

# 含氟硅油改性聚氨酯的结构与应用性能

Structure and Application Performance of Polyurethane  
Modified by Fluorinated Polysiloxane

雷海波<sup>1,2</sup>, 罗运军<sup>2</sup>, 王胜鹏<sup>3</sup>, 李卓昕<sup>4</sup>, 王宝义<sup>4</sup>

(1 北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081;

2 潍坊市产品质量监督检验所, 山东 潍坊 261031; 3 浙江传化股份有限公司,

杭州 311215; 4 中国科学院高能物理研究所 核分析技术重点实验室, 北京 100049)

LEI Hai-bo<sup>1,2</sup>, LUO Yun-jun<sup>2</sup>, WANG Sheng-peng<sup>3</sup>, LI Zhuo-xin<sup>4</sup>, WANG Bao-yi<sup>4</sup>

(1 School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology,

Beijing 100081, China; 2 Weifang Institute of Supervision & Inspection on

Product Quality, Weifang 261031, Shandong, China; 3 Zhejiang Transfar

Co., Ltd., Hangzhou 311215, China; 4 Key Laboratory of Nuclear

Analysis Techniques, Institute of High Energy Physics,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**摘要:** 为了研究水性含氟硅油改性聚氨酯(WFSPU)的结构与应用性能之间的关系,用动态力学分析仪、正电子湮灭寿命谱及X射线光电子能谱仪分别测试了WFSPU膜的微相分离特征、自由体积及膜表面元素组成;采用织物强力仪、抗渗水性测定仪、织物透湿量测定仪、接触角测定仪、折皱回复角测定仪等测试了涂层织物的黏结强度、静水压、透湿量、接触角、折皱回复角等应用性能。研究表明:用含氟硅油(AFS)改性聚氨酯,聚氨酯膜具有微相分离结构,聚氨酯膜的自由体积空洞半径和自由体积分数均增大,F、Si元素向膜表面迁移;随AFS含量的增加,涂层织物的透湿性量呈先增后降趋势,静水压逐渐降低,涂层织物的拒水性提高,回弹性呈先增后降趋势,综合考虑,AFS质量分数为6%时,WFSPU的性能较好。

**关键词:** 水性聚氨酯;氟硅改性;织物涂层

**中图分类号:** TQ314.2    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381(2012)10-0025-05

**Abstract:** In order to study the relationship between the structure and application performance of water-borne polyurethane modified by fluorinated polysiloxane(WFSPU), the phase separation characteristic, free volume hole size and surface elements of WFSPU film were investigated by dynamic mechanical analyzer, positron annihilating life spectrometer and X-ray photoelectron spectroscopy instrument respectively. The application performance of coated fabric including cohesive strength, moisture permeability, water repellency and elasticity were tested by using fabric strength tester, water resistance tester for fabric, water vapor permeability tester, contact angle meter and crease recovery angle tester. The results show that, compared with unmodified polyurethane, the microphase separation degree of modified polyurethane improved, size and percentage of free volume hole of polyurethane film increased, and some F, Si element migrated to film surface; as the AFS content increasing, The cohesive force between coating and fabric increased gradually, the moisture breathability of coated fabric increased first and then decreased, the hydrostatic pressure decreased gradually, the water repellency of coated fabric increased gradually, and the elasticity increased first and then decreased. In all, the performance of WFSPU was best when the mass fraction of AFS was 6%.

**Key words:** waterborne polyurethanes; modification by fluorinated polysiloxane; fabric coating

以水性聚氨酯(Waterborne Polyurethanes, WPU)为涂层的合成革具有光泽柔和、手感柔软、真皮

外观及环保、低能耗等优点,已被广泛应用于纺织涂层行业。然而,目前WPU涂层的防水透湿能力较差,人

们穿着这类服装剧烈运动时,大量汗液由于无法以蒸汽的形式排出,使人感到黏、湿不舒适。

聚硅氧烷具有透气、耐高低温、生物相容性等优良性能,用于织物整理具有柔软手感、拒水等特性,近年来也被广泛用于聚氨酯改性。由于一般结构如羟丙基聚二甲基硅氧烷等极性较低,与聚氨酯软硬段的相容性都较差,只能在溶剂中才能进行均相反应。关于有机硅改性聚氨酯水性分散体系的研究大多以有机硅乳液与水性聚氨酯乳液进行复配<sup>[1]</sup>,有机硅乳液可添加量低,且因有机硅游离于涂层表面导致涂层织物耐洗性差;其次是利用高活性的氨基硅烷以发挥交联作用合成具有网络结构的硅改性聚氨酯<sup>[2]</sup>;另外则是将氨基硅油在聚氨酯乳化过程中加入进行扩链反应,存在添加量低,反应不完全,易漂油等问题<sup>[3,4]</sup>。关于通过预聚共法聚将聚硅氧烷引入聚氨酯大分子链中的报道较少,例如,戴家兵等将含有羟丁基的聚硅氧烷与聚氧化丙烯作为共混软段,合成了阴离子型水性聚氨酯<sup>[5]</sup>,考察了硅氧烷链段含量对共聚物氢键化和表面拒水性能的影响。Chen 等将聚四氢呋喃醚与侧链含有聚硅氧烷链段的脂肪醇共混作为混合软段,合成阴离子型水性有机硅改性聚氨酯,研究了改性聚氨酯中硅的迁移性及膜的拒水性<sup>[6]</sup>。而关于有机硅改性聚氨酯防水透湿机理的研究鲜见文献报道。

聚四氢呋喃醚以其微观上具有较大的自由体积空洞,作为聚氨酯的软段,有利于水汽分子扩散透过<sup>[7-9]</sup>;聚乙二醇因其具有不同于其他聚醚的 7<sub>2</sub> 螺旋结构,成为一种导湿因子<sup>[10,11]</sup>。本研究通过分子设计,用自制的一种含有非对称含氟取代基的强极性氨基硅油(AFS),与聚四氢呋喃醚和聚乙二醇共同作为聚氨酯的软段,以改善聚氨酯涂层的透湿性能、拒水性及滑弹性。将自制的含氟硅油改性聚氨酯乳液应用于涤丝纺织物涂层,深入地研究了聚氨酯膜微相分离性、自由体积空洞大小等结构特征与涂层应用性能之间的关系,类似研究鲜见文献报道。

## 1 实验

### 1.1 实验原料与测试仪器

WFSPU 有机硅改性聚氨酯乳液 WFSPU0, WFSPU1, WFSPU3, WFSPU6, WFSPU10, WFSPU15 (0,1,3,6,10,15 分别为 WFSPU 中含氟硅油 AFS 的质量分数,其中,AFS 为端氨基丙基聚三氟丙基甲基二甲氧基硅烷,分子量为 2000),自制<sup>[12]</sup>。TF-601 增稠剂,涤丝纺布均由浙江传化股份有限公司提供。

DMA/SDTA861e 型动态力学分析仪;快-慢符合

正电子湮没寿命谱仪;AXIS ULTRA-DLD 型 X 射线光电子能谱仪;织物熨烫升华牢度仪;XG(B)026H-250 型织物强力仪;YG(B)812D-20 型数字渗水性测定仪;FY-216C 型织物透湿量测定仪;按照 GB/T12704—91A 标准执行;K100 表面张力仪;YG(B)541E 型织物折皱弹性仪。

### 1.2 膜样品及涂层织物样品制备

将 WFSPU 乳液在聚四氟模具内流延成膜,自然干燥一周,置于真空烘箱内于 60℃ 真空干燥至恒重,膜厚约 0.5mm,取出置于干燥器内备用。

将 WFSPU 乳液加入适量 TF-601 增稠剂增稠,使用 LTE-S79507 型涂层机涂布,涂烘温度为 170℃,涂烘时间为 45s,两涂两烘,最终布面增重为 15~20g/m<sup>2</sup>,涂膜厚度为 80~100μm。

### 1.3 结构表征与应用性能测试

#### 1.3.1 WFSPU 膜的微观结构与表面特征

WFSPU 膜的微观结构 DSC 测定:称取膜样约 10mg,使用 Mettler DSC 1 型示差扫描量热仪(Mettler 公司)测试,氮气氛围,升温速率 10℃/min;自由体积空洞:膜样尺寸 1.0mm×1.0mm×1.0mm,在中国科学院高能物理研究所核分析实验室的快-慢符合正电子湮没寿命谱仪上测定正电子湮灭寿命谱,采用三寿命自由拟合;膜表面元素分析:使用 X 射线光电子能谱仪测定膜表面 C, N, O, F 和 Si 元素质量分数。

#### 1.3.2 WFSPU 涂层织物的应用性能

WFSPU 涂层剥离强力测试:使用涂层织物熨烫升华牢度仪在 160℃ 下将黏附胶带黏附于涂层织物上,再用织物强力仪按照 FZ/T01085 标准执行;防渗水性测定:用渗水性测定仪按照 GB/T 4744—1997 标准进行静水压测试;透湿量测定:使用织物透湿量测定仪按照 GB/T 12704—91 标准中 A 法(正杯法)进行测定;接触角测定:将涂层织物黏结在载玻片上,使用 K100 表面张力仪测定前进接触角。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 WFSPU 膜的微观结构

#### 2.1.1 WFSPU 膜的微相分离性

图 1 是不同 AFS 含量的 WFSPU 的示差扫描量热分析曲线及其微分线。由图 1 可见,WFSPU0, WFSPU1, WFSPU6 的 DSC 曲线均有两个玻璃化转变(DSC 曲线中硬段的玻璃化转变在缩小的图中不能清晰观察到,在其微分线中清晰可见),分别归属于软段和硬段,软硬段的玻璃化转变温度分别在 -78℃ 和

75℃附近。当 AFS 质量分数大于 10%，通过其微分曲线可以观察到在-110℃附近又出现一玻璃化转变，其应归属于聚硅氧烷链段(纯聚硅氧烷的玻璃化转变在-120℃附近)，说明此时混合软段之间出现了微相分离。由上述可知，WFSPU 内部为微相分离结构，其膜具有较好的耐低温性。

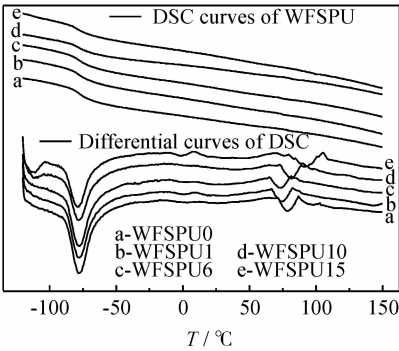


图1 WFSPU 膜的 DSC 分析  
Fig. 1 DSC analysis for the WFSPU films

2.1.2 WFSPU 膜的自由体积特征

正电子湮灭寿命谱(PALS)是研究非晶高聚物微观结构变化的灵敏微探针<sup>[13]</sup>。三重态正电子素 o-Ps 局域于聚合物自由体积中，并在其中以撞击(pick-off)形式湮没，o-Ps 湮没寿命( $\tau_3$ )和强度( $I_3$ )与聚合物的自由体积空洞密切相关。通过正电子湮没谱获得的  $\tau_3$  和  $I_3$  信息，利用半经验方程(1)可求出自由体积空洞的平均半径  $R$ ，由(2)，(3) 式可以计算得到聚合物的相对自由体积分数  $f_v/C$ (聚合物膜中自由体积空洞的相对体积比)，本实验中计算了 WFSPU 膜的自由体积空洞大小。

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R_0}\right) \right]^{-1} \tag{1}$$

$$V_h = 4\pi R^3/3 \tag{2}$$

$$f_v/C = V_h I_3 \tag{3}$$

其中,  $R_0 = R + \delta_R$ ,  $\delta_R$  为一拟合常数,  $\delta_R = 0.166\text{nm}$ 。

表 1 是由正电子湮灭寿命谱测得的 o-Ps 在 WFSPU 膜中湮灭寿命  $\tau_3$ 、强度  $I_3$  及采用“二分法”数值计算解方程(1)得到的自由体积空洞平均半径  $R$  和相对自由体积分数  $f_v/C$ 。由表 1 中数据可得，WFSPU 内部自由体积空洞半径与水分子直径(0.324nm)相当，随着 AFS 含量的增加，自由体积空洞的尺寸不断增大；相对自由体积分数也呈小幅度增大(WFSPU1 比 WFSPU0 略小)，由此可推测 AFS 改性聚氨酯涂层织物的透湿性能将有所提高。

2.1.3 WFSPU 膜表面的元素组成

XPS是分析膜表面组成的有效手段，特别是用于

表 1 WFSPU 膜的 PALS 测试数据  
Table 1 PALS data for WFSPU films

Sample	$\tau_3/\text{ns}$	$I_3/\%$	$R/\text{nm}$	$(f_v/C)/\%$
WFSPU0	2.49	23.6	0.327	3.65
WFSPU1	2.55	23.1	0.331	3.62
WFSPU6	2.59	23.3	0.335	3.83
WFSPU10	2.63	23.1	0.338	3.91
WFSPU15	2.65	23.0	0.339	4.06

分析有元素向表面迁移现象发生的膜材料<sup>[14]</sup>。为了考察含氟硅油向膜表面的迁移情况，本研究对 WFSPU 膜样进行了 XPS 分析，测得其表面 C,N,O,F,Si 含量，并将其在 WFSPU 膜中的平均含量进行了比较。表 2 是 WFSPU1, WFSPU3, WFSPU6, WFSPU10, WFSPU15 的 XPS 测试计算结果。由表 2 中数据可以看出，膜表面的 F,Si 含量远大于其在聚合物中的平均含量，当 WFSPU 膜中平均 F 含量为 0.16%时，膜表面的实测 F 含量达到了 6.49%；当 WFSPU 膜中平均 Si 含量为 0.29%时，膜表面的实测 Si 含量达到了 11.70%。随着含氟硅油含量的增加，膜表面 F,Si 含量逐渐增大，分别从 6.49% 增加到 11.60%，从 11.70% 增加到 17.89%，与含氟硅油含量增加幅度相比(从 1% 增加到 15%)，其增加幅度较小。上述实验结果表明，由于含氟聚硅氧烷的表面能低，WFSPU 膜中的部分聚硅氧烷链段向表面富集迁移，由此预知，用 AFS 改性聚氨酯，将会提高涂层织物的滑软度。

表 2 WFSPU 膜的表面元素质量分数  
Table 2 Mass fraction of surface components of WFSPU films

Sample	C/%	N/%	O/%	F/%	<sup>a</sup> F/%	Si/%	<sup>a</sup> Si/%
WFSPU1	53.67	3.23	24.91	6.49	0.16	11.70	0.29
WFSPU3	51.31	3.16	23.21	8.20	0.48	14.12	0.86
WFSPU6	47.16	3.24	23.15	10.46	0.96	15.99	1.72
WFSPU10	45.69	3.41	22.42	11.10	1.60	17.38	2.87
WFSPU15	44.85	3.52	22.13	11.60	2.39	17.89	4.31

Note: a-average element content in WFSPU film.

2.2 WFSPU 结构与应用性能的关系初探

2.2.1 WFSPU 的分子组成与黏结性能

为了考察 WFSPU 涂层与织物之间的黏结牢度，测定了不同 AFS 质量分数的 WFSPU 涂层织物的剥离强度。图 2 是涂层织物剥离强度随 AFS 质量分数增加的变化曲线。由图 2 可见，随着 AFS 含量的增加，涂层织物的剥离强度是不断增大的。当 AFS 质量分数从 0 增加到 15%，剥离强度提高了 15.7%。原因在于：AFS 的引入，使体系中产生了取代氨基，它具有比氨基甲酸酯更强的极性，使得涂层与聚酯织物之间的结合力增强。

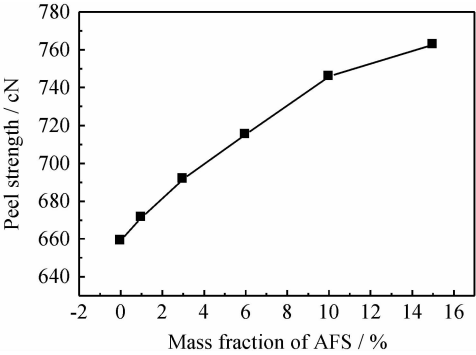


图2 AFS 含量对 WFSPU 织物涂层黏结牢度的影响  
Fig. 2 The effect of AFS content on cohesive fastness of fabrics coated by WFSPU

2.2.2 WFSPU 膜的微观结构与涂层织物的防水透湿性能

本实验分别测定了涂层织物的透湿量与所耐静水压以考察 WFSPU 的防水透湿性能。图 3 数据显示：一方面，涂层织物的透湿量随 AFS 含量的增加呈先增后降的趋势，当 AFS 质量分数为 6% 时，透湿量最高，高达  $2059\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ；另一方面，AFS 的引入使涂层静水压急剧降低，随着 AFS 含量增加，降低幅度减小，这与 WFSPU 膜的微观结构是密切相关的。

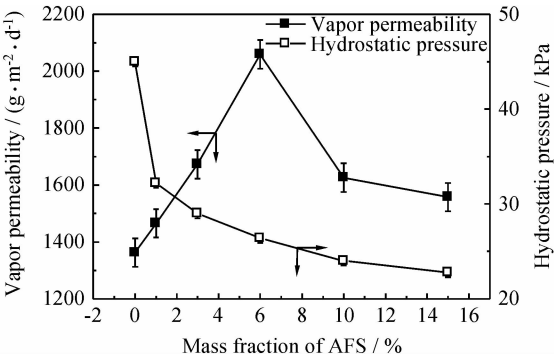


图3 涂层织物的透湿量与静水压  
Fig. 3 Moisture permeability and hydrostatic pressure of coated fabrics

从微相分离角度考虑：少量聚硅氧烷( $<6\%$ )的引入，提高了聚氨酯微相分离的程度，其直接的结果是减弱了硬段基团对软段的相互作用，从而使得软段微区与水分子之间相互作用得以加强，有利于水汽分子透过。当聚硅氧烷含量很大时( $>6\%$ )，在软段含量一定的情况下，软段微区大量的透湿性聚醚被拒水性的聚硅氧烷代替，且硅油与其他聚醚软段出现相分离，从而使水分子的吸附-扩散-透过程在一定程度上受阻，使透湿性能变差；静水压降低的原因在于：聚硅氧烷由于含有侧基，分子间距离大，当其融于软段聚醚微区

中，会明显减弱软段分子间的内聚力，致使涂层耐水压的能力下降。

从自由体积模型考虑：由自由体积空洞测试结果可知，WFSPU0 自由体积空洞半径为  $0.327\text{ nm}$ ，与水汽分子直径相当，具有一定的透湿能力。当含氟硅油引入到聚氨酯分子链中，使聚氨酯的自由体积空洞变大，且自由体积分数也呈小幅增大，以上表明，含氟硅油的引入可使聚氨酯膜的透湿性能提高，耐水压能力下降。

2.2.3 WFSPU 膜表面组成与涂层织物的拒水性及滑软性

为考察 AFS 的引入对涂层拒水性能的影响，测定了涂层织物浸入水中的前进接触角。图 4 为接触角随 AFS 质量分数增加的变化曲线。由图 4 可见，随着 AFS 含量的增大，布面与水之间的接触角呈递增趋势，当 AFS 含量从 0 增到 15%，接触角从  $109.78^\circ$  增到  $117.46^\circ$ 。其原因在于：聚氨酯中引入 AFS 后，部分聚硅氧烷迁移到膜表面，聚硅氧烷的表面自由能较低，使得涂层织物与水之间的接触角增大。

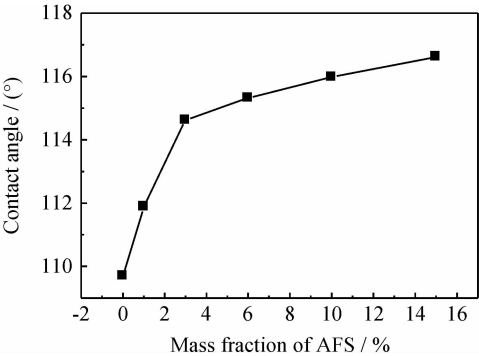


图4 WFSPU 涂层织物的拒水性  
Fig. 4 Water resistance of fabrics coated by WFSPU

为了考察 AFS 的引入对涂层织物弹性的影响，测定了涂层织物的急弹折皱回复角和缓弹折皱回复角，图 5 为涂层织物的急弹折皱回复角和缓弹折皱回复角随 AFS 质量分数增加的变化曲线。由图 5 可见，随着 AFS 含量增加，两种回复角均呈先增后降趋势，当 AFS 质量分数从 0 增加到 15%，急弹回复角从  $98.25^\circ$  增加到  $108.59^\circ$  而后又降为  $94.53^\circ$ ，缓弹回复角从  $120.77^\circ$  增加到  $129.60^\circ$  而后又降为  $112.02^\circ$ 。原因在于：AFS 一方面能增加分子链的柔顺性，使分子链易于回复为形变前的状态，改善膜弹性；另一方面它使分子链产生强极性的脲基，使得硬段之间及硬段与醇类聚醚软段之间的作用力增强，使膜的强度提高，弹性降低<sup>[12]</sup>。

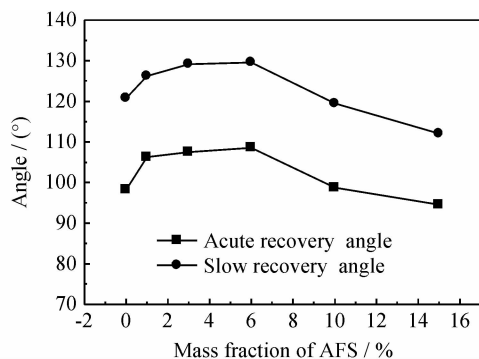


图5 WFSPU 涂层织物的弹性

Fig. 5 Elasticity of fabrics coated by WFSPU

### 3 结论

(1)将一定量的端氨基含氟硅油引入于聚氨酯主链中,使聚氨酯材料的微观结构发生了明显变化:膜的微相分离程度提高,内部自由体积空洞增大,透湿能力提高,耐水压降低,但能保持在 20kPa 以上,满足一般服用要求。

(2)含氟硅油的低表面能、高柔顺性赋予了含氟硅油改性聚氨酯涂层织物拒水性和滑弹特性。

#### 参考文献

- [1] 宋海香, 罗运军, 林洪升, 等. 氨基硅油微乳液改性水性聚氨酯的合成和性能[J]. 化工进展, 2006, 25(3): 319—323.
- [2] SUBRAMANI S, LEE J M, CHEONG W. Synthesis and characterization of water-borne crosslinked silylated polyurethane dispersions [J]. J Appl Polym Sci, 2005, 98(2): 620—631.
- [3] FLORIAN P, JENA K K, ALLAUDDIN S et al. Preparation and characterization of waterborne hyperbranched polyurethane-urea and their hybrid coatings [J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(10): 4517—4527.
- [4] 华继军, 倪加施, 高传花. 水分散有机硅-聚氨酯嵌段共聚物的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(2): 28—30.

- [5] 戴家兵, 张兴元, 李维. 新型水分散有机硅-聚氨酯共聚物的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(5): 122—125.
- [6] CHEN R S, CHANG C J, CHANG Y H. Study on siloxane-modified polyurethane dispersions from various polydimethylsiloxanes [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2005, 43(16): 3482—3490.
- [7] MONDAL S, HU J L, YONG Z. Free volume and water vapor permeability of dense segmented polyurethane membrane [J]. J Membr Sci, 2006, 280(1—2): 427—432.
- [8] YEN M S, TSAI H C, HONG P D. Effect of soft segment composition on the physical properties of nonionic aqueous polyurethane containing side chain PEGME [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 105(3): 1391—1399.
- [9] RAHMAN M M, KIM H D, LEE W K. Preparation and characterization of waterborne polyurethane/clay nanocomposite: Effect on water vapor permeability [J]. J Appl Polym Sci, 2008, 110(6): 3697—3705.
- [10] LOMAX G R. Breathable polyurethane membranes for textile and related industries [J]. J Mater Chem, 2007, 17(27): 2775—2784.
- [11] DING X M, HU J L, TAO X M et al. Morphology and water vapor permeability of temperature-sensitive polyurethanes [J]. J Appl Polym Sci, 2008, 107(6): 4061—4069.
- [12] 雷海波. 高性能防水透湿聚氨酯研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2011.
- [13] HTWE H Y. Positron Annihilation study of free volume holes in polymeric membranes and confirmation by atomic force microscopy [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2006.
- [14] HINDER S J, LOWEB C, MAXTED J T, et al. Migration and segregation phenomena of a silicone additive in a multilayer organic coating [J]. Prog Org Coat, 2005, 54(2): 104—112.

收稿日期: 2011-04-06; 修订日期: 2011-11-25

作者简介: 雷海波(1982—), 女, 博士, 现从事水性聚氨酯材料的研究, 联系地址: 山东省潍坊市奎文区福寿东街 6293 号 潍坊市产品质量监督检验所(261031), E-mail: lhbvictory@163.com

\*\*\*\*\*

## 金属纳米粒子的量子等离子体共振效应研究取得突破

具有纳米尺度的金属纳米粒子在物理、力学等性能方面迥异于块体金属材料,其中以纳米金属粒子的量子等离子体共振效应在纳米光学、生物学、传感器、光谱仪及太阳能的收集等领域具有巨大的潜在应用价值,相关研究一直备受国内外科研人员的关注。在纳米金属粒子的量子等离子体共振效应中,人们以往的研究对象多为 10nm 以上的球型金属纳米粒子,而由斯坦福大学 Jonathan A. Scholl 教授领衔的研究小组在更小的尺度范围(2nm)的纳米银粒子上取得了重大进展。课题组发现,当银粒子的尺寸从 20nm 逐渐降低到 2nm 及以下时,其发生量子等离子体共振所需的能量向高位偏移了约 0.5eV,表现出了明显的偏差效应;分析认为这应该是纳米银粒子的粒径大幅度减小而导致其介电常数发生变化的缘故;研究结果对于揭示小尺寸纳米粒子的量子等离子体效应及其在催化反应和生物学中的应用具有重要意义。

(杨继年)