

文章编号:1674-2869(2018)04-0395-05

丙烯酸-聚氨酯材料的多元改性研究进展

曹勇俊¹, 陈小平^{*2}

1. 茂名技师学院, 广东 茂名 525000; 2. 广东石油化工学院学科建设办公室, 广东 茂名 525000

摘 要: 经丙烯酸改性的聚氨酯材料性能明显提升,但仍不能满足现今对材料的苛刻要求。将丙烯酸-聚氨酯复合材料进行再改性,可以提升复合改性材料的物理化学特性。介绍了目前关于丙烯酸-聚氨酯材料5种主流的改性研究进展,其中重点介绍了经有机硅改性后复合材料的特性变化。通过分析比较改性实验数据,总结5种改性方法的优缺点,提出未来多元改性应继续加强生成机理和开发理论的研究,并朝着减少环境污染、降低生产成本和使用循环再生材料的方向发展。

关键词: 丙烯酸; 聚氨酯; 多元改性; 研究进展

中图分类号: O663.4 文献标识码: A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.04.009

Progress in Multivariate Methods for Acrylic-Polyurethane Modification

CAO Yongjun¹, CHEN Xiaoping^{*2}

1. Maoming Technician College, Maoming 525000, China;

2. Department of Disciplinary Development, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China

Abstract: The properties of polyurethane modified with acrylic materials are significantly improved, however, they still cannot meet the stringent requirements of today's materials. The physical and chemical properties of acrylic-polyurethane composite materials can be further improved by re-modifying. This paper introduces the current five research progresses in the modification of acrylic-polyurethane materials and highlights the changes in the properties of composites modified with silicone. Through analyzing and comparing the modification experiment data, this paper summaries the advantages and disadvantages of the five modification methods, and proposes that the future multivariate modification should continue to strengthen the research on the formation mechanism and development theory in reducing environmental pollution, production costs, and using recycled materials.

Keywords: acrylic; polyurethane; multivariate modification; research progress

丙烯酸-聚氨酯(polyurethane acrylate, PUA)材料是以聚氨酯(polyurethane, PU)乳液为种子,加入丙烯酸酯单体,通过自由基乳液聚合得到以聚丙烯酸酯(polyacrylate, PA)为核、PU为壳的PUA复合乳液,实现PU乳液与PA乳液性能的互补,使涂膜的综合性能得到较大提高。

本文结合近年丙烯酸-聚氨酯树脂的改性的研究与应用,介绍当前关于丙烯酸-聚氨酯材料主流的几种改性如有机硅改性、有机氟改性、环氧树脂

改性等方面的研究进展,并根据使用材料和聚合物结构的不同进行分类,分析了各种复合改性材料的发展现状和各种改性的优缺点,提出复合改性在发展过程中存在的问题以及对今后趋势进行展望。

1 丙烯酸-聚氨酯材料的多元改性

1.1 有机硅改性

有机硅中因为Si—O键的键能(422.2 kJ/mol)

收稿日期:2018-01-14

作者简介:曹勇俊,硕士,讲师。E-mail:527953139@qq.com

*通讯作者:陈小平,博士,研究员。E-mail:156866538@qq.com

引文格式:曹勇俊,陈小平. 丙烯酸-聚氨酯材料的多元改性研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(4): 395-399.

高,同时有机硅兼具有机与无机两种化合物的特性。因此有机硅具有耐水耐磨、耐老化、难燃、绝缘、生理惰性等优异性能^[1]。有机硅复合改性PUA材料既可以在保持原有PUA的耐挠、耐磨性能又可弥补PUA耐水解性稍差的缺陷,使改性复合材料表现出良好的憎水性、柔顺性、生物相容性和低表面张力等优点^[2]。此外,有机硅的低表面能使涂层具有一定的耐沾污性。

有机硅改性的PUA材料综合了有机硅、丙烯酸酯和PU的优点,3种材料结合能达到优势协同效果。目前主要用在纺织中的皮革涂饰剂和纺织品的涂层剂等方面。有机硅对水性丙烯酸聚氨酯树脂改性的一般采用共聚反应进行改性,主要有两种改性方式:聚硅氧烷低聚物改性;有机硅聚合物超支化改性。

1.1.1 聚硅氧烷改性 聚硅氧烷聚合物具有表面张力低、耐水耐热性好、耐候性优良等性能。通过聚硅氧烷对PUA材料进行改性可以得到性能优异的材料。但因2种聚合物的性质差异很大,通过物理共混式所获得的树脂在性能上很难有质的变化。因此目前关于聚硅氧烷改性的研究均聚集在共聚改性研究。

王海虹等^[3]在PUA乳液中加入有机硅氧烷A1100进行接枝共聚改性后制得核壳型的有机硅-丙烯酸-聚氨酯乳液。当A1100的质量分数为2%~4%时,获得的乳液既有PU的高机械强度性能和耐低温性能又有聚丙烯酸酯的高硬度性能和高光泽度,还有有机硅的疏水性、耐高温以及黏结力强的性能优点。该乳液同时具备了3种聚合物的优点。

狄剑锋等^[4]通过在改性剂端乙烯基聚二甲基硅氧烷(Vi-PDMS)和乙烯基三异丙氧基硅烷(A173)的作用下实现PUA材料与有机硅的交联,达到聚合物耐水性和机械性能的提升。结果表明通过Vi-PDMS、A173对PUA材料进行复合改性时,当Vi-PDMS、A173的质量分数分别为3%、2.5%时,聚合物的性能提升最大,乳液不分层且性能稳定,成膜性良好,断裂伸长率为242%,拉伸强度大于1.65 MPa,吸水率为8.32%。

杨蓓蓓等^[5]通过引入不饱和有机硅氧烷单体到PUA材料的分子侧链上来改善材料的性能。结果表明在常温条件下硅氧烷基团由于具有可水解的自交联结构,因此在将不饱和有机硅氧烷单体引入到PUA材料分子侧链上能有效提高涂膜的预交联密度。使树脂材料的涂膜密度和交联强度均有提高,同时使材料的机械性能和强度均有明显

提高。

Qiu等^[6]通过原位聚合法将异佛尔酮二异氰酸酯(isophorone diisocyanate, IPDI)、聚醚多元醇、二羟甲基丙酸聚合获得了紫外固化PUA水性乳液,并将乳液以丙基三甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷为偶联剂制得PUA-SiO₂复合乳液。分析结果显示,SiO₂颗粒均匀分散在乳液中,与聚合物的表面很好地混溶形成界面黏结层,提高了聚合物的耐水性和机械强度。随着硅烷偶联剂质量分数的提高,复合乳液的黏度和粒径也有提高,相比纯PUA薄膜复合乳液的硬度、断裂伸长率、拉伸强度均有很大提升。当硅烷偶联剂的质量分数为0.5%时,复合乳液的耐水性最好。该复合材料综合性能优异,具有广泛应用价值。

王嫋嫋^[7]通过苯乙烯、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和丙烯酸酯类单体进行聚合反应,再以过氧化二苯甲酰为引发剂,合成了有机硅改性PUA乳液。实验结果表明硅含量越高,有机硅改性PUA乳液的耐候性越好,当硅含量在25%时,乳液耐人工老化性能可达5 000 h以上,同时乳液的耐盐雾性能最好。

由于PUA材料与硅氧烷性质的差异明显,相容性不好,简单的共混改性对复合材料的性能提升不大。因此目前关于硅氧烷的改性PUA材料的研究均集中在共聚改性,通过共聚反应形成的Si—C—O键,可明显提高聚合物的水解稳定性。但是利用聚硅氧烷对PUA材料改性成本较高是现在其大规模应用的最大问题。

1.1.2 有机硅改性超支化PUA材料 有机硅改性超支化PUA材料是近年发展起来的一种新技术。因其合成工艺条件简单,易实现大规模工业生产,并且适合用于对PUA的改性研究而被各国学者所重视。

有机硅改性超支化PUA树脂是指将聚合物进行超支化处理后再将聚硅氧烷接枝到PUA中进行改性后的一种树脂。它是一种树形高分子,其分子结构为高度支化的三维结构^[8],活性高、溶解性强、不易黏结。通过有机硅与超支化改性结合起来,可以进一步优化PUA的材料各项性能。

Bao等^[9]以IPDI和二乙醇胺为原料合成了端羟基超支化聚氨酯,通过加入IPDI-丙烯酸羟乙酯(hydroxyethyl acrylate, HEA)进行交联改性,得到新型超支化改性PUA材料。与未进行超支化改性的PU相比,改性后的超支化改性PUA材料具有较好的涂装性能、力学性能,固化膜耐化学药品性能

好,涂膜的光泽度高、黏结力强。

姜峻等^[10]以聚碳酸酯多元醇、二羟甲基丙酸(dimethylol propionic acid, DMPA)、IPDI、聚二甲基硅氧烷和甲基丙烯酸羟乙酯(hydroxyethyl methacrylate, HEMA)为原料,利用超支化聚合物扩链法,合成了超支化有机硅改性水性PUA材料。实验结果表明:在聚二甲基硅氧烷质量分数为22.52%时聚合物的耐水性能最好,涂膜的吸水率为4.01%、水接触角为102.3°、涂膜拉伸强度为6.081 MPa、断裂伸长率为318.5%。

胡振华^[11]以甲苯二异氰酸酯(toluene-2,4-diisocyanate, TDI)、HEA、羟基硅油、聚乙二醇-1000、1,2-丙二醇、二羟甲基丙酸、端羟基超支化聚合物等为原料合成了超支化硅改性水性PUA低聚物。结果表明,经超支化硅改性水性聚氨酯丙烯酸酯低聚物的涂膜在硬度方面有很大的提升,硬度为4 HA,其他性能也有很大提升:光泽度为98.7,附着力为1级,吸水率9.21%,拉伸强度和断裂伸长率分别为19.31 MPa,6.73%,耐磨性良好。

超支化有机硅改性PUA材料既具备PU的耐低温、机械强度高、耐化学试剂等优点,又具有聚丙烯酸酯耐水性强、耐老化和耐黄变等优点,同时还具有超支化聚合物的表面张力低、黏度低、易溶解、低温柔顺性和成膜性好等优点,明显提升了PU树脂的综合性能。较好的耐久性、柔韧性、安全性兼具液晶的性质和橡胶的弹性使得材料可应用于印刷领域、医学领域及液晶领域。

1.2 有机氟改性

氟原子具有半径小、键能高、电负性强等特性,在聚合物中加入氟元素能提高聚合物的柔韧性、耐磨性、耐紫外线和拉伸强度,同时通过有机氟改性PUA的材料具有很低的表面能。因此碳氟键富集在PUA材料的表面可以获得与全氟高分子材料一样的表面能又改善PUA的物化性能。

付建萍等^[12]通过后扩链法和种子乳液聚合方法,以PU液为种子,乙二胺基乙磺酸钠为后扩链剂、甲基丙烯酸甲酯、全氟辛基乙基丙烯酸酯为共聚反应中的自由基聚合单体,合成了乳胶粒微观形态为核壳结构的无溶剂型含氟PUA乳液。研究发现,乳胶粒子形态为核壳结构,粒子的核为PA,壳由PU组成,由于聚合物中引入了氟元素提高了涂膜的耐水性。

胡彦东^[13]以PUA乳液为种子,以丙烯酸正丁酯甲基、丙烯酸甲酯和全氟聚醚丙烯酸酯为聚合单体,在过硫酸钾引发下进行自由基的聚合反应,

生成全新的水性含氟改性PUA聚合物。研究发现合成的复合乳液粒径分布在50 nm~110 nm之间,性能稳定,热稳定性改善明显。含氟丙烯酸酯质量分数上升时,聚合物表面能降低,涂膜的疏水性增强。通过TEM(见图1)测试发现聚合物乳液粒子具有核壳结构。将该乳液用于棉织物的后整理时发现,棉织物表面经整理后覆盖了一层光滑的薄膜,表现出良好的拒水、拒油性能。

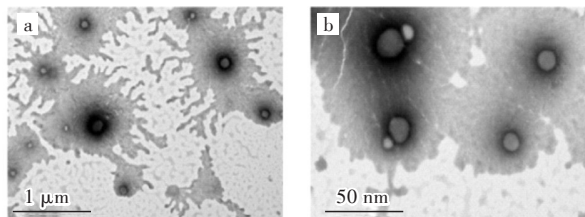


图1 复合乳液离子的TEM图:(a)10 000倍,(b)200 000倍^[13]

Fig. 1 TEM images of composite emulsion ions:

(a)10 000 times, (b)200 000 times

由于含氟丙烯酸酯改性的PU材料表现出良好的柔韧性、耐磨性、耐紫外线性 and 强拉伸强度,因此也是目前PU改性研究领域的热点之一。改性的主要手段是通过含氟丙烯酸酯与封端的PU乳液发生聚合反应,生成具有核壳结构的水性含氟改性PUA乳液。由于乳液表现出良好的拒水、拒油性能,一般用于纺织物的后处理。

1.3 有机硅有机氟混合改性

关于有机硅与有机氟分别改性PUA材料的研究比较普遍,并且改性后的效果也十分显著。但仍存在不少问题如有机硅改性的乳液耐化学性差,有机氟改性的乳液柔顺性差等问题。在PUA中同时加入有机硅和有机氟进行多元共聚改性,使硅元素与氟元素同时在涂膜表面富集发挥两者的共同优点使PUA综合性能得到更好改善,拓展其应用范围^[14]。

Yu等^[15]以六氟丙烯酸酯、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷和正硅酸乙酯等为原料制得含氟、硅的PUA/SiO₂杂化膜,杂化膜的表面张力由140.2 mN/m降至52.43 mN/m,吸水率和在酸中的溶胀率均明显下降。

Lee等^[16]以聚四亚甲基二醇、丙烯酸丁酯和全氟癸酯等为原料合成PUA乳液,改性后材料与水 and 二碘甲烷的最大接触角分别达到11.76° and 79.95°,吸水率也有较大幅度的下降。

Wang等^[17]以磷酸氯和缩水甘油为原料合成一种含磷固化剂,并将其应用于水性PU,当PU中磷含量为0.59%时,材料的烧失量由改性前的20%增加至27%。

Hu等^[18]用石墨烯改性WFPUA/SiO₂,改性后材料的最大热释放速率和总热释放量分别由改性前的574 kW/m²和98 MJ/m²下降至448 kW/m²和72 MJ/m²,材料的阻燃性能提高。

有机硅和有机氟改性均有各自的缺点:有机硅改性的材料交联温度高、附着力差,有机氟改性成本高等。复合改性的目的是克服两种物质的缺陷综合两者的优点得到性能更高的复合材料,两种物质同时改性的复合材料在涂料、纺织物涂层及医用材料等领域具有良好的应用前景。

1.4 环氧树脂改性

环氧树脂材料具有强度高、分子量大、耐腐蚀等优点,利用环氧树脂改性PUA材料,可以提高PUA材料涂膜的耐水性、耐腐蚀性和拉伸强度等各项性能。

刘蕤^[19]采用环氧丙烯酸酯、TDI、聚醚、DMPA和HEA等进行共聚反应,制备了环氧丙烯酸酯改性光固化水性PU乳液,研究了乳液及涂膜性能与环氧丙烯酸酯的质量分数的关系。实验研究表明:WPU乳液经过环氧丙烯酸酯的改性,其涂膜的拉伸强度、硬度、耐水性都有很大提高,并且比环氧树脂材料直接共混制备的乳液贮存稳定性要好。当环氧丙烯酸酯的质量分数为6%~10%时,复合乳液的综合性能最好。

贺海量等^[20]在PUA复合乳液中加入环氧树脂,制备了聚氨酯-丙烯酸酯-环氧树脂复合乳液,探讨了环氧树脂的加入方式、用量等对乳液及涂膜性能的影响。实验结果证明经过环氧树脂改性的复合乳液其涂膜的拉伸强度、硬度、耐水性都有很大提高。研究发现当环氧树脂质量分数为3%~4%时复合乳液硬度和耐水性比纯PUA乳液显著提高。

费贵强等^[26]使用环氧树脂E-44采用原位聚合法改性PUA,制备高性能木器涂料。实验具体过程是在乙烯基单体的溶剂中加入E-44、丙烯酸单体等原料,通过原位聚合法合成环氧树脂改性PUA乳液,乙烯基单体再引发聚合反应消除有机溶剂减少VOC的排放。实验分析发现:E-44与PUA发生了交联反应,使PUA的交联密度有很大提高,其涂膜耐热性、耐腐蚀性和拉伸强度得到了明显改善。

王小荣等^[22]将烯丙氧基羟丙基磺酸钠和甲基丙烯酸缩水甘油酯(glycidyl methacrylate,GMA)引入PUA乳液中,成功制得环氧树脂改性的PUA乳液。扩链剂DMPA中的羧基与GMA中的环氧集团

和双键进行交联反应。烯丙氧基羟丙基磺酸钠中的基团结合到涂膜表明降低乳液的界面能,提高了固含量。研究发现,经环氧基团改性的乳液在拉伸强度、附着力和耐水性等方面均有很大提升。

环氧树脂具有优良的物理化学性能,如易固化、拉伸强度高、附着力强等特点。在环氧树脂与PU反应中将支化点引入主链,形成三维网络交联结构。但主要问题在于两者乳液需要单独制备,改性效果有限。

1.5 植物油和氨基酸改性

随着资源短缺问题的日益严重,各国对可再生资源日益重视。植物油属于绿色可再生资源,同时植物油中含有丰富的羟基,可以代替醇类与多异氰酸根反应。因此研究植物油改性正被日益重视。目前关于植物油的改性主要有蓖麻油改性、亚麻油改性和醇酸树脂改性等。

管晓媛等^[23]研究发现通过紫外光的作用,蓖麻油中的巯基与双键有加成反应发生,所得的蓖麻油-丙烯酸-聚氨酯涂膜的热稳定性和硬度有很大的提高。树脂的综合性能提升明显,应用前景广泛。

黄家健等^[24]将蓖麻油和双酚A加入的PUA材料的乳液中进行聚合反应得到的聚合物的导电性能提升明显。研究表明蓖麻油基UV固化的PUA树脂较普通PUA树脂的综合性能大幅提升,尤其是附着力、固化速度明显改善。

崔灿灿等^[25]采用聚天门冬氨酸对羟基丙烯酸树脂进行改性,配合使用受阻胺光稳定剂与紫外光吸收剂作为体系光稳定剂,实验表明通过控制天门冬氨酸树脂的不同添加量与优化助剂体系、颜填料体系,涂料体系在-5℃环境下表干55 min,实干时间14 h,24 h可复涂,放置10 d后,漆膜硬度可达2 HA,涂层具有良好的长效耐候性能。

植物油和氨基酸中含有羟基和不饱和键,既可以替代多元醇与多异氰酸根反应又能使PU发生交联反应形成三维网络结构改善PU的物理性能,同时降低了生产的成本。现阶段植物油改性的复合乳液存在的主要问题在于由于植物的产地、气候导致植物的品质差异很大,通过植物油改性的复合乳液的质量难以控制导致规模化生产受限。

2 结 语

丙烯酸-聚氨酯材料是PU改性发展中最具有发展前途以及最活跃的分支之一。根据目前丙烯

酸-聚氨酯材料多元改性的研究进展,以及今后的发展方向笔者有几点建议:

- 1)水性乳液虽然减少了溶剂的用量但仍然有使用溶剂,使用溶剂不仅会增加生产成本还会对环境造成污染。下一步仍需研究出不使用有机溶剂的复合材料,使水性丙烯酸-聚氨酯材料成为真正意义上的环境友好材料。
- 2)降低多元改性的生产成本有利于规模化的工业生产。
- 3)加快丙烯酸-聚氨酯改性的理论研究。目前关于复合改性的研究主要集中在开发与应方面,但对其结构的表征与成膜机理的研究不够,对丙烯酸-聚氨酯材料的开发的理论指导不够。
- 4)在改性过程中加大对可再生能源如植物油、废弃塑料等材料的应用。可循环使用将是丙烯酸-聚氨酯材料改性的一大趋势。

参考文献:

[1] 崔璐娟,吴晓青. 有机硅改性聚氨酯的研究进展[J]. 中国胶黏剂,2007,16(1):53-55.

[2] 刘晓康,江盛玲,裴少平,等. 水溶性超支化光敏有机硅聚氨酯丙烯酸酯低聚物的合成[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2012,39(2):46-51.

[3] 王海虹,涂伟萍,胡剑青,等. 核壳型有机硅改性丙烯酸聚氨酯乳液的合成研究[J]. 中国皮革,2005,34(9):78-81.

[4] 狄剑锋,刘裕文,纪凤龙. 交联型有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯乳液的合成及其性能[J]. 纺织学报,2016,37(1):75-80.

[5] 杨蓓蓓,杨建军,吴庆云. 辐照水性聚氨酯的复合改性研究与应用进展[J]. 聚氨酯工业,2012,27(2):1-4.

[6] QIU F X, XU H P, WANG Y Y, et al. Preparation, characterization and properties of UV-curable waterborne polyurethane acrylate/SiO₂ coating [J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2012, 9(5):503-514.

[7] 王嫋嫋. 有机硅改性丙烯酸聚氨酯涂料的制备[J]. 上海涂料,2017,55(5):9-12.

[8] 韩建祥,胡孝勇. UV固化聚氨酯丙烯酸酯涂料的研制及其应用[J]. 涂料工业,2013,43(1):15-18.

[9] BAO F F, SHI W F. Synthesis and properties of hyperbranched polyurethane acrylate used for UV curing coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2011,68(4):334-339.

[10] 姜峻,姚伯龙,高旭瑞,等. 一种新型UV固化超支化水性聚氨酯的合成及性能研究[J]. 化工新型材料,2016,44(3):31-34.

[11] 胡振华. 超支化硅改性水性聚氨酯丙烯酸酯光敏树脂的合成及应用[D]. 青岛:青岛科技大学,2016.

[12] 付建萍,赖小娟,李小瑞,等. 无溶剂型有机氟改性聚氨酯-聚丙烯酸酯乳液及胶膜的制备与性能[J]. 化工进展,2016,47(1):1234-1238,1245.

[13] 胡彦东. 改性水性聚氨酯的合成及性能研究[D]. 上海:东华大学,2015.

[14] 蒋蓓蓓. 有机氟/硅改性水性聚氨酯的制备研究及表征[D]. 合肥:安徽大学,2011.

[15] YU L Z, WANG Y Y, QIU F X, et al. Preparation, characterisation and properties of waterborne fluorinated polyurethane acrylate/SiO₂ hybrid [J]. Plastics, Rubber and Composites, 2013, 42(9):385-391.

[16] LEE S W, LEE Y H, PARK H, et al. Effect of total acrylic/fluorinated acrylic monomer contents on the properties of waterborne polyurethane/acrylic hybrid emulsions [J]. Macromolecular Research, 2013, 21(6):709-718.

[17] WANG S C, CHEN P C, HWANG J Z, et al. Performance properties of self-curing aqueous-base PU system with tri-glycidyl phosphate curing agent [J]. Journal of Polymer Research,2012,19(3):1-10.

[18] HU J, ZHANG F. Self-assembled fabrication and flame-retardant properties of reduced graphene oxide/waterborne polyurethane nanocomposites [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 118(3):1561-1568.

[19] 刘蕤. 环氧丙烯酸酯改性光固化水性聚氨酯的合成及性能研究[J]. 涂料工业,2008,38(12):34-37,41.

[20] 贺海量,张旭东,周杰,等. 环氧树脂改性聚氨酯-丙烯酸酯乳液的合成[J]. 热固性树脂,2007,22(1):19-23.

[21] 费贵强,朱科,毕卫宇,等. 环氧树脂改性无溶剂聚氨酯-丙烯酸树脂复合乳液及其性能研究[J]. 功能材料,2014,45(2):2073-2076.

[22] 王小荣,李晓瑞,赖小娟,等. 环氧改性水性聚氨酯/聚丙烯酸酯的制备与性能[J]. 涂料工业,2015,45(2):41-45.

[23] 管晓媛,陈广学,何明辉. 巯基-烯光点击反应辅助合成多官能度蓖麻油基聚氨酯丙烯酸酯[J]. 影像科学与光化,2016,34(2):159-165.

[24] 黄家健,周闯,周健,等. 蓖麻油基UV固化聚氨酯丙烯酸酯的合成及固化膜性能[J]. 高分子材料科学与工程,2016,32(4):23-29,35.

[25] 崔灿灿,石家烽,韩忠智,等. 船用低温固化丙烯酸聚氨酯防腐涂涂料[J]. 表面技术,2017,46(12):23-27.