

水性聚氨酯改性及应用进展

张建宏

美邦(黄山)胶业有限公司, 安徽 黄山

收稿日期: 2024年3月13日; 录用日期: 2024年5月24日; 发布日期: 2024年5月31日

摘要

本文首先简要介绍了水性聚氨酯的种类, 包括有聚醚型阳离子水性聚氨酯、聚酯型阴离子水性聚氨酯、磺酸型水性聚氨酯、无溶剂型水性聚氨酯和非离子型水性聚氨酯等; 随后详细介绍了水性聚氨酯的主要改性方法, 包括采用有机硅改性、环氧树脂改性和丙烯酸酯改性等; 最后对水性聚氨酯在火工药剂包覆、天然乳胶与合成革改性和阻燃材料等方面的应用进行了综述。

关键词

水性聚氨酯, 改性, 应用

Development of Modification and Application of Waterborne Polyurethane

Jianhong Zhang

Megabond (Huangshan) Adhesive Co., Ltd., Huangshan Anhui

Received: Mar. 13th, 2024; accepted: May 24th, 2024; published: May 31st, 2024

Abstract

In this paper, the types of waterborne polyurethanes are briefly introduced, which including the polyether cationic waterborne polyurethane, the polyester anionic waterborne polyurethane, the sulfonic acid waterborne polyurethane, the solvent-free waterborne polyurethane and the nonionic waterborne polyurethane. Then the main modification methods of waterborne polyurethanes are introduced including organosilicon modification, epoxy resin modification and acrylate modification. Finally, the applications of waterborne polyurethanes in explosive agent coating, natural latex and synthetic leather modification and flame retardant materials are summarized.

Keywords

Waterborne Polyurethane, Modification, Application

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

胶黏剂是现代工业发展和人民生活提高必不可少的重要材料,我国胶黏剂行业通过不断调整产业结构、持续进行科技创新、快速提升产品质量、努力扩大应用领域,取得令人瞩目的成就;其中,聚氨酯类胶粘剂具有原料来源多样,分子结构可根据应用领域进行设计等特点。与其他胶黏剂相比其具有耐低温性好、粘接强度高、柔韧性佳、软硬度可调等优点,越来越受到学术界和工业界的关注。

传统的溶剂型聚氨酯胶黏剂由于含有易挥发的有机溶剂及其它有毒的助剂,其生产环境差、对生产人员的身体危害性大,同时具有气味大、运输不安全、生产环境差、易燃等弊病,因此开发环保、无污染的水性聚氨酯胶黏剂势在必行。与溶剂型聚氨酯胶黏剂相比,水性聚氨酯胶黏剂具有不燃、无有机溶剂、无气味、无污染、节能、成膜性好、易于共混改性等优点,在汽车、建筑、家具、皮革、纺织、印刷等领域广泛应用,已发展成为具有巨大潜在市场的新品种。

2. 水性聚氨酯的分类

水性聚氨酯胶黏剂是指在聚氨酯分子主链或侧链中引入亲水性基团或亲水性结构,可分散于水中的聚氨酯胶黏剂。因其以水作为溶剂,故具有安全、易于储存及运输、使用方便、成本低等特点。其种类根据原料的不同可以分为聚醚阳离子型、聚酯阴离子型、磺酸型、无溶剂型和非离子型等,下面将进行详细的阐述。

2.1. 聚醚型阳离子水性聚氨酯乳液

聚醚型阳离子水性聚氨酯乳液是一种以聚醚为主要原料制成的乳液。曾国屏等[1]以聚醚、甲苯二异氰酸酯、N-甲基二乙醇胺为主要原料合成了阳离子水性聚氨酯乳液。结果表明,当预聚物的比值为2.9、N-甲基二乙醇胺用量为6.0%、中和度为85%~100%时,合成水性聚氨酯具有较佳稳定性,其涂膜具有较好的机械性能和耐水性。曾小君等[2]采用端羟基聚醚胺,甲苯二异氰酸酯,1,4-丁二醇和三乙醇胺为主要原料制备了聚醚胺型阳离子水性聚氨酯乳液。结果表明,三乙醇胺对乳液的稳定性影响很大;当聚醚胺型阳离子水性聚氨酯乳液和固化剂的质量比在100:6到75:6之间时,产品的强度最好。张胜文等[3]以不同聚醚二元醇、异佛尔酮二异氰酸酯、2,2-双羟甲基丙酸、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯为主要原料,通过丙酮法合成光固化水性聚氨酯乳液,讨论了不同聚醚软段对光固化WPU乳液性能的影响。李滕等[4]以脂肪胺聚氧乙烯醚替换部分聚己二酸新戊二醇酯为软段,甲苯-2,4-二异氰酸酯为硬段,合成了系列侧链含长链烷基与主链嵌入聚醚结构的阳离子聚氨酯乳液。聚醚型阳离子水性聚氨酯对水的硬度不敏感,且可以在酸性条件下使用。

2.2. 聚酯型阴离子水性聚氨酯乳液

聚酯型阴离子水性聚氨酯乳液是一种采用聚酯多元醇、甲苯二异氰酸酯、二羟甲基丙酸等为原料合

成的稳定乳液,其在食品药品包装材料中作为薄膜印刷水性油墨应用有着巨大潜力。

曾小君等[5]采用聚酯二醇、甲苯二异氰酸酯和二羟甲基丙酸为基本原料,用丙酮法合成了稳定的聚酯型阴离子水性聚氨酯乳液。他们研究了 NCO/OH 的摩尔比、反应温度、反应时间、催化剂用量等因素对水性聚氨酯乳液性能的影响。采用该方法合成的聚酯型阴离子水性聚氨酯乳液具有较好的贮存稳定性,且涂膜的耐水性和机械性能均较为良好。

陈建福等[6]采用预聚体法,以聚酯多元醇、甲苯二异氰酸酯、二羟甲基丙酸(DMPA)为原料制备了聚酯型阴离子水性聚氨酯乳液,考察了反应温度、反应时间、聚酯多元醇种类、DMPA 用量、 $n_{(-NCO)}/n_{(-OH)}$ 对乳液性能的影响,结果表明当预聚过程反应温度为 75℃,反应时间在 120 分钟;DMPA 含量在 7%~8%; $n_{(-NCO)}/n_{(-OH)}$ 在 3.0;采用三乙胺为中和剂时所合成的聚酯型阴离子水性聚氨酯有较好的贮存稳定性。

王正祥等[7]首先采用酯交换法制备了桐油基二元醇,并以其为功能性扩链剂与甲苯二异氰酸酯、聚酯二元醇、二羟甲基丙酸、1,4-丁二醇等原料制备了一系列桐油改性的水性聚氨酯乳液。研究表明当桐油基二元醇用量为 6%、PEG 用量为 59%、DMPA 用量为 7%时,水性聚氨酯乳液具有良好的外观、贮存稳定性,且涂膜的耐水性及机械性能优异。

郑艳等[8]采用异佛尔酮二异氰酸酯、聚四氢呋喃醚、全氟醇、二羟甲基丙酸(DMPA)等为原料合成了阴离子含氟水性聚氨酯乳液。研究结果表明,由于全氟烷基的引入,水性聚氨酯的热稳定性得到提高,其乳胶膜的表面性能得到明显改善;当全氟醇质量分数为 28%、DMPA 质量分数为 5.20%、R 值在 1.05~1.15 之间时,乳液贮存稳定性和乳胶膜耐水性能较好。

张军科等[9]首先采用自制聚酯多元醇和过量的 2,4-甲苯二异氰酸酯为原料进行预聚反应,合成含异氰酸酯端基的预聚体,再以二羟甲基丙酸为亲水剂,引入二元醇进行扩链反应,制备了水性聚氨酯。研究表明:当控制 n_{-NCO}/n_{-OH} 比值在 2.0~2.5 之间,残留-NCO 含量在 3.0%~3.5%之间时,制备的乳液性能最佳。

曾鹏等[10]考查了羧基含量对阴离子水性聚氨酯乳液的耐水性能、力学性能和乳液稳定性的影响,结果表明:当羧基含量为 1.5 wt%, R 值为 1.25 时,产物综合性能最优。

2.3. 磺酸型水性聚氨酯乳液

磺酸型水性聚氨酯是一种具有特殊性能的高分子材料,由于其具有优异的物理性能、机械性能和耐化学性能,因此被广泛应用于涂料、胶粘剂、织物处理等领域。

卫晓利等[11]首先以聚氧化丙烯二醇和 2,4-甲苯二异氰酸酯为原料,利用自制的磺酸型亲水单体 1,2-二羟基-3-丙磺酸钠(DHPA)作为扩链剂,制备了磺酸型水性聚氨酯乳液。研究结果表明,随着 R 值的增大,乳液的黏度下降,胶膜的拉伸强度增大,断裂伸长率下降;当 R = 2 时,随着 DHPA 含量的增加,乳液的平均粒径变小,乳液的稳定性逐渐增强,胶膜的拉伸强度逐渐增大,断裂伸长率则先增大后减小;当 DHPA 含量为 5%时,胶膜的力学性能最佳。

刘新迁等[12]利用聚己二酸-1,4-丁二醇酯和异佛尔酮二异氰酸酯为原料,以乙二胺基乙磺酸钠(AAS)和二羟甲基丙酸(DMPA)为亲水扩链剂制备了高固含量羧酸/磺酸盐型水性聚氨酯乳液。研究结果表明:当 R 值为 1.6、DMPA 含量为 0.8%~1.0%、AAS 含量为 3.5%时,获得的乳液和胶膜的综合性能最佳。

王家儒等[13]以聚酯二元醇、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、1,4-丁二醇、乙二胺基乙磺酸钠为主要原料,分别合成了高亲水性的小粒径水性聚氨酯乳液(WPU1)和低亲水性的聚氨酯预聚物(WPU2)。随后以 WPU1 乳液乳化 WPU2 得到了固含量高达 70%的水性聚氨酯乳液 WPU3,其成膜后的力学性能优异,拉伸强度最高超过 50 MPa,胶膜的吸水率较低,有良好的耐水性。

翟瑞等[14]以聚己二酸 1,4-丁二醇酯二醇为软段、异佛尔酮二异氰酸酯、2,2-二羟甲基丙酸和乙二胺

基乙磺酸钠为硬段合成了一系列水性聚氨酯乳液。研究表明：随着分子链中磺酸基团含量的不断提高，乳液粒径不断减小，乳液的 Zeta 电位由 -46.2 mV 降至 -55.6 mV ，稳定性进一步增强；同时随着分子链中磺酸基团含量的不断提高，硬段和软段出现了微弱的相分离结构，使得水性聚氨酯胶膜热稳定和动态力学性能有了明显提高。

洪江徽等[15]以聚四亚甲基醚二醇、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,4-丁二醇、乙二胺基乙磺酸钠为主要原料合成了一系列不同亲水基团含量的磺酸型水性聚氨酯乳液，并将其于常温下放置 5 个月。但是微相分离程度增加，使得乳液成膜后力学性能略微下降，耐水性显著降低。为今后磺酸型水性聚氨酯乳液存放过程中性能稳定性的研究提供一些理论和实验支持。

2.4. 无溶剂型水性聚氨酯乳液

无溶剂型水性聚氨酯是一种新型环保材料，采用预聚体法合成，合成过程中不需要溶剂，主要原料为二羟甲基丁酸、异佛尔酮二异氰酸酯、聚氧化丙烯二醇等。该材料有望在皮革涂饰、胶粘剂、涂料等领域得到广泛应用，取代二羟甲基丙酸成为新一代亲水扩链剂。其在涂料领域具有良好的发展前景，但是存在受潮之后力学性能大幅下降的缺点。

林伟崑等[16]合成了一种含有双苯环结构的阴离子扩链剂，并用于改性以聚己内酯和聚乙二醇为软段，赖氨酸衍生的二异氰酸酯(LDI)为硬段，1,3-丙二醇和赖氨酸为扩链剂，采用“预聚-乳化”两步法合成的具有微交联结构的无毒可降解水性聚氨酯。通过力学测试、动态热机械分析以及水接触角等表征，证明仅需在水性聚氨酯水乳液的合成过程中添加少量双苯环阴离子扩链剂即可提高水性聚氨酯在湿态环境下的力学性能。

李宁等[17]以异佛尔酮二异氰酸酯、新戊二醇己二酸酯二元醇为主要原料，以三乙胺为中和剂，以乙二胺为扩链剂，通过无溶剂法制备了水性聚氨酯乳液。研究了搅拌转速、三乙胺中和时间、乳化温度、加水速度、乙二胺扩链方式等因素对无溶剂型水性聚氨酯乳液性能的影响。

2.5. 非离子型水性聚氨酯乳液

非离子型水性聚氨酯乳液是一种环保型的高分子材料，一般以甲苯二异氰酸酯、嵌段聚醚二醇以及聚醚胺等为原料，采用自乳化法合成，具有一定的触变性。

林东恩等[18]以甲苯二异氰酸酯、嵌段聚醚二醇以及聚醚胺为原料，采用自乳化法合成了固含量 40% 的非离子型水性聚氨酯，通过红外光谱对产物的结构进行了分析，并对产物的粒径、流变性能、表面张力、临界胶束浓度(CMC)进行了研究。结果表明得到的 WPU 具有一定的触变性，平均粒径大多为 100 nm~400 nm，在 1 g/L 的浓度时水溶液的表面张力不超过 37 mN/m，具有较好的降低水溶液表面张力的能力。

3. 水性聚氨酯的改性方法

未经改性的水性聚氨酯胶黏剂的分子内含有离子基团，致使其耐水性和耐化学腐蚀的性能相对较差。目前水性聚氨酯胶黏剂的改性主要有有机硅改性、聚丙烯酸酯改性、环氧树脂改性等，而各项研究目前均已初步取得成效，通过改善水性聚氨酯胶黏剂的性能，使其在不同领域中得到更广泛的应用。

3.1. 有机硅改性

有机硅改性法是一种常见的改性方法，可以改善水性聚氨酯胶黏剂的性能，如耐水性提升：有机硅具有良好的耐水性，将其引入水性聚氨酯中可以提高胶黏剂的耐水性能，使其在潮湿环境或与水接触的应用中具有更好的稳定性。耐候性增强：有机硅通常具有出色的耐候性，能够抵抗紫外线、温度变化和

大气侵蚀等因素的影响。改性后的水性聚氨酯胶黏剂在户外使用时,能够保持较好的粘接性能和耐久性。改善表面性能:有机硅可以赋予胶黏剂更好的表面滑爽性、耐磨性和抗粘性,使其在某些特定应用中具有更好的性能。提高柔韧性:有机硅的加入可以增加水性聚氨酯胶黏剂的柔韧性,使其在粘接柔软或易变形的基材时具有更好的适应性。耐高温性:一些有机硅材料具有较高的热稳定性,改性后的胶黏剂可能在高温环境下仍能保持一定的粘接强度。

侯孟华等[19]通过在乳化过程中进行扩链的方法,分别对侧链氨基硅油、直链氨基硅油和氨基硅烷偶联剂改性水性聚氨酯进行了研究。结果表明,3类含氨基的有机硅化合物中,氨基硅烷偶联剂具有最好的改性效果。

张建安等[20]由甲苯二异氰酸酯、聚醚多元醇与二羟甲基丙酸反应制得聚氨酯预聚体,加入含侧氨基乙基氨基丙基聚二甲基硅氧烷齐聚物水乳液扩链改性,得到一系列有机硅改性水性聚氨酯乳液。结果表明改性后的水性聚氨酯分散体稳定性好,膜的手感柔软,吸水性降低,对力学性能的影响不大。

宋建华等[21]通过二步法制备了双羟基四配位硅(DHTS)改性水性聚氨酯,研究了 $n_{(\text{NCO})}/n_{(\text{OH})}$ 、二羟甲基丙酸(DMPA)的含量、DHTS含量对水性聚氨酯乳液及成膜性能的影响。与乙二醇作扩链剂时相比,用双羟基四配位硅作扩链剂合成出来的水性聚氨酯各方面性能均有所提高。

马伟等[22]采用自乳化法合成了有机硅改性水性聚氨酯乳液,讨论了有机硅和二羟甲基丙酸(DMPA)含量对乳液粒径、黏度及其涂膜的表面疏水性、力学性能、附着力、耐冲击性等性能的影响。

姚路路等[23]利用硅氧烷(γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)、 γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷(KH560))改性水性聚氨酯乳液,考察了改性后乳液成膜在无机基材表面附着力的变化。结果表面 KH560 改性的乳液成膜在无机基材表面具有较好的附着力。

李文倩等[24]采用硅烷偶联剂(KH560)对纳米 SiO_2 溶胶进行表面改性,然后将其与水性聚氨酯乳液(WPU)共混制备了 WPU/ SiO_2 复合乳液。结果表明 KH560 的加入使纳米 SiO_2 粒子更均匀的分散在聚氨酯乳液中,使涂层的耐热性得到显著增强;同时,涂膜的硬度、耐磨性、耐划伤性、耐水性等性能明显提高。

李惠兰等[25]以聚碳酸亚丙酯多元醇(PPC)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二羟甲基丙酸(DMPA)为原料,制备水性聚氨酯乳液(WPU),采用 γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560)对 WPU 进行改性。研究了改性反应机理、KH-560 用量对 WPU 乳液、胶膜性能的影响。

王建等[26]以 4,4'-二异氰酸二苯甲烷为硬段,聚醚二元醇为软段,并加入不同含量的环氧树脂 E-51 为改性剂,采用内乳化法制备了一系列环氧树脂改性的 MDI 型水性聚氨酯乳液。研究结果表明,当 E-51 的加入量为 4%~6%时,乳液及涂膜的综合性能最佳。

Kim 等[27]采用预聚物法合成了一系列不同羟基封端聚二甲基硅氧烷(PDMS)含量(0%、5%、10%、15%和 20%)的水性聚氨酯样品。采用傅里叶变换红外光谱、X 射线衍射、X 射线光电子能谱和粒度分析等方法分析了制备样品的结构特性。研究了 PDMS 含量对 PDMS 改性水性聚氨酯热性能和力学性能的影响。此外,通过测量材料的吸水率和水接触角以及万能试验机的测量,研究其耐水性和尺寸稳定性。

但同时也应该注意到,用有机硅改性法对水性聚氨酯胶黏剂进行改性,也存在相容性变差和附着力变差等缺点。

3.2. 聚丙烯酸酯改性

水性聚氨酯和聚丙烯酸酯在性质上有一定的互补作用,通过两者有机结合可以使材料的综合性能得到显著提高。因此,近年来有较多关于聚丙烯酸酯改性水性聚氨酯的研究。

曾小君等[28]自制水性聚氨酯乳液,并采用共混方法制备聚丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液。研究结果

表明, 聚丙烯酸酯共混改性水性聚氨酯乳液的涂膜性能比水性聚氨酯乳液涂膜性能有明显的提高。

王海侨等[29]采用种子乳液聚合法, 以双丙酮丙烯酸酰胺(DAAM)、丙烯酸羟乙酯(HEA)为功能单体, 以己二酸二酰肼(ADH)和含多异氰酸酯基的聚氨酯为固化剂, 制备了酮肼、异氰酸酯基双重自交联型聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液。研究发现, 复合乳液成膜后的交联度可达 90% 以上, 且硬度、耐水、耐丙酮性等性能得到显著提高, 具有良好应用性能。

陈建福等[30]采用种子溶胀乳液聚合法, 以水性聚氨酯为种子, 甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯为单体制备水性聚氨酯丙烯酸酯复合乳液, 考察了甲基丙烯酸羟乙酯含量对复合乳液的 T 型剥离、胶膜的硬度、耐水性和力学性能的影响。

徐徐等[31]以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚酯多元醇 XCP-244 和丙烯酸异冰片酯(BOA)为主要原料, 采用共聚改性的方法制备了 BOA 改性水性聚氨酯复合乳液(WPUA)。通过研究配方中的 R 值、DMPA 含量、DEG 含量、中和度以及反应时间对复合乳液的黏度、稳定性以及胶膜的吸水率、拉伸强度的影响, 确定了较适宜的改性工艺条件。结果表明, 改性后的水性聚氨酯胶膜的耐热性、拉伸强度均有一定提高。

Kuang 等[32]考察了不同水平丙烯酸添加量对阳离子水性聚氨酯性能的影响。实验结果表明, 丙烯酸的添加提高了阳离子水性聚氨酯涂料的稳定性和耐化学性, 具有耐化学性更好、稳定性高、价格低等优点, 并且涂料硬度随着丙烯酸含量的增加而逐渐增加, 附着力降低。此外, 还探讨了氨基酸作为中和剂对阳离子水性聚氨酯涂料性能的影响。氨基酸的加入有助于阳离子水性聚氨酯形成网状交联结构, 实验结果表明, 阳离子水性聚氨酯涂料的力学性能得到大大改善。

3.3. 环氧树脂改性

通常可以通过共混、共聚和环氧开环后共聚等方法对水性聚氨酯进行环氧改性。其中, 共混是基本的物理共混, 常采用水性环氧树脂, 这样可以使环氧树脂和水性聚氨酯在分散时更加均匀、稳定, 并且有利于后期各种颜填料的加入。

采用后添加环氧树脂的合成工艺, 可以制备贮存稳定的水性聚氨酯乳液。这种方法制备的水性聚氨酯乳液的凝胶渗透色谱(GPC)分析表明, 环氧树脂改性水性聚氨酯提高了聚氨酯的分子量。此外, 性能测试表明, 环氧改性水性聚氨酯涂料具有涂膜硬度高、耐水性好和耐溶剂性好等优点。

朱延安等[33]将环氧树脂作为大分子扩链剂合成了水性聚氨酯分散体。在添加环氧树脂后, 当亲水扩链剂 DMPA 的用量在 8% 时, 才能得到储存稳定的乳液。当用三乙胺进行中和时, 所得的乳液外观发白, 颗粒较粗; 用氢氧化钠中和所得的乳液外观半透明, 粒径较细; 而氨水居于两者之间。

易翔等[34]以异佛尔酮二异氰酸酯、聚氧化丙烯二醇、环氧树脂为主要原料合成了环氧改性水性聚氨酯乳液, 考察了环氧树脂的相对分子质量大小、添加量对乳液及涂膜性能的影响。结果表明: 加入 6%~8% 的环氧树脂 E-44, 能使 EP 与聚氨酯相互交联聚合成网状结构, 交联密度的提高可使涂膜的硬度和拉伸强度增大。

赖小娟等[35]以聚己内酯二元醇为软段, 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)为硬段, 环氧树脂 E-44 为大分子交联剂, 经相转化法合成了一系列环氧树脂改性负离子水性聚氨酯(EPPU)自乳化乳液, 并制备了改性水性聚氨酯的固化膜。随着环氧树脂添加量增大, 改性聚氨酯膜的拉伸强度得到改善, 断裂伸长率减小。

赵艳娜等[36]在硫酸催化下, 丙三醇与环氧氯丙烷进行开环加成, 再通过氢氧化钠脱除盐酸闭环制得中间体丙三醇单缩水甘油醚扩链剂, 然后再以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚酯二元醇(PCL1000)、三乙胺(TEA)、二羟甲基丙酸(DMPA)和丙三醇单缩水甘油醚等为主要原料, 采用自乳化法制备了含环氧基的水性聚氨酯。环氧基引入后聚氨酯膜的热稳定性提高; 当环氧中间体用量在 2%~5% 时, 涂膜力学性能最佳。

王明英等[37]以聚己内酯二醇(PCL)、聚丙二醇(PPG)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、环氧树脂 E51、二羟甲基丙酸(DMPA)、1,6-己二醇(HDO)和 50% 乙二胺基乙磺酸钠水溶液(A-95)为主要原料,合成了一系列环氧树脂改性的水性聚氨酯(WPU)乳液。研究表明:环氧树脂成功引入到水性聚氨酯的分子链上;环氧树脂 E51 改性 WPU 乳液的固含量可达到 41%~54%;环氧树脂 E51 的引入使胶膜拉伸强度增大,耐水性得到明显提高。

4. 水性聚氨酯的应用

水性聚氨酯的应用领域较广,包括涂料、胶粘剂、防腐、木器漆、工业漆、建筑漆等多个领域,同时其在一些特殊领域也有广泛的应用,如:火工药剂包覆、高分子材料改性和阻燃材料等。

4.1. 火工药剂包覆

火工药剂感度高,制备过程安全风险较大,胶黏剂是降低感度和提高产品质量的关键物质。陆铭等[38]为提高复合固体推进剂(NEPE)的性能,采用乳液聚合破乳的方法,用水性聚氨酯乳液(WPU)对固体填料黑索今进行包覆。撞击感度实验表明包覆后 RDX 的特性落高 h50 为 45.3 cm,比包覆前提高了 19 cm,能够显著提高 RDX 的钝感性能。

孟征等[39]采用水性聚氨酯乳液破乳法包覆了 ϵ -HNIW。通过正交实验 L9(34)和单因素实验,对影响包覆效果及产品感度的诸多因素进行了分析。结果表明,影响因素大小顺序为温度、溶剂添加量、破乳剂溶液添加量及搅拌速度。最佳的工艺条件是破乳温度为 45°C,溶剂与聚氨酯质量比为 8:1,破乳剂溶液与聚氨酯质量比为 4:1,搅拌速度为 300 r·min⁻¹。表面活性剂要在破乳之后添加才能有效控制粒度并防止颗粒间团聚,在破乳前添加会影响破乳结果。

周伟伟等[40]通过自乳化法制备了水性聚氨酯乳液,采用破乳法对硝酸胍镍进行钝感包覆,分析了影响包覆效果及样品机械感度的工艺参数。结果表明,破乳包覆后硝酸胍镍的晶体结构不变,属于物理吸附包覆,且随着水性聚氨酯乳液用量的增加,表面官能团组成并无改变,聚氨酯特征振动峰的强度相应增强。

4.2. 天然乳胶与合成革改性

刘虎邱等[41]利用丝胶优良的生物相容性、抗氧化性等特点,结合水性聚氨酯优良的机械性能,合成了丝胶接枝水性聚氨酯乳液(1)。采用杂凝聚技术用 1 改善天然乳胶手套的机械性能和过敏性。

应晨林等[42]以异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)、三羟甲基丙烷单烯丙基醚(TMPME)、二丁基二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、2-二羟甲基丁酸(DMBA)和丝钛粉为主要原料合成制备了篮球革用水性聚氨酯乳液,并研究了其各项性能。

4.3. 阻燃材料

郭军红等[43]以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)和顺丁烯二酸酐(MAH)为原料合成含磷单体 DOPOMA,将其与二元酸、二元醇进行缩聚反应,得到侧链含磷的端羟基饱和聚酯二元醇,再将其与甲苯二异氰酸酯反应、二羟甲基丁酸和一缩二乙二醇扩链、三乙胺中和得到含磷阻燃水性聚氨酯。结果表明含磷水性聚氨酯的炭化层形貌呈现出均匀致密的炭层,有利于聚合物的阻燃。

朱港港等[44]以苯酞聚酯二元醇(PH-56)、聚己二酸新戊二醇酯(PNA)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和二羟甲基丙酸(DMPA)等为基础原料,三羟甲基氧化磷(THPO)为交联剂,制备一系列改性水性聚氨酯乳液(ZWPU)。结果表明,随着 THPO 添加量逐渐增加,胶膜铅笔硬度降低,极限氧指数和垂直燃烧呈现先增加后降低的趋势,热稳定性增加,耐水性降低。

5. 总结

水性聚氨酯是将聚氨酯分散在水中形成的均匀乳液，具有不燃、气味小、不污染环境节能、操作加工方便等优点，在诸多行业得到广泛应用，越来越受到人们的关注。

水性聚氨酯的未来发展趋势：

1) 环保可持续发展：随着环保意识的不断提高，对水性聚氨酯的环保性能要求也将越来越高。未来可能会更加注重开发低 VOC、低毒性、可生物降解的水性聚氨酯产品。

2) 高性能化：为满足不同领域的需求，水性聚氨酯的性能将不断提升，如耐候性、耐腐蚀性、耐磨性等。

3) 功能化：通过添加功能性助剂或填料，使水性聚氨酯具备更多特殊功能，如防火、抗菌、导电等。

4) 智能化：结合智能材料和技术，如自修复、感应变色等，赋予水性聚氨酯更多的智能化特性。

5) 应用领域拓展：除了传统的涂料、胶粘剂等领域，水性聚氨酯在新兴领域如生物医药、电子封装等的应用也将不断扩大。

6) 成本降低：随着技术进步和生产规模的扩大，水性聚氨酯的生产成本有望降低，从而提高其市场竞争力。

7) 定制化和专业化：根据不同客户和行业的特殊需求，提供定制化的水性聚氨酯产品和解决方案。

8) 跨学科合作：加强与其他学科的交叉融合，如材料科学、化学工程、纳米技术等，推动水性聚氨酯的创新发展。

随着经济发展和人们环保意识的不断增强，以及新合成方法的提出，低成本、环境友好、高效节能的水性聚氨酯将获得更好的发展。

参考文献

- [1] 曾国屏, 张军, 陈衍华, 邹怀华, 张微, 刘书保. 阳离子水性聚氨酯乳液合成与性能[J]. 江西科学, 2014, 32(3): 301-303+356.
- [2] 曾小君, 左晓兵, 陈莫宇. 聚醚腈型阳离子水性聚氨酯乳液的制备与性能[J]. 化工新型材料, 2006, 34(6): 71-74.
- [3] 张胜文, 张燕, 张红武, 刘晓亚. 不同聚醚二元醇软段对光固化水性聚氨酯乳液性能的影响[J]. 聚氨酯工业, 2011, 26(6): 24-26+30.
- [4] 李朦, 强西怀, 张辉, 闫哲. (长链)脂肪胺聚氧乙烯醚(PAE)型阳离子水性聚氨酯乳液的制备和性能[J]. 化工进展, 2015, 34(1): 193-197+218.
- [5] 曾小君. 聚酯型阴离子水性聚氨酯乳液的合成及性能研究[J]. 新型建筑材料, 2006(6): 50-53.
- [6] 陈建福, 张卫英, 李晓, 苏火煌. 聚酯型阴离子水性聚氨酯乳液的合成及性能研究[J]. 中国涂料, 2011, 26(6): 30-34.
- [7] 王正祥, 袁吉童, 李运华, 刘奇龙, 陈洪. 桐油基水性聚氨酯乳液及其涂膜性能研究[J]. 涂料工业, 2014, 44(10): 56-60.
- [8] 郑艳, 沈一丁, 李培枝. 阴离子含氟水性聚氨酯乳液的合成与表征[J]. 聚氨酯工业, 2010, 25(1): 20-23.
- [9] 张军科. NCO 含量对水性聚氨酯乳液性能影响的研究[J]. 化学与黏合, 2012, 34(1): 22-25.
- [10] 曾鹏, 操江飞, 邓海冬, 林涛峰, 蔡仁达, 宋国强, 路宽. 阴离子水性聚氨酯乳液的制备及应用研究[J]. 安徽化工, 2018, 44(5): 42-44.
- [11] 卫晓利, 张发兴, 张闯. 磺酸盐型水性聚氨酯乳液制备工艺的研究[J]. 涂料工业, 2009, 39(4): 37-40.
- [12] 刘新迁, 屠晓华, 徐欣欣, 郇聪, 吴建一. 高固含量羧酸/磺酸盐型水性聚氨酯乳液的合成[J]. 涂料工业, 2013, 43(3): 17-20+24.
- [13] 王家儒, 洪江徽, 宋远庆, 叶恒, 李震, 李洁华, 谭鸿. 高固含量高强度水性聚氨酯乳液的合成及性能研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(8): 22-26+94.

- [14] 翟瑞, 刘俊, 张志良, 曲建波, 刘洪刚, 潘春呈, 何锐, 侯勇. 磺酸/羧酸型水性聚氨酯乳液的可控合成与性能研究[J]. 齐鲁工业大学学报, 2019, 33(1): 20-26.
- [15] 洪江徽, 黄仕林, 肖柯岑, 李洁华, 罗锋, 谭鸿. 磺酸型水性聚氨酯乳液的合成及稳定性研究[J]. 塑料工业, 2020, 48(8): 11-15.
- [16] 林伟崑, 周超, 吴英克, 李洁华, 谭鸿. 双苯环阴离子扩链剂改性的水性聚氨酯乳液[J]. 塑料工业, 2019, 47(8): 33-37.
- [17] 李宁, 李震, 熊晓莉, 陈盛明, 张珂, 李有刚. 水性聚氨酯乳液的无溶剂法制备及乳化工艺研究[J]. 功能材料, 2018, 49(10): 10199-10204.
- [18] 林东恩, 杜闪闪, 潘耀宗. 高表面活性的水性聚氨酯乳液的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(7): 104-107.
- [19] 侯孟华, 刘伟区, 陈精华. 有机硅改性水性聚氨酯乳液的研制[J]. 聚氨酯工业, 2005, 20(1): 30-33.
- [20] 张建安, 吴明元, 吴庆云, 杨建军. 有机硅改性水性聚氨酯乳液的研究[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2005, 29(6): 75-78.
- [21] 宋建华, 徐敏, 郭仕恒. 双羟基四配位硅改性水性聚氨酯乳液的制备及其性能[J]. 有机硅材料, 2007, 21(2): 73-75.
- [22] 马伟, 李树材, 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.
- [23] 姚路路, 吴翠明. 硅氧烷改性水性聚氨酯乳液的附着性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(8): 91-94.
- [24] 李文倩, 金鹿江, 付继芳, 孙小英, 杭建忠, 施利毅. 纳米硅溶胶改性及其在水性聚氨酯乳液中的应用[J]. 绝缘材料, 2013, 46(6): 14-18+24.
- [25] 李惠兰, 刘保华. KH-560 改性 PPC 型水性聚氨酯乳液的研究[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2018, 43(1): 13-17+71.
- [26] 王建, 罗昕, 张庆新. 环氧树脂改性水性聚氨酯乳液的制备与性能研究[J]. 胶体与聚合物, 2018, 36(2): 81-83+86.
- [27] Kim, M.-G., Jo, K.-I., Kim, E., Park, J.-H., Ko, J.-W. and Lee, J.H. (2021) Preparation of Polydimethylsiloxane-Modified Waterborne Polyurethane Coatings for Marine Applications. *Polymers*, **13**, Article 4283. <https://doi.org/10.3390/polym13244283>
- [28] 曾小君, 宁春花, 周弟. 聚丙烯酸酯共混改性水性聚氨酯乳液的性能研究[J]. 合成材料老化与应用, 2006, 35(4): 9-12.
- [29] 王海侨, 曾文慧, 李效玉. 丙烯酸改性双重交联水性聚氨酯乳液的合成研究[J]. 涂料工业, 2010, 40(9): 29-33.
- [30] 陈建福. 甲基丙烯酸羟乙酯改性水性聚氨酯乳液的制备及性能[J]. 广州化学, 2010, 35(4): 24-28.
- [31] 徐徐, 邢莹滢, 王石发. 丙烯酸异冰片酯共聚改性水性聚氨酯乳液的合成[J]. 涂料工业, 2015, 45(7): 52-57+74.
- [32] Kuang, G., Liu, Y., Qin, Y., Lu, T. and Xin, B. (2024) Preparation and Performances of Cationic Waterborne Polyurethane Coating Co-Modified with Acrylic and Amino Acid. *Journal of Coatings Technology and Research*, **21**, 879-892. <https://doi.org/10.1007/s11998-023-00857-5>
- [33] 朱延安, 张心亚, 阎虹, 曹树潮, 陈焕钦. 环氧树脂改性水性聚氨酯乳液的制备[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2008, 29(2): 164-168.
- [34] 易翔, 何德良, 吴振军, 何莉萍. 环氧改性水性聚氨酯乳液合成及其性能研究[J]. 现代涂料与涂装, 2009, 12(5): 13-15+22.
- [35] 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.
- [36] 赵艳娜, 张云飞, 姬定西, 赵瑶, 杜颖. 含环氧基水性聚氨酯乳液的制备及性能表征[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(2): 92-96.
- [37] 王明英, 赵才德, 袁艳, 刁岫. 环氧树脂改性高固含量水性聚氨酯乳液的制备[J]. 聚氨酯工业, 2021, 36(1): 8-11.
- [38] 陆铭, 陈煜, 罗运军, 谭惠民. 水性聚氨酯乳液的制备及其包覆 RDX 的研究[J]. 推进技术, 2005, 26(1): 89-92.
- [39] 孟征, 欧育湘, 刘进全, 赵毅. 水性聚氨酯乳液破乳法包覆钝感 ϵ -HNIW 的影响因素[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 387-390.
- [40] 周伟伟, 成茵, 刘其城, 吴钟晴, 刘武. 水性聚氨酯乳液包覆硝酸胍镍及其性能研究[J]. 火炸药学报, 2015, 38(5): 90-94.
- [41] 刘虎邱, 田晓慧, 宋玲, 元以中. 丝胶接枝水性聚氨酯乳液对天然乳胶的改性研究[J]. 合成化学, 2011, 19(5):

595-599+644.

- [42] 应晨林, 任文君, 贺京周, 王立刚. 篮球革用水性聚氨酯乳液的制备及性能测试研究[J]. 中国皮革, 2023, 52(10): 113-117+122.
- [43] 郭军红, 王心远, 路富有, 包雪梅, 慕波, 李敏睿, 赵秋萍, 杨保平, 崔锦峰. 含磷阻燃水性聚氨酯乳液的制备及其性能[J]. 精细化工, 2015, 32(5): 578-582.
- [44] 朱港港, 黄毅萍, 鲍俊杰, 全晴晴, 郑慧洁, 赵雨楠. 阻燃型水性聚氨酯乳液的制备及性能[J]. 塑料工业, 2024, 52(1): 29-35.