



摘 要

水性聚氨酯以水为分散介质,具有不燃、无毒、不污染环境等优点,而且成膜强度高、柔韧性好、附着力强,涂层耐寒、耐热、耐磨以及富有弹性等优异性能已经成为聚氨酯工业的一个重要发展方向。在查阅大量文献的基础上,对水性聚氨酯的合成方法、合成工艺、应用情况、发展现状以及发展趋势进行了较为全面的综述。水性聚氨酯在硬度和耐水耐介质性能上存在不足,设计采用不同结构的扩链剂分别对以 TDI 和 IPDI 为原料合成的水性聚氨酯的硬度和耐水耐介质性能进行改性。

对用 IPDI 为原料制备水性聚氨酯的配方和工艺条件进行了较为详细的探讨,挑选出了合适的工艺条件。

分别合成以 TDI 为原料和以 IPDI 为原料制备的系列样品,详细研究乙二胺、乙醇胺、己二酰肼、二乙烯三胺、四乙烯五胺等不同结构扩链剂对其吸水性、耐酸、耐碱、耐溶剂等耐介质性能以及膜的硬度、光泽度、附着力、柔韧性、抗冲击强度、剪切力等力学性能的影响进行研究。

通过 IR 和 TEM 表征,采用乙二胺作为扩链剂的产品为线形结构,二乙烯三胺、四乙烯五胺作为扩链剂的产品含交联结构,后两种产品的硬度、吸水性耐介质性能比前者要好。

用 DSC 表征了以 IPDI 为原料,乙二胺、二乙烯三胺、四乙烯五胺分别作扩链剂的产品,测试表明:聚氨酯的硬段和软段存在着一定的微相分离,采用二乙烯三胺扩链产品的微相分离程度最好;随着硬段含量的提高以及氢键的形成,硬段的玻璃化温度是逐步升高的。

通过对大量数据的分析,采用 IPDI 为原料,以多官能度试剂作扩链剂能够提高水性聚氨酯产品的硬度、力学性能以及耐水性能。

关键词:水性聚氨酯;扩链剂;合成;透射电镜;差示扫描量热分析



Abstract

Waterborne polyurethane which is by using water as medium, with the advantages of fireproofing, nonharmfulness and nonpollution and its film with the performances of high strength, good flexibility, excellent adhesive force, becomes one of the important development direction of polyurethane industry. Based on much paper about synthesis methods and synthetic technology and application and development situation of waterborne polyurethane are reviewed. Shortness of hardness and water abortion of waterborne polyurethane, modified waterborne polyurethanes in performances of hardness and water abortion are synthesized by use of the materials—TDI and IPDI, and different structural chain extenders.

Materials ratio and synthetic technology of waterborne polyurethanes are studied by use of the materials—IPDI in which a suitable preparation technology picked up.

Series of products are prepared by using TDI and IPDI. In addition, the effect of EDA, ethanolamine, diethylenetriamine and tetraethylene pentamine to PU behavior—water abortion, weather resistance, hardness, flexibility, viscosity, adhesive force, tensile strength, elongation, stress, impact strength is studied in detail.

IR and TEM shown, the contains the linear structure by using EDA as chain extender in the sample and contains the cross-linked structure by using diethylenetriamine and tetraethylene pentamine as chain extender in the sample. Thus the performances of the latter in the water abortion and hardness are more excellent than the former.

When prepared with IPDI and by using EDA, diethylenetriamine and tetraethylene pentamine as chain extender, DSC of the samples shown: the micro-phase separation between the soft-segment and the hard-segment of the WPU exists; it is the most excellent in the sample of by using ethanolamine,



diethylenetriamine as chain extender on the extent of the micro-phase separation; T_g of the hard-segment enhances with increasing hard-segment content and forming much H-bonds.

According to analysis of experimental data, the water abortion and hardness of WPU can be modified by using compounds which contain multi-fuction group as chain extender.

Keywords: WPU; the chain extender; synthesis; TEM; DSC



华中师范大学学位论文原创性声明和使用授权说明

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品或成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律结果由本人承担。

论文作者签名：丁昌春

日期：2005年5月25日

学位论文版权使用授权说明

本人完全了解华中师范大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权华中师范大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密论文在解密后遵守此规定。

论文作者签名：丁昌春

日期：2005年5月25日

导师签名：朱伟方

日期：2005年5月25日

本人已经认真阅读“CALIS 高校学位论文全文数据库发布章程”，同意将本人的学位论文提交“CALIS 高校学位论文全文数据库”中全文发布，并可按“章程”中规定享受相关权益。同意论文提交后滞后：☐半年；☐一年；☐二年发布。

论文作者签名：丁昌春

日期：2005年5月25日

导师签名：朱伟方

日期：2005年5月25日



第一章 文献综述与立题思想

1.1 本课题的研究意义

聚氨酯树脂制成的涂料产品由于其成膜强度高、柔韧性好、附着力强、耐低温、耐磨性高、耐溶剂性、耐候性^[1-2]好等优异的综合性能加工制成涂料、粘和剂、泡沫塑料以及弹性体从而广泛应用于木器、车辆、航空器、船舶、皮革^[3-4]等行业，在涂料品种中属于中高档产品，其产量和品种呈现迅猛增长的趋势。传统的溶剂型聚氨酯虽具有一些优良性能，但由于在生产过程中使用有机溶剂作为稀释剂来降低粘度，其产品在使用时存在挥发性有机化合物（VOC），这严重污染环境，危害人类健康，也是造成火灾的隐患。

另一方面由于使用有机溶剂作为稀释剂，而有机溶剂通常价格昂贵、不易回收，使得工业的生产成本居高不下。

60年代以来，随着人们环保意识的提高和各国环保法规的确立，1999年欧洲VOC管理部门通过了一项目标，涂料中挥发性有机化合物（VOC）的排放受到严格的限制，即在2007年之前须将1990年涂料的VOC排放降低至60%-70%，因此首当其冲的是溶剂型聚氨酯涂料，故而必须研究和开发水性聚氨酯。从1974年开始，每年都要在美国的New Orleans举行一届水性、高固体份和粉末涂料国际会议，而水性聚合物产品以水作为分散介质，无污染，实用范围广，已经成为发展的主导方向。1996年美国的水性涂料产量已经占到所生产的涂料产品总体积的51%，且以每年5~7%的速度继续增长^[5]。欧洲1994年水性涂料占整个工业涂料的13%，1999年上升为18%，其中汽车工业用水性涂料1994年占42%，2004年达70%；日本1986年水性涂料占15%，1991年占18%，1993年占20%^[6]。水性聚合物的种类很多，Gardon^[7]，Pagdet^[8]等对水性聚合物（包括对水性醇酸树脂、环氧树脂、聚酯、聚氨酯、丙烯酸树脂等）的发展作了较好的综述，有关水性聚合物体系的乳化原则和乳化机理^[9]、乳液稳定性^[10]以及成膜机理^[11]等也作了总结。



我国在无锡、淄博、上海等地用水性聚氨酯作为清漆已开始在家居装饰中推广，水性聚氨酯作为皮革上光粘接剂、塑料印刷油墨等工艺在开发与推广之中，因此大力研究与开发以水性聚氨酯为基料的涂料、油墨、粘接剂，解决生产水性聚氨酯的合成工艺问题具有重要意义。其中我国工业化主要是以芳香族二异氰酸酯为原料制备，很少采用脂肪族二异氰酸酯。

1.2 水性聚氨酯的合成原料、合成方法

1.2.1 聚氨酯和水性聚氨酯

聚氨酯 (polyurethane) 是一类在分子链中含有氨基甲酸酯 ($-NHCOO-$) 基团的大分子化合物，由二 (或多) 异氰酸酯与二 (或多) 元醇通过逐步聚合反应生成。聚氨酯大分子主链是由玻璃化温度低于室温的柔性链段 (软段) 和玻璃化温度高于室温的刚性链段 (硬段) 嵌段而成^[12]。低聚物多元醇 (如聚醚、聚酯等) 构成软段二异氰酸酯和小分子扩链剂 (如二胺和二醇) 构成硬段。

水性聚氨酯 (waterborne polyurethane) 又称水基聚氨酯 (water-based polyurethane)，是一种在聚氨酯的分子链中含亲水性基团的聚氨酯树脂，因而与水具有很强的亲和性，采用特定的工艺能使之在水中分散并形成均一的体系。

1.2.2 水性聚氨酯的合成原料及其作用^[13-18]

(1) 低聚物多元醇

水性聚氨酯涂料制备中常用的低聚物多元醇主要有聚酯多元醇和聚醚多元醇两大类，它构成聚氨酯的软段。国内主要用聚醚多元醇，如环氧乙烷二醇 (PEG)，环氧丙烷二醇 (PPG)，聚四氢呋喃二醇 (PTMG) 以及上述共聚二醇等。

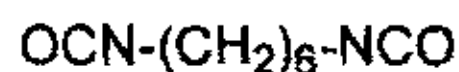
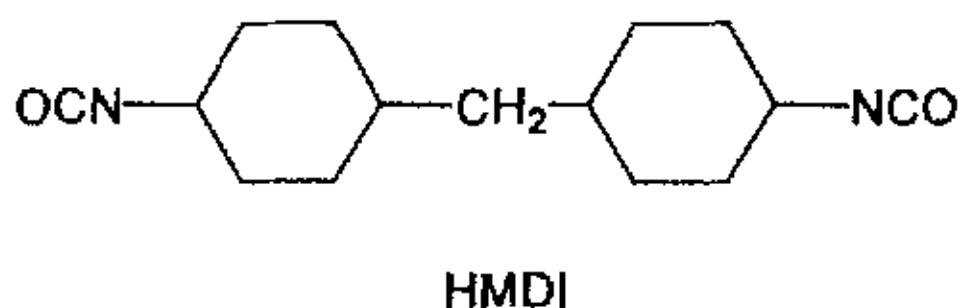
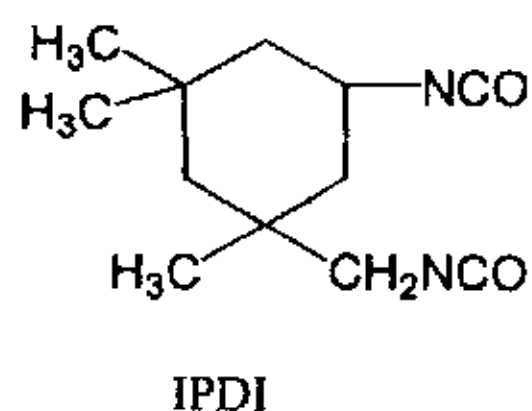
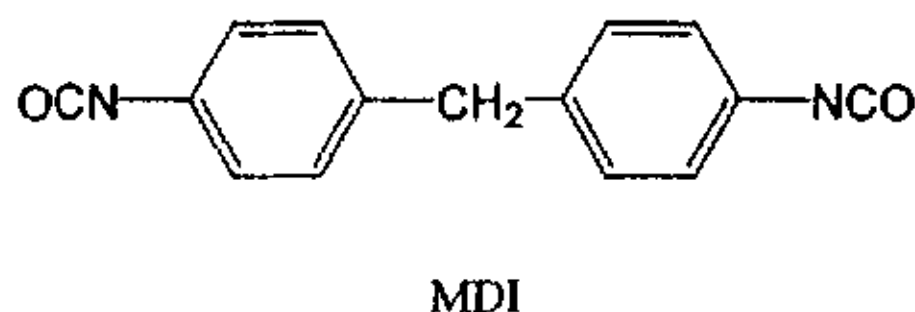
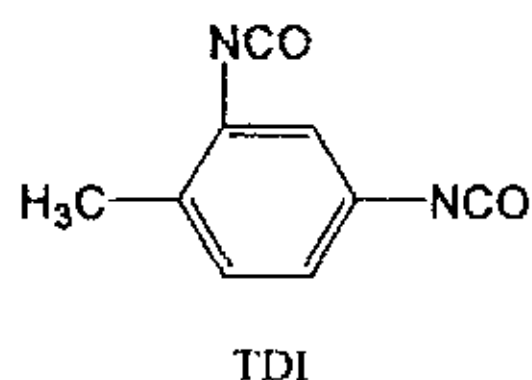
聚酯多元醇比较常用的有聚己内酯二醇 (PCL)、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己二酸-1, 4-丁二醇酯二醇、聚己二酸己二醇酯二醇等。

(2) 异氰酸酯

合成水性聚氨酯的多异氰酸酯包括芳香族和脂肪族两大类。芳香族主要有甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)；脂肪族主要有六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)，异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、二环己基甲烷二异氰



酸酯 (HMDI)。它们的结构式分别如下:



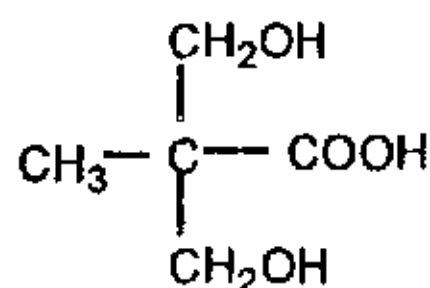
HDI

(3) 扩链剂

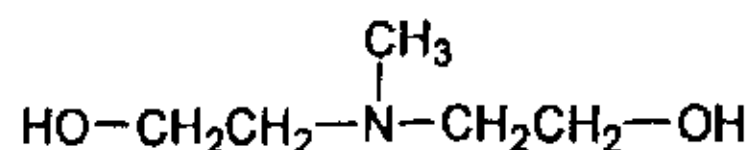
为了调节分子量及软、硬段比例,在水性聚氨酯合成中常使用扩链剂。扩链剂主要是多官能度醇类或者胺类化合物。常用的有乙二醇、一缩二乙二醇、1, 2-丙二醇、一缩二丙二醇、1, 4-丁二醇、乙二胺、二乙烯三胺、四乙烯五胺等。

(4) 亲水性扩链剂

亲水性扩链剂指能在水性聚氨酯大分子主链上引入亲水基团的扩链剂,它是水性聚氨酯制备中使用的功能单体。这种扩链剂中常会有羧基、磺酸基及仲胺基等,结合此类基团的聚氨酯经中和、离子化,即呈现水溶性。常用的主要有 2, 2-二羟甲基丙酸 (DMPA)、二羟基半酯、二氨基苯甲酸、二氨基己酸、乙二氨基乙磺酸钠、1, 4-丁二醇-2-磺酸钠、N-甲基二乙醇胺 (阳离子型扩链剂)。结构式分别为:



DMPA



N-甲基二乙醇胺

此外，还有成盐剂，如氢氧化钠、氨水、三乙胺等；溶剂，如丙酮、甲乙酮、二氧六环、N，N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮等水溶性或者亲水性有机溶剂和甲苯等憎水性溶剂；以及水、去离子水和乳化剂等。

1.2.3 水性聚氨酯的合成方法

水性聚氨酯的合成可分为两个阶段。第一阶段为预逐步聚合，即由低聚物二醇、亲水性单体、二异氰酸酯通过溶液逐步聚合生成分子量 10^3 量级的水性聚氨酯预聚体；第二阶段为中和后预聚体在水中的分散，然后加入扩链剂扩链。

乳化法分为强制乳化法和自乳化法。

(1) 强制乳化法

即先制得一定分子质量的聚氨酯聚合物，然后加入一定乳化剂，在强力搅拌下强制性地将其分散于水中，制成聚氨酯乳液或分散体。预聚体的粘度愈低愈易乳化，加入少量可溶于水的有机溶剂也有利于乳化。由此法制得的 PU 乳液中的大部分端 NCO 基团在相当长时间内保持稳定，因此强制乳化法在大多数情况下可在水中进行扩链（常用二胺），以生成高分子质量的聚氨酯聚脲乳液。

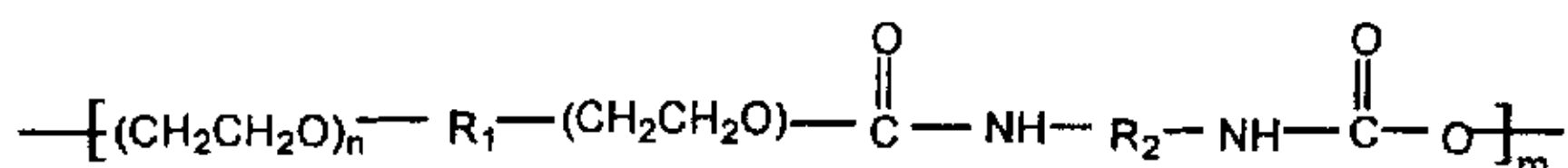
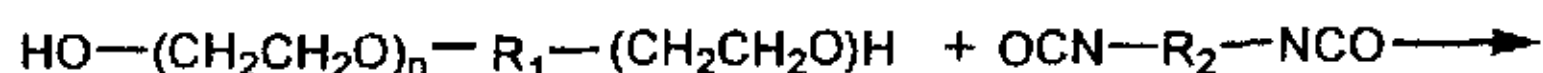
强制乳化法制得的聚氨酯乳液粒径较大（一般大于 $1.0\mu\text{m}$ ），稳定性差，由于外加乳化剂用量大，使产品的成膜性不良，并影响胶膜的耐水性、强韧性和粘接性。目前已经很少使用该方法。

(2) 自乳化法

在聚氨酯结构中引入部分亲水基团，使其自身乳化。这种亲水性基团属于非极性基团。例如非离子性的有： $-\text{OH}$ ， $-\text{O}-$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}-$ 等。离子性基团有： $-\text{SO}_3\text{H}$ 等。此法不外加乳化剂，仅凭借聚氨酯结构的亲水性基团使之乳化，故称之为内乳化。亲水基团越多，制成的乳液愈稳定，但涂膜的耐水性要降低。根据分子结构上亲水基团的类型，自乳化型水性聚氨酯可分为离子型（阳离子型、阴离子型、两性型）和非离子型。



在非离子型亲水性基团中，最好用聚氧化乙烯或者聚乙二醇型来制备聚氨酯树脂。聚丙二醇型主链的醚键旁边多含有一个甲基支链，或者在两个醚键之间多有一个亚甲基，亲水性下降。只要在聚乙二醇聚醚型聚氨酯主链上保持一定的亲水基团数量，就可以达到自身乳化效果。一般反应如下：

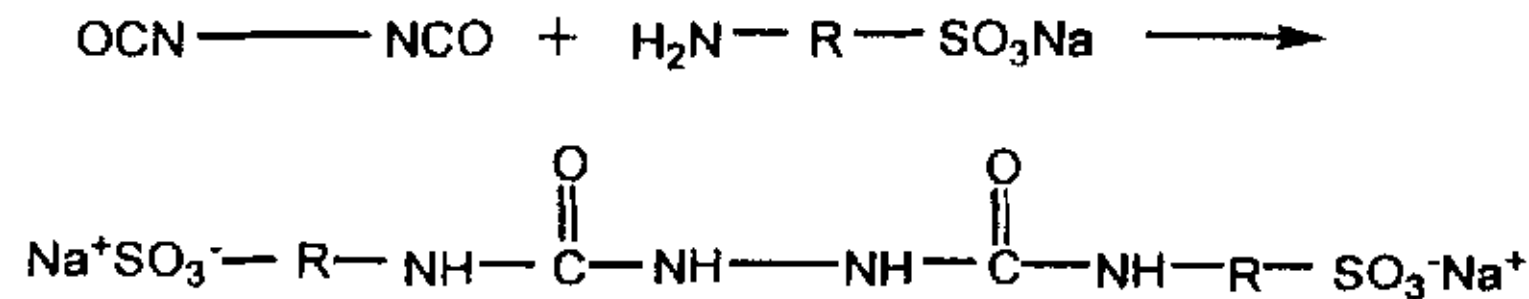


阳离子自乳化聚氨酯是在聚氨酯链上引入叔胺基，使其产生质子化铵盐或者季碱化铵盐。将二官能度聚醚和过量二异氰酸酯反应，制备含端—NCO 基的预聚物，然后在溶剂中使用 N-烷基二醇胺扩链，生成分子量较高的中间体，使聚氨酯链上含有叔胺基^[17-18]。

近年来，以二乙烯三胺代替二乙醇胺作扩链剂，并让氨基过量，将预聚物溶液加入到二乙烯三胺的酮溶液中，室温反应即可生成相对分子质量为 10000—25000 的聚氨酯聚脲，再于酸性水溶液中经搅拌即可形成稳定的聚氨酯乳液。为提高产品性能，也可以先让聚氨酯聚脲和环氧氯丙烷反应后，在酸性水溶液中再乳化^[19]。

阴离子型自乳化法是在聚氨酯预聚物中间体的制备过程中，在聚氨酯链上引入—SO₃⁻、—COO⁻等基团。如采用 2, 2'-二羟甲基丙酸 (DMPA)、二氨基烷基碘酸盐等为扩链剂，引入碘酸基或羧基，再用三乙胺等进行中和并乳化，可以得到阴离子型水性聚氨酯溶液。

近年来，多采用二元聚醚和 1, 2, 4-均苯三酸酐反应生成单酯，再用二元聚醚和单酯的混合物与二异氰酸酯反应生成预聚体，溶解在有机溶剂中，然后用有机胺中和，在强烈搅拌下加去离子水乳化，真空脱溶剂，制得性能优异的阴离子型水性聚氨酯溶液^[20]。其制备反应如下：



制备水性聚氨酯分散体的方法具有共同特点：即先制备分子质量中等、端基为—NCO 的聚氨酯预聚体。不同在于扩链过程，其工艺主要有以下几种^[21]：

(1) 丙酮法

此法是先由二官能度聚酯或者聚醚，有时也加少许三官能度聚酯或者聚醚反应，制得端—NCO 基的高粘度预聚体，加入丙酮或丁酮等低沸点溶剂，以降低粘度，增加分散性。然后用扩链剂进行扩链，在高速搅拌下加入水，通过强力剪切作用使之分散于水中。乳化后减压脱除溶剂，即制得聚氨酯水分散体系。

丙酮法的扩链反应在均相体系中进行，易于控制、重复性好、乳液质量高、适应性广，是目前用得最多的制备水性聚氨酯方法之一。但回收的丙酮难以重复利用，而且生产效率低、能耗大、成本较高、安全性差，不利于工业化生产。

(2) 预聚体分散法

含端—NCO 基的预聚物当分子质量不太高，粘度较小时，可不加或加少量的溶剂，直接用亲水性单体将其部分扩链，高速搅拌下分散于水中。分散过程必须在低温下进行，以降低—NCO 与水的反应活性；然后再用反应活性高的二胺或三胺在水中进行扩链，生成高分子质量的水性聚脲聚氨酯。

预聚体分散法的扩链反应在非均相体系中进行，产品质量不如丙酮法合成的聚氨酯乳液稳定。但无需使用大量的有机溶剂，工艺简单，便于工业化连续生产，同时可制备有支化度的聚氨酯乳液。此法适合于低粘度的预聚体，即由脂肪族和脂环族多异氰酸酯制备的预聚体，这两种多异氰酸酯的反应活性较低，预聚物分散于水中后用二胺扩链时受水的影响小。但扩链是在多相体系中进行，不能按定量的方式进行^[22]。

(3) 熔融分散缩聚法

熔融分散缩聚法是先合成带有离子基团和端—NCO 基的预聚物，经中和，季铵化或羟甲基化处理后，在熔融状态下分散于水中制成聚氨酯乳液。通常的做法是将聚酯多元醇，聚醚多元醇或含叔胺基团、离子基团的二元醇与二异氰



酸酯反应,得到的端 NCO 预聚物与尿素或氨在本体中反应,生成聚氨酯双缩二脲或含离子基团的端脲基低聚物。前者加于氯代酰胺在高温熔融状态继续季铵化,由于所得的预聚物具有亲水性,在酸性介质中再与甲醛反应进行羟甲基化,含羟甲基的聚氨酯双缩二脲能在 50~130℃ 与水形成稳定乳液,当体系 pH 值调低时,能在分散相中进行缩聚反应而生成高分子质量聚氨酯;后者则直接在熔融状态乳化于水,再加甲醛水溶液进行羟甲基化及扩链反应^[23]。

熔融分散法不需使用有机溶剂,易于控制,配方可变性较大,而且进行工业化生产时不需特殊设备。

(4) 酮亚胺法

二胺与酮类反应得到酮亚胺,酮亚胺在通常的制备条件下对异氰酸酯来说几乎呈惰性,与未经先期扩链的含离子基团的端—NCO 基预聚体混合,与水发生水解放出二胺,再与预聚体中的一NCO 基反应,使扩链过程与分散过程同时进行。

酮亚胺法适宜于由芳香族异氰酸酯制备的水性聚氨酯分散体,它结合了丙酮法的高品质及泛用性与预聚物分散法的简单、经济的长处有机结合。该方法需要强力搅拌,并需要使用助剂。

(5) 保护端基乳化法

为了防止异氰酸酯基与水反应,在乳化前先用特定的封闭剂,将预聚物的端—NCO 基团保护起来,制成一种部分封闭型聚氨酯预聚体,使其失去活性,再加入扩链剂和交联剂共乳化制成乳液。使用时,经加热解封出来的预聚物端—NCO 基团与交联剂发生交联反应,形成网络状结构的聚氨酯胶膜^[24-26]。

1.3 水性聚氨酯的应用情况、发展现状以及发展趋势

1.3.1 水性聚氨酯涂料的应用^[27-28]

水性聚氨酯涂料比其他结构聚合物涂料具有更多的优点,且符合现行环保要求,因而广泛应用于木器、塑料、金属、混凝土、皮革、纤维、建筑物、汽车等领域。

(1) 木器漆 木器漆一般要求美观并有良好的耐磨性、耐沾污性。水性



聚氨酯借助自身的柔韧性和弹性,可与丙烯酸树脂简单混合成交联后具有良好的保光保色性、硬度以及质感好的涂料,木器漆已经成为水性聚氨酯乳液涂料的重要应用领域。用于木质地板涂装的水性聚氨酯涂料,通常用多官能度的芳香族异氰酸酯自聚体或与脂肪酸改性交联聚酯而制备双组分涂料。

(2) 建筑涂料 水性聚氨酯涂料也可以作为外墙涂料,由于具有良好的耐光、耐候、耐寒、耐碱等性能,通常用于建筑外墙涂装的水性聚氨酯涂料是采用缩二脲交联的双组分涂料体系。

(3) 汽车涂料 世界环保组织要求水性化是汽车涂料的发展趋势。汽车从底漆、中涂漆、面漆、罩光漆以及修补漆等均采用水性聚氨酯。欧美国家已经完成汽车漆水性化的 50%以上,其中底漆和中涂漆已经开始水性化。日本已经完成研究工作,并有大量应用。

(4) 其他领域的应用 水性聚氨酯涂料对塑料底材有很好的附着力,耐划伤性、耐溶剂性好。水性聚氨酯皮革涂饰剂,不但具有高弹性、柔韧性,高拉强度,耐磨性、耐大气老化性好等优越性能,而且颜色鲜艳,加工性能好,使得聚氨酯皮革逐渐代替 PVC,在衣着、皮革、家庭装饰等领域得到广泛应用。

1.3.2 水性聚氨酯的发展现状

水性聚氨酯乳液的自增稠性差、固含量低、乳胶膜的耐水性差、耐溶剂性不良、硬度、表面光泽度低等,目前采用交联改性^[29]可以进一步提高聚氨酯水分散体涂料的机械性能和耐化学品性能。首先,通过选用多官能度的合成原材料如多元醇、多元胺扩链剂和多异氰酸酯交联剂等合成具有交联结构的水性聚氨酯分散体。其次,添加内交联剂^[30],如碳化二亚胺、甲亚胺和氮杂环丙烷类化合物,在碱性条件下相当稳定,在聚氨酯乳液中能稳定存在,涂膜在干燥过程中由于水及中和剂的挥发,使得胶膜中的 pH 值下降,交联反应得以进行。另外热活化交联是由封端型异氰酸酯乳液与聚氨酯乳液混合形成稳定的单组分乳液,干燥后进行热处理能使高反应性的 NCO 基团再生,与聚氨酯分子所含的活性氢基团(如羟基、氨基、脲基、聚酯基)反应形成交联的涂膜。自动氧化交联的水性聚氨酯,是将含不饱和键的植物油或其脂肪酸引入其分子链中,由金属催干剂(如钴、锰、铅盐)来催化自交联,其原理与自干性醇酸相同。

复合改性也可提高聚氨酯乳液的性能,包括环氧树脂、有机硅和丙烯酸酯



复合改性。文献报道^[31]环氧改性水性聚氨酯,将环氧树脂较高的支化度引入到聚氨酯主链上,提高乳液涂膜的附着力、干燥速率、涂膜硬度和耐水性。文献报道^[32]采用氨基丙基三乙氧基硅烷与多异氰酸酯反应合成端硅氧烷聚氨酯预聚体,然后分散于水中,依靠硅氧烷水解缩合扩链交联制备交联水分散聚氨酯。这种硅氧烷封端的聚氨酯水分散体形成的涂膜具有优良的耐水性,其涂膜的硬度、抗拉强度随硅含量的增加而上升,具有优良的力学性能^[33]。丙烯酸酯改性聚氨酯乳液(PUA)可将聚氨酯的较高的拉伸强度和冲击强度、优异的柔性和耐磨损性能与丙烯酸树脂的良好附着力、较低的成本有机地结合,制备出高固含量、低成本的水性树脂,降低加工能耗^[34]。新型的 PUA 复合乳液主要集中在有关 PUA 的互穿聚合物胶乳、核/壳乳液、超浓乳液、封端型乳液等的合成与性能研究,而该领域具有核壳结构微乳液的结构与性能关系的研究尤受重视^[35]。

近年来,对水性聚氨酯的研究热点研究主要表现在以下几个方面^[36-37]:

(1) 以 HDI、IPDI 等脂肪族异氰酸酯为原料,采用预聚物混合工艺,研究软段多元醇的分子量、亲水离子含量和聚氨酯预聚物分子量等对聚氨酯分散体的粒子结构、形态、稳定性和涂膜物理力学性能等的影响,在宏观物性上探讨聚氨酯水分散体的结构与性能的关系,在产品开发与应用方面作了大量工作。

(2) 系统研究扩链工艺、中和度、介质介电常数等对分散体形态和结构的影响,研究分散体的流体力学行为,并采用热分析技术,研究分散体涂膜的降解动力学。

(3) 采用软段离子化和离子扩链剂等合成分散体的新方法,如魏欣等采用含叔胺基聚醚合成系列聚氨酯离聚物。采用离子化的聚氧乙烯化胺(NPEO)与甲苯二异氰酸酯反应生成由亲水链段和憎水链端组成的聚氨酯预聚物,25℃该预聚物与聚四氢呋喃的水分散体进行扩链反应,制备以 NPEO 为内乳化剂的聚氨酯水分散体,乳液具有优异的冻融稳定性,其涂膜具有良好的物理机械性能。该工艺特别适用于芳香族聚氨酯水分散体的制备。

1.3.3 水性聚氨酯涂料的发展趋势^[38-39]

水性聚氨酯涂料,发展至今日,水性交联聚氨酯涂料的综合性能接近溶剂型聚氨酯涂料,但实际上水性聚氨酯涂料尚存在许多不足之处,特别是与耐水



性相关的一些性能，干性慢、易产生针孔起泡等，为克服其不足，需要在如下方面进一步进行研究。

(1) 提高固含量 普通合成工艺制得的水性聚氨酯产品的固含量多为 20%—40%，我国目前只在 30% 左右，这样会增加运输费用和干燥时间。设法将固体分提高到 50% 以上是国外研究的课题之一。德国 Goldschmidt 公司制得的固含量 55% 的水性聚氨酯对电解质和冷冻稳定。该公司采用了分子中既含有端羟基又含有磺酸基的聚氧化烷撑和聚酯二醇为合成水性聚氨酯的原料，聚合物中的亲水基团进行自乳化，能显著提高乳液的稳定性。

(2) 提高成膜性能 在合成聚氨酯乳液时稍加溶剂(称作助溶剂或潜溶剂)降低反应体系的粘度，一方面利于反应体系的控制，促进固化过程中涂膜的形成；另一方面可改进乳液的流动性和对基材的湿润性，提高粘接强度。一般可用丙酮、甲苯或丁酮等作为潜溶剂。但它们沸点较低，或有一定毒性，有着火和中毒的危险。改进的办法是加入一定量能和水互溶的高沸点 N-甲基-2-吡咯烷酮来改进成膜性。另外，也可通过加入高沸点磷酸酯来提高成膜性能。值得注意的是，使用水性聚氨酯，固化速度不宜太快，因为有些助溶剂和聚合物有一定的亲水性，溶剂挥发太快。

(3) 提高乳液的稳定性 水性聚氨酯分散体的粒径小于 1 μm 时，贮存稳定性才令人满意，最佳粒径值为 0.03—0.8 μm 。自乳化型的粒径小于强制乳化型的粒径，所以前者比后者稳定。粒径随聚合物分子链亲水性的增加而变小，但同时—NCO 亲水活性增加，导致涂膜的耐水性下降。

(4) 改进线型水性聚氨酯体系的耐水性能，耐化学腐蚀性能，耐候性能等，利用丙烯酸树脂、有机硅树脂改性的研究应该进一步发展。

(5) 开发水性双组分聚氨酯涂料，是当前主要的途径，特别是水性聚氨酯固化组分的制备是关键，水溶性聚氨酯固化剂的开发研究为重点，配合制备各种水性羟基树脂组分，在汽车、高固体以及粉末涂料上的大量应用。

(6) 以脂肪族为原料的水性聚氨酯的生产工艺、条件以及性能的影响因素研究有待进一步完善。

总之，水性聚氨酯具有广阔的应用前景，水性聚氨酯涂料的研究正朝着高性能、低成本、无污染、拓宽应用领域等方向发展。



1.4 本论文的立题思想以及相关工作

1.4.1 立题思想

由于水性聚氨酯涂料在建筑行业有着的广泛应用,水性聚氨酯涂料的研究与开发已经越来越在各国受到高度重视。然而我国的水性聚氨酯涂料起步较晚,目前只停留在对芳香族水性聚氨酯涂料的研究与开发中,脂肪族水性聚氨酯涂料的生产还是空白,在汽车行业与家具装饰行业等的高性能水性聚氨酯涂料完全依赖于进口,由此研究开发出脂肪族水性聚氨酯以满足国内涂料行业的要求具有很重要的意义。

涂料对水性聚氨酯的性能要求主要是硬度与防水性及附着力,国产的芳香族水性聚氨酯很难达到这一性能,并且芳香族水性聚氨酯容易变黄,耐候性较差,由此研究出适应于涂料要求的水性聚氨酯,探讨脂肪族水性聚氨酯的较佳的合成工艺路线是我们课题的总目的。根据这一目的要求,我们需作下面方面的工作:1. 总结国内外文献,对芳香族水性聚氨酯工艺和性能进行进一步的探讨,以便在工艺条件与性能上与脂肪族水性聚氨酯进行对照。2. 对脂肪族水性聚氨酯在工艺条件上进行探讨如异氰酸与聚酯二元醇的羟值比、DMPA 的含量、扩链剂的加入量等对水性聚氨酯作为涂料方面其性能的影响。3.不同的扩链剂对防水性、附着力、硬度等性能的影响。

1.4.2 本论文的工作

(1) 合成以 TDI 为原料制备的系列样品,详细研究乙二胺、乙醇胺、二乙烯三胺、四乙烯五胺等不同结构扩链剂对其吸水性、耐酸、耐碱、耐溶剂等耐介质性能以及膜的硬度、光泽度、附着力、柔韧性、抗冲击强度、剪切力等力学性能的影响进行研究。

(2) 对用 IPDI 为原料制备水性聚氨酯的配方(NCO/OH 的比,硬段含量)和工艺条件(聚合时间、聚合温度等)进行探讨,挑选出合适的工艺;

(3) 合成以 IPDI 为原料制备的系列样品,详细研究乙二胺、乙醇胺、己二酰肼、二乙烯三胺、四乙烯五胺等不同结构扩链剂对其吸水性、耐酸、耐碱、耐溶剂等耐介质性能以及膜的硬度、光泽度、附着力、柔韧性、抗冲击强度、



剪切力等力学性能的影响进行研究,并用 FTIR、TEM、DSC 等对其结构进行了表征。

参考文献

- [1]Ruggiero,Murray A.; Chubb,Harole W.; Brut,Diane J.Water-thinned soft-feeling coating compositions with high gloss containg surfactants,their manufacture and their coating method[P] ; U S 2002137828,2002.
- [2]Meyer-Roscher,Bernd; Burghardt,Andre; Licht,Ulrike.Latent-curable aqueous polyurethane dispersions[P]; E P 1247825,2002
- [3]K L Noble.Waterborne polyurethanes.Progress in Organic Coatings,1997,32:131~136
- [4]M C DepechF M Coutinho.Waterborne anionic polyurethane poly(urethane-urea)s: influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties. Polymer Testing,2000,19:939~952
- [5]D W Keith.Paint and coatings:a mature industry transition.Prog Polym Sci,1997,22(2):203
- [6]F Busato.Waterborne,High Solids and Rad-cure Technologies:Progress in the US,Europe and Asia.Modern Paint and Coating,1997,(3):30
- [7]J L Gardon.Technology for Waterborne Coatings.ACS Symp Ser,1997,663:27
- [8]J C Padget.Polymers for water-based coatings — a systematic overview.J Coat Technol,1994,66(839):89~105
- [9]廖斌, 黄玉惠.高聚物水基微乳液.化学通报,1998,(4):6~10
- [10]S Tatsuo.Stability of Dispersion.J Coat Technol,1993,65(825):113
- [11]V Verkholtantsev.Colloid Chemistry.Part 9.Film formation of dispersions.Euro Coat J,1998,(1~2):60~66
- [12]闫福安.水性聚氨酯的合成及应用.胶体与聚合物, 2003,21(2):30~31.
- [13]Kim.Aqueous polyurethane dispersions.Colloid Poly Sci,1996,274(7):599~611
- [14]D Dieterich.Aqueous Emulsions,Dispersions and Solutions of Polyurethane:Synthesis and Properties.Prog Org Coat,1981,9:281~340
- [15]J W Rosthauser and K Nachtkamp.Adv Urethane Sci & Tech,1987,10:121
- [16]卿宁, 王佛松. 水性聚氨酯改性的研究.中国涂料, 2003, (4): 3~4.
- [17] Lee J S,Kin B K. Prog Org Coat,1995,25(4):311
- [18] Chao D Y,Kuo W J,et al.J.Appl Polym Sci,1998,67:12
- [19]Lahtinen M,Price C.Polymer Int.2002,51:353
- [20]Harjunalanen T, Lahtinen M.2003,39:817~824



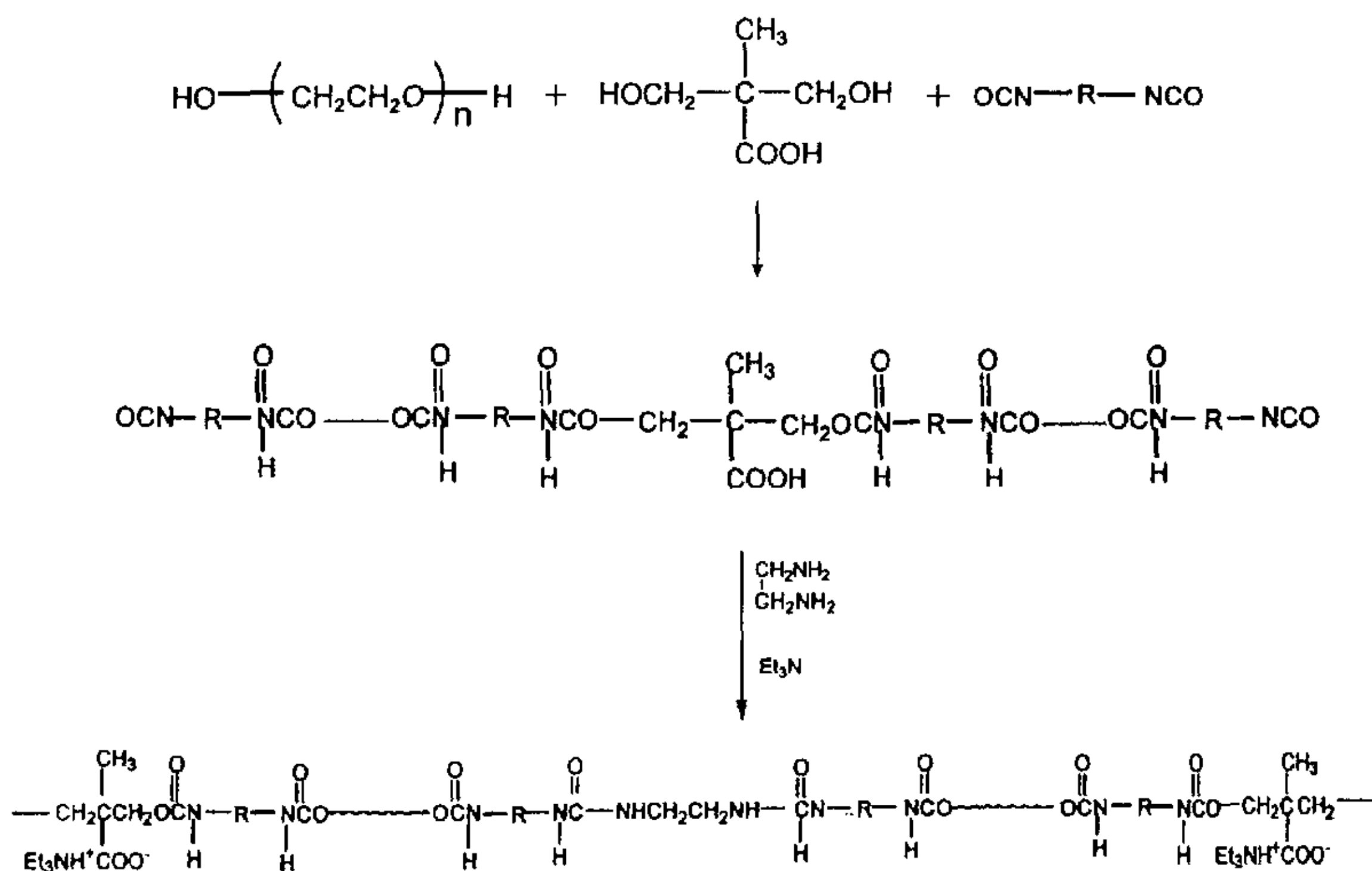
- [21] Kin B K, Kim T K, Jeong H M. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 53:371
- [22] Hegedus C R, Kloiber K A. *J Coat Technol*. 1996, 68:39
- [23] Moore G, Zhu D W, Clark G. *Surf. Coat. Int.* 1995, 9:377
- [24] Cuo. US, 5475073. 1995
- [25] Cuo. US, 5646213. 1997
- [26] Cuo. US, 5646225. 1997
- [27] 丛数枫. 聚氨酯弹性涂料 (一). *涂料工业*, 1987, (3):33~39
- [28] 孙道兴, 于莹, 申新等. *上海涂料*, 2004, 42 (4) :13~15
- [29] Dainippon Ink and Chemical, JP 8-295702
- [30] 瞿金清, 黄玉科, 黎永津. 单组分水性聚氨酯涂料的进展. *合成材料老化与应用*, 2002, 1:20~22
- [31] Lee S, Lee J C, Kim B K. Preparation and peoperties of waterborne polyurethanes. *Polymer Interntional*, 1997, 42 (1):67—76
- [32] Lee Y M, Lee J C, Kim B K, et al Effect of soft segment length on the properties of polyurethane anionomer dispersion. *Polymer*, 1994, 35:1095—1099
- [33] Xiao H, Xiao H X, Frisch K C, et al. Polyurethane urea anionomer dispersions[J]. *Journal of Applied Polymer Science* 1994, 54:1643—1650
- [34] H Tanaka, Y Suzuki, F Yoshino. Synthesis and coatings application of waterborne fluoroarylic-polyurethane composite dispersions. 1999, 153:597~601
- [35] Cuo, et al. US, 5973073. 1999
- [36] Xiao H, Xiao H X, Frisch K C, et al. Polyurethane-urea anionomer dispersions. *Journal of Applied polymer Science*, 1994, 54:1643~1650
- [37] Wei X, Ying Y Y. *A Journal of Applied Polymer Science*, 1998, (70) 1621~1626
- [38] 瞿金清, 陈焕钦. 水性聚氨酯涂料研究进展. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(2):43~46
- [39] 赵今榜. 水性涂料—涂料工业发展的主力军. *中国涂料*, 2003, (1):43~45



第二章 TDI 系列水性聚氨酯的合成及其不同扩链剂对其性能影响的研究

用芳香族二异氰酸酯为原料合成水性聚氨酯分散液，一般采用丙酮法。具体方法是先由二官能度聚酯或者聚醚，制得端—NCO 基的高粘度预聚体，加入丙酮或丁酮等低沸点溶剂，以降低粘度，增加分散性，同时充当油性基或水性基的媒介。然后用亲水单体进行扩链，在高速搅拌下加入水，通过强力剪切作用使之分散于水中。乳化后减压脱除溶剂，即可制得聚氨酯水分散体系。丙酮法的扩链反应在均相体系中进行，易于控制、重复性好、乳液质量高、适应性广，是目前用得最多的制备水性聚氨酯方法之一^[1]。

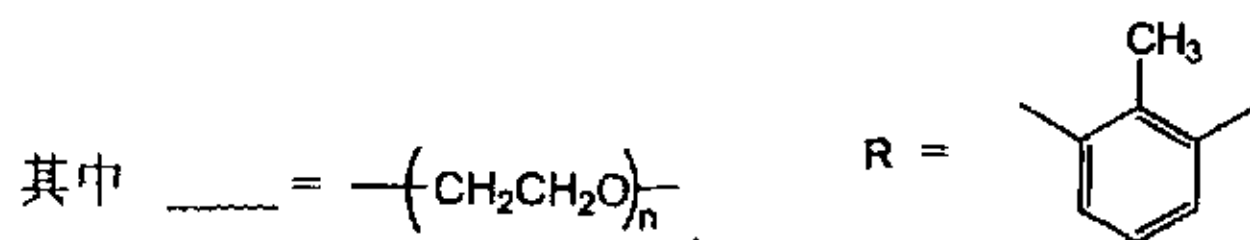
2.1 合成路线





减压脱除丙酮

WPU



2.2 实验部分

2.2.1 主要仪器与试剂

甲苯二异氰酸酯(TDI), 化学纯, 上海试剂一厂; 聚己二酸-1,4-丁二醇酯(PBA), 工业品, $M_n=2000$; 二羟甲基丙酸(DMPA), 工业品, 上海东昶化工有限公司; 聚乙二醇(PEG), 试剂级, $M_n=1000$, 天津试剂厂; 二月桂酸二丁基锡(DBTDL), 分析纯, 上海化学试剂有限公司; N-甲基吡咯烷酮(NMP), 分析纯; 二丁胺, 分析纯; 甲苯, 分析纯; 乙二胺(EDA), 分析纯, 天津博迪化工有限公司; 乙醇, 分析纯; 溴甲酚绿, 上海化学试剂有限公司; 盐酸, 分析纯, 广州试剂厂; 剪切乳化搅拌机, 天津市材料实验机厂。

2.2.2 以 TDI 为原料的水性聚氨酯的制备

(1) 合成方法

向充满氮气的装有滴液漏斗、机械搅拌、温度计的四口烧瓶中加入规定量的 PBA/PEG、DMPA (用 NMP 溶解), 将温度保持在 40°C , 然后向体系中滴加 TDI, 控制滴加速度。滴加完后, 将体系温度上升到 90°C , 反应 4 小时, 降温, 加入适量的扩链剂, 反应 1 小时后, 加入 TEA, 再反应 40 分钟, 最后滴加去离子水溶液, 强烈搅拌 1 小时, 最后蒸出丙酮即得产品。

(2) 原料的基本配方



表 2-1

原料	质量 (g)
TDI	6.525
DMPA	3.010
PBA	10
PEG	5
TEA	1.20
Water	70

2.2.3 样品的性能测试

(1) 红外光谱的测定

取少量产品铺在玻片上, 然后放在 80℃ 的烘箱中 4 小时, 最后取出来用刀片刮下薄膜, 将膜采用 NEXUS470 红外光谱仪测试;

(2) 耐介质性能的测定

将制备好的胶膜准确称量后室温下放在水(或者其他介质)中浸泡 24 小时, 然后按下式计算耐介质性:

$$\text{吸湿率} = 100 * \frac{m_1 - m_0}{m_0} \%$$

式中 m_0 是干膜的质量, m_1 是溶胀后的质量

(3) 分散液的粘度测定按 GB1723-93

(4) 吸水率测定按 GB1733-79

(5) 拉伸强度测定按 CB/ T528-92

(6) 硬度测定按 GB/T2412-86

(7) 附着力测定按 GB6739-79

(8) 柔韧性测定按 GB1731-79

(9) 抗冲击强度测定按 GB1732-79

2.3 结果与讨论

2.3.1 实验条件的控制

原料水分的控制 由于 TDI 与水反应具有较高的活性, 如果原材料中水



分较高, 则反应开始阶段会有大量的泡沫产生, 粘度急剧增大, 很容易交联。所以原材料要进行预处理, 而且所需溶剂要用无水 CaCl_2 处理。

体系粘度的控制 实验中用 N-甲基吡咯烷酮来降低预聚物的粘度, 实验表明, 其加入量过少会导致凝胶, 一般用量不超过 20%。

温度的控制 由于 TDI 在反应中活性很大, TDI 的加入温度过高, $-\text{NCO}$ 与 $-\text{OH}$ 的反应速度过快导致暴聚, 故需在尽量低的温度下向 PBA, PEG 以及 DMPA 的 N-甲基吡咯烷酮混合物中滴加 TDI, TDI 的加入温度一般控制在 40°C 左右。

2.3.2 DMPA 对实验的影响

DMPA 的加料方式有粉末法和溶液法两种。由于溶液加入法属均相反应, 均相反应更有利于传质和传热, 使反应速度加快。在实验中, 我们通过反复实验发现用少量 NMP 溶解 DMPA 后采用溶液加入法滴加 DMPA, 制得的聚氨酯预聚体易乳化, 乳液的外观较好, 且能大大缩短扩链反应时间。因此在反应中采用溶液法加入 DMPA 亲水扩链剂较好。

参照文献^[2]在本实验中固定 DMPA 的含量为 3%。因为当 DMPA 含量过低时(如 2%), 难以形成稳定的乳液, 得到的乳液静置后出现分层现象; 而当 DMPA 含量过高时(如 9%), 预聚物乳化时发生凝胶, 也无法得到稳定的乳液^[3]。若 DMPA 含量太低, 则颗粒表面带有的亲水基团数目少, 不足以使其稳定分散在水中; 若 DMPA 含量过高, 则形成的硬段含量相应增加, 使得分子链运动困难, 从而使亲水基团向粒子表面的迁移变困难, 使预聚物难以乳化。

2.3.3 样品的表现

将用各个不同扩链剂所制得的产品进行测试, 其表现现象如下:

表 2-2

扩链剂	固含量 (%)	颜色	粘度 (s)
乙二胺	20.8	浅黄	40
乙醇胺	24.3	浅黄	44
二乙烯三胺	22.8	浅黄	60
四乙烯五胺	23.0	浅黄	68



从表 2-2 中可以看到所有产品的固含量都在 20~25%之间, 用乙二胺、乙醇胺扩链得到的产品其粘度相差不大, 而用二乙烯三胺、四乙烯五胺所得到产品的粘度明显要比用乙二胺、乙醇胺扩链得到的产品粘度大的多, 原因是用乙二胺、乙醇胺扩链得到的产品分子为线形分子, 而用二乙烯三胺、四乙烯五胺所得到产品交联形成网状分子, 因此后两种要比前两种的粘度要大。

从表 2-2 中还可以看出用芳香族异氰酸酯 TDI 合成的四种样品均发黄, 若将产品放 12 小时后观察, 其颜色变的更深。那是因为在紫外光的作用下, 凡是含有芳核的氨基甲酸酯基, 无论是 TDI 还是 MDI 单体所制成的产物, 都会发生泛黄老化现象, 泛黄本身由醌式或者偶氮结构引起的, 易使氨酯键断链, 发生分子重排形成含有发色基团的偶氮化合物或双醌酰亚胺化合物的产生^[4]。

2.3.4 红外图谱解析

各产物的红外图谱的数据见表 2-3。

表 2-3

	N—H	—COO—	C—H(CH ₃ ,CH ₂)	苯环
乙二胺扩链	3314	1734	2928, 2827	1602, 1540, 1456
二乙烯三胺扩链	3320	1732	2924, 2873	1602, 1537, 1458
四乙烯五胺扩链	3321	1732	2925, 2874	1602, 1536, 1458

注: 表中数据单位均为 cm^{-1} 。

由表 2-3 中数据可以看出, 在所有产物中均无 2200 cm^{-1} , 则说明无 NCO 基团的存在, 原料中的 NCO 已全部反应完。从数据中也证实合成了水性聚氨酯。又从图中可以知道 N—H 的吸收强度逐步增加, 而且吸收峰圆而钝, 其原因是缔合氢键的形成, 二乙烯三胺和四乙烯五胺扩链后形成了交联结构, 这样使得 N—H 的吸收强度变大^[5]。

2.3.5 扩链剂种类对性能的影响

(1) 扩链剂种类对硬度、光泽度的影响

不同扩链剂合成产物的硬度、光泽度的数据见表 2-4。



表 2-4

扩链剂	硬度	光泽度
乙二胺	0.50	90.6
乙醇胺	0.48	75.4
二乙烯三胺	0.59	57.5
四乙烯五胺	0.60	40.1

从上表中可以看出,由于用 TDI 原料制备,其产物易泛黄,使得其光泽度性能随着网状结构增多而下降。水性聚氨酯分子是由柔性链段和刚性链段两部分构成。其中,聚酯、聚醚以及其他含羟基树脂大部分为柔性链段,而苯核、氨基甲酸酯基、脲基、缩二脲基、异氰脲环以及其他氢化脂环等均可看成刚性链段^[6]。在本实验中,四种实验产品的硬度都比较大,又由于后两种产品中存在交联结构,分子间的氢键比前两种线形分子要强得多,因此后两种产品的硬度明显比前两种产品要大的多。

(2) 扩链剂种类对力学性能的影响

不同扩链剂合成产品的各力学性能数据见表 2-5。

表 2-5

扩链剂	附着力	柔韧性	抗冲击强度(cm)	拉伸强度(MPa)
乙二胺	1 级	1 级	120	0.32
乙醇胺	1 级	1 级	120	0.38
二乙烯三胺	1 级	1 级	120	0.91
四乙烯五胺	1 级	1 级	120	1.09

从表中数据可以看出,合成的四种产品的附着力、柔韧性、抗冲击强度性能均达到最优,这是因为采用聚酯型/聚醚型混合低聚物二醇为原料,采用聚酯型/聚醚型混合低聚物二醇为原料,从而可以避免单独使用低聚物二醇时各自的缺点,更好的利用两种低聚物二醇的优点。从表中还可以看出拉伸强度是依次变大的,而且后面两种产品的拉伸强度大得多。聚氨酯的力学性能不仅与硬段的结构有关,而且还取决于硬段与硬段之间形成的氢键数目^[7]。由于随着扩链剂结构的差异,聚氨酯硬段结构中存在氨酯、脲、醚等基团而产生氢键的数量



和分布发生了变化。这一点可以从红外图谱中得到证明，N—H 的吸收峰强度是逐渐变大的，形成的氢键起到了交联的作用，从而大幅度的提高了材料的力学性能^[8]。另一方面也说明了水性聚氨酯用于涂料时在这方面的优势，这也再次说明交联结构的存在以及这种特殊结构在机械强度性能上独特的优势。

(3) 扩链剂种类对耐介质性能的影响

不同扩链剂合成的产品在不同介质中性能数据见表 2-6。

表 2-6

扩链剂	H ₂ O	Na ₂ CO ₃ (10%)	HCl(10%)	乙醇(70%)	丙酮
乙二胺	22.1	23.0	57.2	8h	8h
乙醇胺	30.7	31.1	166.3	3h	4h
二乙烯三胺	14.2	14.3	41.0	11h	12h
四乙烯五胺	11.3	12.1	37.1	11h	12h

注：前三项为 24h 的吸湿率，为百分数；后二项为发生溶胀的时间。

内乳化制备的聚氨酯分子链中引入亲水的—COOH 基团，较容易吸收水分，其成膜物吸水率大增，会削弱拉伸强度等力学性能。提高水性聚氨酯成膜物耐水性是难点之一。

水对聚氨酯有降解作用，即水性聚氨酯发生了化学降解。水解作用是导致物性的下降是不可逆的^[9]。所以水解作用表现为交联慢慢断裂，相对分子质量降低。

从上表中前三项可以看到，耐介质性能逐渐变好，尤其是用后面两种扩链剂所得到的产品比前面的更好，其耐水性能进入 20% 以内。在耐水性能这一项，乙醇胺最差，在介质中很快发白。

酒精是一种极性分子，渗透能力很强，很容易渗透到聚氨酯分子中去，并形成氢键。削弱聚氨酯分子间的作用力，使其聚氨酯成膜物体积膨胀，最后聚氨酯分子溶解。

从表中还可以看出，从左到右数值是变大的。那是因为水性聚氨酯浸泡在无机物溶液中（如 NaCl 溶液），如果没有催化剂的作用，和浸泡在水中相似；在弱酸、弱碱中降解比在水中快，而强酸、强碱对聚氨酯的侵蚀作用更大，所以后两项只能计算溶胀的时间。很显然从表中数据也可以得出结论，二乙烯三



胺和四乙烯五胺扩链后的产品中形成了交联结构,耐介质性能要好的多。

2.4 结 论

- (1) 由于在合成 WPU 过程中很容易出现凝胶,因此对反应体系的粘度以及温度要进行很好的控制。NMP 的加入量不超过 25%,TDI 的滴加温度不超过 40℃;
- (2) 在反应中采用溶液法加入 DMPA 亲水扩链剂较好,DMPA 的含量为 3% ;
- (3) 采用乙二胺、乙醇胺、二乙烯三胺、四乙烯五胺作扩链剂,以 TDI 为原料合成了系列水性聚氨酯,其产品易泛黄,不是很适宜做墙外建筑涂料;
- (4) 采用聚酯型/聚醚型混合低聚物二醇为原料合成的水性聚氨酯的附着力、柔韧性、抗冲击强度等力学性能较优;
- (5) 采用二乙烯三胺、四乙烯五胺作扩链剂比用乙二胺、乙醇胺作扩链剂合成的水性聚氨酯在硬度、拉伸强度、耐介质等性能上要好,但粘度以及光泽度要差一些,原因是合成的前两种分散液形成了较强的交联结构;由于四乙烯五胺的交联程度太大,易形成凝胶,用作涂料时考虑用二乙烯三胺最佳。

参考文献

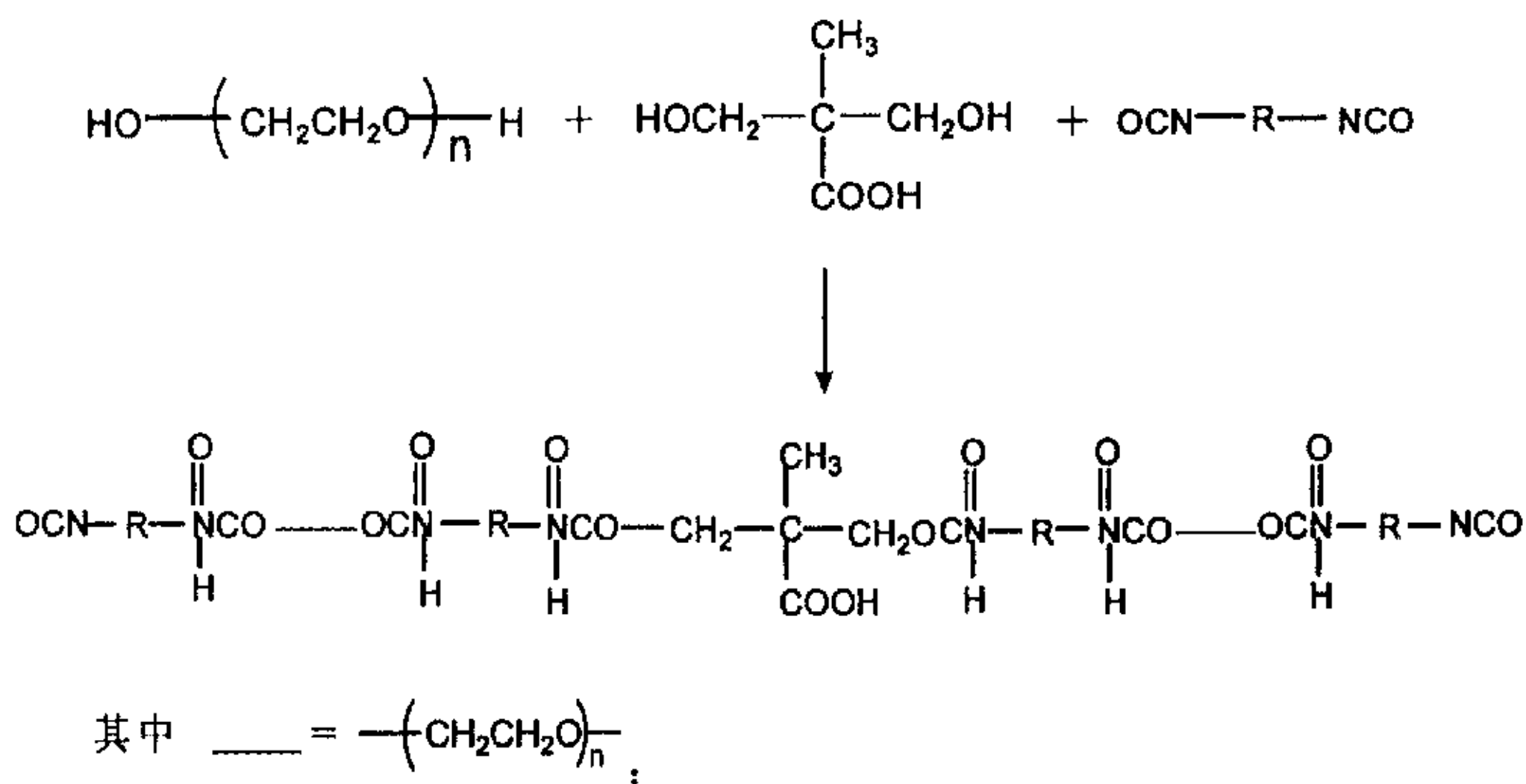
- [1]K Ludwig Noble,Waterborne polyurethanes.Progress in Organic Coatings,1997,32:131~136
- [2]杨金花,秦志忠,高稳定性聚酯型阴离子水性聚氨酯乳液的合成工艺研究.合成材料老化与应用,2004,33(4):27~30
- [3]丁莉.水性聚氨酯胶粘剂结构与性能的研究.功能高分子学报,2001,14(1):96~98
- [4]丛树枫,喻露如.聚氨酯涂料 北京:化学工业出版社,2003:218~219
- [5]宋晓晖,周善康,许一婷,等.水性聚氨酯分散液的合成与研究,热固性树脂,2002,17(1):11~13
- [6]Wen T C,Wang Y J,Cheng T T,et al.The effect of DMPA units on ionic conductivity of PEG-DMPA-IPDI waterborne polyurethane as single-ion electrolytes.polymer,1999,40:3980
- [7]H Tanaka,Y Suzuki,F Yoshino.Synthesis and coatings application of waterborne fluoroarylic-polyurethane composite dispersions,1999,153:597~601
- [8]Hourston D,Williams G,Satguru R.J Appl Polym Sci,1999,18:32
- [9]陈家华.用于木器漆的水性聚氨酯树脂的制备及性能研究;四川大学硕士论文,2002:39~43



第三章 预聚体的合成及其工艺条件的研究

用脂肪族异氰酸酯为原料合成水性聚氨酯的工艺条件, 国内系统研究的很少, 水性聚氨酯作为涂料的基料, 必须把最佳合成条件确定好。水性聚氨酯的合成可分为两个阶段^[1]。第一阶段为预逐步聚合, 即由低聚物二醇、亲水性单体、二异氰酸酯通过溶液逐步聚合生成分子量 10^3 量级的水性聚氨酯预聚体; 第二阶段为中和后预聚体在水中的分散、扩链。一方面预聚体中异氰酸根与扩链剂反应生成大分子, 涉及到聚氨酯的相对分子质量; 另一方面过量的异氰酸根可与水反应使得主链上含脲键, 从而影响树脂的性能^[2]。因此控制预聚体中异氰酸根的含量在一定范围内很重要。预聚体中 NCO 基团的含量, 不仅决定了后续各步的反应, 还影响到扩链后分子量的大小和软硬链段分数, 进而影响最终产物分散液的性能。因此测定预聚物中 NCO 含量随预聚反应时间的变化, 对于获得正确的合成工艺和配方具有重要意义。

3.1 预聚物的合成路线^[3]





3.2 实验部分

3.2.1 主要仪器与试剂

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业品; 其它同 2.2.1。

3.2.2 水性聚氨酯分散体制备

(1) 合成方法

在装有温度计、回流冷凝管和机械搅拌装置的 250ml 的三颈烧瓶中, 将经过处理的聚己二酸-1,4-丁二醇酯、聚乙二醇、异佛尔酮二异氰酸酯、以及溶有二羟甲基丙酸的 N-甲基吡咯烷酮的混合物加入其中, 然后滴加催化剂二月桂酸二丁基锡(DBTDL), 同时升温到规定的温度, 在此温度下反应 3~6 小时。

将预聚物冷却到室温, 然后加入适量蒸馏水同时强烈搅拌 40 分钟, 最后用乙二胺扩链 1 小时, 则得到水性聚氨酯乳液。

(2) 原料的配方

在文献^[4]基础上, 我们采用了下述原料配比。

表 3-1 各反应物所需量的数据

	质量 (g)	当量
DMPA	3.35	0.05
NMP	10	
IPDI	15.1	0.136
PBA	12.5	0.0125
PEG	6.25	0.0125
DBTDL	0.2	

3.2.3 异氰酸根含量的测定

按文献^[5]方法: 精确称取 1 g 左右样品与 250ml 三角瓶中, 移入 10ml 1mol/L 二丁胺-甲苯溶液, 常温放置 20 分钟, 加入 50ml 工业乙醇, 滴入 3~4 滴 1%溴甲酚绿指示剂, 用 0.5mol/LHCL-H₂O 标准液滴定, 同时作空白实验, 溶液由蓝色变黄绿色为终点。计算公式为:



$$\text{NCO}\% = \frac{(V_1 - V_2)C * 42}{W * 10}$$

式中 V_1 ——空白实验消耗 0.5mol/LHCL-H₂O 标准液毫升数；
 V_2 ——样品消耗 0.5mol/LHCL-H₂O 标准液毫升数；
 C ——HCL-H₂O 标准液摩尔浓度，mol/L；
42——NCO 基的质量，g；
 W ——样品质量，g。

3.2.4 性能测试

同 2.2.3。

3.3 结果与讨论

3.3.1 温度、时间对预聚体中异氰酸根含量的影响

温度、时间对预聚体中异氰酸根含量的影响见表 3-2。

表 3-2

	3h	4h	5h	6h
70℃	4.93	4.61	4.16	3.90
80℃	4.62	4.44	3.96	3.72
90℃	4.26	3.92	3.52	3.41
100℃	3.72	3.70	3.36	3.22

注：表中数据均为百分含量

从表中数据可知道，随着温度的升高以及时间的延长，异氰酸根含量都是降低的。而且从图 3-2 中可以观察到达到一定的时间时，即预聚时间从 4 小时到 5 小时，其含量显著降低的，其原因可能是由于 NCO 与氨基甲酸酯继续反应产生交联和支链化的结构。在反应初期 N—H 峰向低波数方向移动，反应一段时间后（在本实验中为 4h），开始回升，这是因为硬段分数随着反应程度的增大而增加，有利于链段的聚集和氢键的产生；但当反应程度太高时，NCO 与氨基甲酸酯反应，硬段中 N—H 的量相对减少，不利于氢键的形成硬链段聚



集, 与文献^[6]报道通过用红外光谱测定了不同时间 N—H 振动峰的位移变化, 从而半定量的描述了其结构变化的结果一致。所以反应 4 小时比较好。

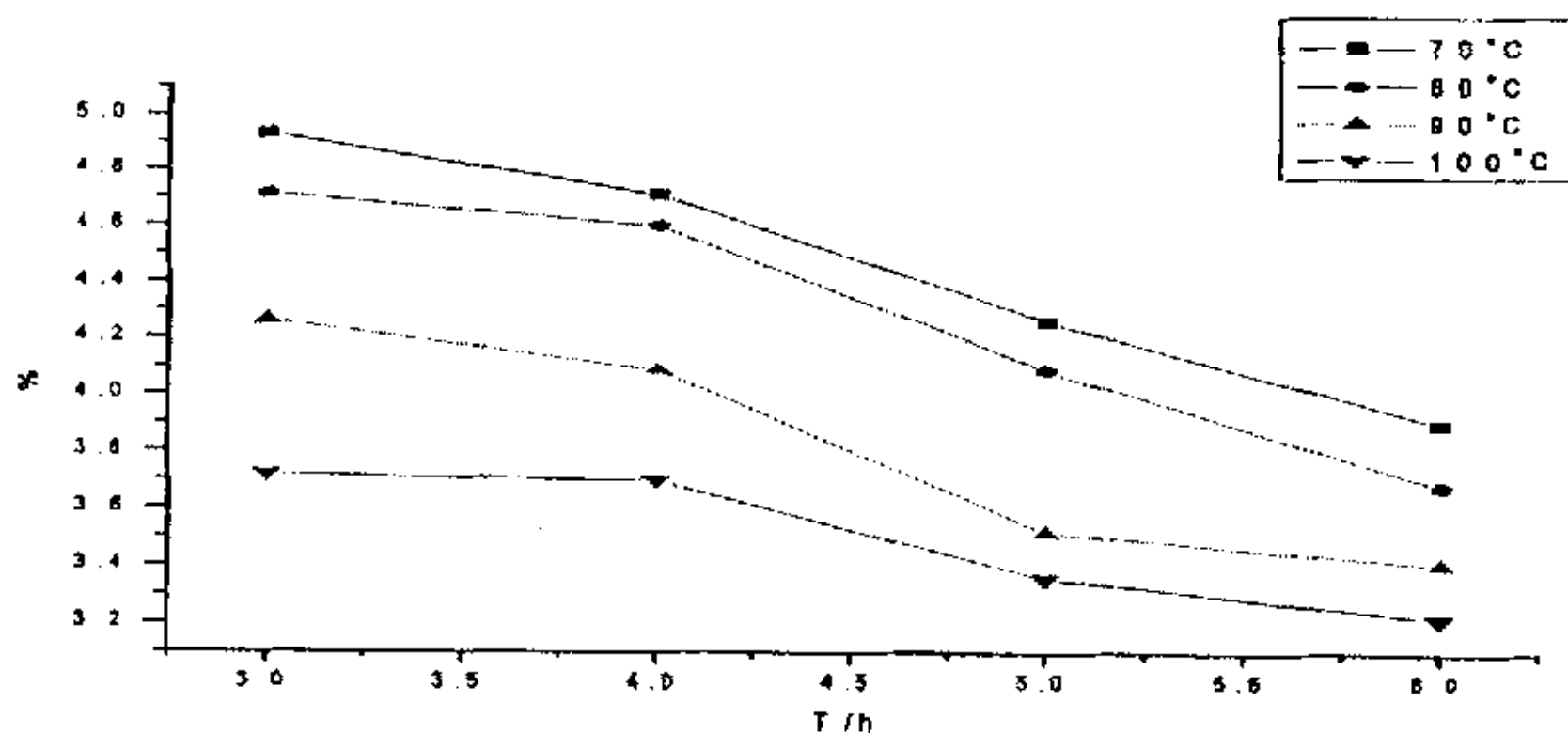


图 3-1

将反应 4 小时不同温度下的最终产品的性能测试结果见表 3-3。

表 3-3

	吸水率 (%)	粘度 (mPa.s)	附着力	抗冲击强度 (cm)	柔韧性
80℃	25	850	1 级	120	1 级
90℃	20	980	1 级	120	1 级
100℃	21	1020	1 级	120	1 级

从表中可以看出不同温度下的分散液的附着力、抗冲击强度、以及柔韧性没有差别, 随着温度的上升, 分散液的粘度是变大的, 一方面可能是 NCO 转化率变大, 另一方面温度升高 NCO 与氨基甲酸酯反应, 不利于氢键的形成硬链段聚集。从工业生产成本以及综合性能上考虑 90℃比较适宜。

3.3.2 聚酯(醚)型低聚物二醇对水性聚氨酯分散液性能的影响

聚酯(醚)型低聚物二醇是构成水性聚氨酯的软段。聚酯型水性聚氨酯低温柔顺性好、耐水解、价格低, 但耐光性较差。聚酯型水性聚氨酯强度高、附着力好, 但耐水解性不及聚醚型^[7]。高分子量树脂往往很粘, 不易被分散, 而



低分子量树脂制成的膜容易断裂^[4]。在文献中只用一种聚酯（醚）型低聚物二醇参与反应，因此我们采用聚酯型/聚醚型混合低聚物二醇为原料，而且相对分子质量相互不同分别为 2000、1000，从而优化了上述问题。

采用不同比例的混和二醇合成的水性聚氨酯分散液，其检测结果列与表 3-4。

表 3-4 聚酯二醇/聚醚二醇比例对水性聚氨酯性能的影响

PBA/PEG	粘度 (mPas)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	吸水率 (%)	附着力 (级)
1 : 0	870	0.2	350	26	1
4 : 1	935	0.18	500	20	1
2 : 1	1086	0.18	600	18	1
1 : 1	1220	0.14	750	16	1
0 : 1	1580	0.1	1250	15	2

表 3-4 说明，若水性聚氨酯树脂软段仅仅只采用聚酯二醇 PBA 涂膜不发粘，涂膜外观较好，但防水性较差；若单独采用聚醚二醇 PEG，涂膜发粘，附着力较差，但吸水性好。随着软段中聚醚含量增大，涂膜的粘度增大，拉伸强度变小，吸水性好，附着力降低，断裂伸长率增大。水性聚氨酯包括软段和硬段，硬段由二异氰酸酯和扩链剂构成，软段则由低聚物多元醇构成。由于聚醚型水性聚氨酯软段硬段极性相差较大，而氢键主要由硬段之间（ $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ ）形成，促进了硬段的结晶，有利于形成微相分离。由于聚醚型水性聚氨酯存在的微相分离程度较高，具有更加规则的相畴结构，从而分子链之间运动的自由性变小（运动位移减小），乳化时不利于相转变，所以合成的分散液粘度较大^[8]。聚酯型水性聚氨酯的软段含有酯基，酯基也可以与硬段形成氢键（ $\text{NH}\cdots\text{O}$ ），阻碍了硬段的结晶，从而使微相程度较小，因此乳化时有利于相转变的发生，这就使得分散液的粘度低^[9]。故采用聚酯二醇/聚醚二醇作为聚氨酯的软段，可结合各自的优点，使合成的分散液的综合性能得到提高。因此在本实验中合适的比例为（1~4）：1。

3.3.3 NCO/OH 比例的影响

采用不同比例的 NCO/OH 合成的水性聚氨酯分散液，其结果列与表 3-5。



表 3-5 NCO/OH 比例对水性聚氨酯性能的影响

NCO/OH	硬度 (双摆)	拉伸强度 (MPa)	柔韧性 (级)	吸水率 (%)	抗冲击强度 (cm)
1	0.42	0.16	1	18	120
1.5	0.52	0.22	1	22	120
1.8	0.64	0.24	1	24	120
2	0.68	0.29	2	28	115

表 3-5 表明,随着 NCO/OH 的比例增大,水性聚氨酯涂膜硬度增大,拉伸强度增大,柔韧性降低,吸水率变差,抗冲击强度下降。这是由于随着 NCO/OH 的比例增大,硬段含量提高,即有更多的 NCO 经过反应进入了硬段,所以胶膜的硬度和拉伸强度增大,而柔韧性随之降低。并且 NCO 的大量存在,这就使得在水分散的过程中很容易发生交联,又由于用二胺扩链,所以生成的分散液中脲键结构单元增多。由于脲键—HN—CO—NH—比氨基甲酸酯—HN—COO—有更多地—NH—基团,它既可以与硬段中的—C=O 形成稳定的氢键,也可以和亲核性更强—COO⁻基团形成氢键,提高硬段间的亲和力。又脲键形成的三维氢键作用力比氨基甲酸酯键大,提高了分子间的相互作用力,从而有利于微相分离,因此提高了乳液涂膜的机械性能^[10-11]。如果 NCO 的含量过大时,乳液涂膜的性能会受到较大影响,因此在本实验中 NCO/OH 的最佳比例将采用 (1.5~1.8) : 1。

3.4 结 论

- (1) NCO/OH 的最佳比例在 (1.5~1.8) : 1 时,水性聚氨酯分散液硬度、拉伸强度、柔韧性、吸水率、抗冲击强度等综合性能能达到较好的效果;
- (2) 采用聚酯型/聚醚型混合低聚物二醇为原料可以优化软段的各种性能,可结合各自的优点,使合成的水性聚氨酯分散液的综合性能得到提高,合适的比例为 (1~4) : 1。
- (3) 在该方法合成水性聚氨酯分散液时,从反应效果以及成本的经济性上考虑,在 90℃ 的条件下反应 4 小时是较好的。



参考文献

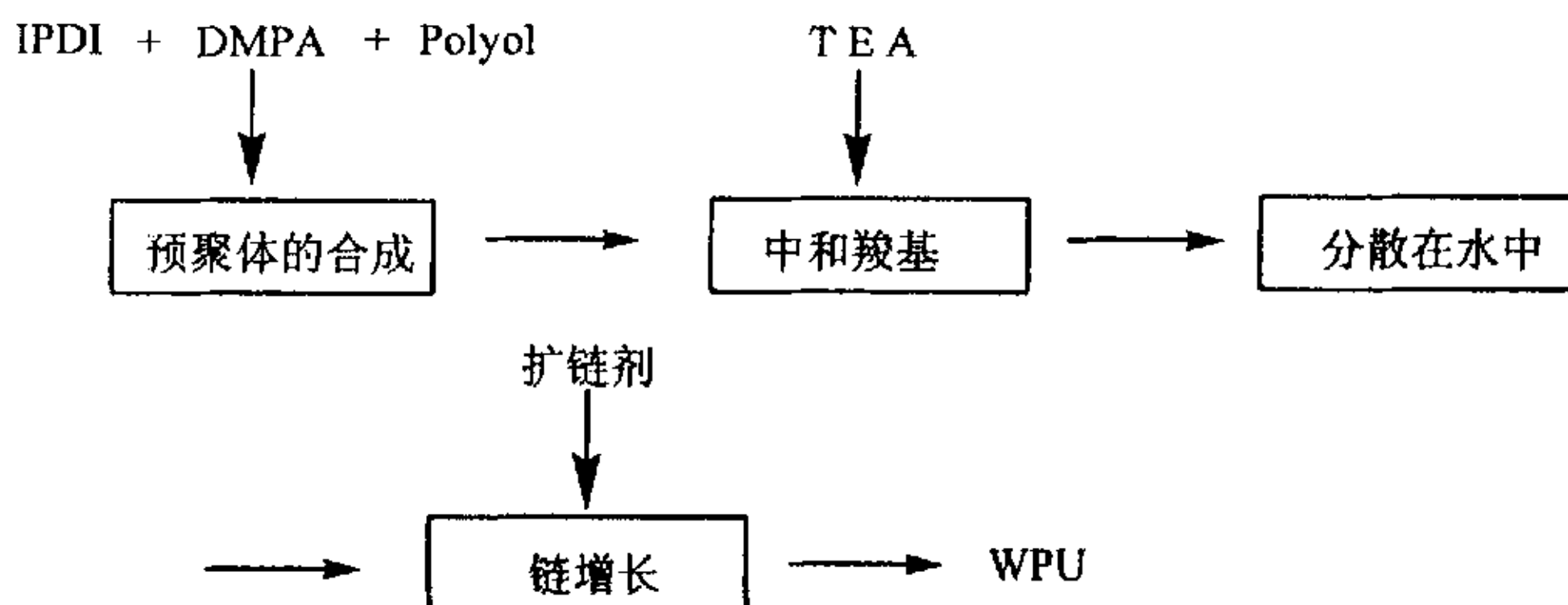
- [1] 闫福安. 水性聚氨酯的合成及应用. 胶体与聚合物, 2003, 21(2): 30~31
- [2] 刘景芳, 李树材. 硬段含量对水性聚氨酯性能的影响. 涂料工业, 2004, 34(8): 5~7
- [3] Ten-Chin Wen, Yeong-Jyh Wang, Tsung-Tien Cheng, et al. The effect of DMPA units on ionic conductivity of PEG-DMPA-IPDI waterborne polyurethane as single-ion electrolytes. *Polymer*, 1999, 40: 3979~3998
- [4] Frisch, et al. Anionic waterborne polyurethane dispersions[P]. U S 5672653, 1997.
- [5] 丛树枫, 喻露如. 聚氨酯涂料. 北京: 化学工业出版社, 2003: 277~288
- [6] 宋晓晖, 周善康, 许一婷, 等. 水性聚氨酯分散液的合成与研究. 热固性树脂, 2002, 17(1): 11~13
- [7] K Ludwig Noble. Waterborne polyurethanes, *Progress in Organic Coatings*, 1997, 32: 131~136
- [8] 瞿金清, 陈焕钦. 高固含量水性聚氨酯分散体的合成. 化工学报, 2003, 54(6): 869~870
- [9] Wen T C, Wang Y J, Cheng T T et al. *Polymer*, 1999, 40: 3979~3988
- [10] Lee Y M, Lee J C, Kim B K, et al. Effect of soft segment length on the properties of polyurethane anionomer dispersion. *Polymer*, 1994, 35: 1095~1099
- [11] D W Keith. Paint and coatings: a mature industry transition. *Prog Polym Sci*, 1997, 22(2): 204



第四章 IPDI 系列水性聚氨酯的合成及其不同扩链剂对其性能影响的研究

由脂肪族和脂环族多异氰酸酯制备水性聚氨酯的合成工艺, 尽管国外报道的合成方法较多, 但是采用预聚体分散法的工艺条件的筛选与性能的对照报道较少。而预聚体分散法生产工艺简单易行, 适合国内行业生产。由此我们选用预聚体分散法即先制备含端—NCO 基的预聚物, 当分子质量不太高, 粘度较小时, 可不加或加少量的溶剂, 直接用亲水性单体将其部分扩链, 高速搅拌下分散于水中。分散过程必须在低温下进行, 以降低—NCO 与水的反应活性; 然后在水中进行扩链, 生成高相对分子质量的水性聚氨酯。其中关键是控制好预聚体粘度, 否则将很难进行分散。预聚体分散法的扩链反应在非均相体系中进行。但无需使用大量的有机溶剂, 工艺简单, 便于工业化连续生产, 同时可制备有支化度的聚氨酯乳液, 但反应所需原料的价格较高需进口。

4.1 合成路线





4.2 实验部分

主要仪器与试剂同 2.2.1，主要性能测试同 2.2.3。

4.2.1 合成步骤

向充满氮气的装有滴液漏斗、机械搅拌、温度计的四口烧瓶中加入规定量的 PBA/PEG、IPDI、DMPA（用 NMP 溶解），然后滴加催化剂二月桂酸二丁基锡（DBTDL），同时升温到 90℃ 温度，在此温度下反应 4 小时。将预聚物冷却到室温，然后加入适量蒸馏水同时强烈搅拌 40 分钟，最后加入扩链剂扩链 1 小时，则得到水性聚氨酯乳液。

4.2.2 原料的基本配方

表 4-1

原料	质量 (g)
IPDI	16.6
DMPA	3.35
PBA	12.5
PEG	6.25
TEA	2.20
DBTDL	0.04
Water	60

注：NCO/OH=1.8

4.3 结果与讨论

4.3.1 关于催化剂的选择

在用脂肪族和脂环族多异氰酸酯制备水性聚氨酯时，因为脂肪族二异氰酸酯比芳香族二异氰酸酯反应活性要低，更显惰性一些，必须用催化剂。20℃ 的条件下如果不加催化剂，IPDI 与羟基化合物反应需要 8 天，因此，在 IPDI 与低聚物二元醇反应中，必须加入催化剂以加速反应进行。文献报道^[1]讨论了不同催化剂对反应速率的影响，选择二月桂酸二丁基锡更适合 IPDI 体系。

4.3.2 样品的表现

将用各个不同扩链剂所制得的产品进行测试，其表现现象如下：



表 4-2

扩链剂	固含量 (%)	颜色	粘度 (s)
乙二醇	32.0	乳白色	808
乙醇胺	30.2	乳白色	812
己二酰肼	34.1	乳白色	839
二乙烯三胺	33.1	乳白色	1132
四乙烯五胺	33.7	乳白色	1321
二乙烯三胺(TDI)	22.8	浅黄	60

从上面的表中可以看出,所有产品的固含量都在 30~35%之间,比 TDI 系列的产品高出 10 个百分点。IPDI 系列产品均为乳白色,不变黄,但是流动性不如 TDI 的好,粘度比 TDI 系列产品大的多。从表中还可以看出,用二乙烯三胺、四乙烯五胺所得到产品的粘度比后两种要比前三种的粘度要大,那是因为后两种产品中含交联结构形成网状分子,其结构可以从 TEM 图中可以得到证实。同样是线形分子用乙二醇、乙醇胺扩链的产品,粘度相差不大,而己二酰肼扩链得到产物粘度比乙二醇、乙醇胺要大,可能是己二酰肼分子中含六个碳原子,分子要长,所以粘度大。

4.3.3 红外图谱解析

各产物的红外图谱的数据见表 4-3。

表 4-3

	N—H	—COO—	C—H(CH ₃ ,CH ₂)	苯环
乙二醇扩链	3326	1734	2955	1602, 1560, 1463
二乙烯三胺扩链	3350	1733	2952	1558, 1463, 1488
四乙烯五胺扩链	3325	1742	2952	1560, 1464, 1462

注:表中数据单位均为 cm^{-1} 。

由表 4-3 中数据可以看出,在原料中有 2200 cm^{-1} 有吸收峰,而所有产物中均无 2200 cm^{-1} ,则说明无 NCO 基团的存在,原料中的 NCO 已全部反应完。从数据中也证实合成了水性聚氨酯。又从图中可以知道 N—H 的吸收峰强度逐步变强,峰形圆而钝,其原因是缔合氢键的形成,二乙烯三胺和四乙烯五胺扩



链后形成了交联结构，这样使得 N—H 的吸收强度变大。

4.3.4 扩链剂种类对硬度、光泽度的影响

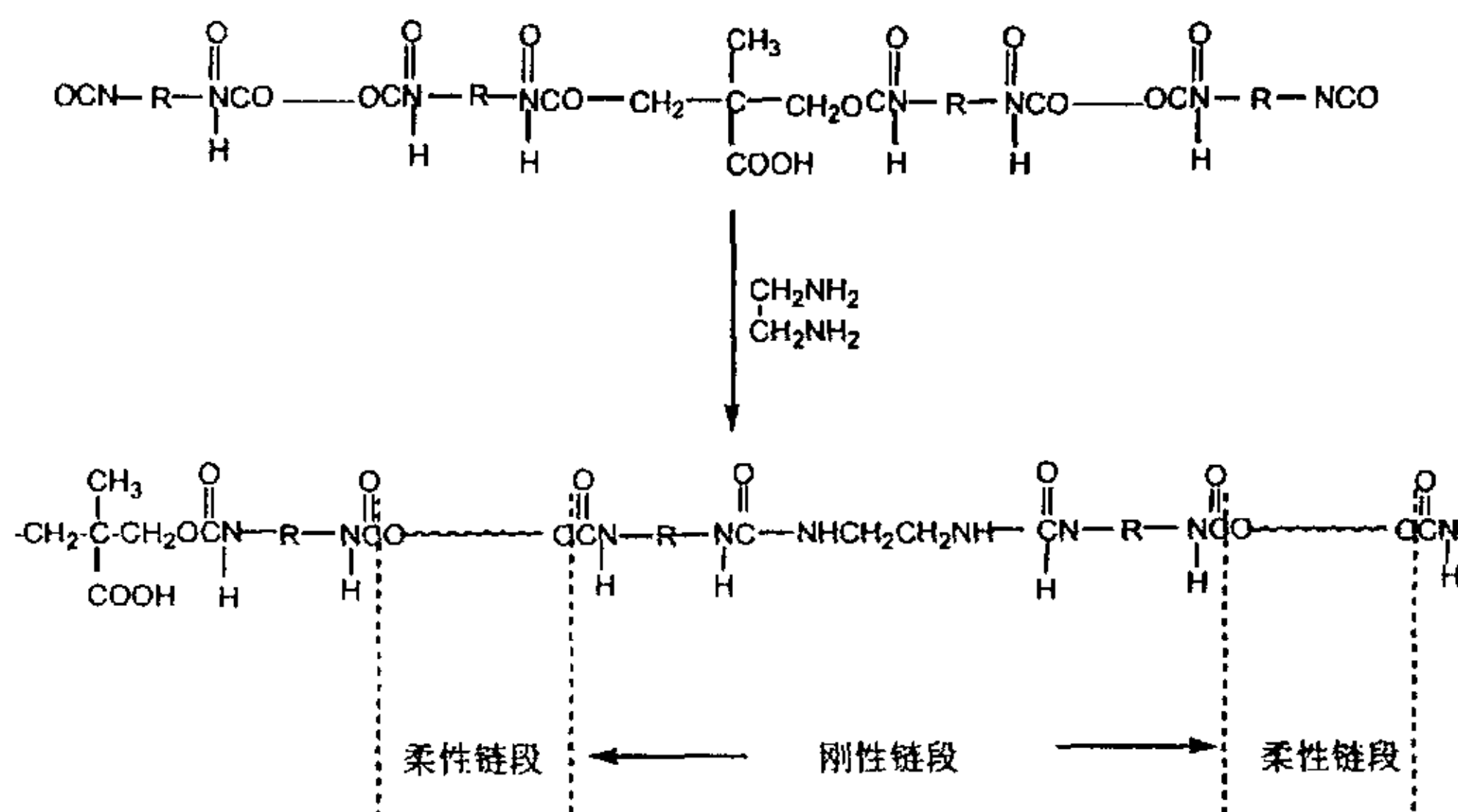
不同扩链剂合成产物的硬度、光泽度的数据见表 4-4。

表 4-4

扩链剂	硬度	光泽度
乙二胺	0.70	111.0
乙醇胺	0.71	12.4
己二酰肼	0.70	8.0
二乙烯三胺	0.80	125.7
四乙烯五胺	0.85	135.7
二乙烯三胺(TDI)	0.59	57.5

从上表中可知，用乙二胺、二乙烯三胺、四乙烯五胺扩链制成的产品的光泽度性能很优异，比 TDI 产品要好，可能是 TDI 产品不耐光照。而乙醇胺、己二酰肼合成的产物成膜后，几乎没什么光泽，在马口铁板上显的很粗糙，如果用作涂料，这两种试剂不是很适合作 IPDI 的扩链剂。

在该实验产物中，所有产品的硬度都较大，比 TDI 系列的大，也比普通聚氨酯的硬度大的多，这特别适用于涂料中，因为硬度大对耐候性来说是有利的。硬度增加一方面是在本实验中，NCO/OH 的值比在 TDI 中的大，有更多的异氰酸根进入了硬段，由于水性聚氨酯分子中的刚性链段能束缚大分子的自由旋转，空间位阻大，形成氢键的程度也更大一些，这样就使得硬度增加^[2]。示意如下^[3]：



另一方面四乙烯五胺交联的程度比二乙烯三胺更大,这也可以从红外谱图以及 TEM 图中得到证实,所以前者比后者的硬度更大一些。

4.3.5 扩链剂种类对力学性能的影响

不同扩链剂合成产品的各力学性能数据见表 4-5。

表 4-5

扩链剂	附着力	柔韧性	抗冲击强度(cm)	拉伸强度(MPa)
乙二胺	1 级	1 级	120	3.27
乙醇胺	1 级	1 级	120	0.34
己二酰肼	1 级	1 级	120	3.48
二乙烯三胺	1 级	1 级	120	6.6
四乙烯五胺	1 级	1 级	120	8.69
二乙烯三胺(TDI)	1 级	1 级	120	0.91

从上表中可以看出,合成的所有产品的附着力、柔韧性、抗冲击强度性能均达到最优,同第二章 TDI 系列产品一样已达到溶剂型聚氨酯的性能。这也说明聚氨酯在用作涂料时有着独特的优势。可见采用聚酯型/聚醚型混合低聚物二醇为原料,从而可以避免单独使用低聚物二醇时各自的缺点,更好的利用两种



低聚物二醇的优点^[4]。

从表中数据还可以看到，在除了用乙醇胺扩链的产品的拉伸强度较小外，乙二胺、己二酰肼的产品相差不大，但它们明显比二乙烯三胺、四乙烯五胺作扩链剂的产品拉伸强度要小。那是因为交联结构的存在，分子成网状结构使得分子间更牢固，这一点在拉伸强度上体现的很明显。也可以从 TEM 图中得到证实，用乙二胺扩链的产品主链为线形，而用二乙烯三胺、四乙烯五胺作扩链剂的产品为网状的交联结构。在拉伸强度这一项上，与 TDI 系列相比，除了用乙醇胺扩链的产品的拉伸强度相差不大之外，其余的 IPDI 产品要大很多。那是因为 NCO/OH 的值比在 TDI 中的大，硬段含量变大，其结果使聚氨酯的机械强度增加，软化点上升^[5]；另一方面 IPDI 产品能制备成固含量较高的产品，力学性能也就更好。

4.3.6 扩链剂种类对耐介质性能的影响

不同扩链剂合成的产品在不同介质中性能数据见表 4-6。

表 4-6

扩链剂	H ₂ O	Na ₂ CO ₃ (10%)	HCl(10%)	乙醇(70%)	丙酮
乙二胺	21.3	21.2	54	8h	8h
乙醇胺	31.7	32.4	118	5h	5h
己二酰肼	20.4	20.2	55	9h	8h
二乙烯三胺	10.2	10.1	34.2	24h	24h
四乙烯五胺	6.3	6.4	33.3	24h	24h
二乙烯三胺 (TDI)	14.2	14.3	41.0	11h	12h

注：前三项为 24h 的吸湿率，为百分数；后二项为发生溶胀的时间。

从上表中可以看出，对同一扩链剂，从左至右耐介质性变差，那是因为水性聚氨酯浸泡在无机物溶液中（如 NaCl 溶液），如果没有催化剂的作用，和浸泡在水中相似；在弱酸、弱碱中降解比在水中快，而强酸、强碱对聚氨酯的侵蚀作用更大，所以以至后两项只能计算溶胀的时间。对于不同扩链剂的产品在同一种介质中，后两种比前三种要好的多，可以很明显的体会到，具有交联结构的网状分子比线形分子的耐介质性（特别是耐水性）优。



还可以从表中得知,乙醇胺作扩链剂的效果最差,跟 TDI 中乙醇胺作扩链剂的情形差不多;IPDI 系列比 TDI 系列的耐介质性能要更好,一方面 TDI 系列产品的固含量较低,比 IPDI 系列的要少近 10 个百分点;另一方面 IPDI 的硬度较大,分子间的牢固程度更好一些,从二乙烯三胺和四乙烯五胺扩链的产品 TEM 谱图中得到证明。

4.3.7 产品的 DSC 曲线分析

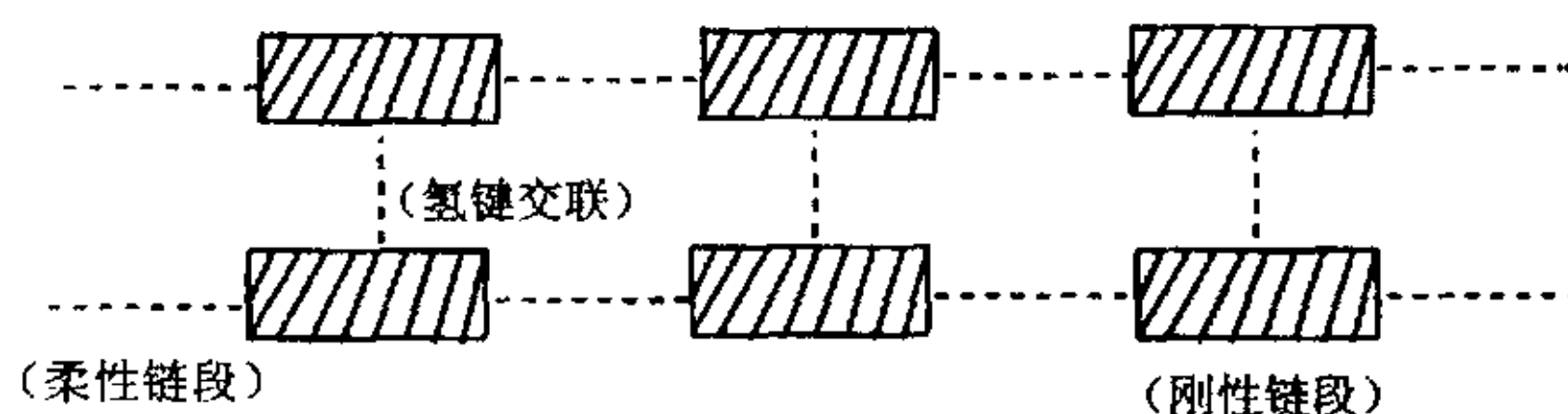
根据实验结果以及扩链剂结构,挑选出乙二胺、二乙烯三胺和四乙烯五胺扩链的产品进行 DSC 扫描测试。其结果见表 4-7。

表 4-7

	T _{g1} (°C)	T _{g2} (°C)	$\Delta T = T_{g2} - T_{g1}$	百分含量(%)
乙二胺	-15.4	43.2	58.6	1.2
二乙烯三胺	-22.2	47.1	69.3	1.5
四乙烯五胺	-14.1	52.7	66.8	2.0

从上表中可以看出它们均呈现出两个 T_g, 分别为软段和硬段的 T_g, 这说明聚氨酯 PU 中硬段链与软段链存在着微相分离状态。造成这种微相分离状态的原因除了软段与硬段各自的极性差异之外,还由于离子基团(如羧基)的引入而产生的库仑力作用,以及硬段中氢键的存在,使得链运动受阻,这大大的推动了其相分离的形成和促成硬段具有较高的玻璃化温度^[6]。

可从上表中可以知道,用乙二胺、二乙烯三胺、四乙烯五胺的扩链产品的 T_{g2} 依次变大,一方面是由于亲水基团连接在硬段上呈较为密集的分布,又扩链剂位于刚性链中,随着其含量的提高,硬段比例变大,使得硬段间氢键作用的增强,硬段容易自身聚集,从软区中游离出,从而构成一定的硬段微区;另一方面,用二乙烯三胺、四乙烯五胺扩链的产品发生了较多的化学交联,当化学交联增加时,大分子链的刚性增加^[7],所以 T_{g2} 是变大的。氢键作用示意如下:



根据有关文献报道^[8], 随着硬段含量的提高, PU 软段的玻璃化温度, 即 T_{g1} 也应该变大, 但在该实验中却没有反映出来。那是因为我们使用不同结构的扩链剂, 硬段自身聚集后游离出软区, 软段的活动程度没有受阻, 造成硬段和软段存在一定的微相分离, 使软段 T_{g1} 没有升高。微相分离的程度可以用 $\Delta T = T_{g2} - T_{g1}$ 的值表示, 从表中可以看出用二乙烯三胺、四乙烯五胺扩链的产品的 ΔT 要比乙二胺的大, 说明后者的微相分离程度不如前两种产品, 也就是说前两种产品的结晶性比较好; 而用二乙烯三胺扩链产品的 ΔT 比四乙烯五胺要大, 说明它的微相分离程度更高, 具有更加规则的相畴结构, 其 T_{g1} 为 -22.2°C 更耐低温。

4.4 结 论

- (1) 脂肪族二异氰酸酯比芳香族二异氰酸酯反应活性要低, 更显惰性一些, 必须用催化剂, 选择二月桂酸二丁基锡更适合 IPDI 体系;
- (2) 采用聚酯型/聚醚型混合低聚物二醇为原料合成的水性聚氨酯的附着力、柔韧性、抗冲击强度等力学性能较优, 已达到溶剂型标准;
- (3) 以乙二胺、乙醇胺、己二酰肼、二乙烯三胺、四乙烯五胺作扩链剂, 采用预聚体分散法合成了 IPDI 系列水性聚氨酯产品, 其硬度比一般的聚氨酯硬度大的多; 与 TDI 系列相比, IPDI 系列不变色, 而且固含量更高, 硬度更大, 力学性能、耐介质性能更好, 但是粘度太大, 流动性不如前者;
- (4) 用 TEM 证明了乙二胺扩链的产品为线形结构, 二乙烯三胺、四乙烯五胺作扩链剂合成了 IPDI 系列水性聚氨酯含交联结构。采用二乙烯三胺、四乙烯五胺、乙二胺、乙醇胺、己二酰肼作扩链剂合成的产品中, 由于前两种分散液形成了较强的交联结构, 使得前两种分散液硬度要大, 拉伸强



度、耐介质等性能上要好，但粘度要差一些；

- (5) DSC 测试表明，聚氨酯的硬段和软段存在着一定的微相分离，采用二乙烯三胺扩链产品的微相分离程度最好；随着硬段含量的提高以及氢键的形成，硬段的玻璃化温度是逐步升高的。

参考文献

- [1] 许戈文,熊潜生,戴家兵等.脂肪族水性聚氨酯涂料的研制,涂料工业.1998,28(11):30~32
- [2] Lahtinen M,Price C.Polymer Int.2002,51:353
- [3] 丛树枫,喻露如.聚氨酯涂料 北京:化学工业出版社,2003:214~215
- [4] K Ludwig Noble.Waterborne polyurethanes.Progress in Organic Coatings,1997,32:131~136
- [5] Kim B.Colloid Polym Sci,1996,274:599~561
- [6] 李芝华,李菊仁.丙烯酸树脂改性的水性聚氨酯热行为分析.湖南师范大学自然科学学报,1999,22(3):68~70
- [7] 丛树枫,喻露如.聚氨酯涂料 北京:化学工业出版社,2003:216~218
- [8] 徐强,景浩,胡春圃等.扩链剂对水性聚氨酯脲与聚甲基丙烯酸甲酯复合体系结构和性能的影响.高分子学报,2000,5:545~549



第五章 结论

一、在查阅大量文献的基础上,对水性聚氨酯的合成原料、合成方法、合成工艺、应用情况、发展现状以及发展趋势进行了较为全面的综述,水性聚氨酯用作工业涂料在硬度和耐水性能较差,确定了采用不同结构的扩链剂分别对以 TDI 和 IPDI 为原料合成的水性聚氨酯的硬度和耐水耐介质性能进行改性的指导思想。

二、对以 IPDI 为原料合成水性聚氨酯的原料配比和工艺条件进行了研究:在 1.5~1.8 的范围内,随着 NCO/OH 比值的变大,水性聚氨酯的硬度、拉伸强度是变大的,耐水性的变化不是很大;采用聚酯型/聚醚型混合低聚物二醇为原料可以优化软段的各种性能,可结合各自的优点,使合成的水性聚氨酯分散液的综合性能得到提高,合适的比例为 (1~4):1;随着时间的延长以及温度的升高,预聚体中的 NCO 的含量是逐渐降低的,从工业生产成本等综合考虑,在 90℃ 反应 4 小时是较合理的。

三、以 TDI 为原料,采用丙酮法工艺合成了系列水性聚氨酯,所有的产品易泛黄,固含量均在 20~25% 之间,并且在预聚体合成过程中容易出现凝胶,因此 NMP 的加入量不超过 25%,TDI 的滴加温度不超过 40℃;在反应中采用溶液法加入 DMPA 亲水扩链剂较好,DMPA 的含量为 3%;采用二乙烯三胺、四乙烯五胺作扩链剂比用乙二胺、乙醇胺作扩链剂合成的水性聚氨酯在硬度、拉伸强度、耐介质等性能上要好,但粘度以及光泽度要差一些,原因是合成的前两种分散液形成了较强的交联结构;由于四乙烯五胺的交联程度太大,易形成凝胶,用作涂料时考虑用二乙烯三胺最佳。

四、以乙二胺、乙醇胺、己二酰肼、二乙烯三胺、四乙烯五胺作扩链剂,采用预聚体分散法工艺合成了 IPDI 系列水性聚氨酯产品,其硬度比一般的聚氨酯硬度大的多;与 TDI 系列相比,IPDI 系列不变色,而且固含量更高(平均高出近 10 个百分点),硬度更大,力学性能、耐介质性能更好,但是粘度太大,流动性 TDI 系列产品;



五、用 TEM 表征了以 IPDI 为原料的系列产品：乙二胺扩链的产品为线形结构，二乙烯三胺、四乙烯五胺作扩链剂合成了 IPDI 系列水性聚氨酯含交联结构；采用二乙烯三胺、四乙烯五胺、乙二胺、乙醇胺、己二酰肼作扩链剂合成的产品中，由于前两种分散液形成了较强的交联结构，使得前两种分散液硬度要大，拉伸强度、耐介质等性能上要好，但粘度要差一些。

六、用 DSC 表征了以 IPDI 为原料，乙二胺、二乙烯三胺、四乙烯五胺分别作扩链剂的产品，测试表明：聚氨酯的硬段和软段存在着一定的微相分离，采用二乙烯三胺扩链产品的微相分离程度最好；随着硬段含量的提高以及氢键的形成，硬段的玻璃化温度是逐步升高的。

根据上述结论我们建议：

一、采用多官能度试剂作扩链剂能够提高水性聚氨酯产品的硬度、力学性能以及耐水耐介质性能，其中以 IPDI 为原料，用二乙烯三胺扩链剂产品的性能从工业化的角度考虑较好。

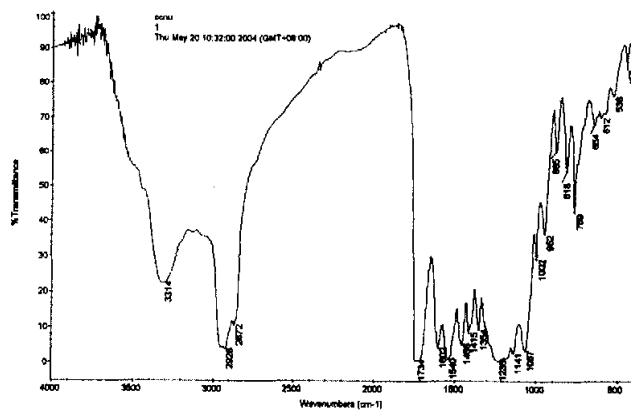
二、TDI 与 IPDI 混用能否改善涂料性能使之能降低成本。

三、对扩链机理有待进一步探讨使一级交联与二级交联适当平衡。

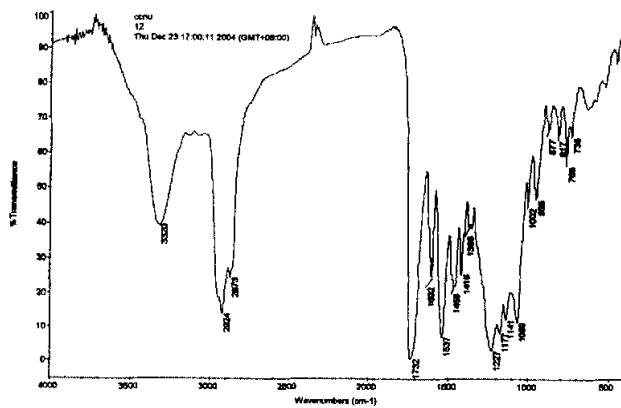
四、提高脂肪族水性聚氨酯固含量降低粘度还有待进一步研究。



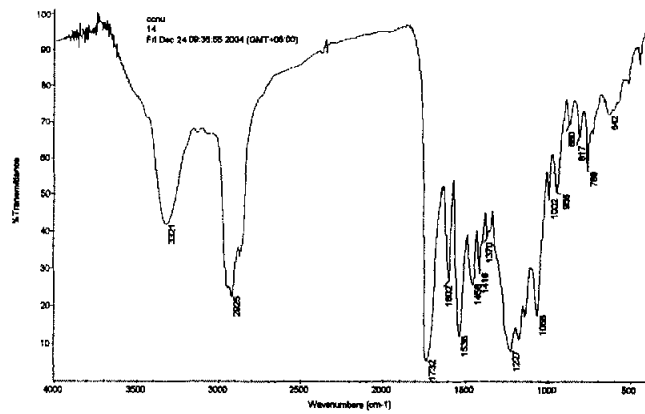
附图:



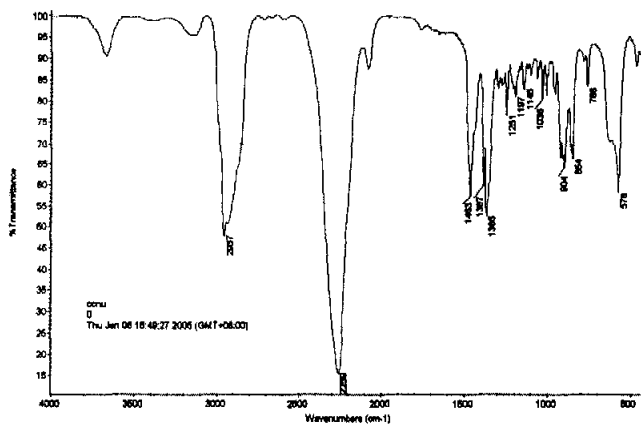
TDI-乙二胺扩链后 IR 谱图



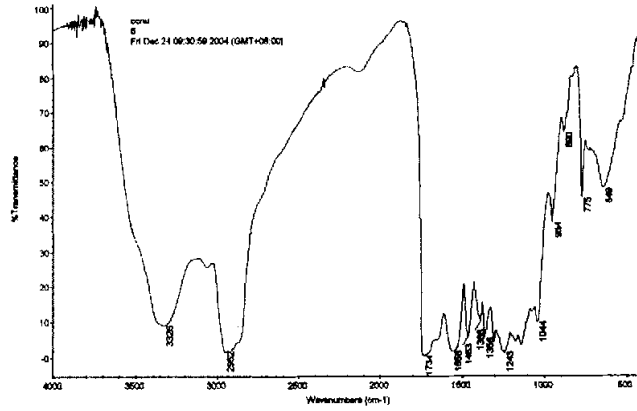
TDI-二乙烯三胺扩链扩链 IR 谱图



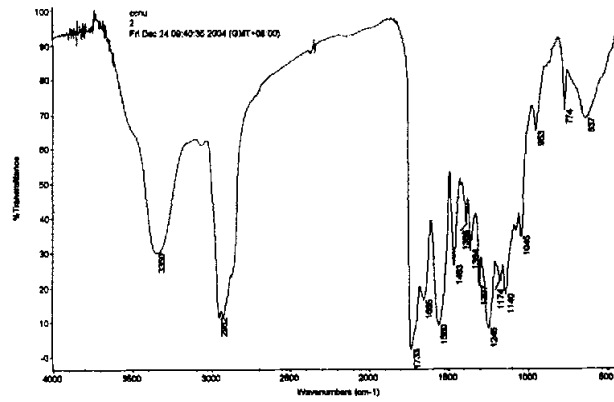
TDI-四乙烯五胺扩链 IR 谱图



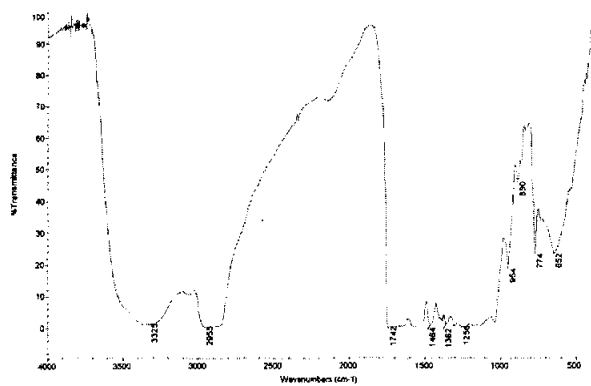
IPDI 原料 IR 谱图



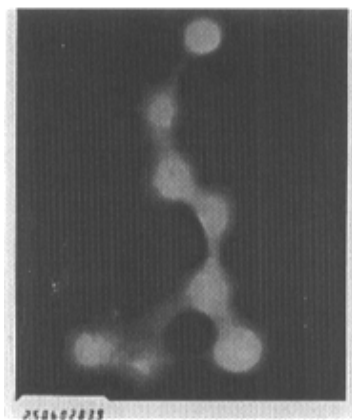
IPDI-乙二胺 IR 谱图



IPDI-二乙烯三胺扩链 IR 谱图



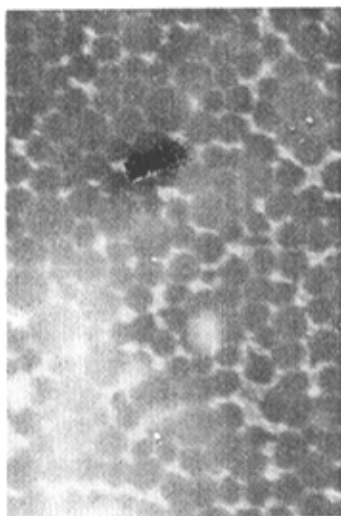
IPDI-四乙烯五胺扩链 IR 谱图



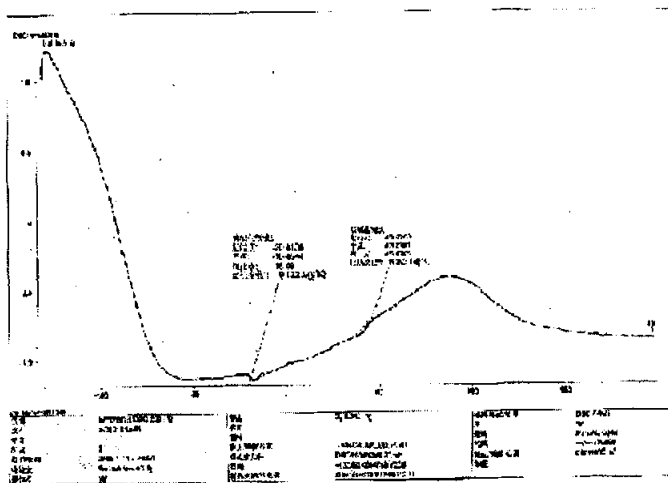
IPDI-乙二胺扩链的 TEM 谱图



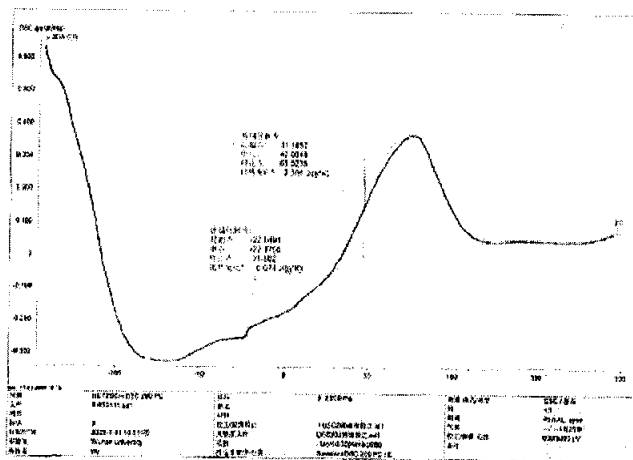
IPDI-二乙烯三胺扩链的 TEM 谱图



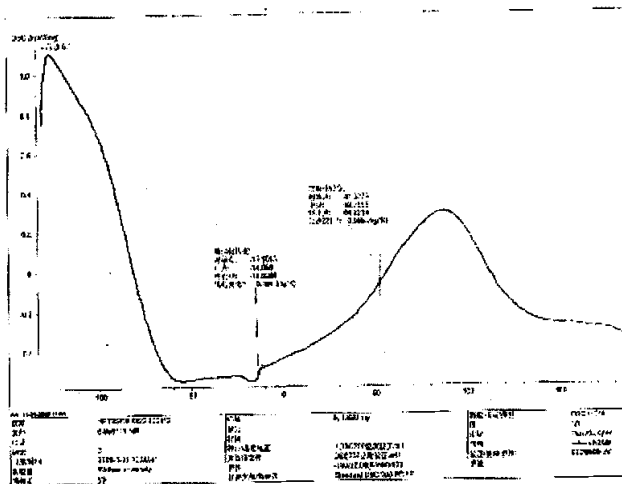
IPDI-四乙烯五胺扩链的 TEM 谱图



IPDI-乙二胺扩链的 DSC 谱图



IPDI-二乙烯三胺扩链的 DSC 谱图



IPDI-四乙烯五胺扩链的 DSC 谱图



致 谢

本论文工作是在导师朱传方教授的悉心指导下完成的。三年来,从朱老师的身上,我看到了老一辈化学工作者务实、严谨的工作作风和严于律己、宽以待人的处世态度。朱老师除了在学习上对我谆谆教诲外,还对我在生活上非常关心,特别是在我很困难的时候。在三年中,我感觉自己日益成熟,在各个方面都有了一定的进步,而所有的这一切都要归功于朱老师的教导,在此,我要衷心的说一声谢谢!

还要感谢的是李中华老师、陈存华老师、邓红涛老师、章章兰老师、杨兴钰老师、张爱东老师、白亦穷老师、宋丰老师,是他们用辛勤的汗水,将我们带进了科研的大门。

最后,特别感谢我的家人、同窗好友和身边的朋友,以及我的师弟和师妹们,是他们给了我亲情和友情上的支持和帮助,让我顺利完成学业。

丁昌春

2005年5月