

# 亲水 SiO<sub>2</sub> 改性水性聚氨酯-聚丙烯酸酯的 制备及性能

张永明<sup>1</sup> 张 涛<sup>2</sup> 赖小娟<sup>2,3\*</sup> 苗宗成<sup>1</sup>

(1.西京学院理学院,西安 710023;2.陕西科技大学,陕西省轻化工助剂重点实验室,西安 710021;  
3.陕西农产品加工技术研究院,西安 710021)

**摘 要** 为了提高水性聚氨酯材料的耐热性、耐化学试剂性及力学性能,利用甲基丙烯酸甲酯(MMA)作为聚氨酯预聚合的连续相,同时采用羧酸型以及磺酸型亲水扩链剂,乳化时引入反应性的亲水性纳米二氧化硅(WSiO<sub>2</sub>),通过无有机溶剂法制备了稳定的耐温水性聚氨酯-聚丙烯酸酯(WPUA)乳液。利用透射电镜、红外光谱、X 射线衍射和热重等手段研究了 WPUA 乳液及其膜的结构和性质。结果表明:随着样品中 WSiO<sub>2</sub> 含量的增加,WPUA 乳液的平均粒径增大,WPUA 膜的光泽度下降,硬度、附着力增加,WPUA 薄膜的硬度和附着力增加,拉伸强度值先上升后下降,最佳 WSiO<sub>2</sub> 添加量为 1%。适量的 WSiO<sub>2</sub> 可以改善 WPUA 材料的耐热行为。当热分解率为 50%时,WSiO<sub>2</sub> 改性后 WPUA 的分解温度比改性前提高了 39℃。WSiO<sub>2</sub> 改性使 WPUA 的力学和耐化学试剂性也得到了改善。

**关键词** 水性聚氨酯,亲水 SiO<sub>2</sub>,胶膜,乳液,稳定性

## Synthesis and performance of WPUA modified with WSiO<sub>2</sub> by solvent-free method

Zhang Yongming<sup>1</sup> Zhang Tao<sup>2</sup> Lai Xiaojuan<sup>2,3</sup> Miao Zongcheng<sup>1</sup>

(1.College of Science,Xijing University,Xi'an 710023;2.Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry,Shaanxi University of Science & Technology,Xi'an 710021;  
3.Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology,Xi'an 710021)

**Abstract** In order to improve the heat resistance,chemical reagent resistance and mechanical properties of waterborne polyurethane materials,the stable waterborne polyurethane-polyacrylate (WPUA) emulsion was prepared with methyl methacrylate (MMA) as dispersion medium by solvent-free method.Both carboxylic type and sulfonate hydrophilic chain extender were used and hydrophilic nano-silica (WSiO<sub>2</sub>) was introduced during the emulsification of polyurethane.The structure and properties of WPUA emulsions and films were characterized by TEM,FT-IR,XRD and TG.The results showed that the average particle size of WPUA emulsions increased with the increasing WSiO<sub>2</sub> content,while the gloss of the WPUA films decreased,the hardness and adhesion increased,the tensile strength increased first and then decreased.The best addition quantity of WSiO<sub>2</sub> was 1%.WSiO<sub>2</sub> can improve the heat resistance of WPUA materials.compared with the WPUA without modification,the decomposition temperature of WPUA with modification by WSiO<sub>2</sub> increased by 39℃ when the thermal decomposition rate was 50%.WSiO<sub>2</sub> can also improve the chemical reagent resistance and mechanical properties of WPUA films.

**Key words** waterborne polyurethane,hydrophilic silica,film,emulsion,stability

随着人们环保意识的日益增强以及国内外环保法规和政策的日益严格,人们对水性涂料的认知度和需求也大大增加<sup>[1]</sup>。溶剂型涂料被水性涂料取代成为大势所趋,尤其是烟酒、食品、医药包装等特种

涂料行业对挥发性有机化合物(VOC)有严格的限制<sup>[2-3]</sup>。传统的溶剂型聚氨酯(PU)涂料,在制备过程中会使用大量的 VOC,对环境健康有危害。因此溶剂型 PU 将会逐渐完全被水性聚氨酯(WPU)

**基金项目:**国家自然科学基金(51103081);陕西省青年科技新星项目(2018KJXX-023);陕西省教育厅重点实验室项目(17JS012);陕西省自然科学基金基础研究计划(2017JM2028);2019 年大学生创新创业训练项目(201910708048)

**作者简介:**张永明(1978-),男,博士,副教授,主要研究方向为液晶功能材料。

**联系人:**赖小娟,硕士研究生导师,教授,主要研究方向为功能高分子材料。

取代。WPU 是以水作为主要介质的二元体系,在涂料、油墨、皮革、粘合剂和包装等行业吸引了越来越多的关注<sup>[4-5]</sup>。在 WPU 的制备中不可避免地需要引入亲水性结构片段,因此 WPU 的耐水性、耐溶剂性等性能将会受到影响,并且 WPU 的开发也受到限制。PU-聚丙烯酸酯(PUA)结合了 PU 的柔韧性、耐低温性以及聚丙烯酸酯的粘合性、耐候性。利用 PUA 材料的传统制备方法,其性能不容易得到明显改进,而引入纳米材料形成有机-无机复合结构则成为 PUA 材料新的改性手段。纳米材料改性 PUA 可以改善复合体系的耐化学品性及机械强度等。但是, SiO<sub>2</sub> 的平均粒径通常为纳米级,容易团聚,从而导致聚合物体系不稳定<sup>[6-7]</sup>。所以在制备 SiO<sub>2</sub> 改性 WPU 时,如何克服纳米 SiO<sub>2</sub> 的团聚问题,获得稳定的纳米材料改性 WPU 尤为重要。

本研究为解决纳米粒子易团聚的问题,选用水润湿、并能在分散的亲水性纳米 SiO<sub>2</sub> (WSiO<sub>2</sub>),通过在乳化时将其引入 PUA,并且同时使用二羟甲基丁酸(DMBA)和磺酸盐型乙二氨基乙磺酸钠(AAS)制得稳定的亲水性纳米 SiO<sub>2</sub> 改性 PUA 复合乳液(WPUA)。在制备 WSiO<sub>2</sub> 改性 WPUA 的过程中,完全不添加有毒有害的挥发性有机溶剂,不使用三乙胺中和剂,无刺激性气味,具有安全环保、零 VOC、耐热性能好等特点,具有应用推广价值。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚己内酯二元醇(PCL),均为工业品,青岛华元聚合物有限公司;2,2-二羟甲基丁酸(DMBA,工业品),淄博研晟新材料有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA,工业品),济南正康化工有限公司;亲水性纳米二氧化硅(WSiO<sub>2</sub>,工业品),德国 Evonik Degussa 化工公司;过硫酸钾(KPS,分析纯),高邮市顺发化工有限公司;氢氧化钠(NaOH,分析纯),陕西润泰化工科技有限公司;乙二氨基乙磺酸钠(AAS,工业级),衢州市瑞尔丰化工有限公司,二月桂酸二丁基锡(T12,分析纯),常州凯瑞化学科技有限公司。

### 1.2 WSiO<sub>2</sub> 改性 WPUA 乳液的制备

在 500mL 干燥干净的三口烧瓶中加 IPDI、PCL 和 MMA,调节搅拌器和温控仪,升温至 75℃,加入 T12,反应 2.5h;加入 BDO、DMBA 使反应继续 2~3h,并加入 HEA 作为封闭剂保温 1h,得到

PU 预聚体。然后降温到 40℃,在高速搅拌下加入超声后处理过的磺酸盐 AAS、亲水 WSiO<sub>2</sub> 和少量的 NaOH 混合水溶液进行中和、转相,之后再保温一段时间。最后调节温度至 80℃,加 KPS 稀溶液引发自由基反应,保温 2h,即得到 WSiO<sub>2</sub> 改性的 WPUA 乳液。制备 WPUA 的反应配比见表 1。

表 1 WPU-丙烯酸酯的反应配比

| 试样<br>编号 | PCL/<br>mol | IPDI/<br>mol | BDO/<br>mol | DMBA/<br>mol | HEA/<br>mol | w(WSiO <sub>2</sub> )/<br>% |
|----------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|-----------------------------|
| WPUA1    | 0.005       | 0.054        | 0.005       | 0.019        | 0.004       | 0                           |
| WPUA2    | 0.005       | 0.054        | 0.005       | 0.019        | 0.004       | 0.5                         |
| WPUA3    | 0.005       | 0.054        | 0.005       | 0.019        | 0.004       | 1                           |
| WPUA4    | 0.005       | 0.054        | 0.005       | 0.019        | 0.004       | 1.5                         |
| WPUA5    | 0.005       | 0.054        | 0.005       | 0.019        | 0.004       | 2                           |
| WPUA6    | 0.005       | 0.054        | 0.005       | 0.019        | 0.004       | 2.5                         |

### 1.3 结构与性能表征

通过旋转黏度计(NDJ-7 型,上海精科实业有限公司)测定 WPUA 乳液黏度;根据 GB/T 6753.3—1986 测试 WPUA 乳液的贮存稳定性;通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Vector-22 型,德国 Bruker 公司)测试改性前后 WPUA 的结构;将乳液配制成质量分数为 1% 的稀释溶液,采用激光粒度仪(Mastersizer 2000 型,英国 Malvern 公司)测定 WPUA 的胶粒尺寸;采用透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F20 S-TWIN 型,美国 FEI 公司)观测乳液形貌;在 N<sub>2</sub> 保护下,采用热失重仪(TG/DTG, TGA Q500 型,美国 TA 公司)测试样品的热性能,升温速率为 10℃/min,温度范围为 20~600℃;将彻底干燥的 WPUA 胶膜剪一小块,平铺在载玻片上,并压紧,采用 X 射线衍射仪(XRD, D/Max 型,日本理学公司)对 WPUA 胶膜的结晶特性进行测试;根据文献[8]测定试样的力学性能;依据国标 GB/T 9286—1998 测试涂膜的附着力;将涂膜分别浸泡在 0.1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液、0.1mol/L NaOH 溶液、3% NaCl 溶液、乙醇、丙酮等溶剂中,观察膜外观变化,测试耐化学试剂性能;按照标准 GB 1743—79(89)方法,采用 60°光泽度计(BGD 513 型)进行光泽度测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 分析

图 1 为 WPUA 改性前后的 FT-IR 谱图。由图可见,在 2940~2850cm<sup>-1</sup>、1730cm<sup>-1</sup>、1095cm<sup>-1</sup> 附近均出现了吸收峰,分别对应为 PU 分子链中的饱

和 C—H、C=O、C—O—C 键的伸缩振动峰。2270cm<sup>-1</sup> 处没有出现吸收峰,表明游离—N=C=O 已反应完全。比较 3 条谱线发现,C=O 的吸收峰随着 WSiO<sub>2</sub> 的加入变化不明显,由于 PU 中—C—O 键与硅溶胶中—Si—O 键的反对称伸缩振动峰重叠,故无法明显分辨 WPUA2 和 WPUA3 在 1095cm<sup>-1</sup> 处吸收峰的归属。但仔细观察可发现,相较于 WPUA1,WPUA2 和 WPUA3 曲线在 1095cm<sup>-1</sup> 和 793cm<sup>-1</sup> 两处的吸收峰明显增强,此处为 Si—O—Si 键的两个吸收峰,分别是 Si—O 的对称和不对称伸缩振动。这说明复合胶膜中形成了 Si—O—Si 结构,WSiO<sub>2</sub> 和 PU 发生了化学键合<sup>[9]</sup>。

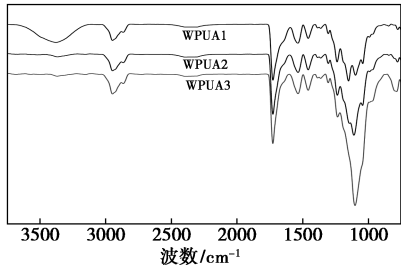


图 1 WPUA 改性前后的 FT-IR 谱图

2.2 WSiO<sub>2</sub> 添加量对 WPUA 乳液平均粒径的影响

WSiO<sub>2</sub> 添加量对 WPUA 乳液平均粒径的影响见图 2。由图可见,WPUA 乳液的平均粒径随 WSiO<sub>2</sub> 添加量的增大而变化,引入 WSiO<sub>2</sub> 之前,WPUA1 乳液胶体颗粒的平均粒径为 70.3nm,随着 WSiO<sub>2</sub> 添加量增加,乳液胶粒的平均粒径渐渐增至 131.8nm,并且粒径是单分散分布的。一方面,主要是 WSiO<sub>2</sub> 表面含有一OH,具有扩链和交联效果,从而使生成的 PU 分子量增长,分子链相互缠结导致粒径增大,另一方面,WSiO<sub>2</sub> 参与反应后,在 PU 表面形成了疏水的网络结构,乳液的平均粒径增大<sup>[10]</sup>。

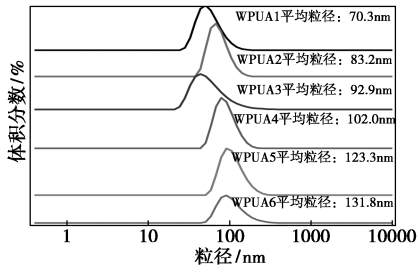


图 2 WSiO<sub>2</sub> 添加量对 WPUA 乳液平均粒径的影响

2.3 TEM 分析

WPUA2 的 TEM 图见图 3。由图可见,WPUA 乳液分散较为均匀而没有出现显著的团聚现象。乳液粒子呈规则的球形并具有核-壳结构。这是因为

WPUA 乳胶粒子表面的亲水性离子基团形成的壳层和疏水性基团形成的核层之间的电子云密度不同,所以出现边缘与内核颜色深浅不一的现象。图 3(a)中浅颜色的部分为内部核层 SiO<sub>2</sub> 及聚丙烯酸酯结构,深颜色的部分为壳层 PU 结构。

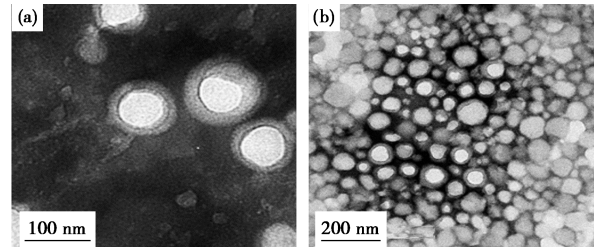


图 3 WPUA2 的 TEM 图  
[(a)×100000;(b)×50000]

2.4 WSiO<sub>2</sub> 改性 WPUA 乳液及膜的性能

WPUA 乳液及其胶膜性能随着 WSiO<sub>2</sub> 添加量的增加而变化,结果见表 2。由表 2 可知,随着 WSiO<sub>2</sub> 含量从 0 增加到 2.5%,WPUA 乳液的外观有所变化,WSiO<sub>2</sub> 含量较小时,乳液由于粒径小而泛蓝光,当 WSiO<sub>2</sub> 含量大于 2%,乳液变成乳白色,黏度从 49.31mPa·s 增大到 102.48mPa·s,乳液稳定性降低。WSiO<sub>2</sub> 含量小于 1.5% 时,在添加 AAS 和 DMBA 的情况下,乳液具有良好的稳定性。这是由于 WSiO<sub>2</sub> 表面具有亲水的一OH,具有类似扩链作用,从而使改性后形成的 PU 分子链增长,相互缠结,乳液粒径增大,稳定性变差<sup>[11]</sup>,而且 WSiO<sub>2</sub> 有巨大的比表面积,过多的添加会导致残留未参与反应的 SiO<sub>2</sub> 团聚。当 WSiO<sub>2</sub> 含量小于 1.5% 时,乳液黏度小于 76.46mPa·s,稳定性较好。随着 WSiO<sub>2</sub> 含量增加,WPUA 膜的硬度增加,分析认为,一方面 WSiO<sub>2</sub> 粒子具有一定的强度,成膜时在其中起到补强作用,使得涂膜不易划破;另一方面,WSiO<sub>2</sub> 上多个—OH 与—NCO 生成的网络结构使得高分子链之间的交联点增加,使得涂膜的硬度增大。

表 2 WPUA 乳液及其胶膜性能随 WSiO<sub>2</sub> 含量的变化

| WSiO <sub>2</sub><br>含量/<br>% | WPUA 乳液 |                |           | WPUA 乳胶膜 |            |               |
|-------------------------------|---------|----------------|-----------|----------|------------|---------------|
|                               | 外观      | 黏度/<br>(mPa·s) | 储存<br>稳定性 | 硬度       | 附着力/<br>等级 | 光泽度<br>(60°)≥ |
| 0                             | 蓝光透明    | 49.31          | 稳定        | H        | 0          | 86            |
| 0.5                           | 蓝光透明    | 59.37          | 稳定        | 2H       | 0          | 85            |
| 1                             | 蓝光透明    | 68.12          | 稳定        | 2H       | 1          | 85            |
| 1.5                           | 蓝光透明    | 76.46          | 稳定        | 2H       | 2          | 82            |
| 2                             | 乳白      | 87.97          | 微量沉淀      | 2H       | 3          | 76            |
| 2.5                           | 乳白      | 102.48         | 大量沉淀      | 2H       | 3          | 73            |

## 2.5 XRD 分析

WPUA1 与 WPUA3 的 XRD 谱图见图 4。由图可知,在  $2\theta=20^\circ$  处出现了明显的较宽的结晶衍射峰,这表明合成产物皆为无定型聚合物<sup>[12]</sup>。PU 材料的结晶一般认为是由于氢键作用链段的有序排列,XRD 谱图稍向小角度方向移动,结果表明,WPUA1 和 WPUA3 的宽衍射峰是由软段形成的结晶峰,WPUA 中存在一定的微相分离,而硬段微区的结晶性不好不容易观察到。加入  $\text{WSiO}_2$  后,由于 WPUA 的相对分子质量增加,并且在分子链中引入硅-氧键成为新的硬段结构,软段结晶的空间排列受到影响,这也影响了 WPUA 胶膜的结晶性质。

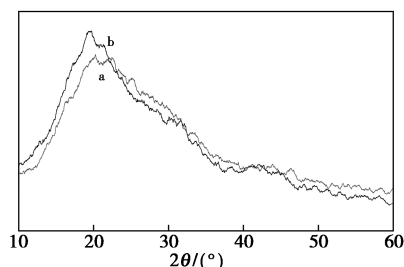


图 4 WPUA1(a)与 WPUA3(b)的 XRD 谱图

## 2.6 TG/DTG 分析

WPUA1 与 WPUA3 的 TG/DTG 曲线见图 5。由图可见,WPUA1 与 WPUA3 存在两个较为明显的热分解阶段,主要是因为 WPUA 胶膜是分段分解的,由于 C—N 键能较小,因此最先分解的应该是硬段部分中的  $-\text{NHCOO}-$ <sup>[13]</sup>。由图还可知,热分解分为 2 个阶段,在  $200^\circ\text{C}$  之前几乎没有物质分解,这说明合成的 WPUA 中不含小分子有机物。第一阶段为  $200\sim 350^\circ\text{C}$ ,主要是 PU 链段的分解;第二阶段为  $350\sim 450^\circ\text{C}$ ,主要是聚丙烯酸酯(PA)链段的分解。两个热分解阶段观察不到显著的分层,这也暗示了 PU 与 PA 之间形成了化学键。对比 WPUA1 与 WPUA3 的质量保留率为 95% 时,WPUA 的分解温度约为  $237^\circ\text{C}$ ,而 WPUA3 的分解温度约为  $260^\circ\text{C}$ 。当热分解率为 50% 时,WPUA3

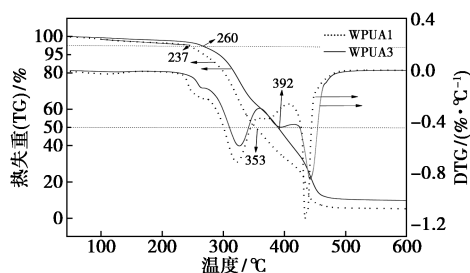


图 5 WPUA1 与 WPUA3 的 TG/DTG 曲线图

的分解温度比 WPUA1 的分解温度提高了  $39^\circ\text{C}$ 。这就说明在 WPUA 中引进  $\text{WSiO}_2$  可以显著地提高材料的耐热性。这是因为  $\text{WSiO}_2$  是由多个  $-\text{OH}$  与  $-\text{NCO}$  生成的网络结构,产生了内交联剂的效果。无机  $\text{WSiO}_2$  与 PI 高分子实现了化学键合,其中 Si—O 键能较大,从而抑制了热降解行为。

## 2.7 $\text{WSiO}_2$ 含量对 WPUA 膜力学性能的影响

$\text{WSiO}_2$  含量对 WPUA 膜力学性能的影响见图 6。由图可见,随着  $\text{WSiO}_2$  含量从 0 增加到 2.5%,WPUA 膜的机械强度先增加后减小,并且断裂伸长率持续降低。这是由于纳米杂化物中  $\text{SiO}_2$  粒子的“纳米效应”及其表面的 Si—OH 与 WPU-丙烯酸酯分子形成交联作用,使 WPU-丙烯酸酯分子链段的运动受到束缚,导致拉伸强度增大, $\text{SiO}_2$  为刚性粒子,使断裂伸长率降低<sup>[14]</sup>。当  $\text{WSiO}_2$  含量增大到一定程度后,由于  $\text{WSiO}_2$  粒子的聚集作用,使得交联密度降低,力学强度下降。这主要是因为  $\text{WSiO}_2$  含量较小时,粒子较易在树脂中分散均匀,可起到一定的补强作用,但是如果加入过多的  $\text{WSiO}_2$ ,容易出现团聚,导致未反应的无机  $\text{WSiO}_2$  粒子与有机高分子的不相容性,使得胶膜在拉伸测试时形成应力集中,力学性能变差。

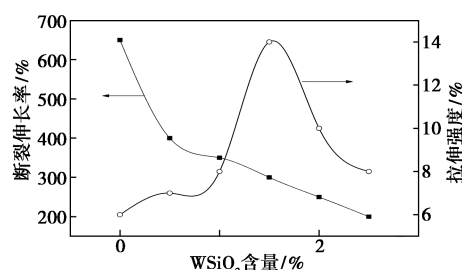


图 6  $\text{WSiO}_2$  含量对 WPUA 膜力学性能的影响

## 2.8 $\text{WSiO}_2$ 含量对膜耐化学试剂性能的影响

将制备的乳液涂布在载玻片上,放置在  $120^\circ\text{C}$  的烘箱中固化,然后将其分别浸泡在  $0.1\text{mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $0.1\text{mol/L}$   $\text{NaOH}$ 、3%  $\text{NaCl}$  溶液以及乙醇、丙酮溶剂中,观察是否存在变色、起泡、起皱、斑点、溶胀、脱落以及溶解,结果见表 3。由表 3 可见,没有加  $\text{WSiO}_2$  的 WPUA 膜的耐酸碱性、耐盐水性、耐乙醇性及耐丙酮性能较差。随着  $\text{WSiO}_2$  含量的增加,WPUA 膜的耐化学试剂性能均有一定的提高,当  $\text{WSiO}_2$  含量为 2%,涂膜在碱性介质中浸泡 6h 无异常,而没有加  $\text{WSiO}_2$  的涂膜则出现起皮脱落现象,说明涂膜耐碱性得到增强。同时,耐酸性、耐乙醇性以及耐丙酮性也相应有所提高。

表 3  $\text{WSiO}_2$  含量对膜耐化学试剂性能的影响

| $\text{WSiO}_2$<br>含量/% | 0     | 0.5  | 1    | 1.5  | 2    |
|-------------------------|-------|------|------|------|------|
| 耐碱性<br>(NaOH 溶液)        | 起皮脱落  | 少量起皮 | 无异常  | 无异常  | 无异常  |
| 耐盐水性<br>(NaCl 溶液)       | 变软溶解  | 变软   | 无异常  | 无异常  | 无异常  |
| 耐乙醇性                    | 部分溶解  | 部分溶解 | 轻微发白 | 轻微发白 | 轻微发白 |
| 耐丙酮性                    | 大部分溶解 | 部分溶解 | 轻微发白 | 无异常  | 无异常  |
| 耐酸性<br>(硫酸溶液)           | 泛白    | 轻微泛白 | 轻微发白 | 无异常  | 无异常  |

### 3 结论

通过在乳化时将  $\text{WSiO}_2$  引入 WPUA 中,并且同时采用羧酸型扩链剂 DMBA 和磺酸型扩链剂 AAS 成功制得了稳定的  $\text{WSiO}_2$  改性 WPUA 乳液。在制备改性 WPUA 的过程中,不添加挥发性有机溶剂,不使用三乙胺中和剂,无刺激性气味,消除了 VOC,具有环保节能效应。乳液粒子具有核壳结构,随着  $\text{WSiO}_2$  添加量的增大,乳液平均粒径增大。纳米  $\text{WSiO}_2$  可以提高 WPU 材料的热稳定性,当热分解率为 50% 时,  $\text{WSiO}_2$  改性 WPUA 的分解温度比 WPUA 提高了 39℃。通过  $\text{WSiO}_2$  改性, WPUA 的力学强度和耐化学试剂性得到改善。

### 参考文献

- [1] 王晓荣.功能性单体作用下环氧改性水性聚氨酯丙烯酸酯无皂乳液的制备及其在水性涂料中的应用[D].西安:陕西科技大学,2015.
- [2] 孙晓泽.WPU 复合(转移)胶在烟包印刷的研发及应用[J].涂

料技术与文摘,2014,35(11):41-44.

- [3] Zhang J Y, Xu H P, Hu L, et al. Novel waterborne UV-curable hyperbranched polyurethanes acrylate/silica with good printability and rheological properties applicable to flexographic ink[J]. ACS Omega, 2017, 2(11): 7546-7558.
- [4] Li P Z, Shen Y D, Yang X W, et al. Preparation of cationic fluorinated polyurethane microemulsion and its application in leather finishing[J]. Journal of the Society of Leather Technologists & Chemists, 2010, 94(6): 240-247.
- [5] 周海锋.无溶剂法合成高固含量水性聚氨酯[D].广州:中山大学,2009.
- [6] 陈永军,卿宁,赵燕,等.纳米二氧化硅改性水性聚氨酯分散液的制备与表征[J].涂料工业,2014,44(1):40-45.
- [7] Rostami M, Ranjbar Z, Mohseni M. Investigating the interfacial interaction of different aminosilane treated nano silicas with a polyurethane coating [J]. Applied Surface Science, 2010, 257(3): 899-904.
- [8] 宫米娜.软段含磷酸盐的水性聚氨酯-聚丙烯酸酯乳液的制备、结构及性能研究[D].西安:陕西科技大学,2016.
- [9] Lai X J, Li X R, Wang L, et al. Synthesis and characterizations of waterborne polyurethane modified with 3-aminopropyltriethoxysilane[J]. Polymer Bulletin, 2010, 65(1): 45-57.
- [10] Li X R, Wang X R, Shen Y D, et al. Synthesis and characterization of self-crosslinked polyurethane/polyacrylate composite emulsion based on carbonyl-hydrazide reaction[J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20(11): 270.
- [11] 赖小娟,李小瑞,王磊.环氧改性水性聚氨酯乳液的制备及其膜性能[J].高分子学报,2009(11):1107-1112.
- [12] 赖小娟,呼早霞,沈一丁.单宁酸改性水性聚氨酯的制备及其性能[J].石油化工,2017,46(1):83-89.
- [13] Lai X J, Shen Y D, Wang L. Preparation and properties of self-crosslinkable polyurethane/silane hybrid emulsion[J]. Journal of Polymer Research, 2011, 18(6): 2425-2433.
- [14] Wang L, Shen Y D, Lai X J, et al. Synthesis and properties of crosslinked waterborne polyurethane[J]. Journal of Polymer Research, 2011, 18(3): 469-476.

收稿日期:2018-11-13

(上接第 226 页)

- [23] Xu B, Fell C R, Chi M, et al. Identifying surface structural changes in layered Li-excess nickel manganese oxides in high voltage lithium ion batteries: a joint experimental and theoretical study[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(6): 2223-2233.
- [24] Oh P, Myeong S, Cho W, et al. Superior long-term energy retention and volumetric energy density for Li-rich cathode materials[J]. Nano Letters, 2014, 14(10): 5965-5972.
- [25] Zhang L, Li N, Wu B, et al. Sphere-shaped hierarchical cathode with enhanced growth of nanocrystal planes for high-rate and cycling-stable Li-ion batteries[J]. Nano Letters, 2015, 15(1): 656-661.
- [26] 吴承仁.富锂正极材料的合成与表面改性研究[D].北京:中国地质大学(北京),2012.

- [27] Hao X, Gourdon O, Liddle B J, et al. Improved electrode kinetics in lithium manganospinel nanoparticles synthesized by hydrothermal methods: identifying and eliminating oxygen vacancies[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(4): 1578-1591.
- [28] Ito A, Shoda K, Sato Y, et al. Direct observation of the partial formation of a framework structure for Li-rich layered cathode material  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$  upon the first charge and discharge[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(10): 4785-4790.
- [29] Xiang Y, Li J, Liao Q, et al. Morphology and particle growth of Mn-based carbonate precursor in the presence of ethylene glycol for high-capacity Li-rich cathode materials[J]. Ionics, 2019, 25(1): 81-87.

收稿日期:2018-10-23

修稿日期:2019-11-20