

超支化水性聚氨酯的改性研究进展

赵 欣

(陕西国防工业职业技术学院,陕西 西安 710300)

摘 要:综述了国内外关于超支化水性聚氨酯的改性方法,重点介绍了纳米改性、环氧树脂改性、聚丙烯酸酯改性、有机硅改性和有机氟改性等超支化水性聚氨酯的改性方法,并对其发展方向进行了展望。

关键词:水性聚氨酯;超支化;改性

中图分类号:TQ630

文献标识码:A

Research Progress on Modification of Hyperbranched Waterborne Polyurethane

ZHAO Xin

(Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710300, China)

Abstract: The modification methods of hyperbranched waterborne polyurethane at home and abroad were reviewed. The modification methods of nano ion modification, epoxy resin modification, acrylate modification, organosilane modification and organic fluorine modification were emphatically introduced. The development direction of hyperbranched waterborne polyurethane was prospected.

Keywords: waterborne polyurethane; hyperbranched; modification

近年来,水性聚氨酯(WPU)作为一种水溶性聚氨酯材料而备受关注。与溶剂型聚氨酯相比,WPU具有无毒、安全、绿色、环保等特点,可广泛应用于家居家装、工业设备、涂装涂饰、车用涂料、纺织、皮革整理及胶黏剂等领域。WPU具有成膜后耐候性好、附着力强、力学性能优异等特点,但采用自乳化工艺制备WPU时,会在分子结构中引入—COOH、—OH等亲水基团,导致WPU膜耐水性、耐热性和耐溶剂性欠佳,改善的方法有降低亲水试剂含量、提高交联度和提高固含量等^[1-2]。

目前,提高交联度是研究最多、效果较好的方法,这其中以超支化法效果最好。在合成超支化聚氨酯的基础上,利用亲水扩链剂将亲水基团引入超支化聚氨酯,将基团交联后,可大幅提高WPU膜的交联度。这种分子结构中含有超支化结构的WPU可以统称为超支化水性聚氨酯

(WHBPU),该类材料兼具WPU的优异性能和超支化的结构特性^[3],其结构如图1所示。

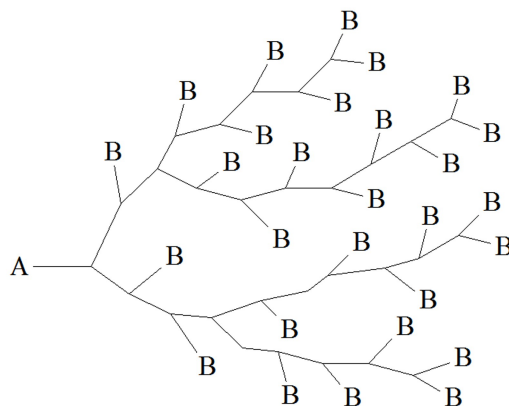


图1 超支化聚氨酯分子结构示意图

Fig.1 Molecular structure of hyperbranched polyurethane

在此基础上对WHBPU进行分子结构设计,调整支链的端基种类和数量,不仅可以改善

收稿日期:2021-04-26

作者简介:赵欣,男,1985年生,硕士,研究方向为聚氨酯的合成及水性化研究。

WPU膜耐水性差、干燥速率慢等缺点,提高其力学、耐热、耐溶剂等性能,引入特殊结构还可拓展WPU的适用范围。本文作者从纳米改性、环氧树脂(EP)改性、聚丙烯酸酯改性、有机硅改性和有机氟改性等方面综述了WHBPU的改性方法,并对其发展方向进行了展望。

1 纳米改性

纳米粒子具有体积效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,超支化聚合物的高度支化结构能为纳米粒子改性WPU提供丰富的反应点位,提高纳米粒子的负载量,此外特殊的三维结构能有效避免线型分子由于链缠绕而引起的团聚或絮凝,保证纳米粒子分布的均一性。因此,将纳米粒子引入WHBPU体系中可改善其耐水性、耐溶剂性和力学性能,赋予其耐磨、隔热、吸波和导电等特殊功能,是改性研究的一大热点。

柴春鹏等^[4]利用纳米 SiO_2 表面存在的大量羟基和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)反应得到纳米 SiO_2 改性WPU,将其与乙酸酐封端的WHBPU共混得到两者的共混体系。从测试结果看,纳米 SiO_2 改性WPU和WHBPU之间形成氢键,促使乳液胶束粒径增大,体系黏度降低,稳定性增强。此外,纳米 SiO_2 可有效抑制聚氨酯分子中硬段对软段的约束力,加剧胶膜结构中的微相分离程度,起到增韧和交联作用,其最大拉伸强度为18.92 MPa,最大断裂伸长率为827%。此外,改性后的WHBPU可降低织物表面能,提高织物表面的疏水性,可用于织物表面防水处理^[5]。

Chen等^[6]选择了IPDI、聚丙二醇(PPG 2 000, $M_n=2\ 000$)和二羟甲基丙酸(DMPA)为原料得到两端分别为—OH和—NCO的线型聚氨酯中间体,其中—OH与以IPDI和三羟基丙烷(TMP)制备的端异氰酸酯基超支化聚氨酯预聚体反应,—NCO以HEMA封端并引入 $\text{C}=\text{C}$ 得到超支化聚氨酯,随后加入经过乙烯基三乙氧基硅烷(VTEO)改性的纳米 Fe_3O_4 ,三乙胺中和,蒸除有机溶剂,加水乳化得到目标产物,最后加入光引发剂,经紫外光照射后固化成膜。改性纳米

Fe_3O_4 表面的 $\text{C}=\text{C}$ 和WHBPU在固化过程中以共价键交联,最终得到纳米杂化固化膜。测试表明,当纳米 Fe_3O_4 的含量低于2%时,WHBPU的交联密度,涂膜的耐水性、耐溶剂性、热稳定性和力学性能都明显提高。此外,引入纳米 Fe_3O_4 使WHBPU表现出优异的磁性能,使其在吸波材料领域具有广阔的应用前景。

2 环氧树脂改性

环氧树脂具有力学性能、电绝缘性能、粘接性能优良及施工工艺灵活等特点。利用EP分子结构中的仲羟基和异氰酸酯基反应,将EP引入WHBPU,既利用超支化聚合物黏度低、溶解性好、无链缠绕等优点,又能兼具聚氨酯良好的力学性能,有望改善WHBPU的耐水性、耐溶剂性和机械强度,同时可为EP的增韧和水性化提供解决思路。

Gogoi等^[7]采用接枝法将以IPDI、DMPA、聚乙二醇(PEG, $M_n=600$)和1,4-丁二醇(BDO)为原料制得的线型聚氨酯预聚体接枝到单宁酸(TA)上得到超支化聚氨酯,随后滴入三乙胺中和,加水乳化得到单宁酸基水性超支化聚氨酯。采用甘油、双酚A和环氧氯丙烷反应得到甘油基超支化环氧树脂,并将其用于超支化聚氨酯改性,具体方法:在水介质中加入固含量为50%的超支化水性聚氨酯、甘油基超支化环氧树脂和植物油基聚酰胺基胺,超声分散得到环氧树脂改性超支化水性聚氨酯乳液,室温下交联成膜。测试结果表明:当环氧树脂质量分数为30%时,其力学性能和热稳定性均有较大幅度提升,耐溶剂性和耐水性也有不同幅度的提高。改性材料具有可接受的生物降解性,可以此开发出环境友好的水性聚氨酯生物降解材料,缓解土壤污染问题和废物降解压力,具备推广价值。

杨红光等^[8]以IPDI、聚醚二醇(N210)、DMPA和BDO等为原料合成线型聚氨酯预聚物,接枝到以IPDI、DMPA为原料,二乙醇胺(DEOA)为扩链剂合成的端羟基超支化聚酯上得到HBPU,将其与环氧树脂(E-44)加入由四乙烯五胺和丁基缩水甘油醚反应得到的固化剂

中,冰醋酸中和,去离子水乳化,得到改性水性环氧树脂固化剂,随后与 E-44 按活泼胺氢与环氧基物质的量比 1 : 1 混合,搅拌均匀后得到改性固化剂乳化环氧树脂乳液,涂覆在基板上室温下固化成膜,测试发现当 WHBPU 质量分数为 24% 时,5% 和 50% 的失重温度分别提高到 287.5 ℃ 和 376 ℃,固化膜的抗冲击强度和拉伸强度分别提升至 23.4 kJ/m² 和 52.4 MPa。此外,该固化剂不仅能固化环氧树脂,还能直接乳化液体环氧树脂,避免一般聚氨酯改性环氧树脂耐热性和力学强度降低的缺陷,增强环氧树脂固化膜的韧性和热稳定性。

3 丙烯酸酯改性

聚丙烯酸酯具有耐黄变性优异、成本低等特点,将其引入 WHBPU 可赋予聚氨酯耐水解性和憎水性,有望制备出具有超支化结构的水性可紫外光固化涂料和阻尼材料。

Asif 等^[9-10]用丁二酸酐对端羟基超支化聚氨酯进行亲水改性,使部分羟基转变为羧基,IPDI 与丙烯酸羟乙酯反应得到两端分别为 C=C 和—NCO 的中间体。最后将上述两种中间产物进行反应,其中—NCO 和 WHBPU 上的端羟基反应,接入 C=C,羧基以三乙胺中和成盐,加水乳化后得到丙烯酸酯改性 WHBPU。添加光引发剂,经紫外光照射后,可以得到紫外光固化涂膜。具有超支化结构的 WHBPU 核可提供大量交联点,抑制亲水链段聚集,避免亲水微区的形成,提高涂膜的耐水性。固化后未接枝的 WPU 预聚体被交联大分子包裹充当增塑剂的作用,会影响拉伸强度的提高,因此,需要控制羧酸基和丙烯酸酯基的化学计量,实验结果显示,羧酸基和丙烯酸酯基的化学计量比为 10 : 6 较为合适。

周月姣等^[11]利用聚氨酯力学性能良好,超支化聚合物易溶解、黏度低、支化度高、内部存在大量空腔结构可吸收外部冲击的特点,将甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)封端的聚氨酯预聚体接枝到自制的端羟基超支化聚氨酯上,然后加入乙烯基单体和引发剂,利用自由基聚合反应得到超支化聚氨酯/聚丙烯酸酯乳液,并对其阻尼性能进

行了研究。动态力学性能测试结果表明,产物成膜后具有阻尼因子大和阻尼范围宽的特点,是一种性能优异的阻尼材料。此外,WHBPU 具备的低黏度特性能使反应体系黏度降低,反应更容易进行,具备很好的潜在应用价值。

4 有机硅改性

有机硅化合物具有表面张力低、耐高低温、电气绝缘、耐候性及生理惰性优异特性。采用共聚改性将有机硅化合物引入到 WHBPU 体系中可以将二者的优点结合起来,得到性能优异的功能性高分子材料,此类材料可应用于纺织、建筑、轻工、电子电器和医疗等行业。

Florian 等^[12]用“一锅法”将聚四氢呋喃二醇(PTMG1000)和 DMPA 按照物质的量比为 1 : 14 反应得到第三代端羟基超支化聚酯,将其与 IPDI 和 DMPA 的加成物按照物质的量比 2 : 1 反应得到两端均为—NCO 的星型氨基甲酸酯,加入 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)扩链,最后以三乙胺中和成盐并乳化于水,得到有机硅改性 WHBPU。改性后的涂层具有良好的热性能和力学性能,这说明 APTES 作为硅烷偶联剂能提供稳定的 Si—O—Si 键,引入 WHBPU 后可形成交联网络结构,从而显著改善涂层的热性能、力学性能和耐水性,使其能够长期耐受高温、高湿环境,拓展了该类涂料的使用范围。

刘棚滔等^[13]将以 IPDI、含 2 个伯羟基的羟丙基硅油、聚己二酸丁二醇酯二醇(PBA2000)、DMPA、BDO 等为反应物制得的线型聚氨酯预聚体,加入由 IPDI、DMPA 和二乙醇胺(DEOA)制得的端羟基 HBPU 中反应,以三乙胺中和,加水分散后加入乙二胺(EDA)扩链,得到交联型超支化聚氨酯乳液。羟丙基硅油可以改善涂膜的耐水性和热稳定性,涂膜与水的接触角增加,吸水率降低,热分解温度和未经过改性的涂膜相比提高了 22 ℃,且可避免一般硅氧烷分子中的端羟基和异氰酸酯基团反应生成的 Si—O—C 水解而造成乳液稳定性差的缺陷。

胡建坤^[14]将 IPDI 和 DMPA 合成的聚氨酯预聚物,接枝到以 PTMG1000 为核,DMPA 为单

体原料合成的端羟基超支化聚酯上得到 WHBPU,最后分别以氨丙基七聚苯基和氨丙基七聚异丁基笼型倍半硅氧烷(POSS)封端,以三乙胺中和,加水乳化,得到 POSS/WHBPU 乳液。POSS 的引入可以提高 WHBPU 的机械强度、耐热性和耐水性。此外,POSS 侧基对 HBPU 性能的影响存在一定的差异性,刚性较大的苯基能抑制 WHBPU 链段的运动,提高 T_g 和热稳定性;异丁基侧基能提供良好的分散性和分子相容性,改善 WHBPU 的模量。

5 有机氟改性

氟是电负性最大的元素,含氟有机物具有化学稳定性、表面活性和优良的耐温性能,但一般含氟 WPU 在合成时会不可避免地将氟元素引入分子主链,成膜时含氟链段向膜层表面的迁移倾向会被整个大分子主链抑制,使氟元素向膜层表面迁移受阻,不利于膜层表面性能的改善,而将氟元素引入 WHBPU 的支链,能保持引入的氟元素始终处于超支化结构的分子末端,更有利于发挥含氟链段的作用,赋予 WHBPU 良好的疏水性、耐水性和耐磨性。

Xu 等^[15-16]将 IPDI、PBA ($M_n = 1\ 000$)、甲基二乙醇胺反应,加入 BDO 扩链得到聚氨酯预聚体,然后加入端羟基超支化聚氨酯进一步反应得到超支化聚氨酯(CHBPU),向上述混合物中滴加全氟辛基乙醇进行封端,最后以冰醋酸中和得到端氟烷基超支化聚合物(CHBPUF),调整反应物配比加水乳化,即可得到氟烷基封端的 1-3 代超支化聚氨酯(WHBPUF)。实验发现,随着代数的增加,乳液粒径、晶粒数量、微相分离程度和粗糙度逐渐增加,与 CPU 的水静态接触角(75.1°)相比,1-3 代 WHBPUF 薄膜的水静态接触角分别达到 95.9° 、 100.3° 和 107.0° 。这表明,有机氟的引入可有效提高胶膜的耐水性和疏水性,从而使 WHBPU 在疏水涂料领域具有潜在的应用前景。

杨建军等^[17]以甲基丙烯酸六氟丁酯和 DEOA 为起始物,通过迈克尔加成得到 3-(N,N-二羟乙基)甲基丙烯酸六氟丁酯(DEFA),与

TDI、聚醚二醇 N220 反应,加入 BDO 扩链,正丁醇部分封端,得到线型聚氨酯预聚体,将其与 IPDI、DMPA 和 DEOA 制得的端羟基 HBPU 交联剂反应,三乙胺中和,加去离子水乳化,最后加入 EDA 扩链,得到 WHBPUF。氟元素较高的电负性可以增强聚氨酯体系中的氢键强度,氟原子的高疏水性使其能向涂膜表面迁移和富集,C—F 较高的键能可以提高聚合物的热稳定性。当 DEFA 添加量为 10 % 时,涂膜的综合性能较好,拉伸强度为 10.8 MPa,断裂伸长率为 368 %,24 h 吸水率为 5.4 %。

6 总结与展望

近年来人们对 WHBPU 基础研究和应用进行了有效探索,其商业化应用趋势愈发明确,但仍存在许多问题,特别是 WHBPU 的改性及其应用都难以在短时间内找到解决方案,其研究方向大致可归纳为以下几个方面:

(1) 继续探索具备商业化生产潜力的 WHBPU 改性方法,加强其表征技术和测试手段等基础性研究的力度。

(2) 随着市场对聚氨酯需求量的持续增大,国内现有技术水平制备的 WHBPU 和传统溶剂型产品的性能仍存在较大差距,因此进一步优化合成工艺,制备出低黏度、易溶解和高内聚力的 WHBPU 是该领域急需解决的问题。

(3) 合成树脂普遍存在难降解、难回收的问题,容易造成严重的环保、土壤和水体污染问题,因此开展 WHBPU 再生循环利用、研发可生物降解或生物相容性 WHBPU 材料将会是未来该领域的发展趋势。

参考文献:

- [1] KIM Y H, WEBSTER O W. Hyperbranched polyphenylenes [J]. *Macromolecules*, 1992, 25 (21): 5561-5572.
- [2] BUHLEIER E, WEHNER W, VÖGTLE F. "cascade"- and "nonskid-chain-like" syntheses of molecular cavity topologies [J]. *Synthesis*, 1978, 1978 (2): 155-158.
- [3] 陈琦,周佑亮,黄世强. 超支化聚氨酯的研究进展 [J]. *聚氨酯工业*, 2009, 24(5): 7-10.

- [4] 柴春鹏, 李帅杰, 徐单单, 等. 超支化水性聚氨酯共混改性纳米 SiO₂ 水性聚氨酯的制备及性能研究[J]. 涂料技术与文摘, 2016, 37(12): 33-38.
- [5] 郝丽芬, 裴萌萌, 许伟, 等. 端氟烷基超支化纳米杂化聚氨酯乳液的合成及在织物防水上的应用[J]. 陕西科技大学学报, 2018, 36(3): 23-28.
- [6] CHEN S L, ZHANG S D, LI Y F, et al. Synthesis and properties of novel UV - curable hyperbranched waterborne polyurethane/Fe₃O₄ nanocomposite films with excellent magnetic properties [J]. RSC Advances, 2015, 5(6): 4355-4363.
- [7] GOGOI S, KARAK N. Bio-based high-performance waterborne hyperbranched polyurethane thermoset [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2015, 26(6): 589-596.
- [8] 杨红光, 杨建军, 吴庆云, 等. 超支化聚氨酯改性水性环氧树脂固化剂的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(10): 34-38.
- [9] ASIF A, HU L H, SHI W F. Synthesis, rheological, and thermal properties of waterborne hyperbranched polyurethane acrylate dispersions for UV curable coatings [J]. Colloid and Polymer Science, 2009, 287(9): 1041-1049.
- [10] ASIF A, HUANG C Y, SHI W F. Photopolymerization of waterborne polyurethane acrylate dispersions based on hyperbranched aliphatic polyester and properties of the cured films [J]. Colloid and Polymer Science, 2005, 283(7): 721-730.
- [11] 周月姣. 水性聚氨酯/聚丙烯酸酯乳液的制备与阻尼性能分析[D]. 合肥: 安徽大学, 2012.
- [12] FLORIAN P, JENA KK, ALLAUDDIN S, et al. Preparation and characterization of waterborne hyperbranched polyurethane-urea and their hybrid coatings [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(10): 4517-4527.
- [13] 刘棚滔, 杨建军, 吴庆云, 等. 羟丙基硅油改性超支化水性聚氨酯的合成与性能[J]. 化工新型材料, 2016, 44(2): 67-69.
- [14] 胡建坤. 笼型倍半硅氧烷的制备、表征及其在水性聚氨酯中的应用研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2013.
- [15] XU W, ZHAO W J, HAO L F, et al. Synthesis of novel cationic fluoroalkyl-terminated hyperbranched polyurethane latex and morphology, physical properties of its latex film [J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 121: 209-217.
- [16] XU W, WANG W, HAO L F, et al. Effect of generation number on properties of fluoroalkyl-terminated hyperbranched polyurethane latexes and its films [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(40): 49215.
- [17] 杨建军, 张晓辉, 吴庆云, 等. 含氟二元醇改性超支化水性聚氨酯的制备与性能研究[J]. 粘接, 2016, 37(3): 35-39.

(上接第 71 页)

- [7] JANG J I, JU J B, LEE B W, et al. Effects of microstructural change on fracture characteristics in coarse-grained heat-affected zones of QLT-processed 9% Ni steel [J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 340(1-2): 68-79.
- [8] JANG J I, LEE B W, JU J B, et al. Experimental analysis of the practical LBZ effects on the brittle fracture performance of cryogenic steel HAZs with respect to crack arrest toughness near fusion line [J]. Engineering Fracture Mechanics, 2003, 70(10): 1245-1257.
- [9] 冯伟, 曹睿, 彭云, 等. 980 MPa 级高强钢焊接接头 HAZ 的组织与性能[J]. 焊接学报, 2009, 30(7): 17-20.
- [10] 方鸿渊, 魏金山, 张田宏. 10CrNi3MoV 钢焊接热影响区组织和晶粒度研究[J]. 材料科学与工艺, 2003, 11(3): 240-243.
- [11] 周文浩. 高强度高塑性低碳低合金钢的组织调控与性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
- [12] ZHOU W H, GUO H, XIE Z J, et al. High strength low-carbon alloyed steel with good ductility by combining the retained austenite and nano-sized precipitates [J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 587: 365-371.
- [13] 葛庆麟. 影响低应力下疲劳裂纹的扩展和门槛值 ΔK_{th} 的因素[J]. 上海金属(钢铁分册), 1983, 5(1): 23-35.
- [14] STONESIFER F R. Effect of grain size and temperature on fatigue crack propagation in A533 B steel [J]. Engineering Fracture Mechanics, 1978, 10(2): 305-314.
- [15] 邓蓉英, 于桂清, 李禾. 晶粒尺寸对奥氏体不锈钢疲劳裂纹低速扩展及其顶端塑性变形的影响[J]. 金属学报, 1986, 22(5): 53-56.
- [16] 杜义, 杨澍, 成应晋, 等. 10Ni8CrMoV 钢焊接模拟热影响区的组织与性能[J]. 材料开发与应用, 2016, 31(5): 19-25.
- [17] 张田宏, 张俊旭, 邓晚平, 等. 10Ni8CrMoV 钢热影响区粗晶区组织和性能研究[J]. 焊接, 2006(8): 43-46.
- [18] 彭冀湘, 张田宏, 邓晚平, 等. 10Ni8CrMoV 钢焊接过热区和细晶区的组织与性能[J]. 焊接学报, 2007, 28(3): 105-108.