复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第31卷 第4期 8月 2014年
Vol. 31 No. 4 August 2014

文章编号：1000-3851(2014)04-0909-07

# 纳米 $SiO_2$/有机硅改性水性聚氨酯复合材料的制备及性能

葛 震*，周闪闪，罗运军
（北京理工大学 材料学院，北京 100081）

**摘 要：** 为了改善水性聚氨酯(WPU)耐水性差和表面性能差等缺陷，将有机硅和纳米 $SiO_2$ 同时引入到 WPU 中，首先通过自乳化法制备了 WPU 和有机硅改性水性聚氨酯(SWPU)。然后采用超声共混法将纳米 $SiO_2$ 粒子加入到 SWPU 中，制备了纳米 $SiO_2$/SWPU 复合材料。最后，采用 FTIR 和 SEM 对 WPU、SWPU 和纳米 $SiO_2$/SWPU 的结构进行了表征，通过接触角、吸水率及抗拉力学性能测试分析了 WPU、SWPU 和纳米 $SiO_2$/SWPU 的疏水性能及抗拉力学性能。结果表明：纳米 $SiO_2$ 已被成功引入到 SWPU 中；纳米 $SiO_2$ 含量较小(≤3wt%)时能够较均匀地分散在纳米 $SiO_2$/SWPU 胶膜中；当纳米 $SiO_2$ 含量从 0 增大至 5wt%时，纳米 $SiO_2$/SWPU 胶膜的吸水率降低了 69%，拉伸强度从 16.72 MPa 增大至 24.22 MPa，断裂伸长率从 545%增至 731%，表明纳米 $SiO_2$ 的引入显著提高了 SWPU 胶膜的耐水性能和力学性能。

**关键词：** 纳米 $SiO_2$；有机硅；水性聚氨酯；疏水性能；复合材料
**中图分类号：** TQ314.2 **文献标志码：** A

## Preparation and properties of nano-$SiO_2$/organosilicon modified waterborne polyurethane composites

GE Zhen*, ZHOU Shanshan, LUO Yunjun
(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** In order to improve the water resistance and poor surface property of waterborne polyurethane (WPU), organosilicone and nano-$SiO_2$ were introduced into the WPU. First, WPU and organosilicon modified waterborne polyurethane (SWPU) were synthesized by self-emulsified method. Then, nano-$SiO_2$/SWPU composites were prepared by adding $SiO_2$ particles into SWPU using ultrasonic blending method. Finally, the structures of WPU, SWPU and nano-$SiO_2$/SWPU were characterized by FTIR and SEM, and their hydrophobicity and mechanical properties were analyzed by water contact angle measurement, water absorption and elongation mechanic test. Results show that nano-$SiO_2$ is successfully introduced into SWPU. Nano-$SiO_2$ could disperse uniformly in the film of nano-$SiO_2$/SWPU when nano-$SiO_2$ content is low (≤3wt%). When the content of nano-$SiO_2$ increases from 0 to 5wt%, the water absorption of nano-$SiO_2$/SWPU film decreases by 69%, the tensile strength increases from 16.72 MPa to 24.22 MPa, while the break elongation increases from 545% to 731%, which show that the introduction of nano-$SiO_2$ significantly improves the water resistance and mechanical properties of SWPU.

**Keywords:** nano-$SiO_2$; organosilicon; waterborne polyurethane; hydrophobicity; composites

**收稿日期：** 2013-07-18；**录用日期：** 2014-01-09；**网络出版时间：** 2014-01-13 13:54
**网络出版地址：** www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20140113.1354.003.html
**基金项目：** 北京理工大学基础基金(20100942020)
**通讯作者：** 葛 震，博士研究生，副研究员，研究方向为水性高分子材料。 E-mail：gzandlsy@bit.edu.cn

*引用格式：葛 震，周闪闪，罗运军. 纳米 $SiO_2$/有机硅改性水性聚氨酯复合材料的制备及性能 [J]. 复合材料学报，2014，31(4)：909-915.*
*Ge Zhen, Zhou Shanshan, Luo Yunjun. Preparation and properties of nano-$SiO_2$/organosilicon modified waterborne polyurethane composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(4): 909-915.*

水性聚氨酯(WPU)具有安全、不污染环境和生产成本低等优点，同时它将聚氨酯材料的优点与水性材料的低有机物(volatile organic compounds，VOC)排放含量相结合，符合发展材料工业的资源、能源、无污染三前提和经济、效率、生态、能源四原则，现已被广泛应用于涂料、胶黏剂、皮革、油墨和印染等行业[1]。然而传统 WPU 的性能还存在许多不足，如耐水性差、耐候性不佳和表面性能不好等缺点，因此对 WPU 的改性已经成为一个研究热点[2-3]。

聚有机硅氧烷(简称聚硅氧烷)是一类以重复 Si—O 键为主链，硅原子上直接连接有机基团的聚合物，习惯上将硅烷单体及聚硅氧烷统称为有机硅。有机硅氧烷具有独特的化学结构，其表面能较低，因此在成膜过程中会向表面富集，能够赋予其改性聚合物胶膜优良的耐水、耐油污、耐候、耐高低温性能，以及良好的力学性能和较好的粘接性能，故采用有机硅氧烷改性 WPU 已成为制备高性能 WPU 的有效途径之一[4-8]。

纳米 $SiO_2$ 除具有典型纳米粒子的表面效应、量子尺寸效应以及体积效应等性质外，同时对紫外线、可见光以及近红外线具有较高的反射率，将其引入到高分子材料中能够改善高分子材料的力学性能、耐磨性、抗老化性、耐热性能及表面性能[9-13]，故近年来对纳米 $SiO_2$ 改性 WPU 的研究也引起了国内外的广泛关注。Jeon 等[14]采用溶胶-凝胶法将纳米 $SiO_2$ 引入到 WPU 中，结果发现，纳米 $SiO_2$ 的存在提高了 WPU 的耐水性和热稳定性。Lee 等[15]首先将纳米 $SiO_2$ 与 3-异氰酸酯基-1-丙烯反应，之后反应产物与末端为双键的 WPU 预聚体反应，制备了纳米 $SiO_2$ 改性 WPU。研究发现，少量纳米 $SiO_2$(5wt%)的引入就能使 WPU 与水的接触角从 60°提高到 97.8°，表明纳米 $SiO_2$ 改性 WPU 胶膜具有高疏水性，同时纳米 $SiO_2$ 的引入也显著改善了 WPU 的力学性能和热性能。张发兴等[16]利用超临界 $CO_2$ 快速膨胀法制备了纳米 $SiO_2$/WPU 疏水涂层，所制得涂层具有高疏水性及优良的耐刮伤性。

如上所述，单独采用有机硅或纳米 $SiO_2$ 对 WPU 改性的研究国内外已有较多报道，但是同时将二者引入进行共改性 WPU 研究报道较少。陈小慧等[17]进行了 $SiO_2$/含硅 WPU 复合乳液的研究，发现羟基硅油含量为 20wt%、$SiO_2$ 含量为 2wt%时，制得的复合乳液综合性能最好。Chen 等[18]首先用二羟基聚硅氧烷和硅烷偶联剂处理纳米 $SiO_2$，然后通过共混法制备了改性纳米 $SiO_2$/WPU 复合材料，研究表明，纳米 $SiO_2$ 的引入提高了复合材料的力学性能和热稳定性。为此，本文中将有机硅和纳米 $SiO_2$ 同时引入到 WPU 中，制备纳米 $SiO_2$/有机硅改性水性聚氨酯(SWPU)复合材料，并对其结构和性能进行表征。制备的复合材料中有机硅能够赋予材料低表面能，纳米 $SiO_2$ 可以赋予材料表面粗糙度，利用二者的协同效应可以制备具有高疏水性的 WPU 材料以改善 WPU 耐水性差和表面性能差等缺陷。

## 1　实验材料及方法

### 1.1　原料

采用的实验原料为：聚四氢呋喃醚二醇(PTMG，$M_n$ = 1 000)，韩国 Hyosung 公司，工业级；端羟丙基聚硅氧烷(PDMS，$M_n$ = 2 000)，加拿大 Siltech 公司，工业级；异佛尔酮二异氰酸酯，德国拜耳公司，工业级；二羟甲基丙酸，瑞士 Perstop 公司，工业级，使用前在 80 ℃下真空干燥 4 h；1，4-丁二醇，西陇精细化工有限公司，分析纯，使用前在 80 ℃下真空干燥 4 h；二丁基锡二月桂酸酯，西陇精细化工有限公司，分析纯；丙酮、三乙胺，北京化工厂，分析纯，使用前用 400 μm 分子筛浸泡7 d；纳米 $SiO_2$，平均粒径 10 nm，德固赛化工公司；γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)，化学纯，北京化工厂。

### 1.2　纳米 $SiO_2$/SWPU 复合材料的制备

#### 1.2.1　SWPU 乳液的制备

称取 18 g PTMG 和 14 g PDMS 加入到 250 mL带有机械搅拌、温度计和冷凝管的三口烧瓶中，90 ℃下真空搅拌脱水 30 min，降温至 50 ℃，加入 28 g 异佛尔酮二异氰酸酯，90 ℃下恒温反应 2 h后生成含有机硅的异氰酸酯封端的预聚物。然后加入 5 g 二羟甲基丙酸和 4 g 1，4-丁二醇进行扩链反应，添加少量丙酮稀释，80 ℃下恒温反应 2 h。之后加入 4 滴催化剂二丁基锡二月桂酸酯和 50 g 丙酮，60 ℃下再反应 2 h，冷却至 40 ℃时加入适量丙酮稀释，然后冰水浴降温至 10 ℃以下，加水乳化，同时加入 4 g 三乙胺中和成盐，蒸发脱除溶剂丙酮，即得 SWPU。

为了进行对比研究，按照上述过程制备了未经有机硅改性的 WPU，第一步反应中 PTMG 加入量

提高至 25 g，不加入 PDMS，其他原料的使用量均相同。

1.2.2　纳米 $SiO_2$ 的表面改性

为了提高纳米 $SiO_2$ 与聚氨酯的相容性，采用硅烷偶联剂 KH550 对纳米 $SiO_2$ 进行表面改性。具体改性步骤如下：在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的 250 mL 三口瓶中，将 10 g 纳米 $SiO_2$ 分散在 100 g 丙酮中，然后加入 4 g KH550，55 ℃下全回流反应 6 h。高速离心分离出纳米 $SiO_2$，然后用丙酮反复离心洗涤，直至溶液为中性，60 ℃下真空干燥 24 h 得到表面含有氨基的纳米 $SiO_2$ 粉末。具体反应机理如图 1 所示。

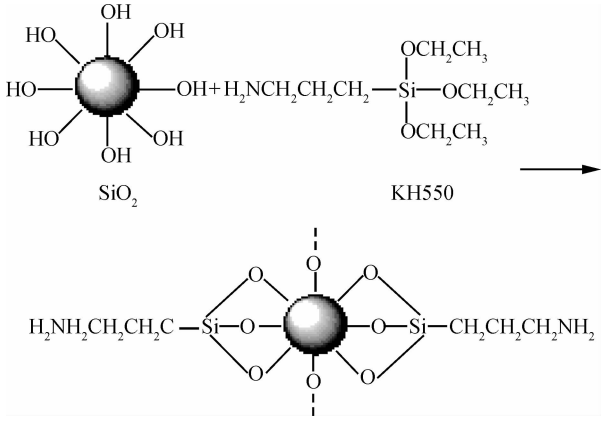


图 1　纳米 $SiO_2$ 的表面改性原理示意图

Fig. 1　Principle schematic of surface modification of nano-$SiO_2$

1.2.3　超声共混法合成纳米 $SiO_2$/SWPU 复合材料

将表面改性后的纳米 $SiO_2$ 混合到一定量的水中超声分散 30 min 后得到纳米 $SiO_2$ 水分散液，然后将分散液加入到已制备的 SWPU 乳液中，继续超声 4 h 直至分散均匀。为了比较不同纳米 $SiO_2$ 质量分数对 WPU 性能的影响，控制纳米 $SiO_2$ 的质量分数为 0、1%、2%、3%、4%和 5%，制得一系列纳米 $SiO_2$/SWPU 复合材料。

### 1.3　胶膜的制备

将合成的 WPU 倒入聚四氟乙烯槽具中，室温下静置 7 d 以上，然后在 60 ℃下真空干燥 24 h 即得 WPU 胶膜。

### 1.4　结构表征与形貌分析

使用 Nicolet 8700 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对合成的纳米 $SiO_2$/SWPU 复合材料进行结构表征，利用 KBr 压片法制样，红外谱图扫描范围为 4 000～400 $cm^{-1}$。

采用 Philips XL30 ESEM 型发射扫描电子显微镜(SEM)对纳米 $SiO_2$/SWPU 胶膜经液氮脆断后的断面进行微观形态分析，加速电压为 25 kV。

### 1.5　接触角测定

使用 Dataphysics 公司 OCA20 型接触角测定仪进行测试，将少量乳液分别均匀铺于玻璃板、亲水性很强的棉布和涤纶布上，待其充分干燥后，将体积为 2 μL 的去离子水滴于薄膜表面上，1 min 后读数，每个样品选相互距离为 5 mm 的 5 个点，取平均值。

### 1.6　吸水率测试

将制得的胶膜(2 cm×2 cm)在 60 ℃下真空干燥 1 d，恒重后称量，然后在室温下放入蒸馏水中浸泡 24 h 后取出，用滤纸吸干表面水痕后称重，胶膜的吸水率计算公式为

$$A_W = 100\% \times (m - m_0)/m_0 \quad (1)$$

式中：$m_0$ 为吸水前胶膜的质量；$m$ 为吸水后胶膜的质量。

### 1.7　力学性能测试

按 GB/T 1040－79[19]将胶膜制成标准的哑铃型试样，样品尺寸为 200 mm×15 mm×5mm，使用 AGS-J 型电子拉力机(日本岛津公司)测定其拉伸强度和断裂伸长率，拉伸速度为 250 mm/min，每组 5 个样条，取 5 次数值的平均值。

## 2　结果与讨论

### 2.1　SWPU 和纳米 $SiO_2$/SWPU 胶膜的结构表征

图 2 为 SWPU 和纳米 $SiO_2$/SWPU 的红外谱图。由图 2(a)可以看出，在 2 个红外谱图中均可以看到典型的 SWPU 的特征红外吸收峰：3 320 $cm^{-1}$ 附近为 N—H 的伸缩振动吸收峰，1 535 $cm^{-1}$ 处为 N—H 的变形振动吸收峰，1 708 $cm^{-1}$ 附近为酯基中 C=O 的伸缩振动峰，Si—C 的伸缩振动吸收峰出现在 803 $cm^{-1}$ 处。纳米 $SiO_2$/SWPU 的红外谱图与 SWPU 红外谱图相比，最大的不同在于 472 $cm^{-1}$ 处出现了新的吸收峰，这是由纳米 $SiO_2$ 中 Si—O—Si 键弯曲振动引起的强吸收峰[20]。由图 2(b)可见，纳米 $SiO_2$/SWPU 红外谱图中 1 039 $cm^{-1}$ 处的 Si－O－Si 的伸缩振动吸收峰变宽，说明 Si—O—Si 伸缩振动峰有重叠。上述结果表明已成功制备了纳米 $SiO_2$/SWPU 复合材料。

### 2.2　纳米 $SiO_2$/SWPU 胶膜的形貌分析

图 3 为不同纳米 $SiO_2$ 含量的纳米 $SiO_2$/SWPU

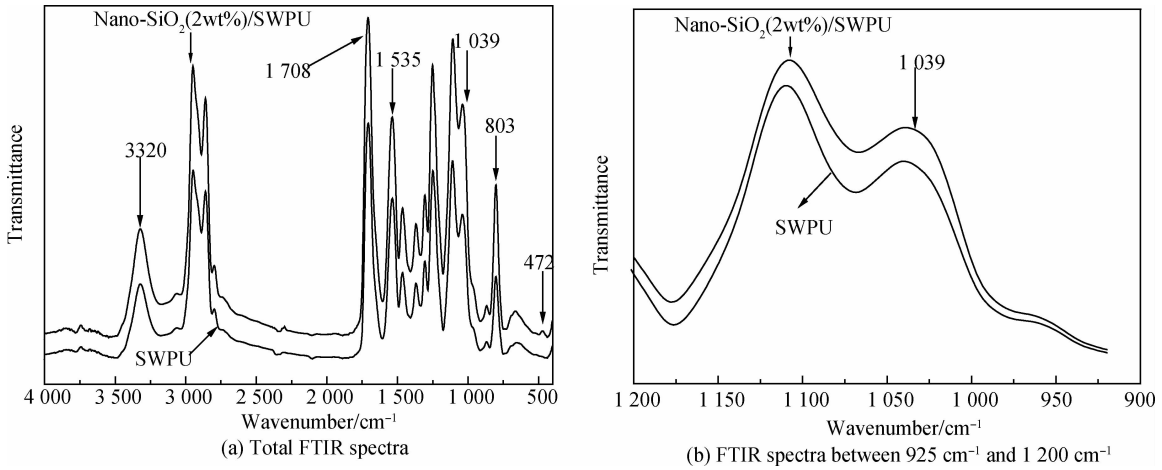


图 2　有机硅改性水性聚氨酯(SWPU)和纳米 $SiO_2$/SWPU 复合材料的 FTIR 谱图

Fig. 2　FTIR spectra of organosilicon modified waterborne polyurethane (SWPU) and nano-$SiO_2$/SWPU composites

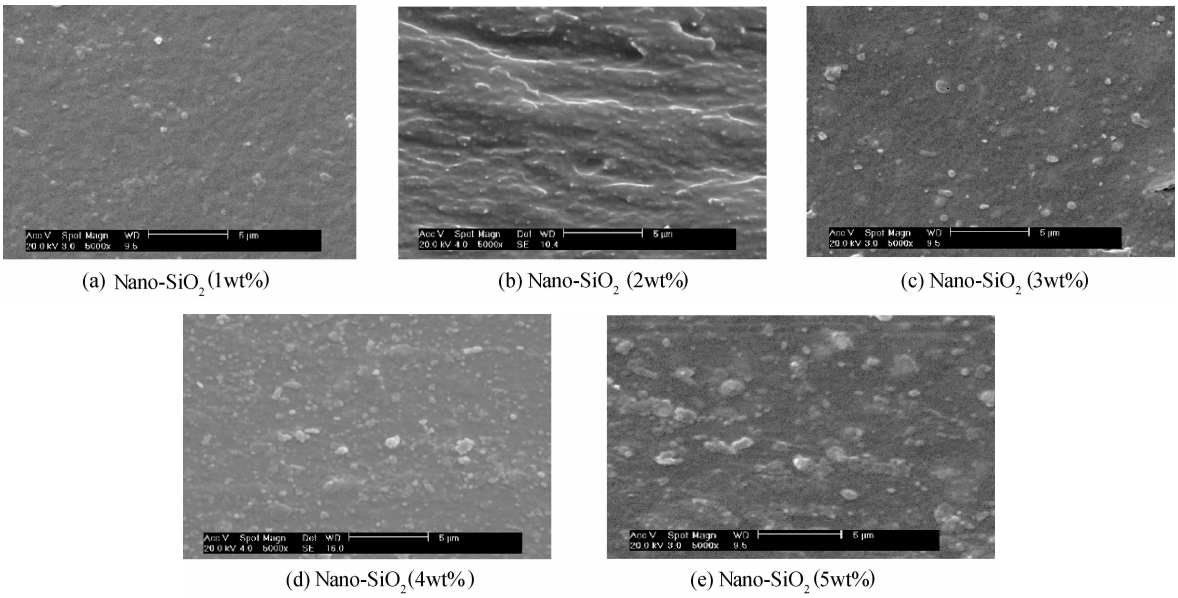


图 3　不同纳米 $SiO_2$ 含量的纳米 $SiO_2$/SWPU 胶膜断层的 SEM 图

Fig. 3　Cross-sectional SEM images of nano-$SiO_2$/SWPU films with different nano-$SiO_2$ contents

胶膜断层的 SEM 图。可见，当纳米 $SiO_2$ 含量≤3wt%时，$SiO_2$ 以纳米尺度均匀分散在聚氨酯基体中，但是当纳米 $SiO_2$ 含量增加到 5wt%时，可以发现一些大的 $SiO_2$ 聚集体，这主要是由于随着纳米 $SiO_2$ 含量增加，体系中游离的纳米 $SiO_2$ 增加，易引起纳米 $SiO_2$ 的团聚。

### 2.3　改性前后 WPU 胶膜的水接触角

表 1 为改性前后 WPU 胶膜的水接触角测试结果。由表 1 可见，未改性 WPU 与水的接触角(玻璃板上)仅为 78.1°，远低于 SWPU 与水的接触角(100.3°)，且在不同基材表面上均出现了类似的规律，表明有机硅改性提高了 WPU 的表面性能，进而改善了其疏水性能。还可以看出，引入纳米 $SiO_2$ 后，SWPU 与水的接触角进一步增大，且随着纳米 $SiO_2$ 含量的增大，铺于不同基材上的胶膜与水的接触角也随之增大，这可能是因为一方面胶膜表面的硅元素是疏水的，而表面的硅元素随纳米 $SiO_2$ 含量的增大而增加，另一方面纳米 $SiO_2$ 含量的增加也可促使其在胶膜中形成一定的团聚从而增大了胶膜表面的粗糙度，使其接触角也随之增大。由此可见，纳米 $SiO_2$ 含量的增加有利于提高胶膜的疏水性能。图 4 为不同基材上胶膜的水接触角照片。可以看出，当纳米 $SiO_2$ 含量为 3wt%时，铺于涤纶布上的接触角大于棉布上的大于玻璃板上的，这表明基材的粗糙程度也影响胶膜的水接触角。

**表 1　改性前后水性聚氨酯(WPU)胶膜的水接触角测试结果**

**Table 1　Water contact angle test results of waterborne polyurethane (WPU) films before and after modification**

| Sample | Static contact angle/(°) | | |
|---|---|---|---|
| | On glass | On cotton | On terylene |
| WPU | 78.1 | 82.4 | 100.7 |
| SWPU | 100.3 | 117.7 | 122.4 |
| Nano-$SiO_2$(1wt%)/SWPU | 110.6 | 131.5 | 136.0 |
| Nano-$SiO_2$(2wt%)/SWPU | 114.3 | 131.8 | 142.9 |
| Nano-$SiO_2$(3wt%)/SWPU | 115.0 | 132.1 | 151.9 |
| Nano-$SiO_2$(4wt%)/SWPU | 115.6 | 134.5 | 151.5 |
| Nano-$SiO_2$(5wt%)/SWPU | 117.1 | 136.4 | 152.0 |

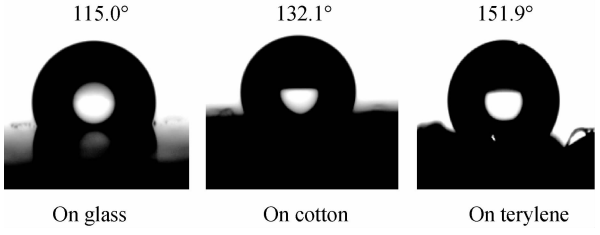


图 4　不同基材上纳米 $SiO_2$(3wt%)/SWPU 胶膜的水接触角照片

Fig. 4　Water contact angle pictures of nano-$SiO_2$(3wt%)/SWPU films on different substrates

## 2.4　改性前后 WPU 胶膜的吸水率

经过测试发现未经有机硅和纳米 $SiO_2$ 改性的 WPU 吸水率为 87.4%，而引入有机硅后 SWPU 的吸水率降至 27%。由此可见，加入 PDMS 能显著提高 WPU 材料的耐水性。这可能是因为 PDMS 含有较多憎水基团(Si－O－Si)，这些基团能够跃迁于材料表面，水分子不易吸附并进入材料内部，从而提高了材料的疏水性能。图 5 为不同纳米 $SiO_2$ 含量对纳米 $SiO_2$/SWPU 胶膜吸水率的影响。可见，胶膜中加入纳米 $SiO_2$ 时，其吸水率有较大幅度降低，且胶膜的吸水率随纳米 $SiO_2$ 含量的增大而减小，由不含纳米 $SiO_2$ 时的 27.1%降低至 8.5%，降低了约 69%。这可能是因为纳米 $SiO_2$ 经 KH550 改性后表面的氨基会与聚氨酯中的羰基形成氢键，从而产生了物理交联网状结构，降低了分子链间的自由体积，导致聚氨酯对水的作用力减弱，水向聚氨酯中的渗透与扩散减少，吸水率降低，表明纳米 $SiO_2$ 引入后，SWPU 的耐水性能得到了显著提高。

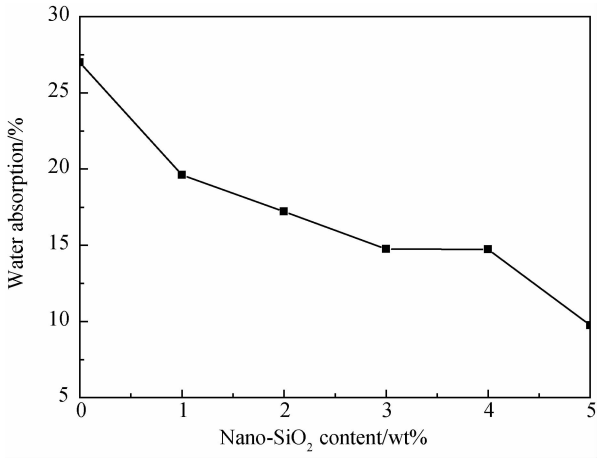


图 5　不同纳米 $SiO_2$ 含量对纳米 $SiO_2$/SWPU 胶膜吸水率的影响

Fig. 5　Effects of different nano-$SiO_2$ contents on water absorptions of nano-$SiO_2$/SWPU films

## 2.5　改性前后 WPU 胶膜的力学性能

有机硅改性前后 WPU 胶膜的力学性能测试结果如表 2 所示。可见，未改性 WPU 的拉伸强度为 11.52 MPa、断裂伸长率为 447%，而 SWPU 胶膜的拉伸强度为 16.72 MPa、断裂伸长率为 545%。由此表明，有机硅能够改善 WPU 材料的力学性能。图 6 为不同纳米 $SiO_2$ 含量对纳米 $SiO_2$/SWPU

**表 2　有机硅改性前后 WPU 胶膜的力学性能测试结果**

**Table 2　Mechanical property results of WPU films before and after modified by organosilicon**

| Sample | Tensile strength/MPa | Break elongation/% |
|---|---|---|
| WPU | 11.52 | 447 |
| SWPU | 16.72 | 545 |

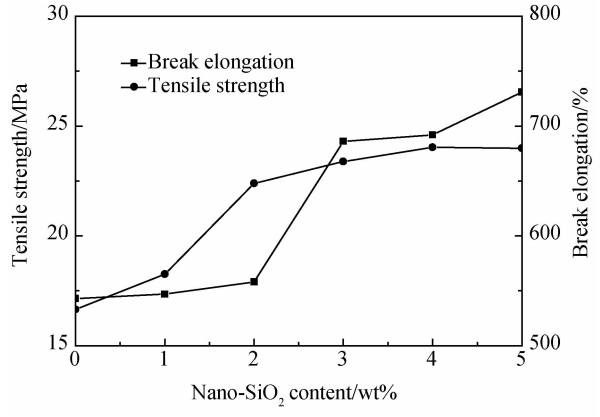


图 6　不同纳米 $SiO_2$ 含量对纳米 $SiO_2$/SWPU 胶膜力学性能的影响

Fig. 6　Effects of different nano-$SiO_2$ contents on mechanical properties of nano-$SiO_2$/SWPU films

胶膜力学性能的影响。可见，纳米 $SiO_2$/SWPU 胶膜的拉伸强度由不含纳米 $SiO_2$ 时的 16.72 MPa 增大至纳米 $SiO_2$ 含量为 5wt%时的 24.22 MPa，断裂伸长率从 545%增大至纳米 $SiO_2$ 含量为 5wt%时的 731%，明显体现了纳米 $SiO_2$ 对力学强度的增强效应。这主要是由于纳米 $SiO_2$ 颗粒尺寸小、分子状态呈三维网状结构，能和聚合物之间相互作用，改性后表面的氨基与聚氨酯中的羰基能形成氢键，从而提高了聚氨酯的力学性能。

## 3　结　论

通过自乳化法和超声共混法制备了纳米 $SiO_2$/有机硅改性水性聚氨酯(SWPU)复合材料。

(1) 红外谱图分析表明成功制备了纳米 $SiO_2$/SWPU 复合材料。

(2) SEM 测试表明，当纳米 $SiO_2$ 含量≤3wt%时，粒子能够均匀分散在纳米 $SiO_2$/SWPU 复合材料中，但是随纳米 $SiO_2$ 含量增大，乳液中的粒子会团聚沉积。

(3) 在不同基材上 SWPU 与水的接触角均高于未经有机硅改性的水性聚氨酯(WPU)，同时有机硅的引入也使 WPU 的吸水率从 87.4%降低至 27.0%，表明端羟丙基聚硅氧烷(PDMS)的引入提高了 WPU 的疏水性。

(4) 纳米 $SiO_2$/SWPU 胶膜与水的接触角随纳米 $SiO_2$ 含量的增加而增大，且不同基材上胶膜与水的接触角也有所不同，当纳米 $SiO_2$ 含量相同时，铺于涤纶布上的胶膜与水的接触角最大，铺于棉布次之，铺于玻璃板上最小。胶膜的吸水率随纳米 $SiO_2$ 含量的增大而降低，添加 5wt% 纳米 $SiO_2$ 的胶膜与未加纳米 $SiO_2$ 的胶膜相比吸水率降低了约 69%，表明纳米 $SiO_2$ 的引入明显提高了 SWPU 的疏水性能。

(5) 有机硅的引入能够改善 WPU 材料的力学性能。随着纳米 $SiO_2$ 含量从 0 增加至 5wt%，纳米 $SiO_2$/SWPU 胶膜的拉伸强度从 16.72 MPa 增大至 24.22 MPa，而断裂伸长率从 545%增至 731%，表明纳米 $SiO_2$ 的引入大大提高了 SWPU 胶膜的力学性能。

## 参考文献：


[1] Krôl P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers [J]. Progress in Materials Science, 2007, 52(6): 915-1015.

[2] 许戈文. 水性聚氨酯材料 [M]. 北京：化学工业出版社，2006：5-13.
Xu Gewen. Waterborne polyurethan [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 5-13.

[3] Lee S K, Kim B K. High solid and high stability waterborne polyurethanes via ionic groups in soft segments and chain termii [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 336(1): 208-214.

[4] Rahman M M, Hasneen A, Kim H D, et al. Preparation and properties of PDMS/PTAd-based waterborne polyurethane adhesives: effect of PDMS molecular weight and content [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(1): 88-96.

[5] Hwang H D, Kim H J. Enhanced thermal and surface properties of waterborne UV-curable polycarbonate-based polyurethane (meth) acrylate dispersion by incorporation of polydimethylsiloxane [J]. Reactive and Functional Polymers, 2011, 71(6): 655-665.

[6] Jiang X B, Zhu X L, Zhang Z, et al. Preparation of polysiloxane-polyacrylic-polyurethane tri-component hybrid latexes and properties of the latexes and their films [J]. Acta Chimica Sinica, 2011, 69(9): 1115-1125.

[7] Li W H, Zhang X Y, Dai J B. Synthesis and reactivity of hydroxypoly (ethylene oxide) propyl-b-polydimethylsiloxane-b-propyl hydroxypoly (ethylene oxide) [J]. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2009, 46(9): 914-920.

[8] Chen R S, Chang C J, Challg Y H. Study on siloxane-modified polyurethanedispersions from various polydimethylsiloxanes [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2005, 43(16): 3482-3489.

[9] Rao K S, El-Hami K, Kodaki T, et al. A novel method for synthesis of silica nanoparticles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 289(1): 125-131.

[10] Xia Y, Larock R C. Preparation and properties of aqueous castor oil-based polyurethane-silica nanocomposite dispersions through a sol-gel process [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2011, 32(17): 1331-1337.

[11] Jana S C, Jain S. Dispersion of nanofillers in high performance polymers using reactive solvents as processing aids [J]. Polymer, 2001, 42(16): 6897-6905.

[12] Wu C L, Zhang M Q, Rong M Z, et al. Tensile performance improvement of low nanoparticls filled-polypropylene composites [J]. Composites Science and Technology, 2002, 62(10): 1327-1340.

[13] 刘全勇，胡庆华，张立群. 溶剂辅助原位分散纳米二氧化硅/聚酯生物弹性体复合材料的制备、结构及性能 [J]. 复合材料学报，2011，28(1)：1-7.

Liu Quanyong, Hu Qinghua, Zhang Liqun. Preparation, structure and properties of nano-silica/poly (glycerol sebacate citrate) bioelastomer composites by solvent assistant in-situ dispersion technique [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(1): 1-7.

[14] Jeon H T, Jang M K, Kim B K, et al. Synthesis and characterizations of waterborne polyurethane-silica hybrids using sol-gel process [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 302(1): 559-567.

[15] Lee S K, Yoon S H, Chung I, et al. Waterborne polyurethane nanocomposites having shape memory effects [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011, 49(3): 634-641.

[16] 张发兴，卫晓利，肖忠良，等. 超临界 $CO_2$ 快速膨胀法制备 $SiO_2$/聚氨酯超疏水涂层 [J]. 化工学报，2012，63(7)：2290-2297.
Zhang Faxing, Wei Xiaoli, Xiao Zhongliang, et al. Preparation of $SiO_2$/PU superhydrophobic coating using rapid expansion of supercritical $CO_2$ [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2012, 63(7): 2290-2297.

[17] 陈小慧，丁运生，薛　攀，等. 含硅水性聚氨酯/$SiO_2$ 复合乳液的制备与性能研究 [J]. 涂料技术与文摘，2012，33(12)：35-38.
Chen Xiaohui, Ding Yunsheng, Xue Pan, et al. Research on synthesis and properties of Si-WPU/$SiO_2$ composite emulsion [J]. Coatings Technolgy and Abstract, 2012, 33(12): 35-38.

[18] Chen J J, Zhu C F, Deng H T, et al. Preparation and characterization of the waterborne polyurethane modified with nanosilica [J]. Journal of Polymer Research, 2009, 16(4): 375-380.

[19] 全国文献工作标准化技术委员会第七分委员会. GB/T 1040—79 中国标准书号 [S]. 北京：中国标准出版社，1979.
Sub Committee of National Technical Committee of Standardization for Documentation of Seventh. GB/T 1040—79 Chinese ISBN [S]. Beijing: Standards Press of China, 1979.

[20] Nikje M M A, Tehrani Z M. Thermal and mechanical properties of polyurethane rigid foam/modified nanosilica composite [J]. Polymer Engineering & Science, 2010, 50(3): 468-473.