

有机硅合成革涂层的原位构建及其性能

王文凯¹, 范浩军^{1*}, 王振亚¹, 李恒¹, 向均¹, 黄强², 陈相全²

(1. 四川大学 皮革化学与工程教育部重点实验室, 四川 成都 610065; 2. 成都硅宝科技股份有限公司, 四川 成都 610041)

摘要:为实现合成革涂层材料的以“硅”代“碳”,以端乙烯基硅油(^{Vi}PDMS^{Vi})、侧含氢硅油(PMHS)、侧乙烯基硅油(^{Vi}PMVS^{Vi})、白炭黑为原料,在热诱导下原位聚合制备了有机硅(PDMS)聚合物涂膜,并将其与基布贴合制备了有机硅合成革。通过 FTIR、电子万能试验机对 PDMS 聚合物涂膜进行了表征和力学性能测试,探究了^{Vi}PDMS^{Vi}、PMHS 活性氢、双键与活性氢物质的量比、^{Vi}PMVS^{Vi}及白炭黑对 PDMS 聚合物涂膜的拉伸强度、断裂伸长率及硬度的影响。对有机硅合成革涂层进行了热性能、低温曲挠性、耐磨性、疏水防污性测试。结果表明,^{Vi}PMVS^{Vi}和白炭黑的质量分数分别为 7%和 40%时,PDMS 聚合物涂膜力学性能提升最为显著,优化条件下制得的 PDMS 聚合物涂膜拉伸强度为 5.96 MPa,断裂伸长率为 481%,合成革涂层表现出优异的低温曲挠性、耐磨性、疏水及防污性。

关键词:有机硅;合成革;原位反应;涂层性能;皮革化学品

中图分类号:TS565 文献标识码:A 文章编号:1003-5214(2022)05-0979-09

In situ construction and performance of organosilicon synthetic leather coating

WANG Wenkai¹, FAN Haojun^{1*}, WANG Zhenya¹, LI Heng¹, XIANG Jun¹, HUANG Qiang², CHEN Xiangquan²

(1. Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China; 2. Chengdu Guibao Science and Technology Co. Ltd., Chengdu 610041, Sichuan, China)

Abstract: In order to replace “carbon” with “silicon” for the synthetic leather coating materials, polydimethylsiloxane (PDMS) polymer coatings were prepared by *in situ* polymerization reaction under thermal induction using divinyl-terminated polydimethylsiloxane (^{Vi}PDMS^{Vi}), polymethylhydrosiloxane (PMHS), divinyl-terminated polymethylvinylsiloxane (^{Vi}PMVS^{Vi}) and fume silica as main raw materials. Organosilicon synthetic leather was prepared by fitting PDMS polymer coating with base cloth. The structure and mechanical properties of PDMS polymer coatings were characterized by FTIR and electronic universal testing machine. The effects of ^{Vi}PDMS^{Vi}, PMHS active hydrogen, molar ratio of double bond to active hydrogen, ^{Vi}PMVS^{Vi} and fume silica on the tensile strength, elongation at break and hardness of PDMS polymer coating were investigated. The thermal properties, low-temperature flexing, abrasive resistance, hydrophobic and antifouling properties of organosilicon synthetic leather coating were tested. The results showed that when the mass fraction of ^{Vi}PMVS^{Vi} and fume silica was 7% and 40% respectively, the mechanical properties of PDMS polymer coating film were improved most significantly. The tensile strength of the PDMS polymer coating prepared under the optimized conditions was 5.96 MPa and the elongation at break was 481%. The synthetic leather coating exhibited excellent low-temperature flexing, abrasive resistance, hydrophobic and anti-fouling properties.

Key words: organosilicon; synthetic leather; *in situ* reaction; coating performance; leather chemicals

收稿日期: 2021-11-02; 定用日期: 2022-01-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211119

基金项目: 国家自然科学基金(22178238); 山东省重点研发(重大科技创新工程)项目(2019JZZY010355)

作者简介: 王文凯(1996—), 男, 硕士生, E-mail: 976479494@qq.com。联系人: 范浩军(1965—), 男, 教授, E-mail: fanhaojun@163.com。

从第一代聚氯乙烯 (PVC) 人造革的问世, 到外观、性能与天然皮革更为接近的第二代聚氨酯 (PU) 合成革的飞速发展, 再到结构和外观质感上真正模拟天然皮革的第三代超细纤维合成革的广泛应用, 人工革已经历了 80 多年的发展变革^[1-4]。时至今日, 人工革已完成从简单仿形到高度仿真的转变, 性能也越来越接近天然皮革, 在人们的日常生活中占据着十分重要的地位^[5]。但是, 目前合成革行业发展面临着关键原料二异氰酸酯依赖进口^[6-7]、多元醇严重依赖石化资源^[8-9]、工艺流程长、物耗高的共性技术难题的挑战, 因此, 寻找“替代碳基和石油基原料的”涂层材料和新的涂层技术成为合成革行业发展的新趋势。

有机硅, 狭义上特指聚有机硅氧烷, 原料取自地壳中的硅矿石^[10], 价廉易得, 符合可持续发展的要求。若以有机硅作为合成革涂层材料, 以“硅”代“碳”, 则可望摆脱传统涂层材料对石化资源的依赖。同时, 利用有机硅材料开发合成革涂层, 可借鉴聚合物反应注射成型技术原理^[11], 先将乙烯基硅油 (A 组分) 和含氢硅油 (B 组分) 液体原料经高速混合后直接涂覆于离型纸表面, 然后在热诱导下诱发 A、B 组分原位反应生成聚合物涂层, 制备过程中无需使用任何有机溶剂、不消耗水资源且无副产物生成, 而且有望缓解传统合成革制革工艺流程长、物耗高等问题。目前, 有机硅在合成革领域多是以防水剂^[12]、涂饰剂^[13]和手感剂^[14]等助剂的形式加以应用, 而将有机硅作为合成革涂层材料本身的研究较少。因此, 将有机硅高分子材料作为合成革涂层予以应用, 将赋予合成革优异的耐候性、耐磨性、疏水及防污性。同时, 作为世界上最大的有机硅生产国, 中国有机硅行业整体发展形势良好^[15], 为相关产业发展提供了成熟的有机硅供应链, 也使有机硅合成革具备了良好的工业化前景。

基于此, 本文拟在热诱导催化体系中原位反应生成有机硅 (PDMS) 聚合物涂膜, 将其与基布贴合来制备有机硅合成革。通过探究体系中各组分对涂膜拉伸强度、断裂伸长率及硬度的影响, 获得有机硅聚合物涂层物性的调控方法, 以期从源头上实现涂层材料的以“硅”代“碳”。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

端乙烯基硅油 (V_i PDMS V_i , 黏度和乙烯基质量分数分别为: 10000 mPa·s、0.12%; 30000 mPa·s、0.07%; 50000 mPa·s、0.06%和 80000 mPa·s、0.04%, 将其分别记为 η -10000、 η -30000、 η -50000 和 η -80000)、侧乙烯基硅油 (V_i PMVS V_i , 乙烯基质量

分数 2.30%)、侧含氢硅油 (PMHS, 活性氢质量分数分别为 0.09%、0.18%、0.82%和 1.60%, 分别记为 PMHS-0.09、PMHS-0.18、PMHS-0.82 和 PMHS-1.60), 工业级, 中蓝晨光化工研究设计院有限公司; 铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物溶液 (卡尔斯特催化剂)、2-甲基-3-丁炔-2-醇 (抑制剂), 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司; 二碘甲烷, 分析纯, 成都麦卡希化工有限公司; 气相白炭黑 (R972), 工业级, 德国赢创工业集团; 有机硅黏合剂, 工业级, 美国陶氏化学公司; 离型纸 (YF100), 东莞市英菲纸塑产品有限公司; PU 合成革 (CF-02501), 浙江昶丰新材料有限公司; PVC 人造革 (ZL-2007), 东莞市正隆皮革有限公司。

Nicolet iS 10 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; DSC-200PC 差示扫描量热仪 (DSC), 德国 Netzsch 公司; OCA200 接触角测量仪, 德国 Data physics 公司; GT-7006-V30 立式低温试验机, 日本 Hitachi 公司; YG(B)401T 马丁代尔耐磨仪, 温州大荣纺织仪器有限公司; LX-A 邵氏硬度计, 上海六菱仪器厂; UTM-6203 电子万能试验机, 深圳三思纵横科技股份有限公司; JFA-11 自动涂膜机, 广州镌恒仪器设备有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 PDMS 聚合物涂膜的制备

向 100 mL 反应瓶中依次加入 η -10000 和 η -80000 (各 10.00 g)、 V_i PMVS V_i (1.70 g)、卡尔斯特催化剂 (168 μ L) 以及 2-甲基-3-丁炔-2-醇 (28 μ L), 将其搅拌均匀后, 加入 PMHS-0.18 (2.20 g) 以及白炭黑 (9.56 g), 继续搅拌均匀后利用自动涂膜机将其涂覆于离型纸上, 混合物厚度为 0.7~1.0 mm。完成后, 将负载有机硅浆料的离型纸置于 120~130 $^{\circ}$ C 真空烘箱中加热固化 10~15 min。随后, 将制得的 PDMS 聚合物涂膜置于 70~110 $^{\circ}$ C 真空烘箱中继续固化 5~10 min, 形成连续的、均匀的薄膜, 记为 PDMS-19。PDMS 聚合物涂膜的合成路线和制备工艺如图 1 所示。

1.2.2 有机硅合成革的制备

与 PU 合成革的干法制备工艺类似, 本文采用干法移膜工艺来制备有机硅合成革, 工艺流程如图 2 所示。将 1.2.1 节制备的混合浆料均匀涂覆于离型纸上, 将负载有机硅浆料的离型纸置于 120~130 $^{\circ}$ C 真空烘箱中加热固化 10~15 min, 固化完全后涂覆有机硅黏合层, 并置于 120 $^{\circ}$ C 烘箱中加热 3~5 min, 待黏合剂烘至半干, 将 PDMS 聚合物涂膜与基布热压贴合, 再次置于 120 $^{\circ}$ C 真空烘箱中固化 10~15 min, 待黏合剂完全烘干, 完成 PDMS 聚合物涂膜与基布的粘接; 最后, 将离型纸剥离, 得到有机硅合成革。

具体方法如下：将 5 mg PDMS 聚合物涂膜放入坩埚中，盖上铝盖，加压密闭，在 N₂ 氛围下以 10 °C/min 的升温速率测试，测试温度范围-150~25 °C。低温曲挠性测试：根据 GB/T 39368—2020 和 QB/T 2224—2012 对有机硅合成革进行耐折牢度测试。将样品制成 70 mm × 25 mm 的矩形，使用立式低温试验机分别在 25 °C 和 -20 °C 下对其进行 6 × 10⁴ 次耐折牢度测试，随后观察样品表面弯折部分是否出现破损或裂纹。

耐磨性测试：根据 GB/T 21196.3—2007，对有机硅合成革涂层进行耐磨性测试。选取直径为 38 mm 的试样，安装在马丁代尔耐磨仪夹具内，作平面运动与标准磨料进行摩擦，测试负重为 96 g，磨料为 600 目砂纸，摩擦次数 5 × 10³ 次。根据样品表面磨损的直观变化，对样品的耐磨性进行初步对比，再根据试样实验前后的质量差异，求出质量损失，根据式 (1) 计算耐磨指数：

$$A = N / \Delta m \quad (1)$$

式中：A 为耐磨指数，次/mg；N 为总摩擦次数，次；Δm 为试样在总摩擦次数下的质量损失，mg。

表面能和接触角测试：采用接触角测量仪来进行液体接触角测试，测试液滴大小为 5 μL，每个样品至少测试 3 次，取平均值。并分别通过水和二碘甲烷在 PDMS 聚合物涂膜表面的接触角数据，利用 Fowker's 方程^[17]，根据式 (2)~(4) 计算 PDMS 聚合物涂膜的表面能。上述两种测试液体的表面能及分项数值如表 1 所示。

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2)$$

$$\gamma_{11}(1 + \cos\theta_{11}) = 2(\gamma_{11}^d \gamma_s^d)^{1/2} + 2(\gamma_{11}^p \gamma_s^p)^{1/2} \quad (3)$$

$$\gamma_{12}(1 + \cos\theta_{12}) = 2(\gamma_{12}^d \gamma_s^d)^{1/2} + 2(\gamma_{12}^p \gamma_s^p)^{1/2} \quad (4)$$

式中：γ_s 为固体表面能，mN/m；γ_s^d 为固体表面能的色散力部分，mN/m；γ_s^p 为固体表面能的极性力部分，mN/m；γ₁ 为液体表面能，mN/m；γ₁^d 为液体表面能的色散力部分，mN/m；γ₁^p 为液体表面能的极性力部分，mN/m；θ 为接触角，°；γ₁₁ 为水的液体表面能，mN/m；γ₁₂ 为二碘甲烷的液体表面能，mN/m。

表 1 测试液体的表面能及其分项数值^[18]

Table 1 Surface energy and its parameters of the test liquids^[18]

测试液体	γ ₁ /(mN/m)	γ ₁ ^d /(mN/m)	γ ₁ ^p /(mN/m)
水	72.8	21.8	51.0
二碘甲烷	50.8	48.5	2.3

防污（防涂鸭）性测试：用油性记号笔在有机硅合成革表面画一条约 5 cm 的直线，观察笔迹在涂层表面的收缩行为以及是否可用纸巾完全擦除且没有痕迹残留。若笔迹在合成革涂层表面有收缩现象，且能够用纸巾完全擦除，则说明该合成革涂层具有

较好的防污（防涂鸭）性能。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

η-10000、PMHS-0.18 和 PDMS 聚合物涂膜（PDMS-19）的红外光谱图如图 3 所示。从图 3 可以看出，在 PDMS 聚合物涂膜的谱图中，2160 cm⁻¹ 处代表 Si—H 键的特征吸收峰消失了，说明 η-10000 中的 C=C 键与 PMHS-0.18 中的 Si—H 键在催化剂作用下发生了硅氢加成反应。

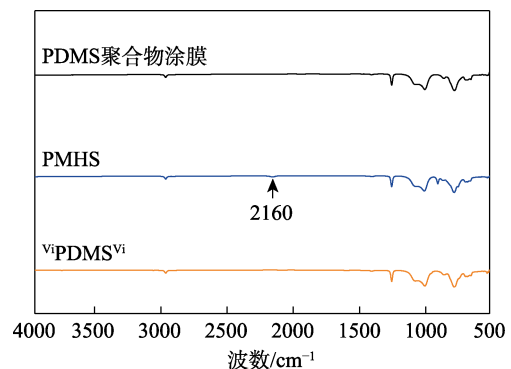


图 3 PDMS 聚合物涂膜、PMHS 和 viPDMSvi 的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of PDMS polymer coating, PMHS and viPDMSvi

2.2 PDMS 聚合物涂膜力学性能的调控

PDMS 聚合物涂膜应当同时具备一定拉伸强度 (>5 MPa)、断裂伸长率 (>400%) 及硬度 (5~60 Shore A)，才能符合合成革涂层应用要求^[5]。因此，考察了聚合物体系中各组分对 PDMS 聚合物涂膜力学性能的影响。

2.2.1 viPDMSvi 黏度对 PDMS 聚合物涂膜力学性能的影响

分别以 η-10000、η-30000、η-50000 和 η-80000 作为基础聚合物，PMHS-0.18 作为交联剂，乙烯基与活性氢物质的量比为 1:1，抑制剂用量为 24 μL，则 viPDMSvi 黏度对 PDMS 聚合物涂膜力学性能的影响见表 2。由表 2 可见，随着 viPDMSvi 黏度的增大，PDMS 聚合物涂膜的拉伸强度和硬度逐渐下降，断裂伸长率逐渐提高。不难看出，高黏度的 viPDMSvi 可赋予涂膜良好的延伸性，但拉伸强度和硬度较低；低黏度的 viPDMSvi 可赋予涂膜良好的拉伸强度和硬度，但断裂伸长率太低，所以需将不同黏度的 viPDMSvi 混合后作为 PDMS 聚合物涂膜的基础聚合物，以使涂膜同时具有良好的拉伸强度和断裂伸长率。将 η-10000 和另一不同黏度的 viPDMSvi 以质量比为 1:1 复配后作为基础聚合物，PMHS-0.18 作为交联剂，乙烯基与活性氢物质的量比为 1:1，抑制剂用量为 24 μL，不同黏度 viPDMSvi 的复配对 PDMS 聚合物涂膜力学性能的影响见表 3。

表 2 $^{Vi}PDMS^{Vi}$ 黏度对 PDMS 聚合物涂膜力学性能的影响
Table 2 Effects of $^{Vi}PDMS^{Vi}$ viscosity on mechanical properties of PDMS polymer coatings

PDMS 聚合物涂膜	$^{Vi}PDMS^{Vi}/g$				PMHS- 0.18/g	催化剂/ μL	拉伸强度/ MPa	断裂伸长 率/%	硬度/ Shore A
	η -10000	η -30000	η -50000	η -80000					
PDMS-1	20.00	0	0	0	0.48	144	0.32	417	8
PDMS-2	0	20.0	0	0	0.29	143	0.25	452	5
PDMS-3	0	0	20.00	0	0.25	143	0.19	487	3
PDMS-4	0	0	0	20.00	0.17	142	0.09	593	2

表 3 不同黏度 $^{Vi}PDMS^{Vi}$ 的复配对 PDMS 聚合物涂膜力学性能的影响
Table 3 Effect of $^{Vi}PDMS^{Vi}$ compound with different viscosity on mechanical properties of PDMS polymer coatings

PDMS 聚合物涂膜	$^{Vi}PDMS^{Vi}/g$				PMHS- 0.18/g	催化剂/ μL	拉伸强度/ MPa	断裂伸长 率/%	硬度/ Shore A
	η -10000	η -30000	η -50000	η -80000					
PDMS-5	10.00	10.00	0	0	0.39	144	0.29	449	7
PDMS-6	10.00	0	10.00	0	0.37	144	0.26	473	5
PDMS-7	10.00	0	0	10.00	0.33	143	0.25	511	4

由表 3 可见, 随着体系中基础聚合物黏度的上升, PDMS 聚合物涂膜的拉伸强度和硬度略微下降, 断裂伸长率逐渐提高。原因在于: 一方面有机硅涂膜的硬度与交联度正相关, 涂膜的交联度越大, 则硬度越大; 在不添加填料的情况下, 有机硅涂膜的交联密度仅取决于体系中乙烯基和活性氢的质量分数, 即乙烯基和活性氢越多, 涂膜的交联度越大; 另一方面本文中使用的的基础聚合物——端乙烯基硅油的双键只位于主链的两端, 侧链上只连接甲基, 因此, 端乙烯基硅油的黏度越大 (即相对分子质量越大、聚硅氧烷主链越长), 则乙烯基的质量分数越低。综上所述, 当混用黏度为 10000 和 80000 mPa·s 的端乙烯基硅油制备有机硅涂膜 (PDMS-7) 时, 交联度低于以 10000 mPa·s 的端乙烯基硅油制得的涂膜 (PDMS-1), 故 PDMS-7 的硬度较低。将 η -10000

和 η -80000 以质量比为 1 : 1 复配作为基础聚合物, 可同时赋予 PDMS 聚合物涂膜良好的拉伸强度、延伸性及硬度。

2.2.2 PMHS 含氢量对 PDMS 聚合物涂膜力学性能的影响

PMHS 作为加成型液体硅橡胶体系的交联剂, 其活性氢及位点影响着 PDMS 聚合物涂膜的力学性能。选取 η -10000 和 η -80000 各 10.00 g 复配后作为基础聚合物, 乙烯基与活性氢物质的量比为 1 : 1, 抑制剂用量为 24 μL , 则 PMHS 活性氢对 PDMS 聚合物涂膜力学性能的影响见表 4。由表 4 可见, 随着 PMHS 中活性氢质量分数的增加, PDMS 聚合物涂膜的拉伸强度和硬度均先增大后减小、断裂伸长率逐渐下降。

表 4 活性氢质量分数对 PDMS 聚合物涂膜力学性能的影响
Table 4 Effect of active hydrogen mass fraction on mechanical properties of PDMS polymer coatings

PDMS 聚合物涂膜	PMHS/g				催化剂/ μL	拉伸强度/ MPa	断裂伸长 率/%	硬度/ Shore A
	PMHS-0.09	PMHS-0.18	PMHS-0.82	PMHS-1.60				
PDMS-8	0.66	0	0	0	142	0.15	548	3
PDMS-7	0	0.33	0	0	143	0.25	511	4
PDMS-9	0	0	0.07	0	145	0.38	430	6
PDMS-10	0	0	0	0.04	141	0.05	286	1

2.2.3 乙烯基与活性氢物质的量比对 PDMS 聚合物涂膜力学性能的影响

选取 η -10000 和 η -80000 各 10.00 g 复配后作为基础聚合物, PMHS-0.18 作为交联剂, 抑制剂用量为 24 μL , 乙烯基与活性氢物质的量比对 PDMS 聚合物涂膜力学性能的影响见表 5。由表 5 可见, 随着体系中活性氢占比的增长, PDMS 聚合物涂膜的拉伸强

度、断裂伸长率及硬度均表现为先增大后减小的趋势。

2.2.4 $^{Vi}PMVS^{Vi}$ 质量分数对 PDMS 聚合物涂膜力学性能的影响

$^{Vi}PMVS^{Vi}$ 的链端、侧位均存在反应位点, 在涂膜的固化过程中同时发生交联及扩链反应, 可形成“集中交联”^[19]。本文采用 $^{Vi}PMVS^{Vi}$ 作为补强剂来调控 PDMS 聚合物涂膜的力学性能。

表 5 乙烯基与活性氢物质的量比对 PDMS 聚合物涂膜力学性能的影响

Table 5 Effect of molar ratio of vinyl to active hydrogen on mechanical properties of PDMS polymer coatings

PDMS 聚合物涂膜	PMHS-0.18/g	双键与活性氢物质的量比	催化剂/ μL	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	硬度/Shore A
PDMS-11	0.17	2 : 1	142	0.07	314	2
PDMS-7	0.33	1 : 1	143	0.25	511	4
PDMS-12	0.66	1 : 2	146	0.38	559	7
PDMS-13	0.99	1 : 3	148	0.32	525	5

选取 η -10000 和 η -80000 各 10.00 g 复配后作为基础聚合物, PMHS-0.18 作为交联剂, 乙烯基与活性氢物质的量比为 1 : 2, 以 $^{\text{Vi}}\text{PMVS}^{\text{Vi}}$ 作为补强剂, $^{\text{Vi}}\text{PMVS}^{\text{Vi}}$ 质量分数对 PDMS 聚合物涂膜力学性能的影响见表 6。由表 6 可见, 随着 $^{\text{Vi}}\text{PMVS}^{\text{Vi}}$

质量分数的增加, PDMS 聚合物涂膜的拉伸强度和硬度逐渐增加, 断裂伸长率逐渐下降。当 $^{\text{Vi}}\text{PMVS}^{\text{Vi}}$ 质量分数为 7% 时, 可在不过多影响断裂伸长率的前提下, 有效提高 PDMS 聚合物涂膜的拉伸强度和硬度。

表 6 $^{\text{Vi}}\text{PMVS}^{\text{Vi}}$ 质量分数对 PDMS 聚合物涂膜力学性能的影响

Table 6 Effect of $^{\text{Vi}}\text{PMVS}^{\text{Vi}}$ mass fraction on mechanical properties of PDMS polymer coatings

PDMS 聚合物涂膜	PMHS-0.18/g	$^{\text{Vi}}\text{PMVS}^{\text{Vi}}$ 质量分数/%	催化剂/ μL	抑制剂/ μL	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	硬度/Shore A
PDMS-12	0.66	0	148	24	0.38	559	7
PDMS-14	1.30	3	155	26	1.07	539	14
PDMS-15	1.80	5	162	27	1.85	524	18
PDMS-16	2.20	7	168	28	2.73	503	21
PDMS-17	2.70	9	175	29	3.52	439	25

2.2.5 白炭黑质量分数对 PDMS 聚合物涂膜力学性能的影响

以比表面积为 110 m^2/g 、原生粒径为 16 nm 的气相白炭黑作为 PDMS 聚合物涂膜补强填料。选取 η -10000 和 η -80000 各 10.00 g 复配后作为基础聚合物, 2.20 g PMHS-0.18 作为交联剂, 乙烯基与活性氢物质的量比为 1 : 2, 补强剂 $^{\text{Vi}}\text{PMVS}^{\text{Vi}}$ 质量分数为 7%, 催化剂用量为 168 μL , 抑制剂用量为 28 μL , 白炭黑质量分数对 PDMS 聚合物涂膜力学性能的影响见表 7。

表 7 白炭黑质量分数对 PDMS 聚合物涂膜力学性能的影响

Table 7 Effect of fume silica mass fraction on mechanical properties of PDMS polymer coatings

PDMS 聚合物涂膜	白炭黑质量分数/%	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率/%	硬度 / Shore A
PDMS-16	0	2.73	503	21
PDMS-18	20	4.87	499	45
PDMS-19	40	5.96	481	58
PDMS-20	60	5.31	301	70

由表 7 可见, 随着白炭黑质量分数从 0 增至 60%, PDMS 聚合物涂膜的拉伸强度先增大后减小, 硬度逐渐增大, 断裂伸长率逐渐下降。

综上所述, 制备具有良好力学性能的 PDMS 聚

合物涂膜 (PDMS-19) 的最优条件是: 将 η -10000 和 η -80000 以质量比为 1 : 1 复配后作为基础聚合物, PMHS-0.18 作为交联剂, 乙烯基与活性氢物质的量比为 1 : 2, 补强剂 $^{\text{Vi}}\text{PMVS}^{\text{Vi}}$ 质量分数为 7%, 白炭黑质量分数为 40%。制得 PDMS 聚合物涂膜拉伸强度为 5.96 MPa, 断裂伸长率为 481%, 硬度为 58 Shore A, 满足合成革涂层力学性能的要求。

2.3 有机硅合成革涂层的主要性能

将涂膜 PDMS-19 与基材贴合, 制得有机硅合成革, 并对其涂层进行低温曲挠性、耐磨性、疏水及防污性等物性测试。

2.3.1 有机硅合成革涂层低温曲挠性

通过测定聚合物涂膜的 T_g 来表征合成革涂层的耐寒性, 结果见图 4。由图 4 可见, 有机硅合成革涂层的 T_g 为 $-122.9\text{ }^\circ\text{C}$, 而文献中报道常用的 PU 合成革涂层的 T_g 为 $-35\text{ }^\circ\text{C}$, PVC 人造革涂层的 T_g 为 $87\text{ }^\circ\text{C}$ ^[20], 表明有机硅合成革涂层的耐寒性要明显优于 PU 合成革及 PVC 人造革涂层。这是因为, 有机硅聚合物分子结构呈螺旋状, 链段分子间相互作用力小、主链柔软易旋转, Si—C 键侧基转动位阻小; 尤其当侧基为甲基时, 键长约为 0.188 nm, 甲基可绕 Si—C 轴自由旋转, 到 $-195\text{ }^\circ\text{C}$ 也不停止^[21], 赋予了聚硅氧烷分子链较好的低温柔顺性, 因此, 有机硅合成革涂层表现出优异的耐寒性。

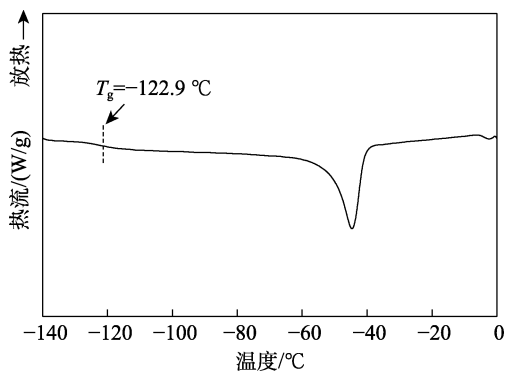
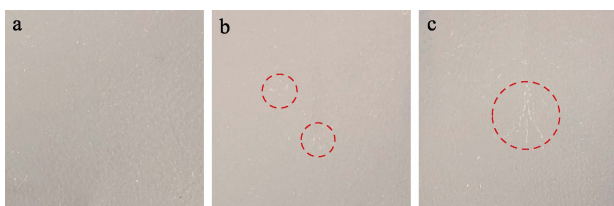


图4 有机硅合成革涂层 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curve of PDMS synthetic leather coating

分别在常温 (25 °C) 和低温 (-20 °C) 条件下对有机硅合成革进行 6×10^4 次耐折牢度测试, 来检测样品是否满足不同温度条件下的使用需求, 结果见图 5。如图 5 所示, 与空白样相比, 经过常温和低温耐折牢度测试的有机硅合成革涂层表面仅出现了少量折纹而没有破损或裂纹现象。根据 QB/T 2224—2012 对低温耐折牢度的要求 (在 -10 °C 下进行 $\geq 6 \times 10^4$ 次的曲挠, 试样不出现目测能观察到的破损及裂纹, 即为优等品) 判断, 有机硅合成革涂层具备良好的低温曲挠性。



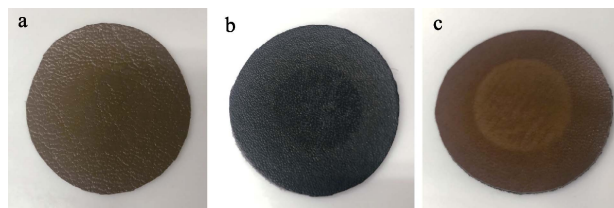
a—空白样; b—常温测试; c—低温测试

图5 低温耐曲挠性测试

Fig. 5 Low-temperature flexural resistance test

2.3.2 有机硅合成革涂层耐磨性

通过马丁代尔耐磨仪来测定 PDMS 合成革、PU 合成革及 PVC 人造革涂层的耐磨性能, 观察革涂层表面的磨损情况 (图 6), 并通过各种革的质量变化, 计算其耐磨指数。由图 6 可见, 3 种样品经过摩擦实验, 表面均出现一定程度的磨损, 其中 PVC 和 PU 人工革涂层的磨损程度较高、涂层表面破损和掉色现象明显, 而有机硅合成革涂层的磨损程度较低、表面纹路依然清晰; 同时经式 (1) 计算得出, 有机硅合成革涂层的耐磨指数为 157.9 次/mg, 高于 PU 合成革 96.7 次/mg 和 PVC 人造革的 56.6 次/mg, 表明有机硅合成革涂层具有良好的耐磨性能。通常, 聚合物涂层的耐磨性与涂层的强度、韧性及回弹性密切相关^[22], 而聚硅氧烷主链的 Si—O—Si 键的键角和键长较大, 分子链非常柔软, 因而涂层的韧性和回弹性好, 同时涂膜表面光滑、细腻。因此, 有机硅合成革涂层表现出优异的耐磨性能。



a—PDMS; b—PU; c—PVC

图6 不同种类革用涂层耐磨性测试

Fig. 6 Abrasion resistance test of different types of leather coatings

2.3.3 有机硅合成革涂层的疏水、防污及黏合性

通过测定聚合物涂膜的接触角和表面能来表征有机硅合成革涂层的疏水性。经测试, 在 0 s 时 (液滴刚滴到涂层表面), 合成革涂层的水接触角为 112.4°, 二碘甲烷接触角为 73.5°, 经式 (2)~(4) 计算出有机硅合成革涂层的表面能为 21.3 mN/m。同时, 如图 7 所示, 在 0~180 s 内, 水接触角只下降了 7.3°, 表明有机硅合成革涂层具有优异的疏水性能^[23]。而文献中报道常用的 PU 合成革涂层的水接触角为 67.4°、表面能为 44.0 mN/m; PVC 人造革涂层的水接触角为 78.0°, 表面能为 33.0~38.0 mN/m^[24], 表明有机硅合成革涂层的疏水性要明显优于 PU 合成革及 PVC 人造革涂层。这是因为, 聚硅氧烷以 Si—O—Si 为主链, 虽然 Si—O 键的键能高达 460.5 kJ/mol, 但是其侧链上大量的低键能甲基起到了屏蔽作用, 使聚硅氧烷具有极低的表面能; 同时聚硅氧烷侧链中的氢原子和水中氢原子相互排斥, 使得水分子难以与聚硅氧烷主链上的氧接近, 从而使得有机硅合成革涂层表现出优异的疏水性。

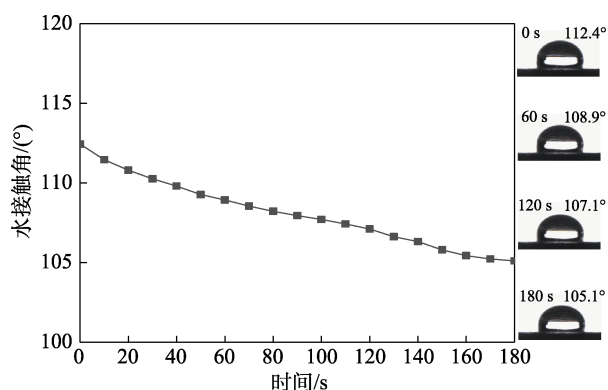


图7 有机硅合成革涂层水接触角随时间变化

Fig. 7 Change of water contact angle of PDMS synthetic leather coating with time

涂层防污性也是一直困扰国内外制革业的技术难题。美国 3M 公司防污处理剂为溶剂型产品, 日本旭硝子公司“旭防护剂 E 系列”也只能耐水性笔涂鸦, 无法防止油性笔涂鸦。本课题组首次阐明了涂层防涂鸦机理: 即降低涂层表面能 (降低润湿)

→提升致密性(防止渗透)→封闭极性基团(削弱互作)^[25]。

对 PDMS 合成革的防污性能进行了测试,结果见图 8。如图 8 所示,油墨在有机硅合成革涂层表面发生了明显的收缩行为,当油墨停止收缩后,有机硅合成革涂层表面的笔迹可以用纸巾轻易地清除干净,表明所制备的有机硅合成革涂层具有优异的防污性能。

从前文中讨论可知,有机硅合成革涂层具有极低的表面能和高的油水接触角,油墨在涂层表面难以润湿铺展;同时在有机硅合成革涂层制备过程中,通过调控体系中 C=C 与 Si-H 的质量分数,提高了涂层的交联度和致密度,油墨等污染小分子难以渗透到合成革涂层内部;除此之外,有机硅合成革涂层中的极性基团极少,油墨与涂层之间的相互作用力微弱,这使油墨在涂层表面黏附力较小,易于被清除。因此,有机硅合成革涂层表现出优异的防污(防涂鸦)性能。

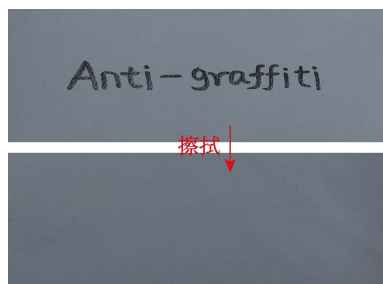


图 8 防污性能测试

Fig. 8 Anti-fouling performance test

通过测试 PDMS 聚合物涂膜与超纤维布之间的 T 型剥离强度来表征有机硅合成革涂层的黏合性,结果见图 9。

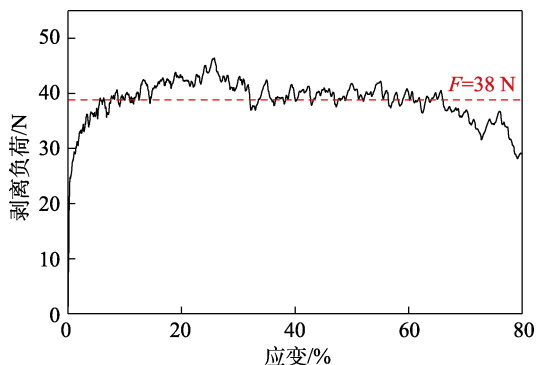


图 9 T 型剥离强度测试

Fig. 9 T-type peel strength test

如图 9 所示,PDMS 聚合物涂膜的剥离负荷为 38 N,根据 GB/T 8949—2008 对干法聚氨酯人造革的物性要求可知:人工革涂层的剥离负荷应 >20 N。

但在实际生产中,合成革涂层的剥离负荷需达到 50 N 以上^[5],才能得到品质上乘的合成革产品。因此,有机硅合成革涂层的黏合性能还有较大的提升空间。

3 结论

本文将有机硅材料应用于合成革涂层,实现了以“硅”代“碳”,为制备非石油基生态合成革提供了新路径,有望解决传统合成革涂层材料依赖石化资源、制革流程高能耗和物耗的共性技术难题;同时中国有机硅原料供应链发展成熟,因此,有机硅合成革具有良好的市场前景。

通过对 PDMS 聚合物涂膜力学性能的调控,探讨了涂膜力学性能的影响因素,最优条件下制得的 PDMS 聚合物涂膜拉伸强度为 5.96 MPa,断裂伸长率为 481%,硬度为 58 Shore A,满足合成革涂层力学性能的要求。

合成革涂层物性检测发现,所制备的有机硅合成革涂层表现出优异的低温曲挠性、耐磨性、疏水性及防污性,但涂层的黏合性能还有待进一步提升。

参考文献:

- [1] HONARKAR H. Waterborne polyurethanes: A review[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2017, 39(4): 507-516.
- [2] YANG J J (杨建军), ZHANG J A (张建安), WU Q Y (吴庆云), *et al.* Research progress on modification of water-based polyurethane resin for synthetic leather[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2013, 30(3): 241-247.
- [3] TIAN S Q. Recent advances in functional polyurethane and its application in leather manufacture: A review[J]. Polymers, 2020, 12(9): 1996.
- [4] FENG J Y (冯见艳), WANG X C (王学川), ZHANG Z (张哲), *et al.* Analysis and discussion on the development trend of green clean production of polyurethane synthetic leather[J]. Leather Science and Engineering (皮革科学与工程), 2018, 28(1): 25-29, 45.
- [5] FAN H J (范浩军), CHEN Y (陈意), YAN J (颜俊). Artificial leather/synthetic leather materials and technology[M]. Beijing: China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 2017: 9-16, 54, 78.
- [6] WANG C, WU Z J, TANG L Y, *et al.* Synthesis and properties of cyclic carbonates and non-isocyanate polyurethanes under atmospheric pressure[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 127: 359-365.
- [7] QIAN B Z (钱伯章). Markets and supply/demand of special isocyanates at home and abroad[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials (化学推进剂与高分子材料), 2012, 10(5): 36-40.
- [8] ZHANG C Q, MADBOULY S A, KESSLER M R, *et al.* Biobased polyurethanes prepared from different vegetable oils[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(2): 1226-1233.
- [9] YANG Y Z (杨玉姿), XU D (徐丹), YONG Q W (雍奇文), *et al.* A review of research on non-isocyanate polyurethane[J]. Polyurethane Industry (聚氨酯工业), 2020, 35(5): 5-8.
- [10] SUN Z, WEN J T, WANG W K, *et al.* Polyurethane covalently modified polydimethylsiloxane (PDMS) coating with increased surface energy and re-coatability[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 146: 105744.

- [11] DOMINE J D, GOGOS C G. Simulation of reactive injection molding[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1980, 20(7): 845-858.
- [12] ZHOU J H (周建华), WANG L (王琳), LI Y (李燕), *et al.* Synthesis and application of POSS/organosilicon modified polyacrylate fluoride-free waterproof agent[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(11): 2368-2376.
- [13] ZHU J Q (朱建琴), DAI W Q (戴文琪), LI X Y (郦向宇). Synthesis and application of siloxane-modified aliphatic aqueous polyurethane finishing agents for synthetic leather[J]. *Plastics Additives (塑料助剂)*, 2017(4): 16-19.
- [14] YAO Q D (姚庆达), WANG X Z (王小卓), WEN H T (温会涛), *et al.* Synthesis process of graphene-modified silicone feeling agent and its application on leather finishing[J]. *Leather and Chemicals (皮革与化工)*, 2019, 36(2): 1-7, 13.
- [15] HU J (胡娟), LI W Q (李文强), ZHANG X L (张晓莲), *et al.* Progress of silicone industry in China in 2020[J]. *Silicone Material (有机硅材料)*, 2021, 35(3): 63-86.
- [16] KWON Y D, JUN S H, SONG J M. Lifetime analysis of rubber gasket composed of methyl vinyl silicone rubber with low-temperature resistance[J]. *Mathematical Problems in Engineering*, 2015, 20: 1-9.
- [17] FOWKES F M. Attractive forces at interfaces[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1964, 56(12): 40-52.
- [18] CAS S, REF T. Surface tension values of some common test liquids for surface energy analysis[DB/OL]. [2021-11-13]. <http://www.surface-tension.de>.
- [19] CHEN K X, KANG M, LU A, *et al.* Visualization of silica dispersion state in silicone rubber by fluorescent labeling[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(6): 5149-5159.
- [20] XU G W (许戈文). *Waterborne polyurethane material*[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2007: 18-23.
- [21] XIE J, HU J, LIN X D, *et al.* Robust and anti-corrosive PDMS/SiO₂ superhydrophobic coatings fabricated on magnesium alloys with different-sized SiO₂ nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 457(11): 870-880.
- [22] YANG W, DU X S, DU Z L, *et al.* Effect of crosslinking on the surface free energy and surface reorganization of waterborne fluorinated polyurethane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(10): 47167.
- [23] GUO J C (郭锦程). Study on preparation and performance of wear-resistant super-hydrophobic coating[D]. Taiyuan: North University of China (中北大学), 2021.
- [24] SUI Y (隋燕), QIAN Y (钱英), PENG Y L (彭跃莲), *et al.* Study on the compatibility of PVC/PVB blend film[C]//China Membrane Science and Technology Conference (中国膜科学与技术报告会), 2003: 131-134, 139.
- [25] WEN J T, SUN Z, XIANG J, *et al.* Preparation and characteristics of waterborne polyurethane with various lengths of fluorinated side chains[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 610-618.

(上接第 926 页)

- [6] ENDERS D, NIEMEIER O, HENSELER A. Organocatalysis by *N*-heterocyclic carbenes[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(12): 5606-5655.
- [7] CLAVIER H, NOLAN S P. *N*-heterocyclic carbenes: Advances in transition metal-mediated transformations and organocatalysis[J]. *Annual Reports Section B*, 2007, 103: 193-222.
- [8] DVORAK C A, RAWAL V H. Catalysis of benzoin condensation by conformationally-restricted chiral bicyclic thiazolium salts[J]. *Tetrahedron Letters*, 1998, 39(19): 2925-2928.
- [9] KNIGHT R L, LEEPER F. Synthesis and asymmetric induction by chiral bicyclic thiazolium salts[J]. *Tetrahedron Letters*, 1997, 38(20): 3611-3614.
- [10] HUNG C T, LIU L L, WANG J J, *et al.* Acidity and alkylation activity of 12-tungstophosphoric acid supported on ionic liquid-functionalized SBA-15[J]. *Catalysis Today*, 2019, 327: 10-18.
- [11] GIACALONE F, GRUTTADAURIA M. Covalently supported ionic liquid phases: An advanced class of recyclable catalytic systems[J]. *ChemCatChem*, 2016, 8(4): 664-684.
- [12] GARMENDIA S, LAMBERT R, WIROTIUS A L, *et al.* Facile synthesis of reversibly crosslinked poly(ionic liquid)-type gels: Recyclable supports for organocatalysis by *N*-heterocyclic carbenes[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 107: 82-88.
- [13] BORTOLINI O, CAVAZZINI A, DAMBRUOSO P, *et al.* Thiazolium-functionalized polystyrene monolithic microreactors for continuous-flow upolung catalysis[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(10): 2981-2992.
- [14] KUZMICZ D, COUPILLAUD P, MEN Y J, *et al.* Functional mesoporous poly(ionic liquid)-based copolymer monoliths: From synthesis to catalysis and microporous carbon production[J]. *Polymer*, 2014, 55(16): 3423-3430.
- [15] PINAUD J, VIGNOLLE J, GNANOU Y, *et al.* Poly(*N*-heterocyclic-carbene)s and their CO₂ adducts as recyclable polymer-supported organocatalysts for benzoin condensation and transesterification reactions[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(7): 1900-1908.
- [16] QIAN C W, YAO C S, YANG L J, *et al.* Preparation and application of silica films supported imidazolium-based ionic liquid as efficient and recyclable catalysts for benzoin condensations[J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150: 1389-1396.
- [17] QIAN C W (钱存卫), PANG Y (庞艳), FANG D (方东), *et al.* Synthesis and bioactivities of new triazole compounds containing aryl ether[J]. *Chinese Journal of Pesticide Science (农药学报)*, 2013, 15(3): 44-48.
- [18] QIAN C W (钱存卫), ZHU W Q (朱文倩), LIU J L (刘俊龙), *et al.* Chitosan@Cu₂O as a facile, efficient and reusable catalyst for ligand-free C—O and C—N coupling[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry (有机化学)*, 2019, 39(6): 1695-1703.
- [19] IWAMOTO K, KIMURA H, OIKE M, *et al.* Methylene-bridged bis(benzimidazolium) salt as a highly efficient catalyst for the benzoin reaction in aqueous media[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2008, 6(5): 912-915.
- [20] SONG Y (宋燕), WANG H L (王海玲), ZHU Z L (朱兆连), *et al.* Preparation and characterization of modified attapulgite and its adsorption to 4-chlorophenol[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报)*, 2012, 6(12): 4481-4486.
- [21] COUPILLAUD P, PINAUD J, GUIDOLIN N, *et al.* Poly(ionic liquids) based on imidazolium hydrogen carbonate monomer units as recyclable polymer-supported *N*-heterocyclic carbenes: Use in organocatalysis[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, 51(21): 4530-4540.