

制备聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的 物料与工艺

张旭东^{1,2} 瞿金清¹ 陈焕钦¹

(1. 华南理工大学化工所, 广东 广州 510641; 2. 湖南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:介绍了适合于制备聚氨酯-丙烯酸酯(PUA)复合乳液的常规物料及新近开发的物料,包括多异氰酸酯、聚多元醇、乙烯基单体、亲水性物质、中和剂、交联剂、引发剂等。介绍了种子乳液聚合法、原位乳液聚合法和溶液聚合转相法三种典型的制备 PUA 复合乳液的工艺及其最新进展。指出开发功能性原材料、完善原位乳液聚合法和溶液聚合转相法以及探索新的合成工艺将成为今后研制高性能 PUA 复合乳液的重要领域。

关键词:聚氨酯; 聚丙烯酸酯; 复合乳液; 物料; 工艺

中图分类号: TQ316

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)02-0015-04

Raw materials and processes for preparing polyurethane-acrylate hybrid emulsion

ZHANG Xu-dong^{1,2}, QU Jin-qing¹, CHEN Huan-qin¹

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Conventional and new raw materials for preparing polyurethane-acrylate (PUA) hybrid emulsion are introduced, which are mainly classified as polyisocyanates, polymeric polyols, vinyl monomers, hydrophilic substances, neutralizer, cross-linking agents and initiators. Three typical preparation processes and their current development of PUA hybrid emulsion, seeded emulsion polymerization, emulsion polymerization in situ and phase-inversion solution polymerization, are reviewed. It is pointed out that, in the future the interests of preparing PUA hybrid dispersions with high properties should be focused on the development of functional raw materials, improvement of emulsion polymerization in situ and phase-inversion solution polymerization and research of new synthetical processes.

Key words: polyurethane; polyacrylate; hybrid emulsion; raw material; process

化学共聚型聚氨酯-丙烯酸酯(PUA)复合乳液能有效地发挥聚氨酯(PU)乳液和聚丙烯酸酯(PA)乳液的性能优点,避免其性能缺点,因而成为近年来高性能乳液研究热点之一。PUA 复合乳液性能优异的主要内在原因是乳胶粒具有核壳复相结构。为了制备这种复相结构的乳液,不仅所用物料与制备 PU 乳液和 PA 乳液的有所不同,更重要的是制备工艺有其独特之处。

1 制备 PUA 复合乳液的物料

虽然制备 PUA 复合乳液的多数物料与制备

PU、PA 乳液的类似,但根据复合乳液的特点,要采用许多不同的物料,在体系中发挥特殊作用。

(1) 多异氰酸酯

主要为二异氰酸酯,可以是脂肪族、脂环族或芳香族的,也可以是它们的混合物。常用的有甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、二甲苯二异氰酸酯(XDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),也可选用二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、六氢甲苯二异氰酸酯(HTDI)、三甲基己烷二异氰酸酯(TMDI)及多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)等。多异氰酸酯与扩链剂形

成 PU 分子微相分离结构中的“硬区”。在 PUA 复合材料中,PU 硬段因与丙烯酸酯相极性相似和形成氢键而具有良好的相容性。芳香族异氰酸酯价廉,而由脂肪族和脂环族异氰酸酯制备的 PUA 复合乳液具有优异的耐候性和保光保色性。最近,Natesh 等^[1]采用两类二异氰酸酯,一类是上述常规的,另一类含有碳原子数大于 6 的亚烷基,由于长链亚烷基使预聚物的疏水性增大,因此涂膜的耐水性提高。

(2) 聚多元醇

主要有聚酯型和聚醚型两类。以聚二元醇居多,也可采用聚多元醇,如聚己二酸乙二醇酯、聚 ϵ -己内酯二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四氢呋喃二醇、聚氧化乙烯醚多元醇等以及它们的混合物。还可采用聚酰胺酯、聚硫醚、聚碳酸酯、聚硅氧烷等类多元醇。聚多元醇的相对分子质量通常为数百至数千。聚多元醇形成 PU 分子微相分离结构中的“软区”,聚酯链段赋予材料较高的硬度、强度、玻璃化温度和耐候性等,聚醚链段增强材料的耐水性、耐碱性、耐磨性、耐低温性和柔韧性等。Yang 等^[2]以亚麻子油和季戊四醇等为主要原料合成羟基官能油-酯,由此制备的 PUA 乳液具有良好的耐化学品性能。

(3) 乙烯基单体

包括丙烯酸(酯)类和乙烯类单体,如(甲基)丙烯酸,烷基中碳原子数不超过 20 的(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酰胺、(甲)苯乙烯、 α -烷基苯乙烯、(甲基)丙烯腈等。在 PUA 复合材料中,PA 与 PU 硬段具有更好的相容性,增加 PA 的含量有利于提高膜的模量和强度。

(4) 亲水性物质

主要有阴离子和阳离子两类亲水性物质,目前大多使用阴离子类。阴离子类亲水性物质包括羟基和巯基羧酸、氨基羧酸、氨基羟基羧酸及磺酸、羟基磺酸和氨基磺酸等,最常用的是二羟甲基丙酸(DM-PA)。阳离子类亲水性物质包括脂肪族、脂环族及杂环氨基醇、二元醇、三元醇、胺、二胺、三胺、四胺和酰胺等。此外,非离子的聚醚多元醇如聚乙二醇也可形成亲水链段。上述亲水性物质使 PU 预聚物获得亲水性,而(甲基)丙烯酸等乙烯基单体则可使 PA 获得亲水性。使用亲水性物质的目的在于获得稳定的乳液。Oshita 等^[3]采用一种分子中含 2 个羧基的亲水性物质,预聚物极易分散,不仅得到的复合乳液十分稳定,而且在配制涂料时,颜料易于分散,形成高光泽涂膜。

(5) 中和剂

离子型亲水性物质只有中和转化成盐才具有亲水性。对应于亲水性物质,中和剂分别有中和碱和中和酸。三乙胺、二甲基乙醇胺、二甲基异丙醇胺、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氨水等中和碱中和阴离子亲水性物质的阴离子形成酸式盐;蚁酸、乙酸、盐酸和硫酸等中和酸中和阳离子亲水性物质的阳离子形成碱式盐。

(6) 交联剂

在 PUA 复合乳液中,除了三羟甲基乙(丙)烷、甘油、季戊四醇等含多羟基的物质提供 PU 内的支联,丁二醇二丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯等含多烯键的物质提供 PA 内的支联外,更重要的是 PU 与 PA 间的交联。PU 与 PA 间的交联包括:由(甲基)丙烯酸羟烷基酯等含羟基与烯键双官能团的物质提供的交联^[4-5];由己二酸二酰肼在 PU 上引入肼基,二丙酮丙烯酰胺在 PA 上引入酮基,在乳液成膜时实现的交联^[2];在 PA 中引入(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、环氧苯乙烯、烯丙基缩水甘油醚以及丁烯环氧化物等含双键和环氧基的物质,双键与其他乙烯基单体自由基聚合形成带环氧基的 PA,成膜时随着水分和中和胺的挥发,环氧基与体系中 PU 上的羧基形成的交联^[6];在 PA 中引入乙酰乙酰胺基(acetoacetox),在乳液中加入多胺,乙酰乙酰胺基与氨基构成的交联^[7]。交联使乳液膜的耐化学品性等性能提高。

(7) 扩链剂

主要有醇扩链剂和胺扩链剂两类。醇扩链剂为乙二醇、丁二醇、己二醇等低分子质量的二元醇,在水分散之前对 PU 预聚物扩链。在相同的 NCO/OH 比下,增大醇扩链剂的含量,有利于提高乳液膜的硬度。胺扩链剂包括乙二胺、己二胺、二亚乙基三胺、三乙烯四胺等多胺,在水分散之后扩链形成聚氨酯。Swarp 等^[8]提出用具有 3 个伯氨基的胺扩链剂得到支链的 PU 乳液,由此制备的复合乳液既能提高涂膜的光泽度,又能克服二元胺扩链的 PUA 乳液膜易变色的缺点。

(8) 引发剂

引发乙烯基单体的自由基聚合,既可采用热分解引发剂也可采用氧化还原引发剂,既可采用水溶性的引发剂也可采用油溶性的引发剂。主要的引发剂包括:过硫酸钾、过硫酸铵、偶氮二异丁腈以及过氧化氢(或有机过氧化氢)-亚铁盐体系等。

(9) 有机溶剂

为了提供预聚合环境,降低体系黏度,改善乳液性能,大多数制备过程中要或多或少地使用有机溶

剂,主要的溶剂有丙酮、丁酮、N-甲基吡咯烷酮和醋酸乙酯等。

(10) 乳化剂

虽然亲水性物质能起乳化剂的作用,可以进行无皂乳液聚合,但当乙烯基单体含量较大时,有时仍需使用少量乳化剂才能得到稳定的乳液,主要的乳化剂有 OP-10、十二烷基硫酸钠等。

2 PUA 复合乳液的制备工艺

PUA 复合乳液的制备工艺要有利于乳胶粒形成复相结构,目前已开发的工艺过程可分为种子乳液聚合法、原位乳液聚合法和溶液聚合转相法。

2.1 种子乳液聚合法

种子乳液聚合法通常是先在有机溶剂中,多异氰酸酯、聚多元醇、醇扩链剂和亲水性物质等进行聚加成反应,然后中和成盐形成亲水的 PU 预聚物,再在剧烈搅拌下分散 PU 预聚物于水中,胺扩链、真空脱溶剂后得到 PU 乳液,最后以 PU 乳液为种子,加入乙烯基单体和引发剂,必要时加入少量乳化剂,自由基乳液聚合得到 PUA 复合乳液。

该法是在丙酮法制备水性 PU 的基础上发展起来的比较早的合成 PUA 复合乳液的方法。Irlé 等^[9]在最近的报道中,首先用 HMDI 或 HDI 与丁醇制备含脲基甲酸酯基团的二异氰酸酯组分,再与聚四氢呋喃二元醇、环己烷二甲醇、DMPA 等在 N-甲基吡咯烷酮溶剂中聚加成反应,三乙胺中和后形成 PU 预聚物,预聚物分散于水的同时用乙二胺和二亚乙基三胺的混合物扩链得到 PU 种子乳液,最后滴加甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸丁酯混合单体和过氧化氢叔丁酯与甲醛次硫酸钠引发剂,单体自由基聚合后得到含脲基甲酸酯基团的 PUA 复合乳液。由这种乳液配制的清漆膜具有良好的耐有色液体(咖啡、红葡萄酒、芥末酱等)性能,适宜用作木材和塑料涂料。

种子乳液聚合工艺易于控制,易于得到稳定的乳液,但一般说来,乳胶粒大小不均、形态不规整,因而涂膜性能不十分理想,且要使用和回收大量溶剂,成本高、工艺复杂,已很少采用。

2.2 原位乳液聚合法

原位乳液聚合法以乙烯基单体代替种子乳液聚合法中的有机溶剂,先溶液聚合制备亲水的 PU 预聚物/乙烯基单体混合物,混合物在水中分散后再进行乙烯基单体的自由基乳液聚合。

原位乳液聚合法制备 PUA 复合乳液的工艺自 1987 年提出^[10]以来得到了迅速发展,已成为当前制

备 PUA 复合乳液的最主要方法,由该法可以制备非交联型^[8,10]、交联型^[2,4,6]和互穿网络型^[2,6,11]等多种类型的 PUA 复合乳液。

Loewrigkeit 等^[10]以丙烯酸乙酯为溶剂,由亚甲基环己基二异氰酸酯、新戊基己二酸酯和 DMPA 聚加成反应,三乙胺中和后得到具有 NCO 端基的亲水性 PU 预聚物,水分散时用乙二胺扩链,得到的含丙烯酸乙酯单体的分散体能在室温下稳定贮存几个月。用过硫酸钾引发该分散体中的丙烯酸乙酯进行乳液聚合,将得到的非交联型 PUA 复合乳液(I)与相同组分的由种子乳液法制备的 PUA 复合乳液(II)和 PU/PA 物理共混乳液(III)制膜,其机械性能的对比结果列于表 1。由表 1 中数据可知,原位乳液聚合法制备的复合乳液性能最佳。

表 1 不同工艺制备的复合乳液性能对比

乳液	拉伸强度/kPa	拉伸模量/kPa	伸长率/%
I	5.27	3.20	260
II	3.30	2.25	230
III	2.30	1.57	200

张洪涛等^[4]首先由 TDI、聚丙二醇、DMPA 在二丁基锡二月桂酸酯催化剂作用下,制备亲水的 PU 预聚物,然后加入连接 PU 与 PA 的丙烯酸羟丙酯,继续反应至 NCO 基消失,加入甲基丙烯酸甲酯稀释,用三乙胺中和后加水自乳化得到含双键的 PU 乳液。在该乳液中加入极少量的乳化剂十二烷基硫酸钠, N₂ 保护下,由过硫酸钾引发单体的自由基乳液聚合便得到交联型的 PUA 复合乳液。

Vijayendran 等^[11]由二异氰酸酯、聚酯多元醇、DMPA 在少量的 N-甲基吡咯烷酮溶剂中制备 PU 预聚物,然后加入甲基丙烯酸甲酯、己二醇二丙烯酸酯降低黏度,三乙胺中和后水分散,加入乙二胺扩链剂,用偶氮异丁腈引发乳液聚合得到产品。由于己二醇二丙烯酸酯含有两个双键,乳液聚合时 PA 内会形成网络状结构。这种 PUA 复合乳液膜具有高达 5H 的铅笔硬度和良好的耐溶剂性。

最近, Yang 等^[2]用原位乳液聚合法制备了 3 种类型的 PUA 复合乳液:气干型 PUA 互穿网络聚合物乳液、气干型 PUA 复合乳液和气干与酮肟交联双重固化型 PUA 复合乳液。先以豆油或亚麻子油和季戊四醇为主要原料制备羟基官能油-酯中间体,然后 TDI、聚酯多元醇、油-酯中间体、DMPA 聚加成得到以 NCO 为端基的亲水性 PU 预聚物,加入苯乙烯、丙烯酸丁酯单体降低黏度,三乙胺中和、水分散、乙二胺与二亚乙基三胺的混合物扩链后形成稳定的丙

烯酸单体/油改性的 PU-脲分散体,最后滴加偶氮二异丁腈引发单体的自由基反应,进一步滴加过氧化氢叔丁酯、次硫酸钠引发剂提高单体转化率,乳液聚合完成后得到气干型 PUA 互穿网络聚合物乳液。季戊四醇的多羟基使 PU 形成互穿网络聚合物,豆油和亚麻子油中含不饱和双键,乳液成膜干燥时空气氧化自交联。在上述聚加成反应完成后,加入丙烯酸羟乙酯封端、乙烯基单体降黏、三乙胺中和、水分散,得到含丙烯酸单体的油改性 PU 分散体,最后加入引发剂乳液聚合则得到气干型 PUA 复合乳液。丙烯酸羟乙酯的加入使此类复合乳液的 PU 与 PA 间内交联。在预聚阶段再加入双丙酮丙烯酸酰胺,水分散时加入己二酸二酰肼,则得到气干与酮肼交联双重固化型 PUA 复合乳液。在这种复合乳液中,水抑制酰肼基与酮基间的反应,而当乳液成膜时水分蒸发,它们便发生缩合反应形成亚胺键。由上述 3 种 PUA 复合乳液配制的清漆膜都具有优良的耐化学品性和耐溶剂性。

在原位乳液聚合法中,由于乙烯基单体与 PU 预聚物原料同时或在水分散前加入体系,故能与 PU 预聚物充分混合,使水分散后形成的每个乳胶粒中可能含有相同的、在分子水平上缠结在一起的丙烯酸和聚氨酯化学链,乳液聚合时易于得到大小均匀、形态规整的复合乳胶粒,因而涂膜性能优异,且不使用或很少使用有机溶剂,还具有成本较低、工艺简单的优点。但为了避免乙烯基单体在预聚阶段聚合,通常预聚温度较低、反应时间较长或采用惰性单体或加阻聚剂、催化剂,在中和、分散和乳液聚合阶段都易凝胶,工艺条件比较苛刻。

2.3 溶液聚合转相法

溶液聚合转相法是先在有机溶剂中溶液聚合制备 PU 预聚物,然后加乙烯基单体和引发剂进行单体的自由基溶液聚合得到可水分散的 PUA 复合树脂,再水分散、脱溶剂得到复合乳液。

溶液聚合转相法是近年来开发出的制备高性能 PUA 复合乳液的新工艺^[3,5,12]。Dobert 等^[12]先由 IPDI、聚酯二元醇、三羟甲基丙烷、DMPA 在丙酮和 N-甲基吡咯烷酮的混合溶剂中制备亲水性 PU 预聚物,然后滴加甲基异丁基酮、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸丁酯和过己酸-2-乙基叔丁酯的混合物,乙烯基单体自由基溶液聚合后,用二甲基异丙醇胺中和得到 PUA 复合树脂,水分散后真空脱除丙酮和甲基异丁基酮得到复合乳液。这类 UA 复合乳液的乳胶粒具有以亲水性 PU 为壳、疏水性 PA 为核的复相结构。

Hirose 等^[5]采用溶液聚合转相法制备出了乳胶粒以亲水性 PA 为壳、疏水性 PU 为核的另一类 PUA 复合乳液:先由 IPDI、聚酯多元醇在醋酸乙酯溶剂中聚加成反应得到具有 NCO 端基的疏水性 PU,然后甲基丙烯酸羟乙酯封端转变为以烯键为端基的 PU,加入苯乙烯、丙烯酸丁酯和丙烯酸等单体和偶氮二异丁腈引发剂进行自由基聚合,氨水中和、水分散、减压蒸馏脱溶剂后得到产品。由于其亲水性来自功能性单体丙烯酸的 COO⁻,所以水分散时形成 PA 为壳、PU 为核的乳胶粒结构。

在溶液聚合转相法中,由于 PU 和 PA 同时在有机溶剂中形成,不仅可根据需要将亲水基团接在 PU 上或 PA 上,形成不同核壳结构的乳胶粒,而且 PU 与 PA 的结合密切,分布均匀,乳胶粒均一规整,可显著提高乙烯基单体与 PU 的接枝率^[3],使得复合乳液更加稳定,涂膜性能更加优异,此外乙烯基单体在水分散前加入,要比种子乳液聚合法使用和回收较少的有机溶剂。

3 结论

制备高性能的 PUA 分散体,必须使其胶粒具有核壳复相结构。而胶粒复相结构的形成既要有适宜的原材料又要采用合理的工艺。因此,今后一个时期高性能 PUA 分散体研究将主要表现在两个方面。一是开发新的功能性原材料,特别是高分散性亲水物质和交联剂。因为分散体的高性能主要表现在分散体自身的稳定性和涂膜的抗耐性,高分散性亲水物质提高分散体的稳定性,提高涂膜光泽,交联型聚合物提高涂膜的机械性能和抗耐性能。二是进一步完善原位乳液聚合法和溶液聚合转相法以及探索新的合成工艺,使形成 PUA 分散体的两种聚合机理更好地相结合,形成更规整均一的核壳复相结构的胶粒。PUA 聚合物的形成机理包括由逐步增长聚合形成 PU,由自由基链增长聚合形成 PA。在相同的原料配方下,原位乳液聚合法和溶液聚合转相法制备的 PUA 分散体之所以具有较好的性能,就在于它们较好地结合了这两种机理,形成了合适的胶粒结构。

参考文献

- [1] PPG Industries, Inc. Humidity resistant aqueous urethane/acrylic resins and coating composition[P]. US 5739194, 1998-04-14.
- [2] Reichhold, Inc. Air curable water-borne urethane-acrylic hybrids[P]. US 6239209, 2001-05-29.
- [3] Seiko Chemical Industries Co., Ltd. Aqueous dispersion of urethane vinyl composite resin[P]. US 5652291, 1997-07-29.

(下转第 22 页)

为分散相。无论在流道间还是催化剂层,气液间的有效传质明显增强。他们指出,在催化剂层的轴向返混现象比较严重,但由于反应效率较高,并不影响反应器总的性能。而 Frank 等^[17]建议最好采用并流上行的操作方式。

3 结语

目前蒽醌氢化反应器开发中,关于悬浮氢化反应器的报道层出不穷,研究工作大多集中于高机械强度催化剂的研制、抑制返混和降低反应器成本等 3 个方向。需要指出,无论从技术还是经济性的角度,泡沫固定床是蒽醌氢化反应器开发中的一个新思路,同时也为提高固定床反应器反应效率、催化剂的选择性提出了一个好的途径。尽管目前这项技术仍处于实验开发阶段,对泡沫固定床及其相关问题的研究还不深入,许多重要的基础理论问题,如:由滴流向泡沫流过渡判据、床层的稳定性及其解决方案、催化剂选择性提高的机理等有待进一步突破,但它无疑是一个极具工业化前途的研发方向,进行相关的研究很有意义。同时,以 Monolith 反应器为代表的非传统型固定床反应器的开发,也是一项值得我们关注的研究方向。

参考文献

- [1] Strkul G. Catalytic oxidation with hydrogen peroxide as oxidant[M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [2] 胡长诚. 化工百科全书(卷 6)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 641 - 659.
- [3] 胡长诚. [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2002, (1): 1 - 7.
- [4] 闵恩泽, 李成岳, 米镇涛, 等. 绿色石化技术的科学与工程基础[M]. 北京: 中国石化出版社, 2002.
- [5] 胡长诚. [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2002, (1): 14 - 17.
- [6] 陈群来. [J]. 无机盐工业, 2001, 33(2): 20 - 22.
- [7] Drelinkiewicz Alicja. [J]. Bull Pol Acad Sci Chem, 1991, 39: 163 - 172.
- [8] Santacesaria E, DiSerio M, Russo A. [J]. Chem Eng Sci, 1999, 54: 2799

- 2806.

- [9] 李绍芬. 化学与催化反应工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986. 424 - 457.
- [10] Degussa Aktiengesellschaft. Continuous process for the production of hydrogen peroxide according to the anthraquinone process [P]. US 4428923, 1984 - 01 - 31.
- [11] Degussa. Method for carrying out gas-liquid reaction and corresponding flow reactor[P]. WO 0015550, 2000 - 03 - 23.
- [12] Smith, Gambrell & Russell, LLP. Continuous hydrogenation process[P]. US 0052532A1, 2002 - 05 - 02.
- [13] Iain S, Brokder D, Sommerfeld M. [J]. Chem Eng Sci, 1999, 54: 4913 - 4920.
- [14] BASF AG. Verfahren zur Suspensionshydrierung einer Anthrachinone-Verbindung in einem speziellen reaktor zur herstellung von wasserstoff-peroxide[P]. DE 19808385, 1999 - 09 - 02.
- [15] Biardi G, Baldi G. [J]. Catalysis Today, 1999, 52: 223 - 234.
- [16] Crynes I L, Cerro R L, Abraham M A. [J]. AIChE J, 1995, 41: 337 - 342.
- [17] Frank M J W, Kuipers J A M, Versteeg G F. [J]. Transactions of the Institute of Chemical Engineers, 1999, 77(Part A): 567 - 582.
- [18] Ng K M, Chu C E. [J]. Chem Eng Prog, 1987, 83(11): 55 - 63.
- [19] Solvay. Making hydrogen peroxide by the anthraquinone process[P]. GB 2334028A, 1999 - 08 - 11.
- [20] ソルヴェイ (Solvay). 过酸化水素の製造方法[P]. JP 特开 2000 - 143216, 2000 - 05 - 23.
- [21] Biswas J, Kumar R. [J]. Chem Eng Sci, 1981, 36: 1547 - 1556.
- [22] Bhaskarwar A N, Kumar R. [J]. Chem Eng Sci, 1995, 131: 115 - 124.
- [23] Kreutzer M T, Du P, Heiszolf J J, et al. [J]. Chem Eng Sci, 2001, 56: 6015 - 6023.
- [24] David Azbel. Two-phase flows in chemical engineering[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1981.
- [25] EKA NOBEL AB. Process in the production of hydrogen peroxide[P]. EP 0384905, 1990 - 08 - 29.
- [26] Irandoust S, Andersson B, Bengtsson E, et al. [J]. Ind Eng Chem Res, 1989, 28: 1489 - 1493.
- [27] EKA AB. Method in the production of hydrogen peroxide [P]. US 4552748, 1985 - 11 - 12.
- [28] Edvinsson Albers R, Nyström M. [J]. Catalysis Today, 2001, 69: 247 - 252.
- [29] Moritz P, Hasse H. [J]. Chem Eng Sci, 1999, 54: 1367 - 1374.
- [30] 刘家祺. 分离过程与技术[M]. 天津: 天津大学出版社, 2001.
- [31] Piironen M, Haario H, Turunen I. [J]. Chem Eng Sci, 2001, 56: 859 - 864. ■

(上接第 18 页)

- [4] 张洪涛, 尹朝辉, 林柳兰. [J]. 化学建材, 2000, (3): 20 - 22.
- [5] Hirose M, Zhou J, Nagai K. [J]. Pro Org Coat, 2000, 38: 27 - 34.
- [6] Air Products and Chemicals, Inc. Low temperature self-crosslinking aqueous dispersions of urethane-vinyl polymers for coating applications [P]. US 5977215, 1999 - 11 - 02.
- [7] Bayer Aktiengesellschaft. Self crosslinkable polyurethane-polyacrylate hybrid dispersions[P]. US 6063861, 2000 - 05 - 16.
- [8] PPG Industries, Inc. Aqueous urethane/acrylic resins with branched chain extension and coating compositions made therefrom [P]. US

5854332, 1998 - 12 - 29.

- [9] Bayer Aktiengesellschaft. Polyurethane-polyacrylate hybrid dispersions containing allophanate groups[P]. US 6197874, 2001 - 03 - 06.
- [10] Witco Corporation. Aqueous polyurethane-polyolefin compositions [P]. US 4644030, 1987 - 02 - 17.
- [11] Air Products and Chemicals, Inc. Aqueous polyurethane-vinyl polymer dispersions for coating applications[P]. US 5173526, 1992 - 12 - 22.
- [12] Herberts GmbH. Aqueous polymer/polyurethane resin binder vehicle dispersion and the production thereof, and coating media and the use thereof[P]. US 6001924, 1999 - 12 - 14. ■