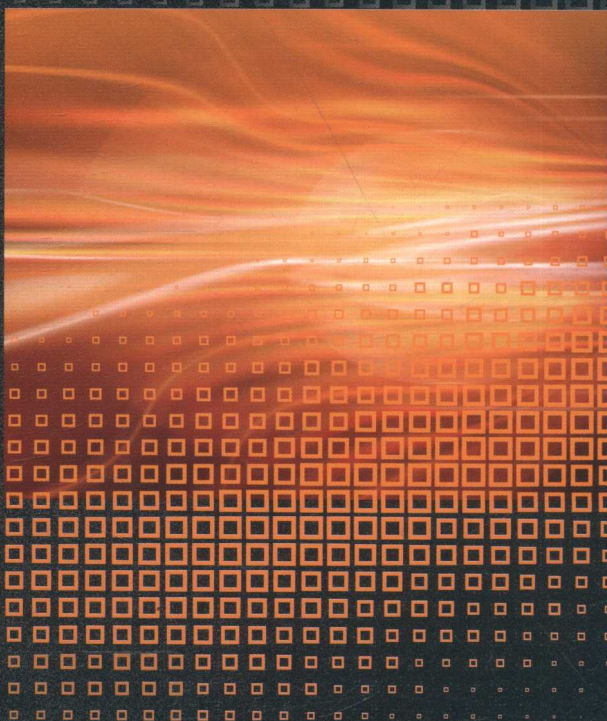


Flame Retardent Waterborne Polyurethane  
Materials and Applications

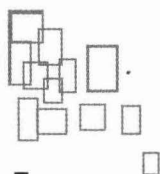
# 阻燃水性聚氨酯材料 及应用

罗运军 顾丽敏 柴春鹏 著



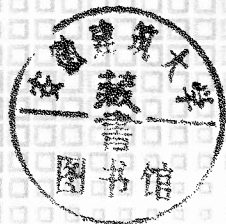
化学工业出版社

Flame Retardent Waterborne Polyurethane  
Materials and Applications



# 阻燃水性聚氨酯材料 及应用

罗运军 顾丽敏 柴春鹏 著



化学工业出版社

· 北京 ·

《阻燃水性聚氨酯材料及应用》主要介绍了各类本质阻燃型水性聚氨酯的制备、性能及应用。内容包括硬段阻燃改性水性聚氨酯、软段阻燃改性水性聚氨酯、软硬段共改性阻燃水性聚氨酯、双组分阻燃水性聚氨酯、后扩链阻燃水性聚氨酯、高耐静水压阻燃水性聚氨酯、添加型阻燃水性聚氨酯等材料。系统介绍了各类材料的合成反应原理、制备工艺流程、阻燃机理、乳液性能、胶膜性能及应用性能。

《阻燃水性聚氨酯材料及应用》可供从事化学、化工、材料、纺织、涂料技术等领域的科研人员参考,也可供本科学学生、研究生了解科研前沿、设计课题时借鉴。

### 图书在版编目(CIP)数据

阻燃水性聚氨酯材料及应用/罗运军,顾丽敏,柴春鹏著. —北京:化学工业出版社,2017.2

ISBN 978-7-122-28781-6

I. ①阻… II. ①罗… ②顾… ③柴… III. ①聚氨酯-化学工业 IV. ①TQ323.8

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第321894号

---

责任编辑: 窦臻

文字编辑: 林媛

责任校对: 吴静

装帧设计: 王晓宇

---

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: 北京新华印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张16 $\frac{3}{4}$  彩插2 字数254千字

2017年3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: 78.00 元

版权所有 违者必究

# | 前言 |

| FOREWORD |

水性聚氨酯以水为分散介质，由于水不燃、不爆、无毒、无味，不污染环境，不会危害操作人员的身体健康，且成本低，故越来越引起人们的重视。水性聚氨酯主要应用于皮革加工、纺织印染、造纸业、建筑涂料、胶黏剂等方面，所涉及的几乎都是易燃材料，这些材料在使用时如未经阻燃处理，必然成为引发火灾的安全隐患。阻燃化是水性聚氨酯功能化的重要方向之一。目前，市场上大多采用卤系阻燃剂与水性聚氨酯复配的方式对涂饰物进行阻燃整理，具有涂层不透明、阻燃剂添加量大、耐水性差、易迁移、燃烧产生有毒气体和浓烟等缺点。本质阻燃型水性聚氨酯可以克服这些缺点，显著提高涂层阻燃性。本质阻燃型水性聚氨酯中所用的阻燃剂主要是有机磷系和磷-氮系阻燃剂。由于阻燃剂本身不含卤素，改性得到的阻燃水性聚氨酯不会对环境和人体造成危害，符合环保的要求。

笔者多年从事阻燃水性聚氨酯的研究和应用工作，现将多年的研究成果进行汇编和整理，较全面地介绍各类本质阻燃型水性聚氨酯的合成反应原理、制备工艺流程、性能及应用等，系统地介绍新型环保添加型阻燃水性聚氨酯的制备及应用。希望本书对从事相关研究、开发、生产的学生和技术人员具有借鉴、参考和启发等作用。

本书共分8章，第1章是绪论，概括地介绍了水性聚氨酯、阻燃水性聚氨酯的基本概念、分类、制备、发展和研究趋势；第2章和第3章分别介绍了硬段阻燃型和软段阻燃型水性聚氨酯材料的制备、性能及其应用；第4章是软、硬段共改性阻燃型水性聚氨酯材料的制备、性能及其应用；第5章介绍了双组分本质阻燃水性聚氨酯的研究及应用情况；第6章叙述了后扩链阻燃水性聚氨酯的制备、性能及应用等；第7章讲述了高耐静水压型本质阻燃水性聚氨酯的合成、性能和应用；第8章是添加型阻燃增效体系的研究和应用评价情况。

本书第2、5、6、7章由北京理工大学罗运军编写，第3、4章由顾丽敏编写，第1、8章由柴春鹏编写，吴刚博士参加了第6章的编写工作，冯静静硕士参加了第7章的编写工作，同时也得到了曾军博士、陈鹤博士、李芬博士、

雷海波博士、尹绚博士、张净硕士等的帮助，在此一并表示诚挚感谢！

本质型阻燃水性聚氨酯是近些年刚刚发展起来的一类功能化水性聚氨酯材料，有关其结构、性能、阻燃机理等还没有完全定论，随着科学的发展，书中的一些观点和方法还会进一步完善和更新。如有不妥，请读者提出宝贵意见。

著 者

2016年8月

# 目录

## CONTENTS

第 1 章 绪论	001
1.1 水性聚氨酯	001
1.1.1 水性聚氨酯的定义	001
1.1.2 水性聚氨酯的分类	002
1.1.3 水性聚氨酯的原料	004
1.1.4 水性聚氨酯的制备方法	007
1.2 阻燃水性聚氨酯	009
1.2.1 阻燃水性聚氨酯的定义	009
1.2.2 阻燃水性聚氨酯的分类	009
1.2.3 阻燃水性聚氨酯的制备	011
1.3 阻燃水性聚氨酯材料的应用及其发展趋势	014
参考文献	015
第 2 章 硬段阻燃改性水性聚氨酯材料及其应用	018
2.1 概述	018
2.2 二溴新戊二醇有卤硬段阻燃型改性水性聚氨酯	019
2.2.1 硬段阻燃型水性聚氨酯的合成反应原理	019
2.2.2 硬段阻燃型水性聚氨酯的制备	020
2.2.3 硬段阻燃型水性聚氨酯的性能	021
2.2.4 阻燃机理	027
2.2.5 应用性能	027
2.3 Fyrol-6 无卤硬段阻燃型改性水性聚氨酯	034
2.3.1 Fyrol-6 硬段阻燃型水性聚氨酯的合成原理	034
2.3.2 无卤硬段阻燃型水性聚氨酯的制备	034
2.3.3 无卤硬段阻燃型水性聚氨酯的性能	035
2.3.4 无卤硬段阻燃型水性聚氨酯织物涂层剂的应用	039
2.4 ODDP 硬段阻燃型改性水性聚氨酯	043
2.4.1 ODDP 硬段阻燃改性水性聚氨酯的合成原理	043

2.4.2	ODDP 硬段阻燃改性水性聚氨酯的制备 .....	044
2.4.3	ODDP 硬段阻燃改性水性聚氨酯的性能 .....	044
2.4.4	ODDP 硬段阻燃型水性聚氨酯在织物涂层剂上的应用 .....	060
	参考文献 .....	063
<b>第 3 章</b>	<b>软段阻燃改性水性聚氨酯材料及其应用 .....</b>	<b>065</b>
3.1	概述 .....	065
3.2	OP550 软段阻燃改性水性聚氨酯 .....	065
3.2.1	OP550 软段阻燃改性水性聚氨酯的合成原理 .....	067
3.2.2	OP550 软段阻燃改性水性聚氨酯的制备 .....	068
3.2.3	OP550 软段阻燃改性水性聚氨酯的性能 .....	068
3.2.4	OP550 软段阻燃改性水性聚氨酯织物涂层剂的应用 .....	073
3.3	HFPO 齐聚物软段阻燃改性水性聚氨酯 .....	073
3.3.1	HFPO 软段阻燃改性水性聚氨酯的合成原理 .....	073
3.3.2	HFPO 软段阻燃改性水性聚氨酯的制备 .....	074
3.3.3	HFPO 软段阻燃改性水性聚氨酯乳胶漆膜的性能 .....	075
3.3.4	HFPO 软段阻燃改性水性聚氨酯织物涂层剂的应用 .....	082
	参考文献 .....	083
<b>第 4 章</b>	<b>软、硬段共改性阻燃水性聚氨酯材料及其应用 .....</b>	<b>085</b>
4.1	概述 .....	085
4.2	OP550/Fyrol-6 软、硬段共改性阻燃水性聚氨酯 .....	085
4.2.1	FOWPU 的合成反应原理 .....	085
4.2.2	FOWPU 的制备工艺 .....	086
4.2.3	软、硬段共改性阻燃水性聚氨酯的性能 .....	087
4.2.4	软、硬段共改性 FOWPU 阻燃水性聚氨酯在织物 涂层剂上的应用 .....	095
4.3	HFPO/Fyrol-6 软、硬段共改性阻燃水性聚氨酯 .....	096
4.3.1	PFPU 的合成反应原理 .....	096
4.3.2	PFPU 的制备工艺 .....	097
4.3.3	软、硬段共改性阻燃水性聚氨酯的性能 .....	098
4.3.4	软、硬段共改性阻燃水性聚氨酯在织物涂层剂上的应用 .....	112
4.4	OP550/ODDP 软、硬段共改性阻燃水性聚氨酯材料及应用 .....	112
4.4.1	软、硬段共改性阻燃水性聚氨酯的合成反应原理 .....	112

4.4.2	软、硬段共改性阻燃水性聚氨酯的制备 .....	113
4.4.3	软、硬段共改性阻燃水性聚氨酯的性能 .....	114
4.4.4	软、硬段共改性阻燃水性聚氨酯在织物涂层剂上的应用 .....	123
	参考文献 .....	123
<b>第5章</b>	<b>双组分阻燃水性聚氨酯材料及应用 .....</b>	<b>125</b>
5.1	概述 .....	125
5.2	水分散多异氰酸酯固化剂的制备与表征 .....	126
5.2.1	水分散多异氰酸酯固化剂及其合成反应原理 .....	126
5.2.2	水分散多异氰酸酯固化剂的制备 .....	128
5.2.3	水分散多异氰酸酯固化剂的性能 .....	129
5.3	双组分阻燃水性聚氨酯的制备及性能 .....	136
5.3.1	阻燃改性的聚氨酯多元醇水分散体的合成原理 .....	136
5.3.2	阻燃改性的聚氨酯多元醇水分散体的制备 .....	137
5.3.3	双组分阻燃水性聚氨酯的制备 .....	137
5.3.4	Fyrol-6 硬段阻燃改性双组分阻燃水性聚氨酯的性能 .....	139
5.3.5	HFPO 软段阻燃改性双组分阻燃水性聚氨酯的性能 .....	147
5.4	双组分阻燃水性聚氨酯材料在清漆上的应用 .....	155
5.4.1	双组分水性聚氨酯涂层的成膜 .....	155
5.4.2	Fyrol-6 硬段阻燃改性的双组分阻燃水性聚氨酯的应用性能 .....	156
5.4.3	HFPO 软段阻燃改性的双组分水性聚氨酯的应用性能 .....	159
	参考文献 .....	163
<b>第6章</b>	<b>后扩链阻燃水性聚氨酯材料及应用 .....</b>	<b>165</b>
6.1	概述 .....	165
6.2	含磷二胺阻燃扩链剂 .....	166
6.3	后扩链阻燃水性聚氨酯的制备 .....	167
6.3.1	后扩链阻燃水性聚氨酯的合成原理 .....	167
6.3.2	后扩链阻燃水性聚氨酯的制备工艺过程 .....	167
6.4	后扩链阻燃水性聚氨酯的性能 .....	169
6.4.1	FT-IR 红外分析 .....	169
6.4.2	乳液性能 .....	172
6.4.3	胶膜性能 .....	174
6.4.4	阻燃性能 .....	178



6.4.5	热分解机理 .....	180
6.5	应用性能评价 .....	189
6.5.1	后扩链水性聚氨酯在木器漆上的应用 .....	189
6.5.2	后扩链水性聚氨酯织物涂层剂的应用 .....	190
	参考文献 .....	191
<b>第7章</b>	<b>高耐静水压阻燃水性聚氨酯材料及应用 .....</b>	<b>194</b>
7.1	概述 .....	194
7.2	高耐静水压阻燃水性聚氨酯的制备 .....	195
7.2.1	合成反应原理 .....	195
7.2.2	制备工艺流程 .....	197
7.3	高耐静水压阻燃水性聚氨酯的结构与性能 .....	197
7.3.1	结构表征 .....	197
7.3.2	乳液性能 .....	198
7.3.3	胶膜性能 .....	200
7.4	OWPU 系列乳液在织物涂层中的应用 .....	209
7.4.1	手感评价及涂层量分析 .....	210
7.4.2	摩擦牢度 .....	210
7.4.3	耐静水压性能 .....	210
7.4.4	织物涂层的阻燃性能 .....	211
7.4.5	硬挺度 .....	212
7.4.6	断裂强力 .....	212
7.4.7	折皱回复性能 .....	213
7.4.8	色变 .....	213
7.4.9	耐水洗性测试 .....	214
	参考文献 .....	216
<b>第8章</b>	<b>添加型阻燃水性聚氨酯材料及其应用 .....</b>	<b>218</b>
8.1	概述 .....	218
8.2	有卤添加型阻燃水性聚氨酯 .....	219
8.2.1	有卤添加型阻燃水性聚氨酯的合成 .....	219
8.2.2	有卤添加型阻燃水性聚氨酯的制备工艺 .....	221
8.2.3	有卤添加型阻燃水性聚氨酯的性能 .....	223
8.2.4	有卤添加型阻燃水性聚氨酯的阻燃机理 .....	224

8.3	无卤添加型阻燃水性聚氨酯 .....	225
8.3.1	无卤添加型阻燃水性聚氨酯的合成 .....	225
8.3.2	无卤添加型阻燃水性聚氨酯的合成工艺 .....	225
8.3.3	无卤添加型阻燃水性聚氨酯的性能 .....	226
8.3.4	无卤添加型阻燃水性聚氨酯的阻燃机理 .....	230
8.4	阻燃剂增效体系的研究 .....	231
8.4.1	阻燃剂增效体系的合成 .....	231
8.4.2	阻燃剂增效体系的性能 .....	232
8.4.3	环保膨胀型阻燃织物涂层剂的应用 .....	236
	参考文献 .....	252
	本书缩略语 .....	254

# 第 1 章

## 绪 论

聚氨酯是一种由多异氰酸酯 ( $\text{OCN}-\text{R}-\text{NCO}$ ) 和多元醇 ( $\text{HO}-\text{R}'-\text{OH}$ ) 反应并具有多个氨基甲酸酯 ( $\text{R}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$ ) 链段的有机高分子材料。因聚氨酯分子结构中含有多个氨基甲酸酯 (简称氨酯) 基团, 故称为聚氨酯<sup>[1]</sup>。聚氨酯具有典型软段和硬段热力学不相容的嵌段结构, 这种特有的微相分离结构, 赋予了聚氨酯独特的柔韧性、耐磨性、低温性、黏结性、光泽性以及高内聚力和固化速度等优点。

聚氨酯以异氰酸酯为特征原料而伴随发展起来, 1937 年德国 Bayer 公司首次利用异氰酸酯与多元醇化合物进行逐步反应得到了各种聚氨酯树脂和聚氨酯化合物。到 20 世纪 50 年代, 迎来聚氨酯工业化的新时代。1943 年德国化学家 P. Schiack 利用乳化剂和保护胶体的作用, 将二异氰酸酯预聚体在水中剧烈搅拌乳化分散并添加了二胺, 首次制备了阳离子型水性聚氨酯乳液, 标志着聚氨酯乳液作为聚氨酯发展的新阶段开始。水性聚氨酯以水为介质, 无毒环保, 广泛应用于各种涂层。随着科学技术的发展, 将传统水性聚氨酯进行改性, 制备功能化水性聚氨酯成为研究趋势, 其中将阻燃剂引入水性聚氨酯中, 赋予其阻燃性能, 是水性聚氨酯乳液功能化发展的重要方向之一。

### 1.1 水性聚氨酯

#### 1.1.1 水性聚氨酯的定义

水性聚氨酯乳液 (water-borne polyurethane, WPU) 是一种以水代替有机溶剂作为分散介质, 其分散液中不含或含少量溶剂的新型聚氨酯乳液, 具有

不燃、无毒、无污染、节约能源以及易加工等优点，而且其黏度及流动性能很容易调节和控制，主要应用于纺织、皮革、材料加工、建筑、造纸等行业<sup>[2,3]</sup>。

### 1.1.2 水性聚氨酯的分类

水性聚氨酯品种繁多，可以按多种方法分类。

#### 1.1.2.1 按外观分类

水性聚氨酯是指聚氨酯溶于水或分散于水中而形成的聚氨酯体系，有人又称水性聚氨酯为水系聚氨酯或水基聚氨酯。依其外观和粒径分为三类：聚氨酯水溶液（粒径 $<0.001\mu\text{m}$ ，外观透明）、聚氨酯分散液（粒径 $0.001\sim 0.1\mu\text{m}$ ，外观半透明）、聚氨酯乳液（粒径 $>0.1\mu\text{m}$ ，外观白浊）。习惯上后两类在有关文献资料中又统称为聚氨酯乳液或聚氨酯分散液，区分并不严格。实际应用中，水性聚氨酯以聚氨酯乳液或聚氨酯分散液居多，水溶液少<sup>[4]</sup>。

#### 1.1.2.2 按使用形式分类

水性聚氨酯按使用形式可分为单组分及双组分两类。可直接使用，或无需交联剂即可得到所需使用性能的水性聚氨酯称为单组分水性聚氨酯。若单独使用不能获得所需的性能，必须添加交联剂；或者一般单组分水性聚氨酯添加交联剂后才能实现所需要的性能，在这些情况中，水性聚氨酯由主剂和交联剂二者组成，称为双组分水性聚氨酯。双组分产品由预聚物和交联剂组成，预聚物是将异氰酸酯与低聚多元醇反应生成的末端为羟基的物质。交联剂则是含有多个（三个以上）异氰酸酯基的化合物<sup>[5]</sup>。

由于水性聚氨酯对织物的成膜性好，粘接强度高，能赋予织物柔软丰满的手感，改善织物的耐磨性、抗皱性、回弹性、通透性、耐水性和耐热性等，在纺织行业中有广泛的应用。应用于织物整理的水性聚氨酯涂层剂一般是反应性的水性聚氨酯。反应性水性聚氨酯，也称热反应型水性聚氨酯，主要依靠活性度很高的异氰酸酯基（ $-\text{NCO}$ ）与纤维反应交联，形成三维网状结构。一个聚氨酯分子可同两个或多个纤维素分子进行反应，反应的结果是形成了部分交联键。这些部分交联键成为纤维素分子结构的骨架，起着支撑和固定的作用，从而提高了织物的挺括性，降低了易皱性。由于是化学反应的结合，处理后的织物耐洗性、耐磨牢度等都很好。但游离的异氰酸酯基（ $-\text{NCO}$ ）很不稳定，可与含有活泼氢的化合物迅速反应。因此，为了制得稳定性较好的水性聚氨酯，应选用合适的封闭剂暂时封闭，在织物加入过程中需要时可采用加热、调节 pH 值或加催化剂等方法解离，再进行化学反应。封闭剂的品种是决定产品性能的因素之一，可以根据不同的需要采用各种相应的封闭剂，来最大限度地

满足要求。有人通过对水溶性有机硅进行封端改性，制成了反应性织物涂层剂USF<sup>[6]</sup>。与水溶性有机硅CGF、NTF等相比，其应用性能明显改善，特别是整理织物的弹性和效果耐洗性，有比较突出的优势。另外，由于聚氨酯的异氰酸酯活性基团也能与丝素分子——赖氨酸残基、 $\beta$ -酪氨酸的羟基和丝蛋白的丝氨酸残基发生反应，因而对丝绸也有一定的抗泛黄效果。

### 1.1.2.3 按亲水性基团的性质分类

根据聚氨酯分子侧链或主链上是否含有离子基团，即是否属离子键聚合物（离聚物），水性聚氨酯可分为阴离子型、阳离子型、非离子型。含阴、阳离子型的水性聚氨酯又称为离聚物型水性聚氨酯。①阴离子型水性聚氨酯又可细分为磺酸型、羧酸型，以侧链含离子基团的居多。大多数水性聚氨酯以含羧基扩链剂或含磺酸盐扩链剂引入羧基离子及磺酸离子。②阳离子型水性聚氨酯一般是指主链或侧链上含有铵离子（一般为季铵离子）或硫离子的水性聚氨酯，绝大多数情况是季铵阳离子。而主链含铵离子型的水性聚氨酯的制备一般以采用含叔胺基团的扩链剂为主，叔胺以及仲胺经酸或烷基化试剂的作用，形成亲水的铵离子。还可通过含氨基的聚氨酯与环氧氯丙烷及酸反应而形成铵离子。③非离子型水性聚氨酯，即指分子中不含离子基团的水性聚氨酯。非离子型水性聚氨酯的制备方法有：普通聚氨酯预聚体或聚氨酯有机溶液在乳化剂存在下进行高剪切力强制乳化；制成分子中含有非离子型亲水性链段或亲水性基团，亲水性链段一般是中低分子量聚氧化乙烯，亲水性基团一般是羟甲基。④混合型聚氨酯树脂分子结构中同时具有离子型及非离子型亲水基团或链段。

### 1.1.2.4 按聚氨酯原料分类

①按主要低聚物多元醇类型可分为聚醚型、聚酯型及聚烯烃型等，分别指采用聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚丁二烯二醇等作为低聚物多元醇而制成的水性聚氨酯。还有聚醚-聚酯、聚醚-聚丁二烯等混合类型。

②以聚氨酯的异氰酸酯原料分，可分为芳香族异氰酸酯型、脂肪族异氰酸酯型、脂环族异氰酸酯型。

③按具体原料还可细分，如TDI型、HDI型等。

### 1.1.2.5 按聚氨酯树脂的整体结构分类

①按原料及结构可分为聚氨酯乳液、乙烯基聚氨酯乳液、多异氰酸酯乳液、封闭型聚氨酯乳液。聚氨酯乳液是指以低聚物多元醇、扩链剂、二异氰酸酯为原料，以常规方法制备的聚氨酯分散于水所形成的乳液。乙烯基聚氨酯乳液一般指在乙烯基树脂水溶液或乳液中加入异氰酸酯而形成的乳液，是双组分体系。多异氰酸酯乳液是指含亲水基团多异氰酸酯乳化于水，或多异氰酸酯的

有机溶液分散于含乳化剂的水而形成的乳液，也是双组分即用即配体系，适用期较短。封闭型聚氨酯乳液是指分子中含有被封闭的异氰酸酯基团的聚氨酯乳液，是一种稳定的单组分体系。在制备聚氨酯乳液时引入封闭异氰酸酯基团，也可制成封闭异氰酸酯基团含量高的乳液，用于和其他乳液体系共混，起交联作用，水分挥发后加热交联。

② 聚氨酯乳液还可细分为聚氨酯乳液和聚氨酯-脲乳液，后者是指由聚氨酯预聚体在水中分散同时通过水或二胺扩链而形成的乳液，实质上生成了聚氨酯-脲，但由于由预聚体分散法制备较为普遍，习惯上称为聚氨酯乳液。

③ 按分子结构可分为线性分子聚氨酯乳液（热塑性）和交联型聚氨酯乳液（热固性）。交联型又可细分为内交联型和外交联型。内交联型聚氨酯乳液是在合成时形成一定程度的支化交联分子结构，或引入可热反应性基团，它是稳定的单组分体系。外交联是在乳液中添加能与聚氨酯分子链中基团起反应的交联剂，是双组分体系。

### 1.1.3 水性聚氨酯的原料

水性聚氨酯从结构和制备反应出发，其主要的原料为二异氰酸酯或多异氰酸酯，以及构成聚氨酯软段部分的低聚物多元醇、多元胺等<sup>[7~11]</sup>。

#### 1.1.3.1 低聚物多元醇

水性聚氨酯制备中常用的低聚物多元醇一般以聚醚二醇、聚酯二醇居多。聚醚型聚氨酯由于有醚键的存在，即使在酸碱存在的条件下仍然有良好的水解稳定性。醚键的亲水性比酯键要好。聚醚型聚氨酯的软化温度低，耐低温性能好，有较好的韧性和延伸性，比聚酯多元醇有更高的水解稳定性。

聚酯型聚氨酯强度高、粘接力好，但由于聚酯本身的耐水解性能比聚醚差，故采用一般原料制得的聚酯型水性聚氨酯，其贮存稳定期较短。但通过采用耐水解性聚酯多元醇，可以提高水性聚氨酯的耐水解性。国外的聚氨酯乳液以聚酯型为主。

其他低聚物二醇如聚碳酸酯二醇、聚己内酯二醇、聚丁二烯二醇、丙烯酸酯多元醇等，都可用于水性聚氨酯乳液的制备。聚碳酸酯型聚氨酯耐水解、耐候、耐热性好，易结晶，但昂贵的价格限制了它的广泛应用。

#### 1.1.3.2 异氰酸酯

异氰酸酯基团（—NCO）具有较高的反应活性，能够与羟基（—OH）、氨基（—NH<sub>2</sub>）迅速反应生成相应的氨基甲酸酯（urethane）、脲（urea）。制备聚氨酯乳液常用的二异氰酸酯有甲苯二异氰酸酯（TDI）、4,4'-二苯基甲烷

二异氰酸酯 (MDI) 等芳香族二异氰酸酯, 以及异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 六亚甲基二异氰酸酯 (HDI), 1,12-十二烷二异氰酸酯 ( $C_{12}$ DDI) 等脂肪族、脂环族二异氰酸酯。由于脂肪族或脂环族二异氰酸酯制成的聚氨酯耐水解性比芳香族二异氰酸酯制成的聚氨酯好, 水性聚氨酯产品的贮存稳定性好。另外脂肪族二异氰酸酯耐黄变性比芳香族二异氰酸酯好得多。国外高品质的聚酯型水性聚氨酯一般均采用脂肪族或脂环族二异氰酸酯制成, 而我国受原料品种及价格的限制, 大多数仅将 TDI 作为原料。常用二异氰酸酯见表 1.1。

表 1.1 常用二异氰酸酯一览表

类型	名称
芳香族	2,4-甲苯二异氰酸酯 (TDI)
	4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)
	苯二亚甲基二异氰酸酯 (XDI)
	萘-1,5-二异氰酸酯 (NDI)
	对苯二异氰酸酯 (PPDI)
	四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯 (TMXDI)
脂肪族	六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)
	2,6-二异氰酸基己酸酯 (LDI)
	二聚脂肪族二异氰酸酯 (DDI)
	反丁烯二酸二乙酯二异氰酸酯 (FDI)
	2,2,4-三甲基己二异氰酸酯 (TMDI)
脂环族	异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)
	甲基环己基二异氰酸酯 (HTDI)
	二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI)
	环己烯二亚甲基二异氰酸酯 (HXDI)

### 1.1.3.3 扩链剂和交联剂

为增加聚氨酯的分子量, 通常采用扩链剂或交联剂。一般将二官能度化合物称作扩链剂, 大于二官能度的化合物称作交联剂。它们分醇和胺两类, 主要是低分子多官能度的醇类或胺类化合物。水性聚氨酯制备中常加入扩链剂, 使聚氨酯形成线型和体型大分子, 提高强度及耐介质性。常用的扩链剂为二官能度和三官能度的醇、胺类。常用的有: 1,4-丁二醇、乙二醇、二甘醇 (一缩二乙二醇) 和新戊二醇、三羟甲基丙烷 (TMP)、乙二胺等。胺类扩链剂反应活性高, 毒性大。

### 1.1.3.4 亲水性扩链剂

亲水性扩链剂是指能引入亲水性基团的扩链剂。这类扩链剂中常常含有羧基、磺酸基或仲氨基，当其结合到聚氨酯分子中，使聚氨酯链段上带有能被离子化的功能性基团。目前应用较多，效果较好的是阴离子型扩链剂，磺酸型扩链剂制得的聚氨酯乳液在稳定性方面不及羧酸型。羧酸型扩链剂有二羧甲基丙酸(DMPA)、二羧基半酯、氨基酸、二氨基苯甲酸等。其中用 DMPA 能产生最佳的乳化效果，是国内外制备聚氨酯乳液常用的一种亲水性扩链剂，因其分子量小，较少的用量就能提供足够多的羧基量，并且 DMPA 中 COOH 与叔碳原子相连，空间位阻大，扩链过程中—COOH 与—NCO 反应的机会少，自乳化能力强，形成的乳液中微粒粒径小，稳定性高。不同类型的亲水单体结构见表 1.2。

表 1.2 不同类型的亲水单体结构<sup>[12]</sup>

PU 类型	基团类型	单体结构
阴离子型	磺酸基团	$\begin{array}{c} \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{SO}_3\text{H} \\ \text{H}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \\ \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} \\   \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$
	羧酸基团	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HOH}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{COOH} \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
阳离子型	叔胺基团	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HOH}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
非离子型	聚乙二醇	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
两性型	磺酸内酯	$\text{-(CH}_2)_4\text{-O-SO}_2\text{-}$
	卤代酸盐	$\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{COONa}$

### 1.1.3.5 中和剂(成盐剂)

理论上，具有一定强度的酸、碱性物质都可以用作中和剂，但是不同中和剂对产物的性能有很大影响：对产物的黏度、色泽等有调节作用。选择的主要



条件是：使乳液稳定性好，变色性小，外观好，经济易得。

对阳离子型水性聚氨酯而言，因大多数情况下是在聚氨酯大分子中引入叔胺，因此理论上能和叔胺发生季铵化反应的试剂都可以用作阳离子型水性聚氨酯的中和剂。一般多用氢卤酸和有机卤化物作中和剂。

对阴离子型聚氨酯而言，能与阴离子基团发生中和反应的碱类物都可以用作中和剂。中和剂用量一般与亲水性扩链剂等当量加入，控制体系最终  $\text{pH} = 7.5 \pm 0.5$ 。同时要考虑成盐率的问题。成盐率的大小还与体系的黏度有关，有研究表明大分子上羧基的成盐率和乳液黏度呈二次曲线的关系。

### 1.1.3.6 溶剂

在聚氨酯乳液制备中，有时预聚体黏度很大，以致搅拌困难，而预聚体在水中的乳化须剧烈搅拌，黏度低有利于快速搅拌。提高预聚体的温度虽可降低黏度，但在乳化时预聚体的高温不利于得到稳定的微细粒径乳液。故为了降低黏度，利于预聚体的分散，可加入适量有机溶剂。可采用的溶剂有丙酮、丁酮、甲乙酮、二氧六环、*N,N*-二甲基酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮等水溶性（亲水性）有机溶剂和甲苯等憎水性溶剂<sup>[13]</sup>。另外，溶剂对反应速率的影响也很大。

### 1.1.3.7 水

水是制备水性聚氨酯乳液的主要介质，为了防止自来水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等杂质对阴离子型水性聚氨酯稳定性的影响，用于制备水性聚氨酯乳液的水一般是蒸馏水或去离子水。除了用作聚氨酯的溶剂或分散介质，水还是重要的反应性原料，合成水性聚氨酯目前以预聚体法为主，在聚氨酯预聚体分散于水的同时，水也参与扩链。由于水或二胺的扩链，实际上大多数水性聚氨酯是聚氨酯-脲乳液，聚氨酯-脲比纯聚氨酯有更大的内聚力和粘接力，脲键的耐水性比氨酯键好。

## 1.1.4 水性聚氨酯的制备方法

### 1.1.4.1 自乳化法和外乳化法

自乳化法又称内乳化法，是指聚氨酯链段中含有亲水性成分，因而无需乳化剂即可形成稳定乳液的方法。外乳化法又称为强制乳化法，若分子链中仅含少量不足以自乳化的亲水性链段或基团，或完全不含亲水性成分，此时必须添加乳化剂，才能得到乳液。

比较而言，外乳化法制备的乳液中，由于亲水性小分子乳化剂的残留，影响了固化后聚氨酯胶膜的性能，而自乳化法消除了此弊病。水性聚氨酯的制备目前以离子型自乳化法为主。