

环氧树脂改性聚氨酯材料的研究进展

戚昕禹¹, 汪洋¹, 刘兰轩¹, 陈文锐¹, 田盼¹, 冯增辉¹, 肖艳²

(1. 中国机械总院集团武汉材料保护研究所有限公司, 湖北 武汉 430000; 2. 中车长江车辆有限公司, 湖北 武汉 430200)

摘要: 聚氨酯是一种应用广泛的高分子材料, 可以将其分为传统溶剂型聚氨酯、水性聚氨酯、无异氰酸酯聚氨酯和生物基聚氨酯4类。由于聚氨酯分子链中含有酯键、醚键及缩二脲等基团, 导致聚氨酯材料存在储存稳定性、热稳定性和耐水性较差的问题, 影响了聚氨酯材料的进一步应用。利用环氧树脂对其进行改性能在增加材料的交联程度、降低材料的吸水率、提高材料耐腐蚀能力、改善材料的综合力学性能的同时不影响材料本身的某些特殊性能。改性之后的聚氨酯材料在涂料、密封材料、胶黏剂、灌浆材料等领域有着重要应用, 其中在涂料领域的应用最为广泛, 常用作防腐涂料应用在桥梁、船舶和海上工作平台表面。文中主要介绍了环氧改性聚氨酯的研究进展及应用, 并对环氧改性聚氨酯的研究方向提出了展望。

关键词: 环氧树脂; 改性; 聚氨酯

中图分类号: TQ323.8

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2025)02-0181-10

自1937年Otto Bayer及其小组成员使用1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和1,4-丁二醇(BDO)制备出Perlon U聚氨酯以来^[1], 聚氨酯逐步进入人们的视线。聚氨酯(PU)是一种嵌段高分子聚合物。通常情况下由多异氰酸酯、多元醇或多元醚和小分子扩链剂缩聚而成^[2], 其结构式如图1(a)所示。多异氰酸酯中的不饱和异氰酸酯基团(—NCO)中, 由于氧原子具有较强的电负性, 碳原子周围的电子云向氧原子偏移, 使得氧原子带有较多的负电荷, 易被亲电试剂进攻, 碳原子带有较多的正电荷, 易被亲核试剂进攻。异氰酸酯与多元醇反应时, 羟基中的氧原子带负电, 作为亲核试剂进攻异氰酸酯基团中碳原子, 羟基中的氢原子带正电, 作为亲电试剂进攻异氰酸酯基团中的氧原子, 如图1(c)所示, 反应生成的产物由于不稳定而重排, 生成氨基甲酸酯键。

聚氨酯结构中含有软段和硬段2种组分, 如图1(b)所示, 软段和硬段之间溶解性的差异导致两者之间热力学不相容, 从而会出现微相分离的现

象^[3]。聚氨酯的性能由其分子链中软硬段的结构与比值决定, 通过调整异氰酸酯基和羟基可以控制聚氨酯的相对分子质量, 进而制备出不同用途的聚氨酯材料; 通过调整多异氰酸酯和多元醇的官能度, 可以合成不同类型的聚氨酯^[4,5]。聚氨酯材料将金属的耐久性、韧性与橡胶的弹性相结合, 在硬度、伸长率、强度、耐磨损、耐油、耐溶剂等方面具有优异的性能, 使其在许多领域得到广泛应用^[6]。据统计, 预计2024年聚氨酯的市场份额将达到175.6亿美元, 相比2017年118.4亿美元增长约57亿美元, 复合年增长率为5.8%。

1 聚氨酯改性研究

聚氨酯分子链中酯键、醚键及缩二脲等基团的存在, 导致其存在储存稳定性差、热稳定性差、耐水性和力学性能不好、长时间置于盐水后会导致防腐性能 and 力学性能降低等问题^[7], 限制了它的进一步应用。所以需要聚氨酯进行改性以改善其缺陷。

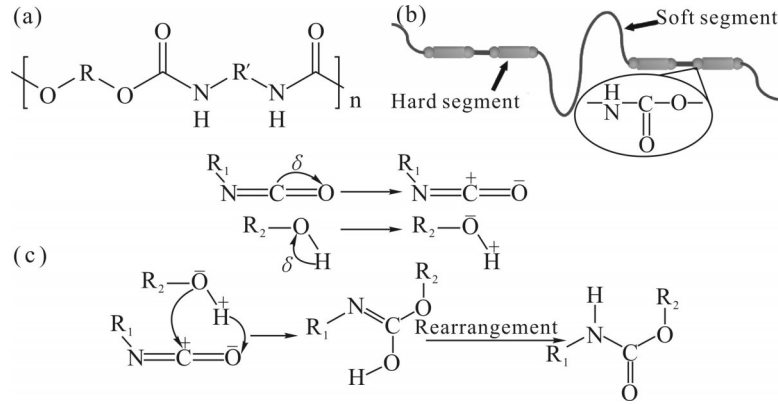


Fig. 1 (a) Structural formula of polyurethane; (b) hard and soft segment structure; (c) reaction mechanism of polyurethane

聚氨酯材料的改性可以分为填充改性、表面改性、物理共混改性、化学共混改性4类。

其中,环氧树脂改性属于化学共混改性。化学共混改性主要是利用聚氨酯中的一NCO等活性基团与化合物发生反应,对分子结构进行设计。

环氧树脂(EP)是一种热固性树脂,分子式为 $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3)_n$,具有优异的黏结性、耐磨性、化学稳定性、电绝缘性、耐高低温性及良好的加工工艺性等特点^[8]。环氧树脂改性聚氨酯是利用环氧树脂中的活性反应基团,将环氧链段引入聚氨酯分子结构中,形成环氧与聚氨酯相互贯穿、纠缠的互穿网络结构(Interpenetrating polymer network),使得两者产生协同效应^[9],表现出比单一树脂和物理共混更优异的性能,可以提高聚氨酯复合材料的硬度、附着力、耐化学性和耐溶剂性等性能,环氧基团与异氰酸酯基团

的反应原理如图2所示。

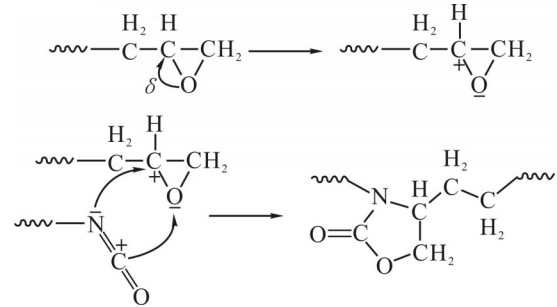


Fig. 2 Reaction mechanism of epoxy groups with isocyanate groups

环氧基团中碳原子周围的电子云向氧原子偏移,使得氧原子带更多的负电荷,易被亲电试剂进攻,碳原子带更多正电荷,易被亲核试剂进攻。环氧基团与异氰酸酯基团反应时,异氰酸酯基团中的碳原子和氮原子分别进攻环氧基团中的氧原子和碳原子,使环氧基团开环,重新生成五元环。

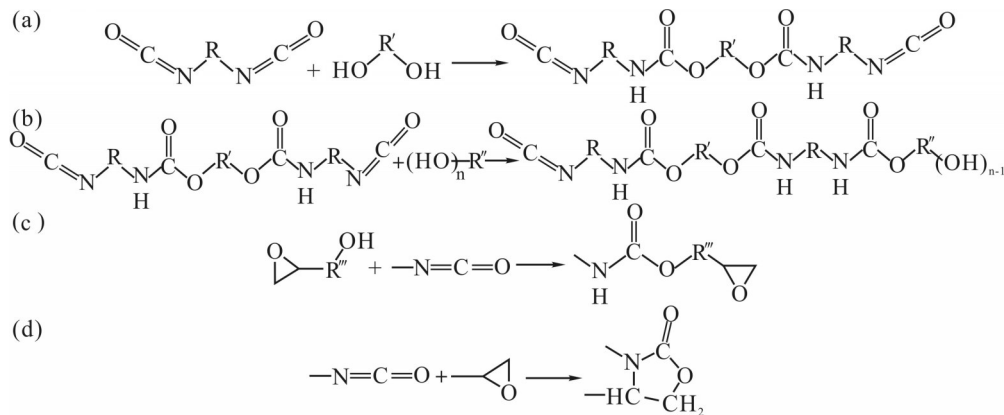


Fig. 3 Reaction process of epoxy resin and polyurethane to form a cross-linked mesh structure: (a) synthesis mechanism of polyurethane prepolymers with isocyanate groups; (b) reaction mechanism of prepolymers with chain extenders and crosslinkers (n is 2 or 3); (c) reaction mechanism of hydroxyl and isocyanate groups in epoxy resins; (d) reaction mechanism of isocyanate groups with epoxy groups

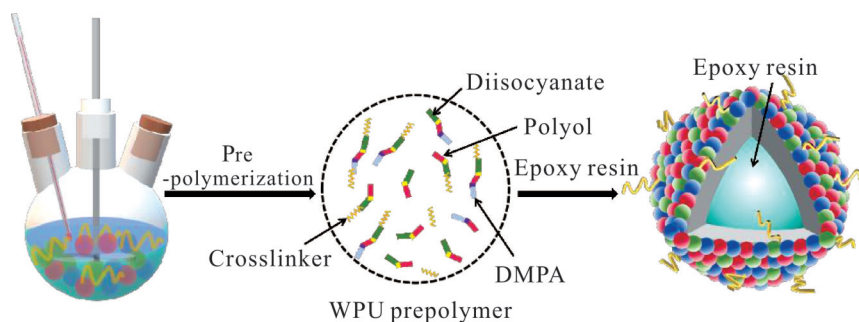


Fig. 4 Schematic representation of the core-shell structure of waterborne polyurethane^[15]

环氧树脂与聚氨酯形成交联网络的反应方程式如图3所示。通过控制环氧树脂的添加量,可以控制环氧改性聚氨酯的交联密度,从而使改性聚氨酯获得不同的性能。

2 环氧树脂改性聚氨酯的研究进展

2.1 环氧改性溶剂型聚氨酯

叶姣凤等^[10]将环氧树脂(E-51)引入由二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚氧化丙烯二醇(PPG)和糠胺(Furfurylamine)等原料基于热可逆 Diels-Alder 反应制备的热可逆聚氨酯中,研究了环氧树脂的添加量对改性聚氨酯胶膜性能的影响。结果表明,环氧树脂的引入提高了热可逆聚氨酯的力学性能。当环氧树脂的添加量为20%时,得到的改性聚氨酯具有最优的综合性能,即良好的力学性能与自修复能力。

许涛教授等^[11]以聚(1,4-己二酸丁二醇)、甲苯二异氰酸酯(TDI)和1,4-丁二醇为原料,制备记忆聚氨酯材料(SMPU),之后再环氧树脂接枝到聚氨酯主链。研究了环氧树脂在形状记忆聚氨酯用作具有特定热交温度的混凝土路面密封胶时,对其性能的影响。结果表明,EP和SMPU之间具有相当大的兼容性。EP抑制了软相的结晶并增加了SMPU中的硬相含量;随着EP含量的增加,SMPU的峰值载荷、拉伸强度和断裂伸率先增大后减小。当EP含量为10%时,改性SMPU的性能最好,仍具有良好的形状记忆效果。

2.2 环氧改性水性聚氨酯

由于传统溶剂型聚氨酯中含有易挥发的有机溶剂,考虑到健康与环境安全,在20世纪60年代末开始研究水性聚氨酯分散体系来代替传统聚氨酯体

系^[12]。水性聚氨酯分散体(WPU)是一种二元胶体体系,其中聚氨酯颗粒分散在连续的水性介质中。水性聚氨酯有着许多与传统聚氨酯相关的特性,具有高分子量低黏度、无毒、适用性好的优点^[13],但是其热稳定性、耐溶剂性和力学性能低于溶剂型聚氨酯,因此需要对其进行改进。目前利用环氧树脂改性水性聚氨酯的方法有机械混合和化学混合2种。机械混合法利用了环氧树脂与水性聚氨酯的润湿性,制备出的聚氨酯预聚体降温到40℃左右经胺类物质中和后再将环氧树脂分散到预聚体中,搅拌分散后加入水中乳化,形成以聚氨酯为壳,环氧树脂为核的核壳结构乳胶粒^[14],如图4所示。

董伟等^[15]将脂肪族聚氨酯与环氧树脂(E-51)机械共混,制备了改性水性聚氨酯皮革涂饰剂,研究了不同环氧树脂含量对改性聚氨酯乳液和胶膜性能的影响。结果表明,环氧树脂提高了水性聚氨酯乳液的机械稳定性,冻融稳定性和贮存稳定性,随着环氧树脂含量的增加,乳液粒径和黏度不断增大,胶膜的拉伸强度增加但断裂伸长率和回缩率减小。

利用机械共混改性水性聚氨酯操作方便,但是与利用化学方法制备出的改性聚氨酯材料相比,机械混法制得的胶膜性能较差,因此目前国内外很少应用这种方法来改性聚氨酯,通常采用化学混合法来制备改性聚氨酯。

与溶剂型聚氨酯类似,化学混合法是利用环氧树脂中的羟基和环氧基与聚氨酯预聚体中的异氰酸酯基反应,在水中乳化后得到环氧树脂改性的水性聚氨酯。

刘鹤等^[16]以富马海松酸聚酯多元醇(FAPP)和甲苯二异氰酸酯为原料,利用环氧树脂E-51改性制备

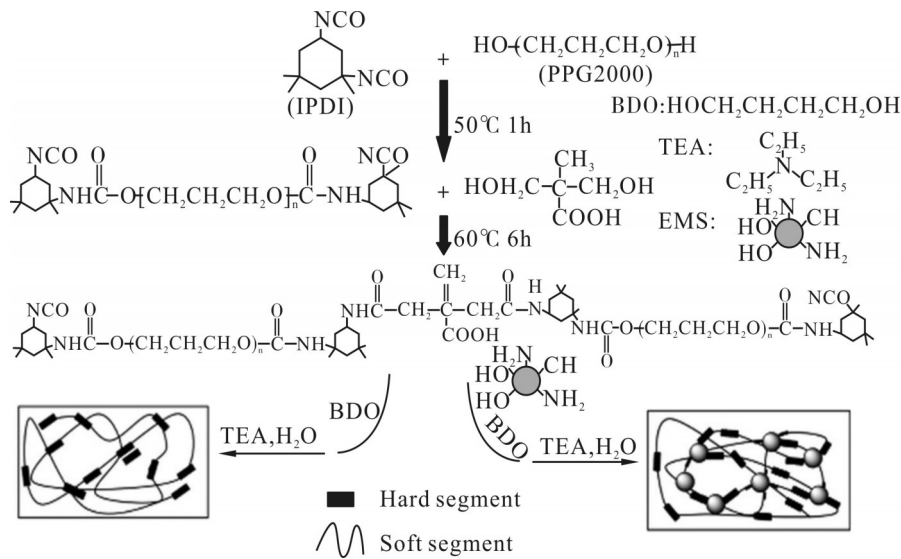


Fig. 5 Synthetic procedure to prepare WPU and WPU/EMS composites^[20]

了环氧树脂复合富马海松酸改性聚氨酯乳液与厚度约为1 mm的胶膜,研究了环氧树脂的加入量对乳液和漆膜性能的影响。结果表明,随着环氧树脂加入量的增加,材料交联程度增大,漆膜的摆杆硬度、力学性能、耐水性、耐热性和耐化学试剂性能均出现显著提高。

杨建军教授等^[17]以异佛尔酮二异氰酸酯、聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇(PBA)、二羟甲基丙酸、1,4-丁二醇、端羟丙基聚二甲基硅氧烷(PDMS)为原料合成了水性聚氨酯,并向该水性聚氨酯体系中引入环氧树脂E-51和有机硅聚合物,制备出环氧树脂改性含硅自消光水性聚氨酯乳液和胶膜。研究了环氧树脂的添加量对乳液的粒径和光泽度、胶膜的力学性能的影响。当环氧树脂添加量为5.0%时,胶膜的疏水性、力学性能最优。

吴国民等^[18]利用对氨基苯甲酸(PABA)来改性蒞烯基环氧树脂(TME),制备了阴离子多元醇(T-PABA)分散体。然后用六亚甲基二异氰酸酯(HDI)三元共聚物交联 T-PABA 分散体,制备出水性聚氨酯/环氧树脂复合涂料。结果表明,由该复合材料制成的光滑透明薄膜具有良好的柔韧性、附着力、冲击强度、防污和抗阻塞性能。复合材料产品的冲击强度、铅笔硬度、耐水和耐热性能随着异氰酸酯基团与 T-PABA 活性氢摩尔比的增加而提高。

由于环氧基团在一定条件下会和氨基甲酸酯、

羟基、二乙胺等基团发生开环反应,改性聚氨酯水分散体系的贮存稳定性显著下降^[19]。为此,研究人员先将环氧基团开环得到含有多羟基的环氧树脂,之后再通过羟基与异氰酸酯基反应,将环氧树脂引入水性聚氨酯中。

陈明清教授团队^[20]利用异佛尔酮二胺(IPDA)将环氧树脂E-51开环后制备了一种微米级环氧树脂微球(Epoxy resin microspheres, EMS),EMS再与异佛尔酮二异氰酸酯和聚氧化聚丙二醇反应制备了环氧微球改性的水性聚氨酯,实验流程如图5所示。研究表明,环氧微球与水性聚氨酯之间有着良好的分散性和界面缔合性。环氧微球的存在提高了水性聚氨酯的力学性能。

田丽梅教授课题组^[21]将双酚A环氧树脂与糠胺反应,制得带有羟基的环氧树脂,之后再将环氧树脂引入到TDI型聚氨酯中,制备出环氧改性的水性聚氨酯,再将功能性还原氧化石墨烯(FrGO)和2-辛基-4,5-二氯异噻唑啉酮(DCOIT)接入到改性聚氨酯中,合成出一种具有防污、防腐、抗气蚀、自修复的多功能环氧改性聚氨酯复合涂层(FD-EPU),反应过程如图6所示。研究表明,这种环氧改性的聚氨酯复合涂层具有优异的抗气蚀、腐蚀和防污结垢的能力,且对铜、铝和不锈钢基材表现出优异的黏附力;FrGO和ER的引入使得FD-EPU内形成了空间网状结构,大大提高了改性聚氨酯涂层的力学性能。

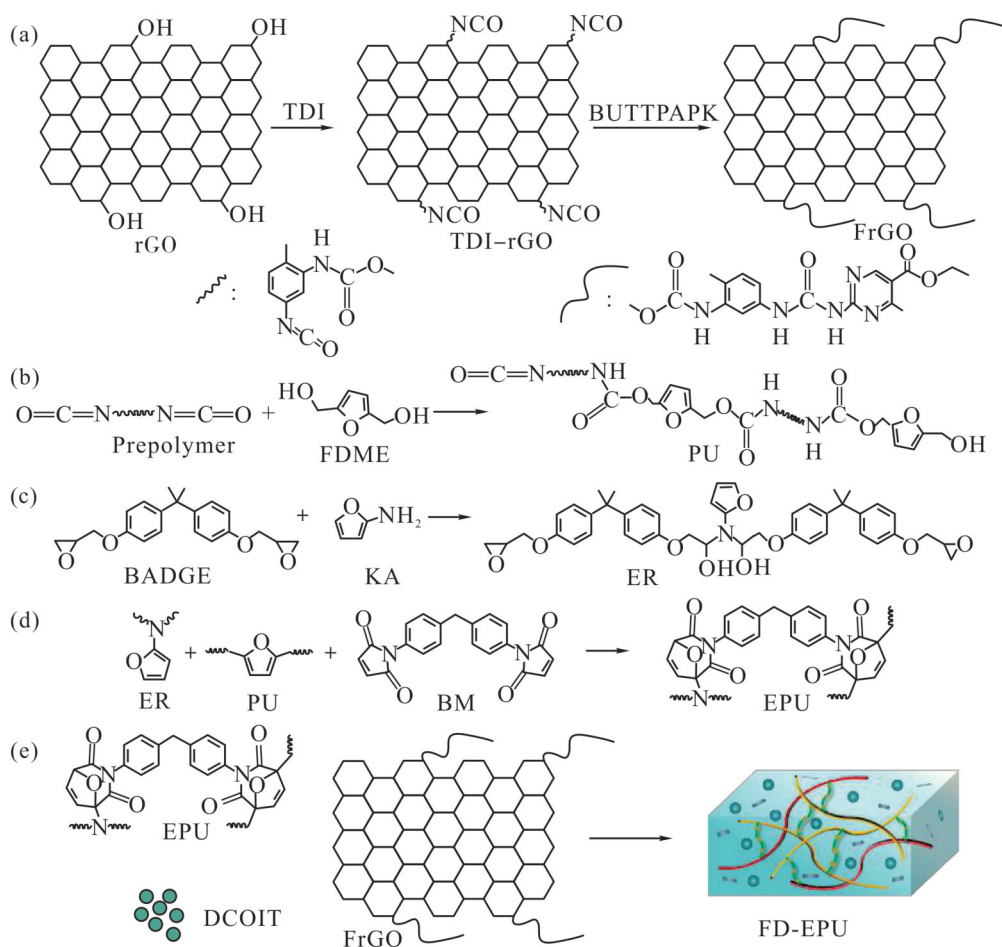


Fig. 6 Synthesis roadmap for (a) FrGO, (b) PU, (c) open-loop ER, (d) EPU and (e) FD-EPU^[21]

刘保华教授课题组^[22]用二乙胺(DEA)将环氧树脂(E-44)开环并将开环环氧树脂(RO-EP)引入到由异佛尔酮二异氰酸和聚(碳酸亚丙酯)二醇(PCPD)制备的预聚体中,合成了一系列不同环氧量的改性聚氨酯防腐涂料。结果表明,RO-EP改性聚氨酯乳液具有良好的贮存稳定性和耐冻融性;随着RO-EP含量的增加,胶膜的防腐蚀能力变强,当RO-EP的含量为10%时,胶膜的防腐蚀能力最强;当RO-EP的含量增加到15%时,胶膜变脆,附着力及防腐蚀能力变差。

2.3 环氧改性无异氰酸酯聚氨酯

传统的溶剂型聚氨酯除了使用溶剂外,其合成原料的毒性及其不可再生性同样是聚氨酯生产工艺存在的一个重要问题。传统商业化生产异氰酸酯的方法大都采用光气法,该种生产方法以剧毒的光气为原料,且生产过程中会产生大量氯化氢,这对生产的安全操作、尾气处理、设备防腐、环保安全等提出严格要求^[23]。因此,无异氰酸酯聚氨酯(Non-

isocyanate polyurethanes)作为传统聚氨酯的替代品引起了工业界的兴趣。通常无异氰酸酯聚氨酯具有较差的硬度和较低的玻璃化转变温度,利用环氧树脂改性无异氰酸酯聚氨酯可以提高聚氨酯的交联密度,改善聚氨酯的性能^[24]。

周启欣教授课题组^[25]利用以环状碳酸酯和2种不同官能度、不同类型的环氧树脂制备了水性环氧改性NIPU涂料,研究了环氧树脂的含量和不同环氧树脂对改性涂料的影响。结果表明,环氧树脂中芳香环的存在会提高改性涂料的玻璃化转变温度;环氧树脂含量越少,官能度越小,改性涂料中氨基甲酸酯键的含量越少,涂料的热稳定性越高;改性涂料的力学性能受到环氧树脂的软硬段含量的影响,软段含量越高,改性涂料的伸长率越好,硬段含量越高,改性涂料的弹性模量和拉伸强度越高。

2.4 环氧改性生物基聚氨酯

由于大多数聚氨酯的原料异氰酸酯和多元醇都

是由石油衍生出的,这对于环境保护和资源的利用提出了挑战。因此,利用可再生原料替代合成生物基聚氨酯的研究越来越受到关注。生物基聚氨酯本身的热稳定性较差,硬度较低,吸水率较高,利用环氧树脂改性聚氨酯可以提高材料的热稳定性,提高材料的硬度和交联密度,降低其吸水率。

李学教授课题组^[26]基于二苯甲烷二异氰酸酯型聚氨酯,利用蓖麻油部分替代聚四亚甲基醚二醇(PTMG)合成了含支链的聚氨酯预聚物,之后利用不同环氧值的环氧树脂对预聚物进行进一步改性,制备出了环氧改性蓖麻油基阳离子水性聚氨酯乳液及胶膜,并研究了环氧树脂的种类和用量对改性聚氨酯乳液和膜性能的影响。结果表明,添加7%的环氧树脂扩链后制备的改性聚氨酯乳液粒径小、外观好、贮存稳定性好;以该改性树脂制备的黏合膜具有更好的力学性能、更低的吸水率。

任龙芳教授课题组^[27]以环氧氯丙烷改性木质素(Epichlorohydrin modified lignin)为生物基组分,制备了一系列木质素基水性聚氨酯(ELWPU),研究了改性聚氨酯薄膜的形貌、结晶度、热行为、耐水性和力学性能。结果表明,ELG的引入显著改变了WPU的性质,增强了ELWPU膜的热稳定性。与未改性的WPU相比,ELWPU薄膜的吸水率显著下降,疏水性显著上升。

杨越超教授团队^[28]以液化蝗虫木屑衍生物、二苯甲烷二异氰酸酯和环氧树脂为原料,合成了环氧树脂改性的生物基聚氨酯包覆尿素颗粒,研究了该种包覆材料中氮的释放特性、涂层含量和不同EP含量之间的关系。研究表明,环氧改性材料与未改性的材料相比表现出较低的孔隙率和吸水率。该团队之后又利用高不饱和度的废弃煎炸油制备出废弃煎炸油醇,以废弃煎炸油醇、二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)和环氧树脂E44为原料,制备出环氧改性废弃煎炸油基水性聚氨酯材料,研究了环氧树脂含量对改性聚氨酯性能的影响^[29]。研究表明,随着环氧树脂添加量的提高,涂层的孔隙率和吸水率先减小后增大,这是由于过量的环氧树脂阻碍了异氰酸酯基与羟基的反应,降低了材料的交联密度;与未改性的聚氨酯相比,环氧改性后的聚氨酯材料具有更好的耐热性能且保持较好的生物可降解性。

3 环氧树脂改性聚氨酯的应用

通过环氧树脂的改性,聚氨酯本身耐热性和耐水性差、附着力不足的问题得以改善,同时其防腐能力、力学性能、耐磨性得到增强。环氧树脂改性聚氨酯由于其优异的性能,在涂料、胶黏剂和密封材料等领域有着重要的应用。

3.1 涂料应用

环氧树脂改性聚氨酯在涂料领域的应用最为广泛,常用作防腐涂料,应用于各种腐蚀环境。聚氨酯涂料涂层的防腐作用机制是屏障保护,其作为外层防止腐蚀性离子与基材表面直接接触,进而起到保护基材的作用。环氧树脂改性可以提高聚氨酯与基体之间的附着力,减少腐蚀介质的渗透以提高防腐能力。刘保华教授课题组^[22]制备了环氧改性聚氨酯并发现当开环环氧树脂质量分数为10%时,涂层在168 h盐雾环境中仍完好无损,且在质量分数3.5%的盐水中浸泡30 min后,腐蚀介质仍没有渗入涂层内部。田丽梅教授团队^[21]和蒲泽军等^[30]都在环氧改性的聚氨酯中添加了功能化的氧化石墨烯,制备出防腐性能优异的环氧树脂改性的聚氨酯涂料。

除了防腐涂料,在环氧改性聚氨酯树脂内添加添加剂或者功能材料后可以制备出各种功能涂料。张伟刚等^[31]利用环氧树脂和聚氨酯机械共混,添加片状黄铜粉、硅烷偶联剂和界面改性剂后制备出了力学性能优异且光泽度低的低辐射涂料,该种涂料更好地满足了各种红外隐身涂层设备的工程要求。Herrera等^[32]通过在氟化环氧改性聚氨酯中添加偶氮苯衍生物(Azo)制备出一种光响应涂料。如图7(a)所示,该材料的润湿性是光可控的,可在紫外光和可见光的照射下改变表面的亲疏水性能。Li等^[33]利用可再生环氧化大豆油与蓖麻油酸的开环反应,得到了一种高羟值植物油多元醇,并以该多元醇为原料制备出环氧改性聚氨酯。他们通过向改性聚氨酯中添加单羟基封端的聚二甲基硅氧烷,获得了一种生物基防污涂料,如图7(b)所示。该种涂料表现出极好的防油墨和自清洁性能,水滴、酱油、碳墨、十六烷、米糠油可以从涂层表面滑落而不会留下任何痕迹。

3.2 密封材料应用

利用环氧树脂改性聚氨酯,增加了材料的交联

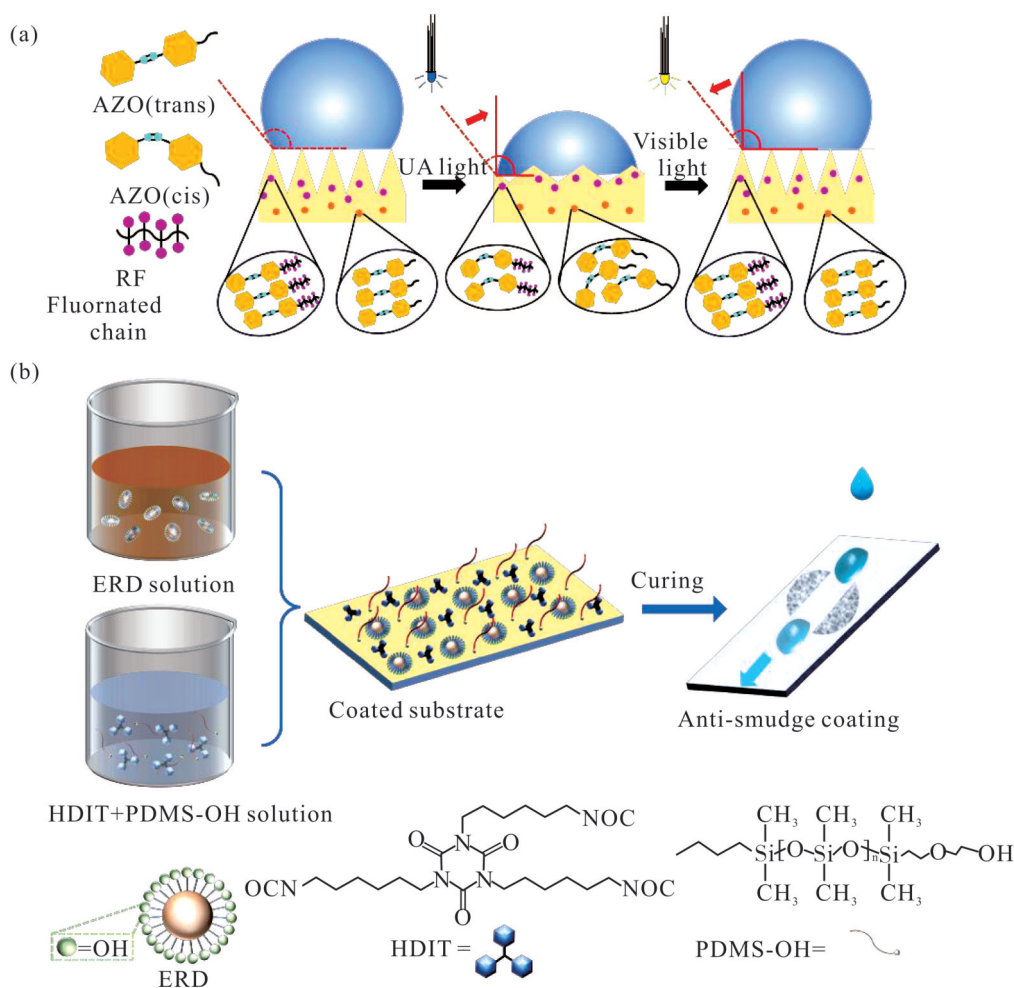


Fig. 7 (a) Variation process of surface wetting properties of photoresponsive coatings with added azobenzene derivatives under different light^[32]; (b) preparation mechanism of epoxy-modified polyurethane antifouling coatings with added polydimethylsiloxane^[33]

密度,使改性材料具有良好的抗渗透性,可用于制作密封胶,应用于建筑接缝、汽车制造、路面接缝等领域,起到填补缝隙保证密封性的效果。陈淼等^[34]利用环氧树脂改性芳香族聚氨酯预聚体,并与脂肪族聚氨酯预聚体进行复配,制备出了环氧改性聚氨酯密封胶。该密封胶用于客车的制造过程,具有优异的耐高温高压和防腐蚀能力,且不会影响客车的电泳过程。

环氧改性聚氨酯还可以用于电子封装领域。例如环氧改性的聚氨酯可以作为防水封灌材料,保护水下工作的电子器件。该种材料需要具有良好的透声性能、降噪性能及耐冲击性能。李晓蕾等^[35]以丁羟胶为原料,制备出环氧改性的丁羟胶型聚氨酯弹性体,用于电子器件的防水封灌。与未改性的聚氨

酯封灌材料相比,改性后的聚氨酯具有优异的耐水性能。

3.3 胶黏剂应用

环氧树脂改性聚氨酯具有良好的黏合性能,可以用于制备胶黏剂,实现快速、可靠的连接。这类胶黏剂可以用于各种材料的黏结,如金属、玻璃、塑料等。陈慧琴等^[36]以混合蜡乳液、天然乳胶和水性聚氨酯乳液为原料,通过环氧树脂共混改性制备出一种纸塑黏合剂,具有稳定性好、成膜能力和黏结性能强,无毒且易于使用的优点。该黏合剂可用于医用包装材料领域,应对目前医用包装材料使用的黏合剂存在的高温导致黏结性能下降的问题。董永兵等^[37]以聚酯二醇、异佛尔酮二异氰酸酯和环氧树脂等材料为原料,采用相转化法合成了环氧树脂改性

的水性聚氨酯胶黏剂。与未改性的胶黏剂相比,改性胶黏剂的热稳定性和力学性能明显提高。

3.4 灌浆材料

聚氨酯灌浆材料易于穿透小裂缝和空隙,具有良好的流动性和可注射性,常用于连接和支撑矿井中的薄弱结构,硬质聚氨酯泡沫就是该材料的典型代表。但是由于矿井环境通风差、气体含量高的特点、聚氨酯泡沫的高度易燃性以及反应过程中高热量释放的原因,聚氨酯泡沫的应用被限制。利用环氧树脂改性聚氨酯泡沫材料,同时添加功能材料,可以在保证安全性的同时提高改性材料的强度。丁运生教授课题组^[38]在环氧树脂和聚氨酯反应体系中引入水玻璃,制备了一种改性聚氨酯材料。该材料在具有较低反应放热能力的同时,具有较高的压缩强度,可用于严格的地下矿井开采灌浆。

3.5 其他材料

环氧树脂改性聚氨酯用作缓释肥料。生物基聚氨酯作为包覆材料对尿素进行包覆,可以控制肥料的释放速率,解决肥料利用率低的问题,同时起到保护环境的效果。利用环氧树脂改性生物基聚氨酯可以改善包覆聚氨酯的营养缓释特性,减缓水分子的渗入速度,从而提供对氮释放的额外控制^[39]。杨越超教授团队^[28, 29]制备了2种环氧树脂改性生物基聚氨酯包覆材料,用于包覆尿素颗粒。2种改性材料都具有优良的缓释特性,较低的孔隙率和较好的生物可降解性,能够有效的控制氮肥的释放速度。

4 结语

本文综述了聚氨酯及其改性手段,将聚氨酯分为传统溶剂型聚氨酯、水性聚氨酯、无异氰酸酯聚氨酯和生物基聚氨酯4类,着重介绍了化学共混改性中环氧树脂改性的研究进展以及在涂料、密封材料、胶黏剂等领域的应用情况。利用环氧树脂对聚氨酯进行改性,所得材料的性能与未改性的聚氨酯相比有较明显的改进。未来环氧树脂改性聚氨酯的发展方向主要集中在环保性和可持续性、生物降解型、功能型涂料、智能化制造等几个方面。

(1)随着人们环保意识的提高,环氧树脂改性聚氨酯的生产和使用迎合国家环保要求。开发低污

染、低能耗的生产工艺,使用可再生原料生产环氧改性聚氨酯将成为未来研究的重点。

(2)开发具有生物降解性的环氧树脂改性聚氨酯,可以在满足使用要求的同时,减少对环境的污染,这也是未来研究的一个重要方向。

(3)开发具有特殊性能的环氧改性聚氨酯涂料,在满足保护作用的同时,兼顾其他特殊性能,满足某些特定需求。

(4)随着工业的发展,智能化制造将成为未来制造业的主要趋势。环氧树脂改性聚氨酯的生产过程也需要实现智能化,通过自动化和信息化技术提高生产效率和质量。

参考文献:

- [1] Bayer O. Das di-isocyanat-polyadditionsverfahren (polyurethane) [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1947, 59: 257-272.
- [2] Zhang J, Qin W, Chen W, *et al.* Integration of antifouling and anti-cavitation coatings on propellers: a review[J]. *Coatings*, 2023, 13: 1619.
- [3] 周鑫, 易玉华, 陈智兴. 扩链剂对MDI型聚氨酯结构与性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(6): 15-21.
Zhou X, Yi Y H, Chen Z X. Chain extender on the MDI type polyurethane[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(6): 15-21.
- [4] 周旸, 陈枫, 谌东中. 无机纳米填料改性聚氨酯研究及其应用进展[J]. *高分子通报*, 2015(12): 15-21.
Zhou Y, Chen F, Chen D Z. Research on polyurethane modified by inorganic nanofillers and its application progress[J]. *Polymer Bulletin*, 2015(12): 15-21.
- [5] Xie F, Zhang T, Bryant P, *et al.* Degradation and stabilization of polyurethane elastomers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 90: 211-268.
- [6] 张晓宇, 殷鹏, 林文博, 等. 有机硅改性聚氨酯的自修复及环境响应行为[J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(10): 119-128.
Zhang X Y, Yin P, Lin W B, *et al.* Self-healing and environmental response behavior of silicone modified polyurethanes[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2023, 39(10): 119-128.
- [7] Karna N, Joshi G M, Mhaske S T. Structure-property relationship of silane-modified polyurethane: a review[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 176: 107377.
- [8] 纪拓, 张跃宏, 马菲, 等. 可循环利用的生物基环氧树脂类玻璃高分子材料的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(8): 165-174.
Ji T, Zhang Y H, Ma F, *et al.* Research progress of recyclable

- biomass-based epoxy resin glass polymer materials[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2023, 39(8): 165-174.
- [9] Hsieh K H, Han J L, Yu C T, *et al.* Graft interpenetrating polymer networks of urethane- modified bismaleimide and epoxy (I): mechanical behavior and morphology[J]. *Polymer*, 2001, 42: 2491-2500.
- [10] 叶姣凤, 王飞, 左洋, 等. 兼具高强度、高韧性和自修复性能的环氧树脂改性热可逆聚氨酯[J]. *材料研究学报*, 2023, 37(4): 257-263.
- Ye J F, Wang F, Zuo Y, *et al.* Epoxy- modified thermally reversible polyurethanes with high strength, high toughness and self-repairing properties[J]. *Journal of Materials Research*, 2023, 37(4): 257-263.
- [11] Shen D, Shi S, Xu T. Synthesis and performance evaluation of epoxy resin - modified shape memory polyurethane sealant[J]. *Journal of Testing and Evaluation*, 2018, 46: 1452-1461.
- [12] Cao X, Dong H, Li C M. New nanocomposite materials reinforced with flax cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 899-904.
- [13] Cao X, Habibi Y, Lucia L A. One-pot polymerization, surface grafting, and processing of waterborne polyurethane- cellulose nanocrystal nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19: 7137-7145.
- [14] 张翔, 尚玉栋, 贺江平, 等. 环氧树脂基水性聚氨酯改性研究[J]. *针织工业*, 2022(10): 23-27.
- Zhang X, Shang Y D, He J P, *et al.* Modification of epoxy resin-based waterborne polyurethane[J]. *Knitting Industry*, 2022(10): 23-27.
- [15] 董伟, 陈政, 辛中印, 等. 环氧树脂改性水性聚氨酯皮革涂饰剂的性能研究[J]. *皮革科学与工程*, 2011, 21(4): 45-49.
- Dong W, Chen Z, Xin Z Y, *et al.* Study on the properties of epoxy-modified waterborne polyurethane leather finishing agent [J]. *Leather Science and Engineering*, 2011, 21(4): 45-49.
- [16] 刘鹤, 徐徐, 商士斌, 等. 环氧树脂复合富马海松酸改性水性聚氨酯的合成及性能研究[J]. *林产化学与工业*, 2014, 34(5): 122-126.
- Liu H, Xu X, Shang S B, *et al.* Synthesis and properties of epoxy resin composite fumaric acid-modified waterborne polyurethane [J]. *Forest Products Chemistry and Industry*, 2014, 34(5): 122-126.
- [17] 唐慧, 杨建军, 吴庆云, 等. 环氧树脂改性含硅自消光水性聚氨酯树脂的制备及性能[J]. *精细化工*, 2020, 37(10): 2099-2104.
- Tang H, Yang J J, Wu Q Y, *et al.* Preparation and properties of epoxy- modified silicone- containing self- matting waterborne polyurethane resin[J]. *Fine Chemical Industry*, 2020, 37(10): 2099-2104.
- [18] Wu G, Kong Z, Chen J, *et al.* Preparation and properties of waterborne polyurethane/epoxy resin composite coating from anionic terpene-based polyol dispersion[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77: 315-321.
- [19] Nishino T, Asaoka S, Nakamae K. Incorporation of methyl groups into hard segments of segmented polyurethane: microphase separation and adhesive properties[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2001, 21(1): 71-75.
- [20] Cheng L, Zhu N, Ni Z, *et al.* Enhancing the mechanical and thermal properties of waterborne polyurethane composites with thermoset epoxy resin microspheres[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44: 9896-9902.
- [21] Tian W, Wang S, Wang C, *et al.* An epoxy-modified polyurethane composite coating with repetitive self-healing function for anti-cavitation, anticorrosion, and antifouling applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 146849.
- [22] Xiao Y, Ou W, He Z, *et al.* Synthesis of poly (propylene carbonate) diol- based waterborne polyurethane modified by epoxy resin with anticorrosion properties[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2024, 21: 319-328.
- [23] Gomez- Lopez A, Elizalde F, Calvo I, *et al.* Trends in non-isocyanate polyurethane (NIPU) development[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57: 12254-12265.
- [24] He X, Xu X, Wan Q, *et al.* Synthesis and characterization of dimmer-acid-based nonisocyanate polyurethane and epoxy resin composite[J]. *Polymers*, 2017, 9: 649.
- [25] Ling Z, Zhang C, Zhou Q. Synthesis and characterization of 1 K waterborne non- isocyanate polyurethane epoxy hybrid coating [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 169: 106915.
- [26] Liu X, Sun F, Liu Y, *et al.* Synthesis and properties of castor oil - based cationic waterborne polyurethane modified by epoxy resin [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2024, 302: 13-22.
- [27] Ren L, Zhao Y, Qiang T, *et al.* Synthesis of a biobased waterborne polyurethane with epichlorohydrin- modified lignin [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2019, 40: 1499-1506.
- [28] Zhang S, Yang Y, Gao B, *et al.* Bio- based interpenetrating network polymer composites from locust sawdust as coating material for environmentally friendly controlled- release urea fertilizers[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64: 5692-5700.
- [29] Liu X, Yang Y, Gao B, *et al.* Environmentally friendly slow-release urea fertilizers based on waste frying oil for sustained nutrient release[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5: 6036-6045.
- [30] Pu Z, Pang J, He X, *et al.* Interpenetrating network structure design and corrosion resistance of high-performance waterborne polyurethane coating modified by epoxy resin and functionalized

- graphene oxide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140: e53717.
- [31] Zhang J, Zhang W, Guan Q, *et al.* Preparation and properties of epoxy resin and polyurethane blend resin-based low-infrared-emissivity coatings[J]. *Coatings*, 2022, 12: 1708.
- [32] Herrera J M, Penoff M E, Galante M J. Reversible photo-controllable surface wettability of epoxy-polyurethane smart coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 179: 107509.
- [33] Li M, Wei D, Zhang W, *et al.* Development of biobased polyol from epoxidized soybean oil for polyurethane anti-smudge coatings[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139: e53101.
- [34] 陈淼, 王志昂, 陈肖宇, 等. 客车用环氧改性聚氨酯密封胶的制备及应用[J]. *聚氨酯工业*, 2023, 38(4): 47-50.
- Chen M, Wang Z A, Chen X Y, *et al.* Preparation and application of epoxy-modified polyurethane sealants for passenger cars[J]. *Polyurethane Industry*, 2023, 38(4): 47-50.
- [35] 李晓蕾, 李根, 夏超, 等. 环氧改性聚氨酯防水灌封材料的合成及性能研究[J]. *热固性树脂*, 2017, 32(6): 51-53.
- Li X L, Li G, Xia C, *et al.* Synthesis and performance study of epoxy-modified polyurethane waterproof potting materials[J]. *Thermosetting Resin*, 2017, 32(6): 51-53.
- [36] Chen H, Jiang B, Cai Z Q. Preparation and properties of paper-plastic laminating adhesive used for medical packaging materials[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2015, 26: 1065-1069.
- [37] 董永兵, 王刚, 周艳明, 等. 环氧树脂改性水性聚氨酯胶黏剂的制备及性能[J]. *中国皮革*, 2021, 50(8): 104-108.
- Dong Y B, Wang G, Zhou Y M, *et al.* Preparation and properties of epoxy-modified waterborne polyurethane adhesives[J]. *China Leather*, 2021, 50(8): 104-108.
- [38] Mei F, Wang S, Dong X, *et al.* Preparation and performance enhancements of low-heat-releasing polyurethane grouting materials with epoxy resin and water glass[J]. *Applied Sciences*, 2022, 12: 6397.
- [39] 段路路. 缓控释肥料养分释放机理及评价方法研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2009.
- Duan L L. Mechanism and evaluation of nutrient release of slow and controlled-release fertilizers[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2009.

Progress in Research of Epoxy Resin Modified Polyurethane

Xinyu Qi¹, Yang Wang¹, Lanxuan Liu¹, Wenrui Chen¹, Pan Tian¹, Zenghui Feng¹, Yan Xiao²

(1. China Academy of Machinery Wuhan Research Institute of Materials Protection Co., Ltd., Wuhan 430000, China; 2. CRRC Yangtze Co., Ltd., Wuhan 430200, China)

ABSTRACT: Polyurethane is a widely used polymer material, which can be divided into four categories: traditional solvent-based polyurethane, waterborne polyurethane, cyanate polyurethane and bio-based polyurethane. Due to ester bond, ether bond and biuret groups in polyurethane molecular chain, the storage stability, thermal stability and water resistance of polyurethane materials are poor, which affects the further application of polyurethane materials. The modification of epoxy resin can increase the crosslinking degree of the material, reduce the water absorption rate of the material, improve the comprehensive mechanical properties of the material without affecting some special properties of the material itself. Modified polyurethane materials have important applications in coatings, sealing materials, adhesives, grouting materials and other fields, are the most widely used in the field of coatings, commonly used as anti-corrosion coatings on the surface of bridges, ships and offshore work platforms. This paper mainly introduced the research progress and application of epoxy modified polyurethane, and put forward the prospect of the research direction of epoxy modified polyurethane.

Keyword: epoxy resin; modification; polyurethane