



# 高耐静水压水性聚氨酯的制备及其有机硅改性

沈麟洸<sup>1</sup>, 王成龙<sup>1</sup>, 宋瑶瑶<sup>2</sup>, 盛霞<sup>2</sup>, 章梅<sup>1</sup>, 郑今欢<sup>1</sup>

(1.浙江理工大学, a.生态染整技术教育部工程研究中心; b.绿色低碳染整技术浙江省工程研究中心, 杭州 310018; 2.浙江亦阳新材料有限公司, 海宁 314400)

**摘要:** 为进一步提高水性聚氨酯涂层织物的耐静水压特性, 采用聚丙二醇(PPG)和聚四氢呋喃醚二醇(PTMEG)为混合软段, 二羟甲基丁酸(DMBA)为亲水扩链剂, 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为硬段, 制备高耐静水压水性聚氨酯涂层剂, 并采用双端羟丙基聚硅氧烷(DHPDMS)对其进行改性, 制备有机硅改性水性聚氨酯涂层剂; 利用红外光谱仪、X射线光电子能谱仪、视频接触角测定仪、万能材料试验机和渗水性测定仪对涂层剂的结构和性能进行分析, 探讨初始  $R$  值、软段比例、DHPDMS 用量对水性聚氨酯及改性涂层剂力学性能和耐静水压性能的影响。结果表明: 当反应体系初始  $R$  值为 1.5, PPG/PTMEG 软段比例为 1:2, DHPDMS 质量分数为 5.0% 时, 涂层织物的耐静水压值可达 7500 mmH<sub>2</sub>O; 与未改性的水性聚氨酯相比, 采用有机硅改性水性聚氨酯可进一步提高胶膜的力学性能和涂层织物的耐静水压性能。该有机硅改性水性聚氨酯涂层剂可在一定程度上改善传统水性聚氨酯涂层织物耐静水压差的缺点, 为开发高档户外帐篷布产品提供了理论参考。

**关键词:** 有机硅改性; 织物涂层剂; 水性聚氨酯; 耐静水压; 防水性能; 软段结构

**中图分类号:** TS195.597

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2022) 07-0542-08

## Preparation and silicone modification of waterborne polyurethane with high hydrostatic pressure resistance

SHEN Linlong<sup>1</sup>, WANG Chenglong<sup>1</sup>, SONG Yaoyao<sup>2</sup>, SHENG Xia<sup>2</sup>, ZHANG Mei<sup>1</sup>, ZHENG Jinhuan<sup>1</sup>

(1a.Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education;  
1b.Engineering Research Center for Green and Low-carbon Dyeing & Finishing, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2.Soyang Technical Textile (Zhejiang) Co., Ltd., Haining 314400, China)

**Abstract:** In order to further promote the hydrostatic pressure resistance of waterborne polyurethane coated fabric, polypropylene glycol (PPG) and polytetrahydrofuran (PTMEG) were used as mixed soft segments, dimethylol butyric acid (DMBA) was used as the hydrophilic chain extender, isophorone diisocyanate (IPDI) was used as the hard segment to prepare waterborne polyurethane coating agent with high hydrostatic pressure resistance. Double-terminated hydroxypropyl polysiloxane (DHPDMS) was employed to modify it, to prepare silicone modified waterborne polyurethane coating agent. The structure and properties of the coating agent were tested by FT-IR, XPS, video contact angle tester, universal material testing machine and water permeability tester. The effects of initial  $R$  value, soft segment ratio and DHPDMS mass fraction on the mechanical properties and hydrostatic pressure resistance of waterborne polyurethane and modified coating agent were discussed. The results showed that: when the initial  $R$  value

收稿日期: 2022-01-26 网络出版日期: 2022-04-05

基金项目: 浙江省基础公益研究计划(LGF21E030004)

作者简介: 沈麟洸(1997-), 男, 浙江嘉兴人, 硕士研究生, 主要从事生态染整技术方面的研究。

通信作者: 郑今欢, E-mail: hzzjh1968@163.com

of the reaction system was 1.5, the ratio of PPG/PTMEG was 1:2, the DHPDMS mass fraction was 5.0%, and the hydrostatic pressure resistance of coated fabric was up to 7500 mmH<sub>2</sub>O. Compared with unmodified waterborne polyurethane, silicone-modified waterborne polyurethane can further improve the mechanical properties of coating and hydrostatic pressure resistance of coated fabrics. This silicone-modified waterborne polyurethane coating agent can improve the poor hydrostatic pressure resistance of traditional waterborne polyurethane coated fabric providing a theoretical reference for the development of high-grade outdoor tent fabric products.

**Key words:** silicone-modified; fabric coating agent; waterborne polyurethane; hydrostatic pressure resistance; waterproofness; soft segment structure

## 0 引言

近年来,随着户外运动的高速发展,帐篷布产品的市场需求大幅增加。帐篷布产品一般需具备防风、防水、耐气候、防霉、阻燃等性能,其中防水性能尤为重要。帐篷布可采用涂层整理的方法将聚氨酯等树脂、功能性助剂、配套助剂等制浆后涂覆在基布表面,进而获得所需功能。聚氨酯涂层剂根据分散介质的不同可分为溶剂型和水性两种<sup>[1]</sup>。溶剂型聚氨酯涂层剂在生产和应用过程中存在易燃、毒性大、挥发有机物(VOC)含量高等缺点。水性聚氨酯涂层剂具有安全环保、成本较低、不需回收溶剂等优点。目前水性聚氨酯涂层剂在纺织行业应用日趋增多,但其在帐篷面料的应用上仍存在一定的缺陷,尤其是耐静水压不高,制约了水性聚氨酯涂层帐篷面料的发展<sup>[2]</sup>。

目前,对于改善水性聚氨酯涂层剂耐静水压性能的相关报道较多。田涛等<sup>[3]</sup>以聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)、甲苯二异氰酸酯(TDI)为主要原料制备了织物用水性聚氨酯涂层剂,其涂层织物的耐静水压值可达 640 mmH<sub>2</sub>O;Wu 等<sup>[4]</sup>利用不同的多元醇作为大分子交联剂,通过制备具有空间网状结构的聚氨酯树脂来提高涂层织物的耐静水压性能;唐本鑫等<sup>[5]</sup>以二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚醚三元醇 N330 和能赋予聚氨酯材料优异耐静水压性能的聚四氢呋喃醚二醇<sup>[6-8]</sup>为主要原料制备了自交联型水性聚氨酯涂层剂,其涂层织物的耐静水压值可达 3400 mmH<sub>2</sub>O。虽然上述研究表明选择不同种类的异氰酸酯和多元醇可以改善水性聚氨酯涂层剂的耐静水压性能,也可以满足《遮阳篷和野营帐篷用织物》(GB/T 33272—2016)Ⅲ类产品的防水性能要求(耐静水压数值>2000 mmH<sub>2</sub>O),但高档户外帐篷布产品要求具备更高的耐静水压性能指标(耐静水压数值>5000 mmH<sub>2</sub>O)。研究表明,将水性聚

氨酯与低表面能的有机硅结合,可获得兼具优异拒水性能和力学性能的涂层剂<sup>[9]</sup>,故选择合适的二元醇和异氰酸酯单体合成水性聚氨酯并利用有机硅对其进行改性,可望进一步提高涂层织物的耐静水压性能。

本文选择了聚四氢呋喃醚二醇作为部分软段,以聚丙二醇作为混合软段,同时选择不易发生黄变的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)作为硬段组分,制备了一系列水性聚氨酯涂层剂,并对其进行合成工艺优化;进一步采用双端羟丙基聚硅氧烷(DHPDMS)对其进行有机硅嵌段共聚改性,制备出一系列改性水性聚氨酯涂层剂,测试其结构和性能,优化改性剂的用量,最终研制了一种具有高耐静水压性能的有机硅改性水性聚氨酯涂层剂。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

材料:经拒水整理的涤纶机织布 ST-302 (66 tex, 210 g/m<sup>2</sup>, 浙江亦阳新材料有限公司)。

试剂:端羟丙基聚硅氧烷(DHPDMS,  $M_n=2000$ )由建德市聚合新材料有限公司提供;聚丙二醇(PPG,  $M_n=1000$ )、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,2-二羟甲基丁酸(DMBA)、聚四氢呋喃醚二醇(PTMEG,  $M_n=2000$ )、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、乙二胺(EDA)、溴酚蓝均由上海麦克林生化科技有限公司提供;1,4-丁二醇(BDO)由天津科密欧化学试剂公司提供;二正丁胺由天津永大化学试剂公司提供;三乙胺(TEA)由无锡展望化工试剂公司提供;丙酮由杭州双林化工试剂公司提供。

仪器:Vertex-70 型傅里叶红外光谱仪(德国 Bruker 公司)、DSA100 型视频接触角测定仪(德国 KRUSS 公司)、X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo 公司)、BAB-100 M 型万能材料试验机(东莞中皓试验设备有限公司)和 YG(B)812 D-20 型数字式渗水

性测定仪(山东莱州元茂仪器有限公司)。

1.2 水性聚氨酯涂层剂的制备

N<sub>2</sub> 氛围下,在装有球形回流冷凝装置和搅拌装置的 250 mL 四口烧瓶中,按剂量先加入经脱水预处理后的 PPG 和 PTMEG (PPG/PTMEG 比例分别为 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3),再加入经丙酮溶解的亲水扩链剂 DMBA,升温至 80 ℃;调整体系初始 R 值分别为 1.2、1.3、1.4、1.5、1.6,通过恒压分液漏斗缓慢滴入对应初始 R 值用量的 IPDI,滴毕后加入

小分子扩链剂 BDO,同时加入催化剂 DBTDL;反应在 80 ℃持续 2 h 后,体系中残留的—NCO 含量采用二正丁胺滴定法测定,待体系—NCO 含量降到理论值后,停止加热反应釜,待体系温度降至 40 ℃,按中和度 100%加入 TEA,中和成盐 15 min;加入去离子水高速乳化分散 30 min;冰浴条件下加入计量好的 EDA 后扩链反应 2 h;最后减压旋蒸除去残留的丙酮,得到固含量约为 35%的水性聚氨酯涂层剂。水性聚氨酯涂层剂的合成路线如图 1 所示。

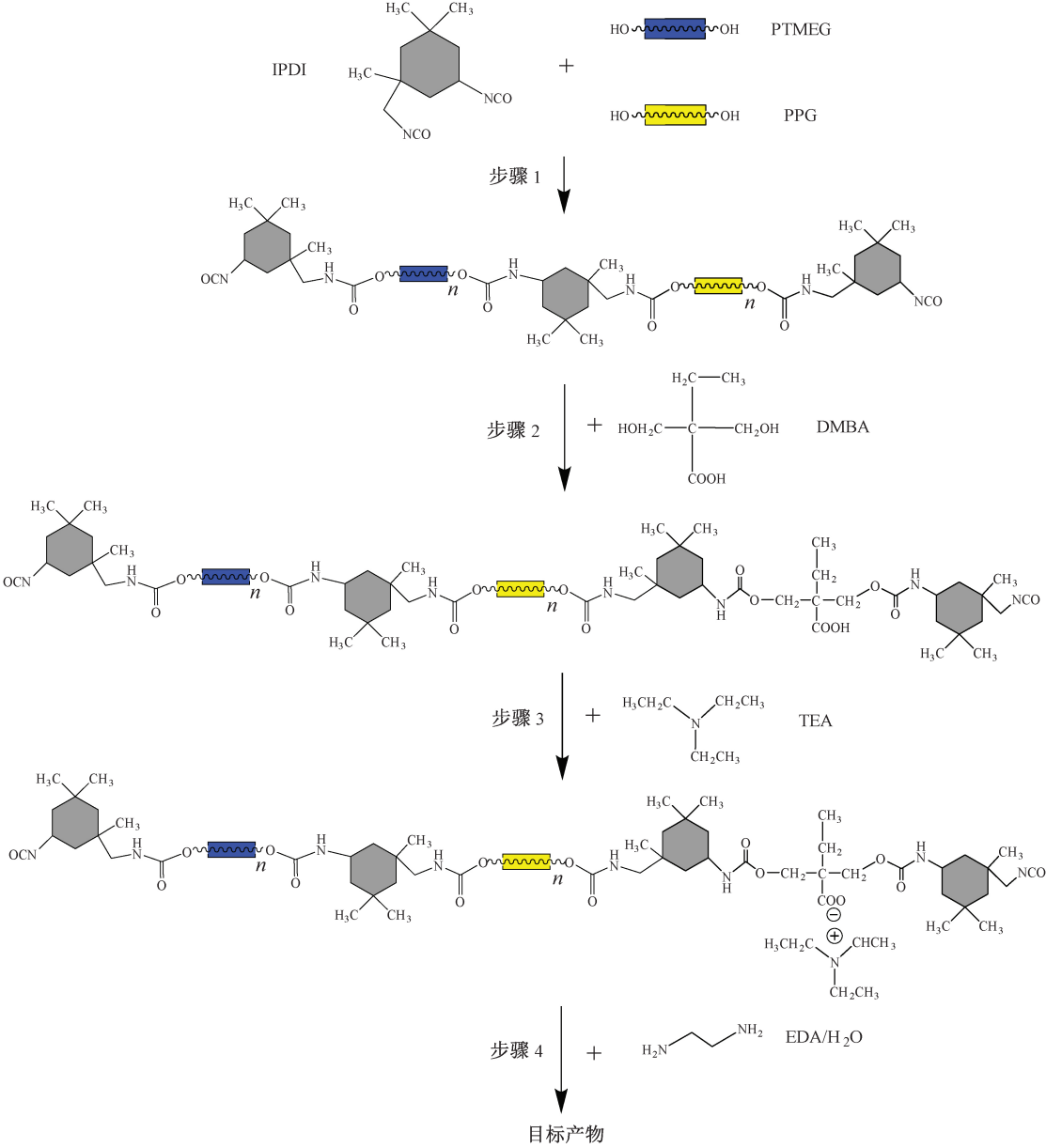


图 1 水性聚氨酯涂层剂的合成路线

1.3 有机硅改性水性聚氨酯涂层剂的制备

N<sub>2</sub> 氛围下,在装有球形回流冷凝装置和搅拌装置的 250 mL 四口烧瓶中,按 PPG/PTMEG 比例为 1:2加入经脱水预处理后的 PPG 和 PTMEG,同时

加入不同质量分数的 DHPDMS (0、2.5%、5.0%、7.5%、10.0%),再加入经丙酮溶解的亲水扩链剂 DMBA,升温至 80 ℃;体系初始 R 值控制在 1.5,通过恒压分液漏斗缓慢滴入对应初始 R 值用量的

IPDI,滴毕后加入小分子扩链剂 BDO,同时加入催化剂 DBTDL;在 80 ℃持续 2 h 后,体系中残留的—NCO 含量采用二正丁胺滴定法测定,待体系—NCO 含量降到理论值后,停止加热反应釜,待体系温度降至 40 ℃,按中和度 100%加入 TEA,中和成盐 15 min;加入去离子水高速乳化分散 30 min;冰浴条件下加入计量好的 EDA 后扩链反应 2 h;最后减压旋蒸除去残留的丙酮,得到固含量约为 35%的有机硅改性水性聚氨酯涂层剂。

1.4 改性前后水性聚氨酯胶膜及涂层面料的制备

将改性前后水性聚氨酯涂层剂倒入 PTFE 模具中并置于 60 ℃真空烘箱中干燥 48 h,得到厚度约为 0.5 mm 的透明、无气泡、表面平整的胶膜。

在改性前后水性聚氨酯涂层剂中加入适量消泡剂、交联剂、氨水后,采用碱性增稠剂调节涂层浆体系黏度至 12000 mPa·s,依次进行两道涂层整理,每道涂层后经预烘(120 ℃,60 s)和焙烘(150 ℃,60 s),涂层干增重控制在 60~65 g/m<sup>2</sup>,最终得到帐篷布涂层产品。

1.5 测试和表征

1.5.1 聚合物结构测试

FT-IR 测试:使用傅里叶红外光谱仪对水性聚氨酯胶膜进行 ATR 测试。测试波数范围为 500~4000 cm<sup>-1</sup>,分辨率为 4.0 cm<sup>-1</sup>。

XPS 测试:使用 X 射线光电子能谱仪对水性聚氨酯有机硅改性前后的胶膜表面元素进行定量分析。

1.5.2 胶膜性能测试

接触角测试:将 2 μL 去离子水滴于水性聚氨酯胶膜表面,采用视频接触角测定仪测试胶膜的水接触角度。

力学性能测试:参照《塑料薄膜拉伸性能的测试》(ISO 1184—1983)进行测试,将水性聚氨酯胶膜制成标准哑铃状薄膜,利用万能材料试验机对样品薄膜进行测试,测试条件为温度 25 ℃,夹间距 20 mm,拉伸速率 50 mm/min。

吸水率测试:取部分 1.4 中制备的水性聚氨酯胶膜,称其质量  $m_0$ ;室温条件下置于 5 mL 离心管中浸泡 48 h 后,擦干胶膜表面水分,称取质量  $m_1$ 。按下式计算水性聚氨酯胶膜的吸水率  $R_w$ :

$$R_w/\% = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100。$$

1.5.3 耐静水压性能测试

使用数字渗水性测定仪,按照《纺织品 防水性能的检测和评价 静水压法》(GB/T 4744—2013)标

准进行测试。将织物的涂层面向下,在标准大气条件下,涂层面承受持续上升的水压,直到另一面出现三处渗水点为止,记录第三处渗水点出现时的压力值,并以此评价试样的耐静水压性能。

2 结果与讨论

2.1 水性聚氨酯涂层剂的性能分析

2.1.1 软段比例对水性聚氨酯胶膜机械性能的影响

将初始  $R$  值控制在 1.4,研究 PPG/PTMEG 比例对水性聚氨酯胶膜机械性能的影响,结果如表 1 所示。PTMEG 是端基为伯羟基的聚醚多元醇,由于其分子链中存在较多的 C—O—C,故其柔顺性较好。此外,由于其分子侧链中无—CH<sub>3</sub> 存在,分子链的共平面性较好,分子间的作用力较大,且不存在易水解的酯基,故能赋予聚氨酯材料优异的耐静水压性能和机械性能。由表 1 可以看出,随着 PPG/PTMEG 软段中 PTMEG 比例的提高,其胶膜断裂应力和断裂伸长率均有不同程度的提高;当 PPG/PTMEG 比例为 1:2 时,其胶膜的断裂应力和断裂伸长率均较好,这可能是由于该软段比例下的水性聚氨酯有较好的结晶性,又有较多物理交联点的缘故<sup>[10]</sup>。

表 1 不同 PPG、PTMEG 比例下水性聚氨酯胶膜的断裂应力和断裂伸长率

PPG/PTMEG 的比例	断裂应力/MPa	断裂伸长率/%
3:1	17.65	309.20
2:1	19.34	375.70
1:1	21.10	441.68
1:2	22.24	504.10
1:3	20.40	452.25

2.1.2 软段比例对水性聚氨酯胶膜水接触角性能的影响

进一步探究 PPG/PTMEG 比例对水性聚氨酯胶膜水接触角性能的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,水性聚氨酯胶膜的水接触角随着 PPG/PTMEG 中 PTMEG 比例的提高而增大,并在 PPG/PTMEG 比例为 1:2 时达到最大值 86.5°。一方面是因为 PPG 分子结构中侧链含有大量—CH<sub>3</sub>,为非规整分子结构,水分子较易进入胶膜内部;另一方面是因为 PTMEG 分子结构不存在—CH<sub>3</sub> 侧链,分子结构规整性好,使得该体系水性聚氨酯胶膜的致密性得到提高,故水分子不易进入胶膜内部,最终提高了水性聚氨酯胶膜的水接触角。



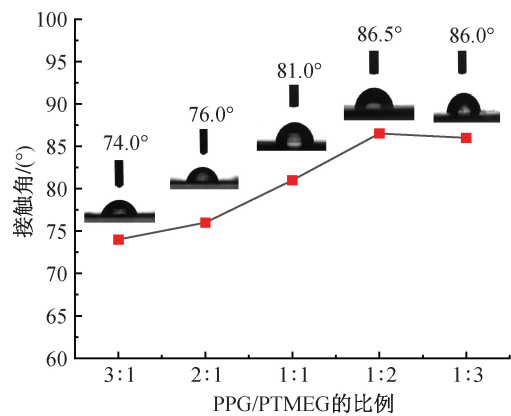


图2 不同 PPG、PTMEG 比例下水性聚氨酯胶膜的水接触角

2.1.3 软段比例对水性聚氨酯涂层织物耐静水压性能的影响

将水性聚氨酯用于涂层织物的制备,探究 PPG/PTMEG 比例对水性聚氨酯涂层织物耐静水压性能的影响,结果如图 3。PTMEG 分子链中虽含有醚键,但其分子链结构比 PPG 分子链结构规整性好,故其耐静水压性能表现较好。由图 3 可以看出,随着 PPG/PTMEG 中 PTMEG 比例的提高,水性聚氨酯涂层织物的耐静水压性能也随之提高;当 PPG/PTMEG 为 1:2 时,涂层织物耐静水压性能达到最佳值 5400 mmH<sub>2</sub>O;当 PTMEG 比例进一步提高时,其涂层织物耐静水压数值发生了一定程度的下降。这可能是由于 PPG/PTMEG 为 1:3 时,PTMEG 的大量掺入使得该体系内水性聚氨酯分子链结晶度太高,导致其水性聚氨酯胶膜的柔顺性降低,降低涂层织物表面胶膜的抗形变能力,故该软段比例不适合制备高耐静水压水性聚氨酯涂层剂。综合考虑以上水性聚氨酯胶膜的机械性能、接触角性能、耐静水压性能表现,本文选择制备高耐静水压水性聚氨酯的 PPG/PTMEG 最佳比例为 1:2。

2.1.4 初始 R 值对水性聚氨酯胶膜机械性能的影响

将 PPG/PTMEG 比例控制在 1:2,进一步探究初始 R 值对水性聚氨酯胶膜机械性能的影响,如表 2 所示。由表 2 可以看出,当初始 R 值在 1.2~1.5 的范围内,水性聚氨酯胶膜的断裂应力随着初始 R 值的增大而增大,并在 R 值为 1.5 时达到最大断裂应力 22.45 MPa;断裂伸长率则随着 R 值的增大而减小,在 R=1.5 时达到最小断裂伸长率 466.92%。这是因为随着 R 值的增大,聚氨酯链段中刚性硬段比例增大,柔性链段比例降低,故水性聚氨酯胶膜的断裂应力增加、断裂伸长率降低<sup>[11-12]</sup>。当 R=1.6 时,胶

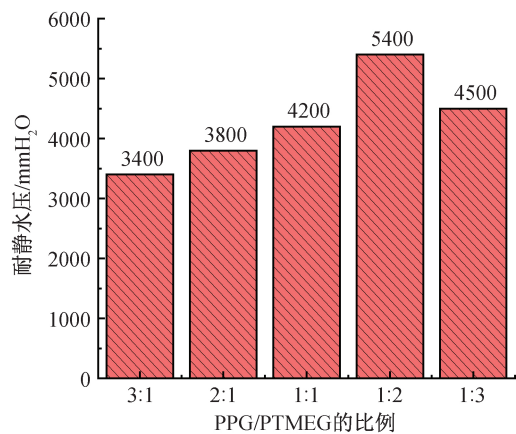


图3 不同 PPG、PTMEG 比例下水性聚氨酯涂层织物的耐静水压

膜断裂应力发生了明显的下降,这是因为该初始 R 值下的水性聚氨酯硬段微区取向能力较弱,两相混合程度较低,降低了水性聚氨酯胶膜分子间的作用力。

表2 不同初始 R 值下水性聚氨酯胶膜的断裂应力和断裂伸长率

初始 R 值	断裂应力/MPa	断裂伸长率/%
1.2	15.48	725.20
1.3	17.26	560.24
1.4	22.24	504.10
1.5	22.45	466.92
1.6	18.34	435.72

2.1.5 初始 R 值对水性聚氨酯涂层织物耐静水压性能的影响

将水性聚氨酯涂层剂用于涂层织物的制备,探究初始 R 值对水性聚氨酯涂层织物耐静水压性能的影响,结果见图 4。由图 4 可以看出,随着初始 R 值从 1.2 增加到 1.5,其涂层织物耐静水压值也随之增大。这是因为以小分子二元醇为扩链剂的聚氨酯体系,随着 R 值的增大,聚氨酯主链结构中的氨基甲酸酯键、脲键等疏水基团比重增大,因而聚氨酯胶膜的耐水性提高。此外,聚氨酯主链中存在的 C—O—C 不易发生水解,故水性聚氨酯胶膜的耐静水压性能得到提高。当 R 值为 1.5 时,涂层织物耐静水压数值可达最大值 6000 mmH<sub>2</sub>O,说明该 R 值下水性聚氨酯涂层膜具备良好的连续性和致密性。综合考虑以上水性聚氨酯胶膜的机械性能、耐静水压性能表现,本文选择制备高耐静水压水性聚氨酯涂层剂的最佳 R 值为 1.5。

2.2 有机硅改性水性聚氨酯涂层剂的性能分析

有机硅化合物分子中含有元素硅,兼备了无机材料和有机材料的优异性能,特别是其优异的低表面能<sup>[13]</sup>。有机硅化合物用于聚氨酯改性,其低表面

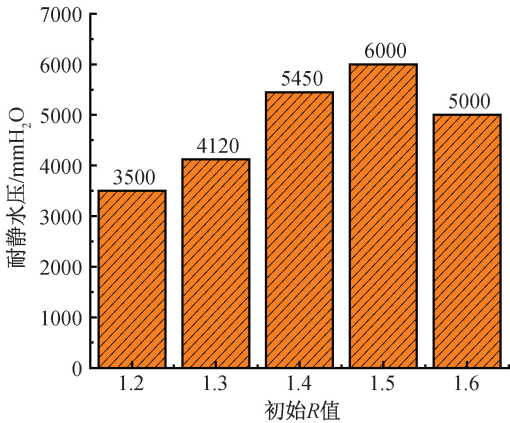


图 4 不同初始  $R$  值下水性聚氨酯涂层织物的耐静水压性能特性可赋予聚氨酯涂层产品良好的防水和防污性

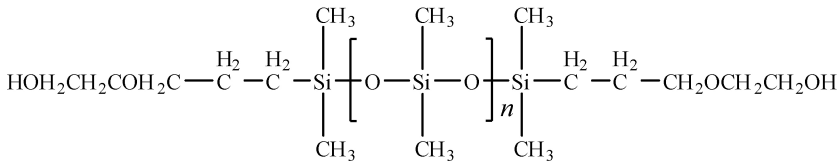


图 5 DHPDMS 的分子结构

2.2.1 DHPDMS 用量对有机硅改性水性聚氨酯胶膜机械性能的影响

DHPDMS 用量对有机硅改性水性聚氨酯胶膜机械性能的影响如表 3 所示。由表 3 可以看出,当 DHPDMS 质量分数从 0 增加到 10.0% 时,有机硅改性水性聚氨酯胶膜的断裂伸长率和断裂应力均随 DHPDMS 质量分数的增加而先增大后减小,且在 DHPDMS 质量分数为 5.0% 时达到最大值。由于 DHPDMS 具备良好的柔顺性,故少量加入会使胶膜的断裂伸长率增大,DHPDMS 的引入会导致聚氨酯链段和聚硅氧烷链段发生一定程度的微相分离,胶膜的拉伸强度随着微相分离程度的增加而提高。当 DHPDMS 质量分数超过 5.0% 时,胶膜的断裂伸长率和应力均有所下降,其原因是随着 DHPDMS 用量的增加,水性聚氨酯主链微相分离程度加剧,胶膜缺陷结构单元增加,表现为胶膜力学性能的下降<sup>[16]</sup>。

表 3 不同 DHPDMS 用量下有机硅改性水性聚氨酯胶膜的断裂应力和断裂伸长率		
DHPDMS 质量分数/%	断裂应力/MPa	断裂伸长率/%
0	22.45	466.92
2.5	24.22	725.34
5.0	26.70	958.41
7.5	26.51	827.85
10.0	21.45	744.81

能,同时能够提高胶膜的耐水性和力学性能<sup>[14-15]</sup>。在确定 PPG/PTMEG 比例和反应体系初始  $R$  值后,为了进一步提高水性聚氨酯胶膜的物理机械性能与其涂层织物的耐静水压性能,本文利用 DHPDMS(结构式如图 5)对其进一步改性,探究 DHPDMS 用量对乳胶膜性能和涂层织物耐静水压性能的影响。由图 5 可以看出,DHPDMS 两端的一OH 并不是直接连接在 Si 原子上,而是连接在烷基 R 上,这可以避免该聚硅氧烷两端的一OH 直接与 IDPI 中的一NCO 反应生成易水解的一Si—O—CONH—,从而提高有机硅改性水性聚氨酯胶膜的防水性能。

2.2.2 DHPDMS 用量对有机硅改性水性聚氨酯胶膜拒水性能的影响

DHPDMS 用量对有机硅改性水性聚氨酯胶膜拒水性能的影响如图 6 和图 7 所示。由图 6 可以看出,质量分数 2.5% 的 DHPDMS 即可将胶膜的水接触角从 86.5° 大幅提高到 103.5°,这体现出聚硅氧烷优异的疏水性能。当 DHPDMS 质量分数从 5.0% 增加到 10.0% 时,胶膜的水接触角增加趋势变缓,这是因为富集在水性聚氨酯胶膜表面的 Si—CH<sub>3</sub> 链段趋于饱和<sup>[17]</sup>。同时由图 7 可以看出,得益于 Si—O—Si 优异的低表面性能,有机硅改性水性聚氨酯胶膜吸水率随着 DHPDMS 用量的增加逐渐降低,但吸水率也会随着胶膜表面有机硅链段趋于饱和而趋于缓和。

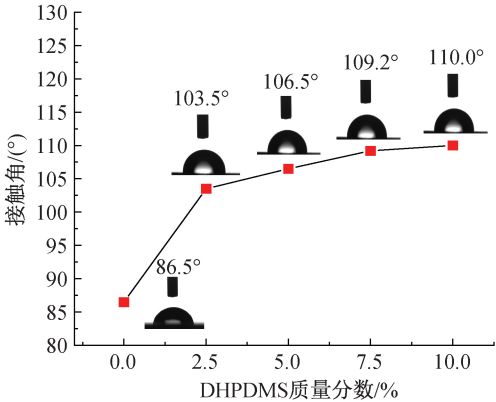


图 6 不同 DHPDMS 用量下有机硅改性水性聚氨酯胶膜的水接触角

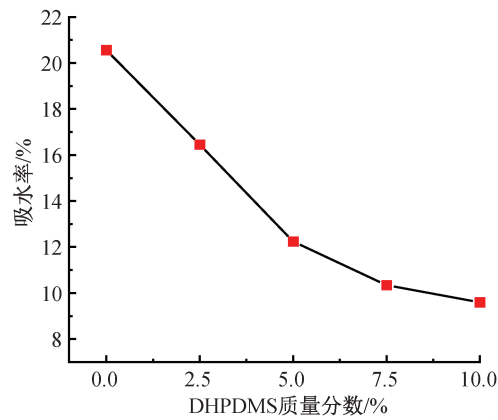


图7 不同DHPDMS用量下有机硅改性水性聚氨酯胶膜的吸水率

2.2.3 DHPDMS用量对有机硅改性水性聚氨酯涂层织物耐静水压性能的影响

DHPDMS用量对有机硅改性水性聚氨酯涂层织物耐静水压性能影响如图8所示。由图8可以看出,随着DHPDMS质量分数从0增加到5.0%,其涂层织物的耐静水压数值也随之增大,主要是由于DHPDMS中的有机硅链段—Si—R—Si—不易发生水解且DHPDMS本身也具备良好的柔顺性,当涂层面承受不断上升的水压时,涂层织物具备更好的抗形变能力,故其耐静水压性能有一定程度的提升。当DHPDMS质量分数为10.0%时,涂层织物的耐静水压数值发生了明显的下降,这是由于有机硅的过多引入会导致水性聚氨酯主链中氨基甲酸酯链段与聚硅氧烷链段相分离程度加剧,导致其涂层织物的耐静水压性能发生一定程度的下降。综合考虑以上有机硅改性前后水性聚氨酯胶膜的机械性能、耐静水压性能和拒水性能,DHPDMS的最佳用量质量分数5.0%为宜。

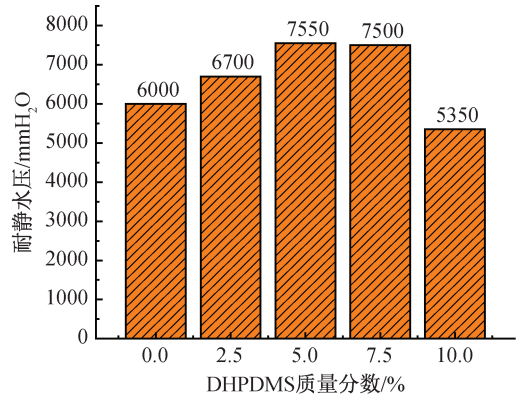


图8 不同DHPDMS用量下有机硅改性水性聚氨酯涂层织物的耐静水压

2.3 有机硅改性前后水性聚氨酯结构表征

图9为有机硅改性前后水性聚氨酯胶膜的

ATR-FTIR谱图。由图9可以看出,在2300~2200 cm<sup>-1</sup>范围内没有—NCO的特征吸收峰,表明IPDI内的—NCO已反应完全。对比有机硅改性前后水性聚氨酯胶膜的ATR-FTIR谱图,经有机硅改性的聚氨酯乳胶膜在802 cm<sup>-1</sup>处出现了明显的Si—CH<sub>3</sub>摆式振动吸收峰,表明DHPDMS中的Si—O—Si已成功引入该聚氨酯反应体系。

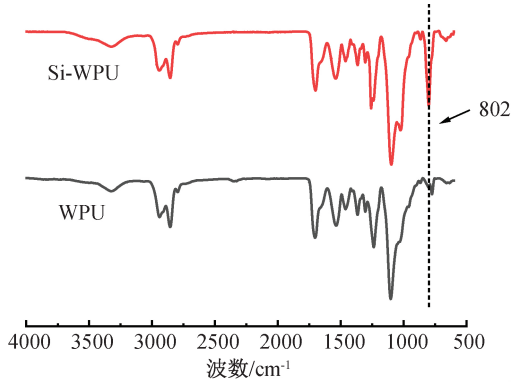


图9 有机硅改性前后水性聚氨酯胶膜的ATR-FTIR谱图

图10为X射线光电子能谱图。图10表明,103 eV处为Si 2p的信号峰,153 eV处为Si 2s的信号峰<sup>[18]</sup>;对比有机硅改性前后水性聚氨酯胶膜的XPS谱图可以发现,有机硅改性水性聚氨酯胶膜在103 eV和153 eV和左右出现了明显的Si 2p和Si 2s信号特征峰,表明DHPDMS中的Si—O—Si已成功引入该聚氨酯反应体系。

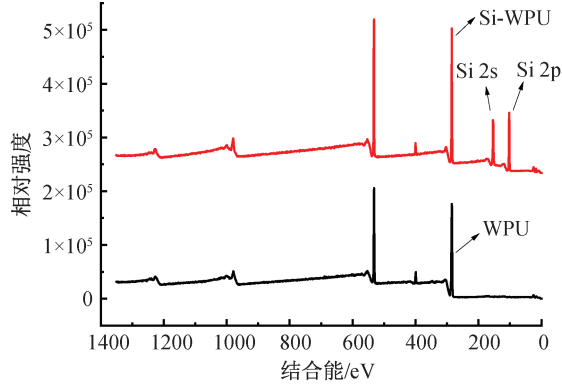


图10 有机硅改性前后水性聚氨酯胶膜的XPS谱图

3 结论

为了满足户外帐篷布产品的高耐静水压性能要求,本文通过对水性聚氨酯涂层剂基本制备方法及其有机硅改性工艺的研究,制备了一种具有高耐静水压性能的有机硅改性水性聚氨酯涂层剂,主要结论如下:

a) 选用特种聚醚多元醇 PTMEG 作为主要软段,同时掺入部分 PPG 调整其分子间的作用力以及

适当降低生产成本。当 PPG/PTMEG 软段比例为 1:2, 反应体系初始  $R$  值为 1.5 时, 高耐静水压水性聚氨酯胶膜及其涂层织物的耐静水压性能达到最佳。

b) 有机硅改性能够进一步提高水性聚氨酯涂层胶膜的防水性能。相较于未改性的水性聚氨酯, DHPDMS 质量分数对未改性水性聚氨酯的各项性能均有明显影响, DHPDMS 质量分数为 10.0% 时, 其胶膜的水接触角从  $86.0^\circ$  提高到  $110.0^\circ$ , 吸水率从 20.56% 下降到 12.24%, 拒水性能达到最佳; DHPDMS 质量分数为 5.0% 时, 其胶膜的断裂应力和断裂伸长率最高, 膜的强韧性最佳, 且其涂层织物的耐静水压为  $7550\text{ mmH}_2\text{O}$ , 达到最佳值。

c) ATR-FTIR 和 XPS 谱图表明 DHPDMS 中的有机硅链段已引入水性聚氨酯体系。当 DHPDMS 质量分数为 5.0%~7.5% 时, 改性水性聚氨酯涂层织物的耐静水压值可达到  $7000\text{ mmH}_2\text{O}$ , 达到高档户外帐篷布产品的防水性能要求。

#### 参考文献:

- [1] 黄益, 马军翔, 金曦, 等. 环保型聚氨酯仿皮涂层材料研究进展[J]. 现代纺织技术, 2021, 29(5): 116-128.
- [2] 冯静静, 柴春鹏, 葛震, 等. 耐静水压阻燃水性聚氨酯织物涂层剂的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2016, 37(5): 92-96.
- [3] 田涛, 段惠莉, 吴金辉, 等. 织物用水性聚氨酯的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2009, 30(1): 72-76.
- [4] Wu G M, Kong Z W, Chen C F, et al. Crosslinking reaction and properties of two-component waterborne polyurethane from terpene-maleic ester type epoxy resin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(1): 132-138.
- [5] 唐本鑫, 冯静静, 葛震, 等. 高耐静水压水性聚氨酯的制备与表征[J]. 涂料技术与文摘, 2015, 36(10): 34-38.

- [6] 刘听, 马猛, 罗骁, 等. 聚己内酯二醇及其聚氨酯弹性体的合成和性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2015, 30(10): 85-89.
- [7] 倪铭键, 倪梯铜, 谭鹏飞, 等. 不同软链段对水性聚氨酯性能的影响[J]. 中国胶粘剂, 2019, 28(1): 20-24.
- [8] 陈亚洪, 沈泉锦, 王贵友. 软段结构对脂肪族聚氨酯弹性体的结构与性能影响[J]. 聚氨酯工业, 2014, 29(6): 17-21.
- [9] Joki-Korpela F, Pakkanen T T. Incorporation of polydimethylsiloxane into polyurethanes and characterization of copolymers [J]. European Polymer Journal, 2011, 47(8): 1694-1708.
- [10] 郭云飞, 鲍利红, 刘振东, 等. 有机硅改性聚氨酯的合成及其性能[J]. 纺织学报, 2009, 30(10): 85-89.
- [11] Asif A, Huang C Y, Shi W F. Photopolymerization of waterborne polyurethane acrylate dispersions based on hyperbranched aliphatic polyester and properties of the cured films [J]. Colloid and Polymer Science, 2005, 283(7): 721-730.
- [12] 刘娜, 赵雨花, 冯月兰, 等. 软段结构对水性聚氨酯微相分离的影响[J]. 聚氨酯工业, 2015, 30(2): 15-19.
- [13] 贾金兰. 聚酯聚醚混合二元醇对水性聚氨酯性能的影响[J]. 聚氨酯工业, 2021, 36(1): 12-15.
- [14] 张晶书, 张扬, 李珩, 等. 有机硅改性水性聚氨酯膜处理温度对性能的影响[J]. 聚氨酯工业, 2018, 33(5): 37-40.
- [15] 周亭亭, 杨建军, 吴庆云, 等. 有机硅改性水性聚氨酯的研究进展[J]. 化工新型材料, 2010, 38(9): 69-71.
- [16] 董青青, 吴明华, 刘爱莲, 等. 聚醚聚硅氧烷二元醇改性水性聚氨酯涂层剂的研制[J]. 浙江理工大学学报, 2011, 28(5): 658-662.
- [17] 李培礼, 李鹏浩, 崔建东, 等. 有机硅改性双组分水性聚氨酯的制备与性能[J]. 精细化工, 2016, 33(4): 377-382, 412.
- [18] 梁旭阳, 赵宇, 何雪飞, 等. 不同硅氧烷改性水性聚氨酯胶膜的性能[J]. 精细化工, 2021, 38(11): 2268-2276.

(责任编辑: 张会巍)