

文章编号: 1008-9357(2021)04-0379-08

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20210231001

有机硅改性水性聚氨酯涂层的制备及其防污性能

李敏, 韩龙, 郭旭虹, 王杰

(华东理工大学化工学院, 大型工业反应器工程教育部工程研究中心,
化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要: 以甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚己二酸-1,4-二醇酯(PCL2000)和羟基硅油(PDMS)为主要原料, 合成了一系列有机硅改性的水性聚氨酯(PU)涂层。采用红外光谱、粒径分析、差示扫描量热、热重分析、接触角分析、偏光显微分析等表征了材料的结构与性能。将涂覆了改性PU涂层的面板浸泡在河水中, 对比了不同质量分数PDMS的PU涂层的实际防污效果。结果表明: 随着 $w(\text{PDMS})$ 的增加, 涂层的热稳定性增加, 表面自由能逐渐降低至 13.87 mJ/m^2 ; PDMS的引入降低了PU涂层的弹性模量和玻璃化转变温度并增强了涂层的疏水性。河水挂板测试表明: PDMS改性的PU涂层具有良好的防污性能; 经过计算验证了PDMS改性PU涂层的防污性能可以由涂层的弹性模量与表面自由能乘积的平方根来预测。

关键词: 羟基硅油; 水性聚氨酯; 防污涂层; 面板测试

中图分类号: TQ637

文献标志码: A

Preparation and Antifouling Properties of Silicon-Modified Waterborne Polyurethane Coatings

LI Min, HAN Long, GUO Xuhong, WANG Jie

(Engineering Research Center of Large-Scale Reactor Engineering and Technology of Ministry of Education, State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Silicone can be used to improve the antifouling properties of polyurethane (PU) coatings. A series of uniform and stable nano-scale waterborne PU were prepared by using toluene diisocyanate (TDI), polycaprolactone diol (PCL2000) and hydroxy-terminated polydimethylsiloxane (PDMS) as the main raw materials. Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), dynamic light scattering (DLS), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), polarizing microscope (PM) were used to test the structures and properties of the material. Subsequently, the coatings with different PDMS mass fractions ($w(\text{PDMS})$) were painted on the panels and immersed in the river. The practical antifouling levels of the materials were tested. Results showed that the thermal stability of the film increased with the increase of $w(\text{PDMS})$. While the surface free energy (γ), gradually decreased to 13.87 mJ/m^2 . PDMS reduced the glass transition temperature (T_g) of the

收稿日期: 2020-12-31

基金项目: 国家自然科学基金(51403062)

作者简介: 李敏(1994—), 女, 硕士生, 主要从事硅改性聚氨酯防污涂料的研究。E-mail: limin4750@163.com

通信联系人: 王杰, E-mail: jiewang2010@ecust.edu.cn

引用格式: 李敏, 韩龙, 郭旭虹, 等. 有机硅改性水性聚氨酯涂层的制备及其防污性能 [J]. 功能高分子学报, 2021, 34(4): 379-386.

Citation: LI Min, HAN Long, GUO Xuhong, *et al.* Preparation and Antifouling Properties of Silicon-Modified Waterborne Polyurethane Coatings [J]. Journal of Functional Polymers, 2021, 34(4): 379-386.

material, and enhanced the water resistance of the coatings. Besides, the addition of silicon oil effectively reduced the elastic modulus (E) of the coatings. Correlation (between the theory that the adhesion of pollutants on antifouling coating is positively relevant to the square root of the product of the elastic modulus of the coating and the surface energy and the actual antifouling level (coatings actually immersed in water)) was explored. Results showed that the PDMS-modified PU had excellent antifouling performance, and the actual antifouling effect of the coating was consistent with the calculation results of the theoretical reference value $\sqrt{\gamma \cdot E}$.

Key words: polydimethylsiloxane; waterborne polyurethane; antifouling coating; panel test

生物淤积主要由水体中的微生物(如细菌、硅藻和微藻)引起,这些微生物能迅速吸附有机大分子并形成生物膜,使多细胞微生物进一步牢固地附着于船体表面^[1]。这对航行十分不利,全球每年因此所损失的费用高达2 000亿美元^[2]。目前,市场上大多采用自抛光型防污涂料来防止船舶污损,但以有机锡为代表的防污剂对海洋环境具有严重的负面影响,已被国际海事组织(IMO)在全球范围内禁用^[3,4]。采用有机硅改性的低表面能防污涂层使得微生物难以附着或附着后易脱落,其物理除污原理有望彻底解决防污涂料带来的环境污染问题^[5]。

有机硅树脂具有较高的热稳定性以及较低的玻璃化转变温度和表面自由能,可作为优异的涂层防污剂^[6]。羟基硅油(PDMS)是端基为羟基的线性聚二甲基硅氧烷^[7],它具有相对较弱分子间力的甲基以及较强(Si—O:键能447.98 kJ/mol)和柔韧(Si—O—Si:键角 $140^\circ \sim 156^\circ$)的硅氧烷骨架^[8],其分子间的弱相互作用表现为较大的分子间距与摩尔体积($75.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$)和较低的内聚能密度,在 $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ 下甲基易围绕Si—O键旋转^[9]。聚氨酯(PU)是由柔性软段和刚性硬段连续交替排列而成的一种嵌段高分子聚合物^[10]。与大多数聚合物相比,PU具有良好的耐热性、柔韧性和基材附着力^[11]。大分子二元醇、二异氰酸酯、扩链剂等多种单体均可用于合成改性PU。将PU与低表面能的有机硅结合,可获得兼具优异防污性能和力学性能的涂料^[12]。

PDMS中的甲基能在聚合物-空气界面形成高度疏水覆盖层^[13],当PDMS与PU体系浸泡在污浊环境中时,表面能较低($16 \sim 21 \text{ mJ/m}^2$)^[14]的硅氧烷组分可迁移并锚定到涂层表面防止污染物附着^[15]。有研究表明,污垢或者微生物对涂层的附着不仅与其表面自由能有关,还与涂层的弹性模量有关,污垢或者微生物对涂层的黏附力(F)跟涂层的弹性模量(E, MPa)与表面自由能($\gamma, \text{mJ/m}^2$)乘积的平方根即 $\sqrt{\gamma \cdot E}$ 呈一定的正相关性^[16,17]。因此,该参数可以作为筛选防污涂料的关键。此外,水性PU相比于溶剂型PU更加安全环保,因为水乳液在干燥过程中只有水挥发,可减少有机挥发性物质(VOCs)的排放^[18]。Galhenage等^[19]将硅油通过物理共混的方式引入PU体系中,苯甲基硅油能够不断地滑移至涂层表面形成较为稳定的硅基防污界面。他们制备的涂层能有效降低大污垢生物的附着强度,尤其对林沙藻有优异的防污效果,但当硅油释放结束时,涂层的防污效果迅速下降。Rahman等^[20]利用PDMS制备了一系列水性PU涂层,经过90 d的海水挂板测试,改性后的涂层污染面积由改性前的99%下降到5%,但改性后涂层的拉伸强度由改性前的32 MPa下降到15 MPa。因此,开发坚固耐用的有机硅改性水性PU涂层成为当前的研究热点。

本文将甲苯二异氰酸酯(TDI)、PDMS、聚己二酸-1,4-丁二醇酯(PCL2000)和PDMS采用一步合成的方式进行共聚,制备了一系列不同PDMS质量分数的水性PU乳液,并将其干燥制成涂层,探究了该水性PU的结构和性能。结果表明,PDMS能有效改善PU涂层的疏水性、热稳定性、力学性能及防污效果。利用PDMS的端羟基,以化学共聚的方式将其引入到PU体系中,使涂层具有良好力学强度的同时还能长效保持低表面能。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

TDI、1,4-丁二醇(BDO)、2,2-双(羟甲基)丙酸(DMPA):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;PCL2000:分析纯,济宁华凯树脂有限公司;PDMS:嘉兴科瑞有机硅有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、三乙胺(TEA)、乙二胺(EDA)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮(0.4 nm分子筛干燥):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 实验步骤

在装有机械搅拌棒、温度计、回流冷凝管的四口烧瓶中,控制 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})=1.2$,依次加入经真空脱

水处理的计量 PDMS、PCL2000、TDI($w(\text{TDI})=18.0\%$)和少量催化剂 DBTDL, N_2 保护下搅拌均匀, $75\text{ }^\circ\text{C}$ 下预聚 2 h 后加入 DMPA 和 BDO 扩链($w(\text{DMPA})=3.5\%$ 、 $w(\text{BDO})=2.0\%$), 升温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 继续反应 1 h, 聚合过程中适时加入少量丙酮稀释聚合物; 然后冷却至室温, 按中和度 100% 加入三乙胺中和 30 min; 随后滴加混有少量 EDA 的去离子水乳化, 旋蒸除去体系中残留的丙酮, 制得一定固含量的改性 PU; 最后, 将一定量的改性 PU 乳液样品涂覆在聚四氟乙烯模具和铝板上, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h 至涂层质量不再变化。将制成的涂层用于红外、热重、拉伸和表面防污性能等测试。PDMS 改性 PU 的合成路线如图 1 所示。当 $w(\text{PDMS})$ 分别为 0、3.8%、7.6%、11.5%、15.3% 时, 所得样品分别标记为 PU、PUSi-1、PUSi-2、PUSi-3、PUSi-4。

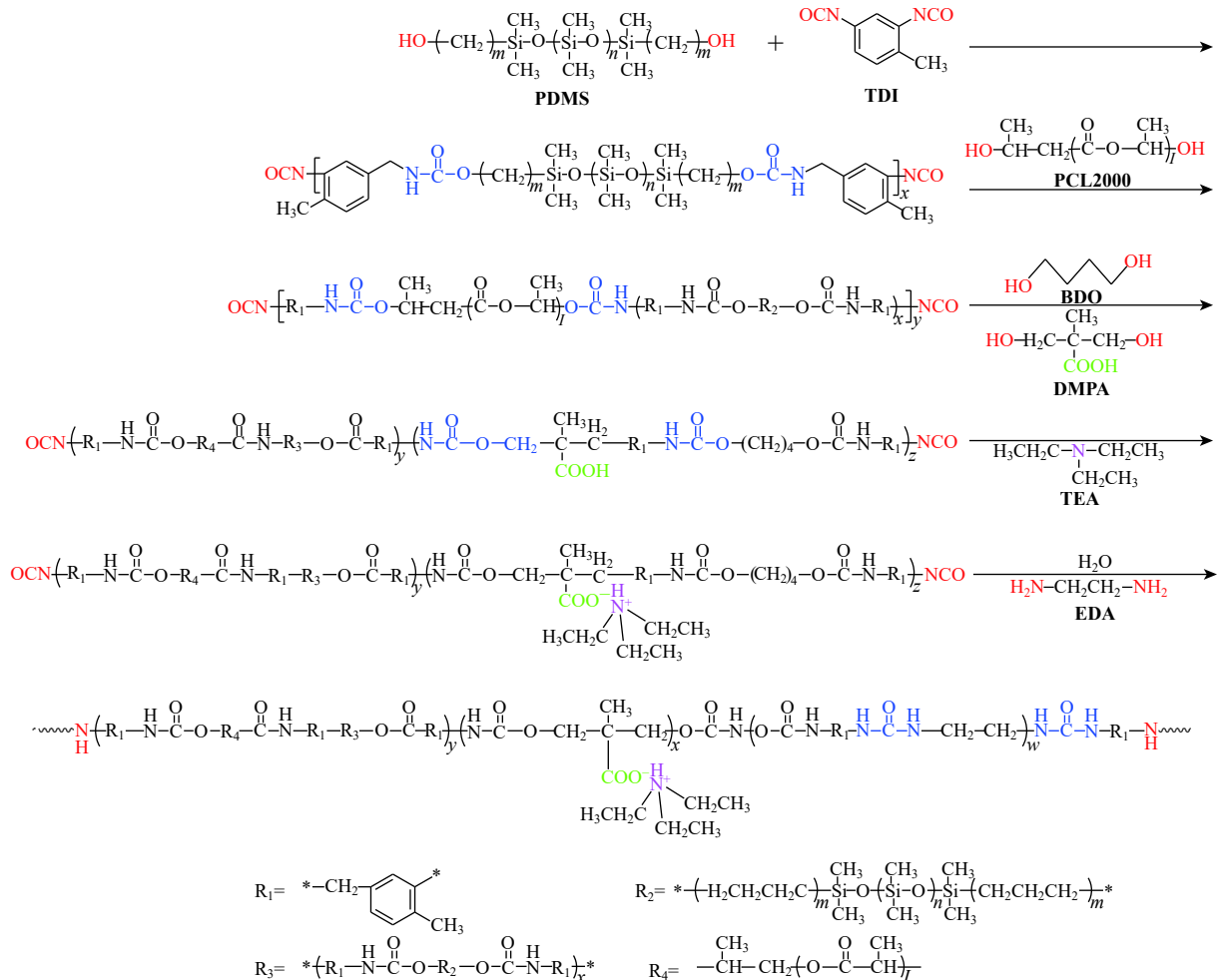


图 1 PDMS 改性 PU 的合成路线

Fig. 1 Synthesis process of PDMS modified PU

1.3 测试与表征

红外光谱: 美国 Thermo Nicolet 公司 Bruker Vertex 70 型傅里叶红外光谱 (FT-IR) 仪, 扫描范围 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

样品粒度和分散性: 美国 PSS 粒度仪公司 Nicomp380 型动态光散射 (DLS) 仪。

样品的稳定性: 中国湘仪离心机仪器有限公司 TG18-WS 型离心机。

乳液的玻璃化转变温度 (T_g): 美国 Perkin Elmer 公司 DSC 8500 型差示量热扫描 (DSC) 仪, 氮气氛围, 加热速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 $-40\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 。

热重分析 (TGA): 美国 TA 仪器公司 Q5000IR 型热重分析仪, 氮气氛围, 加热速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 $25\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 。

接触角: 德国 Data physics 公司 OCA50 接触角测量仪。

力学性能: 中国济南恒品公司 HP-WDW 万能试验拉伸机, 乳液在聚四氟乙烯模具 ($75\text{ mm}\times 2\text{ mm}\times 2\text{ mm}$)

中干燥制成涂层样品,拉伸速率为 50 mm/min。

涂层的防污性能: 改性 PU 乳液涂覆在铝板 (65 mm×35 mm×2 mm) 上形成涂层后, 置于河水中浸泡 90 d, 定期观察其表面污染物附着情况。

2 结果与讨论

2.1 改性 PU 乳液的稳定性及粒径分布

随着 $w(\text{PDMS})$ 的增加, 改性 PU 乳液的平均粒径由 70.4 nm 增大到 111.3 nm, 乳液粒径的平均分布系数 (PDI) 也不断增大, 但粒径分布均一。这是由于 PDMS 中的硅链段在乳化过程中发生蜷曲并相互靠近形成了疏水性聚集体, 一定程度上影响了胶粒的自乳化过程, 导致粒径增大、分散性变差^[21]。在不同 $w(\text{PDMS})$ 条件下制备的水性 PU 乳液均具有很好的稳定性, 通过肉眼观察样品泛蓝光 (图 2), 以 3 000 r/min 离心 15 min 后乳液依然保持透明均匀且无分层, 表明乳液可稳定储存 180 d 以上^[22]。

2.2 红外光谱

样品的红外谱图如图 3 所示, 3 334 cm^{-1} 处的仲氨基—N—H 特征峰和 1 658 cm^{-1} 处酰胺中的—C=O 特征峰说明—N=C=O (TDI) 与—OH (PCL2000, PDMS) 发生了聚合, 并且 2 260~2 280 cm^{-1} 处几乎没有—N=C=O 的吸收峰, 说明异氰酸酯基团已经反应完全。1 730 cm^{-1} 处酯基中的—C=O 特征峰说明 PCL2000 已接入聚合物链中。随着 $w(\text{PDMS})$ 的增加, 1 240 cm^{-1} 和 800 cm^{-1} 处的—SiCH₃ 特征峰和 1 060 cm^{-1} 处的—Si—O—Si—特征峰有所增强。

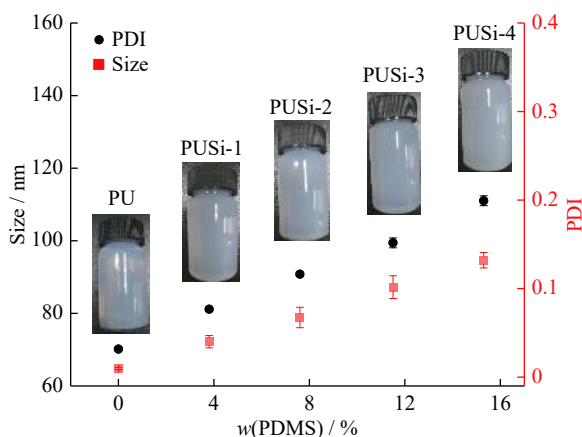


图 2 改性 PU 乳液的粒径及 PDI

Fig. 2 Particle size and PDI of modified PU emulsion

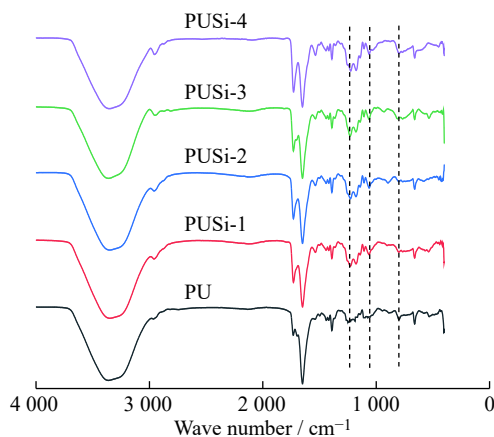


图 3 样品的红外谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of samples

2.3 DSC 分析

PU 和 PUSi-4 的玻璃化转变温度 (T_g) 如图 4 所示。引入 PDMS 后, PU 的 T_g 由 $-9.0\text{ }^\circ\text{C}$ 降低到 $-13.2\text{ }^\circ\text{C}$, 焓变由 119.9 J/g 增大到 140.2 J/g。这说明 PDMS ($T_g = -124 \sim -126\text{ }^\circ\text{C}$)^[23] 能降低样品的 T_g 。此外, Si—O 键 (447.98 kJ/mol) 的键能比 C—C 键 (346.9 kJ/mol) 和 C—O 键 (357.8 kJ/mol) 的相应值高, 因此 PUSi-4 的焓变高于 PU 的相应值^[24]。

2.4 耐热性

通过 TGA 测定样品的热降解过程发生在 200~450 $^\circ\text{C}$ (图 5)。样品的热降解分为 2 个阶段^[25]: 第 1 阶段是样品中硬段 (脲键和氨基甲酸酯键) 的分解; 第 2 阶段是样品中软段 (酯基和亚甲基) 的分解。可以看出, 随着 $w(\text{PDMS})$ 的增加, 样品的热分解温度逐渐升高, 表明 PDMS 的引入可有效提高样品的耐热性。

2.5 力学性能

随着 $w(\text{PDMS})$ 的增加, 样品的断裂伸长率和拉伸强度变小, 弹性模量降低 (表 1)。这是由于 PDMS 增加了 PU 乳液链中的微相分离程度, PDMS 的引入会诱导改性 PU 结构中软、硬段的分离, 且随着 $w(\text{PDMS})$ 的增加, 其微相分离程度增加, 使得样品的拉伸强度有所下降^[26]。

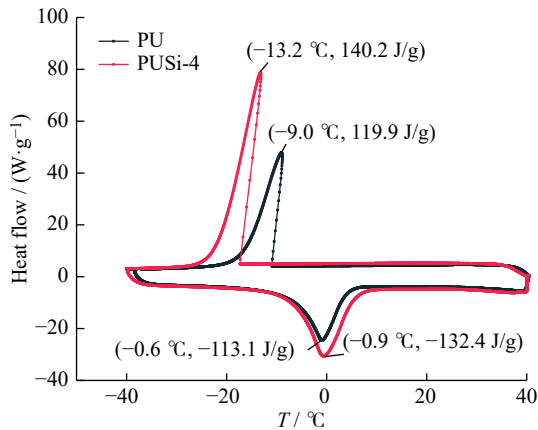


图 4 PU 和 PUSi-4 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC thermograms of PU and PUSi-4

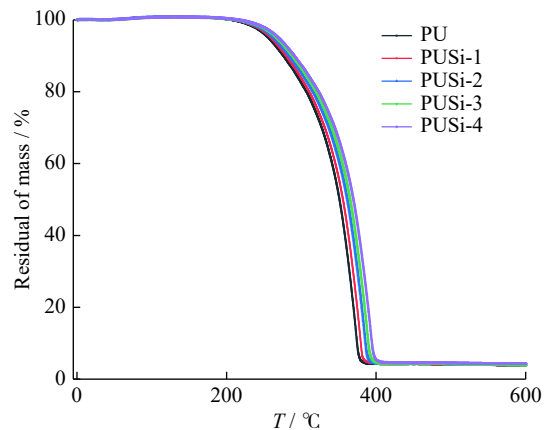


图 5 样品的 TGA 曲线

Fig. 5 TGA curves of samples

2.6 水接触角及表面能

低表面能材料若能够实现涂层的表面能小于 12 mJ/m², 水接触角大于 98°, 则能有效防止微生物的吸附生长^[27]。用水接触角 (A_{WE})、二碘甲烷接触角 (A_{DC}) 和乙醇接触角 (A_{EC}) 对界面性质进行表征, 利用 Owens-Wendt-Rabel-Kaelble 法^[28] 计算了材料的表面自由能 (γ)。随着 $w(\text{PDMS})$ 的增加, 改性涂层的表面接触角增大, 表面自由能降低(表 1), 当 $w(\text{PDMS}) > 11.5\%$ 时, 接触角增加趋缓。这是因为随着 $w(\text{PDMS})$ 的增加, 涂层表面有机硅成分的富集量增加, 疏水性增强, 当表面有机硅的富集趋于饱和时, 接触角增加变缓^[29]。

表 1 样品的力学性能、接触角以及表面能

Table 1 Mechanical properties, contact angle and surface energy of samples

Sample	Tensile strength/MPa	Enlongation at break/%	Elastic modulus/MPa	$A_{WE}/$ (°)	$A_{DC}/$ (°)	$A_{EC}/$ (°)	$\gamma/$ (mJ·m ⁻²)
PU	5.91	288	9.39	80.2	51.6	58.1	32.20
PUSi-1	4.44	240	8.54	98.8	67.5	75.2	23.23
PUSi-2	3.37	212	3.64	104.4	73.3	85.8	18.72
PUSi-3	2.32	184	0.22	109.2	85.2	90.3	14.37
PUSi-4	1.33	165	0.13	110.3	86.3	91.5	13.87

2.7 吸水率

合成过程中引入的亲水扩链剂使得改性 PU 中含有大量亲水性基团, 当水分子与改性 PU 链接触时, 水分子受到亲水性基团的吸引迅速向涂层内部扩散, 导致涂层溶胀甚至溶解。将涂层置于 25 °C 水中浸泡 48 h, 随着 $w(\text{PDMS})$ 的增加, 涂层的溶胀率下降(图 6)。这是由于 PDMS 在浸泡过程中向涂层表面迁移、富集, 涂层表面覆盖的 Si—CH₃ 层使得涂层表面的疏水性大大提高, 水分子难以渗入涂层内部。当 $w(\text{PDMS}) > 11.5\%$ 时, 富集在涂层表面的聚硅氧烷链段趋向饱和, 表现为涂层的吸水率下降趋缓, 这与接触角实验结果一致。

2.8 防污性能

涂层浸泡 90 d 后其表面污染物的附着情况如图 7(a) 所示。改性 PU 浸泡的初始阶段涂层凹凸不

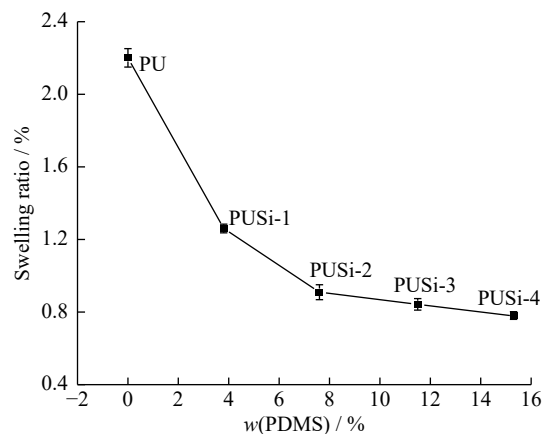


图 6 样品的吸水率

Fig. 6 Swelling ratios of samples

平,随着浸泡时间的延长,涂层表面趋于光滑。因为PDMS中的有机硅链段表面能低,成膜过程中会向涂层表面迁移富集(图7(b)),使涂层表面形成波纹状凸起^[30];而随着浸泡时间的增加,涂层吸水,表面更加柔顺。浸泡90 d后,PU涂层被细菌生物膜覆盖最多,PUSi-4涂层表面的附着物最少,涂层的防污效果随着 $w(\text{PDMS})$ 的增加而增强。当 $w(\text{PDMS})=7.6\%$ 时,污染物附着强度较低;随着 $w(\text{PDMS})$ 的增加,材料的 $\sqrt{\gamma \cdot E}$ 值降低,涂层表面附着物减少,证实了污垢或者微生物对涂层的黏附能力与涂层的 $\sqrt{\gamma \cdot E}$ 值有一定正相关性。

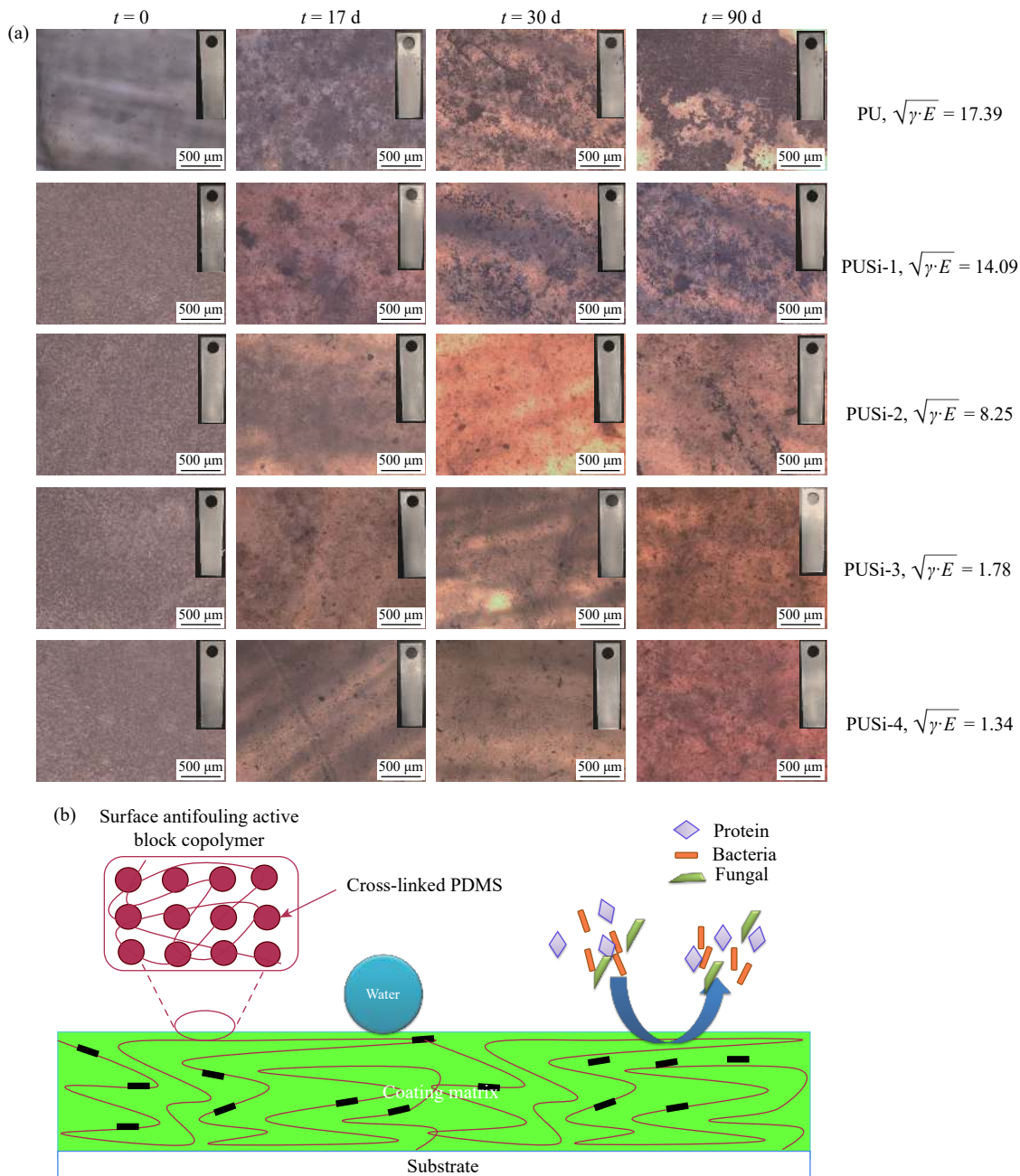


图7 (a)涂层表面偏光显微镜照片及涂层面板在河水中浸泡后的照片;(b)涂层的防污模型

Fig. 7 (a)Images of coating surface under the polarizing microscope and photographs of the coating panels submerged in river; (b)Antifouling model of the coating

3 结论

(1)采用PDMS对PU改性,成功将PDMS接枝在PU链段中,所合成的改性水性PU乳液,其粒径分布均一、稳定性好。

(2)PDMS 的引入可有效降低 PU 的玻璃化转变温度,提高涂层的热稳定性和耐水性,同时材料的力学性能有所降低。

(3)随着 $w(\text{PDMS})$ 的增加,涂层表面自由能逐渐降低至 13.87 mJ/m^2 、弹性模量逐渐降低至 0.13 MPa 。添加少量的 PDMS($w=7.6\%$)就能有效降低污染物的附着,提高涂层的防污性能。防污效果与 $\sqrt{\gamma \cdot E}$ 理论值有一定的正相关性。

参考文献:

- [1] CIRIMINNA R, BRIGHT F V, PAGLIARO M. Ecofriendly antifouling marine coatings [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(4): 559-565.
- [2] 张云,杨松,艾迎春,等.船舶低表面能防污涂料现状及展望 [J]. *全面腐蚀控制*, 2020, 34(7): 42-45.
ZHANY Y, YANG S, AI Y C, *et al.* Present situation and prospect of antifouling coatings with low surface energy for ships [J]. *Total Corrosion Control*, 2020, 34(7): 42-45.
- [3] 任卫东. 防污漆环境与立法 [C]// 中国涂料杂志有限公司.中国涂料工业协会第三届国际海洋与重防腐涂料及涂装技术研讨会. 中国:中国涂料工业协会,2008:10-13.
REN W D. Environment and legislation for antifouling paints[C]// China Coatings Magazine Co Ltd Proceedings of the 3rd international symposium on marine and heavy anticorrosive coatings and coating technology. China: National Coatings Industry Association, 2008:10-13.
- [4] 叶章基,陈珊珊,吴堃,等.主链降解型聚丙烯酸硅烷酯基自抛光防污涂料的研制 [J]. *涂料工业*, 2018(7): 25-32.
YE Z J, CHEN S S, WU K, *et al.* Development of self-polishing antifouling coating based on main chain degradable silyl acrylate polymers [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2018(7): 25-32.
- [5] GALHENAGE T P, HOFFMAN D, SILBERT S D, *et al.* Fouling-release performance of silicone oil-modified siloxane-polyurethane coatings [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2016, 1(8): 29025-29036.
- [6] OWEN M J. Silicon-Based Polymer Science[M]. USA: American Chemical Society, 1989: 705-739.
- [7] 彭忠利,伍青,王跃林,等.羟基封端聚二甲基硅氧烷低聚物阴离子乳液聚合研究 [J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2003, 42(5): 47-50.
PENG Z L, WU Q, WANG Y L, *et al.* Study on anion emulsion polymerization of hydroxyl terminated polydimethylsiloxane oligomer [J]. *Journal of Sun Yassin University*, 2003, 42(5): 47-50.
- [8] VORONOV M, MILESHKEYEVICH V, YUZHELEVSKII Y A. The Siloxane Bond[M]. New York: Consultants Bureau, 1978: 78-110.
- [9] POLK W D. Polydimethylsiloxane containing block copolymers: Synthesis and characterization of alternating poly(arylene ether phosphine oxide)-*b*-siloxane and segmented nylon 6, 6-*b*-siloxane copolymers[D]. Virginia Tech: Polk-Lepson Research Group, 2001.
- [10] SIESLER H W. Rheo-optical fourier transform IR spectroscopy of polyurethane elastomers [J]. *Polymer Bulletin*, 1983, 9(8): 382-389.
- [11] CHOI T, WEKSLER J, PADSALGIKAR A, *et al.* Microstructural organization of polydimethylsiloxane soft segment polyurethanes derived from a single macro diol [J]. *Polymer*, 2010, 51(19): 4375-4382.
- [12] JOKI-KORPELA F, PAKKANEN T T. Incorporation of polydimethylsiloxane into polyurethanes and characterization of copolymers [J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47(8): 1694-1708.
- [13] CAMÓS NOGUER A, OLSEN S M, HVILSTED S, *et al.* Diffusion of surface-active amphiphiles in silicone-based fouling-release coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 106(1): 77-86.
- [14] HILLBORG H, SANDELIN M, GEDDE U W. Hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane after exposure to partial discharges as a function of crosslink density [J]. *Polymer*, 2001, 42(17): 7349-7362.
- [15] SOMMER S, EKIN A, WEBSTER D C, *et al.* A preliminary study on the properties and fouling-release performance of siloxane-polyurethane coatings prepared from poly(dimethylsiloxane) (PDMS) macromers. [J]. *Biofouling*, 2010, 26(7-8): 961-972.
- [16] ZHANG Y, QI Y H, ZHANG Z P, *et al.* Synthesis of PPG-TDI-BDO polyurethane and the influence of hard segment content on its structure and antifouling properties [J]. *Progress in Organic Coatings: An International Review Journal*, 2016, 97(1): 115-121.
- [17] ZHANG Z P, SONG X F, CUI L Y, *et al.* Synthesis of polydimethylsiloxane-modified polyurethane and the structure and properties of its antifouling coatings [J]. *Coatings*, 2018, 8(5): 157.

- [18] 闵钰茹, 张丹丹, 黄传峰, 等. 水性聚氨酯改性涂料的研究进展及展望 [J]. 安徽化工, 2019, 45(3): 26-28.
MIN Y R, ZHANG D D, HUANG C F. Research progress and prospect of waterborne polyurethane modified coatings [J]. Anhui Chemical Industry, 2019, 45(3): 26-28.
- [19] GALHENAGE T P, HOFFMAN D, SILBERT S D, *et al.* Fouling-release performance of silicone oil-modified siloxane-polyurethane coatings [J]. Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(42): 29025-29036.
- [20] RAHMAN M M, CHUN H H, PARK H. Waterborne polysiloxane-urethane-urea for potential marine coatings [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2011, 8(3): 389-399.
- [21] LU X S, HAO G J, GUO T Y, *et al.* Study on phase transition during emulsification of waterborne polyurethane [J]. Acta Polymerica Sinica, 2001(3): 320-324.
- [22] 叶青萱. 硅氧烷改性水性聚氨酯 [J]. 涂料技术与文摘, 2010, 31(6): 20-23.
YE Q X. Siloxane modified waterborne polyurethane [J]. Coatings Technology & Abstracts, 2010, 31(6): 20-23.
- [23] DOLLASE T, SPIESS H W, GOTTLIEB M, *et al.* Crystallization of PDMS: The effect of physical and chemical crosslinks [J]. Europhysics Letters, 2002, 60(3): 390-396.
- [24] 刘棚滔, 杨建军, 吴庆云, 等. 羟丙基硅油改性超支化水性聚氨酯的合成与性能 [J]. 化工新型材料, 2016, 44(2): 67-69.
LIU P T, YANG J J, WU Q Y, *et al.* Synthesis and property of hydroxy propylsilicone modified hyperbranched waterborne polyurethane [J]. New Chemical Materials, 2016, 44(2): 67-69.
- [25] MIKHAILOVA A M, TAMBOURA M, JIA M Q. Synthesis, characterization, and analyses of mechanical, adhesion, and thermal properties of polysiloxane resin modified with segmented polyurethane [J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2013, 10(1): 97-108.
- [26] RAHMAN M M, HASNEEN A, KIM H D, *et al.* Preparation and properties of polydimethylsiloxane(PDMS)/polytetramethyleneadipate glycol (PTAd)-based waterborne polyurethane adhesives: Effect of PDMS molecular weight and content [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 16(1): 88-96.
- [27] ELEK L. A low surface free energy approach in the control of marine biofouling [J]. Biofouling, 1992, 6(2): 193-205.
- [28] SHALELLEVANON S, MARMUR A. Validity and accuracy in evaluating surface tension of solids by additive approaches [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2003, 262(2): 489-499.
- [29] DU Y, ZHANG J, ZHOU C. Synthesis and properties of waterborne polyurethane-based PTMG and PDMS as soft segment [J]. Polymer Bulletin, 2016, 73(1): 293-308.
- [30] 潘轸, 孙文, 黄毅萍, 等. 硅改性水性聚氨酯的合成及表面性能 [J]. 中国皮革, 2020(4): 37-44.
PAN Z, SUN W, HUANG Y P, *et al.* Synthesis and surface properties of silicon modified waterborne polyurethane [J]. China Leather, 2020(4): 37-44.