

文章编号: 1000-3851(2010)03-0029-07

## 助溶剂驱使溶胶 - 凝胶化 SiO<sub>2</sub>/ 聚丙烯酸酯复合涂层

罗春晖, 瞿金清\*, 陈焕钦

(华南理工大学 化学与化工学院, 广州 510640)

**摘要:** 采用助溶剂和硅烷偶联剂(Z-6040)对碱性硅溶胶进行复合改性后添加到聚丙烯酸酯乳液中制备 SiO<sub>2</sub>/聚丙烯酸酯杂合乳液(Si/PAE), 分别考查助溶剂的种类和用量对硅溶胶的溶胶-凝胶化(sol-gel)反应及复合涂层综合性能的影响, 结果发现: 异丙醇是合适的助溶剂, 其最佳添加量为硅溶胶质量的 10%。TEM 测试和纳米粒径分析发现: 助溶剂可以提高无机硅颗粒在杂合乳液中的分散能力, 降低 Si/PAE 的平均粒径。傅里叶红外光谱(FT-IR)和原子力显微镜(AFM)分析说明: Si/PAE 乳液在成膜过程中, 助溶剂可驱使硅溶胶发生 sol-gel 反应, 并在涂层表面富集含硅聚合物, Si/PAE 的涂层结构平整且致密。TGA 分析发现: Si/PAE 涂层具有较好的热稳定性。

**关键词:** SiO<sub>2</sub>/聚丙烯酸酯杂合乳液; 溶胶-凝胶化; 硅烷偶联剂; 助溶剂

**中图分类号:** TQ630 **文献标志码:** A

### Co-solvents induced sol-gel-derived SiO<sub>2</sub>/polyacrylate composite films

LUO Chunhui, QU Jinqing\*, CHEN Huanqin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** SiO<sub>2</sub>/polyacrylate composite emulsions (Si/PAE) were prepared by polyacrylate emulsions (PAE) mixing with alkaline silica sol modified by a saline coupling agent and a co-solvent. The effects of kinds and amounts of co-solvents on the sol-gel reaction and the properties of composite films were investigated. The results indicate that isopropanol is the best co-solvent and the optimal dosage is 10 wt % of the silica sol. The nano-granularity analysis and TEM photos show that co-solvents can make the silica particles distribute more evenly in the composite emulsions and reduce the average diameters of the Si/PAE. The FT-IR spectra and AFM pictures indicate that co-solvents could induce the occurrence of sol-gel reaction of silica sol to form Si-based polymers on the surface of films during the film formation. Si/PAE films display excellent properties besides high gloss and compact. TGA curves indicate that the Si/PAE films exhibit higher thermal stability than PAE.

**Keywords:** SiO<sub>2</sub>/polyacrylate composite emulsions; sol-gel process; silica coupling agent; co-solvent

聚丙烯酸酯乳液(p-PAE)因其成本低、性能好、运输安全和使用方便,在涂料、胶黏剂、皮革、纸张以及纺织等领域应用广泛。但是,其乳胶膜仍存在硬度低,耐水性差和“热黏冷脆”等缺陷,限制了聚丙烯酸酯乳液的进一步发展和推广<sup>[1-3]</sup>。目前,针对丙烯酸酯聚合物的缺陷进行改性的主要手段有:(1)使用多组分的杂化改性技术,如:环氧树脂、聚氨酯和聚酯树脂改性丙烯酸乳液,因杂化工艺复杂,涂层的成膜性和耐水性仍欠佳<sup>[4]</sup>;(2)使用内交联改性,如引入多双键单体,包括二甲基丙烯酸

乙二醇酯(EGDMA)或季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)等,但存在聚合工艺不稳定、易凝胶等不足<sup>[5]</sup>;(3)广泛引入外交联或自交联体系,包括基于 Michael 反应<sup>[6]</sup>、氮丙啶或碳化亚胺/羧酸<sup>[7]</sup>、乙酰乙酰基/多元胺、环状碳酸酯/胺基<sup>[8]</sup>及活泼羰基/酰肼(酮肼)<sup>[9]</sup>等,但存在交联剂有毒、储存不稳定或双组分施工不便等缺陷;(4)无机材料杂化改性也是一种提高性能的有效途径<sup>[10-11]</sup>。

硅是一种广泛存在于大自然中的廉价无机材料,在纳米复合材料领域有着广泛的应用,关于有

收稿日期: 2009-06-02; 收修改稿日期: 2009-09-17

基金项目: 粤港关键领域重点突破项目招标课题(B10-B2050260)

通讯作者: 瞿金清, 副研究员, 研究方向: 共轭聚合物光电材料, 水性聚合物乳液及性能 E-mail: cejqqu@scut.edu.cn

机硅材料在聚丙烯酸酯乳液方面的应用研究较多,如:通过含双键的乙氧基硅或者甲氧基硅先与丙烯酸酯单体共聚,再进行脱水缩聚形成 Si—O—Si 网络,然而含双键的有机硅单体在乳液聚合时极易水解失效<sup>[12]</sup>。近期,随着纳米技术的不断进步,有机-无机复合乳液表现出了更优异的性能,逐渐成为研究的热点。如: Chattopadhyay 等<sup>[13]</sup>采用缩水甘油酯与六亚甲基二异氰酸酯(HDI)三聚体反应后接枝上环氧基团,再与 3-胺基丙基-三甲氧基硅烷(APTMS)中的氨基进行加成,最后 APTMS 中的三甲氧基硅与正硅酸乙酯(TEOS)缩聚脱水,形成有机-无机杂化材料,物理和化学性能优异,被用作高档木器涂料; Toshiyuki 等<sup>[14]</sup>在无皂乳液聚合的条件下,采用 3-硫醇基丙基三乙氧基硅烷(MPTES)与 TEOS 反应制备了聚丙烯酸酯杂合乳液。以上改性普遍存在无机硅的含量低,采用 TEOS 做无机硅的来源,聚合稳定性欠佳和不易工业放大等缺陷。

本文中以廉价易得的碱性硅溶胶作为无机硅来源,以异丙醇作为助溶剂,在 Si/PAE 乳液成膜过程中驱使硅溶胶发生凝胶化反应,形成表层富含 Si 聚合物的涂层。该方法能有效的提升聚丙烯酸酯乳液的涂层性能,为有机-无机杂化聚丙烯酸酯乳液的制备和应用提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯(BA)和甲基丙烯酸(MAA),工业品,日本旭化成化学公司;壬基酚聚乙氧基醚(OP-10),化学纯,上海试剂一厂;十二烷基苯二苯醚二磺酸钠(DowFax 2A-1),二丙二醇甲醚(DPM)和二丙二醇丁醚(DPnB),化学纯,Dow 化学公司;十二烷基硫酸钠(SDS)、碳酸氢钠(NaHCO<sub>3</sub>)、N,N-二甲基乙醇胺(DMEA)、乙醇、过硫酸钾(KPS)、异丙醇和异丁醇,化学纯,广东西陇化工有限公司;碱性硅溶胶(SiO<sub>2</sub>质量分数>30.0%,dia.=10~16 nm,pH=9~10),工业品,东莞市惠和硅制品有限公司。

### 1.2 p-PAE 与 Si/PAE 的合成

在装有温度计、冷凝管和搅拌桨的四口烧瓶中加入碱性硅溶胶适量,控制水浴温度在 50 添加

硅溶胶质量 10%左右的助溶剂,恒温反应 48 h 后降温过滤备用。

p-PAE 依据文献[15]合成,设计固含量 45%,玻璃化温度为 15。改性过的硅溶胶在机械搅拌的条件下加入到 p-PAE 中制备 Si/PAE,700 r/min 的转速下分散 30 min 后继续添加消泡剂、成膜助剂、流平剂和增稠剂调试至合适黏度,然后制备涂层,进行涂层性能测试,一般 SiO<sub>2</sub>含量占固体树脂质量的 20%~40%,可根据性能要求进行调整。

### 1.3 分析与测试

涂层的耐介质性能包括耐水性能、耐乙醇性能和涂层交联密度(ρ),吸水率或吸乙醇率(W<sub>A</sub>,W<sub>E</sub>)和涂层在水或乙醇中的失重率(W<sub>X</sub>,W<sub>Y</sub>)以及涂层的交联密度(ρ)按下式进行计算<sup>[16]</sup>:

$$W_{A/E} = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100\% \quad (1)$$

$$W_{X/Y} = \frac{W_0 - W_2}{W_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$\rho = \frac{W_3}{W_0} \times 100\% \quad (3)$$

其中:W<sub>0</sub>、W<sub>1</sub>、W<sub>2</sub>和 W<sub>3</sub>依次为涂层的初始质量、擦干表面水或乙醇后的质量、完全脱水或乙醇干燥后的质量和经 THF 抽提 24 h 后的干膜质量。

乳液储存稳定性按 HG 3828 - 2006 进行测试;涂层硬度采用摆杆硬度计,根据 GB/T 1730 - 93 进行测试;涂层光泽采用 60°角 WGG60-E4 光泽度计,根据 HG 3828 - 2006 进行测试;sol-gel 反应的凝胶量由称重法测定;Si/PAE 的固化成膜过程采用美国 PERKIN ELMER 公司 Spectrum 2000 傅里叶红外光谱仪进行分析,测量范围:400~4000 cm<sup>-1</sup>,测试方法:膜反射法;Si/PAE 乳液平均粒径采用英国 Malvern 仪器有限公司的马尔文纳米粒度分析仪(ZS Nano S)进行测试,测量范围:0.6~6000 nm;乳胶粒的微观形态采用日本 JEM-1010 透射电镜(TEM)进行拍照;涂层微观结构采用本原纳米仪器公司 CSPM-3000 原子力显微镜(AFM)进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 助溶剂种类对复合涂层性能的影响

固定助溶剂的添加量为硅溶胶质量的 10%,考查助溶剂种类对 Si/PAE 乳液及涂膜性能影响,结果如表 1 所列。

表 1 助溶剂种类对 Si/ PAE 性能的影响

Table 1 Effects of co-solvent categories on the properties of Si/ PAE and films

Co-solvents	W <sub>A</sub> / %	W <sub>X</sub> / %	/ %	Hardness	Gloss(60°)/ %	Size/ nm	Stability/ h
No co-solvents	32.8	14.1	soluble	0.43	76	155	stable
Ethanol	17.4	9.0	82.2	0.79	89	125	< 24
Isopropanol	11.2	5.8	89.2	0.86	95	109	> 168
Isobutanol	12.3	6.1	88.3	0.85	97	116	> 168
DPM	15.7	7.5	81.4	0.75	82	146	< 24
DPnB	14.5	6.9	85.3	0.80	84	160	< 24

表 1 数据表明: 助溶剂异丙醇和异丁醇不仅可以提高 Si/ PAE 涂层的耐介质性能、交联密度和硬度, 而且异丁醇还能显著提高涂层的光泽和丰满度, 改善涂层的外观。添加异丙醇的 Si/ PAE 涂层耐水性能 W<sub>A</sub>和 W<sub>X</sub>分别为 11.2 %和 5.8 %, 涂层的交联密度和硬度达到 89.2 %和 0.86, Si/ PAE 的平均粒径为 109 nm, 远小于 p-PAE 的平均粒径 155 nm, 而添加助溶剂异丁醇的乳液涂层光泽达到 97 %。但是, 考虑到异丁醇的气味相对较大, 采用异丙醇为助溶剂较合适。研究还发现: 只有异丙醇和异丁醇能提高 Si/ PAE 乳液的储存稳定性, 50 贮藏 7 天, 不会发生凝胶化反应; 而其他助溶剂添加到硅溶胶中以后, 杂合乳液 24 h 内就完全凝胶, 储存极不稳定。

## 2.2 助溶剂对硅溶胶 sol-gel 反应的影响与 Si/ PAE 的稳定性

向硅溶胶中添加有机溶剂会使硅溶胶发生溶胶-凝胶化反应(sol-gel)。分别向 100 g 硅溶胶中添加助溶剂, 研究助溶剂的种类及浓度对硅溶胶发生 sol-gel 反应的影响, 实验结果如图 1 所示。图 1 表明, 乙醇和 DPM 更易使碱性硅溶胶发生 sol-gel 反应。当 DPM 的浓度为 1.52 mol/L 时, 硅溶胶的凝胶量为 17.3 %; 乙醇浓度为 3.60 mol/L 时(对应添加量为硅溶胶质量的 20.0 %), 凝胶量达到 43.0 %; 当 DPM 和乙醇的浓度大于 8.0 mol/L 时, 硅溶胶几乎完全发生 sol-gel 反应。由于乙醇和 DPM 的高活性, 将其添加到含硅溶胶的 Si/ PAE 中会使杂合乳液储存不稳定, 不宜做助溶剂。DPnB 和异丁醇的弱亲水性, 使其在硅溶胶中溶解度低, 对 sol-gel 反应驱使作用不明显, 而且异丁醇的效果好于 DPnB。异丙醇在硅溶胶中有极大的溶解度, 而且对 sol-gel 反应驱使作用相对平稳, 不易导致乳液

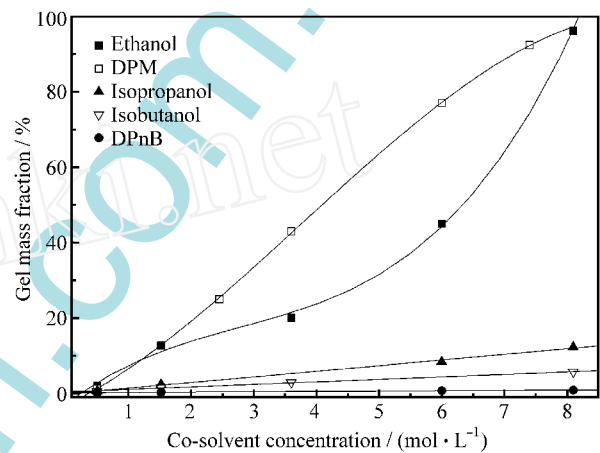


图 1 助溶剂对硅溶胶 sol-gel 反应的影响

Fig. 1 Effect of co-solvents on the sol-gel reaction of the silica sol

体系失稳。当添加硅溶胶质量 90.0 %的异丙醇时, 对应浓度为 8.1 mol/L, 凝胶量仅为 12.3 %。因此, 异丙醇为合适的助溶剂, 可以提高 Si/ PAE 的储存稳定性。

为进一步研究助溶剂对无机硅颗粒在 Si/ PAE 中分布的影响, 采用透射电镜(TEM)对其进行表征, 结果如图 2 所示。通过对比图 2(a)、2(b)发现, 助溶剂异丙醇显著提高了无机硅颗粒在聚合物乳液中的分散能力, 在成膜过程可以促进无机相向有机相迁移<sup>[17]</sup>。

## 2.3 Si/ PAE 的固化成膜过程

Si/ PAE 乳液在成膜过程中, 由于化合物的极性差异, 助溶剂会进入到有机聚合物相, 随水分的不断蒸发, 杂合乳液体系中的 pH 降低, Si/ PAE 涂层中助溶剂的浓度提高, 当达到一定浓度时, 助溶剂会驱使硅溶胶发生 sol-gel 反应。由于硅聚合物和 PAE 的亲水性和亲油性不同, 使得硅聚合物在涂层表面富集, 形成玻璃状硅聚合物薄膜<sup>[18]</sup>, 成膜

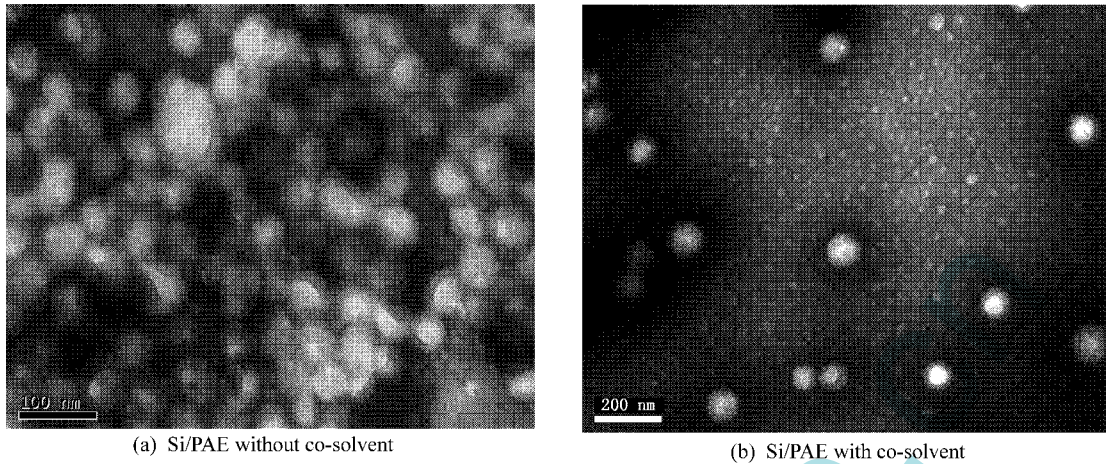


图 2 助溶剂添加前后 Si/PAE 的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of Si/PAE with and without co-solvent

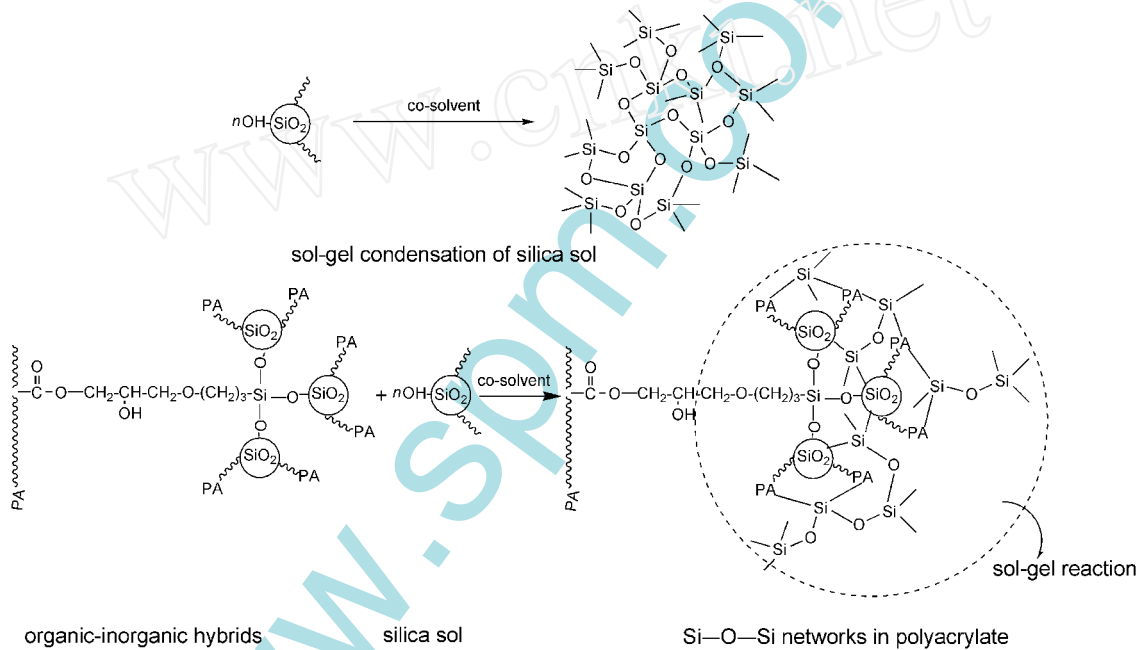


图 3 无机硅的偶联改性及丙烯酸酯杂合体乳液的成膜

Fig. 3 Scheme of inorganic silica modified polyacrylate composites

过程中的反应如图 3 所示。

p-PAE 与含异丙醇的 Si/PAE 干燥涂层的 FT-IR 光谱如图 4 所示。对比图 4 中的谱线发现在异丙醇驱使下硅溶胶发生了 sol-gel 反应, 生成了大量的 Si—O—Si 键。3444  $\text{cm}^{-1}$  处是硅溶胶表面硅醇的 —OH 特征峰, 表明固化后的涂层中仍残留适量的硅醇, 由于羟基的极性, 可以增强杂合涂层的附着力; 1741  $\text{cm}^{-1}$  和 840  $\text{cm}^{-1}$  处为涂层的丙烯酸酯的酯基 —CO—R 和甲氧基硅键 Si—OCH<sub>3</sub> 的特征峰; 相对于 p-PAE 的 FTIR 光谱曲线, Si/

PAE 涂层在 989 ~ 1195  $\text{cm}^{-1}$  区间的特征峰吸收明显加强, 主要为 Si—O—Si 键的非对称伸缩振动和对称伸缩振动特征峰; 同时, 479  $\text{cm}^{-1}$  处为 Si—O—Si 的弯曲振动特征峰也相应加强, 说明硅溶胶在成膜过程中发生 sol-gel 反应形成大量的 Si—O—Si 键掺杂于聚合物中, 实现了有机相与无机相的良好相容以及性能互补。

采用原子力显微镜 (AFM) 分别对含有和不含助溶剂异丙醇的 Si/PAE 涂层进行表征, 结果如图 5 所示。对比图 5(a)、5(b) 发现: 含有助溶剂异丙醇的 Si/PAE 的涂层表面更加平整和致密, 表面平

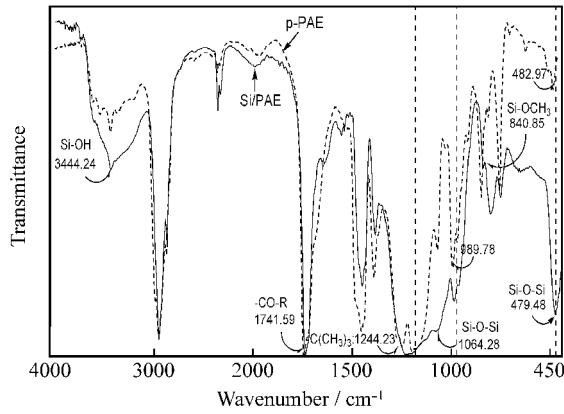


图4 p-PAE与含异丙醇的Si/PAE杂合体系涂层的红外光谱  
Fig. 4 FTIR spectra of p-PAE and Si/PAE composite films

均落差仅为 37.3 nm, 远优于不含助溶剂的 PAE 涂层的 139.8 nm, 而且涂层表面含有硅溶胶发生 sol-gel 反应的产物硅聚合物, 没有大量 SiO<sub>2</sub> 颗粒的堆积和聚并。因此 AFM 图进一步说明助溶剂驱使硅溶胶发生了水解缩聚反应, 即 sol-gel 反应, 在涂

层表面富集玻璃状硅聚合物, 提高涂层光泽和耐化学介质性能。

### 2.4 TGA 分析

分别制备 Si/PAE 与 PAE 的涂层, 在室温条件下(温度为 25 , 相对湿度为 50 %)干燥 7 天, 按照实验检测方法对涂层进行热失重分析, 结果如图 6 所示。图 6 说明: 助溶剂驱使溶胶-凝胶化后的聚丙烯酸酯涂层 (Si/PAE) 中, SiO<sub>2</sub> 占到整个涂层固体树脂含量的 27.0 %; 相对于纯聚丙烯酸酯涂层 (p-PAE), Si/PAE 涂层热稳定性提高。当涂层的热失重达到 5.0 % 时, Si/PAE 乳液制备的涂层失重温度为 325 , 而 p-PAE 则为 289 ; 550 时, PAE 和 Si/PAE 涂层中的有机物成分完全降解。因此, 采用溶剂驱使硅溶胶 sol-gel 制备的 Si/PAE 涂层具有更好的热稳定性。

### 2.5 综合性能

在室温条件下(温度为 25 , 相对湿度为 50 %), 分别制备 p-PAE 和 Si/PAE 的涂层干燥 7

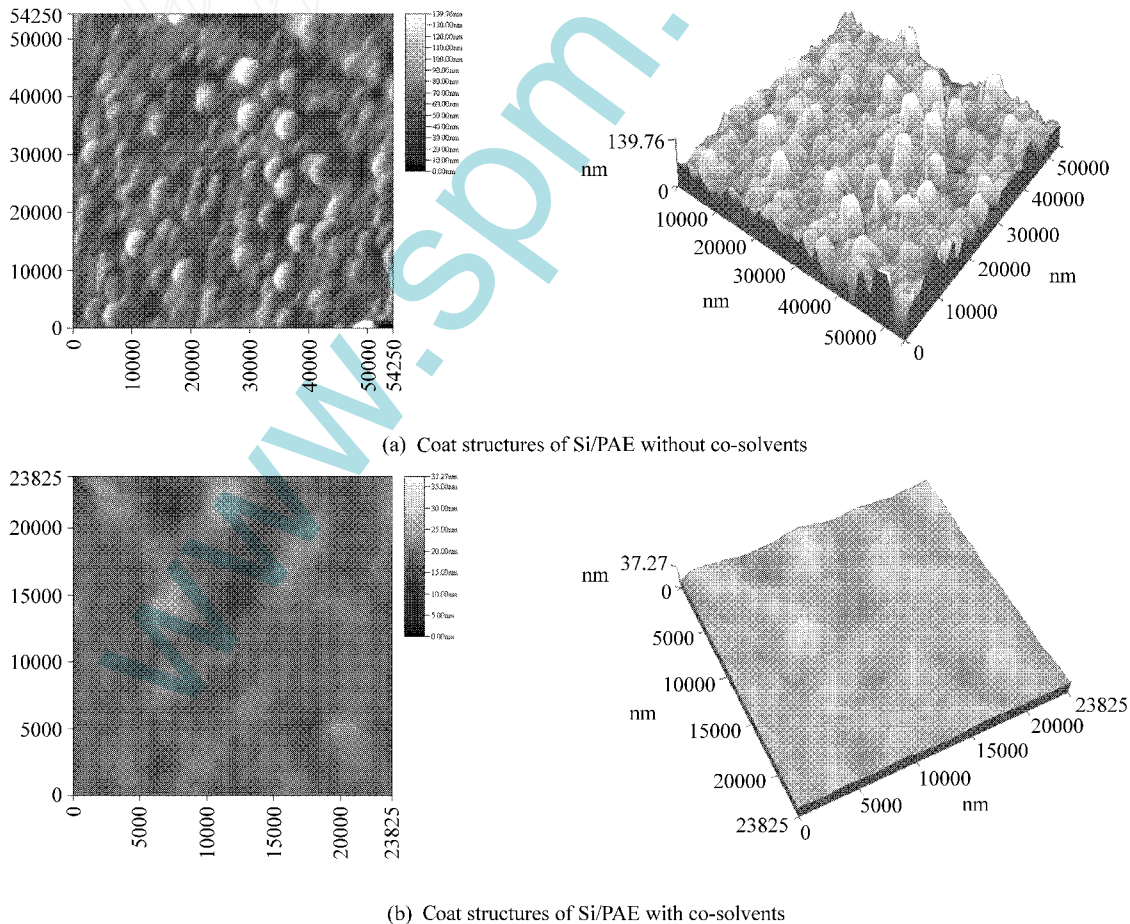


图5 助溶剂对 Si/PAE 涂层结构的影响

Fig. 5 Effect of co-solvent on the coat structures of Si/PAE

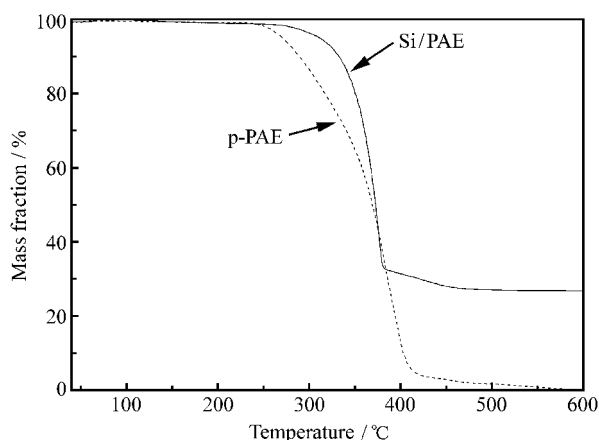


图6 Si/PAE与p-PAE涂层的热失重曲线

Fig. 6 TGA curves of p-PAE and Si/PAE films

表2 p-PAE与Si/PAE的综合性能比较

Table 2 Property comparisons between p-PAE and Si/PAE films

Items	p-PAE	Si/PAE
Appearance	Bluish	Bluish
Size/nm	155	109
$W_A$ /%	32.8	11.2
$W_X$ /%	14.1	5.8
$W_E$ /%	Soluble	38.7
$W_Y$ /%	Soluble	13.4
$Z$ /%	0.0	89.2
Hardness	0.43	0.86
Gloss(60°)/%	67	95
Stability	OK	OK
Surface drying time/h	1	0.5
Solid content/ %	45	>40
Inorganic materials content	0	27.0
Solvent content/ %	<5	<5

天后,测试乳液和涂层的综合性能,结果如表2所示。

比较表2数据发现:相对于p-PAE,无机硅偶联改性的聚丙烯酸酯杂合乳液Si/PAE涂层的物理、力学和化学性能更佳,可以广泛用作木器的封闭底漆,乳胶漆和装修工程漆等领域;而且乳液中添加了大量的无机材料,降低成本也节约资源,符合“绿色化学”的发展理念。

### 3 结论

(1) 助溶剂异丙醇的加入使杂合乳液的平均粒径减小;提高了无机颗粒在乳液中的分散能力。

(2) Si/PAE乳液在成膜过程中硅溶胶sol-gel反应形成大量的Si-O-Si键掺杂于有机聚合物相;助溶剂异丙醇在成膜过程中驱使硅溶胶发生sol-gel反应,在涂层表面富集硅聚合物。相对于普通的物理共混改性,助溶剂异丙醇驱使溶胶-凝胶化的Si/PAE涂层的表层结构更加平整和致密。

(3) TGA分析表明Si/PAE涂层具有更好的热稳定性。

### 参考文献:

- [1] Ling Y Y, Wen B L. Environmental responses of nanostructured polyaniline films based on polystyrene-polyaniline core-shell particles [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 115(1): 28-32.
- [2] Schneider M, Graillat C, Guyot A, McKenna T F. High solid content emulsion: Preparation of seed latexes [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(10): 1897-914.
- [3] 瞿金清,李佩妍,陈焕钦. 甲基丙烯酸甲酯与水性聚氨酯的共聚反应[J]. 华南理工大学学报:自然科学版, 2004, 32(8): 54-57.  
Qu Jinqing, Li Peiyan, Chen Huanqin. Co-polymerization of methyl methacrylate and aqueous polyurethane [J]. Journal of South China University of Technology, 2004, 32(8): 54-57.
- [4] Hirose M, Kadowaki F, Zhou J H. The structure and properties of core-shell type acrylic-polyurethane composite aqueous emulsions [J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 31(3): 151-169.
- [5] Neslihan A, Bunyamin K A, Tuncer E, et al. A method for polymethylmethacrylate coating via self-curable unsaturated polyester primer on metal and glass surfaces [J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 60(6): 69-74.
- [6] Lai J Z, Ling H J, Chen G N, et al. Polymer composites from self-emulsified PU anionomer and water-reducible acrylate copolymer via a postcuring reaction [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(4): 3578-3587.
- [7] Coogan A G. Post-crosslinking of waterborne urethanes [J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 32(1/4): 51-63.
- [8] 唐黎明,郭伟,刘德山,周其庠. 乙酰乙酸基聚丙烯酸酯与端烯基聚氨酯交联反应机理[J]. 应用化学, 1997, 14(2): 78-80.  
Tang Liming, Guo Wei, Liu Deshan, Zhou Qixiang. Crosslinking mechanism between acetoacetylated polyacrylate and vinyl-ended polyurethane [J]. Applied Chemistry, 1997, 14(2): 78-80.

- [9] Nicola K, Derek R I, Joesph L K. The diacetone acrylamide crosslinking reaction and its influence on the film formation of an acrylic latex [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2008, 5(3): 285-297.
- [10] 莫尊理, 赵仲丽, 陈红, 牛贵平. 纳米 SiO<sub>2</sub>/纤维素复合材料的非均相制备及其性能 [J]. *复合材料学报*, 2008, 25(4): 24-28.  
Mo Zunli, Zhao Zhongli, Chen Hong, Niu Guiping. Heterogeneous preparation and properties of nano SiO<sub>2</sub>/cellulose composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2008, 25(4): 24-28.
- [11] 赫丽华, 刘平桂, 丁鹤雁. 聚己内酯/环氧树脂/SiO<sub>2</sub>杂化材料的制备及性能 [J]. *复合材料学报*, 2006, 23(3): 71-76.  
He Lihua, Liu Pinggui, Ding Heyan. Preparation and properties of polycaprolactone/epoxy/silica dioxide hybrids [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2006, 23(3): 71-76.
- [12] Ma J Z, Hu J, Zhang Z J. Polyacrylate/silica nanocomposite materials prepared by sol-gel process [J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(7): 4169-4177.
- [13] Chattopadhyay D K, Autumn D, Zakula D C. Organic-inorganic composite coatings prepared from glycidyl carbamate resin, 3-aminopropyl trimethoxy silane and tetraethoxyorthosilicate [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 64(1): 128-137.
- [14] Toshiyuki T, Mitsuru W. Acrylic polymer/silica composites prepared by emulsifier-free emulsion polymerization and the sol-gel process [J]. *Journal of Polymer Science*, 2006, 44: 273-280.
- [15] Yasuharu N. Development of novel aqueous coatings which meet the requirements of ecology-conscious society: novel crosslinking system based on the carbonyl-hydrazide reaction and its applications [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004, 51: 280-299.
- [16] Lai J Z, Ling H J, Chen G N, et al. New self-curable, aqueous-based polyurethane system by an isophorone diisocyanate/uretidione aziridiny derivative process [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94(2): 845-859.
- [17] Zou H, Wu S S, Shen J. Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(9): 3893-3957.
- [18] Chien H Y, Feng J L, Yun P L, et al. Composites of colloidal silica and waterborne polyurethane [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 302(6): 123-132.