

PDMS 改性蓖麻油基水性聚氨酯的制备及防污性能

吕斌^{1,2,3}, 张鹤年^{1,2,3}, 高党鸽^{1,2,3*}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 西安 710021; 3. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘要: 二甲基二甲氧基硅烷通过水解缩合反应合成了聚二甲基硅氧烷 (PDMS), 将 PDMS 引入到蓖麻油基水性聚氨酯 (CWPU-SOP) 中, 制备出 PDMS 改性的蓖麻油基水性聚氨酯乳液 (PDMS/CWPU-SOP)。采用 FTIR、TEM、SEM 对样品进行了表征, 测试了 PDMS/CWPU-SOP 薄膜的水接触角、耐水性、防污性能和机械性能, 探讨了其防污机理。结果表明, 与 CWPU-SOP 薄膜相比, 当 PDMS 含量 (以除去 PDMS、水、丙酮外所有物质的质量计) 为 8% 时, 制备的 PDMS/CWPU-SOP8 薄膜的水接触角由 85° 升至 110°, 吸水率由 23.1% 下降至 15.3%, PDMS 的引入提高了 CWPU-SOP 薄膜的疏水性和耐水性。此外, 不同酸碱性液滴在 PDMS/CWPU-SOP8 薄膜表面可自由滚落且不留痕迹, 表明 PDMS/CWPU-SOP8 薄膜具有一定的防污性能。

关键词: 蓖麻油基水性聚氨酯; 聚二甲基硅氧烷; 耐水性; 防污性能; 功能材料

中图分类号: TQ630.43 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 03-0541-07

Preparation and antifouling performance of castor oil based waterborne polyurethane modified by PDMS

LYU Bin^{1,2,3}, ZHANG Henian^{1,2,3}, GAO Dangge^{1,2,3*}

(1. College of Bioresources Chemical & Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Polydimethylsiloxane (PDMS) was synthesized by hydrolysis condensation reaction of dimethyldimethoxysilane and then introduced into castor oil-based waterborne polyurethane (CWPU-SOP) to prepare PDMS modified castor oil-based waterborne polyurethane emulsion (PDMS/CWPU-SOP). The samples were characterized by FTIR, TEM and SEM. The water contact angle, water resistance, antifouling performance and mechanical properties of PDMS/CWPU-SOP films were tested. The antifouling mechanism was discussed. The results showed that compared with those of CWPU-SOP film, the water contact angle of PDMS/CWPU-SOP8 film with PDMS content (based on the mass of all substances excluding PDMS, water and acetone) of 8% increased from 85° to 110°, and the water absorption decreased from 23.1% to 15.3%. The introduction of PDMS improved the film's hydrophobicity and water resistance. In addition, droplets with different acid and alkaline could roll freely on the surface of PDMS/CWPU-SOP8 film without leaving any trace, indicating that PDMS/CWPU-SOP8 film had certain antifouling performance.

Key words: castor oil-based waterborne polyurethane; polydimethylsiloxane; water resistance; antifouling performance; functional materials

防污涂料能够有效防止基底被污染侵蚀, 其作为保护材料在海洋船体防污、建筑材料防污等方面

具有重要应用^[1-3]。随着人们环保意识的提高, 水性聚氨酯 (WPU) 因其良好的成膜性能作为防污涂层

收稿日期: 2021-09-10; 定用日期: 2021-11-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210882

基金项目: 陕西省重点研发计划 (2020GY-258); 陕西省创新能力支撑计划 (2021TD-16)

作者简介: 吕斌 (1980—), 男, 教授, E-mail: xianyanglvbin@163.com。联系人: 高党鸽 (1982—), 女, 教授, E-mail: dangge2000@126.com。

材料引起了研究者的关注^[4]。

合成 WPU 的主要原料为异氰酸酯、多元醇, 这些原料大多来源于不可再生的石油基原料, 为了促进可持续发展, 迫切需要寻找石油基原料的可再生替代品^[5]。以植物油为原料代替 WPU 制备过程使用的多元醇已成为研究热点之一, 如蓖麻油^[6]、桐油^[7]等。然而, 该类生物基 WPU 的防污性能有待提高。聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 中含有丰富的低表面能元素 Si, 在室温下拥有较低的表面张力 (20 mN/m)^[8-9], 在防污、防腐、防冰等方面具有诸多应用^[10-12]。以 PDMS 改性生物基 WPU 可结合有机硅和 WPU 的优点, 能够有效提高薄膜的耐水性、疏水性和防污性能^[13-14]。然而 PDMS 较高的价格阻碍了其进一步在生物基 WPU 涂层中的应用, 研究降低其制备成本的方法势在必行。甲氧基封端聚硅氧烷有两种制备方法, 一种是采用羟基封端聚硅氧烷与甲氧基硅烷缩聚反应制备得到; 另一种是采用乙烯基封端聚硅氧烷与含氢甲氧基硅烷硅氢加成反应制备得到^[15-16]。这些制备方法均需对特定种类聚硅氧烷进行改性制备, 并且制备过程需要隔绝空气和高温加热, 过程较为复杂繁琐, 增加了成本。二甲基二甲氧基硅烷[Me₂Si(OMe)₂]是一种简单的硅烷分子, 其 Si 原子上的烷氧基具有活泼的化学性质, 通过缩聚反应可生成聚硅氧烷的长链。此外, Me₂Si(OMe)₂ 成本较低, 在室温下无需严苛反应条件即可进行缩聚反应, 大大降低了 PDMS 的制备成本。

本研究提出以成本较低的 Me₂Si(OMe)₂ 为原料, 通过缩聚反应在室温下合成 PDMS, 然后将 PDMS 通过共混法引入蓖麻油基水性聚氨酯 (CWPU-SOP), 制得 PDMS 改性的蓖麻油基水性聚氨酯乳液及其薄膜 (PDMS/CWPU-SOP)。考察 PDMS 含量对该聚氨酯薄膜防污性能、疏水性、耐水性以及机械性能的影响。旨在提供 PDMS 低成本、低能耗的制备方法, 同时为低表面能防污涂层的制备提供新的思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Me₂Si(OMe)₂, AR, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 蓖麻油, 工业级, 广州市阳航化工有限公司; 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)、二羟甲基丙酸 (DMPA)、三乙胺 (TEA), AR, 上海麦克林生化科技有限公司; 异丙醇、乙二胺、浓硫酸 (质量分数为 98%)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP), AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 丙酮, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 乌柏

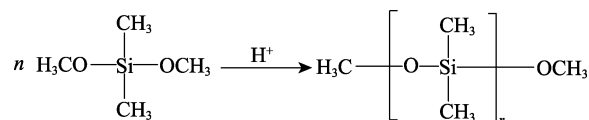
油基多元醇 (SOP), 自制^[17], 羟值为 166.33 mg KOH/g, 官能度为 5.6。

Vector-22 型傅里叶变换红外光谱仪、Advance NEO-600 MHz 型核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜、Quanta 450 型扫描电子显微镜, 美国 FEI 公司; Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪, 英国 Kratos 公司; Attension 型光学接触角测定仪 (WCA), 芬兰 Biolin 公司; AI-7000-NGD 型伺服材料多功能高低温控制试验机, 高特威尔 (东莞) 有限公司; RE-2000E 型旋转蒸发仪, 西安太康生物科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 PDMS 的合成

PDMS 合成路线如下所示:



向 100 mL 三口烧瓶中依次加入 23.56 g 异丙醇, 7.06 g Me₂Si(OMe)₂, 0.31 g 水, 0.31 g 质量分数为 1% 的浓硫酸, 室温下搅拌反应 60 min。将反应产物在 60 °C 下减压蒸馏, 除去异丙醇以及未反应的 Me₂Si(OMe)₂, 分液取上层有机相得到 PDMS。室温 (25 °C) 下, PDMS 黏度为 (41±2) mPa·s。

1.2.2 PDMS/CWPU-SOP 乳液的制备

向干燥的 250 mL 三口烧瓶中依次加入 8.22 g 干燥除水的蓖麻油、1.90 g SOP、1.62 g 1.2.1 节制备的 PDMS, 均匀搅拌, 再加入 8.54 g IPDI 和 0.18 g DBTDL, 升温至 80 °C 反应 4 h。然后降温至 75 °C, 加入 0.72 g DMPA (溶于 3.1 g NMP 中) 扩链反应 2 h。降温至 50 °C 后加入 2.33 g 丙酮降黏, 并加入 0.55 g TEA 进行成盐反应。降至室温后, 加入 35.53 g 水进行高速剪切乳化, 同时加入 0.11 g 后扩链剂乙二胺进行搅拌得到 PDMS 含量为 8% (以除去 PDMS、水、丙酮外所有物质的质量计, 下同) 的 PDMS/CWPU-SOP 乳液, 将其命名为 PDMS/CWPU-SOP8。

其余乳液的制备方法同上, 只需改变 PDMS 的用量, 将 PDMS 含量分别为 0%、2%、4%、6%、10% 制得的产物分别命名为 CWPU-SOP、PDMS/CWPU-SOP2、PDMS/CWPU-SOP4、PDMS/CWPU-SOP6、PDMS/CWPU-SOP10。

1.2.3 PDMS/CWPU-SOP 薄膜的制备

将 1.2.2 节所得乳液 (22.6 g) 倒入聚四氟乙烯板 (10 cm×10 cm) 中, 室温下静置一周进行成膜。将薄膜取出后置于干燥器中备用。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 结构表征

^1H NMR 测试: 以无内标四甲基硅烷 (TMS) 的氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂。

FTIR 测试: 将少量 PDMS 及 PDMS/CWPU-SOP8 涂抹在 KBr 片上, 然后用吹风机吹干, 将薄片放置在 FTIR 中进行测试。

TEM 测试: 将乳液稀释 2000 倍后滴于铜网上, 并使用质量分数为 1% 的磷钨酸染色处理, 通过 TEM 观察乳胶粒形貌。

SEM 测试: 采用 SEM 对复合薄膜表面与截面的微观形貌进行观察以及能谱表征。薄膜在液氮中淬断处理得到截面。然后分别将表面和截面朝上, 喷金处理后在电压为 3.0 kV 下, 观察复合薄膜的微观形貌。

XPS 测试: 采用 X 射线光电子能谱仪进行测试。其中, 分析室真空度 1.3×10^{-7} Pa, 激发源采用 Al K_α 射线, 测试前使用氩离子枪对样品进行刻蚀。

1.3.2 性能测试

水接触角 (WCA) 测试: 对薄膜亲疏水性以及水接触角进行测定。25 °C 下测试, 每个薄膜水接触角测量 3 次, 取其平均值。

耐水性能测试: 按照文献[18]的方法, 通过薄膜在水中浸泡后质量相对于初始质量的变化来计算吸水率。25 °C 下测试薄膜不同浸泡时间 (0.5、1、2、4、8、12、16 h) 的吸水率。吸水率按式 (1) 计算:

$$W / \% = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100 \quad (1)$$

式中: W 为吸水率, %; m_1 、 m_2 分别为薄膜干质量、湿质量, g。

防污性能测试: 按照文献[19]的方法, 通过观察不同 pH 的液体在薄膜滚落过程是否留痕考察其防污性能, 测试过程中记录不同时间内液滴的滑动距离长度评价其薄膜防污性能。其中中性液滴为水, 酸性液滴为 pH 为 3 的 H_2SO_4 溶液, 碱性液滴为 pH 为 11 的 NaOH 溶液, 液滴体积为 0.1 mL, 薄膜倾斜角度为 45°。

机械性能测试: 使用哑铃状模具对薄膜进行切割, 得到宽度为 2.5 mm, 长度为 4 cm 的测试样本。测试过程中, 两个夹具之间的标距长度为 25 mm, 在室温下以 10 mm/min 的拉伸速度对膜样品进行测量, 得到拉伸强度以及断裂伸长率。平均测量 3 次取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 PDMS 的表征

图 1a 为 PDMS 的 ^1H NMR 谱图。由 PDMS 分子结构式可知, 其分子链中存在大量与 Si 原子相连

的甲基。如图 1a 所示, 在 $\delta=0$ 处为与 Si 原子相连 $-\text{CH}_3$ 的化学位移, 测试过程使用无 TMS 的 CDCl_3 作为溶剂, 避免 TMS 在此处的出峰干扰。但对于分子链两端甲氧基上氢的化学位移并不明显, 可能是由于长链 PDMS 分子成环, 甲氧基被消耗导致其出峰减弱。图 1b 为 PDMS 的 FTIR 谱图。如图 1b 所示, 2977 cm^{-1} 处为与 Si 相连的甲基上 C—H 键的伸缩振动, 1029 cm^{-1} 处为 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 基团的伸缩振动, 这表明二甲基二甲氧基硅烷的甲氧基之间缩合形成了 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 基团, 结合 ^1H NMR 结果可知, PDMS 已经合成。

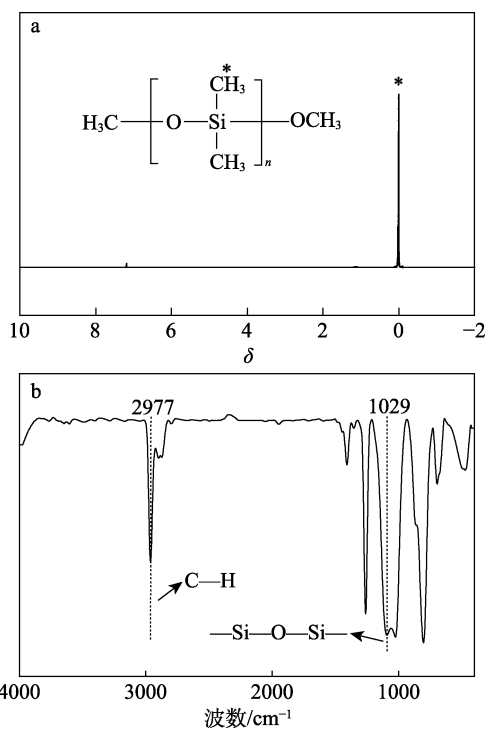


图 1 PDMS 的 ^1H NMR (a) 和 FTIR (b) 谱图
Fig. 1 ^1H NMR (a) and FTIR (b) spectra of PDMS

2.2 PDMS/CWPU-SOP8 的 FTIR 分析

图 2 为 CWPU-SOP、PDMS/CWPU-SOP8 的 FTIR 谱图。如图 2 所示, 对于 CWPU-SOP 来说, 3457 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯基团上 N—H 键的伸缩振动吸收峰^[20], $3039 \sim 2786 \text{ cm}^{-1}$ 处为 C—H 键伸缩振动峰, 1670 cm^{-1} 处为 C=O 键的伸缩振动峰, 1040 cm^{-1} 处为 C—O 键的伸缩振动, 1234 cm^{-1} 处为 $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$ 基团的伸缩振动。在 PDMS/CWPU-SOP8 的 FTIR 谱图中, 1021 cm^{-1} 处为 PDMS 中 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 基团的伸缩振动。与 CWPU-SOP 相比, PDMS/CWPU-SOP8 的 N—H 键波数由 3457 cm^{-1} 向 3316 cm^{-1} 低波数方向移动; $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 基团由 1029 cm^{-1} 向 1021 cm^{-1} 低波数方向移动, 这是由于氨基甲酸酯基团中与 N 相连的 H 原子能够与

PDMS 中硅氧基团中的 O 原子形成氢键导致其出峰红移, 这些基团出峰发生偏移也反证了它们之间产生的氢键。

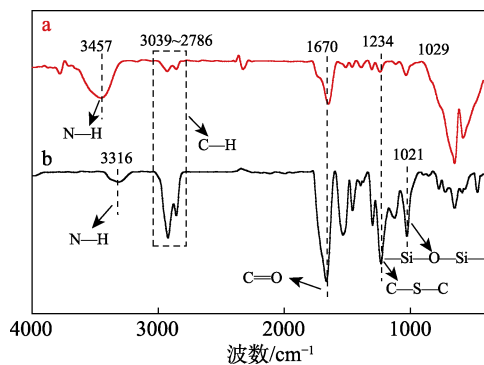


图 2 CWPU-SOP (a) 和 PDMS/CWPU-SOP8 (b) 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of CWPU-SOP (a) and PDMS/CWPU-SOP8 (b)

2.3 PDMS/CWPU-SOP8 的 TEM 分析

图 3 为 CWPU-SOP 与 PDMS/CWPU-SOP8 的 TEM 图。由图 3a 可知, 改性前 CWPU-SOP 乳胶粒大多为球状, 尺寸大约为 100 nm; 图 3b 中 PDMS/CWPU-SOP8 乳胶粒大多为哑铃状, 尺寸大约为 150 nm, 分散较均匀。共混 PDMS 改性后乳胶粒形貌由球状变为哑铃状, 这是由于氨基甲酸酯基团中与 N 相连的 H 原子能够与 PDMS 中硅氧基团中的 O 原子形成氢键, 使乳胶粒发生了变形, 从而形成了哑铃状。

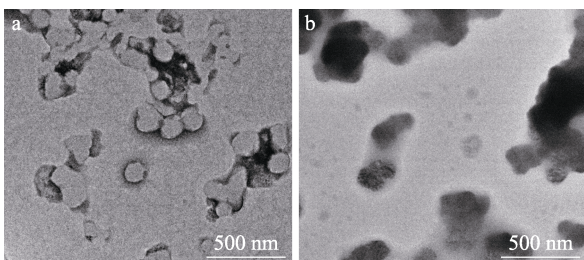
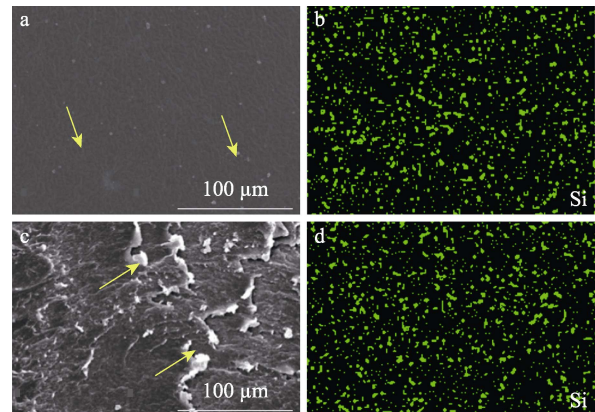


图 3 CWPU-SOP (a) 与 PDMS/CWPU-SOP8 (b) 的 TEM 图
Fig. 3 TEM images of CWPU-SOP (a) and PDMS/CWPU-SOP8 (b)

2.4 PDMS/CWPU-SOP8 薄膜的 SEM 分析

图 4 为 PDMS/CWPU-SOP8 薄膜的 SEM 图以及 EDS 结果。由图 4a 可以看出, PDMS/CWPU-SOP8 薄膜表面较为平整, 且存在微弱的相分离现象 (图 4a 中黄色箭头); 由图 4c 可以看出, PDMS/CWPU-SOP8 截面也存在相分离现象 (图 4c 中黄色箭头), 这些相分离现象是由于 PDMS 中低表面能元素 Si 的存在导致的。结合图 4b、d 可以看出, Si 元素均匀分布在聚氨酯薄膜平面以及截面, 表明 PDMS 已

成功引入到聚氨酯中, 且成膜后在膜内部以及表面分布均匀。



a、b—平面; c、d—截面

图 4 PDMS/CWPU-SOP8 薄膜的 SEM 图 (a、c) 以及 EDS 照片 (b、d)

Fig. 4 SEM images (a, c) and EDS photos (b, d) of PDMS/CWPU-SOP8 film

2.5 PDMS/CWPU-SOP 薄膜的水接触角分析

图 5 为不同 PDMS 含量 PDMS/CWPU-SOP 薄膜的水接触角。如图 5 所示, CWPU-SOP 薄膜水接触角为 85°, 表明其表面具有亲水性。随着 PDMS 含量的增加, PDMS/CWPU-SOP 薄膜的水接触角先增大后减小; 当 PDMS 含量为 8% 时, PDMS/CWPU-SOP8 薄膜的水接触角最大, 可达 110°, 表明 PDMS 的引入可提高 PDMS/CWPU-SOP 薄膜的疏水性。这是由于 PDMS 中含有的大量低表面能 Si 元素降低了聚氨酯薄膜的表面自由能, 增大了表面张力, 使薄膜水接触角增大, 从而提高了聚氨酯膜的疏水性。然而当 PDMS 含量 > 8% 时, PDMS 与蓖麻油基聚氨酯发生了较为严重的相分离, 导致 PDMS 在复合膜表面分布不均匀, 水接触角减小^[21], 这与图 4 中观察到的相分离结果一致。

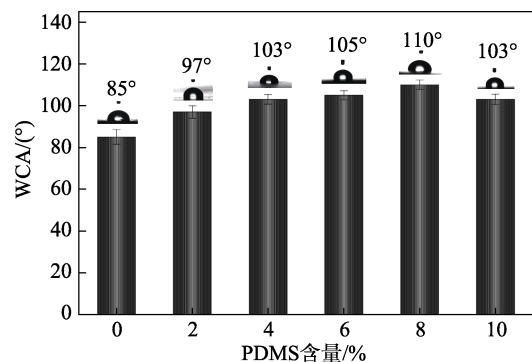


图 5 PDMS 含量对 PDMS/CWPU-SOP 薄膜水接触角的影响

Fig. 5 Effect of PDMS content on water contact angle of PDMS/CWPU-SOP films

2.6 PDMS/CWPU-SOP 薄膜的耐水性分析

通过薄膜材料浸泡在水中随时间的质量变化计算其吸水率^[22-23]可评价薄膜的耐水性。图 6 为不同 PDMS 含量的 PDMS/CWPU-SOP 薄膜的吸水率曲线。如图 6 所示, CWPU-SOP 薄膜吸水率在 0~2 h 内较低, 这是由于 SOP 作为交联剂提高了薄膜的交联, 水分子无法渗透导致 CWPU-SOP 薄膜短时间内耐水性较好。在相同浸泡时间 (0~4 h) 下, PDMS/CWPU-SOP 薄膜吸水率随着 PDMS 含量的增加呈先增加后下降的趋势。这是由于 PDMS 链与聚氨酯分子链相容性较低, 降低了 PDMS/CWPU-SOP 薄膜内部的交联, 使水可以渗透, 吸水率增大。当浸泡时间增加至 16 h 后, 薄膜吸水率无明显变化, 但吸水平衡时薄膜的吸水率随着 PDMS 含量的增加 (0、2%、4%、6%、8%、10%) 而依次降低 (23.1%、21.7%、19.3%、17.7%、15.3%、13.8%), 这是由于低表面能的 PDMS 中大量疏水结构对于薄膜中水分子渗透具有一定的抑制作用。结果表明, PDMS 的加入可提升薄膜耐水性, 有利于其在潮湿环境中防污性能的维持。

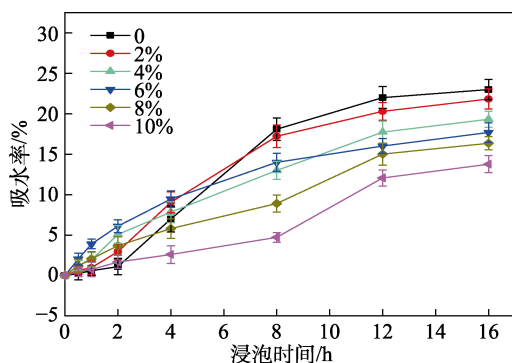


图 6 PDMS 含量对 PDMS/CWPU-SOP 薄膜吸水率的影响
Fig. 6 Effect of PDMS content on water absorption of PDMS/CWPU-SOP films

2.7 PDMS/CWPU-SOP8 薄膜的防污性能分析

图 7 为 CWPU-SOP 薄膜与 PDMS/CWPU-SOP8 薄膜的防污性能测试照片。分别选用中性、酸性、碱性的液滴对薄膜防污性能进行测试, 起始位置为 1 cm, 记录了不同滚动时间内液滴滚动的距离。由图 7 可见, 不同酸碱性的液滴在 CWPU-SOP 薄膜表面滑动时留下明显的痕迹, 同时伴随黏滞现象, 5 s 时这些液滴在薄膜表面滑动距离均为 4.6 cm, 其滑动速度均为 0.9 cm/s。而不同酸碱性的液滴在 PDMS/CWPU-SOP8 薄膜表面上自由滑落且不留痕迹, 并且滑落过程未出现黏滞现象, 在 5 s 时这些液滴滑动距离均为 8.1 cm, 其滑动速度均为 1.6 cm/s, 表明 PDMS/CWPU-SOP8 薄膜对于不同酸碱性的液滴均具有良好的防污效果。PDMS 能够赋予薄膜防污性

能, 一方面是由于薄膜表面的 PDMS 中含有大量低表面能 Si 元素, 导致 PDMS 与污染液滴不互溶, 阻止了液滴向薄膜内部渗透扩散, 使液滴在薄膜表面凝聚为液滴; 另一方面 PDMS 中室温下可动态旋转的—Si—O—Si—基团赋予了其分子链优异的运动能力, 这为液滴的顺利滑移起到了一定的润滑作用, 当表面液滴滑动时, 使其以较快速度无粘连滑落。

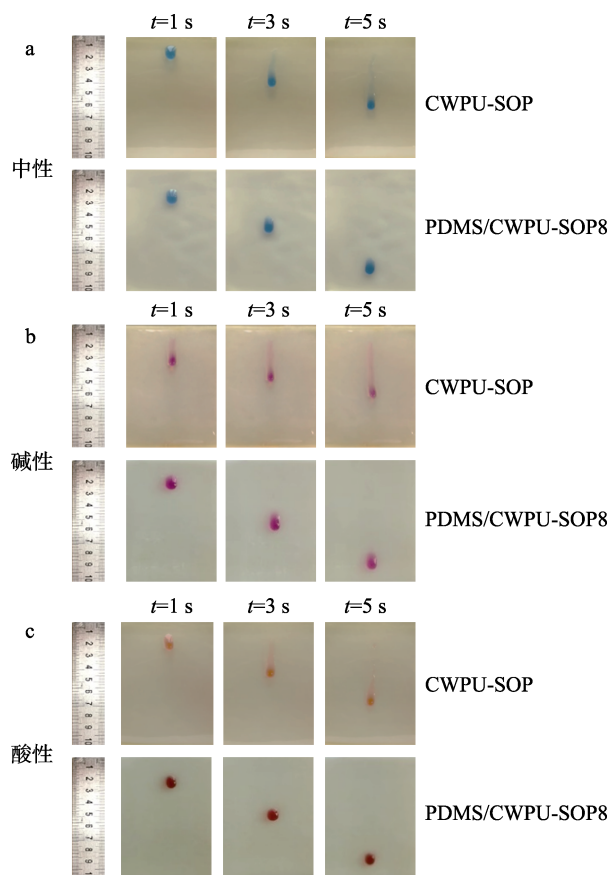


图 7 CWPU-SOP 薄膜与 PDMS/CWPU-SOP8 薄膜对中性 (a)、碱性 (b)、酸性 (c) 液滴的防污性能测试
Fig. 7 Antifouling performance of CWPU-SOP film and PDMS/CWPU-SOP8 film on neutral (a), base (b) and acid (c) droplets

2.8 PDMS/CWPU-SOP8 薄膜的防污机理分析

PDMS/CWPU-SOP8 薄膜具有良好的防污效果主要有两方面原因, 低表面能可阻止污垢粘附以及作为类似液体的润滑层促进了界面的液体滑移。

一方面, 薄膜表面的 PDMS 中含有大量低表面能 Si 元素, 使 PDMS 在室温下具有较低的表面张力^[24], 使其与水性液滴不互溶, 从而形成液-液界面, 阻隔表面液滴的沾污。图 8 为 PDMS/CWPU-SOP8 薄膜的 XPS 谱图。由图 8 可知, 薄膜表面存在 C、N、O、S、Si 元素, 结合图 4b 可以看出, Si 元素均匀分布在聚氨酯薄膜表面, 表明 PDMS 已引入到聚氨酯中, 且成膜后在膜表面分布均匀。表 1 为 PDMS/

CWPU-SOP8 薄膜的表面元素摩尔分数测试结果。由表 1 可见, Si 原子在薄膜表面具有较高摩尔分数。

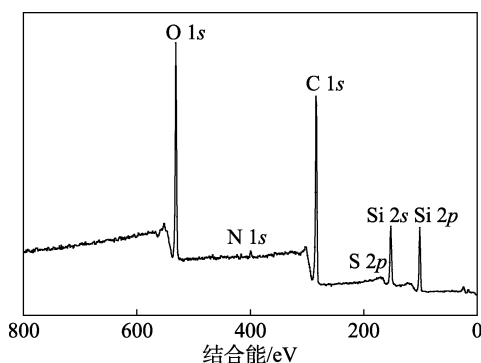


图 8 PDMS/CWPU-SOP8 薄膜的 XPS 谱图
Fig. 8 XPS spectrum of PDMS/CWPU-SOP8 film

表 1 PDMS/CWPU-SOP8 薄膜的表面元素的摩尔分数
Table 1 Molar fraction of surface elements in PDMS/CWPU-SOP8 film

元素种类	O 1s	N 1s	C 1s	S 2p	Si 2p
摩尔分数/%	21.93	1.09	61.31	0.05	15.62

另一方面 PDMS 作为润滑层能够促进液-液界面的液体滑移。PDMS 聚合物链结构中—Si—O—Si—基团可在室温下动态旋转, 赋予了分子链优异的运动能力, 增加了分子链的柔顺性。当液滴直接附着于薄膜表面时, 界面中间 PDMS 链的压缩将导致其链结构空间运动的受阻, 根据熵增原理, 较高柔顺性的 PDMS 链段将在空间运动, 并阻止液滴吸附, 因此促进了界面的液体滑移, 使表面液滴以较快速度无粘连滑落^[25]。结合图 2 中 PDMS/CWPU-SOP8 的 FTIR 谱图, 证明—Si—O—Si—基团的存在, 1021 cm^{-1} 处为 PDMS 中—Si—O—Si—基团的伸缩振动吸收峰。

2.9 PDMS/CWPU-SOP 薄膜的机械性能

图 9 为 PDMS 含量对 PDMS/CWPU-SOP 薄膜机械性能的影响。

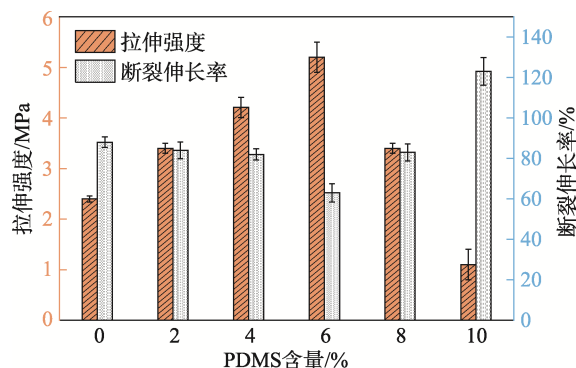


图 9 PDMS 含量对 PDMS/CWPU-SOP 薄膜机械性能的影响

Fig. 9 Effect of PDMS content on mechanical properties of PDMS/CWPU-SOP films

由图 9 可以发现, PDMS/CWPU-SOP 薄膜的拉伸强度随着 PDMS 含量的增加先增大后减小, 而断裂伸长率则呈先减小后增大趋势。当 PDMS 含量为 6% 时, 制备的 PDMS/CWPU-SOP6 薄膜的拉伸强度达到最高, 为 5.2 MPa, 而断裂伸长率降到最低, 为 63%。当 PDMS 含量 < 6% 时, Si—O 键的增多使 PDMS/CWPU-SOP 薄膜的拉伸强度增强, 但降低了薄膜的内交联, 导致出现脆断现象, 断裂伸长率减小^[26]; 当 PDMS 含量 > 6% 时, 软段 PDMS 与聚氨酯硬段之间相容性较差, 结晶区聚氨酯硬段分子链的刚性增加, 复合膜内部结构不均匀导致脆性断裂, 拉伸强度下降^[27]。由于长分子链的 PDMS 较好的柔顺性使薄膜韧性增强, 其断裂伸长率增大。综上, 添加适量 PDMS 可在一定范围内改善聚氨酯材料的力学性能。

3 结论

以二甲基二甲氧基硅烷为主要原料, 通过水解缩合反应制备了 PDMS, 然后将其引入到蓖麻油基水性聚氨酯中, 制备了 PDMS/CWPU-SOP。PDMS 的引入提高了薄膜的疏水性与耐水性, 当 PDMS 含量为 8% 时, PDMS/CWPU-SOP8 薄膜的水接触角由 CWPU-SOP 的 85° 升至 110°, 吸水率由改性前的 23.1% 下降至 15.3%; PDMS 的引入可赋予薄膜一定的防污性能, 不同 pH 的液滴在 PDMS/CWPU-SOP8 薄膜表面可自由滚落且不留痕迹。当 PDMS 含量为 6% 时, 制备的 PDMS/CWPU-SOP6 薄膜的拉伸强度达到了最高, 为 5.2 MPa, 而断裂伸长率降到最低, 为 63%。

参考文献:

- LIANG Y J, KIM S, YANG E, *et al.* Omni-directional protected nanofiber membranes by surface segregation of PDMS-terminated triblock copolymer for high-efficiency oil/water emulsion separation [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020, 12(22): 25324-25333.
- GAO Q, WU X M, ZHU R. Antifouling energy-efficient coatings based on $\text{BiOCl}_x\text{Br}_{1-x}$ microflowers: NIR reflective property and superhydrophobicity [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 257: 119569.
- WEI R X (韦任轩), XUE C H (薛朝华). Preparation and properties of wear-resistant superhydrophobic films with porous structure [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 914-919.
- STEFANOVIC I, DZUNUZOVIC J, DZUNUZOVIC E, *et al.* Tailoring the properties of waterborne polyurethanes by incorporating different content of poly(dimethylsiloxane) [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 116: 106474.
- GHASEMLOU M, DAVER F, IVANOVA E, *et al.* Synthesis of green hybrid materials using starch and non-isocyanate polyurethanes [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 229: 115535.
- ZHANG W B, ZHANG Y, LIANG H Y, *et al.* High bio-content castor oil based waterborne polyurethane/sodium lignosulfonate composites for environmental friendly UV absorption application [J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 142: 111836.
- MAN L M, FENG Y C, HU Y, *et al.* A renewable and multifunctional eco-friendly coating from novel tung oil-based cationic waterborne

- polyurethane dispersions[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 241: 118341.
- [8] LEE J N, PARK C, WHITESIDES G M. Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(23): 6544-6554.
- [9] WOOH S, VOLLMER D. Silicone brushes: Omniphobic surfaces with low sliding angles[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 55(24): 6822-6824.
- [10] HU P, XIE Q Y, MA C F, *et al.* Silicone-based fouling-release coatings for marine antifouling[J]. *Langmuir*, 2020, 36(9): 2170-2183.
- [11] RANGEL T C, MICHELS A F, HOROWITZ F, *et al.* Superomniphobic and easily repairable coatings on copper substrates based on simple immersion or spray processes[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2015, 31(11): 3465.
- [12] HE M, ZHANG Q L, ZENG X P, *et al.* Hierarchical porous surface for efficiently controlling microdroplets' self-removal[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(16): 2291-2295.
- [13] LU Y D (陆亚东), GE S S (葛硕硕), ZHANG P B (张萍波), *et al.* Preparation and performance of castor-oil-based polyurethane modified with organosilicone[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 2018, 32(9): 124-129.
- [14] TIAN J (田军), XUE Q J (薛群基). Study on polydimethylsiloxane/polyurethane block copolymer[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 1998, (6): 38-40.
- [15] GONG Y Q (宫艳强), DU M P (杜明朋), LI M J (李美江). Synthesis and characterization of methoxy-terminated polysiloxane[J]. *Journal of Hangzhou Normal University (Natural Science Edition) (杭州师范大学学报: 自然科学版)*, 2014, (2): 123-127.
- [16] GAO Q (高群), WANG G J (王国建), XIE J (谢晶). Improvement of preparation of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane[J]. *China Synthetic Rubber Industry (合成橡胶工业)*, 2004, (3): 17-20.
- [17] LYU B (吕斌), ZHANG H N (张鹤年), GAO D G (高党鹤), *et al.* Preparation method of tallow oil-based polyol modified by mercaptoethanol: CN112661680A[P]. 2021-04-16.
- [18] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. *Plastics—Determination of water absorption: GB/T 1034—2008[S]*. Beijing: China Standard Press (中国标准出版社), 2007: 29-44.
- [19] SHANG B, CHEN M, WU L M. One-step synthesis of statically amphiphilic/dynamically amphiphobic fluoride-free transparent coatings [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(48): 41824-41830.
- [20] ZENG T C (曾腾超), LI X X (李心祥), YIN Y J (殷允杰), *et al.* Synthesis of UV-curable branched polyurethane dispersants[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1686-1692.
- [21] LEI L, ZHONG L, LIN X Q, *et al.* Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersions with different chain extenders for potential application in waterborne ink[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 253: 518-525.
- [22] MENG L L (孟林龙), WANG Z X (王朝旭), LIN X (林兴), *et al.* Preparation and characterization of castor oil based-waterborne polyurethanes[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2019, 35(11): 136-144.
- [23] CHEN Z Z (陈志周), WANG J C (王洁琛), MA Q Y (马倩云), *et al.* Influence of nano-SiO₂ ultrasonic dispersion conditions on the properties of composite films[J]. *Packaging Engineering (包装工程)*, 2020, 41(17): 85-90.
- [24] LYU J H, XU K Y, ZHANG N, *et al.* *In situ* incorporation of diamino silane group into waterborne polyurethane for enhancing surface hydrophobicity of coating[J]. *Molecules*, 2019, 24(9): 1667.
- [25] MAAN A M C, HOFMAN A H, VOS W M, *et al.* Recent developments and practical feasibility of polymer-based antifouling coatings[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(32): 2000936.
- [26] YARI A, YEGANEH H, BAKHSHI H, *et al.* Preparation and characterization of novel antibacterial castor oil-based polyurethane membranes for wound dressing application[J]. *Journal of Biomedical Materials Research: Part A*, 2013, 102(1): 84-96.
- [27] LI J P, ZHANG X Y, LIU Z, *et al.* Studies on waterborne polyurethanes based on new medium length fluorinated diols[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2015, 175: 12-17.
- (上接第 460 页)
- [38] SONG K, YE W J, GAO X C, *et al.* Synergy between dynamic covalent boronic ester and boron-nitrogen coordination: Strategy for self-healing polyurethane elastomers at room temperature with unprecedented mechanical properties[J]. *Materials Horizons*, 2020, 8(1): 216-223.
- [39] LIN X, XIE Q, MA C, *et al.* Self-healing, highly elastic and amphiphilic silicone-based polyurethane for antifouling coatings[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, 9(5): 1384-1394.
- [40] YARMOHAMMADI M, PEDEAM M Z, SHAHIDZADEH M, *et al.* Self-healing dual cured polyurethane elastomeric coatings prepared by orthogonal reactions[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 140: 105503-105514.
- [41] LIU C, YIN Q, ZHANG W B, *et al.* Tribological properties of graphene-modified with ionic liquids and carbon quantum dots/bismaleimide composites[J]. *Carbon*, 2021, 183: 504-514.
- [42] LIU J, ZHOU Z, SU X, *et al.* Stiff UV-curable self-healing coating based on double reversible networks containing Diels-Alder cross-linking and hydrogen bonds[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 146: 105699-105706.
- [43] YANG S W, WANG S, DU X S, *et al.* Mechanically robust self-healing and recyclable flame-retarded polyurethane elastomer based on thermoreversible crosslinking network and multiple hydrogen bonds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 391: 123544-123580.
- [44] SUN Z X, WANG L L, JIANG X Y, *et al.* Self-healing, sensitive and antifreezing biomass nanocomposite hydrogels based on hydroxypropyl guar gum and application in flexible sensors[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 155: 1569-1577.
- [45] LI Z, SHAN Y, WANG X, *et al.* Self-healing flexible sensor based on metal-ligand coordination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124932-124941.
- [46] GAO Z J, KONG L S, JIN R N, *et al.* Mechanical, adhesive and self-healing ionic liquid hydrogels for electrolytes and flexible strain sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(32): 11119-11127.
- [47] LI F L, XU Z F, HU H, *et al.* A polyurethane integrating self-healing, anti-aging and controlled degradation for durable and eco-friendly E-skin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128363-128373.
- [48] YING W B, YU Z, KIM D H, *et al.* Water proof, highly tough and fast self-healing polyurethane for durable electronic skin[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(9): 11072-11083.
- [49] VITOLA V, BITE I, APSITE I, *et al.* CuS/polyurethane composite appropriate for 4D printing[J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28(1): 1-6.
- [50] RUSU L C, ARDELEAN L C, JITARIU A A, *et al.* An insight into the structural diversity and clinical applicability of polyurethanes in biomedicine[J]. *Polymers*, 2020, 12(5): 1197-1218.
- [51] LIN T W, HSU S H. Self-healing hydrogels and cryogels from biodegradable polyurethane nanoparticle crosslinked chitosan[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(3): 1901388-1901401.
- [52] EOM Y, KIM S M, LEE M, *et al.* Mechano-responsive hydrogen-bonding array of thermoplastic polyurethane elastomer captures both strength and self-healing[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1-11.