

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 19³/₄ 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

版权所有 违者必究

京化广临字 2007—05 号

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

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, 还生成脬、缩二脬等基团。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、异氰脲酮二胺等。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

2 水性聚氨酯材料

分散设备为高剪切搅拌混合装置。

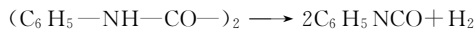
聚氨酯乳液既具有良好的综合性能，又具有不污染、运输安全、工作环境好等特点，它以水作溶剂，从而取代了有机溶剂；除了可以满足环保要求的无 VOC 排放外，更重要的是水价廉、安全，可以得到与有机溶剂型相似的形态，在基本不改变有机溶剂型使用工艺前提下保持有机溶剂型的产品性能。因而，聚氨酯乳液越来越受到重视，如 2003 年美国胶黏剂中溶剂型占 14%，而水性占 62%，射线固化型占 1%，粉末型占 1%，无溶剂型占 22%。聚氨酯乳液综合性能优良又具有环保性，因而它的应用范围涉及涂料、粘接料、灌装材料等许多领域，在建筑、家具、皮革、纺织、汽车、印刷等部门使用越来越普遍，已成为一门新兴领域。

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，聚己内酯发明人斯克拉克（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 Wyandottl 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Loraze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。

4 水性聚氨酯材料

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 化学公司等都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好等性能,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,发挥各自的优点,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

6 水性聚氨酯材料

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、仿麂皮绒整理、无纺布整理，植绒整理等方面都有应用。特别是仿麂皮绒整理、无论是国产还是进口的 DMF 溶剂型整理工艺，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），

再与织物上的羟基反应生成聚氨酯。这样就增加了聚氨酯涂层与织物的结合力。

上海新光化工厂开发的织物处理用水性聚氨酯涂层产品牌号为铁锚 111、铁锚 112 和铁锚 113, 可用作真丝, 棉, 涤棉等织物的涂层。防水透湿聚氨酯薄膜和涂层, 由于既防水又透气, 已成为国内外研究的重点之一。防水透气 (又称防水透湿) 是指聚合物材料不允许水滴等液体透过, 却能保证水蒸气自由透过。随着人们生活水平的逐渐提高, 对于防水透气服装、鞋帽等面料的需求快速增长, 各国研究人员也加快了对新型“可呼吸 (breathable)”聚合物薄膜及涂层制品的研究。微孔薄膜及涂层虽然具有高透湿的优点, 但存在着回弹性差、力学稳定性低、耐磨性差及加工工艺复杂、生产成本高等不足, 所以目前应用较多的是亲水性或微孔-亲水复合型聚氨酯薄膜及涂层材料。它们与开孔纤维层压复合, 可作为高档服装及运动鞋的面料。过去服装长期存在防水和透湿不能同时具备的困扰, 而今防水透湿薄膜及其复合织物的应用成功解决了这一问题。目前这种复合材料结构主要为面料和薄膜的复合, 产品主要用于高档风雨衣、高档防寒服、运动服等, 世界知名运动服生产厂家如 Nike、Puma、Adidas 等已采用, 国内李宁牌运动服也在积极探索这种技术的应用。三明治式复合结构如麂皮绒/薄膜/网眼布、针织布/薄膜/针织布及摇力绒/薄膜/摇力绒等产品, 用其制作的服装两面织物构造、光泽、花色不同, 两面穿时, 一件衣服可起到两种不同的穿着效果, 符合个性和时尚追求者的需求。用于服装的防水透湿薄膜复合产品, 既保证了薄膜的透湿性能不受大的影响, 又保证了复合材料的风格不受破坏, 达到了两者的完美结合。

有研究者利用高分子量的聚丙烯腈水解物 (HPAN) 与低分子量的多端氨基的聚氨酯预聚体混合, 制备单组分的内交联型防水透湿性聚氨酯乳液织物涂层剂。实验表明制得的水性聚氨酯织物涂层剂, 不仅大大提高织物的防水透湿性能, 还避免了常规制备路线中出现的工艺难题, 降低了生产成本。

当然, 水性聚氨酯涂层剂也存在一些缺点, 如水的蒸发潜热高、干燥迟缓、消耗干燥能量。但这些可以通过提高水性聚氨酯的固含量来解决。又如水的表面张力大, 对基材的润湿性差, 这可加入少量高沸点有机溶剂来解决。

② 羊毛织物防缩整理剂 树脂整理是目前国外常用的羊毛防缩加工方法, 与氧化法相比, 基本上对羊毛没有损伤, 处理比较均匀, 操作易控制。用于羊毛防缩整理的树脂很多, 如聚氨酯、聚酰胺表氯醇缩合物、聚丙烯酸酯、聚硅氧烷等, 然而只有前两种使用较多。用聚酰胺表氯醇缩合物整理需对羊毛纤维进行轻度氯化预处理, 工艺比较繁琐, 操作难以控制。

由于目前多用于羊毛连续化防缩处理, 聚氨酯防缩剂整理可一步到位, 省却了氯化工序, 操作方便, 无污染。该防缩剂分子链中含有活性基团, 整理后在羊毛纤维表面形成具有交联网络结构的聚合物膜并与羊毛纤维之间产生化学键连接, 因此具有极佳的防缩效果, 且防缩耐久性相当好。所以水性聚氨酯羊毛防缩剂被国际羊毛局 (IWS) 推荐使用, 现在国内许多毛纺厂使用 Bayer 公司的 Synthappret BAP

和日本达一琦公司的 Elastron BAP 羊毛防缩剂, 这些产品都属于水性聚氨酯类。近年来, SUW-2 水性聚氨酯羊毛防缩剂已成功用于全毛针织内衣坯布, 羊毛衫以及全毛机织衬衫面料等羊毛织物的防缩整理。防缩效果经国家毛纺织产品质量监督检验中心(上海)按 IWS, TM31 标准测试, 均达到规定的“可机洗”标准。用 SUW-2 整理过的羊毛织物已进入国际国内市场。SUW-2 防缩整理采用一步法, 省工省时, 免除氯化工序, 减轻对羊毛损伤, 整理过程中无有害物质排放。SUW-2 与其他树脂整理一样, 或多或少地对织物手感有一定影响, 但与某些进口防缩剂相比, SUW-2 对手感的影响相对较小。通过适度皂洗可改善手感, 要求高的可进行柔软处理。

东华大学的研究人员以 IPDI 和聚醚多元醇为原料制备水性聚氨酯型羊毛防毡缩整理剂, 用于羊毛织物的整理, 并与国外整理剂 PROTOLAN 367 进行实验对比。结果表明, 自制整理剂, 不仅防缩效果与国外整理剂相当, 而且手感和泛黄情况要比国外整理剂好得多。可见, 我国的羊毛织物防缩技术, 已逐步赶上国际水平。

③ 抗静电整理剂 大多数化纤织物摩擦后会产生负电荷, 因而需采用抗静电剂进行整理。抗静电剂是一类重要的织物后整理助剂。阳离子表面活性剂对合成纤维来说, 是效果较好的抗静电剂, 但是在工业中应用的此类抗静电剂存在着耐洗牢度不够、染色织物容易变色、摩擦牢度低的缺点。而水性聚氨酯尤其是含离子型水性聚氨酯, 是良好的织物整理剂, 不仅具有很好的抗静电效果, 而且与织物黏附性好, 耐洗涤。有研究者以 PEG400 和 MDI 为主要原料、以 NaHSO_3 为封闭剂合成了封端型水性聚氨酯, 与配伍性良好的抗静电剂 TN 及相关助剂复配成一种耐久型抗静电整理液。使用该整理液对涤纶织物进行抗静电整理。试验结果表明新制成的整理剂能在涤纶上形成一层致密的抗静电剂膜, 使织物具有持久的抗静电整理效果, 但织物的白度、透气性和断裂力等均稍有下降, 且抗静电性能易受到空气相对湿度的影响。

宁波市化工研究设计院以 HDI 与聚醚多元醇反应生成的聚氨酯预聚体, 用亚硫酸氢钠封闭后制成水溶性聚氨酯。由于水溶性聚氨酯与脂肪胺聚氧乙烯醚及季铵盐衍生物有良好的配伍性, 故易制成稳定的工作液, 用于织物整理。由于上述封闭型水性聚氨酯在加热时会发生解封, 其中的异氰酸酯基团与同浴的阳离子表面活性剂中的活泼氢反应, 在织物表面形成聚氨酯高分子薄膜, 赋予了织物持久的抗静电性能, 并且织物耐洗性、抗磨性好, 染色牢度指标都达到 4 级以上。该新型抗静电剂具有良好的渗透性, 适用于涤纶、锦纶和腈纶织物的抗静电整理。

④ 抗起毛起球整理剂 纯棉针织物经过煮漂、染色、整理等加工, 其表面会产生许多绒毛, 加之静电作用, 穿着一段时间后织物表面会起毛起球, 影响美观和舒适感。对织物进行树脂整理可以提高织物抗起毛起球性能, 并可以改善织物防皱、抗静电等性能。聚氨酯是一种无甲醛整理剂, 能在织物表面形成强韧的薄膜,

且耐低温、耐脆化,耐摩擦,拉伸强度高,弹性好,并有一定亲和性。织物处理后可改善纤维间的黏结力,减少纱线毛羽,减少静电,有利于抗起毛起球。有研究者采用水性聚氨酯作为抗起毛起球整理剂,符合环保要求,利用其对纯棉针织物进行整理,实验结果表明,经过水性聚氨酯整理后,织物表面起毛起球现象大大降低,由原来的1~2级提高到4级以上,且整理后织物无游离甲醛释放。

⑤ 其他功能性整理剂 水性聚氨酯本身就是一种优良的无醛织物整理剂。有研究结果表明,若将对其进行改性,或与其他物质结合,然后对织物进行整理,将会获得意想不到的效果。国内有厂家用进口水性聚氨酯整理剂与改性2D树脂混用,可减少织物上的游离甲醛,能防止合纤的针织、机织产品起毛球,可提高中长织物的抗皱性,具有较好的弹性。水性聚氨酯-尼龙改性树脂,具有独特的成膜性,膜层耐折、耐曲挠,印花效果好,持久性长,耐水性好。对水性聚氨酯进行有机硅改性,整理后的织物不仅柔软滑爽,且在弹性和耐洗性方面有了明显的改善,是一种良好的柔软剂。聚氨酯主链上接枝多氟烷基,可成为优良的防水防油污剂;在主链上接枝卤素、磷等元素,则成为优良的阻燃整理剂。

⑥ 涂料印花 在涂料印花工艺中,目前国内生产的印花胶黏剂大多数是丙烯酸酯类的,以羟甲基丙烯酰胺为交联单体,使用时会产生对人体及环境有害的游离甲醛。此外,此类胶黏剂印花后,织物手感硬,牢度差,弹性伸长小。在一些高弹性的面料上印花时容易产生露底现象。如增加牢度,可增加玻璃化温度较高的单体或交联剂的用量,虽可提高色牢度,但印花织物手感变硬。在丙烯酸中加入适量的水性聚氨酯,可有效提高以上性能,特别是在要求高弹性的场合。水性PU能赋予膜较好的柔软性和机械强度,并能将涂料微粒固着在纤维表面。在印花涂料中,更多的是使用封闭型的水性聚氨酯,当封闭端基异氰酸酯解封后,可与纤维中的羟基发生交联反应,再者大分子重复单元上含有活泼氢,能与分子本身未反应的异氰酸基形成交联,进一步提高涂料印花的牢度。封闭型的水性聚氨酯在制备工艺上要求比较高,选用何种封闭剂以及封闭率的多少直接影响了其性能,相关研究国内见诸报道的并不多,市场上提供的产品也比较少,更多的是丙烯酸改性水性聚氨酯产品。

(2) 涂料

目前,国内水性聚氨酯涂料主要用于木器涂饰用涂料。传统用于木器的涂料主要为溶剂型,在起到美化装饰作用的同时,却带来了环境的污染,也造成资源的浪费。我国在2001年颁布了室内装饰装修的有毒物排放标准,严格限制了甲醛、甲苯、苯等有毒有害物的排放。随着人们生活水平的提高和环保意识的觉醒,普通家庭对新住房的装修要求越来越高,一些地方开展的室内空气检测业务更使得一些有毒性装修材料被拒绝于市场之外,而水性聚氨酯涂料代替溶剂型涂料成为一种必然的发展趋势。

早在20世纪90年代末,国内就有很多的科研机构开展了水性聚氨酯木器涂料的研究,但那时候的市场反应并不是很强烈,更多是停留在理论研究阶段。2000

10 水性聚氨酯材料

年以后,有部分厂家开始进行水性聚氨酯涂料的试推广,但由于性能较差,硬度和耐水、耐溶剂性能都达不到要求,市场推广很艰难,遭遇索赔也比较多。这在当时更多的是认识上的问题,以及市场推广的误导。从理论上来说,水性涂料要完全达到溶剂型涂料的性能,几乎是不可能的事。之所以要推出水性木器涂料,主要是因为其无毒无味,适应环保的要求,而在性能上就不能太苛刻。另外市场的认识也有误区,总认为水性的东西应该比溶剂型的便宜,而早期推出的水性聚氨酯的价格都比较高,这在一定程度上也限制了水性聚氨酯涂料的发展。

近几年,随着合成技术的发展,水性聚氨酯涂料的综合性能有了很大程度的提高。其发展的思路有三个方面:一是用双组分取代单组分,由于单组分水性聚氨酯的硬度和耐性达不到要求,通过添加水性的固化剂,可有效提高其综合性能。所用的固化剂主要为水性的多异氰酸酯和聚氮丙啶;二是与丙烯酸树脂进行共聚,形成以丙烯酸为壳,聚氨酯为核的共聚乳液,其综合性能优于纯聚氨酯乳液,在硬度和耐性方面都有很大提高;三是合成水性紫外固化聚氨酯涂料,其性能甚至超过双组分的性能,和溶剂型涂料相媲美,适合于流水线作业的大型家具厂。

高性能与低 VOC 含量相结合的水性聚氨酯涂料具有广阔的应用前景。涂膜干燥时间短、外观好、耐溶剂性好的水性聚氨酯涂料在木器涂料领域占有大量的市场份额;涂膜外观美好、具有良好的耐低温性和耐化学品性的水性聚氨酯皮革涂料,取代传统溶剂型丙烯酸皮革涂饰剂、硝基纤维素皮革涂饰剂,成为皮革涂料的主要品种。

此外水性聚氨酯涂料还能应用于塑料涂料、工业涂料、腐蚀保护涂料和纸张涂料以满足不同的性能要求。随着对水性聚氨酯结构、性能、成膜过程的反应机理等进一步研究,结合新的水性多元醇聚合物的合成技术,水性聚氨酯涂料将会变得方便施工,涂膜性能易于设计和优化,以满足特殊用途。

水性聚氨酯涂料的进展为:进一步完善和发展高性能无缺陷水性聚氨酯涂料体系;依靠聚氨酯分子的可裁剪特性,在聚氨酯链上引入特殊功能的分子结构如含氟、含硅聚合物链,赋予聚氨酯涂膜多功能性;在合成原料上采用可再生资源如植物油、松香及废弃塑料制备多元醇,然后应用该多元醇合成水性聚氨酯,既可节省资源,又可改善水性聚氨酯涂膜性能。

(3) 胶黏剂

水性聚氨酯胶黏剂是指聚氨酯树脂溶于或分散于水中而形成的胶黏剂。水性聚氨酯可成功地用于 PVC 的黏结,国内已有一些厂家在生产。其产品可用于 PVC 和密度板、泡沫、ABS、PVC 等的黏结,可用于制造家具、汽车内饰件、磁卡等,市场的需求在逐年扩大。

一般来说,聚酯型水性聚氨酯胶黏剂结晶性好,黏结强度大,可用于表面能较低的材料的黏结;聚醚型水性聚氨酯胶黏剂柔韧性好,耐水解性能好,原料价格低,多应用于柔性材料的黏结。

目前,国外市场水性聚氨酯胶黏剂品种多,产量大。如拜耳公司 U53, U54 等系列产品,日本大日本油墨公司的 Hydran HW 及 AP 系列,日本公司的聚氨酯乳液 CVC36 及水性乙烯基聚氨酯胶黏剂 CU 系列等。这些胶黏剂一般要求双组分,他们比单组分具有更好的黏结强度、初黏性和耐水性、耐温性。最近美国 Cytec Industries 报道,水性聚氨酯制备过程中,因预聚物黏度太大,常加用溶剂,若采用特异氰酸酯单体制备水性聚氨酯,可不用任何溶剂。该单体可为四甲基间苯二甲基二异氰酸酯(TM XD I),即苯二甲基二异氰酸酯分子中的两个甲基上的氢原子被甲基取代,提高了耐紫外线老化性和水解稳定性,减弱了氢键作用,使断裂伸长率增加。此外,受甲基屏蔽影响,异氰酸酯的反应活性减弱,无副反应发生,即使在 120~130℃ 与多元醇反应也无交联反应,便于制备水性聚氨酯。无副反应发生意味着聚合物可按分子结构设计控制合成。由 *m*-TM XD I 制得的胶黏剂的活化温度比用其他脂肪族异氰酸酯合成的低,即使不用外交联剂,也可将胶黏剂的活化温度降低而耐热温度提高。

(4) 水性聚氨酯玻纤浸润剂

玻纤浸润剂对玻璃纤维的生产和应用都是非常重要的,浸润剂能有效改善玻璃纤维的表面缺陷和表面性质,使玻璃纤维及其制品得到广泛应用。而在浸润剂中最关键的组分是胶黏剂。能用于胶黏剂的组分很多,而聚氨酯乳液是很重要的一类。聚氨酯乳液含有极性很强的氨酯键,对玻纤黏结集束性好,分子中软段和硬链段相结合,所以膜的弹性特别好,对玻纤的保护作用优于其他品种的成膜剂。在浸润剂配方中只要添加少量的聚氨酯乳液,即可提高玻纤的集束性和短切性。可在增强热塑性塑料用玻纤短切纱浸润剂配方中,用作主要的成膜助剂。目前在这一领域,厂家使用的主要是进口的水性聚氨酯乳液,国产的还比较少。

(5) 鞋化用树脂

水性聚氨酯应用于鞋化材料有两个用途:填充和表面光亮装饰。目前,国内市场鞋化领域的水性聚氨酯用量较大,仅次于皮革生产用树脂,而产品多为外来产品,如美国诺誉、英国 Basten,以及中国台湾、韩国和意大利产品。

鞋化用树脂要求透光性能好,所以多选择聚酯型、聚己内酯型和聚四氢呋喃醚型,多异氰酸酯可采用 TDI、MDI 和 IPDI 等,其中 IPDI 系树脂清澈性好,特别适合作鞋化用树脂。

1.4 发展趋势

1.4.1 现阶段对水性聚氨酯要求

(1) 尽量减少有机溶剂用量,最终达到无溶剂。现在所用合成方法中,或多或少地使用了一定量的有机溶剂,是为了解决合成阶段的溶解性问题以及在分散阶段调节黏度。尽管低沸点有机溶剂可以提高乳液的干燥速度,高沸点的有机溶剂

12 水性聚氨酯材料

可以改善成膜性,但综合来看既增加了成本又污染了环境。所以,完全杜绝有机溶剂,将水性聚氨酯变成真正意义上的环境友好材料就显得越来越重要。目前可以采取以下两种方法减少有机溶剂的使用量:一是选择合适的原料和配方、工艺,降低预聚物的黏度;二是选择反应型稀释剂,待分散完全后再进行后续反应以减少有机溶剂单体的存在。

(2) 更高的力学性能和粘接强度,特别是初始粘接强度。现有的水性聚氨酯在力学性能及粘接强度,特别是初始粘接强度上与溶剂型聚氨酯有较大的差距,仍有较大的改进空间。目前,主要是在扩链,分散手段和微观结构上做工作,更多采用的是双组分水性聚氨酯。

(3) 提高固含量。目前市售的水性聚氨酯产品固含量大多为 20%~40%,特别是国产水性聚氨酯多数在 35%以下,这会增加运输和干燥费用。设法将固含量提高到 50%以上是当前研究的主要内容。研究者多是通过反应工艺学和单元操作来提高固含量而又不影响产品的稳定性。

(4) 开拓新的应用领域。目前,水性聚氨酯正在朝着高性能,低成本等方向发展,拓宽应用领域也势在必行。

(5) 加快水性聚氨酯理论研究。目前水性聚氨酯应用工作开展的较为全面,但对其理论研究,包括结构与性能关系,结构系统表征,成膜机理的研究严重不足,在一定意义上已经制约了水性聚氨酯应用的研究和开发。

(6) 加强对水性聚氨酯专用设备的研究和开发。聚氨酯设备有专用性,水性聚氨酯设备更具有专用性。目前,国内多使用普通反应釜和加热、冷凝装置,分散设备更是单一,国内几乎没有连续生产的成套设备。这成为国产水性聚氨酯产量和产能的上规模及产品稳定性的主要影响因素。

1.4.2 发展趋势

(1) 双组分水性聚氨酯的研究与开发。目前,双组分水性聚氨酯体系尚处在起步阶段,可水分散型固化剂的研究是这一技术进入实质性阶段的关键,虽然已经有相应的商品问世,但与市场的要求相差甚远。国内目前有张家港生产,作者也对水性多异氰酸酯体系进行了研究,目前已经合成出水溶性很好,游离异氰酸酯含量达到 19.6%的中试产品。但就水性多异氰酸酯体系而言,要做的工作很多,国内相关研究更需要加强。

(2) 利用其他高分子材料对水性聚氨酯进行改性。为了改善水性聚氨酯树脂的耐水,耐化学品性和耐候性,提高产品的综合性能,采用丙烯酸树脂,环氧树脂,橡胶,有机硅,有机氟等材料对水性聚氨酯进行改性的研究将会得到进一步发展,水性聚氨酯的应用范围将会进一步扩大。

(3) 开展对功能型水性聚氨酯的研究。功能水性聚氨酯是指可以对物质、能量和信息具有传输、转换或贮存作用的水性高分子材料,目前,人们开发出了众多带有特殊物理化学性质的功能水性聚氨酯材料,提高了制品的功能性,扩大了水性聚

氨酯的应用范围。带有特殊物理化学性质的水性聚氨酯材料，或是用水性聚氨酯制备的功能高分子材料的研究目前仍处于起步阶段，对于功能材料和水性聚氨酯的作用机理、影响功能性水性聚氨酯材料的因素、制备功能性水性聚氨酯材料的方法和工艺等都有待于进一步开展深入的基础研究，且功能性的水性聚氨酯材料的应用研究也有待于研究人员的努力。功能性水性聚氨酯材料的以其独特的生物学、电学、光学以及其他物理化学性质正引起人们的极大兴趣。现代多学科交叉的特点促进了新型功能高分子材料的研究与发展，这些材料拓宽了水性聚氨酯的研究及应用范围，相信越来越多的水性聚氨酯功能材料会呈现在人们眼前。

(4) 研究新的固化成膜工艺。水性聚氨酯是一种成胶粒子均匀分散在水中的低黏度液体，在链增长过程中乳液的黏度基本保持平衡状态，仅仅是粒子本体分子量的提高。在使用时，当成膜温度高于聚合粒子熔点时，粒子间形成分布均匀的连续状涂膜层，而当温度较低时，干燥后的涂层实际上是粒子间相互黏结的不连续状态。另外，水的挥发温度高，干燥时间长，所以，新的固化成膜工艺对于水性聚氨酯的应用，以至于最终最大可能地替代溶剂型树脂便成为关键。目前，人们研究领域主要涉及水性光固化，电子射线固化等，所开发的产品有优异的硬度，耐化学品性和快速固化的优点。

(5) 水性热固化聚氨酯用封闭剂和交联剂将是今后一段时间内研究的又一个重点，目的是在提高交联后膜性能的同时进一步降低固化温度，这对提高水性聚氨酯综合性能，扩大水性聚氨酯的应用领域，节约能源将起到积极的作用。

(6) 水性聚氨酯应用助剂的研究以及商品化进程将进一步加快。

(7) 要提高国内水性聚氨酯产品质量和减少批差，开展对水性聚氨酯专用设备的开发并投入市场是十分重要的。

第 2 章 水性聚氨酯的分类、性能及基本原料

2.1 分类

水性聚氨酯从诞生的那一天起就存在多种分类方法并存的现象，现在，通常采用的分类方法主要有六种。

2.1.1 按分散状态分类

按分散状态水性聚氨酯可分为聚氨酯乳液、聚氨酯分散液、聚氨酯水溶液。实际应用最多的是聚氨酯乳液及分散液，其分类如表 2-1 所示。

表 2-1 水性聚氨酯分类

名 称	水 溶 液	分 散 液	乳 液
状态	溶解→胶体	分散	分散
外观	透明	半透明乳白	白油
粒径/ μm	<0.001	$0.001\sim0.1$	>0.1
分子量	$100\sim1000$	数千到 20 万	>5000

习惯上，分散液和乳液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分散液居多，水溶液较少。本书中统称为水性聚氨酯或聚氨酯乳液。

2.1.2 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。

(1) 单组分水性聚氨酯

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。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。通过交联改性的水性聚氨酯具有良好的贮存稳定性、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涂料的性能相近，是水性聚氨酯涂料的一个重要发展方向。目前的品种主要包括热固性聚氨酯和含封闭异氰酸酯的水性聚氨酯等几个品种。

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有少量内加交联剂的体系叫热固性水性聚氨酯，也叫做内交联水性聚氨酯。使用的交联剂主要有多官能团的小分子多元醇、多元胺或专用的环氧树脂等。