

Synthesis and Surface Properties of Polyurethane Modified with Fluro-Siloxane

Zhen-huan Luo, Zi-hua Huang, Chuan-jiang Song

Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd. Zhuzhou 412007 China

Email: luozhenhuan@teg.cn

Abstract: Series of polyurethane modified with fluro-siloxane were synthesized based on isophorone diisocyanate (IPDI), single-ended with two hydroxyl alkyl poly[methyl (3,3,3-trifluoropropyl) siloxane (PMTFPS) as the soft segment, poly caprolactone (PCL) as mixed soft segment. Surface properties and morphologies were investigated by water contact angle (CA), XPS, as well as AFM. The results show that PMTFPS can make surface modification of polyurethane (PU) by adding a small amount (about 15% wt), water CA can reach 110°. Because of the low surface energy, PMTFPS chain would move to the surface and dominate the interface, as a result, surface morphologies of microphase separation is not observed by AFM, instead of the homogeneous fluro-siloxane enrichment.

Keywords: polyurethane; fluro-siloxane; surface properties; microphase separation

含氟硅氧烷改性聚氨酯的合成及表面性能

罗振寰，黄自华，宋传江

株洲时代新材料科技股份有限公司，株洲，中国，412007

Email: luozhenhuan@teg.cn

摘要：以单端含两个羟基的聚三氟丙基硅氧烷 (PMTFPS) 为软段，聚己内酯 (PCL) 为混合软段，异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 为主要原料合成了一系列侧链接枝型含氟硅氧烷改性聚氨酯，并通过静态接触角、XPS、AFM 等分析手段对其进行测试表征。结果表明：含氟硅氧烷能有效降低聚氨酯的表面能，加入少量的硅氧烷，便可使得其水接触角达到 110°；含氟链段在表面形成了明显的富集，表面为单一氟硅链段富集层，并无出现聚氨酯常见的软硬段微相分离形貌。

关键词：聚氨酯；含氟硅氧烷；表面性能；微相分离

1 引言

聚氨酯(PU) 具有优良的耐磨性能、韧性、耐疲劳性,是一类用途广泛的工程材料. 然而其表面性能、耐老化性、耐沾污性不好,限制了它的进一步应用^[1]。

将有机硅、有机氟功能链段引入其它高分子结构中，因在分子中引入了键能较大的 Si-O 键和 C-F 键，可以赋予产品极低的摩擦系数，良好的湿润渗透性，耐候性，憎水和憎油性，并有优良的电气性能等；所形成的涂膜有着耐腐蚀，自洁性等优良特性，在高层建筑，汽车，机电设备等装饰和防腐领域有着独特的优势^[2-6]。

基金项目：国家自然科学基金资助项目 (20576117)

本文在聚氨酯软段中同时引入氟、硅元素，用 1,3,5-三甲基-1,3,5-三(3', 3', 3'-三氟丙基)环三硅氧烷 (F_3)开环得到聚三氟丙基甲基硅氧烷 (PMTFPS)，采用 PDTFPS 与 PCL 为混合软段与 IPDI 反应，硅烷偶联剂 KH550 固化剂固化，得到了含氟硅氧烷改性聚氨酯。通过接触角、XPS、AFM 并对改性前后聚氨酯的表面性能及表面形貌进行测试表征，发现改性后聚氨酯材料具有较低的表面能，防水防污性能极佳，含氟硅氧烷链段在聚氨酯表面形成了富集。

2 实验

2.1 主要原料及试剂

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI, BASF); 聚己内酯

(PCL, Soviet) : Mn=1000, 110 °C抽真空脱水 1 h; 聚三氟丙基甲基硅氧烷 (PMTFPS), 自制^[7], 结构如图 1 所示, 110 °C抽真空脱水 1 h; 氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES, 杭州大地化工公司)。二月桂酸二丁基锡 (DBTDL, 上海试剂一厂)。

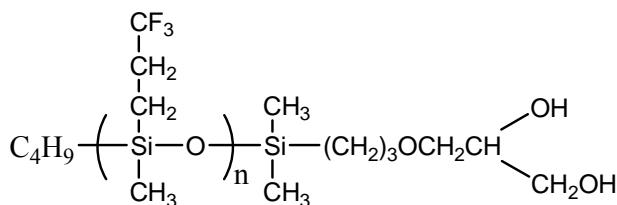


Figure 1. Chemical structure of PMTFPS

图 1.聚三氟丙基甲基硅氧烷化学结构式

2.2 含氟硅氧烷改性聚氨酯的合成

在装有搅拌浆、冷凝管、温度计和氮气吹扫管的四口烧瓶中, 加入计量的 IPDI、PMTFPS, DBTDL (0.5wt%), 干燥 N₂ 保护下于 80°C 反应 3 h。随后再加入 PCL, 控制总的 NCO/OH 的比例为 1.05/1, 继续反应 3h 后加入 APTES 进行扩链得到产物。

合成产物溶剂稀释到 5wt%, 均匀涂在洁净玻璃片上, 80°C 下真空干燥 24h, 随后在空气中 110°C 干燥 24h, 得到平整的共聚物薄膜供测试。

2.3 测试及表征

2.3.1 接触角

共聚物膜的静态和动态接触角通过 CAM200 (KSV Co., Ltd.)型表面张力仪测得。静态接触角大小取三次测试的平均值。

2.3.2 表面元素分析

共聚物膜的表面元素分析通过 ESCALAB MARK II 能谱仪测得。角变换 XPS 技术是获得共聚物深度信息的有效途径, 若测试掠射角角度为 90° 时的信息深度为 d, 则测试掠射角角度为 θ 时的信息深度为 dsinθ, 通过改变掠射角, 可以获得共聚物表面不同深度的信息, 当掠射角为 90° 时, 测定的信息深度在 10nm 左右^[8]。

2.3.3 表面形貌

共聚物表面形态通过 SEIKO SPI3800N 型原子力显微镜室温条件在轻敲模式 (Tapping mode) 下进行

观察, 探针采用 SPI3800 型的 Si₃N₄ 探针。

3 结果与讨论

3.1 含氟硅氧烷改性聚氨酯的水接触角

水—聚合物之间的接触角大小可表示聚合物的疏水性或亲水性。本文合成了一系列不同含氟硅氧烷含量改性聚氨酯, 包括 5% (表示为 FPU-5, 以下类似), 10%, 15%, 25%, 35%。

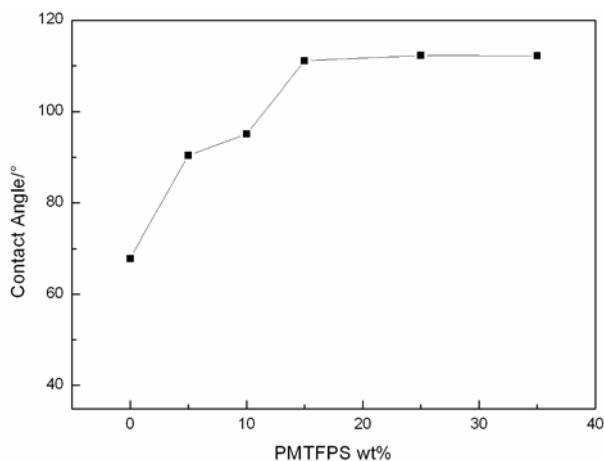


Figure 2. Water contact angle curves of PU modified with PMTFPS

图 2.含氟硅氧烷改性聚氨酯水接触角曲线

由图 2 可以看出, PMTFPS 的引入能有效改善聚氨酯的表面疏水性能, 未经改性的 PU 水接触角仅为 67°, 加入 15% 的 PMTFPS 改性后, 水接触角能迅速提高到 110°。PMTFPS 的加入量小于 15% 时, 接触角增加较快, 表面能降低; 而 PMTFPS 含量大于 15%, 接触角稳定于 110°, 变化不明显。

由于 PMTFPS 具有较低的表面能, 在成膜过程中, 含氟硅氧烷链段会向涂膜表面迁移从而形成富集, 所以少量的含氟硅氧烷链段富集在涂膜的表面就能大大的提高其疏水水性能, 当涂膜表面的含氟硅氧烷富集到一定程度时, 再继续增加含氟硅氧烷的用量, 其表面所富集的含氟硅氧烷链段不再增加, 因此其接触角会达到一个稳定的极大值。

3.2 含氟硅氧烷改性聚氨酯的表面元素组成

含氟硅氧烷改性的共聚物表现出极低的表面能和较强的疏水性能, 原因在于含氟硅氧烷链段在共聚物表面形成富积, 即使共聚物中的含氟硅氧烷含量较低, 在共聚物涂膜干燥成膜以及退火过程中, 含氟硅氧烷链段伸向与空气的界面层, 导致表面的含氟硅氧烷

Table 1. Atomic percent composition in the surface and in the bulk for different PMTFPS containing polymer**表 1. 不同 PMTFPS 含量的共聚物表面与本体中的元素组成**

PMTFPS (%)	Si (Atomic%)		C (Atomic%)		N (Atomic%)		F (Atomic%)	
	Bulk	Surface	Bulk	Surface	Bulk	Surface	Bulk	Surface
5	2.9	7.5	84.4	67.9	4.4	3.6	8.2	21.0
15	5.1	11.0	76.0	55.6	4.5	2.4	14.4	30.9
25	7.3	13.5	67.9	46.1	4.5	2.5	20.3	37.9
35	9.0	14.2	61.5	43.7	4.4	2.4	25.1	39.7
50	10.7	14.5	54.9	42.5	4.6	2.4	29.9	40.6

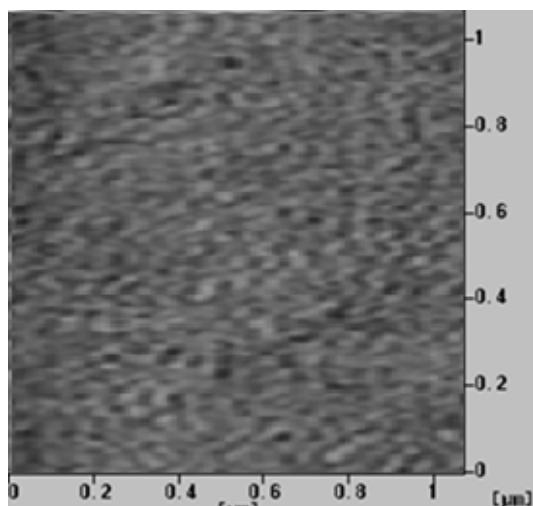
量远远高于本体中的含量，从而体现出特殊的表面性能，通过角变换 XPS 分析，本文对这种富积现象做了进一步的研究。

表 1 为 PMTFPS 改性聚氨酯共聚物膜表面与本体中的元素组成，从该表可以看出，共聚物涂膜在 110 °C退火处理 24 小时后，表面元素组成与本体内部实际组成差别较大，F、Si 元素在表面的组成远高于本体组成，而 N 元素的在表面的含量相对于本体而言要低，这与前面接触角的表征结果相吻合，聚合物表面能的降低取决于表面 F、Si 元素含量的增加，由 XPS 测得的数据证实了共聚物在成膜退火过程中，含氟硅氧烷

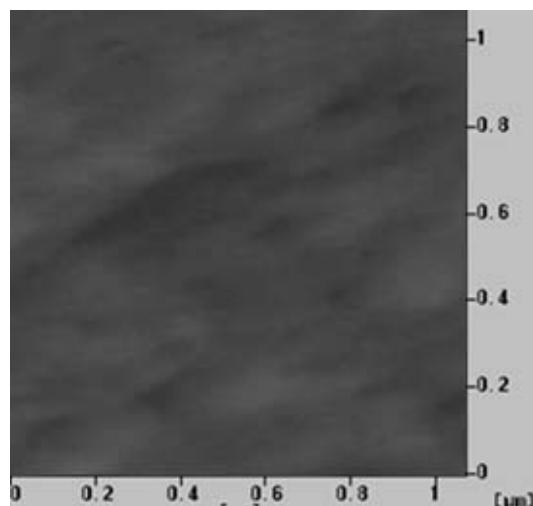
链段是趋向于空气界面的，低表面能基团在表面形成富积。

3.3 含氟硅氧烷改性聚氨酯的表面形貌

图 3 为不同含量的 PMTFPS 改性聚氨酯共聚物膜表面形貌的 AFM 相位图。由图 3 可以看出，未加入 PMTFPS 改性的聚氨酯表面呈现软硬段微相分离的相貌（图 3a）；而加入 PMTFPS 改性的共聚物膜表面未能观察到聚氨酯材料常见的微相分离形貌（图 3b），其表面几乎均为 PMTFPS 链段所覆盖。这是由于硅氧烷链段处于侧链，受主链限制较小，运动能力强，向表面富集容易，因此含氟硅氧烷链段完全覆盖了整个膜表面。



a



b

Figure 3. The AFM phase images of FPU with different PMTFPS contents (wt %): a. 0; b. 15
图 3. 不同 PMTFPS 含量的含氟硅氧烷改性聚氨酯表面 AFM 相位图 a. 0; b. 15%

4 结论

含氟硅氧烷的引入能有效降低聚氨酯的表面能，改善其表面疏水性能。加入少量的 PMTFPS，即可达到很好的疏水效果，当 PMTFPS 含量达到一定程度之后，表面含氟硅氧烷链段的估计趋于饱和，水接触角达到稳定的最大值，约为 110°，XPS 表征结果证实了氟、硅元素在表面的富集。由于 PMTFPS 链段处于聚氨酯侧链，链段向表面运动的能力较强，更容易实现表面富集，PMTFPS 改性聚氨酯表面未能观察到软硬段的微相分离形貌，而为均一的氟硅氧烷链段的富集层。

5 致谢

感谢国家自然科学基金（20576117）对本文的资助！

References (参考文献)

[1] Ying Yi, Fagen Ye, Chou Huang, etc. Studies on Curing and

Film Properties of Core/Shell Acrylic-Polyurethane Emulsion [J]. *Journal of Huazhong Normal University*, 2008, 42(1): 72-76 (Ch)

易英, 叶发根, 黄畴, 等. 核壳型丙烯酸聚氨酯乳液的固化与涂膜性能[J]. 华中师范大学学报, 2008, 42(1): 72-76.

- [2] M. Furukawa, K. Wakiyama. Deterioration of Novel Polyisoprene Elastomers in Outdoor Exposure[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 65(1): 15-24
- [3] Farhang Abbasi, Hamid Mirzadeh, Ali-Asgar Katbab. Modification of Polysiloxane Polymers for Biomedical Applications: a Review[J]. *Polymer International*, 2001, 50(12): 1279-1287
- [4] Jianming Wen, Gabor Somorjai, Florencia Lim, etc. XPS Study of Surface Composition of a Segmented Polyurethane Block Copolymer Modified by PDMS End Groups and Its Blends with Phenoxy[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(23): 7206-7213
- [5] Jean-François Berret, Damien Calvetb, André Colletc, etc. Fluorocarbon Associative Polymers[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2003, 8(3): 296-306
- [6] S. Affrossman, P. Bertrand, M. Hartshorne, etc. Surface Segregation in Blends of Polystyrene and Perfluorohexane Double End Capped Polystyrene Studied by Static SIMS, ISS, and XPS[J]. *Macromolecule*, 1996, 29(16): 1229-1234
- [7] Xiaoli Zhan, Zhenhuan Luo, Qinghua Zhang, etc. Synthesis and Characterization of Alpha-{3-[(2,3-Dihydroxy) Propoxy]-Omega-Butyl Polydimethylsiloxanes[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2009, 8(6): 729-732
- [8] Yves Deslandes, Gerald Pleiziera, David Alexander, etc. XPS and SIMS Characterisation of Segmented Polyether Polyurethanes Containing Two Different Soft Segments[J]. *Polymer*, 1998, 39(11): 2361-2366