

疏水改性紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯的制备与性能表征

刘 耿, 杨明君*, 王崇杰, 吕 品, 肖清林
(西南石油大学新能源与材料学院, 四川 成都 610500)

摘要:采用异丙氧基三(乙二胺基-N-乙氧基)钛酸酯(TCA-K44)对纳米二氧化硅进行表面改性,将改性后的纳米二氧化硅(Ti-SiO₂)视作扩链剂接入聚氨酯主链,制备了一系列改性纳米二氧化硅/水性聚氨酯丙烯酸酯(Ti-SiO₂-WPUA)光固化涂料,探究了不同 Ti-SiO₂ 含量对 Ti-SiO₂-WPUA 固化膜的表面性能、力学性能、热稳定性、疏水性等性能的影响。结果表明, Ti-SiO₂ 成功地引入了聚氨酯链段中,改性后的 Ti-SiO₂-WPUA 表面变得粗糙,乳液平均粒径变大,固化膜具有更好的疏水性、热稳定性和力学性能,随着 Ti-SiO₂ 含量的增加,固化膜的表面更加粗糙,硬度、水接触角、热稳定性均有所增强,拉伸性能和断裂伸长率先升后降,并在添加量为 2% 时达到最大值。

关键词:紫外光固化水性聚氨酯;钛酸酯;疏水改性;纳米二氧化硅;表面改性

中图分类号:TQ323.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S1-0157-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.032

Preparation and characterization of hydrophobically-modified UV-curable water-based polyurethane acrylates

LIU Geng, YANG Ming-jun*, WANG Chong-jie, LV Pin, XIAO Qing-lin

(School of New Energy and Materials, Southwest University of Petroleum, Chengdu 610500, China)

Abstract: Isopropoxy tris(ethylenediamin-N-ethoxy) titanate is used to modify nano silica on its surface, and the modified nano-silica (Ti-SiO₂), as a kind of chain extender, is embedded in polyurethane backbone chain. A series of modified nano-silica/water-based polyurethane acrylate (Ti-WPUA) light-curable coatings are prepared, and the effects of different Ti-SiO₂ contents on the surface properties, mechanical properties, thermal stability, hydrophobicity and other properties of Ti-WPUA cured films are explored. The results show that Ti-SiO₂ has been successfully embedded into the polyurethane chain. The surface of the modified Ti-WPUA becomes rough, the average particle size of the emulsion becomes larger, and the cured film has better hydrophobicity, thermal stability, and mechanical properties. With the increase of Ti-SiO₂ content, the surface of the cured film becomes rougher, the hardness, water contact angle, and thermal stability are all enhanced, while the tensile properties and elongation at break rise firstly and then drop, and both reach the maximum values when the addition amount of Ti-SiO₂ is 2%.

Key words: UV-curable water-based polyurethane; titanate; hydrophobically modified; nano silica; surface modification

紫外光固化是一种以紫外光作为能量源,使材料快速干燥固化的技术。对比传统的热固化和自然干燥固化,紫外光固化的速度极快^[1],能在几分钟乃至几秒钟内完成,操作简单快捷,易于规模生产^[2]。紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯(UV-WPUA)作为一种同时结合了聚氨酯和丙烯酸酯二者优点的材料,具有良好的柔韧性、耐磨性、粘附力等^[3],但由于其主要结构仍是水性聚氨酯(WPU),为保证聚氨酯乳液的稳定性需要在分子链段中引入

亲水基团^[4],这也使得UV-WPUA固化膜的机械性能、耐水性等性能较差,极大地限制了其在各个领域范围内的应用^[5-7]。

为了改善水性聚氨酯丙烯酸酯(WPUA)的性能,研究人员通过引入纳米材料^[8]、有机硅^[9]、有机氟^[10]等材料对WPUA进行改性,大量的实验证明,将纳米材料与WPUA结合后能够有效地提升其力学性能、热稳定性等^[11-13]。

Fu等^[14]以甲苯二异氰酸酯、丙二醇、2,2-双

收稿日期:2023-03-09;修回日期:2023-06-28

基金项目:西南石油大学引进人才项目(201331010015)

作者简介:刘耿(1998-),男,硕士生,研究方向为水性聚氨酯高分子材料,1305105824@qq.com;杨明君(1976-),男,博士,教授,研究方向为高分子材料理论及应用,通讯联系人,myang@swpu.edu.com。

(羟甲基)丙酸(DMPA)为原料,将含有三乙氧基硅烷基团的二醇作为扩链剂,通过 3-三乙氧基硅丙胺与 2-羟乙基丙烯酸酯的 Michael 加成反应合成了 WPU,在 WPU 中加入不同质量比的纳米二氧化硅制备了一系列 WPU/纳米二氧化硅复合材料。结果表明,随着纳米二氧化硅添加量的增加,乳液的粒径增大,黏度呈现先减小后增加的趋势。纳米二氧化硅的加入提高了复合膜的水接触角和热稳定性,同时,复合膜的拉伸强度和硬度表现为先升高后降低。Fu 等^[14]还采用钛酸酯偶联剂 PN-102 作为表面改性剂,制备了粒径小、分散性好的改性二氧化硅纳米粒子(Si-PN102-5)。在聚氨酯丙烯酸树脂 PUA-6 中引入亲水性二氧化硅(Si-380)和疏水性二氧化硅(Si-115)制备相应的复合涂层,以研究不同表面改性剂改性的二氧化硅纳米粒子对 PUA/SiO₂ 复合涂层性能的影响。结果表明,以钛酸酯偶联剂作为表面改性剂的 PUA 具有更高的机械性能与热稳定性。

纳米二氧化硅因其原料易得、来源广泛等优点,已被广泛研究并应用于聚合物材料中^[15]。纳米二氧化硅表面含有大量亲水性的羟基,亲水性强,具有极大的表面积和粒径比,因此颗粒倾向于强烈团聚使其极易形成附聚体或二次聚集,导致在材料中的分散性不佳,影响了材料的性能^[16-19]。目前关于纳米二氧化硅改性 WPUA 的研究很多^[13,20],通常是使用硅烷偶联剂等常规改性剂进行表面改性后直接加入 WPUA,其他的研究报道较少。

本研究采用的方法是使用单官能度的异丙氧基三(乙二胺基-N-乙氧基)钛酸酯(TCA-K44)对纳米二氧化硅进行改性,制备表面上带有氨基长链的改性纳米二氧化硅(Ti-SiO₂)。将 Ti-SiO₂ 整体视作扩链剂,制备了一系列 Ti-SiO₂-WPUA 乳液及其固化膜,并探究 Ti-SiO₂ 的含量对 Ti-SiO₂-WPUA 乳液及固化膜在力学性能、疏水性、热稳定性等方面的影响。

1 材料与试剂

1.1 材料

聚四氢呋喃醚二醇(PTMG-2000)、甲基丙烯酸二甲氨乙酯(DMAEMA),AR 级,成都化夏化学试剂有限公司生产;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),99%,上海麦克林生化科技有限公司生产;TCA-K44,南京能德新材料技术有限公司生产;DMPA,98%,上海源叶生物科技有限公司生产;丙烯酸羟乙酯

(HEA,96%)、光引发剂 Irgacure 2959(98%)、纳米二氧化硅(Si-380,粒径 7~40 nm),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;1,4-丁二醇(BDO)、丙酮(AC)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL),AR 级,成都市科龙化工试剂厂生产。

1.2 仪器

101-2EBS 电热恒温鼓风干燥箱,上海化科实验器材有限公司;DZF-6050 恒温真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;DZKW-4 电子恒温水浴锅,北京中兴伟业仪器有限公司;200/1 紫外光固化机,河北省保定市利泰机械设备有限公司;JJ-1B 电动搅拌器,江苏科析仪器有限公司;250 mL 四颈烧瓶、量筒、烧杯、聚四氟乙烯搅拌杆,成都市科龙化工试剂厂。

2 实验方法

2.1 原料预处理

PTMG 与 DMPA 在使用前需要在真空干燥箱中在 120℃ 的温度下干燥脱水 2 h;AC、BDO、HEA 及 DBTDL 需要使用活化后的 4A 分子筛干燥两周后使用。

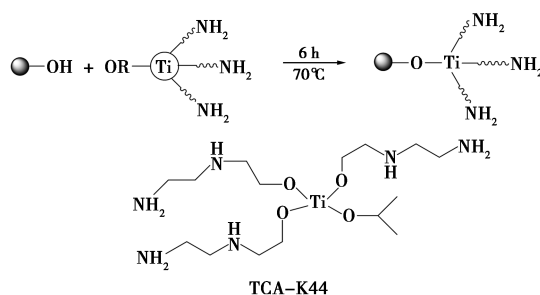
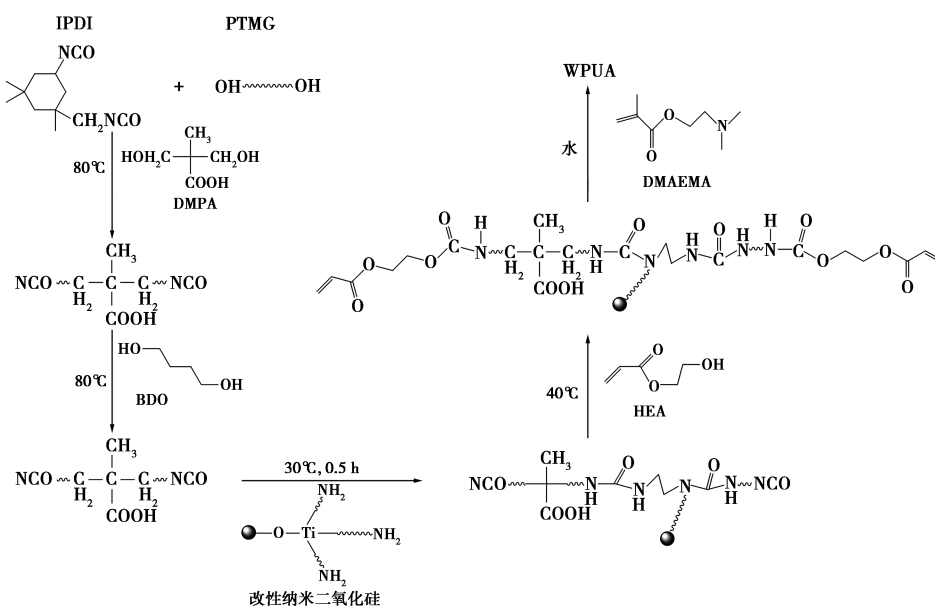
2.2 Ti-SiO₂ 的制备

将一定剂量的纳米二氧化硅加入以甲苯洗涤干燥后的四口烧瓶中,加入 90 mL 甲苯后封口,在 50℃ 的温度下超声振荡 30 min 以分散均匀,再滴加定量的 TCA-K44 后超声振荡 30 min。将四口烧瓶安装至机械搅拌器上,在 70℃ 下搅拌反应 5 h。反应完成后取出分散液倒于离心管中,以 10 000 r/min 的转速在离心机中离心 30 min,倒掉上清液后将固体分散于叔丁醇中超声振荡 10 min 后离心 30 min 以除去残留的 TCA-K44,如此重复 3 次,最后超声振荡 30 min,得到 Ti-SiO₂ 在叔丁醇中的悬浊液,静置过夜使其自然沉淀。使用前将上清液倒出,70℃ 下真空干燥 2 h,加入适量 AC 超声分散后使用。

2.3 Ti-SiO₂-WPUA 乳液的制备

将预处理后一定剂量的 PTMG 和 3 滴 DBTDL 加入到装有机械搅拌和回流冷凝管的 250 mL 四口烧瓶中,通氮气,温度设定为 80℃,滴加 IPDI 到四口烧瓶中,在氮气氛围下反应 1 h。加入 BDO、DMPA 反应至-NCO 基团含量到达预定值。降温至 30℃,滴加以 AC 分散的 Ti-SiO₂ 反应至体系中的-NCO 基团含量稳定。升温至 40℃,加入 HEA 进行封端反应至-NCO 基团反应完全。再加入

DMAEMA 反应 1 h 成盐。最后加入去离子水, 高速搅拌乳化 40 min (60℃ 下除去 AC), 最后得到 Ti-SiO₂-WPUA 乳液。以上制备过程中每一步反应是否完全均由测定—NCO 基团含量而确定, —NCO 基团含量由丙酮-二正丁胺滴定法测定^[21]。其中 WPUA、SI-0.5、SI-1、SI-1.5、SI-2、SI-2.5 分别代表 Ti-SiO₂ 添加量为聚氨酯分子链段质量 0%、0.5%、1%、1.5%、2% 和 2.5% 的 Ti-SiO₂-WPUA。合成路线如图 1、图 2 所示, 具体配方见表 1。

图 1 Ti-SiO₂ 的制备流程图图 2 Ti-SiO₂-WPUA 的制备流程图表 1 Ti-SiO₂-WPUA 乳液的配方

样品 编号	Ti-SiO ₂ 质量百分比/%	质量/g								
		SiO ₂	TCA-K44	IPDI	PTMG	DMPA	BDO	HEA	DMAEMA	水
WPUA	0	0	0	8	18.56	1.74	0.7	1.39	2.24	67.4
SI-0.5	0.5	0.165	0.825	8	18.56	1.74	0.7	1.27	2.24	66.5
SI-1	1.0	0.330	1.650	8	18.56	1.74	0.7	1.00	2.24	65.8
SI-1.5	1.5	0.495	2.475	8	18.56	1.74	0.7	0.77	2.24	65.0
SI-2	2.0	0.660	3.300	8	18.56	1.74	0.7	0.51	2.24	64.3
SI-2.5	2.5	0.825	4.125	8	18.56	1.74	0.7	0.26	2.24	63.6

2.4 WPUA 固化膜的制备

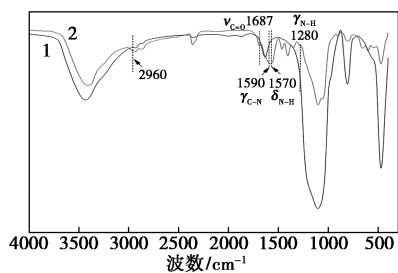
将所制备的乳液和 3% 的 Irgacure 2959 在 30℃ 下超声混合 20 min 后倒在聚四氟乙烯 (PTFE) 模具中, 在室温下干燥 7 d 后置于真空干燥箱中于 60℃ 干燥 1 d。待表面干燥后, 用紫外光固化机将其固化成膜, 脱模后得到 Ti-SiO₂-WPUA 固化膜。固化膜成型后放在干燥器中, 以防吸潮影响实验结果。

3 结果与分析

3.1 红外光谱表征

图 3 是改性前后纳米二氧化硅的红外光谱图。如图所示, 所有含二氧化硅的样品在 1 100 cm⁻¹ 处都出现了强吸收峰, 对应 Si—O—Si 键的拉伸振动。Ti-SiO₂ 在 1 687 cm⁻¹ 区域出现了代表 C=O 的伸缩振动峰, 在 1 570、1 590 cm⁻¹ 区域出现了代表 N—H

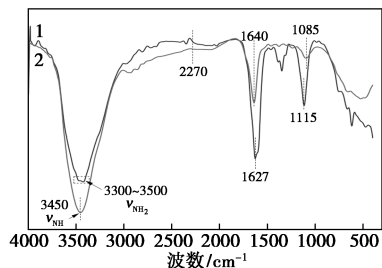
的弯曲振动峰和代表 C—N 的弯曲振动峰,同时在 $1\ 280\ \text{cm}^{-1}$ 区域出现了代表 N—H 的弯曲振动峰,而未改性纳米二氧化硅的这些区域却没有出现振动峰。表明 TCA-K44 成功接枝到纳米二氧化硅的表面。此外, Ti-SiO_2 在 $2\ 960\ \text{cm}^{-1}$ 区域并无明显吸收峰,表明检测实验中多余的 TCA-K44 已经成功地从样品中除去。



1—纳米二氧化硅;2— Ti-SiO_2

图 3 改性前后纳米二氧化硅的红外光谱图

图 4 是 WPUA 与 Ti-SiO_2 -WPUA 的红外光谱图。如图所示,改性前后 WPUA 在 $2\ 270\ \text{cm}^{-1}$ 区域均未出现代表—NCO 的特征峰,这表明体系中的—NCO 已经完全反应。在 $1\ 627\ \text{cm}^{-1}$ 区域附近,改性与未改性 WPUA 均出现了明显的特征峰,这是 C=C 伸缩振动所产生的吸收峰,表明聚氨酯乳液双端已经由 HEA 成功封端。未改性 WPUA 与 Ti-SiO_2 -WPUA 在 $1\ 627, 3\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 区域分别出现了代表 C=O 和—NH 的伸缩振动特征峰,证实了氨基甲酸酯键的成功合成。由于引入了 Ti-SiO_2 , Ti-SiO_2 -WPUA 在 $1\ 085\ \text{cm}^{-1}$ 区域出现了代表 Si—O 的伸缩振动吸收峰,而 WPUA 则无吸收峰出现。上述结果表明 Ti-SiO_2 已经成功地接入 WPUA 分子链中,成功制备了 Ti-SiO_2 -WPUA。



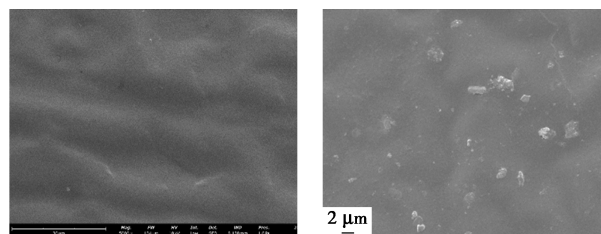
1—WPUA;2— Ti-SiO_2 -WPUA

图 4 WPUA 与 Ti-SiO_2 -WPUA 的红外光谱图

3.2 扫描电子显微镜

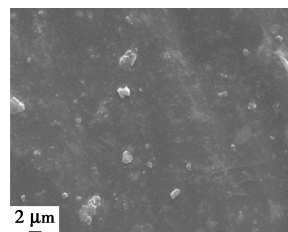
采用扫描电镜对一系列样品进行了分析,各样品固化膜的表面形貌及断裂面微观形貌分别见图 5、图 6。由图 5 可以看出,改性前的 WPUA 固化膜

表面较为光滑,而引入 Ti-SiO_2 后固化膜表面开始出现大量分散均匀的白色细颗粒,且其密度随着 Ti-SiO_2 添加量的增大而增大,这证实了 Ti-SiO_2 在材料中具有良好的分散性。图 6(a) 中,未改性 WPUA 的断裂面为光滑平面,基本不存在裂纹。图 6(b)、图 6(c) 中, Ti-SiO_2 -WPUA 的断裂面出现裂纹与孔洞。这是因为 Ti-SiO_2 加入 WPUA 后形成网络结构,起到物理交联点的作用, WPUA 断裂时,网状结构被破坏,裂纹顺着 Ti-SiO_2 开裂, Ti-SiO_2 含量越高,产生的裂纹就越多。当 Ti-SiO_2 添加量到达 2.5% 时会在内部形成团聚,使得材料的性能有所下降,其余的测试也证实了这一点。



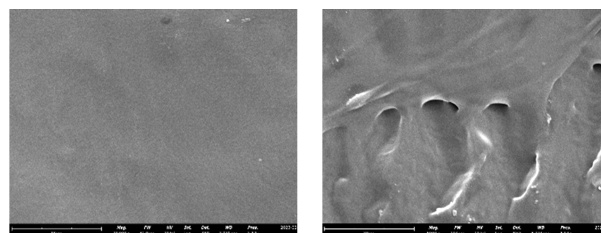
(a) WPUA

(b) SI-1



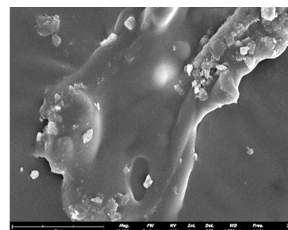
(c) SI-2

图 5 各样品固化膜表面扫描电镜图



(a) WPUA

(b) SI-1

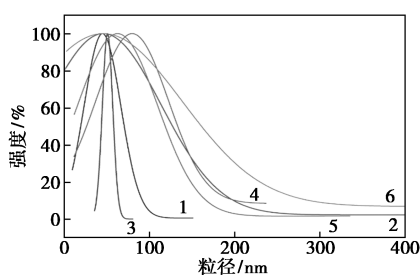


(c) SI-2.5

图 6 各样品固化膜断裂面扫描电镜图

3.3 乳液粒径测试

WPUA 和 Ti-SiO₂-WPUA 的乳液粒径如图 7 所示。WPUA、SI-0.5、SI-1、SI-1.5、SI-2、SI-2.5 的乳液粒径分别为 40.9、45.99、60.0、75.7、88.7 和 137.0 nm。结果表明随着 Ti-SiO₂ 添加量的增加,乳液的平均粒径也逐渐增大,乳液粒径分布逐渐变宽。影响 WPU 粒径大小的因素有很多,比如预聚物的黏度、乳化时的剪切力大小以及交联度等。Ti-SiO₂ 接入分子链后,分子链在纳米二氧化硅的表面缠绕,聚氨酯分子链段之间的间距缩小,使得乳液的粒径增大。



1—WPUA;2—SI-0.5;3—SI-1;4—SI-1.5;5—SI-2;6—SI-2.5

图 7 Ti-SiO₂-WPUA 乳液粒径分布对比图

3.4 乳液的稳定性测试

在实际应用中,WPUA 乳液的储存稳定性具有重要的意义。如果聚氨酯的耐水性较差,则会在

储存的过程中发生缓慢降解,使乳液凝聚。WPUA 的储存稳定性可以用离心稳定性来模拟测试。乳液在离心机中以 3 000 r/min 的速度离心 15 min 后,若无分层或沉淀,则认为其至少有 6 个月的稳定储存期^[22]。表 2 为乳液的离心稳定性结果。所制备的样品离心后均无沉淀或分层现象,可视为均具有 6 个月以上的稳定性。

表 2 Ti-SiO₂-WPUA 乳液的离心稳定性及外观

样品	离心稳定性	储存时间	乳液外观
WPUA	稳定	>6 个月	透明,泛蓝光
SI-0.5	稳定	>6 个月	微透明,泛蓝光
SI-1	稳定	>6 个月	淡黄色,泛蓝光
SI-1.5	稳定	>6 个月	淡黄色,泛蓝光
SI-2	稳定	>6 个月	淡黄色,泛蓝光
SI-2.5	稳定	>6 个月	淡黄色,偏白

3.5 固化膜的接触角测定

样品的接触角结果如图 8、图 9 所示。WPUA、SI-0.5、SI-1、SI-1.5、SI-2、和 SI-2.5 的水接触角分别为 38.5°、74.0°、82.0°、93.1°、93.4°和 106.4°。结果表明随着亲水性 Ti-SiO₂ 含量的增加,固化膜的水接触角显著增大。Ti-SiO₂ 能较好地分散在固化膜表面,增大表面的粗糙度,使得固化膜的疏水性得到显著提升,扫描电镜结果也证实了这一点。

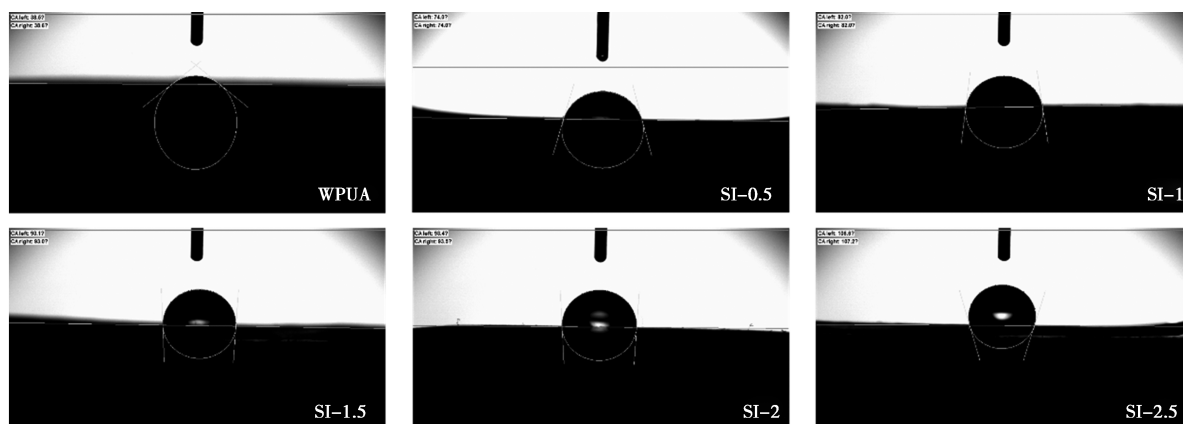


图 8 Ti-SiO₂-WPUA 固化膜的水接触角

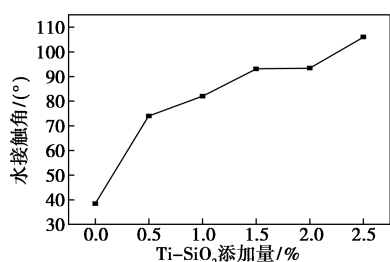


图 9 Ti-SiO₂ 含量对水接触角的影响

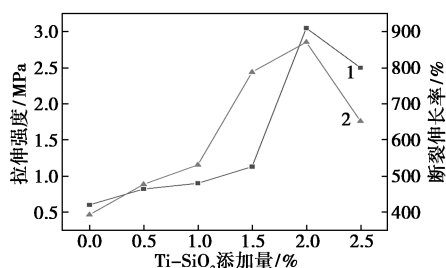
3.6 固化膜的力学性能测试

固化膜的力学性能(铅笔硬度和拉伸性能)测试结果如表 3 和图 10 所示。可以看出,随着 Ti-SiO₂ 添加量的增加,固化膜的硬度、拉伸强度、断裂伸长率均逐渐提升,直至在其添加量增加到 2.5% 时,拉伸强度和断裂伸长率才有所下降。这是因为具有高比面积的 Ti-SiO₂ 均匀地分散于固化膜中,大量的分子链段缠绕于其上,充当了网络结构中

的物理交联点,使 Ti-SiO₂-WPUA 具有更好的物理性能。而当 Ti-SiO₂ 添加量到达 2.5% 后,固化膜内部产生纳米二氧化硅的团聚,从而降低了固化膜的拉伸强度和断裂伸长率,扫描电镜结果也证实了这一点。

表 3 Ti-SiO₂-WPUA 固化膜的铅笔硬度

样品编号	WPUA	SI-0.5	SI-1	SI-1.5	SI-2	SI-2.5
铅笔硬度	H	H	2H	2H	2H	3H

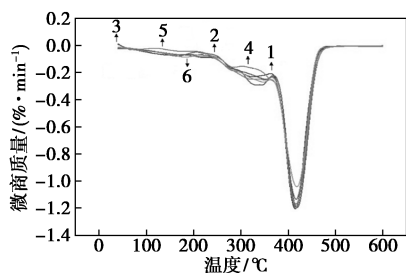


1—拉伸强度;2—断裂伸长率

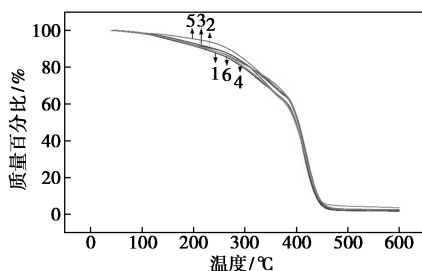
图 10 Ti-SiO₂-WPUA 固化膜的拉伸强度和断裂伸长率

3.7 固化膜的热失重分析

不同 Ti-SiO₂ 添加量下 WPUA 固化膜的热重分析(TGA)曲线和微商热重分析(DTG)曲线分别如图 11 所示。结合 TGA 曲线和 DTG 曲线可以发现,所有样品的热分解过程都具有一定的相似性,具体表现为两个明显失重峰的最大值都在 350 和 425℃



(a)DTG 曲线



(b)TGA 曲线

1—WPUA;2—SI-0.5;3—SI-1;4—SI-1.5;5—SI-2;6—SI-2.5

图 11 Ti-SiO₂-WPUA 固化膜的热失重分析曲线

左右。第一个热分解阶段发生在 250~350℃ 范围内,发生分解的主要是 PUA 的硬段;第二个热分解阶段发生在 350~450℃ 范围内,发生分解的主要是 PUA 的软段和 Ti-SiO₂ 的分子链段。在 150℃ 以下温度发生的热损失可能是固化膜表面以及材料内部水分和残余有机溶剂的蒸发。

表 4 列出了 Ti-SiO₂-WPUA 固化膜在 5%、10% 和 50% 的热失重温度和最终质量残余率。除 SI-0.5 样品外,Ti-SiO₂ 添加量越高,剩余的残留物占比就越大,当温度达到 500℃ 后,所有样品的剩余质量趋于稳定,SI-0.5 样品的热重残余率较高可能是因为,在成膜的过程中沾染上了部分杂质。总的来看,随着 Ti-SiO₂ 添加量的增大,固化膜的热重残留率逐渐升高,这主要是因为加入的纳米二氧化硅具有较好的耐热性,降低了改性 WPUA 固化膜的传热效率和分解效率,对比于纯 WPUA 固化膜,改性后的 WPUA 固化膜具有更为优秀的热稳定性。

表 4 Ti-SiO₂-WPUA 热失重温度及质量残余率

样品	热降解温度			质量残余率/ %
	T-5%/℃	T-10%/℃	T-50%/℃	
WPUA	153.500	219.333	399.333	1.69
SI-0.5	159.000	239.167	399.167	2.40
SI-1	171.333	241.667	404.167	1.90
SI-1.5	161.833	228.000	403.500	2.26
SI-2	209.500	267.833	402.667	2.53
SI-2.5	161.333	226.500	397.667	3.56

3.8 固化膜的吸水率测试

Ti-SiO₂ 含量对 Ti-SiO₂-WPUA 固化膜吸水率的影响如图 12 所示。因纳米二氧化硅在结构中形成了物理交联点,Ti-SiO₂ 含量的提高增大了固化膜的交联密度,使分子链段排布得更为致密,水分子更加难以穿透固化膜表面进入内部,因此固化膜吸水率逐渐降低。

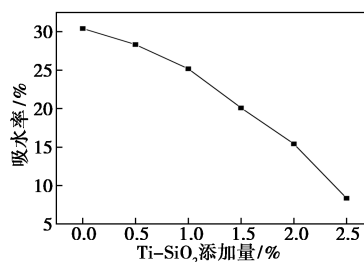


图 12 Ti-SiO₂-WPUA 固化膜的吸水率

4 结论

综上所述,使用 TCA-K44 作为改性剂,制备了

表面带有氨基的 Ti-SiO₂, 将之视作扩链剂, 制备了一系列不同 Ti-SiO₂ 含量的 Ti-SiO₂-WPUA 乳液及其固化膜。实验结果表明, Ti-SiO₂ 含量为 2% 时固化膜的综合性能最好, 在具有良好的力学性能、热稳定的同时, 改善了 WPU 疏水性较差的问题, 对 WPUA 的应用拓展具有重要意义。

参考文献

- [1] 李勇. 合成革用紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯的制备与性能研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2022.
- [2] 陈俊耀, 张力, 彭毅成, 等. 新型含氟 UV 固化水性聚氨酯的合成及其性能研究[J]. 广东化工, 2014, 41(20): 1-2.
- [3] Li T Q, Zhang P A, Chen B, *et al.* Synthesis and properties of UV-curable waterborne urethane modified acrylic coatings with varying vinyl content[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(45): 49384.
- [4] 许戈文. 水性聚氨酯材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 34-42.
- [5] Hwang H D, Moon J I, Choi J H, *et al.* Effect of water drying conditions on the surface property and morphology of waterborne UV-curable coatings for engineered flooring[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 15(3): 381-387.
- [6] Chen X, Ye X M, Lu L L, *et al.* Preparation of cross-linkable waterborne polyurethane-acrylate coating films with multifunctional properties[J]. Coatings, 2020, 10(1): 65.
- [7] Yang X W, Qiu L W, Shen Y D, *et al.* Preparation and properties of a novel waterborne fluorinated polyurethane-acrylate hybrid emulsion modified by long aliphatic chains[J]. Polymer Bulletin, 2020, 77(5): 2249-2267.
- [8] Stefanović I S, Širková M, Ostojić S, *et al.* Montmorillonite/poly(urethane-siloxane) nanocomposites: Morphological, thermal, mechanical and surface properties[J]. Applied Clay Science, 2017, 149: 136-146.
- [9] 陈丽, 杨明君, 王杰, 等. 侧链含烷氧基硅烷的紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯的合成与表征[J]. 塑料工业, 2021, 49(7): 16-21, 138.
- [10] 王杰, 杨明君, 陈丽, 等. UV 固化水性含氟聚氨酯丙烯酸酯的制备与性能表征[J]. 现代化工, 2021, 41(S1): 256-260, 264.
- [11] Kim B K, Seo J W, Jeong H M. Morphology and properties of waterborne polyurethane/clay nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2002, 39(1): 85-91.
- [12] Lee H T, Lin L H. Waterborne polyurethane/clay nanocomposites: Novel effects of the clay and its interlayer ions on the morphology and physical and electrical properties[J]. Macromolecules, 2006, 39(18): 6133-6141.
- [13] Charpentier P A, Burgess K, Wang L, *et al.* Nano-TiO₂/polyurethane composites for antibacterial and self-cleaning coatings[J]. Nanotechnology, 2012, 23(42): 425606.
- [14] Fu J C, Yu H J, Wang L, *et al.* Preparation and properties of UV-curable polyurethane acrylate/SiO₂ composite hard coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 153: 106121.
- [15] Zheng H, Pan M W, Wen J, *et al.* Robust, transparent, and superhydrophobic coating fabricated with waterborne polyurethane and inorganic nanoparticle composites[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2019, 58(19): 8050-8060.
- [16] 蒋利华, 赵永丽, 倪忠斌, 等. 纳米 SiO₂ 表面改性及其在 WPUA 中的应用研究[J]. 应用化工, 2013, 42(2): 283-286.
- [17] Sardon H, Irusta L, Aguirresarobe R H, *et al.* Polymer/silica nanohybrids by means of tetraethoxysilane sol-gel condensation onto waterborne polyurethane particles[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(9): 1436-1442.
- [18] Heck C A, Santos J H Z, Wolf C R. Waterborne polyurethane: The effect of the addition or in situ formation of silica on mechanical properties and adhesion[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2015, 58: 13-20.
- [19] 张永明, 张涛, 赖小娟, 等. 亲水 SiO₂ 改性水性聚氨酯-聚丙烯酸酯的制备及性能[J]. 化工新型材料, 2020, 48(3): 227-231.
- [20] 张彤, 吴文健, 胡碧茹. 高官能度水性聚氨酯丙烯酸酯/纳米 SiO₂ 杂化材料的制备及性能[J]. 国防科技大学学报, 2010, 32(1): 51-56.
- [21] 熊军, 孙芳, 杜洪光. 丙酮-二正丁胺滴定法测定聚氨酯中的异氰酸酯基[J]. 分析试验室, 2007, (8): 73-76.
- [22] Lei L, Zhang Y H, Ou C B, *et al.* Synthesis and characterization of waterborne polyurethanes with alkoxy silane groups in the side chains for potential application in waterborne ink[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 92: 85-94. ■
- [19] Yan J M, Zhang X B, Shioyama H, *et al.* Room temperature hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by Co nanoparticles[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(4): 1091-1094.
- [20] Yu J, Ni Y H, Zhai M H. Highly selective non-enzyme glucose detection based on Co-CoO-Co₃O₄ nanocomposites prepared via a solution-combustion and subsequent heat-treating route[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 723: 904-911.
- [21] Zhang X, Liu R R, Zang Y P, *et al.* Co/CoO nanoparticles immobilized on Co-N-doped carbon as trifunctional electrocatalysts for oxygen reduction, oxygen evolution and hydrogen evolution reactions[J]. Chemical Communications, 2016, 52(35): 5946-5949. ■

(上接第 156 页)