

拒水型有机硅改性聚氨酯嵌段共聚物的合成与表征^{*}

张怀文² 杜 森^{1,2**} 王 楠³ 郑 强^{1,2}

(¹高分子合成与功能构造教育部重点实验室 ²浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

(³中船重工第七一九研究所 武汉 430064)

摘 要 以氨丙基硅氧烷偶联剂和端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS)为原料,合成了端氨丙基聚二甲基硅氧烷低聚物(SN₂),并将其作为扩链剂,制备了有机硅-聚氨酯(Si-PU)嵌段共聚物.考察了聚氨酯预聚体的加料比($r_{\text{NCO/OH}}$)、SN₂与聚氨酯预聚体的加料比($r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$)对 Si-PU 嵌段共聚物溶液流变行为及其膜性能的影响.研究发现,该 Si-PU 共聚物的异丙醇溶液呈现较低的表观黏度及牛顿特性;成膜时,有机硅链段向表面迁移;膜表面对水的接触角达 110° 以上,且随着有机硅链段含量的增高而增大;共聚物膜的 24 h 吸水率较低(< 1.5 wt%);但当有机硅链段含量过高时,吸水率反而增高.

关键词 聚氨酯,有机硅,嵌段共聚物,拒水型

通常,聚氨酯(PU)由二异氰酸酯和小分子扩链剂、聚醚或聚酯多元醇聚合而成^[1],并广泛用于皮革与织物的防水涂层^[2].PU 涂层柔软、富有弹性且多孔,具有优良的透湿透气性、耐磨性及黏附性^[3],但耐候性、耐水性较差^[4].有机硅分子链中含有 Si—O—Si 结构^[5],分子链柔软,表面张力小、黏温系数小、耐高低温、耐氧化稳定性好、耐候性好,但其黏着能力较差、机械强度低、价格高^[6].人们尝试将这 2 种聚合物结合起来,相互弥补,以获得性能协同的优良材料^[7,8].文献报道^[9~11]当采用水分散型有机硅改性聚氨酯乳液用于织物整理时,由于在水中要求具有稳定分散及高固含量,共聚物分子链中须引入较多亲水基团^[12~14].但作为织物整理剂使用时,亲水性基团会大大降低涂层的拒水性.为提高织物的拒水性,必须减少亲水性基团的含量.而非水分散型聚氨酯与有机硅的共聚研究,多采用甲苯、1,4 丁二醇等为溶剂,沸点高、毒性大.本文拟以提高涂层拒水性为目的,选用沸点低、易挥发、毒性小、溶解性能好的异丙醇(IPA)为溶剂,用氨丙基二硅氧烷偶联剂改性聚硅氧烷合成端氨丙基聚二甲基硅氧烷低聚物^[15](SN₂),再与聚氨酯预聚体进行反应,以期获得综合性能良好、可用于织物整理的有机硅-聚氨酯(Si-PU)嵌段共聚物.

1 实验部分

1.1 实验原料

聚氧化丙烯二醇(N220),工业级, $M_w = 2000$,江苏(南京)金陵石化有限责任公司塑料厂产品;端羟基聚二甲氧基硅氧烷(PDMS),CP,羟基含量质量分数为 3%, $M_w \approx 1100$,无锡市全立化工有限公司产品;氨丙基甲基二甲氧基硅烷(DB-912),CP, $M = 163$,湖北应城市德邦化工新材料有限公司产品;2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、异丙醇(IPA)、甲苯、丙酮、丁酮、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺(DMF)和二氧六环等,AR,均为上海化学试剂一厂产品;二正丁胺,AR,上海陵尔有机化工有限公司产品.

1.2 端氨丙基聚二甲基硅氧烷低聚物的制备

将一定比例羟基含量的 PDMS 与 DB-912 加入至三口瓶中(其中 PDMS 与 DB-912 的摩尔加料比为 1:2,以确保 DB-912 上至少有一个甲氧基可参与反应),温度控制在 110 ~ 120℃,反应约 4 ~ 5 h,生成的甲醇减压蒸馏抽出,瓶中无明显气泡产生后结束反应,冷却后倒入棕色瓶中备用.DB-912 分子量为 163,3% 羟基含量 PDMS 分子量为 1100,根据图 1,可估算出端氨丙基聚二甲基硅氧烷低聚物(SN₂)分子量约为 1400,NH₂含量为 2.3 wt%.SN₂的分子结构两端为氨丙基,中间

^{*} 2012-05-08 收稿,2012-07-25 修稿;中央高校基本科研业务费专项基金(基金号 2011QNA4025)资助项目.

^{**} 通讯联系人,E-mail:dumiao@zju.edu.cn

为有机硅链段. 图 2 给出了 PDMS、DB-912 及 SN_2 的红外光谱图. 可以看到, PDMS 图谱中 3304 cm^{-1} 处为 —OH 伸缩振动峰, 而 SN_2 图谱中未出现该峰, 表明反应完全. DB-912 图谱中 1664 cm^{-1} 处为 N—H 弯曲振动峰, 而 SN_2 图谱中也有该峰, 且

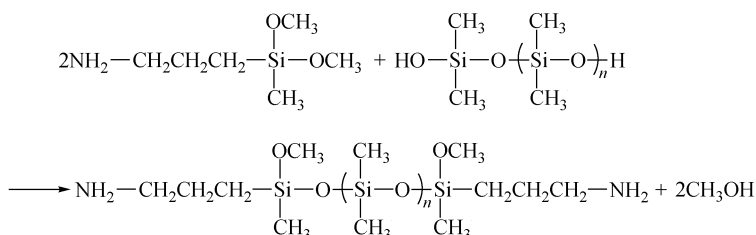


Fig. 1 Reaction mechanism of amino-terminated polydimethylsiloxane (SN_2)

图 3 给出了 SN_2 的 GPC 曲线, 呈单峰, 其分子量约为 1400, 多分散指数为 1.49, 表明产物的单分散性较好.

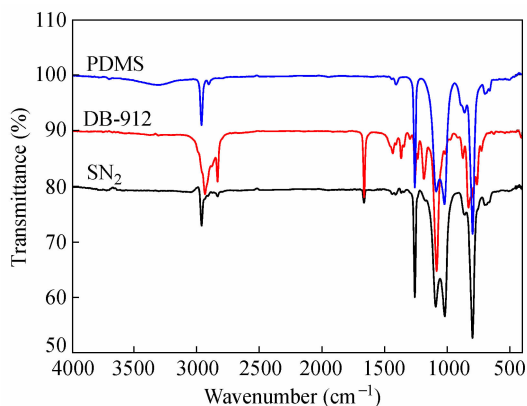


Fig. 2 FTIR spectra of PDMS, DB-912 and SN_2

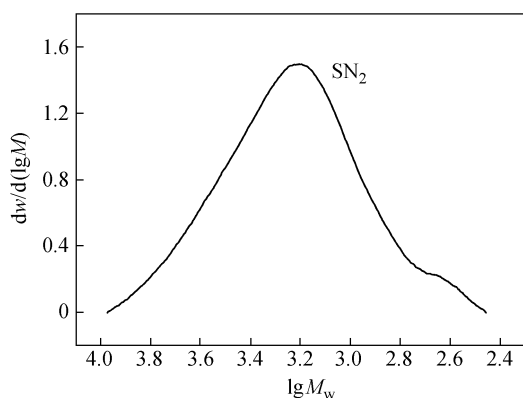


Fig. 3 GPC curve of SN_2

1.3 Si-PU 嵌段共聚物的制备

将 N220 在 120°C 下减压蒸馏除水 2 h, 冷却后置于棕色瓶中备用. N220 与 TDI 按计量比加入

其相对强度比 DB-912 图谱中的强度有所降低. 在 SN_2 的合成中, DB-912 与 PDMS 的摩尔加料比为 2:1, 即 DB-912 中的 NH_2 过量, 故得到的 SN_2 分子链两端为 —NH_2 封端.

三口瓶中, 温度控制在 85°C , 反应约 3 ~ 4 h. 用二正丁胺法^[16]测定 —NCO 的含量, 并作为反应是否达终点的依据. 改变 TDI 与 N220 的加料摩尔比 ($r_{\text{NCO/OH}}$), 得到 —NCO 封端的 PU 预聚体. 分别配制 SN_2 与预聚体的异丙醇溶液, 将 SN_2 的异丙醇溶液加入三口瓶中, 然后在搅拌下滴加 PU 预聚体的异丙醇溶液, 室温下反应约 1 h, 得到不同 SN_2 与 PU 预聚体加料比 ($r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$) 的 Si-PU 嵌段共聚物溶液.

1.4 共聚物成膜

载玻片成膜: 取适量的共聚物溶液, 滴在洁净的载玻片上, 流平, 室温放置 1 ~ 2 天. 待大量溶剂挥发后, 在 60°C 下继续烘干于 1 ~ 2 天, 得到 Si-PU 共聚物膜. **玻璃槽成膜:** 取适量的共聚物溶液, 倒入玻璃槽中, 厚约为 3 ~ 4 mm, 然后将玻璃槽室温下放置 4 ~ 5 天使大量溶剂挥发, 然后将玻璃槽置于 60°C 的烘箱中, 使溶剂挥发完全, 得到厚 Si-PU 共聚物膜, 厚度约为 1 mm.

1.5 性能表征

傅里叶红外光谱 (FTIR) 表征采用美国 Bruker 公司 VECTOR 22 光谱仪. 全衰减反射红外光谱 (ATR) 采用美国 Thermo Fisher Scientific LLC 公司 Nicolet 6700 光谱仪进行测试. 采用美国 TA 公司的 AR-G2 旋转流变仪, 在 25°C , $0.1 \sim 1000\text{ s}^{-1}$ 剪切速率范围内测试共聚物溶液的流变行为. 采用德国 KRUSS 公司生产的 DSA100 型接触角测试仪测试共聚物膜对水的接触角. 采用 Hitachi-S4800 型扫描电子显微镜测试薄膜表面及薄膜内部中各元素的能谱, 得到 C, O 和 Si 3 元素的相对含量, 其中薄膜内部各元素含量的测试是将厚约 1 mm 的 Si-PU 共聚物膜用刀片从中间剖开.

吸水率^[17]的测定是将薄膜样品剪成 2 cm × 2 cm 的方片试样,每个样品 4 ~ 5 个,分别称量其浸水前的质量记为 m_0 . 室温下,将样品浸泡在盛有去离子水的培养皿中,间隔一定时间将薄膜取出,快速用滤纸拭干表面水分后称量薄膜的重量 m_s ,计算吸水率 D_s :

$$D_s = \frac{(m_s - m_0)}{m_0} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 Si-PU 嵌段共聚物的结构

在 PU 预聚体制备过程中,控制 $r_{\text{NCO/OH}} > 1$,得到—NCO 封端的 PU 预聚体. 然后 PU 预聚体与 SN_2 共聚得到 Si—PU 嵌段共聚物. 由于 SN_2 与预聚体的 $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}} > 1$,故 Si-PU 嵌段共聚物是以 SN_2 封端的,即共聚物端基为— NH_2 . 图 4 给出了 $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}} = 1.2$ 的 Si-PU 嵌段共聚物的红外 (IR) 谱图. 其中,PU 预聚体的 $r_{\text{NCO/OH}} = 1.7$. 1100 cm^{-1} 为 Si—O— CH_3 的特征吸收峰, $1020 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 为 Si—O—Si 的特征吸收峰, 804 cm^{-1} 为 Si— CH_3 中的 C—H 伸缩振动峰.

根据 Gibbs 表面自由能极小化理论,多相体系中具有较低表面能的组分趋于在表面富集. 众所周知,含硅聚合物的表面自由能极低^[5]. 在 Si-PU 嵌段共聚物成膜过程中,由于有机硅组分低表面自由能和链的柔顺性^[5],聚硅氧烷链段有可能向表面迁移,在膜表面富集(如图 5 所示). 另一方面,该嵌段共聚物成膜时的交联是通过与 Si 相连的甲氧基(— OCH_3)水解实现的. 因此,其成膜是从表面逐渐向内部扩散的. 由于硅氧烷链段的柔顺性,在交联过程中,硅氧烷链段势必向表面扩散,这两方面均会造成膜表面硅氧烷链段所占比例应高于膜内部. 基于此,本文测定了 Si—PU 共聚物成膜后膜表面及膜中部的衰减全反射红外 (ATR) 谱图(如图 4 所示). $1020 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 呈双峰且为多个基团的吸收带,难以直接分析 Si—O—Si 链段含量变化,而 804 cm^{-1} 处 Si— CH_3 呈单峰,且— CH_3 为 Si—O—Si 链段的侧基, Si— CH_3 与 Si—O—Si 含量具有固定的比例关系,故可以 804 cm^{-1} 处特征峰为基准,间接比较膜表面及膜中部有机硅链段与 PU 段含量的相对变化. 设其面积为 1,其它峰面积与该峰百分比代表峰的相对强度. $2970 \sim 2870 \text{ cm}^{-1}$ 附近为 PU 链上— CH_3 及— CH_2 的伸缩振动峰,膜中部该峰相对强度约为

35%,而膜表面仅约为 25%; 1540 cm^{-1} 附近为单峰无肩峰,是仲胺 PU 嵌段中 N—H 特征吸收峰,膜中部该峰强度约为 10%,而膜表面仅为 5%; 1260 cm^{-1} 为 PU 嵌段中醚键 C—O—C 的特征吸收峰,膜中部该峰强度为 30%,而膜表面仅为 22%. 也就是说,几个 PU 嵌段特征吸收峰在膜表面的峰强度均降低,表明 PU 段在膜表面的含量降低,而聚硅氧烷链段的含量增加,这辅证了图 5 的合理性. 此外,为证实硅氧烷链段在表面的富集,本文将膜从中间切开,测试了膜中部和膜表面 C, O, Si 3 种元素的含量,结果显示,膜表面的 C, O, Si 3 种元素中 Si 元素含量约为 21.1%,而膜中部 Si 元素的含量仅为 18.0%.

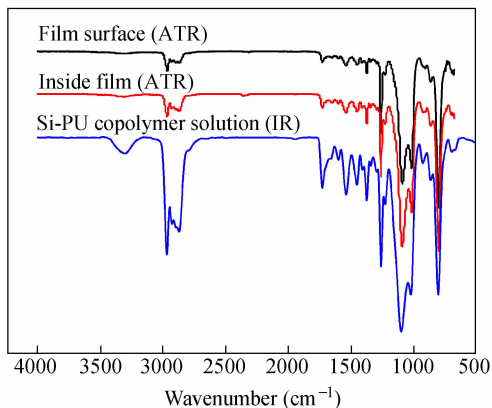


Fig. 4 IR spectra of Si-PU block copolymer solution and ATR-FTIR spectra of the copolymer film

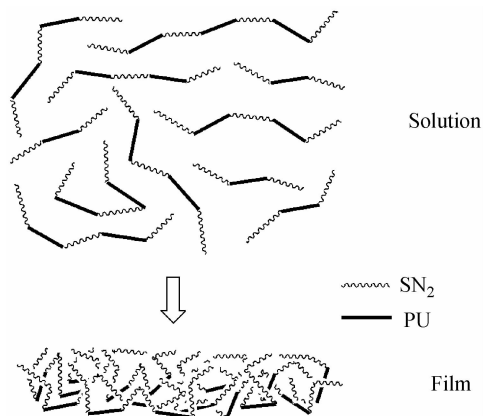


Fig. 5 The migration of silicone chains toward surface

2.2 Si-PU 嵌段共聚物溶液的流变特性

共聚物溶液的流变行为对织物整理工艺及成膜工艺具有重要影响. 本文使用的溶剂异丙醇的溶解参数(δ)为 $24.2 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$. 聚二甲基硅氧烷的 δ 为 $15.0 \sim 15.6 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, PU 嵌段的 δ 约

为 $20.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$. 虽然几者之间的 δ 有差异,但在试验范围内(共聚物浓度为 25 wt%), Si-PU 嵌段共聚物可很好地溶于异丙醇中. 通过改变 $r_{\text{NCO/OH}}$ 及 $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$ 得到的几种 Si-PU 嵌段共聚物的分子量在 6000 ~ 30000 之间. 视异丙醇为该共聚物的良溶剂,可估算^[18] 其临界交叠浓度(c^*)约为 $10 \sim 3 \text{ g/dL}$, 25 wt% 的浓度约为 c^* 的 2.5 ~ 8 倍. 可见,尚未达到亚浓缠结浓度($10c^*$),属亚浓非缠结区. 在该浓度范围内,聚合物溶液的流变行为与单个分子链的化学组成相关,但更主要地是取决于聚合物的分子量. 考察了浓度为 25 wt% 的 Si-PU 嵌段共聚物异丙醇溶液的流变行为(见图 6). 其中,PU 预聚体的 $r_{\text{NCO/OH}} = 1.7$, $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$ 分别为 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 和 2.0. 可见,几种共聚物溶液显示出较低的表现黏度(η_a),且随剪切速率($\dot{\gamma}$)的增大均无明显变化,呈典型的牛顿流体特性. 需指出,低黏度和牛顿特性可保证织物整理过程中整理剂良好的渗透性和操作安全性.

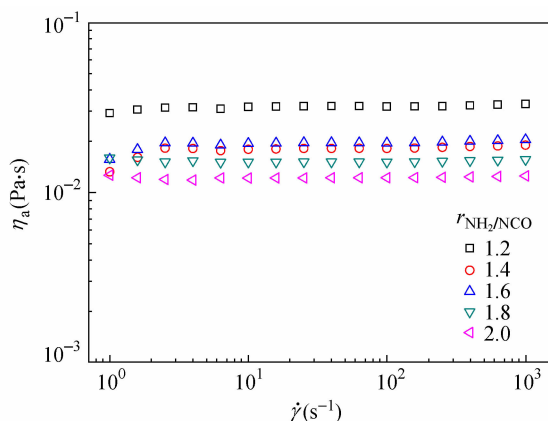


Fig. 6 Shear rate dependence of viscosity for Si-PU block copolymers with various $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$ in isopropanol solvents with concentration of 25 wt%

图 7 给出了用不同 $r_{\text{NCO/OH}}$ 的 PU 预聚体与 SN_2 共聚的 Si-PU 嵌段共聚物溶液的 η_a . 可见,几种不同的 $r_{\text{NCO/OH}}$, $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$ 得到的共聚物溶液均显示出较低的 η_a ($< 0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$). 根据缩合聚合原理, $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$ 的增大,共聚物的分子量降低, η_a 随之减小. 预聚体的 $r_{\text{NCO/OH}}$ 增大,PU 预聚体分子量减小, η_a 也应降低. 但图 7 却显示,相同 $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$ 时, $r_{\text{NCO/OH}}$ 大的反而表现出较高的 η_a . 这是因为,相同 $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$ 时, $r_{\text{NCO/OH}}$ 增加,PU 预聚体的分子量降低, Si-PU 嵌段共聚物中聚硅氧烷链段的含量增加. 聚硅氧烷嵌段虽可在异丙醇中溶解,但二者的 δ 相差较大,聚硅氧烷的溶解性较 PU 嵌段差. 在溶

剂异丙醇中,聚硅氧烷链段有可能聚集成胶束,在一定程度上起到交联点的作用,导致 Si-PU 嵌段共聚物溶液的 η_a 增大.

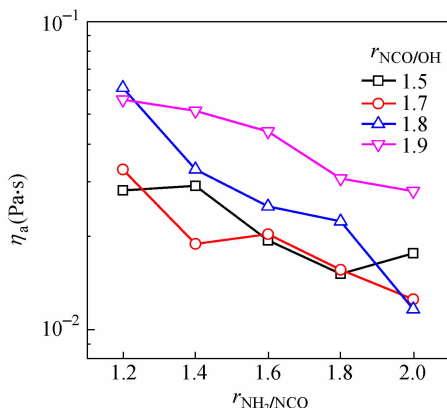


Fig. 7 The feed ratio dependence of viscosity for Si-PU solutions in isopropanol

2.3 Si-PU 共聚物薄膜表面的接触角

本文测试了 Si-PU 嵌段共聚物的异丙醇溶液成膜后对水的接触角. 有机硅聚合物表面具有较大的水接触角^[5]. 且共聚物成膜时,聚硅氧烷链段会向表面迁移,共聚物中有机硅链段的含量对共聚物膜接触角有着直接影响. 图 8 给出了不同的 $r_{\text{NCO/OH}}$ 下, $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$ 对膜接触角的影响. 可以看出,几种膜的接触角均高于 110° ,比水分散型 Si-PU 嵌段共聚物织物整理剂制得的膜的水接触角^[11] 约高 10° . 随着 $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$ 的增大,几种膜的接触角均逐渐增大. 这是由于 $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$ 增大,有机硅链段含量增加,更多的聚硅氧烷链段向膜表面迁移,其相对含量增大. 该规律对 $r_{\text{NCO/OH}} = 1.7$ 的体系尤为显著. 这可能是因为,与 $r_{\text{NCO/OH}} = 1.5$ 或 1.6 的相比较,相同 $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$ 下, $r_{\text{NCO/OH}} = 1.7$ 的 PU 预聚物分子量较低(如 $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}} = 1.4$, $r_{\text{NCO/OH}} = 1.5, 1.7$ 时得到的预聚物分子量分别为 17700 和 14000),这使得共聚后有机硅链段的含量相对较高,体现出更高的接触角. 另一方面,图 8 也表明,当有机硅链段含量较低($r_{\text{NCO/OH}} = 1.5$ 或 1.6)时,接触角变化不明显;仅当有机硅链段含量较高($r_{\text{NCO/OH}} = 1.7$)时,接触角才有较大幅度提高. 需要指出,将 Si-PU 嵌段共聚物溶液作为织物整理剂涂覆在织物上成膜后,由于其对水的接触角较大,滴落在织物表面上的水珠可滚落,而不会被织物吸收.

2.4 Si-PU 共聚物薄膜的吸水率

吸水率是织物整理剂另一个重要性能. 图 9

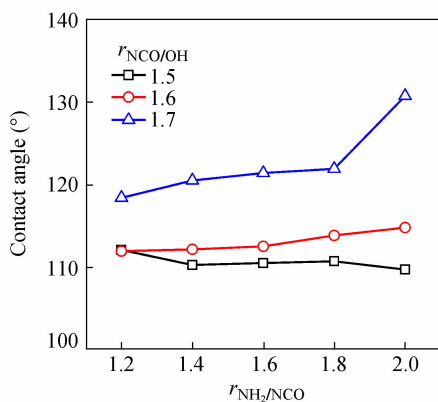


Fig. 8 The surface contact angle of Si-PU copolymer films to water with different $r_{\text{NCO}/\text{OH}}$

给出了 $r_{\text{NCO}/\text{OH}} = 1.5$ 及 1.7 时,不同 $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$ 的 Si-PU 嵌段共聚物薄膜吸水率 (D_s) 随时间的变化. 可以看出, $r_{\text{NCO}/\text{OH}} = 1.5$ 时,不同 $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$ 下得到的 Si-PU 嵌段共聚物薄膜的 D_s 在 5 h 内增加较快; 超过 5 h 后, D_s 基本保持不变. 且不同 $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$ 的共聚物膜在 24 h 时, D_s 基本相同, 均低于 1.5 wt%, 且明显低于水分散 Si-PU 共聚物膜^[11] ($D_s > 10$). 而对于 $r_{\text{NCO}/\text{OH}} = 1.7$ 的体系, $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}} = 1.2, 1.4, 1.6$ 和 1.8 时, 共聚物膜 D_s 的变化规律与 $r_{\text{NCO}/\text{OH}} = 1.5$ 时的几种膜相似; 但当 $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}} = 2.0$ 时, 24 h 测试范围内 D_s 随着时间的延长而单调增加, 24 h 时的 D_s 达到 2.2, 高于其他几种膜的 D_s .

通常,膜的吸水率与共聚物组成和结构有关, 含有较多的亲水性基团, 则吸水率较高. 对于 Si-PU 嵌段共聚物, 聚硅氧烷链段主链 Si—O 键是疏水的. 因此, 其含量越高, 共聚物膜的吸水率越低. 图 7 中 $r_{\text{NCO}/\text{OH}} = 1.5$ 的 PU 预聚体与 SN_2 共聚得到的几种嵌段共聚物的聚硅氧烷链段含量约为 20% ~ 38%; $r_{\text{NCO}/\text{OH}} = 1.7$ 时, 几种共聚物的聚硅氧烷嵌段含量为 32% ~ 46%; $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}} = 2.0$ 时, 聚硅氧烷含量为 46%. 表明当聚硅氧烷的含量低于 46% 时, 其含量增加, 吸水率变化不明显, 未出现明显下降; 但当聚硅氧烷含量约为 46% 时, 其吸水率反而增加. 如前所述, SN_2 是以 $-\text{NH}_2$ 封端的. 当制备嵌段共聚物时, $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}} > 1$, 即 Si-PU 嵌段共聚物也是以 $-\text{NH}_2$ 封端; $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$ 增大时, 虽然聚硅氧烷链段在共聚物中的含量增大, 但同时亲水性基团 $-\text{NH}_2$ 的含量也相应增加, 故造成当聚硅氧烷含量增加时, 膜的吸水率反而增大的现象.

值得注意的是, 图 8 中 $r_{\text{NCO}/\text{OH}} = 1.7$, $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$

$= 2.0$ 时, 得到的 Si-PU 嵌段共聚物膜具有最大的水接触角, 即疏水性最好; 而图 7 中, 该膜却表现出最大的吸水率. 这与接触角测试和吸水率测试方法不同有关. 接触角的测试是针对膜表面, 且是一个短时行为 (测量时间仅为 1 ~ 2 s), 水来不及扩散到膜内部. 而吸水率的测试是将膜全部浸入水中, 测试时间长, 是水在膜表面至膜内部的铺展、扩散过程.

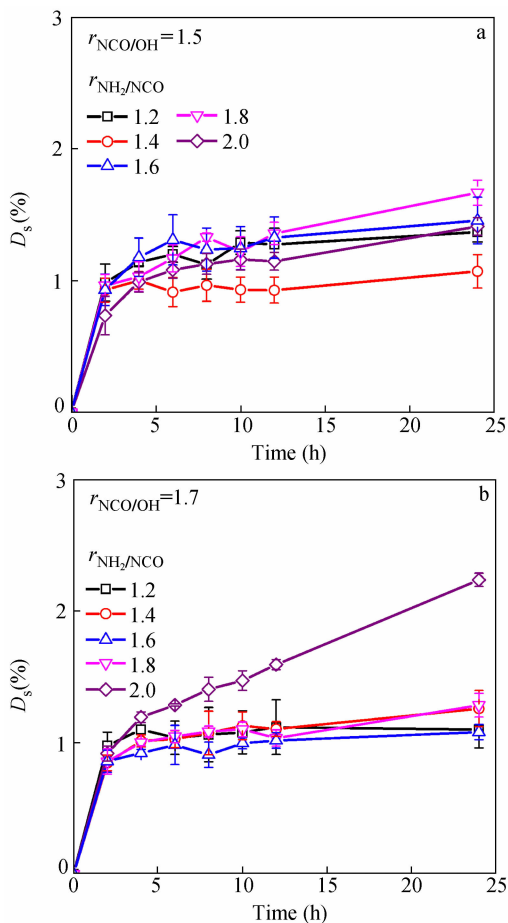


Fig. 9 D_s as a function of immersion time for Si-PU films with different $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$

3 结论

以 SN_2 为扩链剂制备的 Si-PU 嵌段共聚物, 其异丙醇溶液呈牛顿特性及低 η_a . 相同 $r_{\text{NCO}/\text{OH}}$ 时, 随着 $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$ 的增大, 共聚物分子量降低, 溶液的 η_a 降低. 当 $r_{\text{NCO}/\text{OH}}$ 及 $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$ 均较大时, 虽然共聚物的分子量较低, 但却表现出较高的 η_a . 共聚物成膜时, 聚硅氧烷链段向其表面迁移, 在膜表面的富集. 随着 $r_{\text{NH}_2/\text{NCO}}$ 增大, 嵌段共聚物中有机硅的含量增加, 膜表面水的接触角稍有增加, 仅当有机硅链段含量

大于 46% 时,接触角才有较大幅度提高. 嵌段聚合 链段含量较高时,吸水率反而增大. 物膜的 24 h 吸水率均较低(<1.5 wt%);当有机硅

REFERENCES

1 Li Rong(李荣),Sun Manling(孙曼灵),Ren Puliang(任普亮). Polyurethane Waterproofing Materials and Construction Technology(聚氨酯防水材料与施工技术). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2005. 8 ~ 23

2 Jia Hongchun(贾宏春). Leather Chemicals(皮革化工),2004,21(2):18 ~ 21

3 Xu Gewen(许戈文). Water-borne Polyurethane Materials(水性聚氨酯材料). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2006. 15 ~ 16

4 Ji Bao(季宝),Xu Yi(许毅),Zhai Xianming(翟先明). Polyurethane Industry(聚氨酯工业),2008,23(6):39 ~ 42

5 Jones R G, Wataru Ando, Chojnowski J. Silicon-Containing Polymers——The Science and Technology of Their Synthesis and Applications. Beijing:Chemical Industry Press,2008. 143 ~ 159

6 Yang Yingxia(杨颖霞),Li Yongde(李永德). Polyurethane Industry(聚氨酯工业),2002,17(3):31 ~ 34

7 Fan Q L, Fang J L, Chen Q M, Yu X H. J Appl Polym Sci,1999,74(10):2552 ~ 2558

8 Chuang F S, Tsen W C, Shu Y C. Polym Degrad Stab,2004,84:69 ~ 77

9 Liu Dubao(刘都宝),Li Bing(黎兵),Tang Deng(唐邓),Zhang Wenrong(张文荣),Bao Junjie(鲍俊杰),Xu Gewen(许戈文). China Adhesives(中国胶粘剂),2008,17(5):24 ~ 26

10 Tian Tao(田涛),Duan Huili(段惠莉),Wu Jinhui(吴金辉),Hao Limei(郝丽梅),Yang Jingquan(杨荆泉). Journal of Textile Research(纺织学报),2009,30(1):72 ~ 76

11 Gao Chuanhua(高传花),Ni Jiani(倪加旎),Zheng Qiang(郑强),Chen Shilong(陈世龙),Lin Weiwei(林薇薇),Tu Jungang(屠军刚). Silicone Material(有机硅材料),2009,23(6):357 ~ 362

12 Jiang Xubao(姜绪宝),Zhu Xiaoli(朱晓丽),Kong Xiangzheng(孔祥正). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2011,(10):1208 ~ 1217

13 Wang Jing(王婧),Jiang Tianying(蒋天堂),Lian Yanqing(连彦青),Tuo Xinlin(麋新林). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2010,(1):15 ~ 21

14 Zhu X L, Jiang X B, Zhang Z G, Kong X Z. Chinese J Polym Sci,2011,29(2):259 ~ 266

15 Gao C H, Chen M Y, Ni J N, Hua J J, Xu X M, Lin W W, Zheng Q. Chinese J Polym Sci,2010,28(2):219 ~ 229

16 Lin Daochang(林道昌). Polyurethane Industry(聚氨酯工业),1999,14(2):47 ~ 49

17 Guo Yunfei(郭云飞),Bao Lihong(鲍利红),Liu Zhendong(刘振东),Li Ying(李英),Qiu Min(邱敏). Journal of Textile Research(纺织学报),2009,30(10):85 ~ 89

18 Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. New York:Harper & Row Publishers Inc,2001. 316 ~ 319

STUDY ON THE WATER REPELLENT SILICONE-POLYURETHANE BLOCK COPOLYMERS

Huai-wen Zhang², Miao Du^{1, 2}, Nan Wang³, Qiang Zheng^{1, 2}

(¹ Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education,

² Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(³ No. 719 Research Institute of China Shipbuilding Industry Corporation, Wuhan 430064)

Abstract Amino-terminated polydimethylsiloxane (SN₂) was synthesized by using hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane (PDMS) and aminopropyl siloxane coupling agent (DB-912). And the silicone-polyurethane (Si-PU) block copolymer was synthesized by using SN₂ as a chain extender and polyurethane prepolymer. The effects of the SN₂ and prepolymer of polyurethane feed ratio on the rheological behavior of the copolymer solution in isopropanol (IPA) and the properties of its film were studied in detail. It was found that the Si-PU block copolymer IPA solution with a concentration of 25 wt% exhibited low apparent viscosity and the characteristics of Newtonian fluid within the measuring shear rate scope. During film casting, the SN₂ blocks may migrate toward the surface, which led to a surface contact angle to water over 110°. With the increasing of SN₂ block content, the surface contact angles of films to water increased slightly. When the films were soaked in the water for 24 h, the water absorptions were very low, and the water-repellence was pretty good. The copolymer film showed water absorption lower than 1.5 wt%. With the increasing of SN₂ block content, the water absorptions were very low and did not change a lot. However, if the content of SN₂ block was too high, the water absorption of films increased obviously owing to the increase of hydrophilic groups (—NH₂) which possessed good attraction for water molecules.

Keywords Polyurethane, Silicone, Block copolymer, Water-repellent