

文章编号:1007-2985(2011)04-0110-06

水性聚氨酯改性研究进展*

徐廷旺¹, 唐克华^{1,2}, 袁才登³

(1. 吉首大学林产化工工程湖南省重点实验室, 湖南 张家界 427000; 2. 张家界市桐发科技有限公司, 湖南 张家界 427000; 3. 天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:单一的水性聚氨酯存在粘结性能差, 干燥速度慢, 耐水性和耐候性差等不足, 因而必须对水性聚氨酯进行适当的改性, 以提高其应用性能。本文综述了目前国内外水性聚氨酯的基本改性方法: 交联改性、丙烯酸酯改性、环氧树脂改性、有机硅改性以及其他改性等, 同时展望了水性聚氨酯改性研究的发展趋势。

关键词:水性聚氨酯; 改性; 进展

中图分类号: TQ316.6

文献标志码: A

溶剂型聚氨酯 (polyurethane, PU) 胶膜的柔韧性、耐磨性、耐低温性和粘附性好, 但耐高温性不佳, 耐水性较差。^[1] 水性聚氨酯 (Water-borne Polyurethane, WPU) 是以水为分散介质, PU 粒子分散其中而形成的乳液。WPU 不仅保留了 PU 的优良性能, 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] 当今社会普遍倡导绿色环保, 不含或低含挥发性有机化合物 (Volatile Organic Compounds, VOC) 的环境友好型涂料已成为涂料行业的发展主流, WPU 在许多应用领域取代溶剂型 PU 将是聚氨酯工业的重要发展方向。但单一的水性聚氨酯存在干燥速度慢、对非极性基材润湿差、初粘力低、耐水性和耐溶剂性较差等不足^[3-4], 限制了其产品使用范围。为此, 改善 WPU 及其胶膜的性能, 是扩大其应用领域的必然途径。本文中, 笔者综述了当前国内外 WPU 改性研究的概况, 并展望了国内 WPU 改性研究的发展趋势。

1 WPU 的性能特点

PU 可看作是含软段和硬段的嵌段共聚物。其软段由低聚物多元醇组成, 硬段由多异氰酸酯和扩链剂组成, 软、硬段之间的比例决定了材料的机械性能。PU 中 2 种链段因热力学不相容性会产生微观相分离, 导致在聚合物基体内部形成相区或微相区。其中: 硬段相起增强作用, 提供多官能度物理交联; 软段基体被硬段相区交联。因此, PU 具有类似于橡塑的微相区结构, 这赋予材料优良的柔韧性。^[5-6] 与溶剂型聚氨酯相比, WPU 具有以下性能特点: (1) 绿色环保特性。

大多数 WPU 不含有机溶剂、不燃、气味小且无污染。(2) 易引入基团而改性。

WPU 中不含有一 NCO 基团, 主要靠分子内极性基团产生内聚力和粘附力, 在水分挥发后固化。但 WPU 含有羧基、羟基等亲水基团, 而且在合成其预聚体过程中也较易引入其他需要的极性基团而实现改性。(3) 应用方便特性。

树脂分子量、固含量等影响溶剂型聚氨酯粘度的因素, 对 WPU 粘度的影响并不明显。固含量相同时, WPU 的粘度较溶剂型聚氨酯的小。WPU 产品可用水稀释, 操作方便, 易于清理; 溶剂型聚氨酯应用时需耗用大量溶剂。^[7]

* 收稿日期: 2011-05-10

基金项目: 桐油改性树脂及中间产品研发与转化(张科发[2008]13号); 新型桐油环保涂料的研制及桐油精细化工产品研发(张科发[2006]10号, Z2006002)

作者简介: 徐廷旺(1987-), 湖南泸溪人, 吉首大学林产化工省重点实验室硕士生, 主要从事生物质材料研究

通讯作者: 唐克华, 男, 教授, E-mail: tkhthlh@126.com

2 水性聚氨酯的改性研究

2.1 交联改性

交联改性是通过化学键的形式将线型聚氨酯大分子链接在一起,形成具有网状结构的树脂.这是一种将热塑性聚氨酯树脂转变为热固性树脂的较有效途径.交联改性后的 WPU 涂膜表现出优异的耐水、耐溶剂及力学性能.WPU 的交联改性按照机理可分为内交联法、外交联法和其他交联法.^[8]

2.1.1 内交联法改性 采用内交联法时,添加的交联剂可以和其他组分稳定共存,形成的是共混性的单组分 PU 乳液体系.在使用时,改性 PU 乳液体系因 pH 值、温度、大气中的氧及紫外辐射(能量)等因素发生变化,引发内交联剂与 PU 的官能团发生交联.内交联剂可分为高温固化型、室温固化型、自动氧化型、辐射交联型 4 大类.^[9]

(1) 高温固化型内交联剂^[9-10].这类交联剂属于温度敏感型,室温下很稳定,高温下能分解出活性基团参与交联.如德国产的 XP-7063 封闭型聚氨酯乳液、Cytec 公司开发的 Cymel 303 的三聚氰胺等氨基树脂.

(2) 室温固化型内交联剂^[9-14].这类交联剂主要属于亚胺或多胺物质,其交联反应由酸催化,即在乳液干燥过程中因水分挥发造成 pH 值下降而引发胺基-羰基交联反应.例如,多氮杂环丙烷基硫化剂、尿丁酮、双丙酮丙酮酰胺、异氰酸酯、己二酰肼等.

(3) 自动氧化型内交联剂^[9,12].采用干性醇酸树脂的交联机理,将含有不饱和键的植物油或其脂肪酸引入 WPU 分子链,通过有机金属催化剂(如钴、锰、铅盐)使空气中的氧产生游离基,进而引发主链的双键交联反应.

(4) 辐射交联型内交联剂^[9,12-13].其交联机理是在 WPU 的分子链末端引入双键,再共混高活性功能单体(如烯丙基或烯丙氧基类)、光敏助剂等,通过紫外光或电子束的高强度辐射引发交联.目前这类研究的主要困难在于适于水性体系的光引发剂品种较少.

类似内交联改性的还有在 PU 分子中引入乙烯基单体,然后利用乙烯基所含双键的反应性引发交联^[12].内交联改性在目前还只用于制备交联度要求不是很高的 WPU 产品.

2.1.2 外交联法改性 外交联剂在 WPU 乳液体系中,只是其双组分之一.在 WPU 乳液的使用过程中,将二者混合均匀,涂层在成膜过程或成膜后的热处理时发生交联反应,形成交联结构.外交联剂主要包括:水分散异氰酸酯固化型、胺类固化型(如三聚氰胺)、环氧固化型(如环氧丙烷)、金属化合物,以及氮杂环丙烷、甲醛.外交联剂的选用通常由 WPU 的结构(主要是其分子所带的优势极性基团)决定.采用外交联法改性合成的双组份水性聚氨酯,与单组份 WPU 产品对比,使用时需临时配用是其不足,但其耐溶剂、耐候性、低温成膜性能等很优异,是近年来替代溶剂型(双组分)聚氨酯产品主要的技术发展方向之一^[8,9].

2.2 丙烯酸酯改性

丙烯酸酯(PA)具有较好的耐水性、耐碱性和物理机械性能,但不耐低温,热粘冷脆和粘结强度不足.PU 乳液则对各种材料具有优异的粘性能,胶膜具有很好的耐低温性、耐磨性,但耐水性、耐碱性能差.因此,PU 和 PA 在性能上具有互补性.利用 PA 对 WPU 改性可大大提高 PA/PU 复合乳液的综合性能^[14].

李芝华等^[15]通过 DSC 分析了 PA 改性的 WPU 性能,发现改性材料中的 PU 链的软段、硬段、PA 分子链之间具有一定的相容性和共混程度;PU 链硬段、PA 分子链之间形成化学键,能提高二者分子链相容性及共混程度;化学共混体系即核-壳型聚合物 PUA,以及共混但链没有接枝的 PUA' 中,PU、PA 分子链之间都处于一定的微相分离状态;机械共混物 PU/PA 体系中,PA 分子链与 PU 链硬段具有较高的相容性和共混程度,但聚氨酯链软段与 PA 链之间的共混程度较低.梁飞等^[16]采用核-壳聚合法,在聚合温度 70~75 °C,用 2.0%~2.5% 偶氮二异丁腈引发,制得 PUA 涂膜耐水性、稳定性,以及力学性能有明显提高的聚丙烯酸酯改性 WPU,通过红外、透射电镜对该乳液进行表征,表明制备的水性聚氨酯为核壳型 PUA 复合乳液.马超等^[17]通过自由基聚合法合成了具有核壳结构的 WPU/PA 复合乳液.研究表明:核壳比越小,则核壳结构越规则,粒子大小分布越均匀,乳液越稳定;而核壳比越大,乳液所成胶膜的耐水性越好.杨建军等^[18]进行无皂乳液聚合研究时发现:丙烯酸酯改性的聚氨酯无皂乳液的粒径明显增大,胶膜的耐水性、耐溶剂性和拉伸强度都明显增大.曾小君等^[19]研究发现,甲基丙烯酸甲酯(MMA)改性制备的 PUA 复合乳液,具有较好的贮存稳定性,耐水性、耐碱性、耐溶剂和力学性能有明显提高.张辉等^[20]采用原位乳液聚合法制备 MMA 改性的聚氨酯-丙烯酸酯(PUA)复合乳液,发现在 -NCO/-OH 的摩尔比为 1.3~1.4、-COOH 含量约 2.6%(质量分数)、中和度为 90%~100% 时,PUA 复合乳液的外观好、性能佳.

由此可见,PA 对聚氨酯的改性不仅能提高 PU 乳液的稳定性,而且还可以改善胶膜的耐水性、耐溶剂性、拉伸强度等性能.

2.3 环氧树脂改性

水性聚氨酯分子中不含游离 -NCO 基团,主要靠分子内极性基团产生内聚力进行固化.这种内聚力不足以抵消水的表面张力,故限制了 WPU 在很多领域的应用.环氧树脂(EP)为含环氧基和羟基的活泼官能团化合物,能与各种固化剂配合,制造出无溶剂、高固体、粉末涂料及水性涂料,其固化物具有高粘接性、耐热性和优良机械性能.因此,将 EP 引入聚氨酯主

链中,使之形成部分网状结构,能实现两种材料性能优势的互补。

赵文涛等^[21]研究 EP 改性水性聚氨酯中发现:加入 EP 后,WPU 分散体粒径增大,粒径分布变宽;傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析验证了 EP 中的羟基和环氧基完全参与了反应;在 $w(\text{EP}) \approx 4.0\%$ 、 $w(\text{二羟甲基丙酸, DMPA}) = 5.0\%$ 时,改性 WPU 胶膜的硬度、耐水性、耐溶剂性及力学性能强,乳液的外观和稳定性好。瞿金清等^[22]采用 EP 与聚醚、DMPA 和甲苯二异氰酸酯(TDI)反应制备改性 WPU,研究发现:随着环氧树脂的环氧值降低,改性水性聚氨酯涂膜的硬度和拉伸强度逐渐提高,断裂伸长率则随着降低;环氧树脂添加量增大,则涂膜机械性能增强;凝胶渗透色谱(GPC)分析表明,EP 改性水性聚氨酯提高了聚氨酯的分子量。以 EP 改性水性聚氨酯制备的涂料具有涂膜硬度高、耐水性好和耐溶剂性好等优点。李利坤^[23]通过添加不同种类和不同含量的环氧树脂(E-12、E-51)进行 WPU 改性研究,发现:环氧树脂中的环氧基团没有参与整个反应过程;E-12 改性的 WPU,比 E-51 改性的 WPU 有较大的粒径、较低的粘度以及优异的贮存稳定性;在 DMPA 质量分数为 4%、环氧树脂 E-12 质量分数为 8% 时,制备的 EWPU 乳液粒径适中、胶膜吸水率较低。王春会等^[24]研究了 EP 种类和用量对制备改性 WPU 的影响,发现:E-51 为最佳的改性剂,改性的 WPU 涂膜耐水性能、力学性能随环氧树脂含量的增大而增大,粘接性能在 EP 质量分数为 8% 时达到最大。徐恒志等^[25]探讨了 EP 改性聚氨酯用于木器涂料的研究,结果表明:当环氧树脂加入量在 4%~6%, $-\text{NCO}/-\text{OH}$ 的比值为 7 时,能制备得到硬度与韧性较好,乳液稳定性较好,涂膜耐水性较优的水性聚氨酯木器涂料。朱延安等^[26]在制备 EP 改性水性聚氨酯乳液时发现:随着环氧值的增加,预聚体的粘度增加,分散变得困难,而乳液胶膜的性能逐渐提高、吸水率逐渐下降。当环氧值在 0.27~1.16 mol/g、添加量在 4%~6% 之间时,所制备的分散体的外观好、物理机械性能好、储存稳定性高。

由上述研究结果可知:环氧树脂改性水性聚氨酯,不仅改善了水性聚氨酯的粘接性能,也大大增长了胶膜的拉伸强度,但过大的环氧树脂加入量又会降低水性聚氨酯膜的拉伸强度。所以,EP 改性 WPU 时,应根据不同的应用性能需要来调节环氧树脂的种类和加入量,以及调整合成配方及工序。

2.4 有机硅改性

有机硅树脂具有低温柔韧性好,表面张力低,疏水性和耐候性好等优点。利用有机硅树脂改性水性聚氨酯,可以改善水性聚氨酯的综合性能,为其更广泛的应用提供很好的基础。

刘芳等^[27]在研究 γ -环氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560)改性聚氨酯乳液中发现:KH-560 的添加量和添加次序直接影响聚氨酯乳液的稳定性、力学性能和表面性能; $-\text{NCO}/-\text{OH}$ 值不变时,随着 KH-560 用量增大,胶膜的硬度、拉伸强度、100% 定伸强度、表面接触角,以及耐介质能力明显提高,断裂伸长率显著减小,并且化学改性的效果尤为明显。

马伟^[28]在制备有机硅改性聚氨酯乳液过程中发现:当有机硅含量为 10% 时,有机硅改性水性聚氨酯的综合性能最好;降低 DMPA 含量,可以提高涂膜的耐水性,改善其综合性能。伍胜利等^[29]以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)、DMPA、聚醚型硅油等为原料制备硅改性水性聚氨酯(PUDS),红外光谱、透射电镜表征的结果表明:聚醚型有机硅有效地接枝在水性聚氨酯分子链上,涂膜耐水性显著提高,乳液稳定性良好;当硅油用量为 2% 时,涂膜的拉伸强度为 16.7 MPa、断裂伸长率为 753.7%、断裂强度 15.8 MPa,综合性能优良。易运红等^[30]研究了单氨基和双氨基有机硅对阳离子水性聚氨酯的改性,结果发现:单氨基有机硅(KH-550)在改性合成中起封端作用,双氨基有机硅(KH-792)则起扩链作用;在有机硅含量不大于 8% 时,有机硅能够改善阳离子水性聚氨酯涂膜的耐水、酸、碱、有机溶剂性能,改善涂膜的光泽、热稳定性等。王武生等^[31]将 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷封端的含亲水基团的线性聚氨酯预聚体分散于水中,获得稳定的 WPU。研究发现:随着硅含量的增加,该改性 WPU 胶膜的硬度、抗拉强度上升,断裂伸长率下降;改性 WPU 的成膜性能在交联度较低时与粒径大小无关,在交联度较高时随着粒径的减小而变优;在干燥过程中,改性 WPU 受自催化作用而进一步交联,形成的膜具有优良的耐水性和机械性能。鲍亮等^[32]采用王武生等的相似方法,通过 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷封端与乳化制备交联型 WPU,发现有机硅改性能显著改善 WPU 的耐水性及硬度。

综合上述改性研究结果可知,有机硅改性水性聚氨酯可以改善水性聚氨酯的综合性能,特别是在降低乳液的表面张力,增强胶膜的硬度,增大表面的疏水性,提高耐水性方面有很好的效果。

2.5 其他改性

2.5.1 纳米材料改性 近年来,纳米材料在水性聚氨酯改性中的应用日渐发展。由于纳米材料的特殊性,改性后的 WPU 涂膜的耐磨性和隔热性明显增强^[33]。罗振阳等^[34]利用纳米材料氧化铝和氧化铟锡(ITO)对 WPU 改性,发现:纳米 Al_2O_3 添加量为 4% 时,改性后的 WPU 具有良好的耐磨性能,纳米 ITO 对 WPU 改性大大改善其隔热性能。陈华等^[35]采用经硅烷烷偶联剂表面改性的铝掺杂到四针状氧化锌(T-ZnOw)晶须中,再制备改性水性聚氨酯涂料,其具有良好的抗静电性能,耐磨性能和自洁功能。何秋星等^[36]以自制纳米铋掺杂二氧化锡(nano-BTO)分散浆料和水性聚氨酯(PU)为原料,采用共混法制备的改性水性聚氨酯杂化材料,结果表明:当 nano-BTO 含量为 1.0% 时,涂膜的拉伸强度和断裂伸长率分别达到了 9.23 MPa、223%,可见光透射率约为 70%,其隔热效果同纯 PU 膜可降温达 8℃ 以上。侯孟华等^[37]采用插层聚合法以硅烷和纳米蒙脱土改性水性聚氨酯,研究表明:硅烷和纳米蒙脱土具有性能互补的改性效果;当纳米蒙脱土和有机硅烷的质量分数分别为 1% 及 2% 时,聚氨酯乳液涂膜的拉伸强度和断裂伸长率比未改性时分别提高了 70%、18%,吸水率降低了 49%。刘

倩等^[38]采用乳液共混方法,将酸处理过的凹凸棒粘土(HAT)用于制备改性的水性聚氨酯皮革涂饰剂(APU)。结果表明:少量 HAT 以一维纳米结构分散在聚氨酯的基质中,可以明显提高聚氨酯胶膜的物理机械性能、热稳定性及卫生性能。

2.5.2 可再生天然高分子材料改性 可再生天然高分子是一类广泛存在于植物或动物体内的可降解性高分子材料,通常带有大量的羟基、氨基等活性基团。选择合适的比例,通过水性聚氨酯与天然高分子共混,或将天然高分子的活泼基团与 WPU 异氰酸根基团反应制备嵌段型高分子复合材料,既可提高天然高分子的力学性能,又可赋予水性聚氨酯可降解性。目前已开展对水性聚氨酯改性研究的天然高分子主要有植物油(蓖麻油、大豆油、亚麻油、菜籽油)、松香、淀粉、木质素等。

(1) 植物油对水性聚氨酯的改性。何蕾等^[39]采用蓖麻油等合成了水性聚氨酯(WPU)分散体,发现:当 $n(-NCO)/n(-OH)$ 为 2.2:1, DMPA 添加量为 7.0%, 反应温度为 70 °C, 乳化温度为 30 °C 时合成的水性聚氨酯涂料具有优良的成膜性、较高的硬度、良好的柔韧性和较好的疏水性。王齐等^[40]以蓖麻油(C.O)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)合成了蓖麻油改性的水性聚氨酯(WPUCA)复合乳液,再向该复合乳液中加入固化剂得到复合软包装用双组分改性水性聚氨酯胶粘剂。研究结果表明:蓖麻油添加 3.0%, PA、PU 质量比为 1:2, 固化剂含量为 6%, 固化时间为 4 h, 胶粘剂的性能达到较佳。胡国文^[41]采用蓖麻油为交联剂,以甲基丙烯酸甲酯(MMA)/丙烯酸丁酯(BA)共聚物对水性 PU 双重改性,在蓖麻油用量为 15%~20% 质量分数, DMPA 用量为 7.45% 质量分数, BA 用量为 4.0%~6.0% 时,制备的 WPU/PA 复合乳液综合性能较好。李学良等^[42]以蓖麻油和环氧树脂改性水性聚氨酯,结果表明:改性后的水性聚氨酯吸水率下降仅为 3%、耐水性好,因耐水性的提高导致蓖麻油改性的水性聚氨酯富锌涂料耐蚀性的改进。蒋洪权等^[43]以聚醚、蓖麻油等制备得到稳定的阴离子水性聚氨酯乳液(WPU),研究表明:改性后的乳液具有较好的稳定性,适量的蓖麻油可提高胶膜的拉伸强度及耐水性。郭文杰等^[44]以环氧大豆油为改性剂制备出改性聚氨酯乳液,以该乳液配制复合软包装膜用水性聚氨酯胶粘剂,研究表明:当环氧大豆油用量为 4%~6% 质量分数时,改性聚氨酯乳液的稳定性较好、粘度较小、胶膜的吸水率不高,配制的胶粘剂可满足复合软包装膜对粘接的要求。胡国文等^[45]以羟基化的环氧大豆油(HESO)为改性剂,制备出改性的阴离子型聚氨酯-丙烯酸酯乳液,并以此乳液配制水性木器涂料,实验发现:HESO 含量为 4%~6% 质量分数,乙二胺含量为 0.8%~1.0% 时,乳液的外观好,涂膜的耐介质性和耐黄变性优异。张辉等^[46]以环氧大豆油为改性剂合成了具有良好稳定性的环氧大豆油改性聚氨酯乳液,并以该乳液配制出复合塑料膜用水性聚氨酯胶粘剂,研究发现:当 $-NCO/-OH$ 比值为 1.05~1.15, 环氧大豆油用量为 5%~7% 质量分数,三羟甲基丙烷(TMP)用量为 2%~3% 质量分数时,聚氨酯乳液的胶膜的吸水率较低、粘接强度大,配制的胶粘剂可满足复合塑料膜的需要。时海峰等^[47]采用豆油与三羟甲基丙烷(TMP)醇解产物,代替传统的聚酯聚醚多元醇与甲苯二异氰酸酯(TDI)和二羟甲基丙酸(DMPA)反应,制得单组分自乳化的植物油改性水性聚氨酯乳液,用该水性聚氨酯乳液制备的清漆和色漆,具有有机挥发物含量低、快干、施工性好、长期贮存稳定性好,以及优异的耐冲击性、耐沾污性、耐刮擦性和漆膜不易变黄性,性能指标达到室内水性木器涂料的标准。于寒冰等^[48]以菜籽油和乙二胺制备聚脲酰胺多元醇,然后与二羟甲基丙酸、丙烯酸丁酯等合成水性聚氨酯脲(PUU)分散液和聚氨酯脲-乙烯基聚合物(PUA)水分散液,结果表明:PUU 及 PUA 水分散液均呈现一定表面活性,PUA 水分散液对电解质的稳定性较好。陈建兵等^[49]利用二乙醇胺对亚麻油进行氨解,再将氨解后的亚麻油用于改性水性聚氨酯,以其所制备的涂料,经热分析及固化干燥速度、硬度等测试结果表明:将亚麻油的相关性能与聚氨酯优良性能相结合,可以获得性能优良的水性聚氨酯涂料。

(2) 松香对水性聚氨酯的改性。毛英利等^[50]以松香和丙烯酸为原料,经加成反应制备丙烯酸海松酸(RA),再制备端羟基丙烯酸海松酸新戊二醇酯(ANGE),然后以预聚体法制备了固含量为 33%~35% 的 ANGE 改性水性聚氨酯乳液(WPUA),试验结果表明:当 ANGE 含量 < 75%、 $-NCO/-OH$ 摩尔比值为 1.8, DMPA 含量为 5% 时, WPUA 乳液及胶膜的综合性能较好。徐徐等^[51]开展了以富马海松酸聚醚多元醇(FAPP)为原料制备富马海松酸型松香基水性聚氨酯(RWPU)的研究,探讨了二羟甲基丙酸(DMPA)的加入量、 $-NCO/-OH$ 摩尔比值(R 值)及 FAPP 加入量对松香基水性聚氨酯乳液及漆膜性能的影响,对产品进行了红外光谱、镜面光泽、摆杆硬度、拉伸强度、断裂伸长率、附着力、吸水率表征,结果表明:当 DMPA 加入量为 5%、R 值为 1.3、FAPP 的加入量为 35% 时, RWPU 的综合性能优良。

(3) 其他可再生天然高分子对水性聚氨酯的改性。韩利等^[52]利用氧化交联淀粉对水性聚氨酯(PU)进行改性,得到了一系列具有不同氧化淀粉含量的改性水性聚氨酯,测定改性产物及其成膜后的各项性能结果表明:氧化淀粉用量为 10% 时,改性水性聚氨酯膜的各项性能达到最佳。崔国娟等^[53]以木质素及其超分子微区为核,通过物理缠结和化学接枝形成聚氨酯发散的网状结构组分,充分发挥了刚性木质素组分的增强作用,制备出强度和伸长率同步提高的环境友好材料。

3 结语

当前,水性聚氨酯生产研发和应用已得到迅速发展,其品种和产量日益增多。但国内开展的研究已很难满足市场的需要。从上述关于水性聚氨酯改性研究的总结情况来看,在制备水性聚氨酯过程中加入多官能团扩链剂、交联剂,实施聚氨酯与其他树脂的共混、共聚或接枝等复合改性,以发挥 2 种或多种材料的性能优点,提升聚氨酯的综合性能,将是水性聚氨酯改性研究的主要方向。而加大可再生天然高分子与水性聚氨酯的复合材料研究,将是未来生产绿色环保型水性聚氨酯的重要途径。

参考文献:

- [1] 徐东平. PUA 乳液的合成及在涂料印花中的应用 [J]. 聚氨酯工业, 2003, 18(1): 38-41.
- [2] 朱礼梁, 于俊荣, 朱如尖, 等. 水性聚氨酯的合成及其在高性能纤维复合材料中的应用 [J]. 高科技纤维与应用, 2010, 35(4): 42-48.
- [3] 刘杰, 张然, 张建军, 等. 水性聚氨酯的改性研究进展 [J]. 中国胶粘剂, 2008, 29(10): 38-41.
- [4] 陈建福, 李晓, 张卫英, 等. 水性聚氨酯的合成与改性研究 [J]. 化工科技, 2009, 17(1): 56-59.
- [5] 李延科, 凌爱莲. 水性聚氨酯的乳液制备及其改性研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2000.
- [6] 江国栋, 王庭慰. 水性聚氨酯胶研究及应用 [J]. 中国胶粘剂, 2002, 11(6): 50-54.
- [7] 马兆国, 丁志文, 庞晓燕, 等. 水性聚氨酯改性研究新进展及其应用 [J]. 皮革与化工, 2009, 26(4): 6-10.
- [8] 陈志刚. 水性聚氨酯改性研究进展 [J]. 广东化工, 2007, 9(34): 44-47.
- [9] 刘芳, 吴小华, 贾德民. 水性聚氨酯的交联改性技术 [J]. 合成橡胶企业, 2001, 24(1): 60-62.
- [10] RICHARD G C. Post-Crosslinking of Water-Borne Urethanes [J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 32(1-4): 51.
- [11] CHEN Guan-nan, CHEN Kan-nan. Self-Curing Behaviors of Single Pack Aqueous-Based Polyurethane System [J]. J. Appl. Polym. Sci., 1997, 63(12): 1609.
- [12] 谢奕, 林霞, 罗振扬. 水性聚氨酯的交联及复合改性技术 [C]. 中国聚氨酯工业协会第十三次年会论文集. 上海: 中国聚氨酯工业协会, 2006: 320-32.
- [13] 苏滋生. 聚氨酯水分散体涂料 [J]. 涂料工业, 1998, 28(10): 39-43.
- [14] 夏宇正, 陈一岭, 石淑先, 等. 胍基封端聚氨酯乳液的制备及其对丙烯酸酯共聚物乳液粘合剂的改性 [J]. 北京化工大学学报, 2009, 36(6): 66-71.
- [15] 李芝华, 李菊仁. 丙烯酸树脂改性的水性聚氨酯热行为分析 [J]. 湖南师范大学自然科学学报, 1999, 22(3): 68-72.
- [16] 梁飞, 吴晓青, 刘苏宇. 丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液的合成及性能研究 [J]. 涂料工业, 2010, 40(4): 60-64.
- [17] 马超. 丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液的合成及性能研究 [J]. 涂料工业, 2004, 38(5): 56-71.
- [18] 杨建军, 吴庆云, 张建安, 等. 丙烯酸酯改性聚氨酯无皂乳液聚合的研究 [J]. 纺织学报, 2006, 27(1): 38-41.
- [19] 曾小君, 陈玲. 水性聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的合成研究 [J]. 新型建筑材料, 2008(4): 20-23.
- [20] 张辉, 沈慧芳, 张心亚, 等. 高性能水性聚氨酯乳液的合成及表征 [J]. 化学工业与工程, 2005, 22(5): 342-345.
- [21] 赵文涛, 郑水蓉, 张聪莉. 环氧树脂改性水性聚氨酯乳液的研究 [J]. 中国胶粘剂, 2010, 19(2): 38-41.
- [22] 瞿金清, 陈焕钦. 环氧改性水性聚氨酯涂料的合成与性能研究 [J]. 高校化学工程学报, 2002, 15(6): 570-573.
- [23] 李利坤. 环氧树脂改性水性聚氨酯的制备及其性能研究 [J]. 聚氨酯工业, 2010, 25(1): 42-45.
- [24] 王春会, 李树材. 环氧树脂改性水性聚氨酯的合成与性能研究 [J]. 聚氨酯工业, 2005, 20(6): 20-23.
- [25] 徐恒志, 鲍俊杰, 王焕, 等. 环氧树脂改性水性聚氨酯木器涂料的合成研究 [J]. 中国涂料, 2009, 6(5): 16-20.
- [26] 朱延安, 张心亚, 阎虹, 等. 环氧树脂改性水性聚氨酯乳液的制备 [J]. 江苏大学学报, 2008, 29(3): 164-169.
- [27] 刘芳, 冯东, 贾德民. Y-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷改性聚氨酯乳液的制备与性能研究 [J]. 弹性体, 2005, 15(6): 10-14.
- [28] 马伟, 李树林, 贾旭敏. 有机硅改性水性聚氨酯乳液的制备及性能 [J]. 天津科技大学学报, 2008, 23(1): 6-9.
- [29] 伍胜利, 吴晓波, 李晓萱. 聚醚型硅油改性水性聚氨酯的制备与性能研究 [J]. 热固性树脂, 2009, 24(3): 36-38.
- [30] 易运红, 张力, 刘意. 自交联型阳离子水性聚氨酯的合成与表征 [J]. 涂料工业, 2008, 38(1): 28-31.
- [31] 王武生, 潘才元, 曾俊, 等. 交联聚氨酯水分散体的合成 [J]. 高分子学报, 2000, (3): 319-324.
- [32] 鲍亮, 徐洪耀, 吴振玉, 等. 3-氨基丙基三乙氧基硅烷改性水性聚氨酯的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(2): 250-253.
- [33] 曹洪亮, 赵石林. 纳米透明耐磨涂料 [J]. 中国涂料, 2003, (1): 34-37.
- [34] 罗振扬, 沈吉静, 赵石林. 水性聚氨酯的纳米改性 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2005, 3(3): 26-28.
- [35] 陈华, 邢俊, 林庆文. T-ZnOw 在水性聚氨酯涂料中的应用研究 [J]. 中国涂料, 2010, 25(3): 34-37.
- [36] 何秋星, 胡剑青, 涂伟萍. 纳米钨掺杂二氧化锡/水性聚氨酯复合材料 [J]. 化工学报, 2007, 58(11): 2920-2925.
- [37] 侯孟华, 刘伟区, 黎艳, 等. 有机硅蒙脱土复合改性水性聚氨酯的研究 [J]. 功能高分子学报, 2005, 18(1): 89-93.
- [38] 刘倩, 穆畅道, 吴博, 等. 凹凸棒粘土改性水性聚氨酯皮革涂饰剂的结构与性能 [J]. 中国皮革, 2010, 39(7): 19-21.
- [39] 何蕾, 杨隽, 涂洁, 等. 蓖麻油基水性聚氨酯的合成及性能 [J]. 武汉工程大学学报, 2010, 32(3): 79-81.
- [40] 王齐, 傅和青. 蓖麻油-丙烯酸酯改性的双组分水性聚氨酯胶粘剂研究 [J]. 包装工程, 2008, 29(11): 91-93.
- [41] 胡国文. 蓖麻油和丙烯酸酯双重改性水性聚氨酯复合乳液的研制 [J]. 上海涂料, 2008, 46(1): 4-7.

- [42] 李学良,孙 炜.蓖麻油改性的水性聚氨酯涂料的制备及其防蚀性能 [J]. 广东化工,2010,37(5):3-5.
- [43] 蒋洪权,宋湛谦,商士斌,等.蓖麻油改性聚醚型水性聚氨酯乳液的性能 [J]. 化工进展,2010,29(2):285-288.
- [44] 郭文杰,傅和青,司徒粤,等.环氧大豆油改性水性聚氨酯胶粘剂 [J]. 包装工程,2008,29(8):1-3.
- [45] 胡国文,沈慧芳,司徒粤,等.羟甲基化环氧大豆油改性水性聚氨酯-丙烯酸酯涂料的研制 [J]. 2008,38(11):33-35.
- [46] 张 辉,傅和青,陈焕钦.塑料膜用环氧大豆油改性水性聚氨酯胶粘剂的制备 [J]. 化工新型材料,2009,37(5):119-121.
- [47] 时海峰,赵其中.植物油改性水性聚氨酯涂料的研制 [J]. 上海涂料,2010,48(10):8-11.
- [48] 于寒冰,王新灵.植物油基聚酯酰胺多元醇的合成及其在水性聚氨酯中的应用 [J]. 上海涂料,2007,45(3):24-28.
- [49] 陈建兵,王武生,曾 俊,等.亚麻油改性水性聚氨酯涂料 [J]. 涂料工业,2006,36(6):33-35.
- [50] 毛英利,梁鉴泉,李会宁,等.丙烯酸松酸酯改性水性聚氨酯乳液及性能的研究 [J]. 现代涂料与涂装,2009,12(11):20-23.
- [51] 徐 徐,商士斌,宋湛谦.富马海松酸型水性聚氨酯乳液的合成及性能 [J]. 化工进展,2010,29(6):1102-1106.
- [52] 韩 利,蔡晓娇,杨冬亚,等.氧化淀粉在水性聚氨酯中的应用研究 [J]. 化工时刊,2009,23(12):32-34.
- [53] 崔国娟,张伟超,钱美盈,等.以木质素为核的大星型网络增强增韧的水性聚氨酯材料 [C]. 全国高分子学术论文报告会.四川成都:中国化学会高分子学科委员会,2007:682.

Progress in the Modification of Waterborne Polyurethane

XU Ting-wang¹, TANG Ke-hua^{1,2}, YUAN Cai-deng³

(1. Key Laboratory of Hunan Forest Product & Chemical Industry Engineering, Jishou University, Zhangjiajie 427000, China; 2. Zhangjiajie Tung Fair Tec. Co. Ltd., Zhangjiajie 427000, China; 3. School of Chemical and Engineering, Tianjin University, Tianjin 30072, China)

Abstract: The waterborne polyurethane has low binding strength, drying speed, water- and weather-resistance; therefore, it is necessary to modify the waterborne polyurethane to improve its function. In this paper, the techniques and methods for the modification of the waterborne polyurethane, such as the modification by cross linking, by polyacrylates, by epoxy, by organic silicone and other materials, are summarized. And the growing trend of the research is also proposed.

Key words: water-borne polyurethane; modification; progress

(责任编辑 易必武)