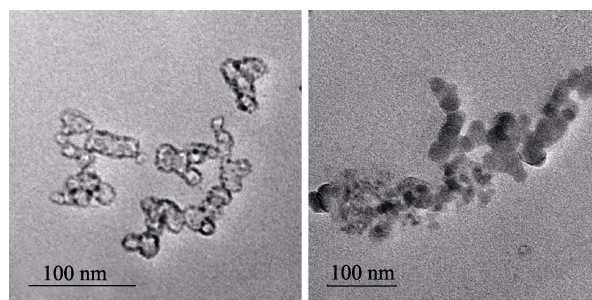


图5 未改性水性聚脲(a)和改性水性聚脲(b)的 TEM 图
Fig. 5 TEM images of (a) unmodified waterborne polyurea and (b) modified waterborne polyurea

从图5可以看出,未改性的水性聚脲乳胶粒子间隙较大,经纳米 SiO₂ 改性后,乳胶粒子间隙变小,半径变大,表明纳米 SiO₂ 已经成功接入到聚脲分子链中。从图5还可以看出,存在于水性聚脲中的纳米 SiO₂ 的分散性较好,没有出现团聚现象。

2.7 水性聚脲薄膜断面的 SEM 分析

不同水性聚脲薄膜断面的 SEM 图见图 6。

从图6可以看出,未改性的涂膜截面比较光滑。当加入 2.0% 纳米 SiO₂ 后,涂膜中出现很多小白点,并且分散良好,说明纳米 SiO₂ 与聚脲分子的相容性良好。当加入 3.0% 纳米 SiO₂ 后,涂膜中出现了白色块,表明纳米 SiO₂ 发生了团聚,分散性变差。

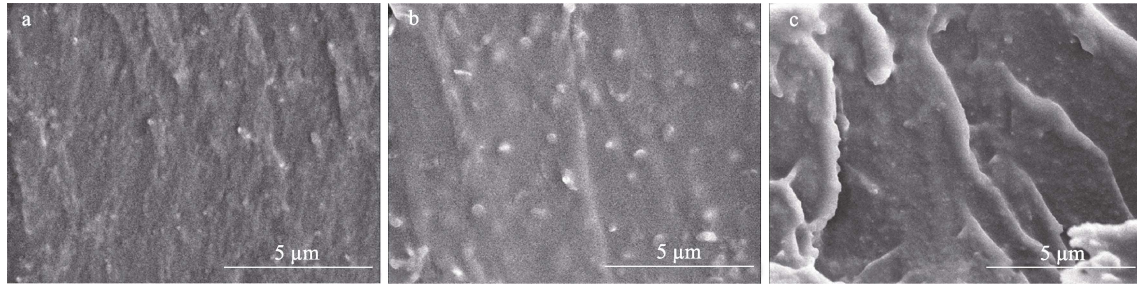


图 6 未改性水性聚脲涂膜 (a), 2.0% 纳米 SiO₂ 改性水性聚脲涂膜 (b) 及 3.0% 纳米 SiO₂ 改性水性聚脲涂膜 (c) 断面的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of unmodified waterborne polyurea film (a), 2.0% nano-SiO₂ modified waterborne polyurea film (b), and 3.0% nano-SiO₂ modified waterborne polyurea film (c)

2.8 纳米 SiO₂ 含量对聚脲乳液 Zeta 电位的影响

纳米 SiO₂ 含量对聚脲乳液 Zeta 电位的影响见图 7。

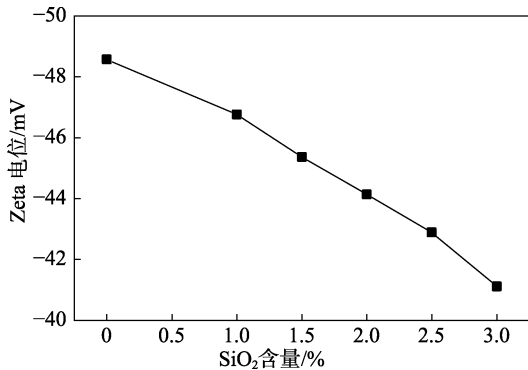


图 7 不同乳液 Zeta 电位分析

Fig. 7 Zeta potential analysis of different emulsions

分散体的 Zeta 电位绝对值可以直接表征聚脲分散体的稳定性, 绝对值越大, 说明分散体系越稳定, 储存期越久。从图 7 可以看出, 随着纳米 SiO₂ 含量的逐渐增加, Zeta 电位绝对值缓慢减小。这是因为当加入纳米 SiO₂ 改性后, 其表面的一OH 与一NCO 反应增大了交联度, 使得离子基团向微粒外部迁移变得困难, 电位绝对值降低, 但均大于 40。这说明当纳米 SiO₂ 含量小于 3.0% 时, 改性水性聚脲的储存

稳定性良好。

2.9 应用性能分析

不同含量纳米 SiO₂ 对水性聚脲涂膜应用性能的影响见表 2。从表 2 可以看出, 随着纳米 SiO₂ 含量的增加, 表干时间和完全固化时间减少。这主要是因为水性聚脲是以水作为分散介质, 水的表面张力很大, 因此在干燥过程中水分挥发比较慢。加入纳米 SiO₂ 之后, 水性聚脲的交联度提高, 使得其疏水性提高, 进而表面张力降低, 水分挥发加快。涂膜的铅笔硬度先增大后减小。主要原因是纳米 SiO₂ 属刚性粒子, 当纳米 SiO₂ 以化学键的形式接入到水性聚脲的分子链中, 可以提高整个体系的交联度, 但是当纳米 SiO₂ 含量超过 2.0% 时, 其硬度反而减小。主要是因为过多的纳米 SiO₂ 发生团聚, 使整个聚脲体系的稳定性降低, 从而导致涂膜的硬度降低。当纳米 SiO₂ 含量为 2.0% 时, 加入纳米 SiO₂ 对于涂膜的耐冲击性和附着力并没有明显影响; 耐酸碱性能也有一定程度的提高。主要是因为纳米 SiO₂ 本身就具有很强的耐化学性, 纳米 SiO₂ 改性之后使得改性水性聚脲耐酸碱性能得到了较大幅度的提升, 改性水性聚脲的性能最佳, 其铅笔硬度和耐冲击性能均优于有机硅改性水性双组分聚氨酯^[18]。

表 2 SiO₂ 含量对水性聚脲涂膜应用性能的影响

Table 2 Effect of SiO₂ content on the application properties of waterborne polyurea coating films

SiO ₂ 含量/%	表干时间/min	完全固化时间/h	铅笔硬度	耐冲击性/cm	附着力/级	耐酸性 ^a	耐碱性 ^b
0	69	6.0	HB	50	0	10 d 不起皱	7 d 不起皱
1.0	57	5.5	1H	50	0	14 d 不起皱	13 d 不起皱
1.5	46	5.0	2H	50	0	20 d 不起皱	16 d 不起皱
2.0	35	4.0	3H	50	0	30 d 不起皱	20 d 不起皱
2.5	30	3.5	2H	50	0	30 d 不起皱	22 d 不起皱
3.0	24	3.0	2H	50	0	30 d 不起皱	20 d 不起皱

a: 质量分数为 5% 的 HCl 测定; b: 质量分数为 5% 的 NaOH 测定。

3 结论

(1) 采用纳米 SiO₂ 改性水性聚脲, 制备了性能

优良的涂膜。红外分析表明, 纳米 SiO₂ 已经被接入水性聚脲分子链中。

(2) 当纳米 SiO₂ 含量为 2% 时, 涂膜的综合性能

能最佳,吸水率和水接触角分别为 11.12%、75.24°,拉伸强度和断裂伸长率各为 29.7 MPa、265%。热分解温度与未改性涂膜相比在整个过程中提高了 10 °C 左右,耐热性能得到提高。

(3) 制备的 2% 纳米 SiO₂ 改性的水性聚脲涂膜不仅干燥时间快、附着力强,而且耐酸碱腐蚀性良好,接下来仍需要进一步对改性水性聚脲的应用价值进行研究。

参考文献:

- [1] YANG Y, ZHI Z L, YANG X J, *et al.* Synthesis and characterization of novel polyurea-imides[J]. *European Polymer Journal*, 1998, 34(12): 1893-1897.
 - [2] RAWLINGS D C, OLLI L K, GRANGER M, *et al.* Coating: US9191248B1[P]. 2001-2-20.
 - [3] HU H X, YU S R, WANG M Y, *et al.* Tribological properties of epoxy/polyurea composite[J]. *Polymers Advanced Technologies*, 2009, 20(9): 748-752.
 - [4] HARRIS R F, KINNEY J E, SAVINA M R, *et al.* Synthesis and characterization of urea-based polyureas: 1. Urea-terminated poly(1,6-hexamethyleneurea) polyol dispersions[J]. *Polymer*, 1995, 36(22): 4275-4285.
 - [5] ZHANG M L (张密林), DING L G (丁立国), JING X Y (景晓燕). Preparation, modification and application of nano silica[J]. *Chemical Engineer (化学工程师)*, 2003, 99(6): 11-14.
 - [6] GUO J H, LIU Y C, CHAI T, *et al.* Synthesis and properties of a nano-silica modified environmentally friendly polyurethane adhesive[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(56): 44990-44997.
 - [7] HAN Y T, CHEN Z, DONG W, *et al.* Improved water resistance, thermal stability, and mechanical properties of waterborne polyurethane nanohybrids reinforced by fumed silica *via in situ* polymerization[J]. *High Performance Polymers*, 2014, 27(7): 824-832.
 - [8] LI G D (李国栋). Synthesis and improving abrasion resistance of polyurea elastomer[D]. Dalian: Dalian Maritime University (大连海事大学), 2015.
 - [9] ZHAI L L, LIU R W, PENG F, *et al.* Synthesis and characterization of nanosilica/waterborne polyurethane end-capped by alkoxy silane *via a sol-gel process*[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128(3): 1715-1724.
 - [10] National Technical Supervision Bureau (国家技术监督局). Estimation of colour of varnishes, boiled oils and thinners: GB/T 1722—1992[S]. Beijing: China National Standardization Administration (中国国家标准局), 1992: 495-499.
 - [11] Ministry of Chemical Industry (化学工业部). Rubber, vulcanized or thermoplastic—Determination of tensile stress-strain properties: GB/T 528—1998[S]. Beijing: China National Standardization Administration (中国国家标准局), 1998: 29-42.
 - [12] Ministry of Chemical Industry (化学工业部). Determination of drying time of paint film and putty film: GB/T 1728—1979[S]. Beijing: China National Standardization Administration (中国国家标准局), 1979: 31-33.
 - [13] China National Standardization Management Committee (中国国家标准化管理委员会). Paints and varnishes—Determination of film hardness by pencil test: GB/T 6739—2006[S]. Beijing: China National Standardization Administration (中国国家标准局), 2006: 1-5.
 - [14] China National Standardization Management Committee (中国国家标准化管理委员会). Paints and varnishes—Rapid-deformation (impact resistance) tests: GB/T 20624.1—2006[S]. Beijing: China National Standardization Administration (中国国家标准局), 2006: 1-6.
 - [15] National Bureau of Quality and Technical Supervision (国家质量技术监督局). Paints and varnishes—Cross cut test for films: GB/T 9286—1998[S]. Beijing: China National Standardization Administration (中国国家标准局), 1998: 547-555.
 - [16] China National Standardization Administration (国家标准局). Determination of chemical resistance of paint films: GB/T 1763—1979[S]. Beijing: China National Standardization Administration (中国国家标准局), 1979: 544-545.
 - [17] NIKIE M M A, TEHRANI Z M. Thermal and mechanical properties of polyurethane rigid foam/modified nanosilica composite[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2010, 50(3): 468-473.
 - [18] LI P L (李培礼), LI P H (李鹏浩), ZHU G J (朱广军), *et al.* Preparation and properties of siloxane-modified two-component waterborne polyurethane[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(4): 377-382.
-
- (上接第 923 页)
- [4] HAO Xiaoxiu (郝晓秀), YIN Xing (尹兴), SUN Cheng (孙诚), *et al.* Application of papermaking retention agent in photochromic anti-counterfeiting paper[J]. *Packaging Engineering (包装工程)*, 2015, 36(3): 6-9, 21.
 - [5] LÜ Bo (吕博), ZHANG Hanli (张韩利), LIU Yuting (刘玉婷), *et al.* Research progress on photochromic indolinespirooxazine[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2014, 42(12): 13-15, 21.
 - [6] HARBRON E J, DAVIS C M, CAMPBELL J K, *et al.* Photochromic dye-doped conjugated polymer nanoparticles: Photomodulated emission and nanoenvironmental characterization[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(31): 13707-13714.
 - [7] ABDOLLAHI A, MAHDAVIAN A R, SALEHI-MOBARAKEH H. Preparation of stimuli-responsive functionalized latex nanoparticles: The effect of spiropyran concentration on size and photochromic properties[J]. *Langmuir*, 2015, 31(39): 10672-10682.
 - [8] SAKI Y, SHU K, SHINJI K, *et al.* Microfluidic fabrication of morphology-controlled polymeric microspheres of blends of poly(4-butyltriphenylamine) and poly(methyl methacrylate)[J]. *Materials*, 2018, 11(4): 582-592.
 - [9] MORA-HUERTAS C E, FESSI H, ELAISSARI A. Polymer-based nanocapsules for drug delivery[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2010, 385(1/2): 113-142.
 - [10] YAO Lianzhen (姚连珍), YANG Wenfang (杨文芳). Application of chromic microcapsules to textiles[J]. *Dyeing Finishing (印染)*, 2014, 40(4): 48-51.
 - [11] ZHOU Y H, YAN Y F, DU Y, *et al.* Preparation and application of melamine-formaldehyde photochromic microcapsules[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 188: 502-512.
 - [12] KUANG Ziming (况子明). Preparation of polyurethane-spirooxazine photochromic microcapsule and the finishing on silk fabric[D]. Hefei: Anhui Agricultural University (安徽农业大学), 2015.
 - [13] LV K, LIU D Z, LI W, *et al.* Reflection characteristics of cholesteric liquid crystal microcapsules with different geometries[J]. *Dyes and Pigments*, 2012, 94(3): 452-458.
 - [14] YANG Xiaoli (杨晓莉), CHEN Zhiyuan (陈志远), ZHENG Qun (郑群), *et al.* Preparation and photochromism of novel poly(methyl methacrylate) microspheres containing spirooxazine[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry (合成化学)*, 2018, 26(7): 485-489.
 - [15] LEE E M, CHOI M S, HAN Y A, *et al.* Preparation and photochromism of poly(methyl methacrylate) microspheres containing spirooxazine[J]. *Fibers and Polymers*, 2008, 9(2): 134-139.
 - [16] ZHANG Yanyan (张妍妍), YIN Yunjie (殷允杰), WANG Chaoxia (王潮霞). Preparation and properties of photochromic microcapsule *via* emulsification-chemical cross-linking method[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(10): 1636-1640.