

单组分阴离子水性聚氨酯

吕维忠^{*}, 涂伟萍, 陈焕钦

(华南理工大学化工研究所, 广州 5106640)

摘要:综述了单组分阴离子水性聚氨酯的性能特点、制备方法和原理以及国内外近期研究进展。指出单组分水性聚氨酯的发展趋势为:单一型向复合型、多功能型发展;单组分改性水性聚氨酯是近期研究的重点和热点。

关键词:单组分; 阴离子; 水性聚氨酯; 进展

目前大量被应用的聚氨酯以溶剂型为主。而有机溶剂易燃易爆、易挥发、气味大、使用时造成空气污染,具有或多或少的毒性。近十年来,保护地球环境舆论压力与日俱增,一些发达国家制定了消防法规及溶剂法规,这些因素促使世界各国聚氨酯材料研究人员花费相当大的精力进行水性聚氨酯的开发^[1~4]。水性聚氨酯以水为介质,具有不燃、气味小、不污染环境、节能、操作加工方便等优点,已受到人们的重视。水性聚氨酯是指聚氨酯溶于或分散于水中而形成的高分子化合物,有人也称其为水系聚氨酯或水基聚氨酯。由于聚氨酯具有软硬度等性能可调节性好以及耐低温、柔韧性好、粘结强度大等优点,用途越来越广^[5]。水性聚氨酯的分类方法较多,根据不同的使用方法,水性聚氨酯可分为单组分和双组分。根据引入亲水基团所带的电荷的不同,又可将水性聚氨酯分为阳离子型、阴离子型、非离子型以及两性型。其中阴离子型如磺酸型、羧酸型,侧链含离子基团的居多^[5]。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或磺酸离子。80年代以来国内外对水性聚氨酯的研究开发得到长足的发展,尤其是单组分阴离子水性聚氨酯皮革涂饰剂因为施工简单、易加工、性能良好而得到广泛的应用。本文将阐述单组分阴离子水性聚氨酯的性能特点、制备方法和原理以及国内外近期研究进展。

1 单组分阴离子水性聚氨酯的性能特点

与溶剂型聚氨酯比,单组分阴离子水性聚氨酯除了无溶剂臭味、无污染等优点外,还具有下述特点。

(1)大多数不含NCO基团,因而主要是靠分子内极性基团产生内聚力和粘附力进行固化。含有羧基、羟基等基团,适宜条件下可参与反应,产生交联。

(2)影响粘度的重要因素有离子电荷、乳液粒径等。聚合物分子上的离子及反离子(指溶液中的与聚氨酯主链、侧链中所含的离子基团极性相反的自由离子)越多,粘度越大;而固体含量(浓度)、聚氨酯树脂的分子量、交联剂等因素对粘度的影响并不明显,这有利于聚氨酯的高分子量,以提高内聚强度。

(3)粘度一般通过水溶性增稠剂及水来调整。

作者简介:吕维忠,男,30岁,讲师,在读博士研究生,现主要从事高性能树脂的合成及水性涂料的研究。 <http://www.cnki.net>

* 联系人。

- (4) 由于水的挥发比有机溶剂差,故干燥较慢,并且由于水的表面张力大,润湿能力差。引入了亲水性的基团,往往其耐水性就不佳。
- (5) 可与多种水性树脂混合或改性,以改进性能或降低成本。
- (6) 气味小,操作方便,残余物易清理,而溶剂型聚氨酯使用中有时还需要用大量溶剂,清理也不及水性聚氨酯方便。

2 单组分阴离子水性聚氨酯皮革涂饰剂的制备

2.1 制备原理

水性聚氨酯的制备一般是由多羟基化合物与多元异氰酸酯反应形成预聚体,再加二元醇或二元胺扩链后经不同的处理完成的。其制备原理如图 1 所示。

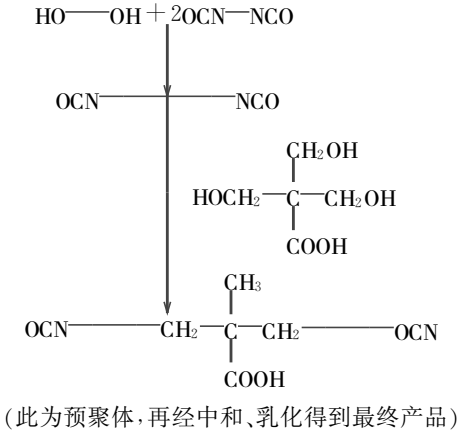


图 1 阴离子水性聚氨酯的反应原理

2.2 制备方法

单组分阴离子水性聚氨酯常用的方法有预聚体分散法、丙酮法、熔融分散法和酮亚胺-甲酮连氮法。几种制备方法的工艺步骤和特点比较见表 1。

表 1 单组分阴离子水性聚氨酯的制备方法

方法	工艺	特点
预聚体混合法	预聚体→引入亲水基→分散于水→扩链→季胺化→PU(聚氨酯)乳液	工艺简单,降低成本(不用或少用溶剂);产品质量不如丙酮法
丙酮法	预聚体→丙酮降粘→扩链→季胺化→水分散→蒸出丙酮→PU 乳液	产品质量好,生产重现性良好;时空产率低,不安全
熔融分散法	预聚体(含离子基团)→熔融→季胺化→羟甲基化→分散于水→PU 乳液	工艺简单,不用溶剂,易于控制,效率高;反应不完全,产品性能不好
酮亚胺-甲酮连氮法	含 NCO 离聚物加酮亚胺(或甲酮连氮)→分散于水→扩链	产品质量好,工艺简单经济

2.3 制备单组分阴离子水性聚氨酯的原料

单组分阴离子水性聚氨酯所用的原料不同,合成得到的乳液性能也有很大的差异。常用的制备单组分阴离子水性聚氨酯的原料见表 2。

表 2 制备单组分阴离子水性聚氨酯的原料组成

二异氰酸酯	活性氢组分	羟基羧酸	扩链剂	中和剂
六亚甲基二异氰酸酯(HDI)	聚醚二醇	二羟甲基乙酸	一缩二乙二醇	三乙胺
异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)	聚酯二醇	二羟甲基丙酸	1,4-丁二醇	
4,4-亚甲基-二苯基二异氰酸酯(MDI)	聚酰胺	二羟基丁二酸	胍	
4,4-亚甲基-二环己基二异氰酸酯(H ₁₂ MDI)	聚碳酸酯二醇		乙二醇	
甲苯二异氰酸酯(TDI)			丁二胺	
1,12-十二烷基二异氰酸酯(C ₁₂ DDI)			己二胺	
			异佛尔酮二胺	

3 国外研究进展

早在 1943 年德国 Schlack 曾在乳化剂或保护胶体的存在下,将二异氰酸酯在水中乳化,并在强烈搅拌下添加二胺,合成了水性聚氨酯。1967 年水性聚氨酯实现工业化生产,1972 年德国 Bayer 公司率先开发了水性聚氨酯皮革涂饰剂,初期的产品是依靠强力搅拌和大量的乳化剂将聚氨酯强制乳化分散于水中,其乳液的粒径粗大,物性低劣,不能满足应用要求。1975 年研究者们向聚氨酯分子链中引入亲水成分,使之于水中内乳化,从而得到了高性能的水性聚氨酯,其应用领域也随之拓展。德国的 Loraze 自 70 年代以来对水性聚氨酯作了大量研究,对单组分水性聚氨酯的稳定机理、相转化过程作了描述和解释。Kim 和 Lee^[2]对各种阴离子水性聚氨酯的结构和性能的关系也作了大量的研究。Sathuru 等^[3]详细研究了单组分阴离子水性聚氨酯的胶态性能、胶体稳定性、粒径的控制、粒子形态和成膜及膜硬度等。Yang 等^[6]应用统计学实验方法对水性聚氨酯制备过程进行了优化,指出丙酮/PU 比、相转移温度、搅拌速度和加水速率以及二月桂酸二丁基酯浓度与相转移温度、丙酮/PU 比与相转移温度、丙酮/PU 比与搅拌速度交互影响等因素是影响 PU 分散体平均粒径的关键变量。Volker^[7]也介绍了单组分阴离子水性聚氨酯的制备及其应用。YUN CHEN 等^[8]用 MDI、聚丙二醇(PPG)、二羟基丙酸(DMPA)、丁二醇(BDO)制备了一种单组分阴离子水性聚氨酯并研究了阳离子对乳液性质和涂膜的影响。Vogt-Birnbrich B^[9]用己二醇、新戊二醇、己二酸和间苯二酸合成的聚酯二醇、DMPA、IPDI 制备了一种新型的单组分阴离子水性聚氨酯。国外对单组分阴离子水性聚氨酯的成膜机理研究也比较透彻,Marcel V^[10]研究了乳液颗粒在成膜时的变形,并探讨了温度、粒径和水等特定参数对成膜的影响。Yen 等^[11]研究了聚己内酯 PCL-聚己二醇 PEG-聚己内酯 PCL 三元共混共聚二醇水性氨聚酯的软段组成对结构和物理性质的影响。

进入 80 年代后,美国、德国、日本、荷兰等先进国家的水性聚氨酯开始从试制阶段逐步发展为生产和应用。现在国外许多公司都有水性聚氨酯产品,其中绝大多数的都是单组分阴离子水性聚氨酯(详见表 3),如德国 BASF 公司的 Astacin Finish PUD 系列,德国 Bayer 公司的 Bayderm 系列产品;荷兰 Stahl 公司的 RU3904 系列产品;意大利 Fenice 公司的 UW 系列水性聚氨酯;以上产品均匀性好,固着力强,涂膜手感舒适。

总的看来,国外水性聚氨酯的主要特点是品种配套齐全、产品综合性能好、对应用基础研究重视。国外水性 PU 之所以取得如此成就,与其科研力量雄厚,研究开发的时间较早,基础研究较深入是分不开的。其基础工业发达、原材料质量高、性能稳定、品种齐全,也是生产出高性能水性聚氨酯的重要条件。

表 3 境外几家公司的单组分水性聚氨酯产品

公司名称	产品
德国 BASF 公司	Astacin Finish PUD 系列
德国 Bayer 公司	Baydem 系列
荷兰 Stahl 公司	RU3904、4385、2518、2519、3506、3986、9611
意大利 Fenice 公司	UW 系列
香港 J&T 公司	HD2209、2101、4664
意大利 GALSTAFF 公司	HYDROPOL205、532、540、555、562、655、755、777、863
英国 Avecia 树脂公司	NeoRez 系列
日本 Takeda 公司	W-615、W-635

4 国内研究进展

国内研究起步较晚,发展也比较缓慢。进入 80 年代后,水性聚氨酯的研制变得活跃。例如,安徽大学、化工部晨光研究院、中国科学院成都有机所、成都科大、丹东轻化工研究院、江苏化工研究所、山东省化学研究所、山西化工研究所、华东理工大学、西北轻工业学院等单位相继开展了水性聚氨酯的研究工作,详见表 4^[4,12~15]。

表 4 国内部分单位自乳化阴离子水性聚氨酯的研究情况

单位	时间	工艺	特点
沈阳皮革研究所	1976 年始 83 年中试 84 年 9 月鉴定	聚己内酸酯→+TDI→预聚体→+酒石酸→NEt ₃ →+H ₂ O→产品	乳液及膜物性达到同类产品的指标;稳定性、耐水性、耐光性不足
天津皮革公司	70 年代后期	聚酯→+TDI→预聚体→+十二元醇→扩链→+酒石酸→+NEt ₃ →+H ₂ O→产品	白色乳液,稳定性好;储存时存在絮聚增粗,但不影响使用
成都望江化工厂	1980 年	聚酯→+TDI→预聚体→十二元醇→扩链→+H ₂ SO ₄ →十三乙醇胺→磺酸型 PU	白色乳液,稳定性好;储存时存在絮聚增粗,但不影响使用
成都望江化工厂	1980 年后	工艺同上, H ₂ SO ₄ 改为多羟基羧酸,制得羧酸型阴离子 PU	蓝光或半透明溶液,稳定性好。与金属染料、颜料配伍性好,抗碱性好,但耐酸性不好
江苏省化工研究所	1982 年	MA→+N-304→半酯 TDI→+N-220→预聚体半酯→+预聚体→改性树脂→+NaOH→浮化	用于织物整理,涂层以及仿鹿皮绒涂饰等
化工部晨光研究院一分院	1983 年	聚酯→+TDI→+多羟基羧酸→扩链→乳化	补伤剂 PU230、723 涂饰剂 PU131、730
西北轻工业学院	1985~1988 年	聚酯→+TDI→十二元醇→+H ₂ SO ₄ →+NEt ₃ →磺酸型水性 PU	薄膜具有良好的低温性能,革制品光亮、真皮感强、耐曲折
山东省化学研究所	1989 年前	双羟甲基丙酸→+丁二醇→+TDI→碱液乳化→白色乳液	耐撕裂、耐温等方面比丙烯酸树脂好。稳定性好

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

华东理工大学1992~1995 年

对乳液的流变行为和成膜后的微相结构进行了较为详细的分析,围绕乳液的稳定性及其序列结构首次进行了系统的应用理论研究

水性聚氨酯是国家“七五”重大发展的八大精细化工产品之一。“七五”期间有一批成果通过鉴定。国家机械委东方化工厂试制生产水性聚氨酯粘着力强,延伸率和弹性好。涂层在 120℃ 不粘, -30℃ 无裂孔发脆现象。丹东轻化工研究院对 DTU-聚聚氨酯系列解决了成盐化合物的技术制备关键,保证乳液储存稳定性。成都科技大学找到了凝胶产生的原因和使乳液稳定的具体措施。国家级新产品试制计划 SJPU-S-200 系列水性聚氨酯成膜性能好,粘结牢固,涂层薄,弹性好,皮革手感丰满,耐热耐寒,耐干湿擦等。另外,安徽大学应用化学研究所研究开发并已投产的水性聚氨酯系列也达到较高的水平。近年来对单组分水性聚氨酯改性的研究也越来越得到广大科研工作者的重视^[16~19],但未见工业化产品。

总的来看,我国研究开发有以下特点:工艺上主要采用羧酸盐内乳化体系,磺酸盐型、季胺盐型内乳化体系较少;制备方法主要是丙酮法、兼具丙酮法产品质量好和预聚体混合法工艺简单、经济的酮亚胺-甲酮连氮法,其它方法很少应用;从品种上看,芳香族(主要是 TDI)、聚醚型占绝大多数。上述种种不足,除了原材料等方面的客观因素外,更主要的是缺乏深入细致的基础理论研究。

5 单组分阴离子水性聚氨酯制备中的若干问题

单组分阴离子水性聚氨酯因其施工方便,很多性能又能和溶剂型聚氨酯相媲美,同时又大大降低了 VOC(有机挥发性物质)值,为此在涂料、皮革涂饰剂、胶粘剂、纺织品等工业应用十分广泛,对单组分阴离子水性聚氨酯的研究也是近几年国内外研究的热门课题。在制备单组分阴离子水性聚氨酯的过程中,选择合适的原材料很重要,应根据产物的用途选择适当结构的异氰酸酯、聚二醇、扩链剂以使产物具有需要的性能,为此,研究水性聚氨酯结构-性能关系十分重要,国外对这方面的研究较早也较为成熟,国内应该加强这方面的工作。除了选择合适的原材料,也应该加强对新型、性能优异的聚二醇、亲水扩链剂、交联剂的合成研究,以适应水性聚氨酯的发展。在制备过程中, NCO/OH、亲水扩链剂的种类和用量、交联剂的种类和用量、反应温度和时间、合成路线(一步法或是多步法)是得到高性能水性聚氨酯的关键影响因素,它们主要影响浮液的粒径、粘度及成膜性能(如机械性能:拉伸强度、断裂伸长率、玻璃化温度等等),所有这都要根据产品的用途及需要来设计。此外,中和剂的选择及其用量、乳化的温度和时间、加水的速率、乳化机转速都对乳液及其成膜后的性能有一定的影响,在制备过程中应加以考察。

6 单组分水性聚氨酯的发展趋势

单组分水性聚氨酯的发展趋势为单一型向复合型及多功能型发展。随着聚氨酯工业的飞速发展,其品种也将多样化,不仅包括单组分阴离子水性聚氨酯,单组分阳离子聚氨酯也将出现在市场上;不仅有单组分(自交联)水性聚氨酯,而且将出现性能更加优异的双组分(外交联)水性聚氨酯;使用的羟基原料和多异氰酸酯原料也将多样化,不仅局限于 TDI^[20~22]。所谓复合型水性聚氨酯就是将两种或两种以上成膜物通过化学改性合成一种综合性能良好的水性聚氨酯,单一型水性聚氨酯大都存在一定的缺陷,通过多种树脂性能互补,才能保障涂膜的综合性能良好,如丙烯酸改性聚氨酯浮液^[23,24]、环氧树脂改性聚氨酯乳液等等。多功能型即一般在涂膜中引入有机硅^[25~27]和有机氟,使合成的聚氨酯浮液具有特种功能,如超耐候、防水、防油、防污等性能。实际上水性聚氨酯合成时一般不用 TDI,而常用 IPDI 等脂环族异氰酸酯,因为 TDI 较难合成性能优良的水性 PU,但 IPDI 价格较贵,若用 TDI 可合成性能优良的水性聚氨酯,应是今后的发展方向。单组分水性聚氨酯的近

期研究将在不断改善乳液的贮存稳定性和涂膜的耐水、耐湿擦、耐低温的基础上,增加乳液的固含量,完善水性聚氨酯的品种,如生产脂肪族水性聚氨酯(如HDI、IPDI型水性聚氨酯涂饰剂),也即完成水性聚氨酯的品种多样化、系列化、功能化和专用化;开发应用高效亲水扩链剂及专用交联剂,提高水性聚氨酯乳液的稳定性及涂膜的耐水、耐溶剂性能;在较低温度下大幅度提高涂膜的强度,双组分水性聚氨酯的研究开发将得到飞越发展;水性聚氨酯与其他高分子材料(如丙烯酸酯)的互穿网络结构以及有机硅、氟改性聚氨酯的研究也是近期研究的热点。

参考文献:

- [1] 仝峰. 光谱实验室, 2000, 17(1): 55~60
- [2] Kim Y Y, Lee J L. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1996, 34: 1095~1104.
- [3] Satguru R, McMahon J, Padgett J C, et al. Surface Coating International, 1994, 77(10): 424~431.
- [4] 卿宁, 张晓镭, 俞从正, 等. 中国皮革, 1999, (7): 5~10.
- [5] 李绍雄, 刘益军, 编著. 聚氨酯胶粘剂. 北京: 化学工业出版社, 1998, 231~306.
- [6] Yang C H, Lin S M, Wen T C. Polymer Engineering and Science, 1995, 35(8): 722~730.
- [7] Volker M. Progress in Organic Coatings, 1993, (22): 273~277.
- [8] Chen Y, Chen Y L. Journal of Applied Polymer Science, 1992, 46: 435~443.
- [9] Vogt-Birnbrich B. Progress in Organic Coatings, 1996, (29): 31~38.
- [10] Marcel V, Jozua L, Anton L G. Progress in Organic Coatings, 1997, (30): 39~49.
- [11] Yen M S, Kuo S C. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 65(5): 883~892.
- [12] 沈效峰. 皮革化工, 1998, 15(1): 23~25.
- [13] 周丙才, 魏寿宁. 皮革化工, 1999, 16(3): 31~33.
- [14] 刘国杰. 现代涂料与涂装, 2000, (3): 16~19.
- [15] 杨文堂. 聚氨酯工业, 1994, (4): 16~27.
- [16] 李芝华, 郑子樵. 中南工业大学学报, 1999, 30(6): 615~617.
- [17] 李延科, 凌爱莲, 桑鸿郎, 等. 化工新型材料, 2000, 28(5): 31~32.
- [18] 徐强, 景浩, 胡春圃, 等. 功能高分子学报, 1999, 12(4): 405~408.
- [19] 许戈文, 熊潜生, 王彤, 等. 化学推进剂与高分子材料, 1999, (2): 24~25, 29.
- [20] 沈效峰. 皮革化工, 1998, 15(1): 23~25.
- [21] 曾俊, 王武生, 阮德礼, 等. 皮革化工, 1999, 16(2): 15~17.
- [22] 黄建炎, 蒋俊树. 安徽化工, 1999, (1): 25~26, 19.
- [23] 傅荣兴, 沈介发, 巫森鑫, 等. 聚氨酯工业, 1994, (1): 22~45.
- [24] 肖继君, 赵俊芳, 李彦涛, 等. 河北省科学院学报, 1997, (4): 31~33.
- [25] 彭慧, 黄光佛, 鲁琴, 等. 功能高分子学报, 2000, 13(2): 173~176.
- [26] 陈红, 范曲立, 余学海. 功能高分子学报, 1999, 12(3): 297~301.
- [27] 石毓琰, 秦华宇, 梁国正, 等. 材料导报, 1999, 13(3): 45~47.

Development of One-pack Anion Waterborne Polyurethane

LV Wei-zhong, TU, Wei-ping, CHEN Huan-qin

(Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The performance, methods and theory of preparation, development of one-pack anion waterborne polyurethane are reviewed. The possible developing trends of one-pack anion waterborne polyurethane are pointed out that single component coating will be forwarded to coatings of multi-binders combination and multiple functions; The study of modified waterborne polyurethane will be emphases and focus in the near future.

Key words: Internal emulsification; Anion; Waterborne polyurethane; Leather finishes; Development