

梳状文化结构对水性聚氨酯流变及薄膜性能的影响

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2026.2003

欧阳增信¹ 王胜鹏²

王小君² 乐翔²

陈八斤² 裴克梅¹

1. 浙江理工大学

化学与化工学院

浙江 杭州 310018

2. 传化集团有限公司

浙江 杭州 311215

摘要:通过将单硬脂酸甘油酯(GMS)引入水性聚氨酯(WPU)主链构建梳状文化结构,成功合成了一系列不同GMS含量的水性聚氨酯分散体。系统考察了GMS含量变化对WPU分散体抗剪切稀化性能及薄膜性能的影响。

采用流变仪对耐剪切稀化性能进行研究,发现在低剪切速率下,梳状文化改性样品展现出较好的耐剪切稀化能力;而在高剪切速率下,由于分散体内部高分子链瞬态网络结构的形成增强了颗粒抵抗形变的能力及分散体粒径的增大,协同促使WPU分散体仍具有一定的耐剪切稀化性能。薄膜性能测试结果表明,当N210(聚醚多元醇)与GMS质量比为9:1时(N9G1薄膜),其断裂伸长率保持在820%左右,拉伸强度也达到17.1 MPa,综合力学性能得到显著提升。梳状文化水性聚氨酯为调控水性聚氨酯流变性能提供了新思路,可应用于涂料、油墨、化妆品等相关领域。

关键词:水性聚氨酯;梳状文化;剪切稀化;单硬脂酸甘油酯

中图分类号: TQ323.8; TB324

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2026)02-0016-10

引文格式: 欧阳增信,王胜鹏,王小君,等.梳状文化结构对水性聚氨酯流变及薄膜性能的影响[J].包装学报,2026,18(2):16-25.

1 研究背景

聚氨酯是一种典型的嵌段共聚物,其基本结构由硬段和软段两部分构成。硬段通常由异氰酸酯与扩链剂(如低分子量二醇或二胺)反应生成,形成刚性链段,提供材料的强度、硬度和耐热性;软段则由长链多元醇(如聚醚或聚酯)构成,形成柔性链段,赋予材料弹性和柔韧性^[1-2]。基于聚氨酯这种独特的结构,可以通过改变反应原料,如扩链剂、异氰酸盐及中和剂等^[3],从而赋予了聚氨酯更多的特性,如超疏水、阻燃、自愈性等。水性聚氨酯(WPU)是指以水作为分散介质的聚氨酯,因其安全环保、无毒和

优异的性能而被广泛应用于涂料、油墨、黏合剂和其他应用领域^[1]。

然而,传统WPU具有干燥速度慢、初始黏接强度不高、耐水性及耐热性不足等缺点。国内外研究人员主要通过在聚氨酯链中接枝硅、环氧树脂、聚丙烯酸酯和有机氟来提高WPU的性能^[4]。显然,这些改性材料大部分来源于不可再生的化石资源,不仅污染环境,价格还高昂。而生物基改性材料不仅环境友好、可持续,还具有无毒、生物相容性好的特点。开发石油产品的替代品用于制造生物基水性聚氨酯是减少碳排放的有效手段,也是对当前能源消耗不断升级困境的建设性回答^[5]。Wang X.等^[6]在蓖麻油中成功

收稿日期: 2025-10-11

基金项目: 浙江省“尖兵领雁+X”科技计划项目(2025C01180)

作者简介: 欧阳增信,男,硕士生,主要研究方向为高分子材料的改性, E-mail: 2086874765@qq.com

通信作者: 裴克梅,女,教授,博士生导师,主要从事高分子材料的合成与改性研究, E-mail: peikeimei@zstu.edu.cn

制备生物基水性聚氨酯分散体, 通过将不同量的海藻酸钠水溶液与这些生物基水性聚氨酯分散体混合, 制备了一系列性能优异的复合分散体和薄膜。

在工业实际应用中, 除了优异的膜性能外, 水性聚氨酯的流变性也至关重要。流变特性是决定聚合物材料的可加工性和最终使用特性的重要因素^[7], 其对聚合物加工过程中的流动性能、储存过程中的稳定性以及薄膜固化过程中的表面平整度都有很大影响^[8]。通常, 流体分为牛顿流体和非牛顿流体两大类。牛顿流体表现出恒定的黏度, 而非牛顿流体则表现出剪切稀化、剪切增稠等现象^[9]。对绝大部分高分子溶液来说, 剪切稀化是普遍存在的现象, 但在有些情况下, 剪切稀化严重阻碍了施工作业, 如印花染整行业, 在高速剪切下希望染料仍然能保持一定的黏度。N. Y. Akhanova 等^[10]研究了不同富勒烯含量对聚氨酯流变性的影响。结果表明, 所制备的树脂的流变性取决于所用异氰酸酯和富勒烯的类型。A. M. Borrero-López 等^[11]全面研究了加工变量(温度、搅拌速度)和二异氰酸酯交联剂类型对基于木质素和蓖麻油的液体和凝胶状聚氨酯的流变性能影响。结果表明, 加工条件也显著影响其流变特性。由此可见, 对聚合物流体流动行为进行研究, 了解化学、形态学和流变学之间的关系, 对评估材料的加工性是必要的^[12]。

目前, 研究人员对水性聚氨酯的力学性能、生物可持续性进行了大量研究, 却鲜有人对其流变性进行较为深入地探讨。基于此, 本研究在聚氨酯主链结构上引入生物基材料单硬脂酸甘油酯(GMS)进行梳状文化改性, 并对其流变性进行研究; 此外, 还对复合膜的性能进行了研究, 综合探讨了GMS及用量对WPU分散体的剪切稀化现象和复合膜性能的影响, 旨在提高水性聚氨酯的耐剪切稀化性能。

2 实验部分

2.1 实验原料与仪器

1) 实验原料

聚醚多元醇(N210), 工业品, 分子量为1000, 由济宁百川化工有限公司提供, 使用前在真空烘箱中于120℃干燥6 h; 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 工业纯, 由山东嘉鹰化工科技有限公司提供; 单硬脂酸甘油酯(GMS)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL), 工业纯, 由上海姆克林生化科技有限

公司提供; N-甲基二乙醇胺(MDEA)为亲水扩链剂, 由上海溢恩化学科技有限公司提供, 使用前在恒温烘箱中于120℃干燥2 h; 三羟甲基丙烷(TMP), 分析试剂, 由上海溢恩化学科技有限公司提供; 聚乙二醇(PEG-2000), 工业纯, 由广州华辉化工有限公司提供, 使用前在恒温烘箱中于120℃干燥2 h; 乙二胺(EDA), 分析试剂, 由成都科龙化工有限公司提供; 3,4-二羟基苯甲酸(DBA), 由上海姆克林生化科技有限公司提供; 丙酮, 分析试剂, 由湖州双林化工科技有限公司提供。未经特殊说明的材料均按公司原样使用。

2) 实验仪器

动态激光散射粒度分析仪, Zetasizer Nano ZS型, 英国马尔文仪器有限公司; 旋转黏度计, NDJ-8S型, 上海力辰仪器科技有限公司; 旋转流变仪, MCR 302型, 安东帕(上海)商贸有限公司; 万能试验机, HT-140 SC型, 广东海达仪器有限公司; X射线衍射仪(XRD), Bruker型, 广东贝拓科学技术有限公司; 光学接触角分析仪, DSA 100型, 上海邦典机电设备有限公司; 激光散射粒度分析仪, Zetasizer Nano ZS型, 英国马尔文仪器有限公司。

2.2 WPU-GMS 分散体的合成

首先, 对N210进行干燥脱水处理, 再将N210和GMS加入配备机械搅拌器、温度计和冷凝管的干燥四口烧瓶中, 在35℃下搅拌0.5 h, 然后升温至80℃并加入催化剂(DBTDL), 在N₂气氛下反应3 h。在反应过程中, 使用标准二丁胺返滴定法监测异氰酸酯基(-NCO)含量和反应产率^[13]。再将温度降低至50℃, 滴加MDEA溶液, 将TMP作为交联剂添加到聚氨酯预聚物中, 反应0.5 h。然后, 升温至60℃, 加入PEG-2000, 继续反应4 h, 在此过程中, 使用丙酮作为稀释剂降低预聚物的黏度。随后降温至15℃并加入EDA进行后扩链, 反应0.5 h。最后, 将DBA作为中和剂和去离子水同步加入并高速搅拌0.5 h。通过旋转真空蒸发仪从分散体中除去丙酮, 从而获得WPU-GMS分散体。WPU-GMS合成路径示意图如图1所示。

通过保持R(R为异氰酸酯基与羟基的摩尔比)一定的条件下, 调整N210和GMS的质量比分别为9:1、7:1和7:3制成WPU-GMS分散体, 分别命名为N9G1、N7G1、N7G3, 参考样品命名为N1G0(未加入GMS)。

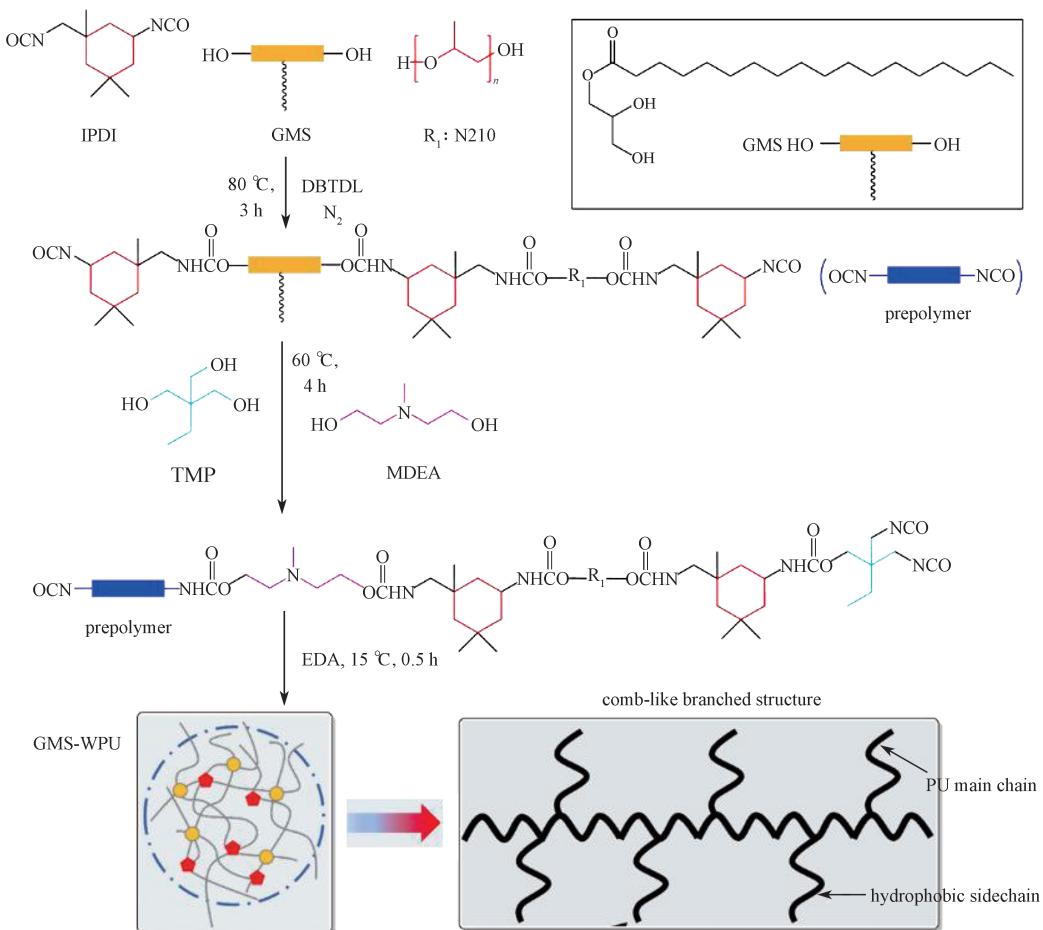


图1 WPU-GMS 分散体的合成路径示意图

Fig. 1 Schematic diagram illustrating the synthesis pathway of WPU-GMS dispersion

2.3 WPU-GMS 薄膜的制备

在干净的聚四氟乙烯模板上浇注 WPU 分散体，形成均匀一致的哑铃型薄层，再将薄层在室温下静置 24 h，以达到自然风干的目的，然后将所得薄膜在 120 °C 的恒温烘箱中干燥 25 min，获得厚度约为 0.3 mm 的 WPU-GMS 薄膜。

2.4 流变测定

使用 NDJ-8S 旋转黏度计在 25 °C 下进行 WPU 分散体黏度测量，用来初步评估其流变性能。使用 MCR 302 旋转流变仪通过平行板测量系统进行流变性测定。在稳态剪切测试过程中，所有样本都选择 25 mm 的板，两个平行板之间的工作间隙控制在 0.1 mm；为避免 WPU 成膜对测试的影响，在平行板最外圈用矿物油密封 WPU，25 °C 下进行测试。在动态剪切测试过程中，为确保测试保持在线性黏弹性区域内，根据振幅扫描结果（提供参考），选择 1% 的受控剪切应变^[14]；并在恒定温度 25 °C 和 0.1~100.0

rad/s 的频率范围内进行应变扫描，以获得分散体的线性黏弹性范围^[13]。

2.5 拉伸试验

WPU 薄膜的拉伸应力 – 应变性能测试均通过万能试验机进行。根据标准 ASTM D638—2014，将干燥的哑铃型薄膜标准样品通过万能试验机以 100 mm/min 的拉伸速率测量薄膜的拉伸强度及断裂伸长率。

2.6 吸水率、XRD 和粒径测试

为了评估膜的吸水性，称量 1 cm × 1 cm 的干膜质量(m_1)，在室温下浸泡于水中 24 h。然后取出样品，干燥膜的表面，并测量湿重 (m_2)。吸水率 (W) 通过以下公式计算，

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%.$$

WPU 薄膜的结晶能力通过 X 射线衍射以 5 μm/min 的扫描频率在 10~90 μm 范围内测定。通过光学接触角分析仪测量所得膜的水接触角。用去离子

水将 WPU 样品稀释至 100 倍, 然后通过动态激光散射粒度分析仪测量乳液的粒径及其分布。

3 结果与讨论

3.1 梳状文化 WPU 分散体的稳态流变行为

3.1.1 梳状文化结构及密度对低剪切速率下 WPU 分散体流变性的影响

线性分子链有助于降低黏度并提高流平性能^[15]。直链结构的 WPU 表现出绝大部分高分子溶液经典的流变行为, 即剪切稀化现象^[16]。本研究探究了直链结构 WPU 对流变性的影响, 并通过控制 GMS 的添加量来调节梳状文化密度, 得到 GMS 改性后的 WPU, 分析不同 GMS 含量的 WPU-GMS 分散体在低剪切速率 ($0.1\sim100.0\text{ s}^{-1}$) 下的黏度变化, 结果如表 1 和图 2 所示。

表 1 不同 GMS 含量的 WPU-GMS 分散体在低剪切速率下的黏度变化

Table 1 Viscosity variations of WPU-GMS dispersions containing different levels of GMS at low shear rates

样品	外观	黏度 / (mPa·s)			黏度变化 / %
		6 r/min	12 r/min	30 r/min	
N9G1	乳白色	1150	944	649	-59.2
N7G1	乳白色	2621	1786	1040	-73.7
N1G0	乳白色	393	261	169	-74.8
N7G3	乳白色	252	264	262	-1.6

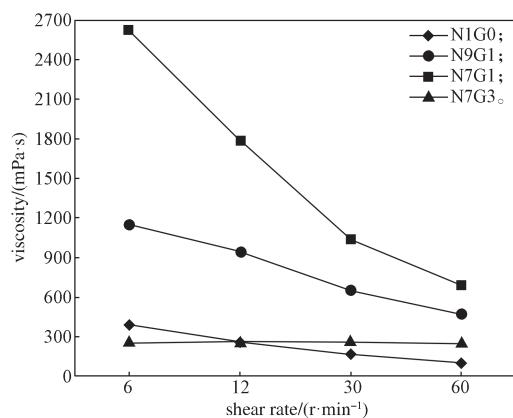


图 2 在低剪切速率下 WPU-GMS 分散体黏度与剪切速率的依赖性

Fig. 2 Dependence of WPU-GMS dispersion viscosity on shear rate at low shear rates

由表 1 可知, 随着剪切速率的逐步提高, 未改性 WPU 的黏度从 6 r/min 下的 393 mPa·s 降到 60 r/min 下的 55 mPa·s, 整体黏度降幅约 74.8%。由此可见,

直链结构 WPU 的剪切稀化行为非常显著, 表现出绝大部分高分子溶液经典的流变行为。在 N9G1 中, 随剪切速率的增大, 从初始黏度为 1150 mPa·s 降至 469 mPa·s, 降幅约为 59.2%, 耐剪切稀化的提升效果明显。N7G1 样品初始黏度为 2621 mPa·s, 最后在 60 r/min 时为 689 mPa·s, 降幅约 73.7%。尽管与 N1G0 样品 74.8% 的黏度降幅对比, N7G1 耐剪切稀化的提升效果不是特别明显, 但就剪切稀化现象而言, N7G1 本体初始黏度比 N1G0 的大得多, 初始黏度越大, 剪切稀化现象也越明显, 即黏度降幅也会越大。为了减少样品初始黏度对流变性研究的影响, 本研究选用了初始黏度与 N1G0 相近的 N7G3 样品进行对比研究, 发现 N7G3 黏度从 252 mPa·s 降至 248 mPa·s, 降幅仅为 1.6%。由此可见, 改性后 WPU 的耐剪切稀化性能有一定的提升。

但由 N7G3 样品形成的薄膜过硬, 从而导致薄膜的柔韧性急剧下降, 这可能归因于 GMS 上脂肪族侧链的逐渐引入导致整个分子骨架的侧链之间发生纠缠, 在一定程度上提高了分子间的内部密度^[5]。即使 N7G3 耐剪切稀化性能比较好, 但不具备实用价值。因此, 综合考虑后, 选用 N9G1 样品对其流变性和薄膜性能进行更加深入地研究。

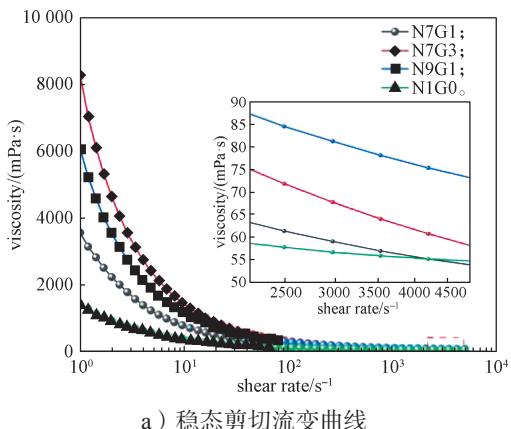
3.1.2 梳状文化结构及密度对高剪切速率下 WPU 分散体流变性的影响

为了深入研究 WPU 的流变性能, 选用旋转流变仪在高剪切速率下 ($\geq 1000\text{ s}^{-1}$) 对不同 GMS 含量的 WPU-GMS 分散体的流变性进行测试, 结果如图 3 所示。

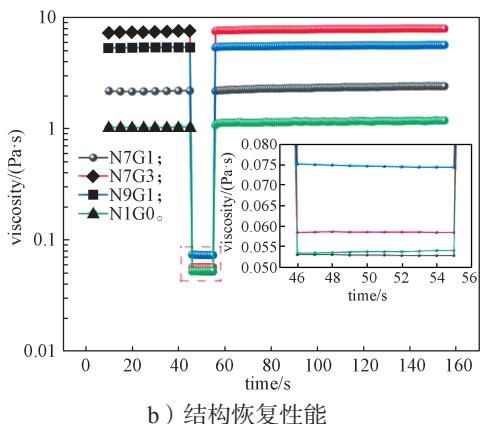
由图 3a 可以直观地看到, 随着剪切速率的增大, 所有样品的黏度变化均呈现出逐步下降趋势, 即最开始黏度均显著下降, 到 5000 s^{-1} 的高剪切速率后, 表现出类似牛顿流体的行为。值得注意的是, 初始黏度较大的 N7G3 样品从 $8000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 降到了 $60\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 初始黏度稍低的 N9G1 样品的最终黏度约为 $80\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 高于本体黏度较大的 N7G3 样品。而未改性的 N1G0 样品和预期一样, 最终黏度最小, 约为 $55\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。N7G1 样品的最终黏度与未改性样品相接近。由此可见, 梳状文化结构和文化密度均会影响其流变性能。相对来说, 相对于未改性的直链结构 WPU, 梳状文化结构具有一定的耐剪切稀化性能。N7G3 的耐剪切稀化性能不如 N9G1, 这可能是由于文化密度过高, 分子链缠结过于复杂, 在高速剪切下, 来不及从解缠

结状态恢复到之前复杂的缠结交联状态，而N9G1适度的支化有利于其缠结状态的恢复，即有利于形成瞬态网络，从而表现出更好的耐剪切稀化性能。

为了进一步验证N9G1具有最佳的耐剪切稀化性能，在三段式剪切模式下（即第一段为较低恒定剪切速率，第二段突变为高剪切速率，第三段恢复为第一段的低恒定剪切速率）进行进一步流变测试，结果如图3b所示。由图可知，N9G1样品在第二段突变为高剪切速率时，同样表现出较高的黏度，约为75 mPa·s，N1G0样品为55 mPa·s左右，N7G3则处于它们之间，N7G1与N1G0表现相近。而在第三段低恒定剪切速率下，所有样品均恢复到之前的黏度，即所有样品都具有较好的触变性，这种黏度的恢复可能与聚合物溶液中的结构恢复有关^[17]。由此可见，在所有样品中N9G1具备最佳的耐剪切稀化性能。



a) 稳态剪切流变曲线



b) 结构恢复性能

图3 不同GMS含量WPU-GMS分散体的稳态剪切流变曲线及结构恢复性能图

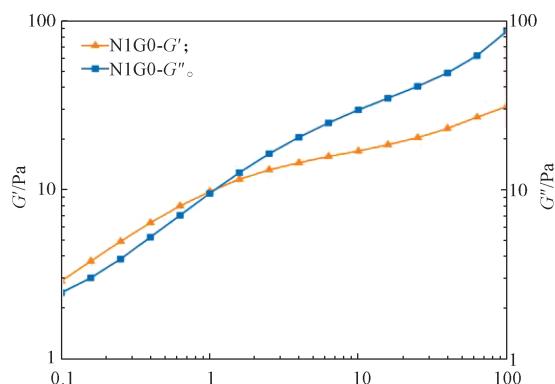
Fig. 3 Steady-state shear rheological curves and structural recovery performance of WPU-GMS dispersions with different GMS contents

3.2 梳状支化WPU分散体的动态流变行为

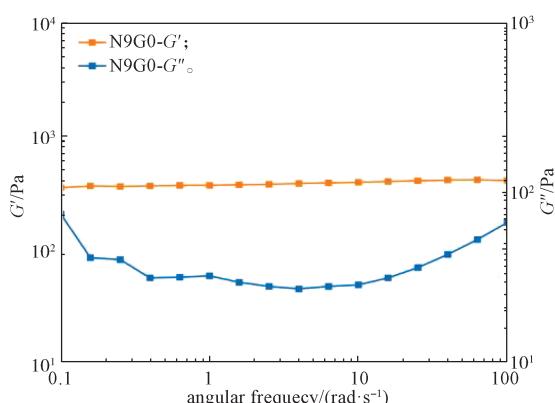
研究材料的动态流变性能对高分子材料至关重要

要，如可以通过动态流变性能来预测加工性能、评估力学性能和材料的相容性等^[18]。在流变学中，材料的储能模量和损耗模量是评估材料黏弹性最直接的方式。

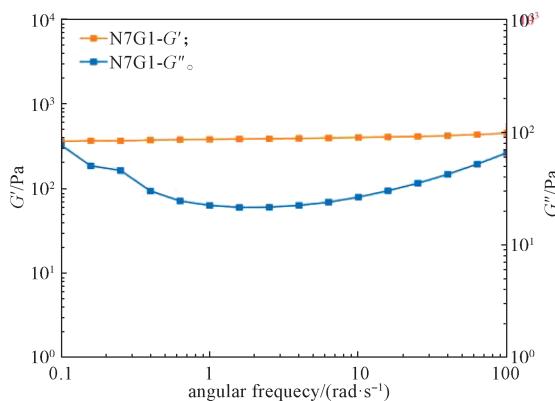
识别材料的线性黏弹性区域（LVER）是振幅扫描过程中的关键步骤^[19]。本研究选择1%的受控剪切应变，在恒定温度25℃和0.1~100.0 rad/s的频率范围内对WPU进行动态剪切测试，并将储能模量(G')和损耗模量(G'')与角频率作图，结果如图4所示。



a) N1G0



b) N9G1



c) N7G1

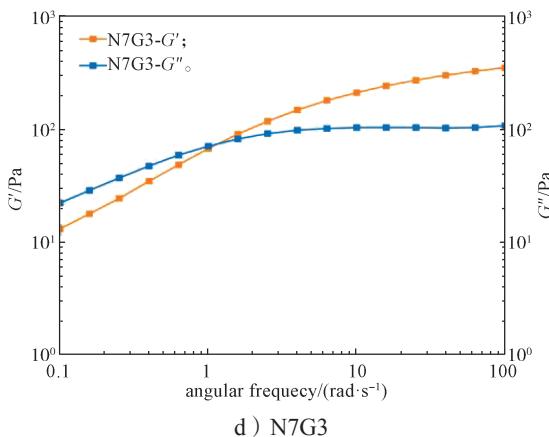


图 4 WPU-GMS 分散体的频率扫描图

Fig. 4 Frequency scan graph of WPU-GMS dispersion

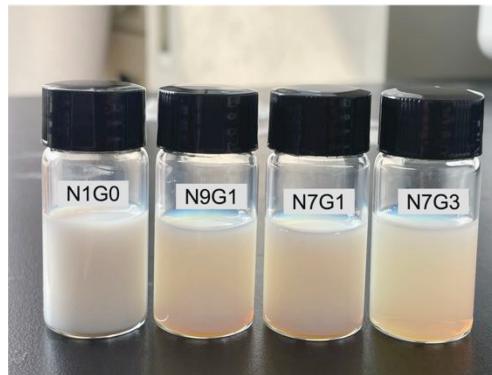
G' 和 G'' 的交叉点可以表示材料从黏弹性更强的固体到黏弹性流体的行为变化^[17]。由图 4a 可以发现, N1G0 样品从黏弹性固体到黏弹性流体的转变, 在低频率下, 材料的 G' 高于 G'' , 处于黏弹性固体行为; 随着频率的增加, G' 与 G'' 相交, 发生了流体性质的转变, 并在之后的频率范围内, G'' 处于主导地位, 材料从刚开始的黏弹性固体转变到黏弹性流体。图 4b 和 4c 中 N9G1 和 N7G1 样品表现出类似的行为, 即材料的 G' 一直高于 G'' , 属于黏弹性固体行为。而图 4d 中 N7G3 样品表现为在低频率下 G'' 高于 G' , 在频率为 1 rad/s 左右时发生转变, 表现出黏弹性固体的性质。总之, GMS 的加入使 WPU 表现出黏弹性固体行为。

3.3 梳状文化 WPU 分散体耐剪切稀化的作用机理

本研究前面已对直链结构与梳状文化结构 WPU 的耐剪切稀化性能进行了对比分析, 发现适度的梳状文化有利于 WPU 的耐高剪切性。为了进一步探究梳状文化对 WPU 分散体的耐剪切稀化作用机理, 本研究分析了不同 GMS 含量的 WPU-GMS 乳液的状态及粒径分布, 结果如图 5 所示。

由图 5a 可知, 随着 GMS 的加入, WPU 分散体颜色从乳白色逐渐变为淡蓝色到最后 N7G3 样品的蓝色透明状。由图 5b 可知, 随着 GMS 含量的增加, WPU-GMS 的粒径从 44 nm 左右增加到 144 nm 左右, 粒径没有减小反而增大, 显然和图 5a 中的 WPU 分散体的颜色变化不匹配。为此, 本研究通过多次粒径测试进行验证, 结果均保持一致。粒径的增大没有与预期一样使乳液变得更加浑浊, 而是变半透明, 这可能是由于固含量的减小降低了乳液浊度, 以及 GMS

的疏水烷基链 (C18) 通过化学键接枝至 WPU 主链, 在分散体颗粒内部形成低极性微区, 显著降低颗粒平均折射率。尽管粒径增大, 但是 WPU-GMS 乳液的光散射强度和固含量的降低, 宏观表现为透明度上升。



a) 自然光下 WPU-GMS 乳液的状态图

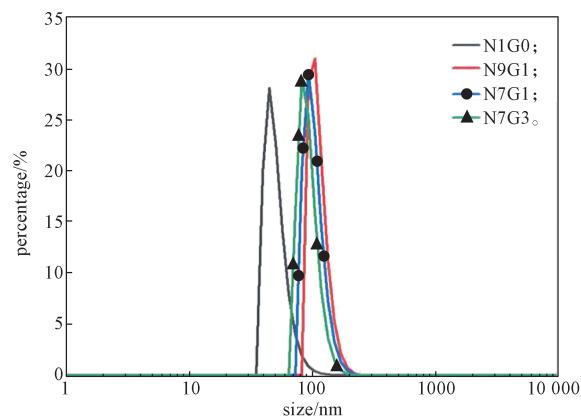
b) 粒径分布图
图 5 不同 GMS 含量的 WPU-GMS 乳液的状态图及粒径分布图

Fig. 5 Phase diagrams and particle size distributions of WPU-GMS emulsions with different GMS contents

本研究探讨梳状文化结构 WPU 的耐剪切稀化性能时, 将 WPU 分散体粒子之间的相互作用分为低剪切速率和高剪切速率两种模式进行分析。直链结构与梳状文化结构 WPU 分散体流变示意图见图 6。在低剪切速率下, 直链结构 WPU 分散体就表现出明显的剪切稀化现象, 发生剪切稀化行为主要是因为分散体受到剪切作用时, 范德华力或氢键相互作用被破坏^[20-21], 且粒子之间产生相互滑移。在高剪切速率下, WPU 分散体粒子之间的各种相互作用被显著破坏, 原本分散均匀的 WPU 球形颗粒在剪切场中发生形变和取向^[22], 随着剪切速率提高, 粒子形变和取向进一步增强。GMS 加入后, 在主链上悬挂了许

多GMS上的脂肪链，形成了梳状文化效果；其次，疏水基团和GMS中悬挂的脂肪链也可以与乳液颗粒结合，促进了高分子链的缠结作用^[23]，促使形成的高分子胶束颗粒更加牢固，进而阻碍了分散体系的流动，减缓了剪切稀化现象。另外，由于GMS侧链链段较短，即使粒子内部高分子链发生了解缠结，也能在短时间内重新缠结交联，形成了“瞬态网络”，容易恢复到之前的交联状态，在高剪切作用下发生形变取向的高分子颗粒也更容易恢复，减小了取向程度，增强了颗粒抵抗形变的能力，从而在高速剪切下也具有一定的耐剪切稀化性能。

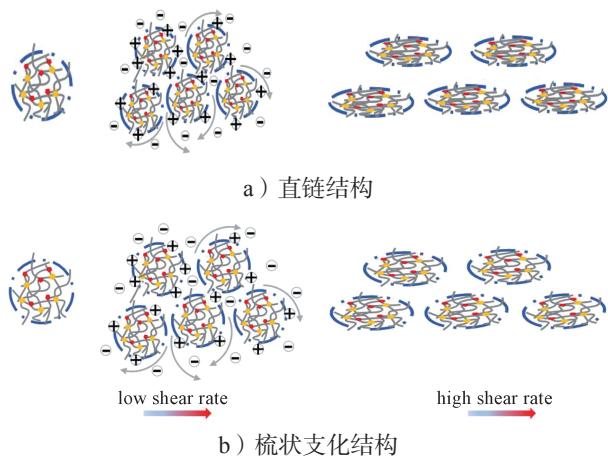


图6 直链结构与梳状文化结构WPU分散体流变示意图
Fig. 6 Rheological diagram of linear and comb-branched WPU dispersions

综上，N9G1样品表现出较好的耐剪切稀化性能，是因为：一方面，梳状文化结构导致WPU分散体的粒径变大而间接影响其流变性能。粒径的增大使得系统中颗粒之间越来越拥挤，颗粒之间的间隙变小，增加了空间阻力。另一方面，周围电荷之间的作用力和流体动力学相互作用更加强烈，以及粒子内部高分子链的“瞬态网络”协同作用，从而起到缓解剪切稀化的作用。Zhang S. Q.等^[23]也曾报道随着纳米颗粒半径的增加，堵塞效应变得更加明显。

3.4 GMS含量对薄膜性能的影响

3.4.1 WPU-GMS薄膜的力学性能和疏水性

WPU-GMS薄膜的力学性能如图7a所示。由图可知，未改性WPU的拉伸强度仅有12.5 MPa，远不足以满足实际工业使用要求。添加GMS后，N9G1薄膜样品的拉伸强度提高到17.1 MPa左右，且没有明显损害其断裂伸长率，仍然保持在820%左右的较高水平。随着GMS的逐步增加，WPU-GMS薄膜的

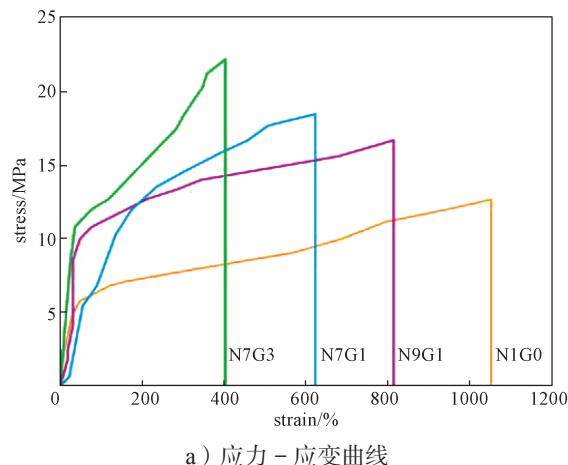
拉伸强度也逐步提高，N7G3样品的拉伸强度提高至22.3 MPa，但断裂伸长率也急剧下降。可见，加入适度的GMS在提高拉伸强度的同时仍能保持较好的断裂伸长率。

WPU-GMS薄膜的疏水性通过吸水率和水接触角进行验证，结果如图7b~c所示。

由图7b可知，N9G1样品的吸水率最低，约为27%，相对于未改性的N1G0样品（吸水率为41%）来说，降低了约34.1%，这可能与脂肪侧链迁移到膜表面有关。然而，薄膜吸水率并没有随着GMS的增加而继续降低，当进一步增加GMS含量后，薄膜吸水率反而升高（如N7G1、N7G3样品吸水率）。这可能是由于GMS的分子量较小，分子量仅为N210的1/3，由于整个系统羟基的物质的量保持不变，GMS加入越多，则N210用的越少。因此，随着GMS的增加，整个体系分子量和固含量逐渐变小，从而导致薄膜内部缠结致密度有所降低，尽管GMS的加入能促使聚氨酯中高分子链的缠结，但内部高分子网络致密度的下降使得水分子能够逐步渗透薄膜，致使吸水率不降反升。

由图7c可知，相对于未改性的N1G0样品，所有WPU-GMS薄膜的水接触角均明显提高，即GMS的加入，使薄膜变得更加疏水。这是由于GMS侧链没有亲水基团，而是一系列疏水的脂肪族悬垂链^[25]，可防止水分子进入聚氨酯分子并进一步避免水解，在WPU-GMS薄膜形成过程中，脂肪侧链将迁移到薄膜表面，使膜表面富含疏水烷烃链段，降低其表面能，水在薄膜表面的润湿性^[26]降低，从而提高了薄膜的水接触角。

综合以上实验结果，N9G1样品薄膜的力学性能和疏水性最佳。



a) 应力-应变曲线

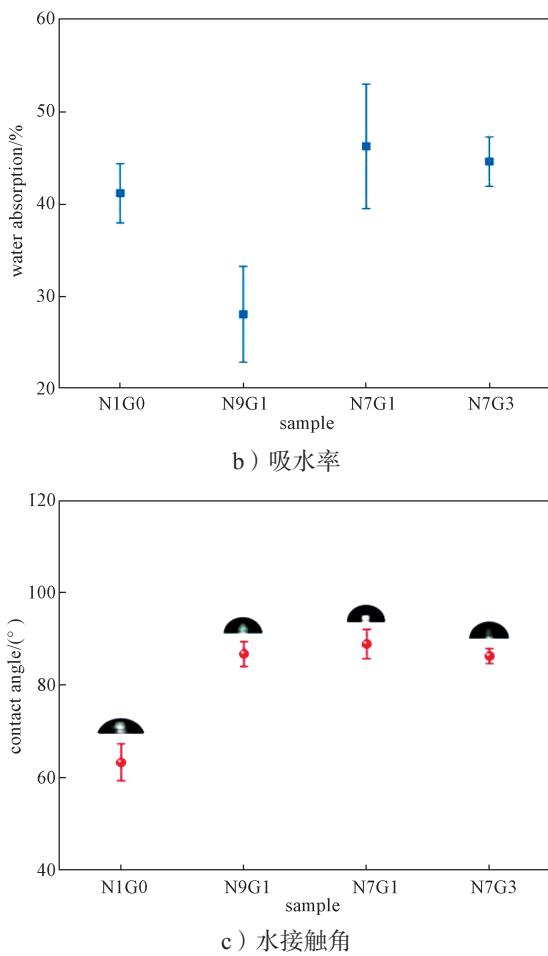


图 7 WPU-GMS 薄膜的力学性能与疏水性

Fig. 7 The mechanical properties and hydrophobicity of WPU-GMS films

3.4.2 XRD 分析

通过 X 射线衍射对 WPU 及 WPU-GMS 薄膜的结晶行为进行研究, 结果如图 8 所示。

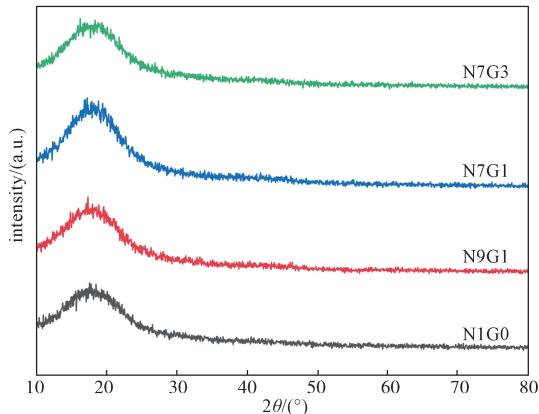


图 8 WPU 和 WPU-GMS 的 XRD 光谱图

Fig. 8 XRD spectra of WPU and WPU-GMS

由图 8 可知, 所有样品在 $2\theta \approx 18^\circ$ 附近均出现

一个宽而弱的衍射峰, 该峰对应聚氨酯中软段微区(聚醚链段)的弱结晶或短程有序结构。值得注意的是, 随着 GMS 含量的增加, 衍射峰的位置、半高宽(FWHM)及强度并未发生显著变化, 表明 GMS 的引入并未明显改变 WPU 中软段或硬段的结晶行为或微相分离结构。这一结果说明, GMS 作为一种侧链修饰剂, 其与 WPU 基体具有良好的相容性, 并未引起 WPU 本体明显的相分离或结晶重组, 使其保持原有的稳定性。

4 结论

本研究以单硬脂酸甘油酯为改性原料, 采用溶液聚合法成功制备了一系列不同 GMS 含量的 WPU 分散体, 并对其流变性及薄膜的力学性能和疏水性进行分析。所得结论如下:

1) 流变性能测试结果表明, 由于 GMS 的加入, WPU 分散体形成了恢复能力更快的“瞬态网络”, 增强了 WPU 分散体在高剪切作用下抵抗形变取向的能力, 从而减弱了剪切稀化现象; 适度的梳状支化结构有利于缓解 WPU 分散体剪切稀化现象, 且使其具有较好的触变性。

2) 随着 GMS 的增加, WPU 分散体更容易向黏弹性固体转变, WPU-GMS 薄膜的拉伸强度也逐渐增强, 但会逐步降低薄膜的断裂伸长率。在 N210 与 GMS 质量比为 9:1 时, WPU-GMS 薄膜的综合性能达到最佳。拉伸强度从原来的 12.5 MPa 提高至 17.1 MPa, 且断裂伸长率还能保持在 820% 左右。

3) 薄膜的耐水性也得到了一定的提升, 吸水率从原来的 41% 降低至 27%, 水接触角也从 63° 提高至 86° 。

参考文献:

- [1] ZHANG Y, ZHANG W B, DENG H H, et al. Enhanced Mechanical Properties and Functional Performances of Cationic Waterborne Polyurethanes Enabled by Different Natural Phenolic Acids[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(47): 17447–17457.
- [2] ZHANG N, PAN Z C, LI C, et al. Dipeptide End-Capping Resultant Multiple Hydrogen Bonds Triggering Self-Healing Waterborne Polyurethane Elastomers[J]. Polymer, 2022, 246: 124778.

- [3] WANG D X, ZHANG D M, LI X X, et al. Synthesis and Rheological Performance of Shear-Thickening Waterborne Polyurethane[J]. Materials Research Express, 2024, 11(6): 065701.
- [4] LAI Y B, QIAN Y, YANG D J, et al. Preparation and Performance of Lignin-Based Waterborne Polyurethane Emulsion[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 170: 113739.
- [5] XIONG W T, CHEN B, ZHANG H J, et al. A Bio-Based Waterborne Polyurethane with High Toughness, Superior Wear Resistance, and Water Resistance Enabled by Sorbitol Monooleate[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 185: 107895.
- [6] WANG X, ZHANG Y, LIANG H Y, et al. Synthesis and Properties of Castor Oil-Based Waterborne Polyurethane/Sodium Alginate Composites with Tunable Properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 208: 391–397.
- [7] SAALAH S, ABDULLAH L C, AUNG M M, et al. Colloidal Stability and Rheology of Jatropha Oil-Based Waterborne Polyurethane (JPU) Dispersion[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 125: 348–357.
- [8] MUCCI V L, HORMAIZTEGUI M E V, AMALVY J I, et al. Formulation, Structure and Properties of Waterborne Polyurethane Coatings: A Brief Review[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2024, 38(4): 489–516.
- [9] LI M C, WU Q L, MOON R J, et al. Rheological Aspects of Cellulose Nanomaterials: Governing Factors and Emerging Applications[J]. Advanced Materials, 2021, 33(21): e2006052.
- [10] AKHANOVA N Y, NEGIM E S, YERLANULY Y, et al. Influence of Fullerene Content on the Properties of Polyurethane Resins: A Study of Rheology and Thermal Characteristics[J]. Heliyon, 2024, 10(12): e33282.
- [11] BORRERO-LÓPEZ A M, VALENCIA C, FRANCO J M. Green and Facile Procedure for the Preparation of Liquid and Gel-Like Polyurethanes Based on Castor Oil and Lignin: Effect of Processing Conditions on the Rheological Properties[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 277: 123367.
- [12] FILIP D, VLAD S. Rheological Behaviour of Some Amphiphilic β -Cyclodextrin-Based Azo Aromatic Polyurethanes in N, N-Dimethylformamide Solutions[J]. Polymer International, 2014, 63(11): 1944–1952.
- [13] BAKHSHANDEH E, BASTANI S, SAEB M R, et al. High-Performance Water-Based UV-Curable Soft Systems with Variable Chain Architecture for Advanced Coating Applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 130: 99–113.
- [14] XU L, LI X R, ZONG Q D, et al. Chemical, Morphological and Rheological Investigations of SBR/SBS Modified Asphalt Emulsions with Waterborne Acrylate and Polyurethane[J]. Construction and Building Materials, 2021, 272: 121972.
- [15] KRÓL P. Synthesis Methods, Chemical Structures and Phase Structures of Linear Polyurethanes. Properties and Applications of Linear Polyurethanes in Polyurethane Elastomers, Copolymers and Ionomers[J]. Progress in Materials Science, 2007, 52(6): 915–1015.
- [16] GÜREL U, GIUNTOLI A. Shear Thinning from Bond Orientation in Model Unentangled Bottlebrush Polymer Melts[J]. Macromolecules, 2023, 56(15): 5708–5717.
- [17] SINGH P, PRITI, KAUR R. Synthesis and Rheological Analysis of Non-Isocyanate Polyurethanes Blended with Poly(Vinyl Alcohol)[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 139: 225–236.
- [18] KAMKAR M, SALEHIYAN R, GOUDOULAS T B, et al. Large Amplitude Oscillatory Shear Flow: Microstructural Assessment of Polymeric Systems[J]. Progress in Polymer Science, 2022, 132: 101580.
- [19] WANG Y, SELOMULYA C. Food Rheology Applications of Large Amplitude Oscillation Shear (LAOS)[J]. Trends in Food Science & Technology, 2022, 127: 221–244.
- [20] MAO H Y, WANG Y J, YAO D G, et al. Synthesis of Blocked Waterborne Polyurethane Polymeric Dyes with Tailored Molecular Weight: Thermal, Rheological and Printing Properties[J]. RSC Advances, 2016, 6(62): 56831–56838.
- [21] Duffy J. Controlling Suspension Rheology[J]. Chemical Engineering, 2015, 122(1): 34–39.
- [22] PATTI A, ACIERNO D. Structure-Property Relationships of Waterborne Polyurethane (WPU) in Aqueous Formulations[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2023, 29(4): 589–606.
- [23] ZHANG S Q, WANG W Q, LIN J P, et al. Rheological Behaviors of Polymers with Nanoparticles Tethered at Each End[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2024, 42(3): 400–406.
- [24] LIN Y L, ZHOU Y, XU C X, et al. Study on Synthesis and Thickening Property of Hyperbranched Waterborne Polyurethane[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(10): 1302–1307.
- [25] WANG L, GAO Q, LI J, et al. Tuning the Hydrophobicity of Bio-Based Waterborne Polyurethane

by Leveraging a Diol Derived from Oleic Acid[J].

Industrial Crops and Products, 2022, 187: 115400.

[26] 裴克梅, 金嘉城. 无溶剂双组分聚氨酯的改性进展 [J].

包装学报, 2025, 17(5): 1-10.

(责任编辑: 李玉华)

Influence Mechanism of Comb-Like Branched Structure on Rheological and Film Properties of Waterborne Polyurethane

OUYANG Zengxin¹, WANG Shengpeng², WANG Xiaojun², LE Xiang², CHEN Bajin², PEI Kemei¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Hangzhou Transfar Fine Chemical Co., Ltd., Hangzhou 311215, China)

Abstract: By incorporating glycerol monostearate (GMS) into the main chain of waterborne polyurethane (WPU), a comb-like branched structure was successfully constructed, leading to the synthesis of a series of WPU dispersions with varying GMS contents. The influence of GMS content variation on the shear-thinning resistance and film properties of WPU dispersions was systematically investigated. Rheological analysis revealed that at low shear rates, the comb-like branched modified samples exhibited enhanced resistance to shear thinning. At high shear rates, the formation of transient network structures among internal polymer chains strengthened the particles' ability to resist deformation, coupled with an increase in dispersion particle size, which synergistically contributed to maintaining a certain level of shear-thinning resistance in the WPU dispersions. Film property tests demonstrated that when the ratio of N210 (polyether polyol) to GMS was 9:1 (N9G1 film), its elongation at break remained around 820% while the tensile strength reached 17.1 MPa, indicating a significant overall improvement in mechanical properties. Comb-like branched waterborne polyurethane provides a novel approach to regulating the rheological properties, with potential applications in coatings, inks, cosmetics, and related fields.

Keywords: waterborne polyurethane; comb-like branched; shear-thinning; glyceryl monostearate