

SHUIXING JUANZHI CAILIAO

水性聚氨酯材料

许戈文 等 编著



化学工业出版社

水性聚氨酯材料

许戈文 等 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

该书系统地介绍了水性聚氨酯的发展过程,水性聚氨酯制备所需的原材料和助剂、结构与性能关系、分析与表征技术及其合成方法;同时对水性聚氨酯涂料、胶黏剂、染料及功能性水性聚氨酯的应用领域进行了详细的阐述;此外,还对水性聚氨酯的生产设备、生产安全及三废处理情况进行了简单介绍。

该书是理论与实际相结合的专著,除了适用于从事水性聚氨酯材料研制、生产、教学领域的研究人员外,对水性聚氨酯应用及生产部门的管理人员和广大技术工人也有较大参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

水性聚氨酯材料/许戈文等编著. —北京:化学工业出版社, 2006. 12
ISBN 978-7-5025-9814-3

I. 水… II. 许… III. 聚氨酯-水溶性树脂
IV. TQ323. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 161373 号

责任编辑:李晓文 赵卫娟

责任校对:郑捷

装帧设计:张辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:北京云浩印刷有限责任公司

720mm×1000mm 1/16 印张19% 字数394千字 2007年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 40.00 元
京化广临字 2007—05 号

版权所有 违者必究

江苏汉商进出口有限公司（原张家港保税区浩成国际贸易有限公司）长期经营各种PU材料，直接代理拜耳，陶氏，旭化成，GE东芝有机硅，科宁，爱敬，韩国多元醇，默克等公司生产的多种产品。

异氰酸酯类：

TDI80/20，
TDI-100，
纯MDI，
聚合MDI，
改性MDI，
液化MDI，
混合MDI，
IPDI，HDI，
H12MDI。

多元醇类：

陶氏普通、特殊聚醚，
ARCOL聚醚多元醇，
ACCLAIM聚醚多元醇，
聚乙二醇（PEG），
聚己内酯（PCL），
聚碳酸酯二醇（PCDL），
PTMG。

树脂及固化剂类：

75%TDI三羟加成物L-75，
50%TDI三聚体，
60%TDI/HDI三聚体混合物，
HDI三聚体，
缩二脲，
氨基树脂，
丙烯酸树脂，
不饱和聚酯树脂，
聚酯多元醇。

引发剂类：

辛酸亚锡（T-9），
二月桂酸二丁基锡（T-12），
环保催化剂100E、
100AG，
有机铋，
钛酸四异丙酯（TPT），
钛酸四丁酯（TBT），
亚磷酸三苯酯。

硅酮表面活性剂类（PU树脂合成、干湿法制革、水性PU、黏合剂、涂料）：

树脂合成：共聚，消泡。

干法生产：防粘、助剥，展色，润湿、铺展，柔软，抗刮、耐磨，防缩孔，色料分散，抗静电，防水印。

湿法生产：防粘，柔软，防缩孔，防发花，调整泡孔，消泡。

表面处理：流平，防皱缩花纹，光亮、光泽，清爽，拨水，抗凝胶，润湿、铺展，消泡。

水性PU：清爽，防粘，光泽，消泡。

涂料（油性、水性）：流平，润湿，消泡，增稠

其他：

苹果酸，抗氧剂（BHT-264/1010），抗静电剂，耐黄变剂，一乙醇胺，二乙醇胺，三乙醇胺，IPDA，1，3-丁二醇，1，4-丁二醇，1，6己二醇，新戊二醇，三羟甲基丙烷，硬脂酸锌，PU耐水解剂，珠光粉，消光粉，PU水性/油性添加及反应色浆，二羟甲基丙酸，三聚氰胺-甲醛树脂，硅烷偶联剂。

推荐产品类：

1、德国科宁液态热稳定剂 Ioxiol 3805, 3806, 3807

科宁化学的稳定剂在抗老化、不黄变方面始终处于同类产品前列。该产品具有优良的耐黄变性，最高可达4.5级。适用于海绵、TPU、PU树脂、涂料等。

2、环保型催化剂100E，有机铋

该类产品的不含有机锡类化合物，符合欧盟标准。属于无毒、绿色安全的催化剂，可取代铅汞及锡类催化剂，并可提供更佳的耐水解稳定性。

3、混合MDI

该产品为2，4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与4，4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物（即所谓高2，4'体MDI），高NCO含量，室温存储。适用于塑胶跑道胶水、聚脲喷涂、胶粘剂、PU制品等。

4、德国莱茵化学色浆

提供高品质各种颜色色浆、增白剂，遮盖力强，流动性好，低添加量，可调配您需要的任何颜色。

我司不仅致力于引进和推广国外浆料，皮革涂饰，鞋底原液，胶粘剂，涂料，软泡等领域不断更新的高品质产品和技术，同时和供应商一起利用技术资源优势，协助国内厂商提高产品质量及技术水平，向客户提供技术资讯、人员培训及整体解决方案，努力提高客户整体竞争力，与客户共同发展。



Bayer



AsahiKASEI

COGNIS



애경화학



详情请联系我们或浏览www.harson.net

上海办事处 地址：上海市共和新路966号共和大厦2002室
江苏张家港 地址：张家港市港区天福南路60号

电话：021-66058555（总机）
电话：0512-58339310

传真：56300666
传真：58339320

前 言

水性聚氨酯自 20 世纪 60 年代出现, 经过 40 多年的发展, 已经成为涉及涂料、胶黏剂及国民经济和人民生活各个方面的重要材料。尤其是环境友好日渐深入人心的 21 世纪, 以水为溶剂的聚氨酯越来越受到人们的重视。有鉴于此, 结合同仁的经验, 加上自己多年的研究、开发, 怀着对这一领域深厚的感情, 我们贸然闯进了写书行列, 以期与有意涉足水性聚氨酯领域的人们共享长期积累的资料和经验。

本书是一本理论和实际相结合的专业书籍, 可为读者提供及时而富有意义的信息。在章节上共安排了十一章, 从发展、原料、合成、助剂、分析与表征等理论知识到设备、安全卫生性能、涂料、胶黏剂、其他应用领域等作了较为详细的介绍。

本书参与编写人员有许戈文、黄毅萍、熊潜生、鲍俊杰、饶喜梅、钟达飞, 全书由许戈文定稿。

尽管编者力求向读者提供尽可能详细准确的数据、结论等信息, 但由于知识和经验有限, 书中存在许多不足, 恳请各位专家、学者和广大读者批评、指正。

特别感谢安徽大学和安徽安大华泰新材料有限公司的大力支持。

编 者

2006 年 10 月于合肥

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 沿革	2
1.3 发展现状	4
1.4 发展趋势	11
1.4.1 现阶段对水性聚氨酯要求	11
1.4.2 发展趋势	12
第 2 章 水性聚氨酯的分类、性能及基本原料	14
2.1 分类	14
2.1.1 按分散状态分类	14
2.1.2 按使用形式分类	14
2.1.3 按亲水性基团的性质分类	15
2.1.4 按聚氨酯原料分类	16
2.1.5 按聚氨酯树脂的整体结构分类	16
2.1.6 按聚氨酯的水性化方法分类	17
2.2 性能	18
2.3 基本原料	31
2.3.1 大分子多元醇化合物	31
2.3.2 多异氰酸酯	33
2.3.3 亲水性扩链剂	34
2.3.4 成盐剂	42
2.3.5 溶剂	44
2.3.6 水	47
2.3.7 封端剂	48
第 3 章 水性聚氨酯的合成	49
3.1 前言	49
3.2 水溶性聚氨酯的合成	50
3.3 水乳性聚氨酯的合成	50
3.3.1 基本知识	50
3.3.2 水乳性聚氨酯的合成	60
3.3.3 双组分水性聚氨酯的合成	74

3.3.4	新的单组分水性聚氨酯	78
3.4	改性水性聚氨酯的合成	79
3.4.1	环氧树脂改性	79
3.4.2	有机硅改性	81
3.4.3	丙烯酸复合改性	85
3.4.4	有机硅丙烯酸酯双改性水性聚氨酯	93
3.4.5	纳米材料改性水性聚氨酯	93
第4章	水性聚氨酯助剂	96
4.1	催化剂	97
4.1.1	叔胺类催化剂	98
4.1.2	有机锡类催化剂	99
4.1.3	水性聚氨酯重要的催化剂	100
4.2	交联剂	101
4.2.1	内交联法	102
4.2.2	外交联法	105
4.2.3	螯合交联	108
4.3	扩链剂	108
4.4	成膜助剂	110
4.5	增稠剂	113
4.6	流平剂	117
4.7	消泡剂	118
4.8	阻燃剂	119
4.9	偶联剂	119
4.10	乳化剂	120
4.11	润湿分散剂	120
4.12	防霉、杀菌剂	122
4.13	水性拨水剂	124
4.13.1	WP-800 水性拨水剂	124
4.13.2	水性多功能助剂	125
第5章	水性聚氨酯的结构与性能的关系	126
5.1	水性聚氨酯链的结构	126
5.1.1	水性聚氨酯结构单元的化学组成	126
5.1.2	结构单元的序列结构	127
5.1.3	交联	128
5.1.4	水性聚氨酯的形态	128
5.2	水性聚氨酯凝聚态结构	130
5.2.1	水性聚氨酯分子间的作用力	130

5.2.2	水性聚氨酯凝聚态	132
5.3	水性聚氨酯的力学性质	138
5.4	水性聚氨酯的表面性质	140
5.4.1	透湿行为	140
5.4.2	微观表面行貌	140
5.4.3	胶膜表面水接触角	141
5.5	水性聚氨酯乳液性质	142
5.5.1	水性聚氨酯乳液的电导率	142
5.5.2	聚氨酯乳化的相反转过程	143
5.5.3	乳液的成膜	144
5.6	水性聚氨酯结构与性能的关系	145
5.6.1	硬链段对性能的影响	145
5.6.2	软段对性能的影响	148
5.6.3	软硬段比例和性能之间的关系	151
5.6.4	异氰酸根指数 (R 值) 对性能的影响	154
5.6.5	不同合成方法对聚氨酯性能的影响	155
5.6.6	耐水性能与结构的关系	156
5.6.7	耐热性能与结构的关系	157
5.6.8	低温性能与结构的关系	158
5.6.9	初粘性与结构的关系	158
第 6 章	水性聚氨酯分析与表征	160
6.1	化学成分分析	160
6.1.1	化学分析基本技术	160
6.1.2	酸值和碱值	162
6.1.3	羟值	163
6.1.4	异氰酸酯原料分析	167
6.1.5	预聚体中—NCO 含量测定	170
6.1.6	水分的测定	170
6.1.7	常规定性分析	172
6.2	水性聚氨酯乳液性能测试	172
6.2.1	乳液固体含量的测定	172
6.2.2	乳液性质的测定	173
6.3	水性聚氨酯胶膜性能测试	177
6.3.1	拉伸强度和断裂伸长率	177
6.3.2	剪切强度	178
6.3.3	剥离强度	178
6.4	现代仪器分析在水性聚氨酯研究中的应用	179

6.4.1	傅里叶变换红外光谱 (FTIR)	179
6.4.2	核磁共振 (NMR)	182
第7章	水性聚氨酯生产设备	183
7.1	反应设备	183
7.2	反应辅助设备	188
7.3	分散乳化设备	188
第8章	水性聚氨酯涂料	191
8.1	前言	191
8.1.1	单组分水性聚氨酯涂料	192
8.1.2	双组分聚氨酯涂料	193
8.2	家具用水性聚氨酯涂料	201
8.3	汽车用水性聚氨酯涂料	204
8.4	船舶用水性聚氨酯涂料	206
8.5	内外墙涂料用水性聚氨酯涂料	207
8.5.1	水性聚氨酯-丙烯酸酯复合外墙涂料组成与特性分析	208
8.5.2	水性聚氨酯-丙烯酸酯复合外墙涂料主要性能试验	209
8.5.3	水性聚氨酯-丙烯酸酯复合外墙涂料主要性能	210
8.5.4	水性聚氨酯-丙烯酸酯复合外墙涂料应用技术	211
8.6	塑料用水性聚氨酯涂料	211
8.7	皮革用水性聚氨酯涂料	212
8.8	合成革用水性聚氨酯涂料	216
8.9	织物用水性聚氨酯涂料	218
8.10	纸用水性聚氨酯涂料	221
8.11	功能水性聚氨酯涂料	223
8.11.1	防腐涂料	223
8.11.2	特种水性聚氨酯涂料	226
第9章	水性聚氨酯胶黏剂	228
9.1	粘接基础	229
9.1.1	粘接理论	229
9.1.2	影响水性聚氨酯胶黏剂粘接强度的因素	231
9.1.3	粘接破坏	234
9.1.4	被粘接材料的表面处理	234
9.2	通用水性聚氨酯胶黏剂	235
9.2.1	通用水性聚氨酯胶黏剂的特点	235
9.2.2	国内外部分水性聚氨酯产品介绍	237
9.3	汽车用水性聚氨酯胶黏剂	240
9.3.1	水性聚氨酯胶黏剂汽车内饰胶	241

9.3.2	水性聚氨酯滤芯胶	242
9.4	木材工业用水性聚氨酯胶黏剂	242
9.5	鞋用水性聚氨酯胶黏剂	244
9.5.1	鞋用水性聚氨酯胶黏剂的特点	244
9.5.2	鞋用水性聚氨酯胶黏剂国内外应用情况	245
9.5.3	鞋用水性聚氨酯胶黏剂的制备工艺和原料	246
9.5.4	鞋用水性聚氨酯胶黏剂使用工艺	247
9.5.5	鞋用水性聚氨酯胶目前存在的问题	248
9.6	服装用水性聚氨酯胶黏剂	249
9.6.1	水性聚氨酯涂层胶	249
9.6.2	水性聚氨酯织物整理剂	251
9.6.3	植绒用水性聚氨酯胶黏剂	252
9.7	复合软包装用水性聚氨酯胶黏剂	253
9.7.1	复合软包装材料特点	253
9.7.2	复合软包装用水性聚氨酯胶黏剂的特点	254
9.7.3	复合软包装用水性聚氨酯胶黏剂应用现状	255
9.7.4	复合薄膜的生产工艺	258
9.8	水性聚氨酯压敏胶	258
9.8.1	通用水性聚氨酯压敏胶	259
9.8.2	透皮吸收制剂用水性聚氨酯压敏胶	259
9.9	水性聚氨酯胶黏剂应用技术分析	260
第10章	水性聚氨酯的其他用途	262
10.1	水性聚氨酯染料	262
10.2	功能性水性聚氨酯	264
10.2.1	生物可降解水性聚氨酯	265
10.2.2	杀菌水性聚氨酯	265
10.2.3	导电水性聚氨酯	266
10.2.4	聚合物发光器件材料	270
10.3	光固化水性聚氨酯材料	270
10.4	纳米改性水性聚氨酯涂料	272
10.4.1	合成	274
10.4.2	PU-TiO ₂ 复合物的表征	275
10.4.3	PU-TiO ₂ 复合物膜的力学性能	276
10.5	空心聚氨酯乳胶粒子	277
10.5.1	制备方法及成孔机理	277
10.5.2	影响因素	277
10.6	水可分散型聚氨酯固化剂	278

10.7 水溶性聚氨酯化学灌浆材料	279
10.7.1 水溶性聚氨酯化学灌浆材料的成分	279
10.7.2 水溶性聚醚的要求及对性能的影响	280
10.7.3 水溶性聚氨酯化学灌浆材料的制备	280
10.7.4 水溶性聚氨酯化学灌浆材料特点	280
10.7.5 技术参数	281
第11章 水性聚氨酯生产、应用中的劳动保护与三废治理	282
11.1 原料的卫生性能	282
11.1.1 多元醇	282
11.1.2 异氰酸酯	282
11.1.3 其他材料	287
11.2 生产过程中的安全	288
11.2.1 化工原料应急方案	288
11.2.2 劳动防护	290
11.3 生产过程中三废的来源与治理	291
11.3.1 废气	291
11.3.2 废水处理	293
11.3.3 废渣处理	294
参考文献	295

第 1 章 绪 论

1.1 概述

聚氨酯是聚氨基甲酸酯 (polyurethane) 的简称, 一般定义为在分子链的主链上含有重复的氨基甲酸酯键结构单元 $[-NH-CO-O-]$ 的高分子化合物称为聚氨酯, 它的结构为 $[-CO-NH-R-NH-CO-O-R-O-]_n$, 通常是由二元或多元异氰酸酯与含两个或多个活泼氢化合物通过逐步聚合反应聚合而成。除了生成氨基甲酸酯基团外, 还生成脲、缩二脲等基团。所以, 广泛意义上说, 聚氨酯是异氰酸酯的加成物。实际合成中, 根据反应所用原料官能团数目的不同, 可以制成线型结构或体型结构的聚氨酯树脂, 所得到的聚氨酯乳液的性能及用途也就不一样。在反应生成的预聚物中引入亲水基团, 成盐后加水乳化便可得到聚氨酯乳液, 此法称为自乳化法, 它主要是在聚氨酯树脂分子中含有侧挂的阴、阳离子基团或非离子亲水链段, 乳化时不需要加入乳化剂或保护胶体即可自动分散于水中而长期稳定, 而且其粒径小, 稳定性好, 成膜性能好, 但固含量一般低于 45%。另外, 将预聚物在乳化剂存在下乳化也可得到聚氨酯乳液, 此法称为外乳化法, 它需在乳化剂和保护胶体存在下, 采用高剪切力搅拌混合装置方可制得, 其粒径相对较大, 稳定性较差, 但能制得 50%~60% 高固含量的乳液。随着乳化设备及乳化条件的不断更新, 外乳化法越来越受到人们的重视。

聚氨酯乳液所用的主要原料有多异氰酸酯、多元醇或多元胺等含氢化合物、亲水剂、助剂等四大类。多异氰酸酯中常用的有甲苯二异氰酸酯 (简称 TDI), 二苯基甲烷二异氰酸酯 (简称 MDI), 六次亚甲基二异氰酸酯 (简称 HDI), 多次甲基多苯基多异氰酸酯 (简称 PAPI), 异佛尔酮二异氰酸酯 (简称 IPDI) 及特殊用途的其他异氰酸酯。多元醇化合物主要有聚酯多元醇、聚己内酯、聚醚多元醇、氨基聚醚多元醇、聚乙二醇、聚四氢呋喃、端羟基聚丁二烯橡胶、环氧树脂和含有羟基的丙烯酸树脂等大分子多元醇, 小分子多元醇有一缩二乙二醇、1,4-丁二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇等。多元胺有丙二胺、二乙烯三胺、异氟尔酮二胺等。亲水剂有酒石酸、二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、半酯、二乙醇胺、三乙醇胺、*N*-甲基二乙醇胺等。助剂有中和剂 (如三乙胺、醋酸等), 乳化剂 (如吐温、司盘、烷基硫酸钠、烷基季铵盐等), 增稠剂, 光亮剂, 亚光剂, 增黏剂, 交联剂等。

聚氨酯乳液所用设备除合成树脂所涉及到的反应釜、冷凝器等通用设备外, 还有高速分散机、砂磨机、球磨机等专用设备, 特别是外乳化法制备聚氨酯乳液所需

分散设备为高剪切搅拌混合装置。

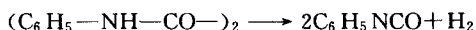
聚氨酯乳液既具有良好的综合性能,又具有无污染、运输安全、工作环境好等特点,它以水作溶剂,从而取代了有机溶剂;除了可以满足环保要求的无 VOC 排放外,更重要的是水价廉、安全,可以得到与有机溶剂型相似的形态,在基本不改变有机溶剂型使用工艺前提下保持有机溶剂型的产品性能。因而,聚氨酯乳液越来越受到重视,如 2003 年美国胶黏剂中溶剂型占 14%,而水性占 62%,射线固化型占 1%,粉末型占 1%,无溶剂型占 22%。聚氨酯乳液综合性能优良又具有环保性,因而它的应用范围涉及涂料、粘接料、灌装材料等许多领域,在建筑、家具、皮革、纺织、汽车、印刷等部门使用越来越普遍,已成为一门新兴领域。

1.2 沿革

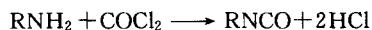
聚氨酯的特征原料是异氰酸酯,它是不存在于自然界的有机化合物,由德国人乌兹(Wurtz)于 1849 年用烷基硫酸盐与氰酸钾进行复分解反应首次得到:



1850 年,赫夫曼(Hoffman)用二苯基甲酰胺合成出芳香族异氰酸酯:



1884 年亨切尔(Hentshel)用胺及其盐与光气反应制成了异氰酸酯,从而为异氰酸酯的工业化奠定了基础:



在聚氨酯发展初期,异氰酸酯的合成是停留在理论研究阶段,根本没有赋予其使用价值,直到 1937 年德国的拜耳(Bayer)及其同事才第一次利用异氰酸酯与多元醇化合物进行逐步加成反应制得了各种聚氨酯树脂和聚脲化合物,并于 1944 年建成利用六次甲基二异氰酸酯和 1,4-丁二醇制成聚氨酯树脂(Igamid U) 10t/月及其熔融纺丝贝纶 U(Perlon U) 25t/月的试验车间,才迎来了聚氨酯工业的新时代。美国、英国等于 1950 年相继开始了工业化,代表性公司有美国杜邦公司(Du Pont)。日本是在战后由德国及美国引入技术后,于 1955 年开始聚氨酯工业生产的。我国于 1958 年开始研究甲苯二异氰酸酯,1965 年开始生产聚氨酯,经过三十多年的研制与开发,取得了很大的发展。

聚氨酯乳液的开发及生产几乎与聚氨酯树脂的工业化同时进行。当拜耳及其同事开始筹建聚氨酯树脂制品的实验车间时,1943 年德国的另一个化学家,聚己内酯发明人斯拉克(P. Schlack)在乳化剂及保护胶体存在下,将二异氰酸酯在水中乳化,并在剧烈搅拌下,添加二胺第一次成功地制备出聚氨酯乳液,它的出现使聚氨酯发展登上了一个新的台阶。1953 年 Du Pont 公司 Wyandotl 将由二异氰酸酯和聚醚多元醇制成的端-NCO 预聚体用苯溶液分散于水中,此后又用二胺扩链合成了水性聚氨酯,并在 1967 年首次工业化。由于其稳定性很差,因而在使用上受

到限制。1972年拜耳公司正式将聚氨酯水分散体作为皮革涂料,引起各国的极大重视。1975年向聚氨酯分子链中引入亲水成分,让其在水中自乳化,从而得到高性能乳液,其应用领域也随之逐步拓展。德国的Loraz自20世纪70年代以来对水性聚氨酯作了大量的研究工作,对自乳化稳定机理及相转变过程都作了描述与解释。进入20世纪80年代后,美国、西德、日本、荷兰等国的聚氨酯乳液才开始从试制阶段逐步发展为生产和应用。由于合成技术的发展,其性能的不断改进促使水性聚氨酯进入飞速发展阶段,涉及的应用领域涵盖皮革、纸张、纺织、涂料、塑料、橡胶等。其最早、最大和最成功的应用是在皮革涂饰方面。由于其独特的材料结构、水性聚氨酯具有良好的低温弹性和手感,使其很快代替热黏冷脆的丙烯酸树脂,至今仍是水性聚氨酯工业化应用使用量最大的一部分。出现了很多知名产品,如BASF公司的Astacin FinishPUD系列,德国Bayer公司的Bayderm系列产品,荷兰Stahl公司的RU系列产品等。进入20世纪90年代后,水性聚氨酯的应用面开始不断拓宽。在PVC黏结、汽车内饰件、纺织功能性整理、涂层、玻纤集束、涂料等方面都有一定的工业化应用。进入21世纪后,应用的不断拓宽,特别是世界范围内日益高涨的环保要求,更加快了水性聚氨酯工业发展的步伐。

我国从1972年开始研究水性聚氨酯,先后有多家研究机构和生产厂家参与了研究开发,较早的如安徽大学、成都科技大学、晨光化工研究所等,并有多篇学术论文发表,其研究方向主要为水性聚氨酯皮革涂饰剂。如1976年首先开始对水性聚氨酯皮革涂饰剂研究的沈阳皮革所,以及北京5#乳液和天津皮革所的PU-1型乳液皮革涂饰材料等。20世纪90年代是我国水性聚氨酯皮革化材技术科研成果转化的高峰期,具代表性的有:安徽大学首先采用二羟甲基丙酸制备水性聚氨酯,其研究成果作为国家火炬项目,成功地转化给安徽大学科招精细化工厂,所生产的PU-II型PUD皮革涂饰剂,1991年被评为国家级新产品,投产后水性聚氨酯最高年产值曾达4000余万元,目前产能约2000t/a以上;安徽安庆月山化工厂最高年产值3000万~4000万元,目前产能约3000t/a;安徽郎溪化工二厂,最高年产值1000多万元;扬州神龙化工厂,最高年产值2000多万元。同一时期,丹东轻化研究院、四川成都科技大学(现被四川大学合并)的技术成果也分别被转化,如浙江三门聚氨酯制品厂、河南开封树脂厂、上海皮革化工厂等,产能约300~500t/a,浙江东化最高产量4000t/a,目前产能约6000t/a。20世纪90年代末,德国Bayer公司在无锡投资2400万美元,建成拜耳无锡皮革化工厂,除生产皮革涂饰剂外,还生产鞣剂、各种助剂;中国台湾宏麟华行在嘉兴投资5000万元人民币专门生产皮化产品,包括水性聚氨酯产品。目前我国皮化企业有200余家,50%以上集中在沿海城市,28%在中部地区,16%在北方。总量的45%来自皮化企业,55%来自化工企业。在过去的研究中,主要存在以下三个问题。从产品结构看,品种单一,主要以芳香族皮革涂饰用水分散液为主,而涂料用水分散液,胶黏剂用水分散液非常少;分散液固含量低,其质量分数大多在20%~30%,高固含量快干型很少。

从基础原料来看,多元醇主要使用聚醚型,聚酯型次之,聚碳酸酯极少见;异氰酸酯以芳香族异氰酸酯较为常用,近几年才开始涉及脂肪族异氰酸酯;亲水单体主要应用二羟甲基丙酸;扩链剂多使用小分子醇类,胺类很少使用。从制备方法及种类来看,羧酸型分散液较多,磺酸盐型、季铵盐型乳化体系较少;丙酮法为主,熔融分散、固体自发分散法等未曾涉及。

1.3 发展现状

聚氨酯乳液具有三大特点:因其连续相为水,故安全,易保管和贮存,使用方便;成本低;较完整地保留了溶剂型聚氨酯的特性,特别是交联型聚氨酯乳液。所以,聚氨酯乳液的研制与生产越来越受到世界各国的重视。但总的看来,聚氨酯水分散液型产品还有一些缺点需要克服,如以蒸发潜热高的水为介质引起的干燥速度慢,对非极性基材润湿性差,初黏性低等问题;因分子链含有亲水链节或侧挂的离子基团而引起的耐水性不好等问题;因以线型分子为主而引起的耐热性不够等问题。固含量、结晶度、热活化性以及交联剂的混合性是长期以来困扰水性聚氨酯应用的难点。近年来,在上述问题的研究开发上已取得了较大进展,现已不同程度地获得解决,且在继续努力,寻找降低成本的途径。具体方法有:

① 目前所生产的水性聚氨酯的质量分数多为 20%~40%,干燥和运输费用较高,设法将其提高到 50%以上是国外研究者的主要课题。但由于提高固含量会导致性能不稳定,因此研究者多从反应工艺学方面加以研究。如果将固含量提高到 45%以上,在 40~60℃的干燥温度下其干燥速度可与普通溶剂型聚氨酯树脂室温下的干燥速度相近。

② 采用交联(外交联、次级交联及内交联)可提高耐水、耐热性等。

③ 采用与其他树脂共混技术,降低成本。将水性聚氨酯与其他廉价的水性高分子配合使用,可制成高性能、低成本的水性聚氨酯,这是降低水性聚氨酯成本的重要途径之一。

④ 提高初粘性。水性聚氨酯的初粘性低是阻碍其广泛应用的重要因素。日本大日本油墨公司已采用引入环氧树脂的方法制得了具有良好初粘性的产品。

⑤ 提高稳定性。在保持水性聚氨酯耐水性的同时,提高水性聚氨酯的贮存稳定性是目前国外水性聚氨酯研究的重要方向。研究者从乳液的形态学着手研究,以解决粒径、黏度、贮存性与性能之间的矛盾。

在产业化方面,国外在 20 世纪 80 年代初已形成一定生产规模。如德国拜耳公司、日本大日本油墨公司、美国的 Wyandotte 化学公司等推出了不同牌号的系列水性聚氨酯产品。进入 20 世纪 90 年代后,国内的水性聚氨酯装置相继投入生产,但生产规模都不大,品种也主要集中在皮革涂饰这一领域。进入 21 世纪后,这种局面有所改变。国内一些生产水性聚氨酯的厂家开始将目光投向涂料、胶黏

剂、纤维处理、纸张处理,纺织后整理等领域,使其应用领域不断拓宽。生产水性聚氨酯的厂家数量也从20世纪90年代初的不到十家增加到现在的几十家,水性聚氨酯产业进入一个新的发展阶段。

环境保护的压力迫使一些传统的溶剂型产品渐渐淡出市场、而代之以水性、高固含量、粉末产品等。水性聚氨酯作为水性产品中重要的一员,以其独特的优异性能,正面临前所未有的发展机遇。除皮革工业外,在纺织整理、涂料、医用材料、玻璃纤维、塑料制件、汽车内饰件、证卡制作等领域都有应用。与水性聚氨酯有关的研究课题正成为近年来国内外研究的一个热点。水性聚氨酯有关的研究项目越来越多,参与研究的科研机构及大学越来越多。其工作主要表现在以下几个方面。

① 交联改性 水性聚氨酯多数是线型结构,其耐水、耐溶剂和耐热性能较差,引入交联结构,可以得到有效提高。通过内交联的方法,引入三官能团化合物,可形成部分支化和交联结构。此种方法能提高胶膜的性能,其缺点是由于预聚时分子量较大,引起乳化的困难,很难制得高固含量的水性聚氨酯,因而干燥性能很差。比较可行的是用外交联法,虽然该法在使用上有点麻烦,但确实有效,而且可明显提高干燥速度,且使用性能的提高尤为明显。其中室温固化的交联剂主要是水,可分散多异氰酸酯和聚氮丙啶。近年来,针对水可分散多异氰酸酯的研究比较多,但见诸文章的却并不多。目前在市场上销售的几乎都是拜耳、罗地亚等公司的产品,国内有些厂家在尝试推出,但性能和稳定性还有待提高。还有一种交联改性产品是封闭型水性聚氨酯。该类型产品合成难控制,而且制成的产品不容易稳定,但必将是未来的一个重要方向,尤其在纺织功能整理、涂料印花等领域大有施展空间。

② 共混改性 利用各种不同水性树脂的性能特点,通过合理的配比形成一种杂合性的产品,以提高其性能,并且有效降低成本。通常可以和丙烯酸乳液、水性环氧、PVAc乳液、EVA乳液等进行混配。通过和这些树脂的混配可有效提高水性聚氨酯的耐候性、耐水性、硬度、热活化性能等。

③ 共聚改性 目前以聚氨酯和丙烯酸为基础的核壳聚合,互穿网络聚合乳液已成为国内各科研机构研究的重点,被称为第三代水性聚氨酯。聚氨酯具有优良的低温柔韧性、耐磨性、良好的弹性及黏结强度高等性能,但也有不耐高温,耐水性不好,耐候性差等缺点。而丙烯酸树脂具有良好的耐水性、耐候性,但存在热黏冷脆的缺点。因此若将两者复合,有可能克服各自的缺点,发挥各自的优势,使树脂的性能得到充分的改善。通过和丙烯酸的化学共聚,水性聚氨酯的性能得到了提升,并且有效降低了成本,同时可得到高固含量的乳液。该类型的乳液品种较多,有以聚氨酯为壳,丙烯酸为核的;也有以丙烯酸为壳,聚氨酯为核的。合成的方法也是多种多样。该类型的产品已成功应用于水性木器漆、外墙涂料、涂料印花、木材胶黏剂等领域。

④ 有机硅、氟改性 通过引入小分子的有机硅或有机氟,或通过有机硅、有机氟改性多元醇,合成出性能优良的水性聚氨酯。该类型的水性聚氨酯具有优异的

拒水性以及良好的滑爽性，在涂层及医用乳胶手套上具有良好的应用前景。

在应用拓展上，水性聚氨酯在更多的应用领域发挥着越来越重要的作用，除了在皮革领域的应用外，在涂层、纺织整理、涂料印花、涂料、胶黏剂等行业的应用也在不断展开。

(1) 织物涂层整理用水性聚氨酯

织物涂层整理是纺织后整理中发展起来的加工技术，由于它既能赋予织物各种功能，又能赋予织物独特的风格、手感和外观，且能提高产品的附加值。为此，国际上涂层纺织产品层出不穷，用途越来越广。聚氨酯涂层剂的耐低温，高弹性，高模量是其最显著的特点。但 PU 涂层剂大多为溶剂型的，而性能较好的为双组分的溶剂型 PU。随着环保意识的不断增强，环境保护法律、法规的日益完善，水性 PU 取代溶剂型 PU 已成为必然趋势。目前，国内一些厂家开始批量生产水性 PU 涂层剂。

水性聚氨酯对各种基材都有良好的粘接性，能赋予织物柔软而丰满的手感和皮感、耐磨性、抗皱防缩性、回弹性、挠曲性、透气吸湿性。调节聚氨酯高分子结构还可用于织物的防水、防油、防污、防起毛起球等整理。可用作耐久定形整理剂，抗皱防缩整理剂，耐磨整理剂、手感改良剂、仿皮整理剂、多用途胶黏剂等。除以上优点外，水性聚氨酯可以广泛地与其他水性或乳液型树脂或助剂配伍。例如，与水性甲醛类树脂、环氧树脂、醇酸树脂，丙烯酸树脂、硅树脂、氟树脂、橡胶类胶乳、PVC 糊状树脂、PVAC 树脂等配伍。利用共混方法，制得高分子“合金”，可以取长补短并有效降低成本，收到预想不到的良好结果。

近年来，水性聚氨酯除成功应用于纺织涂层整理外，在羊毛防缩整理、仿鹿皮绒整理、无纺布整理，植绒整理等方面都有应用。特别是仿鹿皮绒整理、无论是国产还是进口的 DMF 浴剂型整理工艺，需要一套溶剂回收装置，投资大，收效慢，不利推广。使用水性聚氨酯整理，工艺简单，无三废处理问题，可在普通印染设备上加工，一般只需要将起绒织物通过浸轧或刮涂→烘干→焙固→磨毛即可。

国内水性聚氨酯应用于涂层整理还存在一些性能缺陷，产品结构单一，质量参差不齐，尤其是耐水压的性能差，通常要进行拒水整理。从产品性能看，丙烯酸改性聚氨酯乳液应用于涂层整理具有较好的市场前景。由于其同时具有丙烯酸的耐水压和聚氨酯的高弹性等优良性能，且综合成本低，市场前景广阔。

① 织物表面涂层 织物表面涂层是指在织物（基布，通常是中长纤维布、帆布、尼龙绸、涤纶等）表面涂一层具有高附着力的高聚物，成膜后经后处理加工，得到不同要求的功能性涂层织物。水性聚氨酯无毒、无环境污染，是推荐使用的高档织物涂层剂，具有很好的发展前景，广泛用于尼丝纺、真丝棉、帆布、涤棉等织物。经涂层整理后的织物具有防水透湿、表面柔软、富有弹性的功能。为了提高水性聚氨酯涂层的性能，可在制备过程加入封闭剂，使封闭剂与预聚体中的部分异氰酸酯基反应生成氨基键，而氨基键在加热的条件下又裂解生成异氰酸酯（解封闭），