

聚氨酯弹性体/纤维素纳米晶体复合材料的制备及性能研究

马加佳^{1,2} 谢明圣^{1,2} 田秀枝¹ 蒋 学^{1,2*} 王鸿博^{1,2} 高卫东^{1,2}

(1.江南大学纺织服装学院生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122;

2.江苏省功能纺织品工程技术研究中心,无锡 214122)

摘 要 通过浓硫酸水解脱脂棉制备纤维素纳米晶体(CNC),并用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS)对其进行表面修饰。以 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚四氢呋喃(PTMG)、CNC、1,4-丁二醇(BD)为原料制备聚氨酯弹性体/纤维素纳米晶体(PUE/CNC)复合材料,研究了 CNC 用量对 PUE/CNC 复合材料性能的影响。结果表明:当 CNC 用量达到 1%(wt,质量分数,下同)时,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 178%和 97.5%,热性能也有所提高;但 CNC 用量超过 1.5%后,复合材料的力学性能下降,热性能仍保持提升。

关键词 纤维素纳米晶体,聚氨酯,复合材料,力学性能,热性能

Preparation and property of polyurethane elastomer/CNC composite

Ma Jiajia^{1,2} Xie Mingsheng^{1,2} Tian Xiuzhi¹ Jiang Xue^{1,2} Wang Hongbo^{1,2} Gao Weidong^{1,2}

(1.Key Laboratory of Ecological Textiles, Ministry of Education, School of Textiles and Clothing, Jiangnan University, Wuxi 214122; 2.Jiangsu Functional Textile Engineering Technology Research Center, Wuxi 214122)

Abstract Cellulose nanocrystals (CNC) were prepared by hydrolysis of absorbent cotton by concentrated sulfuric acid and surface modified with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS). Then use 4, 4-diphenylmethane diisocyanate (MDI), poly (tetramethylene glycol) (PTMG), CNC, and 1, 4-butanediol (BD) as raw materials, polyurethane elastomer/cellulose nanocrystal (PUE/CNC) composites were prepared. The influence of the amount of CNC on the properties of the composite was studied. The results shown that when the amount of CNC reached 1wt%, the tensile strength and elongation at break of the composites were increased by 178% and 97.5%, respectively, and the thermal properties are also improved. However, when the amount of CNC exceeded 1.5wt%, the mechanical properties of the composites decreased, and the thermal properties remained elevated.

Key words cellulose nanocrystal, polyurethane, composite, mechanical property, thermal property

聚氨酯弹性体(PUE)作为一种高强度、高弹性、耐磨、耐老化的工程材料,广泛应用于化工、纺织、汽车、医疗等领域。近年来随着 PUE 使用范围越来越广泛,对其性能要求也逐步提高。在汽车轴承、胶辊胶圈等高作用力、高摩擦方面,PUE 的机械性能和热性能仍存在一定缺陷,目前主要是通过加入纳米填料,如纳米二氧化硅^[1]、纳米黏土^[2]、纳米黑色素^[3]、碳纳米管^[4]等制备聚氨酯纳米复合材料来提升 PUE 的性能。通过添加纳米材料改善 PUE 性能是近年来聚氨酯研究的重点。纤维素是一种广

泛存在的生物高分子,通过硫酸水解法得到的纳米纤维素既有纳米粒子的特性,还具有较高的强度^[5-9]。目前,纤维素纳米晶体(CNC)大量应用于增强复合材料,如聚乙烯醇(PVA)^[10-11]、聚乳酸(PLA)^[12]、聚氯乙烯(PVC)^[13]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[14]等。但纳米纤维素表面存在大量羟基,容易在有机相中发生团聚。

为提高纳米纤维素在聚氨酯有机相中的分散能力,本研究使用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷对 CNC 表面进行修饰,将 CNC 表面的部分—OH 取代为一

基金项目:国家自然科学基金(31570578,31270632);教育部中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP51622A)

作者简介:马加佳(1994-),男,硕士,研究方向为功能高分子材料。

联系人:蒋学(1976-),男,教授,主要从事纤维素纳米晶体的制备及其应用研究。

$\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, 达到在聚氨酯反应体系中能良好分散的目的^[15], 制备了 PUE/CNC 复合材料并讨论了 CNC 对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

脱脂棉、浓硫酸(H_2SO_4)、氢氧化钠(NaOH)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、分子筛 4A 型、1,4-丁二醇(BD), 国药集团化学试剂有限公司; 3-氨基丙基三乙氧基硅烷、二月桂酸二丁基锡、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚四氢呋喃(PTMG), 上海阿拉丁试剂有限公司; 透析袋(截留相对分子质量 8000~14000), 国药集团化学试剂有限公司。PTMG 使用前在真空烘箱中于 80℃ 除水 12h。DMF 使用前用活化的分子筛除水 2d。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS10 型), 美国赛默飞世尔科技有限公司; 扫描电子显微镜(SEM, SU1510 型), 日本日立株式会社; X 射线衍射仪(XRD, D8 型), 德国布鲁克 AXS 有限公司; 微机控制万能材料试验机(SW/LL 型), 常州沃特仪器有限公司; 差式扫描量热仪(DSC, Q200 型), 美国 TA 仪器公司。

1.2 PUE/CNC 复合材料的制备过程

1.2.1 CNC 的制备

在配制的 200mL 质量分数 64% 的 H_2SO_4 溶液中加入一定量脱脂棉, 于 45℃ 搅拌反应 45min, 待反应体系变成微黄色时, 将反应物倒入 200mL 去离子水中, 搅拌、稀释后快速离心。离心分为 4 次: 第一次转速 10000r/min, 时间 1min; 第 2 次转速 10000r/min, 时间 5min; 第 3 次转速 10000r/min, 时间 10min; 第 4 次转速 10000r/min, 时间 20min, 得到纳米纤维素悬浮液, 用强氧化钠溶液中和至 pH=7, 透析 3d, 冷冻干燥, 得到纯白色 CNC。

1.2.2 CNC 的表面修饰

将制备的 CNC 溶于一定量的 DMF 溶剂, 加入质量分数 1.5% 的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷, 快速搅拌至悬浮液变得澄清稳定, 于低温下保存备用。

1.2.3 PUE/CNC 复合材料的制备

将 MDI 和 PTMG 于 65℃ 预聚反应 2h, 反应过程中加入 0.05mL 二月桂酸二丁基锡, 待预聚体由澄清变得黏稠后, 分别加入质量分数 0%、0.5%、1%、1.5%、3% 的经过表面修饰的 CNC, 保持 65℃ 反应 1h, 加入扩链剂 BD 扩链反应 1.5h 后, 通过溶液浇注固化成薄膜的方法, 将复合材料溶液浇注在

模板内, 除去气泡在通风烘箱于 90℃ 固化 12h, 得到膜状 PUE/CNC 复合材料, 样品分别记作纯 PUE、0.5% PUE/CNC、1% PUE/CNC、1.5% PUE/CNC、3% PUE/CNC。

1.3 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪衰减全反射方法分析样品的微观结构, 测试范围 $500\sim 4000\text{cm}^{-1}$, 分辨率为 4cm^{-1} ; 采用扫描电子显微镜观察样品的断面形态(样品的断面取自万能材料试验机拉断后的留样); 采用 X 射线衍射仪分析样品的结晶情况; 采用差式扫描量热仪测试样品的玻璃化转变温度, 测试条件: 温度 $-80\sim 200^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试前消除样品的热历史(复合材料固化形成中的加热过程); 采用微机控制万能材料试验机按 GB/T 529—1999 测试样品的力学性能。将样品裁剪成 $25\text{mm}\times 6\text{mm}\times 0.25\text{mm}$ 的哑铃状样品条, 拉伸速度为 $50\text{mm}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

纯 PUE 样品、纯 CNC 粉末及 CNC 用量不同的 PUE/CNC 复合材料样品的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出: CNC 用量不同的 PUE/CNC 复合材料样品在 1510cm^{-1} 附近的新吸收峰归因于 N—H 的弯曲变形和 C—N 的不对称伸展^[16]; 1646cm^{-1} 处的特征峰归因于 C=O 伸展, 表明在经过修饰的 CNC 表面发生了一 NH_2 与一 NCO 的交联反应。纯 PUE 在 1646cm^{-1} 处出现了非常小的吸收峰, 这可能是由于高反应温度引起的氨基甲酸酯与一 NCO 的反应。对纯 PUE 及 CNC 用量不同的 PUE/CNC 复合材料样品而言, 3300cm^{-1} 处的吸收峰由 N—H 拉伸导致; 1730cm^{-1} 和 1708cm^{-1} 处的吸收峰分别归因于游离的羰基和氢键; 1708cm^{-1} 处

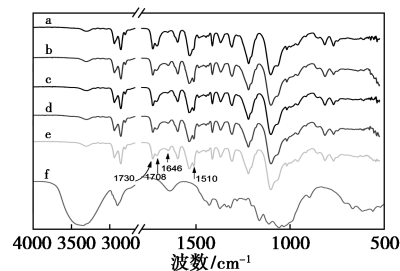


图 1 纯 PUE 样品、纯 CNC 粉末及 CNC 用量不同的 PUE/CNC 复合材料样品的 FT-IR 谱图

[(a) 纯 PUE; (b) 0.5% PUE/CNC; (c) 1% PUE/CNC; (d) 1.5% PUE/CNC; (e) 3% PUE/CNC; (f) 纯 CNC 粉末]

的吸收峰随着 CNC 用量的增多而降低,这是因为纳米粒子的加入抑制了聚氨酯硬链段之间氢键的形成。

2.2 XRD 分析

纯 PUE 样品、纯 CNC 粉末及 CNC 用量不同的 PUE/CNC 复合材料样品的 XRD 谱图见图 2。由图可以看出,纯 CNC 粉末在 $2\theta=22.9^\circ$ 处的衍射峰对应于纤维素的特征峰。对于纯 PUE 及 CNC 用量不同的 PUE/CNC 复合材料样品而言,在 CNC 用量较少的情况下,样品未出现结晶形态。随着 CNC 用量的增大,复合材料样品在 $2\theta=22.9^\circ$ 处逐渐出现纤维素特征峰,当 CNC 用量达到 3% (wt, 质量分数,下同) 时,以 22.9° 为中心的特征峰在样品中清晰可见。这些现象表明复合材料中完整保留了纤维素的晶体结构,并且 PUE 与纤维素之间的化学反应仅发生在 CNC 表面。这与 Pei 等^[17]的研究结果一致。

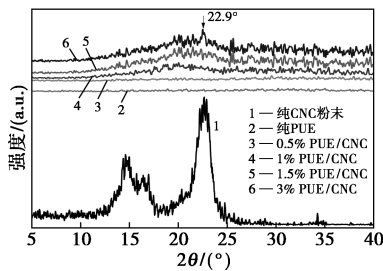


图 2 纯 PUE 样品、纯 CNC 粉末及 CNC 用量不同的 PUE/CNC 复合材料样品的 XRD 谱图

2.3 SEM 分析

纯 PUE 及 CNC 用量不同的 PUE/CNC 复合材料样品 SEM 图见图 3。从图可以看出:纯 PUE 的断面光滑且平整,仅有少许波纹;当 CNC 用量为 0.5% 时,PUE/CNC 复合材料的断面开始出现分层,且断裂的波纹轻微向四周扩散,断面整体保持平整,表明复合材料的微观结构发生变化;当 CNC 用量达到 1% 时,复合材料的断面变得粗糙,层次不均,断裂的波纹四处扩散,但断面整体仍保持平整。当 CNC 用量达到 3% 时,从图可以看出,PUE 的局部基质已经开始变形,断面结构相互缠结,断裂波纹扩散严重。这些现象表明 CNC 用量较少时,CNC 结合在聚氨酯硬链段内部,改善了聚氨酯硬链段间的内聚力,也提高了硬链段的强度,使得硬链段的断裂变得困难,断面变得粗糙。当 CNC 用量超过 1.5% 时,大量 CNC 交联在聚氨酯硬链段内,占据了聚氨酯软域的大部分空间,破坏了聚氨酯的基质,使得复合材料的断裂变得极其困难,断面更加粗糙

且相互缠结。Tian 等^[18]的研究表明,少量的填料能促进应力由基质向填料转移。

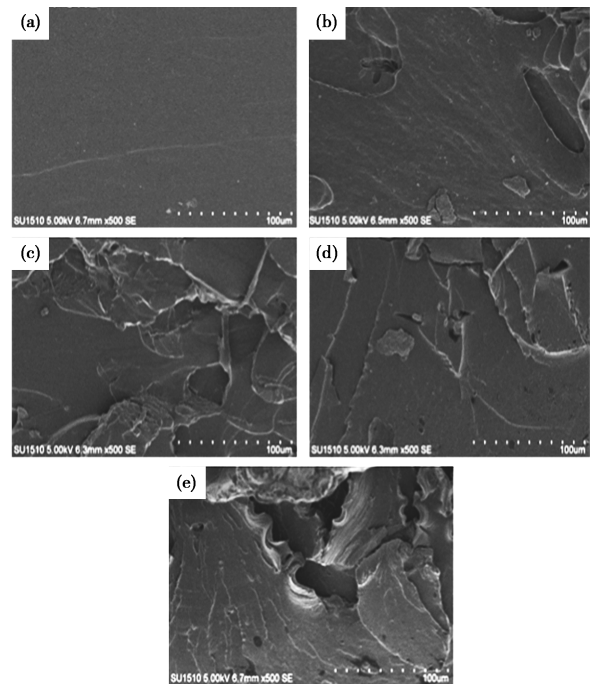


图 3 纯 PUE 及 CNC 用量不同的 PUE/CNC 复合材料样品的 SEM 图

[(a)纯 PUE;(b)0.5% PUE/CNC;(c)1% PUE/CNC;
(d)1.5% PUE/CNC;(e)3% PUE/CNC]

2.4 力学性能研究

纯 PUE 及 CNC 用量不同的 PUE/CNC 复合材料样品力学性能测试结果见表 1。从表看出:纯 PUE 的拉伸强度仅能达到 4.1MPa,断裂伸长率为 520.9%;CNC 添加量为 0.5% 时,复合材料的拉伸强度达到 6.4MPa,提高了近 60%,断裂伸长率达到 1133.7%,提高了近 120%;当 CNC 用量达到 1% 时,复合材料的拉伸强度为 11.4MPa,断裂伸长率为 1027.6%,比纯 PUE 分别提高了 178% 和 97.5%,综合性能得到较大幅度提高。CNC 用量达到 1.5% 时,复合材料拉伸强度最大,为 12.8MPa,断裂伸长率为 667.4%;与纯 PUE 断裂伸长率相比,复合材料的断裂伸长率无明显提升。CNC 用量

表 1 纯 PUE 及 CNC 用量不同的 PUE/CNC 复合材料样品力学性能测试结果

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
纯 PUE	4.1	520.9
0.5% PUE/CNC	6.4	1133.7
1% PUE/CNC	11.4	1027.6
1.5% PUE/CNC	12.8	667.4
3% PUE/CNC	8.9	646.8

为 3% 时,复合材料拉伸强度为 8.9MPa,断裂伸长率为 646.8%,复合材料性能明显下降,说明 CNC 的用量已经处于过饱和状态。

纯 PUE 及 CNC 用量不同的 PUE/CNC 复合材料样品的应力-应变曲线图见图 4。从图可以看出,PUE/CNC 复合材料样品的初始模量均高于纯 PUE 样品,且当 CNC 用量达到 1.5% 后初始模量有较大幅度的提升。纯 PUE 的应力-应变曲线是一条先高斜率上升后缓慢上升的曲线,前一段是弹性体发生了弹性形变,这取决于聚氨酯软链段的移动,后一段是弹性体发生了非弹性形变,这取决于聚氨酯硬链段的移动和最终的断裂。当 CNC 用量小于 1.5% 时,CNC 结合在聚氨酯硬链段内(CNC 上的一OH,一NH₂ 与一NCO 发生交联反应),并均匀地分散在聚氨酯的软链段内,造成软链段相对也难以移动,所以在复合材料弹性形变得到增强(初始模量提高)的同时,非弹性形变也得到增强(拉伸强度提高);当 CNC 用量达到 1% 时,复合材料的拉伸强度和伸长率都大幅提高。而当 CNC 用量超过 1.5% 时,更多 CNC 结合在聚氨酯硬链段内,大量的硬链段不能均匀地分散在聚氨酯的软链段中,造成聚氨酯软链段的结构受到影响,虽然一开始软链段难以移动(初始模量提高),但软链段的相对减少使复合材料的整体韧性大幅度下降,即材料的强力和韧性发生了冲突。而当 CNC 用量达到 3% 时,CNC 占据了大量的一NCO,聚氨酯的硬链段和软链段都受到影响,所以复合材料的韧性和强力开始降低。

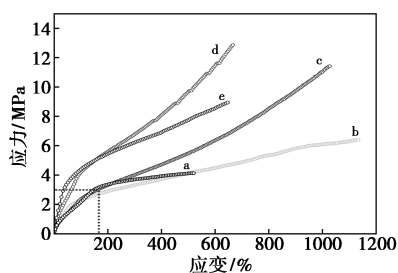


图 4 纯 PUE 及 CNC 用量不同的 PUE/CNC 复合材料样品的应力-应变曲线图

[(a)纯 PUE;(b)0.5% PUE/CNC;(c)1% PUE/CNC;
(d)1.5% PUE/CNC;(e)3% PUE/CNC]

2.5 热性能研究

纯 PUE 及 CNC 用量不同的 PUE/CNC 复合材料样品的 DSC 曲线图见图 5。由图可以看出,纯 PUE 软链段玻璃化转变温度(T_{gss})和硬链段玻璃化转变温度(T_{ghs})分别为 -41.7℃ 和 92.4℃。随着 CNC 用量的增加,复合材料的 T_{gss} 进一步降低。当

CNC 用量达到 3% 时,复合材料的 T_{gss} 降至 -50℃ 左右, T_{ghs} 通常取决于 PUE 链的柔韧性^[19-20]。随着 CNC 用量的增加,软链段中硬链段的分布更加致密均匀,软链段的流动性下降,因此 T_{gss} 降低。同时,随着 CNC 用量的增加,复合材料的 T_{ghs} 缓慢增加,表明 CNC 以交联的方式结合在聚氨酯的硬链段内,导致硬链段难以移动,但没有改变 PUE 的基质,所以 T_{gss} 增加缓慢。当 CNC 用量达到 3% 时,复合材料的 T_{ghs} 明显增加,这也间接表明大量的 CNC 与聚氨酯的硬链段结合,虽然硬链段变得更加难以移动,但也破坏了 PUE 的基质,造成 T_{gss} 快速增加。

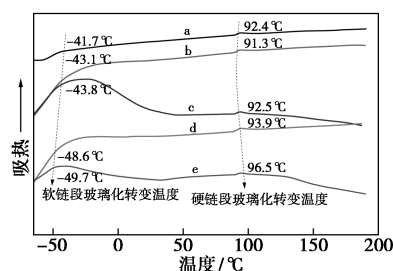


图 5 纯 PUE 及 CNC 用量不同的 PUE/CNC 复合材料样品的 DSC 曲线图

[(a)纯 PUE;(b)0.5% PUE/CNC;(c)1% PUE/CNC;
(d)1.5% PUE/CNC;(e)3% PUE/CNC]

3 结论

(1)PUE/CNC 复合材料中,CNC 经过表面修饰后能通过交联的方式与聚氨酯的硬链段结合,并均匀地分散在聚氨酯的软域中。

(2)当 CNC 用量为 1% 时,PUE/CNC 复合材料的拉伸强度为 11.4MPa,断裂伸长率为 1027.6%,比纯 PUE 分别提高了 178% 和 97.5%;复合材料的 T_{gss} 和 T_{ghs} 分别为 -43.8℃ 和 92.5℃,相比纯 PUE 也有一定的提高。

(3)当 CNC 用量超过 1.5% 时,CNC 开始影响 PUE 的基质,PUE/CNC 复合材料的性能开始下降。

参考文献

- [1] Zhou S, Wu L, Shen W, et al. Study on the morphology and tribological properties of acrylic based polyurethane/fumed silica composite coatings[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(5): 1593-1600.
- [2] Maji P K, Guchhait P K, Bhowmick A K. Effect of the microstructure of a hyperbranched polymer and nanoclay loading on the morphology and properties of novel polyurethane nanocomposites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009, 1

- (2):289.
- [3] Wang Y, Li T, Wang X, et al. Superior performance of polyurethane based on natural melanin nanoparticles[J]. *Biomacromolecules*, 2016, 17(11):3782.
- [4] 吴素霞, 吕志平, 万兆荣, 等. 聚氨酯/碳纳米管复合材料的制备与表征[J]. *聚氨酯工业*, 2007, 22(3):9-12.
- [5] Lu P, Hsieh Y L. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(1):564-573.
- [6] Hsieh Y L. Cellulose nanocrystals and self-assembled nanostructures from cotton, rice straw and grape skin: a source perspective[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(22):7837-7846.
- [7] 顾坚, 蒋学, 田秀枝, 等. 2-氯-4,6-二苯氨基-1,3,5-三嗪改性纤维素的制备、结晶结构与水解性能[J]. *化学学报*, 2011, 69(24):2975-2980.
- [8] Lu P, Hsieh Y L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres and network [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(2):329-336.
- [9] 张思航, 罗星谕, 付润芳, 等. 溶胀超声法纳米纤维素的制备与表征研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(9):244-246.
- [10] Lee S Y, Mohan D J, Kang I A, et al. Nanocellulose reinforced PVA composite films: effects of acid treatment and filler loading[J]. *Fibers & Polymers*, 2009, 10(1):77-82.
- [11] Peresin M S, Habibi Y, Zoppe J O, et al. Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: manufacture and characterization[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(3):674-681.
- [12] Fortunati E, Peltzer M, Armentano I, et al. Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites[J]. *Carbohydr Polym*, 2012, 90(2):948-956.
- [13] Boukerrou A, Beztout M, Djidjelli H, et al. The effect of chemical treatment of cellulose with epoxidized soybean oil (ESO) on the properties PVC/cellulose composites [J]. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 2012, 556(1):223-232.
- [14] Maiti, Sonakshi, Sain, et al. Biodegradation behaviour of PM-MA/cellulose nanocomposites prepared by in-situ polymerization and ex-situ dispersion methods[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2013, 98(2):635-642.
- [15] Schug J, Mintz M, Stoeckert C J. Polyurethane-nanosilica hybrid nanocomposites synthesized by frontal polymerization [J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2005, 43(8):1670-1680.
- [16] Amin K N M, Amiralian N, Annamalai P K, et al. Scalable processing of thermoplastic polyurethane nanocomposites toughened with nanocellulose[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302:406-416.
- [17] Pei A, Malho J M, Ruokolainen J, et al. Strong nanocomposite reinforcement effects in polyurethane elastomer with low volume fraction of cellulose nanocrystals [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(11):4422-4427.
- [18] Tian C, Fu S Y, Meng Q J, et al. New insights into the material chemistry of polycaprolactone-grafted cellulose nanofibrils/polyurethane nanocomposites [J]. *Cellulose*, 2016, 23(4):2457-2473.
- [19] Rueda L, Saralegui A, Fernández D B, et al. Cellulose nanocrystals/polyurethane nanocomposites. study from the viewpoint of microphase separated structure [J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 92(1):751-757.
- [20] 孟晓宇, 王梦柳, 汪炜欣, 等. 纤维素纳米晶/热塑性聚氨酯复合材料的性能研究[J]. *聚氨酯工业*, 2017, 32(4):12-15.

收稿日期:2018-05-22

修稿日期:2019-07-01

(上接第 82 页)

(2) 讨论了 $n(R)/n(Si)$, $n(Si-OC_nH_{2n+1})/n(H_2O)$, 不同 pH 和固化剂用量对涂层性能的影响, 当 $n(R)/n(Si)$ 为 1.4/1, $n(Si-OC_nH_{2n+1})/n(H_2O)$ 为 0.2/0.2, pH 为 2.6, 固化剂用量为 4% 时的硅树脂涂层防护效果最佳。硅树脂涂层的水接触角达到 110.5° , 吸水率低至 10.75%, 电化学阻抗值 $|Z|_{0.01}$ 达到 $7.6 \times 10^{5.88} \Omega \cdot cm^2$ 。

参考文献

- [1] 刘虎, 原玲, 杨瑞. 溶胶-凝胶杂化防护涂层研究及应用进展[J]. *涂料工业*, 2017, 47(3):81-88.
- [2] 董泽, 任志威, 岑如军, 等. 聚硅氧烷防腐涂层的制备及其自修复性能的研究[J]. *电镀与涂饰*, 2017, 36(6):284-287.
- [3] 张琳琳, 王修春, 牛玉超, 等. 铝合金低乙醇含量硅烷化处理技术的研究[J]. *表面技术*, 2015, 44(5):9-14, 19.
- [4] Mahdavian M, Ramezanzadeh B, Akbarian M, et al. Enhancement of silane coating protective performance by using a polydimethylsiloxane additive[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 55:244-252.
- [5] Angelja K S, Aleksander R, Mirjana R, et al. Modified bis-(3-(3-(3-triethoxysilyl) propyl)-thioureido) propyl terminated poly(dimethylsiloxane)/POSS protective coatings on AA 2024[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 103:1-14.
- [6] Wang F W, Cai S, Shen S B, et al. Preparation of phytic acid/silane hybrid coating on magnesium alloy and its corrosion resistance in simulated body fluid[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2017, 26(9):4282-4290.
- [7] Phanasaonkar A, Raja V S. Influence of curing temperature, silica nanoparticles and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203:2260-2271.
- [8] Ciobotaru I A, Vaireanu D I, Ciobotaru I E, et al. The influence of the curing temperature on the properties of some silane films[J]. *Revista de Chimie*, 2017, 68(7):1413-1418.
- [9] 周丽文, 曲亮, 余磊, 等. 新型硅树脂的制备及其对马口铁的防腐研究[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(7):99-101.
- [10] 任志威, 董泽. 有机-无机杂化聚硅氧烷涂层的制备及其常温固化研究[J]. *涂料工业*, 2017, 47(4):1-5.

收稿日期:2018-05-23