

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.02.028

水性聚氨酯复合改性的研究进展

盛立霞¹, 郑水蓉^{1,2}, 王敏¹

(1. 西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129; 2. 西北工业大学-华东理工大学高速铁路新材料联合研究所, 西安 710129)

摘要:总结了近几年来国内外在利用有机树脂或有机化合物复合改性、有机硅复合改性、天然产物复合改性和纳米粒子复合改性等方法改性水性聚氨酯方面的研究进展,并展望了未来水性聚氨酯复合改性的发展方向。

关键词:水性聚氨酯;复合改性;进展

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)02-0120-04

Research Progress on Multi-Modification of Waterborne Polyurethane

Sheng Lixia¹, Zheng Shuirong^{1,2}, Wang Min¹

(1. Department of Applied Chemistry, College of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China; 2. Northwestern Polytechnical University-East China University of Science & Technology High-Speed Railway with Joint Institute for New Materials, Xi'an 710129, China)

Abstract: The research progress of multi-modification methods for waterborne polyurethane (WPUR) in recent years at home and abroad were summarized, which included organic resin or organic chemical compound multi-modification, organic silicone multi-modification, natural products multi-modification and nano-particles multi-modification methods. The future development of the multiple-modification of WPUR was also discussed.

Keywords: waterborne polyurethane; composite modification; progress

水性聚氨酯(PUR)(WPUR)是以水为分散介质的PUR乳液^[1],它不仅保留了传统溶剂型PUR的优良性能,如较好的耐低温耐疲劳性、柔韧性和耐磨性等,而且具有无毒、不易燃、无污染、节能、安全可靠、易施工、易改性、不损伤被涂物表面等特点,被广泛应用于建筑、印刷、印染、造纸、皮革涂饰等行业^[2]。由于传统溶剂型PUR对环境 and 施工人员都有不利影响,随着近年来人们环保意识的增强,低VOC含量的WPUR的开发引起了全世界的重视^[3]。

但是,单一的WPUR也存在一些明显的缺点,如干燥速度比较慢、初粘力不高、固体含量低、耐水耐溶剂性不佳等^[3],限制了它的应用范围,因此,需要通过改性来获得性能优良的WPUR。单一的改性方法虽然能改善WPUR某方面的缺点,但往往在提高一种性能的同时又使另一种性能降低,因此,对WPUR进行复合改性的方法引起广大研究者的注意,复合改性是利用多种改性剂的协同效应,充分发挥各种不同改性剂的优点,以得到性能更加优良的WPUR。笔者主要综述了近几年国内外在有机树脂或有机化合物复合改性、有机硅复合改性、天然产物复合改性和纳米粒子复合改性WPUR方面的研究进展。

1 有机树脂或有机化合物复合改性

WPUR的耐水性、耐候性及力学性能不佳,利用有机树脂或有机化合物复合改性可以有效弥补WPUR这方面的不

足。有机树脂主要是环氧树脂(EP),有机化合物主要是丙烯酸酯或富马海松酸(FPA),用丙烯酸酯改性WPUR能提高其耐候性和耐水性,而EP中含有醚键和苯环等基团,由于其刚性和交联网络结构,能使WPUR树脂的硬度、附着力、耐水性和稳定性大大提高。

1.1 EP/丙烯酸酯复合改性

将EP和高双键含量的丙烯酸酯同时引入WPUR分子链,可有效提高WPUR的交联密度,从而得到耐水性和耐油性等各方面性能都较好的WPUR。魏丹等^[4]以甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚醚二元醇N220为基本原料,合成了一种新型高交联密度的EP和丙烯酸酯复合改性的紫外线(UV)固化WPUR。反应中引入质量分数为4%的EP E-20和3%的光引发剂Irgacure 2959,又通过—NCO基团与丙烯酸酯的羟基反应引入碳碳双键(C=C),使其含量达到4.65 meq/g,WPUR的凝胶含量在UV辐射12 s之后即可达到91%。制得的WPUR膜交联度非常高,不溶于溶剂丙酮,且具有优异的力学性能和化学性能。

王雪等^[5]以TDI、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、双羟甲基丙酸(DMPA)、聚醚二元醇GE220等为基本原料和由EP开环合成的改性剂环氧多元醇反应制备出环氧改性WPUR-丙

联系人: 盛立霞, 硕士, 主要研究方向为水性聚氨酯

收稿日期: 2013-11-25

烯酸酯复合乳液。综合考虑 WPUR 膜耐水性、硬度等性能,确定环氧多元醇、DMPA 及 MMA 的质量分数分别为 12%, 7%~7.5%, 25%~35%。

张利君^[6]将合成的 EP E-44 / 蓖麻油复合改性端羟基 WPUR 与含酮羰基的水性丙烯酸酯乳液共混,制得 EP / 蓖麻油 / 丙烯酸酯复合改性的酮肼交联型水性 PUR- 丙烯酸酯复合乳液。改性后的复合乳液固体含量提高,材料的力学性能、耐水性及剥离强度等得到明显提高。

郑飞龙等^[7]也用聚己二酸丁二酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲基丙烯酸十二氟庚酯 (MBFA-12), EP E-44 等原料合成了含氟丙烯酸酯 / EP 复合改性的 WPUR。结果表明,当 MBFA-12 质量分数在 50% 左右、EP E-44 的质量分数在 6% 左右时,可得到吸水率低、耐水性及力学性能较好的 WPUR。

1.2 丙烯酸酯或 EP 和 FPA 复合改性

FPA 是以松香为原料,通过异构、加成等化学反应制备而成的稠多脂环结构的化合物,具有很好的刚性和耐热性能,用其改性的 WPUR 也具有优良的硬度、耐水和耐热等性能。利用乳液聚合技术,将 FPA 改性 WPUR 分别与丙烯酸酯、EP 等进行复合,将 FPA 的高光泽度、高耐水性、高拉伸强度与 EP 的高强度、化学稳定性和丙烯酸酯良好的耐候性等优点相结合,得到的 WPUR 综合性能十分理想。

徐徐等^[8]以 FPA 为原料,制备了 FPA 聚酯多元醇 (FAPP),以 FAPP、聚醚 N-210 及 TDI 和 EP 为原料,合成了 EP 复合 FPA 改性 WPUR,当 EP 质量分数为 3.0% 时,改性的 WPUR 性能良好;同时还制备了具有核壳结构的丙烯酸酯复合 FPA 改性 WPUR,当 MMA 质量分数为 30%,聚合温度在 80~85℃,引发剂质量分数为 0.8% 时,改性的 WPUR 膜的力学性能、耐水耐溶剂性能都得到显著提高。

崔淑芹^[9]用丙烯酸丁酯 (BA) 对合成的富马海松酸 WPUR (FWPUR) 进行改性,得出 BA 单体最适宜的质量分数为 30%,此时 WPUR 膜的耐溶剂性、拉伸强度、摆杆硬度等都有所提高。另外,进一步用两种丙烯酸酯 MMA 和 BA 共同改性的 FWPUR,两种丙烯酸酯的总质量分数仍为 30%。由于 MMA 比 BA 单体的反应活性高,因此,最终确定 MMA 与 BA 的质量比为 2 : 1,此时复合材料性能最优。

2 有机硅复合改性

半有机、半无机结构的有机硅聚合物具有许多优越的、特殊的性能,其中最显著的是抗氧化性和低表面能,抗氧化性即耐候性好,而低表面能则意味着其具有优良的疏水性。将有机硅与 EP 或丙烯酸酯结合起来应用到 WPUR 的改性上,可综合利用两者的优势,使改性后的 WPUR 表现出较好的低温柔顺性、憎水性、表面富集性等^[10]。

肖家伟^[11]用 EP E-44 和氨基硅烷 (KH-550) 同时改性

WPUR,材料的力学性能、耐水性和耐热性等均有所提高。

李祥等^[12]用环氧丙烯酸酯 (EA) 和羟基硅油复合改性 UV 固化的 WPUR。研究表明,用 EA 及羟基硅油改性后的 UV 固化 WPUR 的附着力强、硬度高、耐水性好。当 EA 质量分数为 4%、羟基硅油质量分数为 2% 时,改性 WPUR 的综合性能较好,树脂接触角大幅提高。

周亭亭等^[13]合成了具有明显核壳结构的有机硅与丙烯酸酯复合改性的磺酸型 WPUR- 丙烯酸酯复合乳液。研究表明,改性后 WPUR 膜的最大热失重温度提高了 20℃,结晶度有所降低,这有利于提高韧性。当有机硅质量分数为 1.9% 时,改性 WPUR 膜的拉伸强度最高达到 25.03 MPa,断裂伸长率为 328%,且此时的吸水率最低。

H. D. Hwang 等^[14]将羟基封端的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 引入丙烯酸酯改性的 UV 固化聚碳酸酯型 WPUR 的软链段,以改善热性能和表面性能。所制得的 WPUR 膜的表面自由能低,热稳定性提高,玻璃化转变温度 (T_g)、交联密度和拉伸强度均有所增加。

H. J. Naghash 等^[15]合成出一种新的含烯丙基结构的硅树脂单体——烯丙基-3-(三乙氧基硅)丙基氨基甲酸酯 (ATESPC) 用于 WPUR 的制备,并用它和乙酸乙烯酯、2-乙基己基丙烯酸酯 (2-EHA) 合成了一系列硅化 WPUR 混合胶乳 [P(VAc-2-EHA)/PUR/Si]。研究表明,由于 ATESPC 的存在,使得 P(VAc-2-EHA)/PUR/Si 的耐水性和热稳定性比普通 WPUR 提高很多。

马小龙等^[16]用 KH550 以盐化和扩链两种方式对丙烯酸酯-WPUR 复合体系进行改性,证明扩链改性优于盐化改性,且体系耐热性和耐水性都有一定程度的提高。

3 天然产物复合改性

WPUR 随着人们环保意识的逐渐深化而受到广泛青睐,要从源头上解决污染问题,就要求从原材料选用到制备的各个环节都是绿色的、环境友好的。自然界中存在着广泛的富含多羟基的天然高分子和化合物。其在 PUR 改性方面有以下几个特点:①含有多羟基官能团,可替代部分聚醚、聚醇或扩链剂与—NCO 反应;②三官能度以上的天然产物可作为交联剂,使 PUR 产生交联网络结构;③大多数天然高分子中含有不饱和键,可以先与其它物质反应再对 PUR 进行改性。

葡萄糖是分子中含有 5 个羟基官能团的天然化合物,其与异氰酸酯反应可形成交联网状结构,其价格低廉、产量丰富,是改性 WPUR 的理想原料。葡萄糖改性后的 WPUR 具有热稳定性好、力学性能强等优点,而用丙烯酸酯改性的 WPUR 的耐水性和耐候性得到了改善。用葡萄糖和丙烯酸酯复合改性 WPUR,则可以将两者的优势有机结合,使改性

的 WPUR 既具有葡萄糖的环保性,又具有丙烯酸酯的耐候性和 PUR 的柔软性、耐低温性好等优点。章云冉^[17]用葡萄糖和 BA 改性聚碳酸酯型 WPUR,其耐热性和耐介质性都较改性前得到较好的改善。当葡萄糖质量分数为 3.5% 时,改性的 WPUR 膜的最大失重温度为 332℃,比改性前的 310℃ 有明显提高,拉伸强度为 20.4 MPa,断裂伸长率为 334%。

亚麻油本身并不能直接作为改性剂,必须先对其作改性处理以获得—OH 基团反应活性位点,改性的工艺方式主要有氨解和醇解两种。Chang Chia-Wei 等^[18]用甘油改性的亚麻籽油和甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA) 制备了紫外/空气双固化的 WPUR。研究表明,通过 UV/空气双固化工艺制备的 WPUR 膜的耐久性、耐光性和粘附性都比单独使用紫外固化的要好。

环氧大豆油 (ESO) 是一种产量丰富、价廉无毒、热稳定性和耐溶剂性好的可再生原料。工业用 ESO 一般为部分环氧化大豆油,每个分子中含有 3~4 个环氧基,在镍的催化作用下加氢,环氧基能被羟基化,形成—OH 可与—NCO 基团反应,提高 WPUR 的交联度,另外,植物油的主要成分脂肪酸甘油酯具有疏水性,用 ESO 改性 WPUR,可显著提高其耐水性和粘接强度。Lu Yongshang 等^[19]用 TDI, DMPA 等和氯化豆油基多元醇与丙烯酸酯化的环氧化大豆油 (AESO) 的混合物反应 (两者质量比为 90:10),成功合成了一种新型的豆油基含乙烯基的 WPUR (VPU) 分散体。用丙烯酸酯类单体 (包含质量分数为 40% 的 BA 和 60% 的 MMA) 接枝共聚到 VPU 上,制备了一系列接枝胶乳。结果表明,根据各组分的比例,接枝胶乳薄膜可显示出如柔软而强韧或刚而强韧的特征,其力学性能相当于或优于那些石油基的氨基甲酸乙酯-丙烯酸酯的复合胶乳膜。相对于没有添加 AESO 的豆油基 WPUR 的混合胶乳,丙烯酸酯类单体接枝的胶乳热稳定性和力学性能得到明显改善。Lu Yongshang 等^[20]还用大豆油基 WPUR 作种子颗粒,和质量分数为 10%~60% 的含苯乙烯 (St) 和 BA 的单体通过种子乳液聚合反应,成功制备出新型的无表面活性剂的核-壳复合乳液。研究表明,由混合乳液制得的薄膜热稳定性和力学性能较单一的 PUR 薄膜显著增加,而且随 St 和 BA 添加量及交联密度的增加,其力学行为表现由弹性体特征变化到坚韧的硬塑料特征,这是由于混合胶乳中接枝和交联作用的影响。

蓖麻油是一种多羟基化合物,其羟基的平均官能度为 2.7,用于改性 WPUR 可以增加其交联密度,提高耐水性和力学性能。游胜勇等^[21]用异氰酸酯基封端的蓖麻油和 KH-550 制备了硅烷封端蓖麻油改性 PUR 预聚物。改性的预聚物的表干时间缩短,拉伸强度、断裂伸长率比单纯蓖麻油改性的均有所提高。鲍利红等^[22]将马来酸酐改性蓖麻油

(MCO) 制备的 PUR 水分散体 (MCPUR) 分别与丙烯酸酯类单体 MMA 和 BA 以及 St 单体发生共聚反应,得到 MCPUR-MMA, MCPUR-BA 和 MCPUR-St 等 3 种改性 WPUR。研究表明这 3 种改性 WPUR 膜的热稳定性均明显提高。张利君等^[23]以 TDI、聚酯二元醇 N-56、己二酸二酞肼等为主要原料,蓖麻油为交联剂制备了蓖麻油/酞肼复合交联改性的 WPUR/丙烯酸酯贴合材料。当 $C=O/O-NHNH_2$ 和蓖麻油/N-56 的物质的量之比分别为 1.5~2.0 和 3/7 时,可得稳定性和耐水性较佳的 WPUR。

4 纳米粒子复合改性

纳米粒子具有量子尺寸效应、表面效应等特殊性质,可以使材料获得更优异的物理性能和力学性能。如果能将纳米尺度的无机粒子、纤维素或粘土片层同其它改性剂引入 WPUR 中,所得材料的综合性能势必将得到很大的改善,也可以使材料获得一些新的功能,拓展其应用范围。

4.1 纳米 SiO_2 粒子复合改性

Zhai Lanlan 等^[24]用钛酸四丁酯 (TBOT) 和 3-氨基三乙氧基硅烷 (APTES) 合成了具有均匀分散性和良好相容性的 WPUR/ TiO_2-SiO_2 复合分散体。

吴立霞等^[25]用原位聚合法合成了 WPUR-丙烯酸酯/纳米 SiO_2 复合乳液。研究发现,随 KH570 改性 SiO_2 粉末添加量增加,乳液粒径变大,相应膜的耐水性提高,耐热性、拉伸强度、摆杆硬度都有一定程度的改善。

4.2 纳米有机蒙脱土 (OMMT) 复合改性

H. Javaheriannaghash 等^[26]以六亚甲基二异氰酸酯 (HMDI)、聚丙二醇 (PPG-1000) 等主要原料合成了 WPUR 分散体,然后用 OMMT 改性 WPUR,并用 (3-甲基丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷 (MPTMS) 和自制的含酰亚胺环的乙烯基硅烷大分子单体 (TMSETMIM) 两种不同的有机硅分别和 OMMT 改性 WPUR 混合制备了一系列的硅化 WPUR 纳米复合材料。研究表明,WPUR/TMSETMIM/OMMT 的耐水性较纯 PUR 得到提高,含 TMSETMIM 薄膜的防水性明显高于含 MPTMS 的薄膜。另外, T_g 下降时聚合物的热稳定性增加。

Fu Heqing 等^[27]则用 OMMT 和甲基丙烯酸六氟丁酯 (HFBMA) 合成了一系列具有核壳结构的氟化 WPUR/OMMT 纳米复合材料。结果表明,当 OMMT 质量分数为 2%, HFBMA 质量分数为 15% 时,纳米复合材料表现出优异的热性能、动态力学性能和表面性质。

4.3 纳米纤维素 (CNs) 复合改性

多项研究表明,将 CNs 引入 WPUR,可显著改善其力学性能和耐热性。崔淑芹^[9]制备了 CNs 改性富马海松酸 WPUR 复合物。Liu He 等^[28]用 CNs 作为纳米填料以改善

松香型 WPUR (RWPUR) 的性能。结果显示,当 CNs 的质量分数从 0 增加至 20% 时, RWPUR/CNs 复合膜的拉伸强度从 28.2 MPa 提高到 52.3 MPa。此外, RWPUR/CNs 的 T_g 和断裂伸长率下降。

Gao Zhenzhong 等^[29] 制备了填充少量桉树 CNs(ECNs) 的基于蓖麻油 / 聚乙二醇的生物相容的 WPUR。研究结果表明,所得材料的拉伸强度和拉伸弹性模量都显著增强,分别从 5.43 和 1.16 MPa 升至 12.22 和 4.83 MPa。

5 结语

由于溶剂型 PUR 对环境 and 人类健康有不良影响,环保型的 WPUR 受到人们越来越多的青睐。单一的 WPUR 因其耐水性差、初粘力低等不足,使其应用受到限制。近些年来,多领域多学科的交叉加快了新型复合改性 WPUR 更广泛、更深入地研究和应用的发展步伐,当然对其性能也有了更高的要求。预计 WPUR 必然将朝着多功能、高性能的方向发展。为了满足环保和人们生活的更高需求,广大研究者应该在天然材料和纳米材料复合改性上投入更多的研究精力。在已有的研究基础上,应进一步加强复合改性的理论研究,并在改性方法和制备工艺上有所创新,力求将新的功能基团引入到 PUR 分子链中,制备出更多功能性强的复合 WPUR 乳液。并且,应当把复合改性技术的应用和推广重视起来,早日实现该技术的工业化生产。随着经济的发展和 WPUR 消费需求的增大,高性能的 WPUR 将有着更加广阔的发展空间。

参考文献

- [1] 杨惠弟. 山西化工, 2007, 27(6): 27-30.
Yang Huidi. Shanxi Chemical Industry, 2007, 27(6): 27-30.
- [2] 朱礼梁, 等. 高科技纤维与应用, 2010, 35(4): 42-48.
Zhu Liliang, et al. Hi-Tech Fiber & Application, 2010, 35(4): 42-48.
- [3] 孙家干, 等. 聚氨酯工业, 2009, 24(6): 5-8.
Sun Jiagan, et al. Polyurethane Industry, 2009, 24(6): 5-8.
- [4] 魏丹, 等. 化工学报, 2012, 63(4): 1264-1273.
Wei Dan, et al. CIESC Journal, 2012, 63(4): 1264-1273.
- [5] 王雪, 等. 涂料工业, 2013, 43(5): 52-56.
Wang Xue, et al. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(5): 52-56.
- [6] 张利君. 环氧树脂 / 蓖麻油 / 丙烯酸酯多重改性聚氨酯 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
Zhang Lijun. Waterborne polyurethane modified with epoxy resin, castor oil and acrylate [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2013.
- [7] 郑飞龙, 等. 新型建筑材料, 2010(7): 82-85.
Zheng Feilong, et al. New Building Materials, 2010(7): 82-85.
- [8] 徐徐, 等. 生物质化学工程, 2012, 46(2): 53-54.
Xu Xu, et al. Biomass Chemical Engineering, 2012, 46(2): 53-54.
- [9] 崔淑芹. 富马海松酸水性聚氨酯复合改性研究 [D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2012.
Cui Shuqin. Study on the composite modifications of fumaropimaric acid based waterborne polyurethane [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2012.
- [10] 许戈文, 等. 水性聚氨酯材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 82.
Xu Gewen, et al. Waterborne polyurethane material [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 82.
- [11] 肖家伟. E44 / KH550 改性水性聚氨酯胶粘剂的合成及在 UHMWPE 纤维上的应用 [D]. 上海: 东华大学, 2013.
Xiao Jiawei. The synthesis of E44 / KH550 modified waterborne polyurethane adhesives and their application on UHMWPE fiber [D]. Shanghai: Donghua University, 2013.
- [12] 李祥, 等. 涂料工业, 2012, 42(2): 6-9.
Li Xiang, et al. Paint & Coatings Industry, 2012, 42(2): 6-9.
- [13] 周亭亭, 等. 应用化学, 2013, 30(2): 143-147.
Zhou Tingting, et al. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2013, 30(2): 143-147.
- [14] Hwang H D, et al. Reactive and Functional Polymers, 2011, 71(6): 655-665.
- [15] Naghash H J, et al. Progress in Organic Coatings, 2010, 69(4): 486-494.
- [16] 马小龙, 等. 山西化工, 2013, 33(2): 11-16.
Ma Xiaolong, et al. Shanxi Chemical Industry, 2013, 33(2): 11-16.
- [17] 章云冉. 葡萄糖 / 丙烯酸酯改性聚碳酸酯型水性聚氨酯乳液的制备与性能研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012.
Zhang Yunran. Preparation and properties of waterborne polycarbonate-polyurethane latex modified by glucose and acrylates [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2012.
- [18] Chang Chia-Wei, et al. Progress in Organic Coatings, 2013, 76: 1024-1031.
- [19] Lu Yongshang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(6): 3305-3314.
- [20] Lu Yongshang, et al. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(4): 336-342.
- [21] 游胜勇, 等. 有机硅材料, 2013, 27(3): 153-157.
You Shengyong, et al. Silicone Material, 2013, 27(3): 153-157.
- [22] 鲍利红, 等. 涂料工业, 2013, 43 (2): 43-47.
Bao Lihong, et al. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(2): 43-47.
- [23] 张利君, 等. 中国皮革, 2013, 42(7): 19-22.
Zhang Lijun, et al. China Leather, 2013, 42(7): 19-22.
- [24] Zhai Lanlan, et al. Materials Letters, 2012, 89: 81-85.
- [25] 吴立霞, 等. 精细化工, 2013, 30(10): 1086-1091.
Wu Lixia, et al. Fine Chemicals, 2013, 30(10): 1086-1091.
- [26] Javaheriannaghash H, et al. Polymer Science Series B, 2012, 54 (1-2): 115-125.
- [27] Fu Heqing, et al. Composites Science and Technology, 2013, 85: 65-72.
- [28] Liu He, et al. Carbohydrate Polymers, 2013, 96(2): 510-515.
- [29] Gao Zhenzhong, et al. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(3): 2068-2075.