

异氰酸酯结构对KH550改性PDMS疏水涂层性能的影响

曹 雯, 刘善堂*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2026年9月29日; 录用日期: 2026年10月22日; 发布日期: 2026年10月29日

摘 要

以氨基封端聚二甲基硅氧烷(APT-PDMS)为软段, 在相同投料比下分别与脂肪族(HDI)、脂环族(IPDI)和芳香族(MDI)异氰酸酯反应, 再引入十二硫醇(NDM)作为疏水改性剂, 构建三种聚氨酯体系, 系统研究3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550, APTES)对不同体系涂层性能的影响及机制。结果表明, KH550的作用效果取决于异氰酸酯结构: HDI体系活性高, 预聚阶段-NCO已经完全消耗, KH550仅以物理形式共存, 物理共混导致接触角下降及其在成膜过程中表面富集的亲水氨基导致涂层接触角下降; IPDI体系活性适中, 预聚后残留-NCO使KH550化学接入, 肉眼观察下无气泡并提升接触角; MDI体系活性极高, KH550调控固化速率获得平整涂层, 接触角高达172°峰值, 经2000次打磨仍保持160°以上, 耐磨性最优。XPS证实KH550在IPDI和MDI体系中化学接入, 在HDI体系中仅物理共存。本文揭示异氰酸酯结构通过调控反应进度决定KH550接入方式的规律, 为疏水涂层设计提供依据。

关键词

异氰酸酯, 疏水涂层, 反应进度匹配, 耐磨性

Effect of Isocyanate Structure on Performance of KH550-Modified PDMS Hydrophobic Coatings

Wen Cao, Shantang Liu*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan Hubei

Received: September 29, 2026; accepted: October 22, 2026; published: October 29, 2026

*通讯作者。

文章引用: 曹雯, 刘善堂. 异氰酸酯结构对 KH550 改性 PDMS 疏水涂层性能的影响[J]. 材料化学前沿, 2026, 14(4): 463-475. DOI: 10.12677/amc.2026.144043

Abstract

Aminopropyl-terminated polydimethylsiloxane (APT-PDMS) was used as the soft segment. Three polyurethane systems were fabricated by reacting APT-PDMS with aliphatic isocyanate (HDI), alicyclic isocyanate (IPDI) and aromatic isocyanate (MDI) at identical feed ratios. Reintroduce dodecanethiol (NDM) as a hydrophobic modifier. The effects and mechanism of 3-aminopropyltriethoxysilane (KH550, APTES) on coating properties of different systems were systematically investigated. The results reveal that the performance of KH550 is dependent on the isocyanate structure. For the HDI system with high reactivity, -NCO groups are completely consumed during the prepolymerization stage, and KH550 only exists via physical blending. The hydrophilic amino groups of KH550 accumulate on the coating surface during film formation, leading to a decreased water contact angle. The IPDI system exhibits moderate reactivity; residual -NCO groups after prepolymerization enable chemical incorporation of KH550. Consequently, bubble-free coatings are obtained accompanied by improved contact angle. The MDI system possesses extremely high reactivity. KH550 tunes the curing rate to prepare smooth coatings with a contact angle up to 172° degrees peak. The coating maintains a contact angle above 160° after 2000 abrasion cycles, showing outstanding abrasion resistance. XPS results verify that KH550 is chemically incorporated into IPDI and MDI systems, while only physically blended in the HDI system. This work establishes the rule that isocyanate structure determines the incorporation mode of KH550 by modulating the reaction progress, providing guidelines for the design of hydrophobic coatings.

Keywords

Isocyanate, Hydrophobic Coating, Reaction Progress Matching, Abrasion Resistance

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着现代工业与科技的飞速发展,对材料表面性能的要求日益提高,通过简便分子设计精准调控其表面性能是研究热点。聚二甲基硅氧烷(PDMS)因其极低表面能、优异疏水性和良好生物相容性,被广泛用于疏水涂层及防污材料[1]-[3]。然而,纯 PDMS 力学性能差、附着力不足,将其引入聚氨酯主链形成 PDMS 改性聚氨酯是提升综合性能的有效策略[4] [5],但同时也面临软硬段相容性差、易发生微相分离等问题[6] [7]。

异氰酸酯结构是调控聚氨酯微相分离行为和宏观性能的关键。芳香族 MDI 赋予材料较高刚性,脂肪族 HDI 和脂环族 IPDI 则提供更好的柔韧性和耐黄变性[8]。聚硅氧烷链段与聚氨酯硬段间的热力学不相容性可用于设计特定性能的材料[9],含硅聚氨酯的微相分离结构对其耐磨性有显著影响[6]。

在自修复材料领域,基于二硫键[10]、硼酸酯键[11]及离子非共价交联网络[12]的动态聚硅氧烷材料已取得重要进展[13]-[15]。同时,紫外固化聚脲-聚氨酯丙烯酸酯/聚硅氧烷复合涂层[8]、防污自修复硅基聚氨酯[14]、水性聚硅氧烷涂料[1] [8]及功能化聚氨酯分散体[16] [17]等研究拓展了该体系的涂层应用。聚脲/聚氨酯材料在动态载荷下的力学性能[18]-[22]也受到广泛关注。

基于此,本章在相同-NCO/NH₂投料比和反应条件下,分别以 HDI、IPDI 和 MDI 与氨丙基封端 PDMS 反应制备聚氨酯涂层,系统比较三种体系的成膜质量、化学结构、表面形貌、疏水性能、耐磨性及热性能差异,揭示异氰酸酯结构对 PDMS 基聚氨酯涂层性能的影响规律,为后续功能化改性提供基础。

2. 实验方法

2.1. 试剂与材料

氨丙基封端聚二甲基硅氧烷(分子量 1000 g/mol)由上海麦克林生化科技股份有限公司提供。六亚甲基二异氰酸酯(纯度: $\geq 98\%$)、异氟尔酮二异氰酸酯(纯度: $\geq 99\%$)、二苯基甲烷二异氰酸酯(纯度: $\geq 97\%$)、十二硫醇(纯度: $\geq 98\%$)、四氢呋喃(纯度: $\geq 99.9\%$)、3-氨基丙基三乙氧基硅烷(纯度: $\geq 98\%$)、二月桂酸二丁基锡(纯度: $\geq 95\%$)，均由上海泰坦科技股份有限公司提供。去离子水(自制)、乙醇(EtOH, 纯度: $\geq 99.7\%$)、丙酮(纯度: $\geq 99.5\%$)均由国药集团化学有限公司供应。此外，钠钙玻璃(尺寸: $30 \times 10 \times 1$ mm)由洛阳古洛玻璃有限公司提供。

2.2. 涂层的制备

涂覆实验选用钠钙玻璃($30 \times 10 \times 1$ mm)为基底，其表面在涂布前经丙酮与乙醇依次超声洗涤各 30 min，随后于紫外臭氧清洗机中处理 5 min，以除去有机污染物并实现表面羟基化，干燥后待用。

将 2.4 mmol 所选二异氰酸酯(HDI、IPDI 或 MDI)充分溶解于 5 mL 四氢呋喃(THF)中，然后将溶液转移至三口圆底烧瓶中。将 2 mmol APT-PDMS 充分溶解于 5 mL THF 中，然后将溶液转移至连接在三口圆底烧瓶的恒压漏斗中，慢慢滴入 APT-PDMS 溶液，在反应温度为 45°C 的氮气气氛下搅拌 2.5 h。随后将温度提高到 60°C ，将 0.8 mmol 十二硫醇(NDM)和 50 μL 二月桂酸二丁基锡(DBTDL)添加到前驱体溶液中，混合物搅拌 3.5 h。

后加入 0.3 mmol 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550, APTES)，得到的产物命名为二异氰酸酯-K (HDI-K、IPDI-K 或 MDI-K)；未加入 KH550 的产物命名为二异氰酸酯-0 (HDI-0、IPDI-0 或 MDI-0)。将其涂覆在备好的玻璃片上，室温下得到涂层。

3. 结果与讨论

3.1. 宏观外观

三种异氰酸酯体系的光学照片如图 1 所示。HDI 体系(图 1(a))中，HDI-0 与 HDI-K 均呈无色透明状，KH550 的加入改善了表面平整度，但接触角却由 145° 降至 114° ，说明其疏水性能的下降可能主要与 KH550 引入后表面化学组成的变化有关，而非由宏观表面缺陷所主导。IPDI 体系(图 1(b))中，IPDI-0 表面气泡密集，IPDI-K 则肉眼无可见气泡，KH550 显著改善了成膜质量。MDI 体系(图 1(c))中，MDI-0 涂布后迅速起皱泛黄，MDI-K 平整且呈乳白色，KH550 的加入显著抑制了 MDI 体系的起皱现象，使涂层表面由明显皱缩转变为较为平整的状态。上述成膜行为的差异暗示 KH550 在不同体系中作用机制不同。

总体来看，KH550 对三种异氰酸酯体系的成膜行为表现出明显的结构依赖性：对 HDI 体系主要改善表面平整度，对 IPDI 体系能够明显减少气泡缺陷，而对 MDI 体系则显著改善起皱和快速成膜导致的表面不均匀现象。

3.2. 微观形貌

采用 SEM 对涂层表面及截面形貌进行表征(图 1(d)~(k))。表面形貌(图 1(d)~(g))显示：HDI-K (图 1(d))表面平整，无明显缺陷；IPDI-0 (图 1(e))表面存在直径约 3 μm 的凹陷结构，结合其宏观成膜时出现的大量气泡，推测这些凹陷主要来源于气泡破裂后形成的表面缺陷，加入 KH550 后，IPDI-K (图 1(f))凹陷基本消除，呈致密结构；MDI-K (图 1(g))表面整体较为平整，但仍可观察到一定的微观起伏，其更精细的表面结构将在后续 AFM 分析中进一步讨论。截面形貌(图 1(h)~(k))显示：HDI-0 (图 1(h))截面致密无孔；IPDI-0 (图 1(i))截面可见孔洞；IPDI-K (图 1(j))截面致密，孔洞消失；MDI-K (图 1(k))截面同样致密。

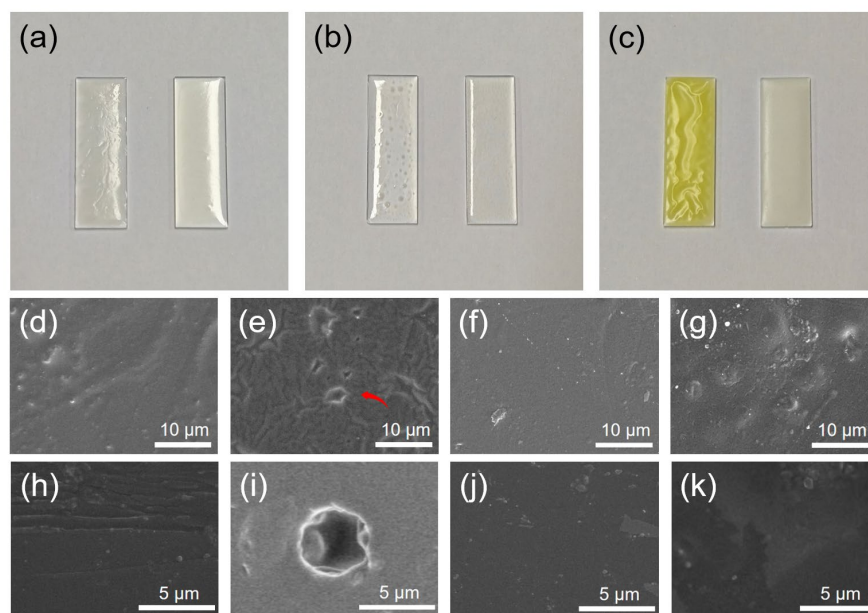


Figure 1. Optical photographs and SEM images of coatings with three isocyanate systems: (a~c) Optical photographs of HDI-0, HDI-K, IPDI-0, IPDI-K, MDI-0 and MDI-K (arranged sequentially); (d, h) Surface and cross-section SEM of HDI-K; (e, i) Surface and cross-section SEM of IPDI-0; (f, j) Surface and cross-section SEM of IPDI-K; (g, k) Surface and cross-section SEM of MDI-K

图 1. 三种异氰酸酯体系涂层的光学照片及 SEM 图像: (a~c) HDI-0、HDI-K、IPDI-0、IPDI-K、MDI-0、MDI-K 的光学照片(依次排列); (d, h) HDI-K 的表面与截面 SEM; (e, i) IPDI-0 的表面与截面 SEM; (f, j) IPDI-K 的表面与截面 SEM; (g, k) MDI-K 的表面与截面 SEM

3.3. 表面轮廓分析

采用 3D 显微镜对 IPDI-0 和 IPDI-K 涂层的表面形貌进行了表征, 结果如图 2 所示。

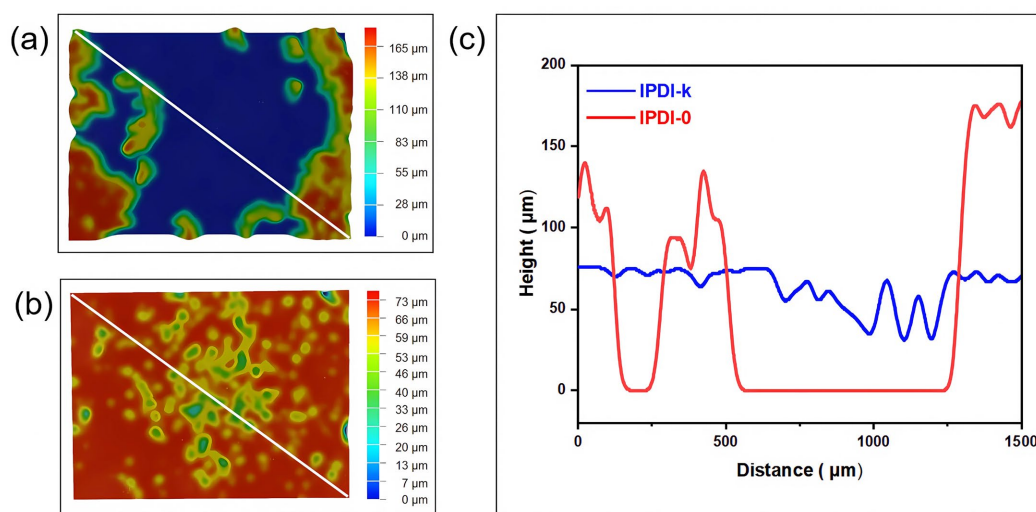


Figure 2. (a) 3D microscopic surface topography of IPDI-0; (b) 3D microscopic surface topography of IPDI-K; (c) Surface profile comparison of IPDI-0 and IPDI-K: undulation curves obtained by scanning along the white lines in (a) and (b). Red curve: IPDI-0; blue curve: IPDI-K

图 2. (a) IPDI-0 的 3D 显微镜表面形貌图; (b) IPDI-K 的 3D 显微镜表面形貌图; (c) IPDI-0 和 IPDI-K 的表面轮廓对比: 沿(a) (b)中标注的白色线段方向扫描的起伏曲线, 红色曲线为 IPDI-0, 蓝色曲线为 IPDI-K

IPDI-0 和 IPDI-K 的 3D 显微镜形貌及表面轮廓如图 2 所示。IPDI-0 (图 2(a)) 表面起伏剧烈, 颜色变化明显, 与 SEM 观察到的气泡缺陷相符; 而 IPDI-K (图 2(b)) 表面颜色过渡均匀平滑, 表明 KH550 显著改善了平整度。沿白色线段提取的表面轮廓(图 2(c)) 显示, IPDI-0 的最大峰谷高度差约 178 μm , 而 IPDI-K 降低至约 44 μm , 降幅约 75%, 表明 KH550 的加入显著减小了涂层表面的大尺度起伏。该结果与 SEM 中 IPDI-K 表面凹陷和孔洞明显减少的现象相一致, 进一步说明 KH550 有利于改善 IPDI 体系的成膜均匀性。在此基础上, 进一步采用 AFM 观察成膜质量较好的 IPDI-K 和 MDI-K 在纳米尺度下的表面结构特征。

3.4. 表面粗糙度

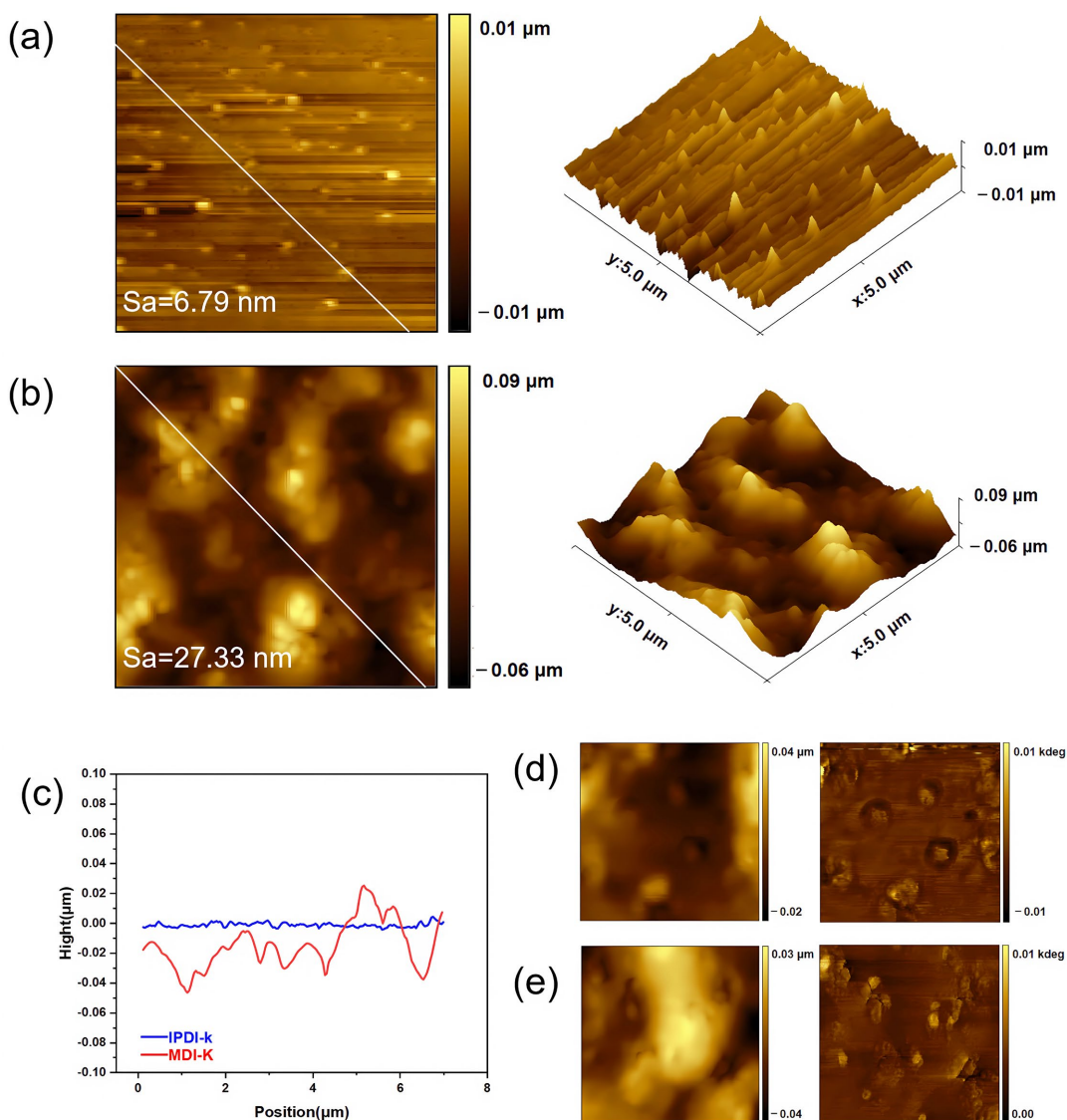


Figure 3. (a) AFM topography of IPDI-K ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$); (b) AFM topography of MDI-K ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$); (c) AFM height images of IPDI-K and MDI-K ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$); (d) AFM phase images of MDI-K at two different sites ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$). Bright regions represent hard segment-rich domains, while dark regions represent soft segment-rich domains

图 3. (a) IPDI-K 的 AFM 形貌图($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$); (b) MDI-K 的 AFM 形貌图($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$); (c) IPDI-K 与 MDI-K 的 AFM 高度图($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$); (d) MDI-K 两个不同位置的 AFM 相图($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$), 明暗区域分别对应硬段富集区(亮)和软段富集区(暗)

采用原子力显微镜(AFM)在轻敲模式下对 IPDI-K 和 MDI-K 涂层的表面形貌进行表征, 扫描范围为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, 结果如图 3 所示。由于 IPDI-0 表面存在大量气泡缺陷, AFM 探针难以在如此起伏的表面稳定扫描, 故仅对表面平整的 IPDI-K 和 MDI-K 进行表征。

AFM 高度图(图 3(a)、图 3(c))显示, IPDI-K 表面整体较为平整, 仅存在少量局部微小起伏, 说明在宏观气泡缺陷明显减少后, 其表面在纳米尺度下仍存在一定的微观非均一性。尽管存在少量纳米尺度起伏, IPDI-K 仍保持约 115° 的初始接触角, 表明其表面整体仍具有较好的疏水性。MDI-K 表面(图 3(b))起伏略大于 IPDI-K, 其相图(图 3(d)、图 3(e))呈现清晰的明暗相间岛状结构, 这种明显的相位反差表明表面存在不同局部组成或黏弹性区域, 可归因于软硬链段之间的微相分离。MDI-K 表面较 IPDI-K 具有更加明显的纳米尺度起伏和相区分布, 这种非均一微观结构可能有利于提高表面粗糙度, 并为后续摩擦过程中形成较高接触角提供一定的结构基础。

3.5. 红外光谱分析

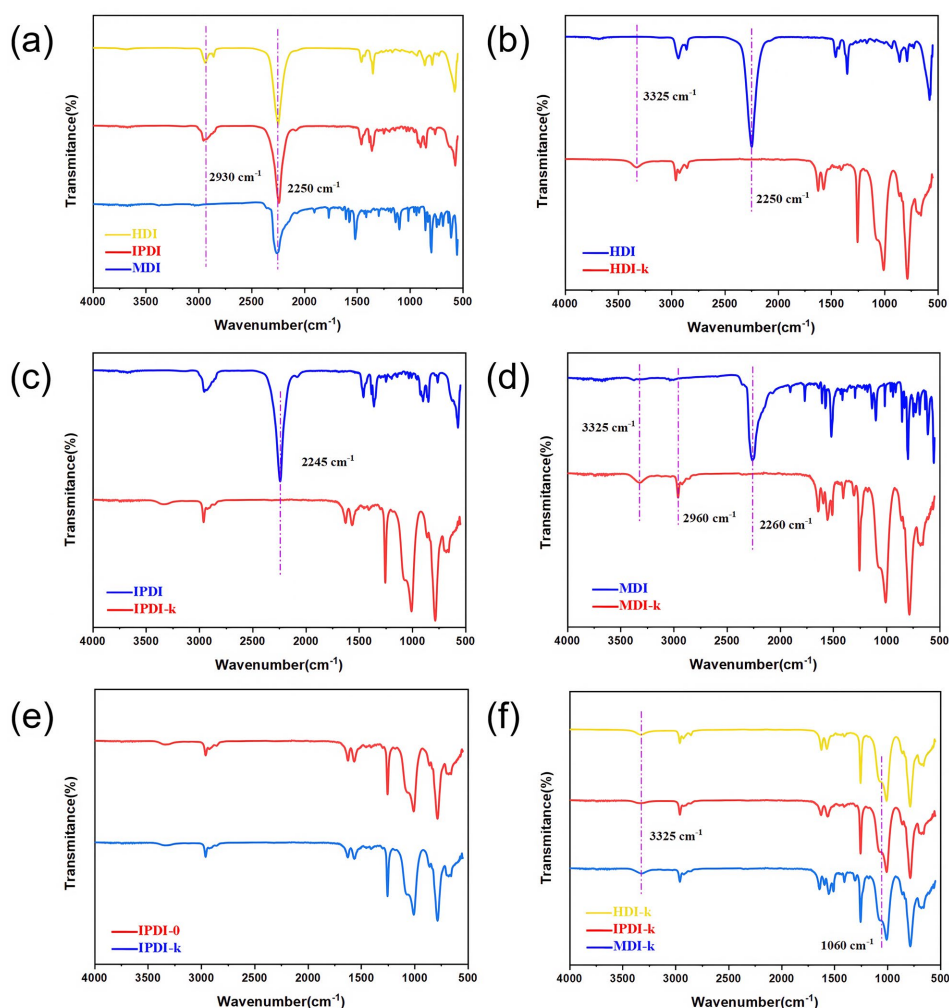


Figure 4. (a) FTIR spectra of three isocyanate monomers (HDI, IPDI, MDI); (b) HDI system before and after reaction; (c) IPDI system before and after reaction; (d) MDI system before and after reaction; (e) IPDI system with and without KH550 addition (IPDI-0, IPDI-K); (f) Comparison of three products (HDI-K, IPDI-K, MDI-K)

图 4. (a) 三种异氰酸酯单体(HDI, IPDI, MDI)的 FTIR 光谱; (b) HDI 体系反应前后; (c) IPDI 体系反应前后; (d) MDI 体系反应前后; (e) IPDI 体系添加 KH550 前后(IPDI-0, IPDI-K); (f) 三种产物(HDI-K, IPDI-K, MDI-K)对比

三种异氰酸酯单体的红外光谱如图 4(a)。三者均在 2250 cm^{-1} 处呈现-NCO 特征吸收峰。在 2930 cm^{-1} 处, HDI 与 IPDI 均呈现 C-H 伸缩振动峰但峰形各异, 与其直链与脂环结构差异有关。MDI 在此处无明显吸收, 而于 1600 和 1500 cm^{-1} 处呈现苯环骨架振动峰, 为芳香族异氰酸酯的特征[23]。

反应前后对比(图 4(b)~(d))显示, 反应后 2250 cm^{-1} 附近的-NCO 特征吸收峰消失, 同时 N-H 及相关特征吸收发生变化, 说明异氰酸酯基团已充分参与反应, 并形成含脲键的聚合物结构。 1250 、 1050 及 790 cm^{-1} 附近均出现明显的 PDMS 特征吸收峰, 表明产物中保留了 PDMS 链段结构。三种产物均表现出 PDMS 及含氮键相关特征吸收, 但不同异氰酸酯体系在 N-H 和 C=O 等区域的峰形与相对强度存在一定差异, 说明异氰酸酯结构会影响最终产物中含氮基团的化学环境。MDI-K 在 $1350\sim 1770\text{ cm}^{-1}$ 区域表现出更复杂的吸收特征, 主要与芳香环骨架振动及含羰基基团吸收的叠加有关[24]。

IPDI-0 与 IPDI-K 的谱图(图 4(e))几乎完全一致, 均在 3325 、 2960 、 1250 、 1050 、 790 cm^{-1} 处呈现相同特征峰, 且 2250 cm^{-1} 处的-NCO 峰均消失。该相似性源于 KH550 加入量较低, 且其部分特征吸收与 PDMS 基体峰存在重叠, 因此仅依靠 FTIR 难以进一步区分 KH550 在不同体系中的存在状态, 后续结合 XPS 对表面化学环境进行分析。

三种产物对比(图 4(f))均呈现聚氨酯-PDMS 特征吸收。差异体现在: 3325 cm^{-1} 处 N-H 峰强度顺序为 MDI-K > HDI-K > IPDI-K, MDI-K 最强归因于芳香环诱导效应增强 N-H 键极性; IPDI-K 最弱与其脂环结构对 N-H 极性影响较小有关[25]。此外, MDI-K 在 $1350\sim 1770\text{ cm}^{-1}$ 区域的谱图更为复杂, 源于苯环骨架振动与脲键 C=O 振动的叠加。

3.6. X 射线光电子能谱分析

X 射线光电子能谱(XPS)用于表征涂层表面的元素组成及化学状态。四个关键样品(HDI-K, IPDI-0, IPDI-K, MDI-K)的全谱如图 5(a)所示, 所有样品均检测到 C、N、O、Si 四种元素, 无其他杂质峰。N 1s、Si 2p、C 1s 及 O 1s 的高分辨精细谱分别进行分峰拟合, 结果如图 5(b)至图 5(f)所示。

3.6.1. 氮的化学状态

四个样品的 N 1s 精细谱如图 5(b)所示。HDI-K 的 N 1s 峰位相对偏低, 更接近自由氨基的结合能范围; 而 IPDI-0、IPDI-K 和 MDI-K 主要表现为约 400.0 eV 附近的含氮化学环境。结合后续 Si 2p 结果, 可以认为 KH550 在 HDI 体系中更倾向于以物理共存形式存在, 而在 IPDI 和 MDI 体系中则表现出更明显的化学结合特征[26]。

3.6.2. 硅的化学状态

Si 2p 精细谱如图 5(c)、图 5(d)所示。IPDI-0 和 HDI-K 均呈现位于 $\sim 102.1\text{ eV}$ 附近的单一对称峰, 归属于 PDMS 硅原子($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}-$), 无高结合能肩峰, 表明 KH550 未形成新的硅氧网络。而 IPDI-K 和 MDI-K 中新增的高结合能 Si 组分表明 KH550 引入后硅原子的化学环境发生改变, 并伴随新的 Si-O-Si 缩合结构形成。结合 N 1s 结果, 说明 KH550 在 IPDI 和 MDI 体系中具有更明显的化学结合特征。[27]。

综合 N 1s 和 Si 2p 结果可以看出, KH550 在不同异氰酸酯体系中的化学环境存在明显差异。HDI-K 中未观察到明显的新型硅氧化学状态, 而 IPDI-K 和 MDI-K 均出现了与 KH550 相关的高结合能 Si 组分。这一结果与前述成膜形貌差异相呼应, 表明异氰酸酯结构可能通过影响体系反应状态, 进一步改变 KH550 在涂层中的存在形式。

3.6.3. 碳和氧的化学状态

以 HDI-K 为例进行 C 1s 和 O 1s 分峰分析(图 5(e)、图 5(f))。C 1s 谱图拟合为四个峰: 284.35 eV (C-Si)、 284.80 eV (C-C/C-H)、 285.72 eV (C-N)和 289.13 eV (C=O)。O 1s 谱图呈现两个组分: 531.90 eV (C=O)

和 532.56 eV (Si-O), 其中 Si-O 峰强度显著高于 C=O, 与 PDMS 为主体材料的预期一致。其他样品的 C 1s 和 O 1s 谱图与 HDI-K 基本相似, 主要差异体现在 N 1s 和 Si 2p 中[28]。

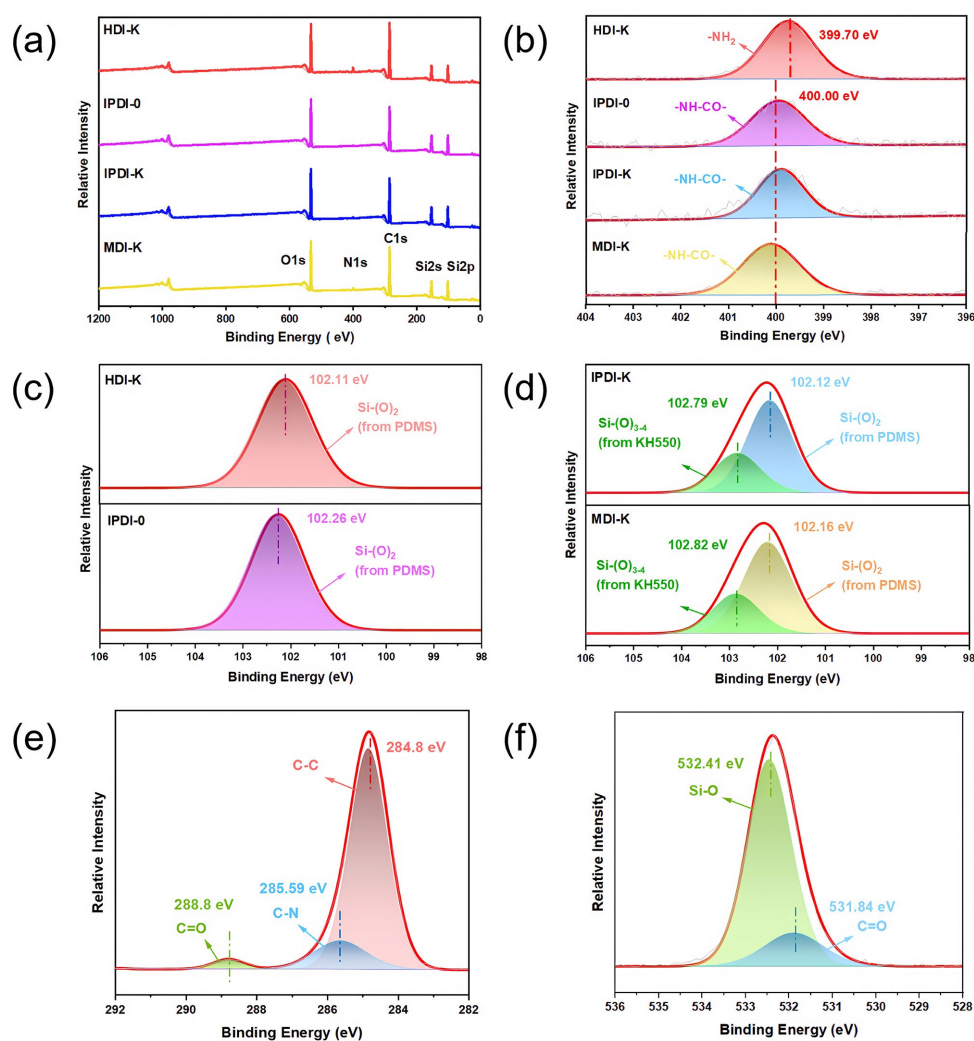


Figure 5. (a) Full survey spectra of four key samples (HDI-K, IPDI-0, IPDI-K, MDI-K); (b) High-resolution N 1s spectra comparison of the four samples. Dashed lines denote reference positions of 399.7 eV and 400.0 eV; (c) Si 2p spectra of IPDI-0 and HDI-K; (d) Si 2p spectra of IPDI-K and MDI-K; (e) C 1s with four fitted peaks (C-Si, C-C, C-N, C=O); (f) O 1s with two fitted peaks (C=O, Si-O)

图 5. (a) 四个关键样品(HDI-K, IPDI-0, IPDI-K, MDI-K)的全谱图; (b) 四个样品的 N1s 高分辨精细谱对比。虚线标出 399.7 eV 和 400.0 eV 的参考位置; (c) IPDI-0 和 HDI-K 的 Si2p 谱图; (d) IPDI-K 和 MDI-K 的 Si2p 谱图; (e) C1s: 展示四个分峰(C-Si, C-C, C-N, C=O); (f) O1s: 展示两个分峰(C=O, Si-O)

3.7. 静态接触角

采用静态接触角测试评估了涂层的疏水性能, 初始接触角和样品的水滴照片如图 6(a)所示。

三种体系的初始接触角表现出显著差异: HDI 体系中, KH550 的加入使接触角从 145°降至 114°, 尽管表面更为平整, 但亲水基团的引入损害了其疏水性能; IPDI 体系中, IPDI-0 因气泡缺陷接触角仅为 118°, IPDI-K 初始接触角为 119°; MDI 体系中, MDI-0 因起皱无法测值, MDI-K 初始接触角为 127°, 高于前两者。上述结果表明, KH550 对不同异氰酸酯体系初始疏水性能的影响并不一致。在 HDI 体系中, KH550

的加入导致接触角明显下降; 在 IPDI 体系中, 其加入对初始接触角影响较小, 但明显改善了成膜质量; MDI-K 则在三个含 KH550 样品中表现出最高的初始接触角。因此, KH550 在本体系中的作用并非单纯提高表面疏水性, 而是同时受到表面化学组成、成膜质量及微观结构变化的共同影响。

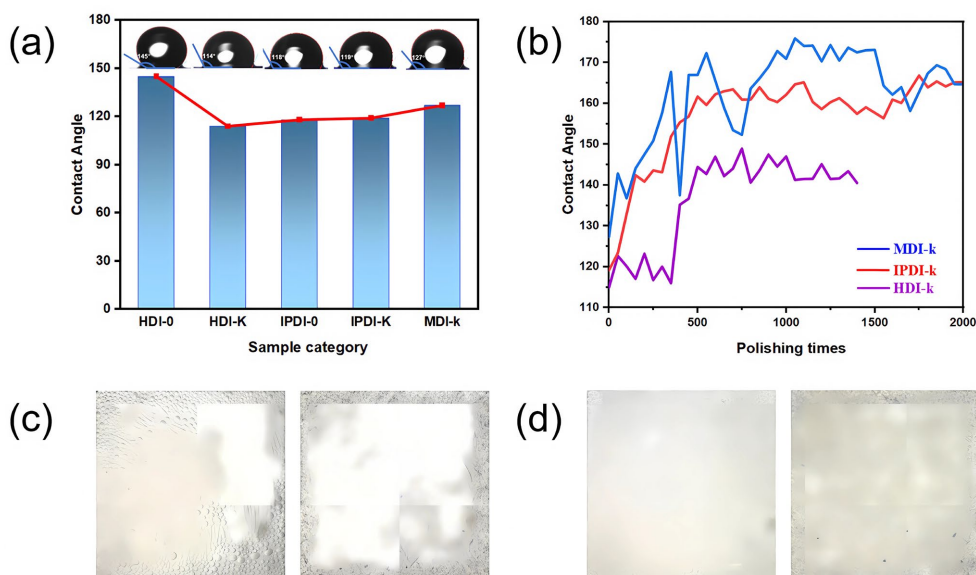


Figure 6. (a) Bar graph of initial contact angles and optical photographs of water droplets on samples; (b) Contact angle evolution with abrasion cycles (HDI-K, IPDI-K, MDI-K). Optical surface images of coatings before and after abrasion: (c) IPDI-K before abrasion and after 500 cycles; (d) MDI-K before abrasion and after 2000 cycles. Abrasion load: 750 g; sandpaper: 1000 mesh

图 6. (a) 初始接触角柱状图及样品的水滴光学照片; (b) 接触角随打磨次数的变化曲线(HDI-K, IPDI-K, MDI-K)。打磨前后涂层表面光学照片; (c) IPDI-K 打磨前与打磨 500 次后涂层表面光学照片; (d) MDI-K 打磨前与打磨 2000 次后涂层表面光学照片。打磨载荷: 750 g, 砂纸粒度: 1000 目

3.8. 耐磨性测试

采用砂纸打磨测试评估了涂层的耐磨性能, 接触角随打磨次数的变化曲线如图 6(b)所示, 打磨前后涂层表面的光学照片如图 6(c)、图 6(d)所示。

HDI-K 的接触角在打磨初期(50 次)由约 114°逐渐升高, 随后主要在 120°~145°范围内波动。随着打磨次数进一步增加, 其接触角总体呈上升趋势, 但实验过程中观察到, HDI-K 在约 1000 次打磨后出现局部磨穿, 并在进一步打磨后发生明显脱落, 表明其耐磨寿命低于 IPDI-K 和 MDI-K。

IPDI-K 在整个打磨过程中仍保持较高接触角, 700 次左右达到约 163°, 随后至 2000 次整体维持在较高水平, 说明其表面疏水性能具有较好的耐磨稳定性。

MDI-K 表现最为突出: 50 次打磨后接触角从 127°升至 142°, 550 次达峰值 172°, 900 次后稳定在 170°以上, 1500 次仍保持>170°, 2000 次略降至 164°, 表面磨痕不明显。MDI-K 表现出的较高耐磨稳定性可能与 MDI 刚性芳香结构、KH550 引入后的交联结构以及较好的涂层-基底结合共同有关。

值得注意的是, 三种涂层在打磨初期均表现出不同程度的接触角升高, 而非随磨损立即下降。这说明砂纸摩擦在造成表面磨损的同时, 也改变了涂层表层的组成或微观结构, 使新的疏水表面逐渐暴露。

3.9. 热性能分析

采用差示扫描量热法(DSC)研究了涂层的热转变行为。测试在氮气气氛下进行, 升温速率为 10°C/min,

温度范围为 -80°C 至 250°C 。三个样品的 DSC 曲线如图 7 所示。

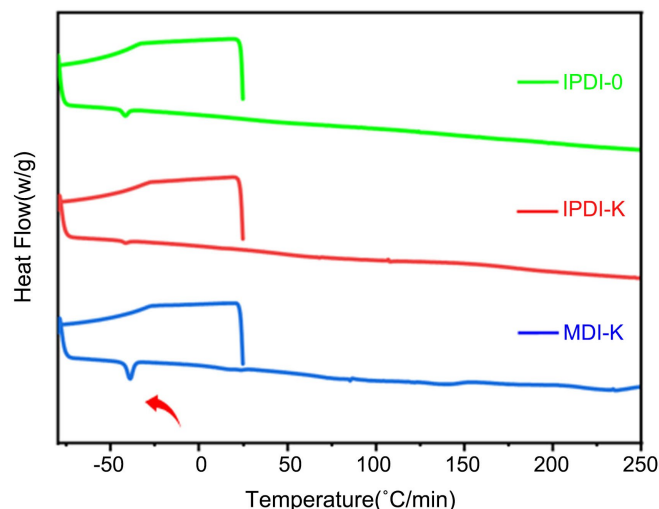


Figure 7. DSC curves of IPDI-0, IPDI-K and MDI-K (-80°C to 250°C). All samples show melting peaks assigned to PDMS soft segments near -40°C (arrows). Heating rate: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, nitrogen atmosphere

图 7. IPDI-0、IPDI-K 和 MDI-K 的 DSC 曲线(-80°C 到 250°C)。三个样品均在 -40°C 附近呈现 PDMS 软段的熔融峰(箭头指示)。升温速率: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 氮气气氛

3.9.1. 熔融行为分析

从曲线可以看出, 三个样品均在 -40°C 附近出现 PDMS 软段相关的熔融转变。其中 MDI-K 的熔融峰较为明显, 而 IPDI-K 的峰相对较弱, 说明不同异氰酸酯结构及 KH550 的引入会影响 PDMS 链段的结晶行为。IPDI-K 熔融峰减弱可能与其形成的交联结构限制 PDMS 链段规整排列有关。

3.9.2. 玻璃化转变行为

三个样品在 -80°C 以上均未观察到明显的 PDMS 玻璃化转变, 这与 PDMS 本征 T_g 较低有关。KH550 的加入并未使软段玻璃化转变进入本实验的测试温度范围, 说明 PDMS 链段在常温下仍保持较高的柔顺性。

3.10. 机制总结

综合成膜形貌、FTIR、XPS 及疏水性能结果, 可以推测不同异氰酸酯体系在 KH550 加入时具有不同的反应状态, 从而使 KH550 在各体系中的存在形式和作用效果产生差异。

综上本文提出“反应进度匹配”原则: 硅烷偶联剂 KH550 的作用效果取决于其加入时机与体系反应进度的匹配程度。有充足残留-NCO 时, KH550 可化学接入并形成 Si-O-Si 交联网络, 消除缺陷、增强交联、提升性能; 反应过度则仅能物理共存, 亲水氨基暴露反而损害疏水性。

该原则的核心要素可概括为图 8 所示的机制模型:

在 HDI 体系中, 结合最终产物的 XPS 特征及接触角变化推测, KH550 加入时体系中可与其反应的有效位点较少, 因此 KH550 更多以物理共存形式存在。其亲水氨基可能在成膜过程中部分暴露于表面, 从而导致涂层接触角降低。

在 IPDI 体系中, KH550 加入后涂层气泡缺陷明显减少, 同时 XPS 中出现新的硅化学环境, 说明 KH550 更容易参与体系的后续反应并形成 Si-O-Si 结构。由此推测, 在 KH550 加入阶段, IPDI 体系仍保留一定的可反应位点, 使 KH550 能够更有效地进入网络结构。

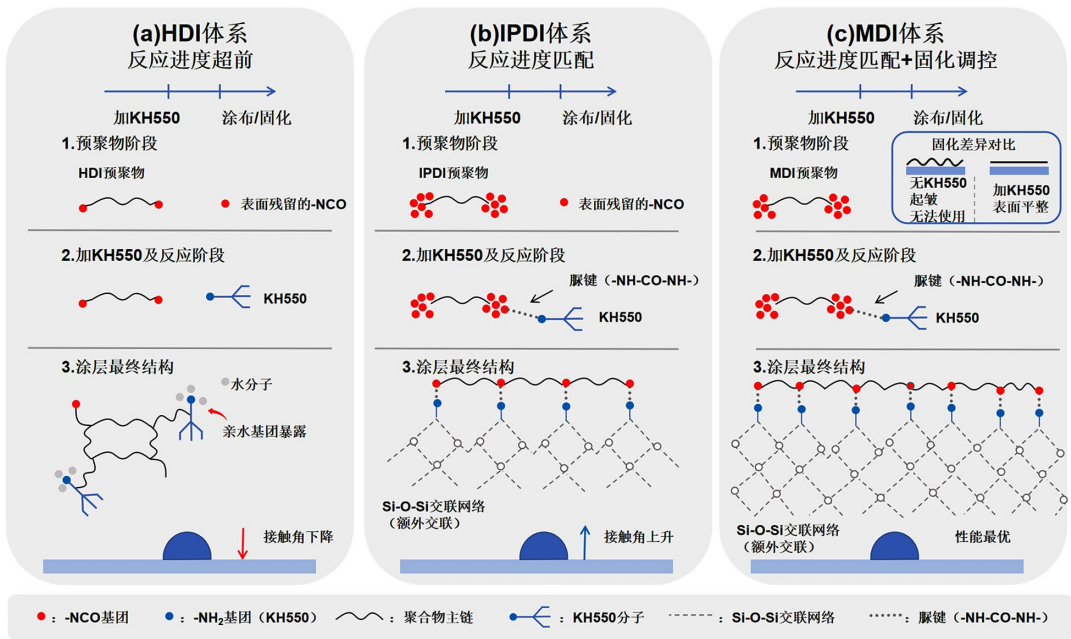


Figure 8. Schematic diagram of the action mechanism
图 8. 作用机理示意图

MDI 体系中, 未加入 KH550 时涂层出现明显的快速皱缩和泛黄, 而加入 KH550 后表面显著变得平整。结合 XPS 中 KH550 相关化学结构的变化, 说明 KH550 不仅参与了网络形成, 还可能改变体系的固化和成膜过程, 从而减少由快速反应引起的表面缺陷。

因此, 本研究认为, 异氰酸酯结构引起的反应状态差异可能是决定 KH550 作用方式的重要因素, 并进一步影响涂层的表面形貌、微观结构、疏水性能及耐磨稳定性。

4. 结论

Table 1. Summary of key properties and surface chemical parameters for three isocyanate-based coating systems
表 1. 三种异氰酸酯体系涂层的关键性能与表面化学参数汇总

参数	HDI-K	IPDI-0	IPDI-K	MDI-K
初始接触角(°)	114	118	119	127
2000 次磨损后接触角	1350 次磨穿	400 次磨穿	165	164
AFM 表面粗糙度 Sa (nm)	-	-	6.79	27.33
XPS N 1s (eV)	399.73	399.95	399.90	400.10
N 1s 归属	自由氨基	脲键	脲键	脲键
XPS Si 2p 主峰	102.11	102.26	102.12	102.16
Si 2p 肩峰	-	-	102.79	102.82
网络硅面积占比	0	0	30.67%	29.76%
KH550 接入方式	物理共存	-	化学接入	化学接入

本研究以 APT-PDMS 为软段, 分别与 HDI、IPDI 和 MDI 三种异氰酸酯反应, 在相同投料比和工艺条件下制备了 PDMS 基聚氨酯涂层, 系统考察了异氰酸酯结构对涂层性能的影响, 三种异氰酸酯体系涂

层的关键性能与表面化学参数汇总见表 1。KH550 的作用效果高度依赖于异氰酸酯结构: 在初始状态下, HDI 体系加入 KH550 后接触角由 145° 降低至约 114° , IPDI 体系由 118° 变化至约 119° , 而 MDI-K 的初始接触角约为 127° 。XPS 和 FTIR 证实了接入方式的差异: HDI-K 的 N1s 位于 399.73 eV (自由氨基), Si 2p 为单峰; 而 IPDI-K 和 MDI-K 的 N1s 接近 400.00 eV (脲键), Si 2p 呈现 102.80 eV 附近的网络硅肩峰。化学接入显著提升了涂层的综合性能: 在砂纸打磨过程中, IPDI-K 和 MDI-K 的接触角进一步升高, 其中 MDI-K 最高达到约 172° , 经 2000 次打磨后仍保持约 164° , 表现出较好的耐磨疏水稳定性。DSC 结果表明 PDMS 软段在常温下处于高弹态, 赋予涂层良好的柔顺性。

基金项目

感谢武汉工程大学研究生创新教育基金(CX2025145)的支持。

参考文献

- [1] Lin, Y.L., He, D.L., Hu, H.W., Yi, P., Liu, X., Huang, J., *et al.* (2019) Preparation and Properties of Polydimethylsiloxane (PDMS)/Polyethylene glycol(PEG)-Based Amphiphilic Polyurethane Elastomers. *ACS Applied Bio Materials*, **2**, 4377-4384. <https://doi.org/10.1021/acsabm.9b00605>
- [2] Su, Z.H., Li, Y.P., Guo, Z.A., Zhang, Q., Xu, Y. and Zhao, X. (2022) Preparation and Properties of Polysiloxane Modified Fluorine-Containing Waterborne Polyurethane Emulsion. *Progress in Organic Coatings*, **166**, Article ID: 106783. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106783>
- [3] Bae, E., Park, J., Chung, I. and Park, H. (2024) Preparation and Characteristics of Polydimethylsiloxane (PDMS)-Based Waterborne Polyurethane Coatings with Cold Resistance. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **768**, 104-113. <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2243430>
- [4] Sun, J., Zou, X.B., Xu, Z.Q. and Ge, Z. (2023) Synthesis and Characterization of Low Surface Energy Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Polydimethylsiloxane. *RSC Advances*, **13**, 12023-12034. <https://doi.org/10.1039/d3ra01142a>
- [5] Cui, Y.Y., Pan, H.W., Zhang, J.P., Cao, L. and Zong, C. (2022) Influence of Polydimethylsiloxane on the Microstructure and Properties of Polyester Thermoplastic Polyurethane. *Journal of Polymer Research*, **29**, Article No. 218. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03079-2>
- [6] Dai, T., Yi, C., Dong, S., Zhang, M., Long, C., Li, Z., *et al.* (2024) The Influence of Microphase Separation Structure of Silicon-Containing Polyurethane on Its Wear Resistance. *Polymer*, **299**, Article ID: 126944. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.126944>
- [7] Wang, W., Sun, S., Hu, S., Yang, B., He, S., Wang, R., *et al.* (2022) Unprecedented Strength Polysiloxane-Based Polyurethane for 3D Printing and Shape Memory. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 3324-3333. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c22353>
- [8] Guo, G.X., You, T.L., Yang, X.G. and Li, W.B. (2024) Ultraviolet-Cured Polyurea-Polyurethane Acrylate/Polysiloxane Hybrid Anti-Fouling Coatings with Superior Mechanical Properties, Transparency, and Durability. *Progress in Organic Coatings*, **197**, Article ID: 108832. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108832>
- [9] Cui, Y.Y., Xu, Z.S., Li, Y.X., Lang, X.R., Zong, C.Z. and Cao, L. (2022) Synergistic Thermodynamic Compatibility of Polydimethylsiloxane Block in Thermoplastic Polyurethane for Flame Retardant Materials: Super Flexible, Highly Flame Retardant and Low Smoke Release. *Polymer*, **253**, Article ID: 124976. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124976>
- [10] Wu, X., Li, J., Li, G., Ling, L., Zhang, G., Sun, R., *et al.* (2018) Heat-Triggered Poly(siloxane-urethane)s Based on Disulfide Bonds for Self-Healing Application. *Journal of Applied Polymer Science*, **135**, Article No. 46532. <https://doi.org/10.1002/app.46532>
- [11] Guo, R., Qi, W., Liu, H., Li, D., Chen, G., Li, Q., *et al.* (2024) Dynamic Borate Ester Bond-Based 3D Printing Fluorescence Polysiloxane with Self-Healing, Antimicrobial, and Shape Memory. *Chemical Engineering Journal*, **485**, Article ID: 149850. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149850>
- [12] Lin, Y., Yu, N., Shan, S. and Zhang, A. (2024) Synergistic Enhancement of the Robustness of Multifunctional Polyurethane via an Ionic Noncovalent Cross-Linking Network and Aromatic Disulfides. *Chemical Engineering Journal*, **481**, Article ID: 148229. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148229>
- [13] Li, Q., Cao, L., Wang, W., Qin, X. and Chen, S. (2022) Photo-Responsive Rapid Self-Healing Polyurethane Elastomer with Anticorrosion and Antibacterial Functions. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **163**, Article

- ID: 107213. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107213>
- [14] Lin, X., Xie, Q., Ma, C. and Zhang, G. (2021) Self-Healing, Highly Elastic and Amphiphilic Silicone-Based Polyurethane for Antifouling Coatings. *Journal of Materials Chemistry B*, **9**, 1384-1394. <https://doi.org/10.1039/d0tb02465a>
 - [15] Lu, L., Niu, W., Li, J., Xing, Y., Yang, Y., Xu, J., *et al.* (2024) Rapid Photo-Responsive Self-Healing Cross-Linked Polyurea/Polydopamine Nanocomposites with Multiple Dynamic Bonds and Bio-Based Rosin. *Composites Science and Technology*, **254**, Article ID: 110693. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2024.110693>
 - [16] Breucker, L., Landfester, K. and Taden, A. (2015) Phosphonic Acid-Functionalized Polyurethane Dispersions with Improved Adhesion Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 24641-24648. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06903>
 - [17] Wang, B., Wang, F., Kong, Y., Wu, Z., Wang, R., Song, P., *et al.* (2018) Polyurea-Crosslinked Cationic Acrylate Copolymer for Antibacterial Coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **549**, 122-129. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.04.012>
 - [18] Chin, D.C.H., Palaniandy, K., Hia, I.L. and Pasbakhsh, P. (2020) High Performance Aliphatic Polyurea Films Reinforced Using Nonfunctionalized Multiwalled Carbon Nanotubes. *Polymer Composites*, **41**, 1036-1044. <https://doi.org/10.1002/pc.25435>
 - [19] Fang, C., Liu, W. and Qiu, X. (2019) Preparation of Polyetheramine-Grafted Lignin and Its Application in UV-Resistant Polyurea Coatings. *Macromolecular Materials and Engineering*, **304**, 257-261. <https://doi.org/10.1002/mame.201900257>
 - [20] Drake, I., Cardoen, G., Hughes, A., Beshah, K., Kearns, K.L., Zhang, T., *et al.* (2019) Self-Assembled Polyurea Macromer Nanodispersion and Resulting Hybrid Polyurea-Acrylic Emulsions and Films. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **57**, 1373-1388. <https://doi.org/10.1002/pola.29391>
 - [21] Song, J., Lee, E. and Eun, H. (2019) A Study on the Improvement of Structural Performance by Glass Fiber-Reinforced Polyurea (GFRPU) Reinforcement. *Advances in Civil Engineering*, **2019**, Article ID: 2818219. <https://doi.org/10.1155/2019/2818219>
 - [22] Sazhenkov, N.A., Semenov, S.V., Voronov, L.V., Kurakin, A.D., Nikhamkin, M.S., Stergiou, T., *et al.* (2020) Polyurea-Coated Glass-Fibre-Reinforced Laminate under High-Speed Impact: Experimental Study. *Procedia Structural Integrity*, **28**, 1572-1578. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2020.10.129>
 - [23] Wu, Z., Chen, X., Hao, Z., Huang, X., Cui, J., Yang, H., *et al.* (2025) Eco-Friendly Quaternary Ammonium Modified PDMS Coatings with Integrated Anti-Bacterial, Anti-Algae, and Marine Anti-Fouling Properties. *Surface and Coatings Technology*, **509**, Article ID: 132211. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.132211>
 - [24] Zhao, L., Chen, Z., He, L., Ji, J., Ma, T. and Liang, J. (2022) PDMS and POSS-Dangling Zwitterionic Polyurethane Coatings with Enhanced Anti-Icing Performance. *Progress in Organic Coatings*, **170**, Article ID: 106972. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106972>
 - [25] Feng, H., Yu, F., Guo, Y., Wang, W., Xiao, L. and Liu, Y. (2024) An Exceptional Strength, Self-Healing and Recyclability Polyurethane Elastomers via Multiple Hydrogen Bonds Optimization Strategy. *Applied Surface Science*, **655**, Article ID: 159560. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159560>
 - [26] Sivakumar, P., Du, S.M., Selter, M., Daye, J. and Cho, J. (2021) Improved Adhesion of Polyurethane-Based Nanocomposite Coatings to Tin Surface through Silane Coupling Agents. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **110**, Article ID: 102948. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.102948>
 - [27] Gong, S., Xu, G., Han, C., Huang, C., Ying, H. and Xie, H. (2025) Preparation and Performance Characterisation of Organosilicon-Modified Cardanol-Phenolic Resin. *Chemija*, **36**, 265-276. <https://doi.org/10.6001/chemija.2025.36.4.6>
 - [28] He, Y., Yang, X., Li, F., Tao, X., Liu, C. and Li, Z. (2026) Waterproof and Breathable Polyurethane Membranes with Self-Healing and Self-Cleaning Properties: Synergistic Enhancement by Polydimethylsiloxane and Phenolic Carbamate Network and Photocatalytic Effect. *Polymers*, **18**, Article No. 881. <https://doi.org/10.3390/polym18070881>