

水性聚氨酯 及应用

黄毅萍 许戈文 等编著



化学工业出版社



水性聚氨酯 及应用

黄毅萍 许戈文



化学工业出版社

·北京·

本书主要从合成、配方设计、性能测试、配方举例及应用等角度对水性聚氨酯进行了全面论述。全书共分 20 章, 具体包括水性聚氨酯木器漆、橡塑涂料、防水涂料、功能涂料、防腐涂料、皮革涂料; 水性氨酯油; 水性聚氨酯织物涂层; 水性聚氨酯油墨; 水性聚氨酯化妆品; 水性聚氨酯复合胶、鞋用胶、合成革用胶、汽车内饰胶、建筑用胶以及在新能源材料上的应用等。可供从事水性聚氨酯材料研发、生产技术人员及相关部门的管理人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

水性聚氨酯及应用/黄毅萍, 许戈文等编著. —北京: 化学工业出版社, 2015. 1

ISBN 978-7-122-22212-1

I. ①水… II. ①黄…②许… III. ①聚氨酯-水溶性树脂
IV. ①TQ323. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 252393 号

责任编辑: 赵卫娟

装帧设计: 张 辉

责任校对: 吴 静

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

710mm×1000mm 1/16 印张 20 $\frac{1}{4}$ 字数 399 千字 2015 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: 78.00 元

版权所有 违者必究

京化广临字 2014—33 号

第 1 章 水性聚氨酯材料

1.1 基本原料	2
1.2 合成方法	3
1.3 水性聚氨酯的分类	4
1.3.1 单组分水性聚氨酯	4
1.3.2 双组分水性聚氨酯	5
1.3.3 改性水性聚氨酯	6
1.4 水性聚氨酯的成膜机理	12
1.5 水性聚氨酯的现状与发展趋势	13
参考文献	14

第 2 章 水性聚氨酯木器漆

2.1 概述	16
2.2 水性聚氨酯木器漆的特点及使用	19
2.2.1 水性聚氨酯木器漆的特点	19
2.2.2 水性聚氨酯木器漆的使用	19
2.3 水性聚氨酯木器漆配方设计	20
2.4 水性聚氨酯木器漆测试方法	22
2.5 水性聚氨酯木器漆的应用实例	25
参考文献	29

第 3 章 水性聚氨酯橡塑涂料

3.1 塑料涂层选择机理	30
3.2 不同类型塑料用涂料	33
3.2.1 聚烯烃塑料涂料	33
3.2.2 ABS 塑料涂料	33

3.2.3 PS 塑料涂料	34
3.3 塑料用涂料研究的多功能化	35
3.4 塑料用涂料水性化发展	35
3.5 聚氨酯橡塑涂料	39
3.6 聚氨酯橡塑涂料研究实例	42
3.6.1 一种水性双组分聚氨酯橡胶涂料研究举例	42
3.6.2 一种应用于塑料表面涂装的水性聚氨酯研究举例	43
3.6.3 一种塑料涂料基料多重交联聚氨酯-乙烯基聚合物无皂微乳液研究	44
参考文献	44

第 4 章 水性聚氨酯防水涂料

4.1 水性聚氨酯防水涂料的分类	46
4.1.1 按涂料组分状态与形式	46
4.1.2 按离子所带电荷分类	47
4.1.3 按用途分类	47
4.2 水性聚氨酯防水涂料通常的合成及改性方法	48
4.2.1 交联改性	48
4.2.2 有机硅、有机氟改性	49
4.2.3 植物油改性	50
4.2.4 多元改性	50
4.3 影响水性聚氨酯涂料防水效能的因素	50
4.3.1 多元醇的选择	50
4.3.2 异氰酸根指数 (R 值)	50
4.3.3 亲水扩链剂	50
4.3.4 交联剂	51
4.3.5 中和剂	51
4.3.6 乳液粒径	51
4.4 水性聚氨酯防水涂料配方设计	51
4.5 水性聚氨酯防水涂料表征测试方法	52
4.5.1 吸水率测试	52
4.5.2 表面接触角分析	52
4.5.3 表面张力测试	53
4.5.4 透湿性测试	53
4.5.5 抗渗水性测试	55
4.5.6 拒水性测试	55

4.6 水性聚氨酯防水涂料应用实例	55
4.6.1 新型木地板防水涂料	55
4.6.2 含氟水性聚氨酯拒水材料	56
4.6.3 单组分高弹性水性聚氨酯/丙烯酸酯防水涂料	57
4.6.4 水性双组分聚氨酯防水涂料	57
参考文献	58

第5章 水性氨基酯油

5.1 天然植物油羟基化方法	60
5.1.1 环氧化	60
5.1.2 醇解羟基化	61
5.1.3 氨解羟基化	63
5.2 蓖麻油改性水性聚氨酯	65
5.2.1 蓖麻油基水性聚氨酯	66
5.2.2 环氧化蓖麻油改性水性聚氨酯	66
5.2.3 蓖麻油改性聚醚型水性聚氨酯乳液	66
5.3 环氧大豆油改性水性聚氨酯	67
5.3.1 织物用水性聚氨酯涂层基料	67
5.3.2 环氧大豆油基水性聚氨酯涂料	68
5.4 亚麻油改性水性聚氨酯	69
5.4.1 氨解亚麻油改性水性聚氨酯涂料	69
5.4.2 醇解亚麻油改性水性聚氨酯凹印油墨	69
5.5 菜籽油改性水性聚氨酯	70
5.6 桐油改性水性聚氨酯	71
5.6.1 干性植物油醇解制备聚氨酯水分散体	71
5.6.2 酯基醇解桐油改性水性聚氨酯	72
5.7 天然植物油多元改性水性聚氨酯	72
5.7.1 环氧改性蓖麻油基水性聚氨酯树脂	72
5.7.2 亚麻油基水性聚氨酯-聚丙烯酸酯复合乳液	73
参考文献	73

第6章 水性聚氨酯功能性涂料

6.1 阻燃型水性聚氨酯涂料	76
6.1.1 阻燃改性的机理	76
6.1.2 阻燃型水性聚氨酯涂料实例	77

6.1.3 阻燃型水性聚氨酯的发展前景	78
6.2 导电型水性聚氨酯涂料	79
6.2.1 氟硅改性水性聚氨酯导电乳液	79
6.2.2 导静电防腐涂料	80
6.2.3 透明导电隔热纳米复合涂料	81
6.3 水性聚氨酯光学涂料	81
6.3.1 扩链法制备双阴离子型水性光固化聚氨酯树脂	82
6.3.2 紫外线固化水性聚氨酯丙烯酸酯涂料树脂	82
6.3.3 复合型紫外线固化水性木器漆涂料	83
6.4 抗菌型水性聚氨酯涂料	84
6.4.1 具有杀菌抑菌净化空气功能的水性木器漆	84
6.4.2 三丹油型抗菌水性聚氨酯	84
6.4.3 季铵盐型抗菌水性聚氨酯	85
参考文献	85

第7章 水性聚氨酯防腐涂料

7.1 防腐涂料的发展	87
7.2 水性聚氨酯防腐涂料	88
7.2.1 水性聚氨酯防腐涂料防腐机理	89
7.2.2 单组分水性聚氨酯防腐涂料	89
7.2.3 双组分水性聚氨酯防腐涂料	92
7.2.4 水性聚氨酯防腐涂料中各种组分的选择	96
7.2.5 改性水性聚氨酯防腐涂料	100
参考文献	105

第8章 水性聚氨酯皮革涂料

8.1 成膜物质应具有的特性	108
8.2 皮革涂饰方法及涂饰工艺	109
8.2.1 皮革涂饰方法	109
8.2.2 皮革涂饰工艺	109
8.3 皮革涂饰剂的分类	110
8.3.1 酪素涂饰剂	110
8.3.2 硝化纤维涂饰剂	110
8.3.3 丙烯酸乳液涂饰剂	110
8.3.4 聚氨酯涂饰剂	111

8.4 水性聚氨酯皮革涂饰剂的分类	111
8.4.1 外乳化型水性聚氨酯皮革涂饰剂	112
8.4.2 内乳化型水性聚氨酯皮革涂饰剂	112
8.5 水性聚氨酯皮革涂饰剂实施举例	112
8.5.1 阴离子水性聚氨酯皮革涂饰剂	112
8.5.2 阳离子水性聚氨酯皮革涂饰剂	114
8.5.3 非离子水性聚氨酯皮革涂饰剂	117
8.5.4 两性离子水性聚氨酯皮革涂饰剂	118
8.6 改性水性聚氨酯皮革涂饰剂	119
8.6.1 丙烯酸酯改性水性聚氨酯皮革涂饰剂	119
8.6.2 环氧树脂改性水性聚氨酯皮革涂饰剂	122
8.6.3 有机硅改性水性聚氨酯皮革涂饰剂	124
8.6.4 纳米材料改性水性聚氨酯皮革涂饰剂	126
8.6.5 蛋白类改性水性聚氨酯皮革涂饰剂	128
8.6.6 蓖麻油改性水性聚氨酯皮革涂饰剂	129
8.6.7 硝化纤维素改性水性聚氨酯皮革涂饰剂	130
8.7 水性聚氨酯皮革涂饰剂的应用	130
8.7.1 光亮型水性聚氨酯皮革涂饰剂	130
8.7.2 消光型水性聚氨酯皮革涂饰剂	131
8.7.3 防污自清洁水性聚氨酯皮革涂饰剂	131
8.7.4 紫外线固化水性聚氨酯皮革涂饰剂	132
参考文献	132

第9章 水性聚氨酯织物涂层

9.1 织物涂层整理的特点和方法	137
9.2 水性聚氨酯织物涂层种类	137
9.2.1 印花和染色助剂	138
9.2.2 织物后整理剂	138
9.3 水性聚氨酯织物涂层配方设计	139
9.4 水性聚氨酯织物涂层改性方法	144
9.4.1 环氧改性水性聚氨酯织物涂层	144
9.4.2 有机硅改性水性聚氨酯织物涂层	146
9.4.3 水性丙烯酸酯改性水性聚氨酯涂层	153
9.5 水性聚氨酯织物涂层常用助剂	154
9.5.1 增稠剂	154

9.5.2 流平剂/润湿剂	154
9.5.3 附着力促进剂	154
9.5.4 交联助剂	154
9.6 水性聚氨酯织物涂层配方应用实例	155
9.7 水性聚氨酯合成革	158
参考文献	161

第 10 章 水性聚氨酯油墨

10.1 概述	163
10.2 水性聚氨酯油墨	164
10.2.1 水性聚氨酯油墨的组成	164
10.2.2 水性聚氨酯油墨的配制	164
10.2.3 油墨用水性聚氨酯的制备和原料选择	164
10.2.4 油墨用水性聚氨酯的改性及应用概况	166
10.3 油墨用水性聚氨酯树脂的制备实例	167
10.3.1 丝网印染用水性聚氨酯油墨	167
10.3.2 用于柔性版印刷的水性聚氨酯油墨	173
参考文献	177

第 11 章 水性聚氨酯在化妆品上的应用

11.1 应用现状	178
11.2 用于肤用化妆品的聚氨酯树脂水性液	178
11.2.1 主要原料	179
11.2.2 举例	179
11.3 用于化妆品的甲硅烷基化水性聚氨酯-脲组合物	184
11.3.1 主要原料	185
11.3.2 举例	185
11.4 用于化妆品制剂的水性聚氨酯增稠剂	192
11.4.1 主要原料	193
11.4.2 举例	193
参考文献	204

第 12 章 水性聚氨酯复合胶

12.1 概述	206
12.2 水性聚氨酯复合胶特点及使用	206

12.3	水性聚氨酯复合胶配方设计	208
12.3.1	水性聚氨酯复合胶黏结原理	208
12.3.2	软段对黏结性能的影响	208
12.3.3	硬段对黏结性能的影响	210
12.4	水性聚氨酯复合胶测试方法	214
12.5	水性聚氨酯复合胶的应用实例	215
12.5.1	复合薄膜的选择	215
12.5.2	密度板 (MDF) 的准备	215
12.5.3	黏合剂和固化剂的混配	215
12.5.4	喷胶、喷胶量	216
12.5.5	吸塑方式	216
12.5.6	活化温度	216
12.5.7	真空度	216
12.5.8	压力	217
12.5.9	喷枪口径	217
	参考文献	217

第 13 章 水性聚氨酯鞋用胶

13.1	概述	218
13.2	水性聚氨酯鞋用胶特点及使用	219
13.3	水性聚氨酯鞋用胶配方设计	221
13.3.1	多异氰酸酯的选择	221
13.3.2	大分子多元醇的选择	221
13.3.3	亲水性扩链剂的选择	222
13.3.4	助剂的选择	222
13.4	水性聚氨酯鞋用胶测试方法	223
13.5	水性聚氨酯鞋用胶的应用实例	224
	参考文献	228

第 14 章 水性聚氨酯合成革用胶

14.1	概述	229
14.2	水性聚氨酯合成革用胶特点及使用	230
14.3	水性聚氨酯合成革用胶配方设计	232
14.4	水性聚氨酯合成革用胶测试方法	235
14.5	水性聚氨酯合成革用胶的应用实例	236

参考文献	236
------	-----

第 15 章 水性聚氨酯汽车内饰用胶

15.1 汽车内饰胶概述及分类	237
15.1.1 按照树脂种类分类	238
15.1.2 按照溶剂类型分类	240
15.2 水性聚氨酯汽车内饰胶黏剂的研究	241
15.2.1 水性聚氨酯胶黏剂研究进展	241
15.2.2 改性水性聚氨酯胶黏剂研究	242
15.3 水性聚氨酯汽车内饰胶黏剂的应用	243
参考文献	243

第 16 章 水性聚氨酯在新能源材料中的应用

16.1 新能源材料概述	244
16.2 水性聚氨酯在风力发电中的应用	244
16.2.1 风能概述	244
16.2.2 水性聚氨酯面漆在风力发电装备中的应用	245
16.3 水性聚氨酯在锂离子电池中的应用	247
16.3.1 锂离子电池概述	247
16.3.2 水性聚氨酯在锂离子电池聚合物电解质中的应用	248
16.3.3 水性聚氨酯在锂离子电池电极材料中的应用	256
16.3.4 水性聚氨酯在锂空气电池中的应用	257
参考文献	259

第 17 章 水性聚氨酯建筑用胶

17.1 水性聚氨酯建筑胶概述	261
17.2 阴离子型水性聚氨酯建筑结构胶黏剂	262
17.2.1 采用连续法制备高固含量水性聚氨酯乳液用于建筑结构胶	262
17.2.2 一种应用于建筑中耐碱性的水性聚氨酯乳液的制备方法	263
17.3 阳离子型水性聚氨酯建筑结构胶	265
17.3.1 一种应用于建筑结构胶的阳离子水性聚氨酯乳液制备方法	265
17.3.2 一种地坪用自交联水性聚氨酯	267
17.4 双组分水性聚氨酯建筑涂料	268
参考文献	271

第 18 章 水性聚氨酯表面活性剂

18.1	概述	272
18.2	水性聚氨酯表面活性剂	273
18.3	离子型水性聚氨酯表面活性剂	274
18.3.1	一种基于聚氨酯的表面活性剂	274
18.3.2	聚醚聚氨酯硫酸酯盐阴离子型大分子表面活性剂制备及其用途	276
18.4	非离子型表面活性剂	279
18.4.1	一种两嵌段可聚合非离子型聚氨酯表面活性剂	279
18.4.2	一种三嵌段可聚合非离子型聚氨酯表面活性剂	281
18.4.3	一种可聚合聚氨酯表面活性剂	281
18.5	硅改性水性聚氨酯表面活性剂	283
18.6	水性聚氨酯表面活性剂的测定	286
	参考文献	287

第 19 章 水性聚氨酯增稠剂

19.1	增稠剂的分类	288
19.1.1	无机增稠剂	288
19.1.2	有机增稠剂	289
19.2	水性聚氨酯增稠剂选择	290
19.2.1	水性聚氨酯增稠剂的研究	290
19.2.2	水性聚氨酯增稠剂的应用	292
19.3	水性聚氨酯增稠剂作用机理	293
19.4	水性聚氨酯增稠剂的测试	295
19.5	水性聚氨酯用增稠剂实例	295
19.5.1	水性聚氨酯增稠剂	295
19.5.2	水性丙烯酸增稠剂	296
	参考文献	297

第 20 章 水性聚氨酯抗静电剂和固化剂

20.1	水性聚氨酯抗静电剂	299
20.1.1	概述	299
20.1.2	水性聚氨酯抗静电剂的分类	300
20.1.3	水性聚氨酯抗静电剂配方原则	300

20.1.4	水性聚氨酯抗静电剂的测试	301
20.1.5	水性聚氨酯抗静电剂实例	301
20.2	水性聚氨酯固化剂	303
20.2.1	概述	303
20.2.2	水性聚氨酯固化剂的分类	303
20.2.3	水性聚氨酯固化剂配方原则	304
20.2.4	水性聚氨酯固化剂的测试	306
20.2.5	水性聚氨酯固化剂实例	306
	参考文献	307

18.2	水性聚氨酯在汽车内饰涂装中的应用	181
18.2.1	概述	181
18.2.2	水性聚氨酯在汽车内饰涂装中的应用	181
18.2.3	水性聚氨酯在汽车内饰涂装中的应用	181
18.2.4	水性聚氨酯在汽车内饰涂装中的应用	181
18.2.5	水性聚氨酯在汽车内饰涂装中的应用	181

第16章 水性聚氨酯在新能源汽车中的应用

16.1	新能源汽车概述	244
16.2	水性聚氨酯在新能源汽车中的应用	244
16.2.1	水性聚氨酯在新能源汽车中的应用	244
16.2.2	水性聚氨酯在新能源汽车中的应用	244
16.2.3	水性聚氨酯在新能源汽车中的应用	244
16.2.4	水性聚氨酯在新能源汽车中的应用	244
16.2.5	水性聚氨酯在新能源汽车中的应用	244

第17章 水性聚氨酯涂料的应用

17.1	水性聚氨酯涂料概述	263
17.2	水性聚氨酯涂料在建筑中的应用	263
17.2.1	水性聚氨酯涂料在建筑中的应用	263
17.2.2	水性聚氨酯涂料在建筑中的应用	263
17.3	水性聚氨酯涂料在工业中的应用	263
17.3.1	水性聚氨酯涂料在工业中的应用	263
17.3.2	水性聚氨酯涂料在工业中的应用	263
17.4	水性聚氨酯涂料在农业中的应用	263
17.4.1	水性聚氨酯涂料在农业中的应用	263
17.4.2	水性聚氨酯涂料在农业中的应用	263

水性聚氨酯材料

聚氨酯从 20 世纪 30 年代开始发展,而水性聚氨酯的研究始于 40 年代。1942 年,德国的 P. Schlack 在乳化剂和保护胶的存在下,通过剧烈搅拌将二异氰酸酯分散于水中并添加二胺,成功地研制出聚氨酯乳液^[1]。1953 年 Du Pont 公司的 Wyandott 将二异氰酸酯基团封端聚氨酯预聚体的甲苯溶液分散于水中,用二元胺扩链,再加入适当的乳化剂,在强剪切力作用下形成聚氨酯乳液。但该工艺因存在乳化剂用量大、反应时间长以及乳液颗粒较粗而导致稳定性差、成膜性差及涂膜性能差等难以达到应用要求^[2]。

由于当时聚氨酯材料科学刚刚起步,水性聚氨酯未受到足够重视,研究过程和生产都没有多大进展。直至 1967 年水性聚氨酯才首次以工业化形式出现在美国市场,1972 年拜耳公司正式将聚氨酯水分散体作为皮革涂料进行大批量生产。20 世纪 70~80 年代,美、德、日等国的一些聚氨酯乳液产品从试制阶段发展为工业生产和应用,开始有多种牌号的聚氨酯乳液产品供应^[3]。

1962 年以前,水性聚氨酯所用的多异氰酸酯几乎都是 TDI,这种材料具有综合性能好、产量大、品种多、应用广、价格低等诸多优点,但有一个严重的缺点:耐黄变性较差。而后出现的 IPDI 和 HDI 等脂肪族多异氰酸酯克服了这一缺点,但成本较高。现今,对于耐黄变性没有特殊要求的情况下,仍然以 TDI 作为主要的多异氰酸酯原料。

由于聚氨酯结构具有软、硬嵌段,并且软硬段可调,通过对结构的调整,得到的材料具有以下诸多优点。

- ① 耐磨性与黏附性强。
- ② 防腐性能优异,耐油、耐酸碱盐、耐工业废气。
- ③ 施工温度范围广,可以从低温到室温,直至热固化温度。
- ④ 具有优良的电性能。
- ⑤ 与多种树脂混用性好。
- ⑥ 装饰与保护性能好。
- ⑦ 耐高低温性能好, $-40\sim 300^{\circ}\text{C}$ 都有相应的品种。

由于早期溶剂型聚氨酯材料含有有毒溶剂,严重污染环境,危害人体健康。随着人类生活质量的提高,以及环保法规越来越严格,各种环保条例对挥发性有机化

合物 (VOC) 的排放量、有害溶剂的含量都有严格的限制^[4]。水性聚氨酯由于以水为分散介质, 不仅具有无毒、不易燃烧、不污染环境、节能、安全可靠等优点, 同时还具备溶剂型聚氨酯的一些重要的性能特征^[5]。水性聚氨酯材料既具有良好的综合性能, 又具有不污染、运输安全及工作环境好等特点, 满足了环保要求, 更加具有诱惑力的是其价格低廉。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, 并且廉价、安全, 因此水性聚氨酯材料是近年来迅速发展的一类水性材料。

水性聚氨酯材料的柔韧性、机械强度、耐磨性、黏结性、耐化学药品及耐久性等都十分优异, 欧洲、美国、日本均将其视为高性能的品种大力研发。

相比而言^[6], 中国的水性聚氨酯仍处在初步发展阶段, 市场扩展仍尚待时日, 产品的产量远不能满足大量的市场需求。另外, 国内水性聚氨酯在很多方面仍存在不少缺陷和改进的空间, 如耐水性差、储存期短、分子量低、乳液中树脂含量低, 以及批次产品差异大等。所以, 对水性聚氨酯的应用及改性研究成为了国内各相关企业和高校科研工作者的研究热点。

1.1 基本原料

在水性聚氨酯乳液的合成中, 主要涉及的基本原料有多异氰酸酯、大分子多元醇化合物、亲水扩链剂、成盐剂、溶剂和水。

(1) **多异氰酸酯** 常用的品种有 TDI、MDI 等芳香族二异氰酸酯, HDI 等脂肪族二异氰酸酯和 IPDI、H-MDI 等脂环族二异氰酸酯等十多个品种。芳香族聚氨酯材料的力学性能较好, 但不耐黄变, 并且由于苯环结构的存在, 使得水分散液的热活化温度较高, 限制了其应用范围。而脂肪族或脂环族聚氨酯的耐水解性比芳香族聚氨酯要好, 储存也更稳定, 更重要的是其具有优异的耐黄变性能。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异氰酸酯原料制成。我国受原料品种及价格等因素的限制, 大多数产品仍采用 TDI 为多异氰酸酯的首选原料。

(2) **大分子多元醇** 聚氨酯所用大分子多元醇化合物主要是聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚乙二醇、聚四氢呋喃醚、聚酯酰胺、丙烯酸多元醇、蓖麻油类多元醇以及端羟基聚丁二烯橡胶、聚 1,6-己二醇碳酸酯等。水性聚氨酯的制备常采用低聚物多元醇, 一般以聚醚二元醇和聚酯二元醇居多, 有时还使用聚醚三元醇、低支化度聚酯多元醇、聚碳酸酯二醇等小品种低聚物多元醇。

聚醚型聚氨酯中的醚基易旋转, 具有较好的柔顺性, 较好的低温性能, 并且醚基不易水解, 耐水解性优于聚酯型。但醚键的 α 碳易被氧化, 产生一系列氧化降解反应。由于价格原因, 目前国内主要采用聚醚多元醇制备水性聚氨酯。

聚酯型聚氨酯强度高、黏结力好, 但由于聚酯本身的耐水解性较差, 故采用一般原料制得的聚酯型水性聚氨酯, 其储存稳定期相对较短。但如果采用耐水解性的

聚酯多元醇品种，可以显著提高水性聚氨酯的耐水解性。国外的聚氨酯涂料的主流产品均是聚酯型聚氨酯。

(3) **亲水扩链剂** 亲水扩链剂是在对端异氰酸酯基的聚氨酯预聚体进行扩链的同时引入亲水性基团的物质，分为阴离子型、阳离子型和非离子型三种。常用的品种有二羟甲基丙酸 (DMPA)、二羟基半酯、乙二氨基乙磺酸钠、二乙烯三胺、甲基二乙醇胺等。这类亲水扩链剂是水性聚氨酯制备中使用的专用原料，其结构中通常含有羧基、磺酸基或仲氨基，当其侧挂到聚氨酯分子链上，会使聚氨酯链段上带有能被离子化的功能性基团。

(4) **成盐剂** 成盐剂也称中和剂，是一种能和羧基、磺酸基、叔氨基或脒基等基团反应形成聚合物盐或者生成离子基团的试剂。阴离子型水性聚氨酯使用的成盐剂主要有三乙胺、氨水、氢氧化钠等，阳离子型水性聚氨酯使用的成盐剂主要有盐酸、醋酸、 CH_3I 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 、环氧氯丙烷等。

(5) **溶剂** 在预聚反应过程中，根据反应的原料，有时候反应过程中的黏度会较大，甚至搅拌困难，此时需向体系中加入有机溶剂以降低黏度，利于搅拌。同时，加入溶剂有助于体系的充分反应，使分子链进一步增长。目前合成水性聚氨酯常用的溶剂有丙酮、丁酮、二氧六环、*N,N*-二甲基酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮等。考虑成本的原因，工业上多采用丙酮作为溶剂。丙酮沸点低，易于脱除，但会使合成后期的反应温度较低，延长反应时间。

1.2 合成方法

合成水性聚氨酯，一般先将二异氰酸酯、低聚物二醇（或多元醇）和扩链剂预先反应，制备一定分子量的预聚体或高分子量聚氨酯树脂后，再采用相转移法将其溶解或乳化于水中。水性聚氨酯的合成方法主要有以下几种。

(1) 由低聚物二醇、二异氰酸酯以及小分子扩链剂，制备端—NCO 聚氨酯预聚体，或在有机溶剂中制备高分子量聚氨酯，在乳化剂及高剪切力作用下乳化。

(2) 由中低分子量的聚氧化乙二醇作为低聚物二元醇原料，与二异氰酸酯（及扩链剂）制备聚氨酯或预聚体，再分散于水中。

(3) 采用含羧基、磺酸基或叔氨基的扩链剂制备聚氨酯或其预聚体，中和后制成离子型聚氨酯并乳化。根据具体情况，中和可在乳化前或乳化同时进行，预聚体的乳化过程可用二胺扩链。

(4) 制备聚氨酯-脒-多胺 (PUUA)。PUUA 在稀酸水溶液中乳化，或将 PUUA 与环氧氯丙烷 (ECH) 的加成物在酸性水溶液中乳化，得到阳离子型聚氨酯乳液。PUUA 与二乙酸酐反应，在碱性水溶液中乳化，或 PUUA 和 ECH 的加成物与内酯或磺内酯反应，在碱性水溶液中乳化，可得到阴离子型聚氨酯乳液。

(5) 使聚氨酯带有亲水的羟甲基。引入羟甲基的方法是利用聚氨酯的氨基与甲

醛的反应，或含—NCO的聚氨酯的预聚体与过量三乙醇胺反应。

(6) 先制备含PEO等亲水扩链性链节或基团的端—NCO预聚体，再与亚硫酸氢钠醇水溶液反应并乳化，预聚体还可与酮肟或己内酰胺等封闭剂反应，并乳化于水中，形成封闭聚氨酯乳液。

(7) 采用含羧基、磺酸钠或叔氨基团的低聚物多元醇制备聚氨酯预聚体并离子化，乳化于水。

利用上述方法制备的水性聚氨酯产品品种繁多，应用广泛，稳定性高，性能较好。

1.3 水性聚氨酯的分类

从普遍观点来看，目前市场上的水性聚氨酯主要可以分为单组分水性聚氨酯、双组分水性聚氨酯以及改性水性聚氨酯。

1.3.1 单组分水性聚氨酯

单组分水性聚氨酯是以水性聚氨酯树脂为基料并以水为分散介质的一类涂料。通过交联改性的水性聚氨酯具有良好的储存稳定性、涂膜力学性能、耐水性、耐溶剂性及耐老化性能，而且与传统的溶剂型聚氨酯的性能相近，是水性聚氨酯的一个重要发展方向。

单组分水性聚氨酯是应用最早的水性聚氨酯，具有很高的断裂伸长率和适当的强度，并能常温干燥。因为高分子聚合物不能形成良好而稳定的水分散体，所以传统的单组分水性聚氨酯通常是较低的分子量或低交联度。分子链上不含交联基团的水性聚氨酯所形成的涂料属物理干燥成膜，所以线型聚氨酯分子不能提供像共价交联那样的性能，为了进一步提高水性聚氨酯的机械和耐化学品性能，可引入反应性基团进行交联^[7]。

目前，单组分水性聚氨酯主要包含的品种包括以下几类。

(1) **热固性聚氨酯** 交联的聚氨酯能增加其耐溶剂性及水解稳定性。聚氨酯水分散体在应用时与少量外加交联剂混合使用，其体系称为热固性水性聚氨酯，也称作外交联型水性聚氨酯。其使用的交联剂主要是多官能团的化合物。

(2) **含封闭异氰酸酯的水性聚氨酯** 该类成膜原料由多异氰酸酯组分和含羟基组分两部分构成。多异氰酸酯组分与苯酚、丙二酸酯、己内酰胺等封闭剂反应而生成氨酯键封闭，因此合装并不会造成这两部分发生反应，具有较好的储存性。而氨酯键在加热情况下发生分解生成异氰酸酯，与羟基组分反应生成聚氨酯。因此封闭型水性聚氨酯的成膜即利用不同结构的氨酯键的热稳定性差异，以稳定性强的氨酯键取代稳定性弱的氨酯键。

(3) **室温固化水性聚氨酯** 对于某些热敏性和大型制件而言，不能采用加热的