



华南理工大学
South China University of Technology

硕士学位论文

MDI 型水性聚氨酯的合成、表征及性能研究

作者姓名	贺荣
学科专业	材料学
指导教师	童真 教授
所在学院	材料科学与工程学院
论文提交日期	2014 年 5 月

Studies on the synthesis, characterization and properties of MDI-type waterborne polyurethane

A Dissertation Submitted for the Degree of Master

Candidate: He Rong

Supervisor: Prof. Tong Zhen

South China University of Technology

Guangzhou, China

分类号: TQ31

学校代号: 10561

学 号: 201120115401

华南理工大学硕士学位论文

MDI 型水性聚氨酯的合成、表征及性能研究

作者姓名: 贺荣

指导教师姓名、职称: 童真 教授

申请学位级别: 硕士

学科专业名称: 材料学

研究方向: 高分子材料合成与制备

论文提交日期: 2014 年 5 月 25 日

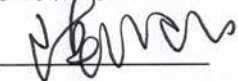
论文答辩日期: 2014 年 6 月 5 日

学位授予单位: 华南理工大学

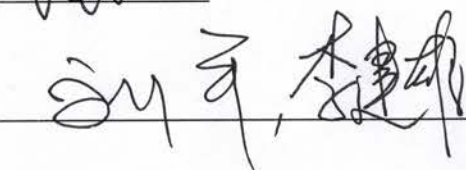
学位授予日期: 年 月 日


答辩委员会成员:

主席:



委员:





华南理工大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。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。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：胡荣

日期：2014年 6月 5日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属华南理工大学。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，允许学位论文被查阅（除在保密期内的保密论文外）；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以允许采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

本学位论文属于：

☐ 保密，在____年解密后适用本授权书。

☒ 不保密，同意在校园网上发布，供校内师生和与学校有共享协议的单位浏览；同意将本人学位论文提交中国学术期刊(光盘版)电子杂志社全文出版和编入 CNKI《中国知识资源总库》，传播学位论文的全部或部分内容。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：胡荣

指导教师签名：[Signature]

作者联系电话：

联系地址(含邮编)：

日期：2014年6月5日

日期 2014. 6. 5.

电子邮箱：

摘 要

聚氨酯材料具有强度高、弹性优良、耐磨耐溶剂等特点，在众多领域有着广泛的应用，但是溶剂型聚氨酯在生产过程中不仅要消耗数量巨大的溶剂，而且还会对环境及人身安全造成危害。水性聚氨酯(WPU)产品不仅在性能上可以与溶剂型聚氨酯媲美，而且具有环保无污染的优点。目前合成水性聚氨酯的异氰酸酯多为 IPDI、TDI、HMDI 等，MDI 来源广泛且价格低廉，MDI-50 可以在常温下贮存和使用，降低了 MDI 型水性聚氨酯的合成难度。

本研究的目的在于制备出 MDI 型水性聚氨酯乳液，优化其配方及合成工艺，研究其性能。

本论文的工作内容包括：

1. 通过一步法制备了 MDI 型端羟基水性聚氨酯，利用二正丁胺法确定了反应时间。探讨了 R_1 值、乙二醇(EG)用量、二羟甲基丙酸(DMPA)含量对端羟基水性聚氨酯固含量的影响，研究了 R_1 值和 DMPA 含量对乳液性质的影响，采用水性封闭型异氰酸酯固化剂固化成膜，探讨了 R_2 值对固化膜性能的影响。
2. 通过预聚体法制备了 MDI 型单组份水性聚氨酯，利用二正丁胺法研究了反应温度对反应速率和分子量的影响，确定了反应体系的反应温度及各阶段的反应时间，研究了 R_3 值、 R_4 值、羧基含量、三羟甲基丙烷(TMP)用量对水性聚氨酯的分子量的影响。探讨了 R_3 值、羧基含量、大分子二元醇种类、TMP 用量对单组份水性聚氨酯乳液的性质及固化膜的力学性能、硬度、耐水性能的影响。通过加入有机硅氧烷对单组份水性聚氨酯进行改性，探讨了有机硅氧烷用量对单组份水性聚氨酯耐水性能的影响。

关键词：水性聚氨酯；MDI-50；耐水性；有机硅氧烷

Abstract

Polyurethane materials has been widely used because of their high strength, excellent flexibility, strong resistance to abrasion, resistance to solvent. But the production process of solvent-based polyurethane not only consumes huge quantities of solvent, but also causes harm to the environment and personal safety. Waterborne polyurethane (WPU) can be compared to solvent-based polyurethane in the performance, and has the advantage of environmental protection. At present, IPDI, TDI and HMDI are mostly used in the synthesis of WPU. MDI is easy to buy and the price is relatively low. MDI-50 can be stored and used at room temperature, reducing the difficulty of synthesis of MDI-type WPU.

The purpose of this study is to prepare MDI-type WPU, optimize the formulation and synthesis process, study the performance.

The main contents of this work include:

1. MDI-type HTWPU was prepared by one step method. The reaction time was determined by di-n-butylamine titration. The effects of R_1 value, EG amount, DMPA amount on the solid content of HTWPU emulsion were studied. The effects of R_1 value, DMPA amount on the properties of HTWPU emulsion were also studied. The HTWPU was cured by waterborne blocked isocyanate curing agent. We studied the effect of R_2 value on the properties of the cured film.
2. MDI-type one-component WPU was prepared by the prepolymer method. The effects of reaction temperature on the reaction rate, molecular weight and distribution were studied by di-n-butylamine titration. The effects of R_3 value, R_4 value, carboxyl group content, TMP amount on the molecular weight and distribution were also studied. We discussed the effects of R_3 value, carboxyl group content, macromolecular diol type, TMP amount on the properties of the WPU emulsion and mechanical properties, hardness, water resistance of the cured film. The organo-sioxane was used to modify the WPU. The water resistance of the modified WPU with different amount of organo-sioxane were studied.

Keywords: waterborne polyurethane, MDI-50, water resistance, organo-sioxane

目 录

摘 要	I
Abstract	II
目录	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 水性聚氨酯的分类、结构与性能	1
1.2.1 水性聚氨酯的分类	1
1.2.2 水性聚氨酯的结构	2
1.2.3 水性聚氨酯的性能	2
1.3 水性聚氨酯的制备	4
1.3.1 水性聚氨酯乳液的制备原理	4
1.3.2 水性聚氨酯乳液的制备方法	6
1.4 水性聚氨酯的应用	7
1.4.1 水性聚氨酯在涂料工业的应用	7
1.4.2 水性聚氨酯在胶黏剂领域的应用	10
1.4.3 水性聚氨酯的其他用途	10
1.5 本工作的目的及内容	11
第二章 MDI 型端羟基水性聚氨酯的合成、表征及性能研究	13
2.1 引言	13
2.2 实验部分	13
2.2.1 原料与试剂	13
2.2.2 端羟基水性聚氨酯乳液的合成	14
2.2.3 含有固化剂的水性聚氨酯乳液的配制及固化膜的制备	15
2.2.4 分析与测试	16
2.3 结果与讨论	17
2.3.1 MDI 及端羟基聚氨酯预聚物的红外表征	17
2.3.2 端羟基水性聚氨酯的反应进程与反应时间的确定	18
2.3.3 端羟基水性聚氨酯的固含量	19

2.3.4 端羟基水性聚氨酯乳液的性质	21
2.3.5 水性封闭型异氰酸酯固化剂的热重分析	21
2.3.6 水性聚氨酯乳液的固化及其膜的性能	22
2.4 本章小结	23
第三章 MDI 型单组份水性聚氨酯乳液的合成、表征及性能研究	24
3.1 引言	24
3.2 实验部分	24
3.2.1 原料与试剂	24
3.2.2 水性聚氨酯的合成	25
3.2.3 有机硅氧烷改性水性聚氨酯乳液	28
3.2.4 分析与测试	28
3.3 结果与讨论	29
3.3.1 水性聚氨酯及原料的红外表征	29
3.3.2 反应温度对单组份水性聚氨酯反应速率与分子量的影响	33
3.3.3 预聚阶段 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 值对分子量的影响	35
3.3.4 扩链阶段 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 值对分子量的影响	35
3.3.5 羧酸基团含量对分子量的影响	36
3.3.6 TMP 用量对分子量的影响	36
3.3.7 水性聚氨酯乳液的性质	37
3.3.8 水性聚氨酯固化膜的力学性能	39
3.3.9 水性聚氨酯固化膜的硬度	43
3.3.10 水性聚氨酯固化膜的耐水性	45
3.3.11 有机硅氧烷改性水性聚氨酯膜的耐水性能	53
3.4 本章小结	55
结论	57
参考文献	58
攻读硕士学位期间取得的研究成果	65
致谢	66

第一章 绪论

1.1 引言

聚氨酯(Polyurethane, PU)全称为聚氨基甲酸酯,是分子主链中含有重复氨基甲酸酯基团(-NH-COO-)的一类聚合物的统称^[1]。氨基甲酸酯基团具有强极性,同时聚氨酯分子间存在氢键,因而聚氨酯材料具有强度高、弹性优良、耐磨、耐溶剂等特点,广泛应用于涂料^[2]、胶粘剂^[3]、橡胶^[4]、泡沫塑料^[5]等领域。传统的溶剂型聚氨酯中含有较多的有毒有机溶剂,对人体的健康和自然环境造成严重损害。因此,随着人们对人生安全和环境保护的高度关注以及各国环保法规对挥发性化合物(volatile organic compounds, VOC)及有毒物质的严格限制,符合“经济,效率,生态,能源”原则的水性聚氨酯(waterborne polyurethane, WPU)已经成为聚氨酯研究的发展方向。

1.2 水性聚氨酯的分类、结构与性能

水性聚氨酯是指以水为介质替代有机溶剂形成的聚氨酯水分散体系。将可离子化的基团引入聚氨酯链,制备出聚氨酯离聚体,在一定的剪切力作用下,离聚体能够分散在水中形成聚氨酯分散液^[6]。

1.2.1 水性聚氨酯的分类

水性聚氨酯存在多种分类方式:

根据水性聚氨酯的使用形式可分为单组份和双组份两类。单组份水性聚氨酯可直接使用,无需交联剂;双组份水性聚氨酯中主剂和交联剂组成双组份体系。

根据聚氨酯分子在水中的分散状态水性聚氨酯可分为水溶液、分散液、乳液。习惯上,将分散液和乳液统称为聚氨酯乳液或聚氨酯分散液,如表 1-1 所示。

根据合成水性聚氨酯的异氰酸酯原料分,可以分为芳香族型^[7]、脂肪族型^[8]、脂环族型^[9]、复合型^[10];根据所用的大分子多元醇的不同,主要分为聚酯型、聚醚型、聚烯烃型等。

根据聚氨酯分子结构中是否含有离子基团,可将水性聚氨酯分为离聚物型^[11]、非离子型^[12]、两性型^[13]。

表 1-1 水性聚氨酯的分散状态

Tab. 1-1 The dispersion state of waterborne polyurethane

名称	聚氨酯水溶液	聚氨酯分散液	聚氨酯乳液
外观	透明	半透明乳白泛蓝光	白浊
粒径	<1 nm	1-100 nm	>100 nm

1.2.2 水性聚氨酯的结构

水性聚氨酯的基本化学成分与溶剂型聚氨酯相同，主要包括二异氰酸酯、多元醇、胺等。其中二异氰酸酯、小分子多元醇或多元胺扩链剂、亲水性扩链剂等在水性聚氨酯分子链中构成硬段，聚醚或聚酯多元醇构成软段，聚氨酯材料则可以看作是硬段链和软段链交替连接而成的嵌段共聚物^[14]。由于分子间作用力，硬段链聚集在一起形成硬段微区，软段链聚集在一起形成软段微区。硬段微区与软段微区的相容性较差而使聚氨酯材料产生微相分离。硬段相可能是半结晶态，具有较高的玻璃化转变温度 T_g ；软段相大多为玻璃态，具有相对较低的 T_g ^[15]。聚氨酯微相分离程度对聚氨酯材料的物理性能具有重大影响。影响水性聚氨酯微相分离的因素包括软硬段的种类与结构^[16, 17]、亲水基团含量^[18]、软硬段结晶^[19]等。

1.2.3 水性聚氨酯的性能

1.2.3.1 水性聚氨酯乳液性质

水性聚氨酯乳液的粒径、黏度是其非常重要的性能。粒径与聚氨酯乳液的外观以及稳定性有着密切的关系，聚氨酯微粒粒径越小，乳液外观越透明，乳液稳定性越好。黏度是水性聚氨酯产品一个重要的性能指标，乳液的黏度可以根据使用需求通过添加其他助剂来调节。水性聚氨酯乳液性质与亲水基团类型与含量^[20, 21]、软硬段种类及分子量^[22]、扩链剂和扩链程度^[23, 24]、中和方式和中和度^[25, 26]等因素有关。Son^[27]等以异佛尔酮二异氰酸酯(isophorone diisocyanate, IPDI)、聚己二酸乙二醇酯二元醇、二羟甲基丙酸(dimethylolpropionic acid, DMPA)等为原料合成出了粒径为 27-415nm 的 PU 乳液，研究了 DMPA 含量、聚己二酸乙二醇酯二元醇的分子量、中和度等对聚氨酯乳液粒径的影响。研究发现单位分子链长上的羧基含量越低，聚氨酯乳液的粒径越大。聚己二酸乙二醇酯二元醇的分子量(600、1000、1500、2000)对聚氨酯乳液的粒径有重要

的影响,随着聚己二酸乙二醇酯二元醇的分子量的增大,聚氨酯预聚物的分子量线性增大,聚氨酯乳液的粒径随着分子量的增加而逐渐增大。另外随着中和度的增加,乳液粒径减小,这是由于游离的羧基有助于离聚物的乳化。Nanda^[28]利用预聚体法合成出了阴离子型聚氨酯乳液,考察了离子基团含量、固含量、中和方式、中和度等对乳液性质的影响。研究发现 DMPA 含量越高,乳液粒径越小,黏度越大,但当 DMPA 含量达到 5wt%时,乳液粒径趋于稳定。随着乳液固含量的提高,乳液的粒径和黏度均增大,乳液的最大固含量为 44wt%。乳化前中和方式会使乳液的粒径和黏度显著增大,随着中和度的增加,乳液的粒径减小。

水性聚氨酯的乳液稳定性对其应用具有决定性作用,因此研究亲水基团基团含量的变化、固含量、中和方式、中和度等对乳液性质的影响具有十分重要的意义。

1.2.3.2 水性聚氨酯的物理性能

材料的性能主要取决于其分子结构, $-NH-COO$ 是水性聚氨酯分子中的特性基团,可以形成分子间的氢键。水性聚氨酯分子链中还含有酯基、醚基、脲基甲酸酯基、芳环等基团,使得其性能与橡胶有很大的区别。水性聚氨酯的分子链段柔顺性、分子间作用力、结构规整性等均影响其物理性能。

聚氨酯中的微相分离结构直接影响其物理性能。微相分离结构赋予了聚氨酯材料优异的物理性能。硬段微区极性较强,分子间容易形成氢键,氢键在硬段微区中具有类似物理交联点的作用,使得聚氨酯材料具有较高的强度和柔韧性。软段微区是由聚醚或者聚酯多元醇链段组成,软段微区的极性相对较低,分子链之间易产生滑动,表现出柔软的特性。软段微区主要影响聚氨酯材料的弹性和低温柔韧性。对于大多数水性聚氨酯材料而言,软段链所占比例较大,软段微区常构成连续相。在硬段微区和软段微区的双重作用下,聚氨酯材料体现出柔软而具有韧性的特点。在制备聚氨酯材料时,选择合适的软段和硬段,调整硬段与软段的比例,可以制备出不同物理性能的聚氨酯产品,从而使得聚氨酯材料的应用十分广泛。

由于水性聚氨酯在分子主链中引入了亲水性基团,增强了体系的分子间作用力,从而使其结构和性能同溶剂型聚氨酯有一定的区别。在制备水性聚氨酯材料的原料中二异氰酸酯、扩链剂等小分子构成硬段相,聚醚或者聚酯多元醇构成软段相。硬段和软段对聚氨酯的微相分离结构有着决定性的影响。Wen^[29, 30]制备出了加入 $LiClO_4$ 的水性聚氨酯,研究了 DMPA 含量和异氰酸酯类型对水性聚氨酯导电性能的影响,研究结

果表明, DMPA 的加入使锂离子可以传导, 但是其侧基会阻碍离子的迁移, DMPA 含量的提高使得水性聚氨酯的结晶度和氢键强度增加。多异氰酸酯的类型直接影响聚合物的电导率。Kim^[31-34]系统研究了软硬段种类及分子量对聚氨酯力学性能的影响, 研究发现微相分离对软段的长度与类型比软段的含量更为敏感, 聚酯多元醇型聚氨酯比聚醚型聚氨酯具有更优异的力学性能, 这可能是聚酯多元醇型聚氨酯含有更多的氢键。脂环族二异氰酸酯(如氢化二苯甲烷二异氰酸酯)制备的水性聚氨酯比 IPDI 型具有更优异的拉伸性能, 增加亲水基团含量使水性聚氨酯强度增大而断裂伸长率降低, 若用小分子多元醇代替部分大分子多元醇会使水性聚氨酯拉伸强度增大而断裂伸长率降低。Yang^[35]研究了硬段含量的变化及不同的多异氰酸酯(IPDI 与 MDI)对水性聚氨酯材料的形状记忆特性、玻璃化转变温度以及力学性能的影响, 研究结果表明随着聚氨酯分子链上硬段含量的上升, 聚氨酯材料可以观察到更高的形状恢复率; IPDI 型水性聚氨酯较 MDI 型聚氨酯具有更为优良的形状记忆功能。

1.3 水性聚氨酯的制备

水性聚氨酯的制备与溶剂型聚氨酯有着很大的联系与区别。两者都需要经历预聚阶段, 有时还需要对预聚物进行扩链从而获得更大分子量的聚氨酯。而在水性聚氨酯乳液的制备过程中还涉及到亲水性基团的引入以及离聚物的乳化等工艺, 因此研究水性聚氨酯乳液的制备工艺具有十分重要的意义。

1.3.1 水性聚氨酯乳液的制备原理

1.3.1.1 制备水性聚氨酯的基本反应

水性聚氨酯的制备过程中涉及到异氰酸酯基团与各种含有活性氢物质的反应, 其中最主要的是异氰酸酯基团与羟基的反应, 如图 1-1 所示。另外在合成过程中还涉及到异氰酸酯基团与多元胺、水等含有活性氢物质的反应。异氰酸酯基与水反应活性很高, 水可以看做是一种扩链剂, 与异氰酸酯基剧烈反应生成二氧化碳。在水性聚氨酯预聚体的制备过程中, 原料或空气中的水分会使预聚体黏度变大甚至凝胶, 而且会引起设计计量的严重失准, 得不到所需的水性聚氨酯。因此, 在合成过程中, 各种原料中的水分应该严格控制在很低的范围之内。

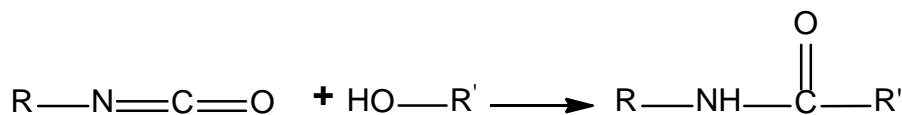


图 1-1 异氰酸酯基与羟基反应式

Fig. 1-1 Reaction formula of $-\text{NCO}$ with $-\text{OH}$

多异氰酸酯可以分为脂肪族异氰酸酯、芳香族异氰酸酯和脂环族异氰酸酯等。脂肪族异氰酸酯包括六亚甲基二异氰酸酯(hexamethylene diisocyanate, HDI)等, 芳香族异氰酸酯有二苯基甲烷二异氰酸酯(diphenylmethane diisocyanate, MDI)、甲苯二异氰酸酯(toulylene diisocyanate, TDI), 脂环族二异氰酸酯有 IPDI、二环己基甲烷二异氰酸酯(hydrogenated MDI, HMDI)等。不同多异氰酸酯的反应活性不同, 其中芳香族多异氰酸酯 MDI、TDI 的相对反应活性要比脂肪族或脂环族多异氰酸酯高很多, 这是由于苯环的诱导效应使得苯环上的两个异氰酸酯基团反应活性增加。另外反应温度以及催化剂等会对多异氰酸酯的反应活性产生影响, 从而影响水性聚氨酯的制备进程及最后产物的分子量。

1.3.1.2 水性聚氨酯自乳化机理

目前国内外研究报道的水性聚氨酯乳液一般都是通过自乳化法将聚氨酯预聚体分散于水中所得。自乳化法在制备过程中引入亲水基团, 最常引入的亲水基团是羧基、磺酸基和叔氨基, 常用的可以作为亲水扩链剂的化合物包括 DMPA、二氨基烷基磺酸盐和 *N*-烷基二醇等等。

聚酯/聚醚多元醇、亲水扩链剂与多异氰酸酯反应得到含有亲水基团的聚氨酯离子预聚物, 然后在一定的剪切力作用下加水乳化形成乳液。离子预聚物有机溶液加水形成乳液是一个相反转的过程, 涉及到离子预聚体侧链可电离基团的解离及主链上疏水链段部分聚集^[36], 该过程需要经历几个阶段。第一阶段, 在低剪切力作用下往聚氨酯离子预聚体有机溶液中缓慢匀速加入少量的水, 可以观察到体系局部开始变浑浊, 体系黏度下降很快。这是因为水分子逐渐进入离聚体的可电离离子对, 离子结合体减少。第二阶段, 随着更多水的加入, 整个体系逐渐变得浑浊, 体系的黏度急剧增大。因为水量增多, 预聚物疏水链段周围的溶剂化层会遭到水分子的破坏, 疏水链段产生聚集, 相互作用加强, 从而起到物理交联的作用, 使得分子链相互缠结, 黏度急剧增大。当体系的黏度达到一个极值时, 疏水链段的聚集达到最大值, 此时的体系状态是相反转的临界状态。第三阶段, 进一步加水, 体系变浑浊, 黏度下降很快。此时体系的连续

相是水相，分散相是有机相，有机相重新组合形成微球，离子基团位于粒子表面。但是此时水分子大多以结合水的形式包围在微球表面，体系中的自由水较少，微球粒子间的相互作用较强，体系的黏度虽快速下降但仍然较高。随着水的进一步加入，体系的黏度骤降并维持在一定的低水平，说明体系相反转已完全完成。之后加入更多的水只起到稀释的作用，黏度虽下降但变化较小。体系中的聚氨酯粒子表面带有同种电荷，粒子之间相互排斥，形成精细分散且高度稳定的分散体系。

1.3.2 水性聚氨酯乳液的制备方法

水性聚氨酯乳液的制备方法有外乳化法和内乳化法^[37]。最早制备聚氨酯乳液是使用外乳化法^[38]，即先合成出具有一定分子量的 PU 预聚体或其有机溶液，然后在强烈搅拌下加入乳化剂水溶液，制备出粗粒径的聚氨酯乳液，最后送入均化器得到合适粒径的乳液。外乳化法制备出的聚氨酯乳液粒径大且分布宽、贮存稳定性差、成膜性能及胶膜性能差，在工业上已不使用该法生产。内乳化法是一种不使用外加乳化剂的合成方法^[39]，该法在合成乳液的过程中加入亲水扩链剂 (即内乳化剂)，从而在聚氨酯分子链中引入了亲水基团，最后聚氨酯自身可以直接分散于水中形成聚氨酯乳液。内乳化法制备出的聚氨酯乳液粒径小且分布窄，贮存稳定，成膜性能及胶膜性能良好。内乳化法又根据扩链阶段的不同分为预聚体混合法、丙酮法、熔融分散法、酮亚胺和酮连氮法等。目前在工业生产中预聚体混合法和丙酮法使用最多，下面详细介绍上述合成方法。

(1) 预聚体混合法

预聚体混合法最常用来制备聚氨酯乳液的方法之一。在一定的剪切力作用下，将水缓慢加入含有异氰酸酯基的亲水改性的预聚体，待完成相反转后，在水乳液中加入二元胺完成后扩链，得到稳定的聚氨酯乳液。由于乳化时含有异氰酸酯基，乳化须在低温下进行，以降低异氰酸酯基的反应活性。也可以将亲水改性的预聚体加入水中完成相反转得到聚氨酯乳液。预聚体混合法的工艺简单，便于连续工业化生产，合成过程中少用甚至不用溶剂。

(2) 丙酮法

Dieterich^[40]在 1977 年成功发表了丙酮法的专利。在丙酮法的合成过程中，首先制备出含有异氰酸酯基的亲水改性的预聚体，然后在丙酮的存在下，进行扩链。由于聚合物是在均匀的溶液中进行反应，所以重复性较好。之后再加入水形成乳液，最后去

除溶剂，可以得到粒径较小的水性聚氨酯乳液。根据不同的离子基团含量或者非离子型亲水基团含量，体系会经历疏水链段的聚集和可逆中间体的相反转过程，最后形成水性聚氨酯乳液。

(3) 熔融分散法

在熔融分散法的合成过程中，多异氰酸酯、低聚物多元醇、亲水扩链剂等原料在低粘度的熔融状态下进行聚合反应，得到离子或非离子亲水改性的异氰酸酯封端预聚体，然后该预聚体与尿素或者氨反应生成双缩脲基团封端的低聚物。将低聚物分散于水中，之后降低体系的 pH，用甲醛与双缩脲进行羟甲基化作用从而完成扩链，得到稳定的水性聚氨酯乳液。熔融分散法较少用来制备表面涂层材料。

(4) 酮亚胺和酮连氮法

在酮亚胺和酮连氮法的合成过程中，先将多异氰酸酯、低聚物多元醇、亲水扩链剂等原料进行聚合反应得到异氰酸酯基封端的预聚体，然后将预聚体与封闭二胺(酮亚胺)或者封闭联氨(酮连氮)混合然后分散于水中，封闭二胺或封闭联氨遇水会水解，生成二胺或联氨，释放出的二胺或联氨再与预聚体中剩余的-NCO 反应扩链，分散与扩链同时进行得到水性聚氨酯乳液。与预聚体混合法相比，二胺在扩链时已经均匀地分布于粒子中。

除了上述四种合成方法外，还有许多其他的合成方法。比如，含有氨基甲酸酯基团的不饱和物质可以与丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或其他不饱和单体发生自由基聚合反应得到水性聚氨酯，该法主要是通过聚合生成碳碳键而不是生成氨基甲酸酯基。在这不一一赘述。

1.4 水性聚氨酯的应用

水性聚氨酯与溶剂型聚氨酯相比，不仅较好的保存了溶剂型聚氨酯的诸多优良性能，还具有气味小、不污染环境等特点。在涂料工业、胶黏剂工业等领域都有广泛的应用。

1.4.1 水性聚氨酯在涂料工业的应用

水性聚氨酯涂料是一类以水为分散介质的涂料，不仅具有溶剂型聚氨酯涂料硬度高、耐磨耐腐蚀、附着力强等优点，还具有无毒、不污染环境等特点。通过配方设计及采用新的合成技术，可以有目的地调整水性聚氨酯涂料最终产品性能，使得水性聚

氨酯涂料成为涂料发展最快的品种之一。

工业上,常从包装角度将水性聚氨酯涂料分为单组份和双组分两种使用方式。

(1) 单组份水性聚氨酯涂料

单组份水性聚氨酯涂料具有耐水解性差、硬度低等缺点,通过交联改性的水性聚氨酯涂料具有良好的贮存稳定性、涂膜力学性能、耐水解性等性能。单组份水性聚氨酯涂料主要包括含有封闭型异氰酸酯固化剂的水性聚氨酯涂料、加热固化水性聚氨酯涂料、光固化水性聚氨酯涂料、聚氨酯丙烯酸酯(PUA)涂料等。

含有封闭型异氰酸酯固化剂的水性聚氨酯涂料是指在涂料体系中同时含有水分散型封闭型异氰酸酯组分和含羟基的水性组分。由于异氰酸酯被苯酚或者其他含有单官能团的活泼氢原子的化合物封闭,所以两组分能同时稳定存在而不发生反应,成为单组份涂料,具有良好的贮存稳定性。吕贻胜^[41]利用甲乙酮肟与 IPDI 三聚体反应并接枝聚乙二醇单甲醚制备了封闭型水性多异氰酸酯固化剂,研究发现,该水性固化剂最佳使用温度在 160°C 左右,可明显改善羟基型水性聚氨酯膜的耐水、耐溶剂及力学性能,另外该固化剂与含羟基水性组分混合乳液具有良好的贮存稳定性。赵瑞华^[42]以 ϵ -己内酰胺、丙二酸二乙酯作为封端剂,制备了封闭的 TDI 型聚氨酯固化剂,该固化剂可以在高温下解封,利用该固化剂改性一系列单组分聚氨酯乳液,结果发现改性后的水性聚氨酯膜的粘结性能、耐溶剂性、耐水性等有一定程度的提高。

加热固化水性聚氨酯涂料在应用时往水分散体中加入少量外加交联剂或者在合成时引入可以在固化阶段与聚氨酯链发生交联反应的基团。Chen^[43]采用环氧/氮丙啶类化合物作为 DMPA 型端氨基水性聚氨酯的改性剂,对单组份水性聚氨酯乳液进行交联改性。环氧基团与氨基反应,氮丙啶类化合物在涂膜干燥过程中与羧基反应,得到了环氧/氮丙啶交联改性的涂膜,聚氨酯内部生成的网状结构提高了聚氨酯膜的力学性能、物理性能和热性能。Lai^[44]制备了一种含有氮丙啶基的脲丁酮类化合物,将其用于水性聚氨酯的改性。具体改性方法是在水性聚氨酯乳化阶段,将其与端氨基聚氨酯预聚体混合,此化合物中的脲丁酮与聚氨酯端基上的氨基反应从而在聚氨酯链上引入了氮丙啶基团,在聚氨酯固化过程中氮丙啶基团可以作为自固化剂,对水性聚氨酯进行交联改性。Subramani^[45]在水性聚氨酯预聚体乳化阶段加入 3-氨丙基三甲硅氧烷进行扩链,制得硅烷化的水性聚氨酯乳液。研究发现,该乳液涂膜的模量和硬度有明显的提高而拉伸强度有所下降,这可能是由于烷氧基的水解交联作用使得体系中氢键数量减少和脆性增加。

光固化水性聚氨酯涂料是利用光的能量引发水性聚氨酯涂料中的低活性预聚体与活性稀释剂单体分子之间的交联反应，得到交联固化的涂膜。胡飞^[46]以 TDI、聚乙二醇、DMPA、丙烯酸羟丙酯等为原料，采用三步反应法制备出了端烯基水性聚氨酯并进行紫外光固化，研究发现，紫外光固化水性聚氨酯涂层具有优良的硬度、抗冲击强度、附着力和防雾性能。魏丹^[47]采用季戊四醇三丙烯酸酯作为接枝剂制备了紫外光固化丙烯酸酯接枝聚氨酯水性乳液，同时采用三羟甲基丙烷交联、环氧树脂改性和紫外光固化交联等实现了对漆膜的多重交联，提高了固化膜的相对分子质量和固化漆膜的交联程度，从而使漆膜获得了更好的耐水性、耐溶剂性和硬度。

(2) 双组份水性聚氨酯涂料

Jacobs^[48]在上世纪九十年代初成功研发出一种可实现水中分散的多异氰酸酯固化剂，使得双组份水性聚氨酯涂料的应用慢慢成为了现实。双组份水性聚氨酯涂料是由分开包装的两种组分构成：含有羟基的水性多元醇作为羟基组分，羟基组分决定了水性聚氨酯的涂膜性能；含有多异氰酸酯的固化剂作为固化剂组分。

水性多元醇组分可以分为乳液型多元醇和分散体型多元醇，Feng^[49]首先制备出了亲水改性的多异氰酸酯固化剂，将其与含有丙烯酸基团的羟基组分复配使用，探讨了羟基组分的羟基含量、乳液粒径等对涂料性能的影响，研究发现，当丙烯酸多元醇组分的羟基含量较高、乳液粒径较小时，可以获得性能较为优异的涂膜。Fiori^[50]研究了丙烯酸多元醇分散体和叔多异氰酸酯混合体系的涂膜性能的影响因素，研究发现粒径对聚氨酯涂膜性能有重要影响，粒径越小，干燥更快，硬度越高，耐溶剂性越好。瞿金平^[51]利用环氧树脂改性水性聚氨酯分散体型多元醇，改性后的多元醇具有网状交联结构，研究发现改性后的分散体多元醇与水性固化剂具有较好的相容作用和分散作用，所得的涂膜具有优异的机械性能和耐溶剂性能。

固化剂组分一般可以分为未亲水改性的异氰酸酯和亲水改性的异氰酸酯两类，目前绝大多数双组份水性聚氨酯采用亲水改性的异氰酸酯作为固化剂。Hegedus^[52]和 Renk^[53]利用聚乙二醇单醚对 HDI 或 IPDI 进行亲水改性，改性后的异氰酸酯与羟基组分混合后相容作用良好，可形成非均相分散体系，分散体系内的含羟基多元醇组分和固化剂组分可以相互独立存在。Haeberle^[54]利用 HDI 异氰脲酸酯与 2-羟乙烷磺酸反应成功制备了具有亲水性的多异氰酸酯，可作为丙烯酸多元醇分散体的交联剂用来制备双组分水性聚氨酯。

1.4.2 水性聚氨酯在胶黏剂领域的应用

20 世纪 50 年代, Du Pont 公司开始研究水性聚氨酯胶, 刚开始水性聚氨酯胶黏剂的粘接强度不高, 但是随着水性聚氨酯乳液合成及改性工艺的发展, 水性聚氨酯胶黏剂在木材行业、软包装工业、汽车工业和制鞋工业等领域有着广泛的应用^[55]。我国自 70 年代初, 开始研究水性聚氨酯胶黏剂, 随着水性聚氨酯胶黏剂技术的突破, 目前已有一系列水性聚氨酯胶黏剂产品, 主要用于织物皮革涂饰、水性墨水基胶、真空吸塑、汽车内饰、PVC 覆膜、制作球类、制作鞋类等^[56]。

水性聚氨酯乳液的性能决定了胶黏剂的最终性能, 但大多数水性聚氨酯具有耐水性差、初粘力小、干燥时间长、固化慢等缺点, 必须对其进行改性。许戈文^[57]利用环氧树脂改性阳离子型水性聚氨酯乳液, 用于聚丙烯绒毛的粘接。研究发现, 室温固化后的胶黏剂产品对聚丙烯绒毛粘附力强, 另外胶膜的耐水性、耐溶剂性、手感优异, 获准应用于汽车内的装潢。杨冰^[58]以含羟基丙烯酸酯乳液为基体, 加入一定量的多异氰酸酯溶液改性, 经过分散处理后, 制备出一种可用于 PVC-U 型材料的水性聚氨酯胶黏剂体系。郭俊杰^[59]利用环氧树脂改性水性聚氨酯胶黏剂, 改性后的胶黏剂可用于复合薄膜的粘结, 研究发现, 环氧树脂改性水性聚氨酯胶黏剂对多种复合薄膜都有较强的粘接性能, 加入少量无害溶剂可加快胶黏剂的干燥速度。江苏教育学院和南京四寰合材所研究人员以 TDI 为多异氰酸酯、聚醚多元醇为大分子多元醇、DMPA 等为扩链剂制得了端羟基水性聚氨酯, 以 TDI 和 IPDI 为混合多异氰酸酯、以聚醚多元醇为大分子多元醇合成了可水分散异氰酸酯交联剂, 粘接聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚丙烯 (PET/PP) 复合薄膜, 研究发现, 该水性胶黏剂对 PET/PP 复合薄膜有较强的粘接性能, 剥离强度可达 2.5N/15mm, 另外该水性胶黏剂具有良好的稳定性和较长的适用期。

1.4.3 水性聚氨酯的其他用途

水性聚氨酯涂料与胶黏剂是目前应用的主要领域, 但是水性聚氨酯因其优良的综合性能以及环保性能, 其应用范围正快速扩大。

水性聚氨酯在染料领域有着广泛的应用前景。工业上常用的小分子染料不仅耐溶剂性和耐热性差, 而且使用过程中会造成环境污染; 而高分子染料尤其是水性高分子染料, 不仅具有耐溶剂、耐热、强度高等优点, 还可以避免对环境造成污染。胡先海^[60]利用丙酮法将小分子染料分散蓝 14 引入聚氨酯主链中合成出了一种水性聚氨酯/分

散蓝 14 高分子染料。

将天然高分子如纤维素、淀粉等代替常用的聚酯或聚醚多元醇可制备出具有生物可降解性水性聚氨酯材料。Lu^[61, 62]分别用油菜籽油和蓖麻油合成出了生物可降解的水性聚氨酯材料，加入热塑性淀粉改性，两种生物可降解的水性聚氨酯材料均具有良好的力学性能。

通过对水性聚氨酯掺杂锂盐或使用高电导率的聚合物与之复合，可以使其获得高的电导率。Cheng^[63]利用丙酮法合成了水性聚氨酯，将 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3\text{-PC}$ 掺入水性聚氨酯中，制得一种水性聚氨酯型的聚合物电解质，研究发现，温度为 25°C ， $\text{LiCF}_3\text{SO}_3\text{-PC}$ 掺入量为膜重的 70% 时，电解质的电导率最高，可达 $10^{-3}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

水性聚氨酯在其他领域也有潜在的应用。Wang^[64]以 IPDI、PPG、DMPA、LiOH 为主要原料合成锂离子型水性聚氨酯，将其与聚对苯乙炔混合经过一定工艺制得发光器件，结果表明，锂离子型水性聚氨酯可以作为一种很好的单组分电解质溶液。Yang^[65]制备了一种聚(2, 5-二甲氧基苯胺)/水性聚氨酯复合膜电致变色器件。该电致变色器件由三部分组成：水性聚氨酯旋涂在氧化锡(ITO)玻璃载片上，然后使 2, 5-二甲氧基苯胺在上面发生电化学聚合反应形成导电聚合物膜，作为器件的一个电极；涂有 WO_3 的 ITO 玻璃载片作为另一个电极；电池的电解质为掺入 LiClO_4 的浓缩聚氧化乙烯。研究发现，该器件具有明显的电致变色效应：当外加电压为 1.5 V 时显示深绿色，外加电压为 -1.5V 时显示淡蓝色。

1.5 本工作的目的及内容

目前合成革或者织物浸渍用的聚氨酯多为溶剂型聚氨酯，在生产过程中不仅要消耗数量巨大的溶剂，而且还会对环境及人身安全造成危害。随着化工产业必须适应国内外有关法律对企业环保节能的要求，开发环保型水性聚氨酯产品迫在眉睫。

目前合成水性聚氨酯的异氰酸酯多为 IPDI、TDI、HMDI^[66-68]等，而关于 MDI 型水性聚氨酯乳液的合成研究相对较少。MDI 来源广泛且价格低廉，有利于水性聚氨酯实现工业生产和降低产品的成本。MDI 分子相对比较规整，合成的聚氨酯分子链中硬段部分相对较大，有利于形成软硬段微相分离，从而提高了材料的性能^[69, 70]。MDI 有 4, 4'-MDI、2, 4'-MDI 和 2, 2'-MDI 等多种异构体，其中的 4, 4'-MDI、2, 4'-MDI 分子结构如图 1-2 所示。其中应用最多的是 4, 4'-MDI，由于 4, 4'-MDI 分子结构十分规整，在 MDI 的异构体中反应活性最高，而且室温下 4, 4'-MDI 是以固态形式存在，

使用前需加入融化,使得 MDI 型聚氨酯合成难度较大。而 2, 4'-MDI 具有较低的反应活性,由于分子的不对称,其结晶性能大大降低。MDI-50 是 4, 4'-MDI 与 2, 4'-MDI 各占 50%的混合物,常温下是液体,亚甲基的空间位阻效应使得苯环 2 位上的-NCO 基团反应活性比苯环 4 位上的-NCO 基团反应活性低很多,使得贮存过程中的二聚体杂质生成速度缓慢^[71]。因此 MDI-50 可以在常温下贮存和使用,降低了 MDI 型水性聚氨酯的合成难度。

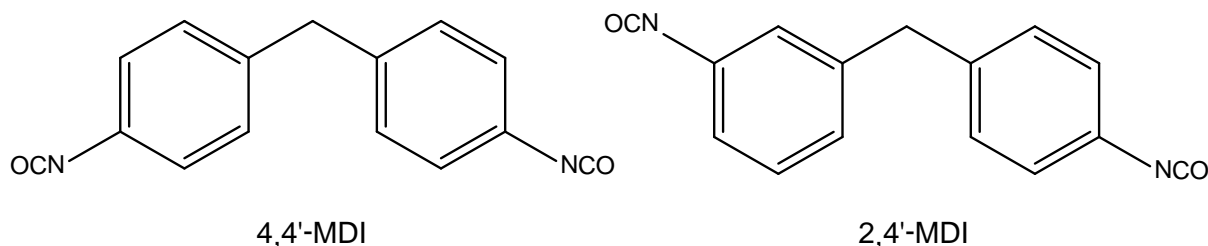


图 1-2 MDI 的分子结构

Fig. 1-2 The molecular structure of MDI

本工作的目的在于制备出 MDI 型水性聚氨酯乳液,优化合成配方及合成工艺,研究其性能。

工作内容包括:

1. 通过一步法制备了 MDI 型端羟基水性聚氨酯乳液,跟踪了反应进程,确定了反应时间。探讨了 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 值(R_1 值)、EG 用量、DMPA 含量对端羟基水性聚氨酯固含量的影响,还研究了 R_1 值和 DMPA 含量对乳液性能的影响,并采用水性封闭型异氰酸酯固化剂固化成膜,探讨了 R_2 值对固化膜性能的影响。
2. 通过预聚体法制备了 MDI 型单组份水性聚氨酯乳液,探讨了反应温度对单组份水性聚氨酯反应速率和分子量的影响,确定了反应体系的反应温度及各阶段反应时间,研究了预聚阶段的 R_3 值、扩链阶段的 R_4 值、羧基含量、TMP 用量对水性聚氨酯的分子量的影响。还探讨了 R_3 值、羧基含量、大分子二元醇种类、TMP 用量对单组份水性聚氨酯乳液的性质及固化膜力学性能、硬度、耐水性能的影响。加入有机硅氧烷对单组份水性聚氨酯进行改性,探讨了有机硅氧烷用量对单组份水性聚氨酯耐水性能的影响。

第二章 MDI 型端羟基水性聚氨酯的合成、表征及性能研究

2.1 引言

端羟基水性聚氨酯(hydroxyl-terminated waterborne polyurethane, HTWPU)是一种水性的含羟基组分,可以与水性封闭型异氰酸酯固化剂混合使用,也可以与亲水改性的多异氰酸酯组分分开包装作为双组份水性聚氨酯使用。端羟基水性聚氨酯的合成方法主要是一步法和预聚体法:一步法是指多异氰酸酯与过量的聚酯或聚醚多元醇、DMPA、小分子多元醇等反应生成含有羟基、羧基的多异氰酸酯,用氨中和后分散于水中形成端羟基水性聚氨酯乳液;预聚体法是指过量的多异氰酸酯先与聚酯或聚醚多元醇、DMPA 等反应,生成的产物用氨中和后再与含羟基官能团的链终止剂反应,得到羟基封端水性聚氨酯乳液。一步法与预聚体法相比,合成工艺简单,相对容易控制。关于水性聚氨酯乳液的合成工艺研究已经有很多报道^[24, 27, 72-79],为了制备出理想的端羟基 MDI 型水性聚氨酯乳液,我们以 MDI-50、聚己二酸一缩二乙二醇酯二元醇(polyethylene-diglycol adipate glycol, PDAG)、二羟甲基丙酸(dimethylolpropionic acid, DMPA)、乙二醇(ethylene glycol, EG)等为原料,通过一步法合成了端羟基水性聚氨酯乳液,利用二正丁胺法研究了温度对聚氨酯反应速率的影响,确定了反应时间。探讨了 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 值(R_1 值)、EG 用量、DMPA 含量对端羟基水性聚氨酯固含量的影响,还研究了 R_1 值和 DMPA 含量对乳液性能的影响,并采用水性封闭型异氰酸酯固化剂固化成膜,探讨了固化剂中的异氰酸酯基与端羟基水性聚氨酯中的羟基摩尔数之比(R_2 值)对固化膜性能的影响。

2.2 实验部分

2.2.1 原料与试剂

MDI-50, 工业级, 巴斯夫聚氨酯(中国)有限公司。

PDAG1000, 工业级, 巴斯夫聚氨酯(中国)有限公司, 使用前 120°C 真空干燥 2 小时。

PDAG1500, 工业级, 巴斯夫聚氨酯(中国)有限公司, 使用前 120°C 真空干燥 2

小时。

2, 2-二羟甲基丙酸(DMPA), 工业级, 湖州长盛化工有限公司, 使用前 120°C 干燥 2 小时。

乙二醇(EG), 分析纯, 江苏强盛功能化学股份有限公司, 使用前 120°C 干燥 2 小时。

三乙胺(triethylamine, TEA), 分析纯, 江苏强盛功能化学股份有限公司。

丙酮, 分析纯, 广州化学试剂厂, 使用前减压蒸馏提纯加分子筛除水。

二正丁胺(di-n-butylamine, DNBA), 化学纯, 上海润捷化学试剂有限公司

无水碳酸钠, 混合物, 汕头市光华化学厂, 使用前 105°C 烘 2 小时。

盐酸, 分析纯, 广州化学试剂厂。

溴酚蓝指示剂, 分析纯, 北京精益精化工有限责任公司。

去离子水, 实验室自制。

W-8035 型水性封闭型异氰酸酯固化剂, 工业级, 江苏摩尔新化工材料有限公司。

2.2.2 端羟基水性聚氨酯乳液的合成

一步法合成端羟基水性聚氨酯乳液的方案参照表 2-1, 具体合成步骤如下:

将经过除水处理的 PDAG、DMPA、EG 加入带有搅拌器、回流冷凝管、温度计和氮气保护的 500mL 四口烧瓶中, 置于 110°C 的恒温油浴锅中搅拌 0.5h, 待 DMPA 溶解完全后, 降温至 70°C, 加入一定量的 MDI-50。反应开始后, 利用二正丁胺法测定反应体系中异氰酸酯基含量随反应时间的变化, 待异氰酸酯基完全反应后, 得到端羟基聚氨酯预聚物, 反应过程中视体系粘度变化加入适量的丙酮。然后将反应体系降至室温, 加入 TEA 中和聚氨酯预聚物, 中和过程中加入适量丙酮调节粘度, 直至体系的 pH 值在 7-8 之间; 然后加入计量好的去离子水, 高速剪切乳化。得到端羟基水性聚氨酯乳液。具体合成线路如图 2-1 所示。

Fig. 2-1 Schematic diagram of synthetic route of -OH terminated WPU

按一定的比例将端羟基水性聚氨酯乳液和水性封闭型异氰酸酯固化剂，以及一定量的消泡剂、流平剂混合均匀，可得含有水性封闭异氰酸酯的水性聚氨酯乳液。将含有水性封闭型异氰酸酯的水性聚氨酯乳液倒入聚四氟乙烯所制的模具中，于室温条件下放置，待其干燥后将膜取出，再将膜置于烘箱中 50°C 下干燥 12h，之后将膜置于烘箱中 125°C 下固化 1h，固化后取出置于干燥器中，备用。

2.2.4 分析与测试

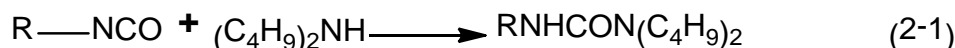
2.2.4.1 HTWPU 及 MDI 的红外测试

MDI 及端羟基水性聚氨酯预聚物的红外光谱采用 Vector33 傅里叶红外光谱仪测定。将 MDI 涂于压好的 KBr 片上, 将制备的端羟基水性聚氨酯预聚物用适量 THF 溶解后, 涂于压好的 KBr 片上, 经过红外灯干燥后进行红外测试。

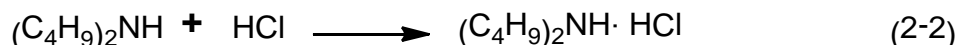
2.2.4.2 异氰酸酯基含量和反应终点的确定

采用二正丁胺滴定法^[80]测定在聚氨酯合成过程中体系的异氰酸酯基含量随反应时间的变化, 实验过程中每隔一定时间, 取少量样品进行异氰酸酯基含量的滴定。基本原理如下:

异氰酸酯基与二正丁胺反应:



盐酸标准溶液滴定过量的二正丁胺:



具体测试步骤如下:

称取 0.5g 左右的异氰酸酯样品, 精确至 0.0002g, 放入 250mL 具塞锥形瓶中, 注意不要把样品沾附在瓶壁上。加入 10mL 左右丙酮, 盖上瓶塞, 振荡摇晃使其充分溶解。移取 20mL 0.1mol/L 的二正丁胺丙酮溶液, 加入有异氰酸酯样品的锥形瓶中, 盖上瓶塞继续充分振荡摇晃 15-20min。滴入 4-6 滴溴酚蓝指示剂, 振摇均匀后用标准盐酸溶液滴定至溶液由蓝色变成黄色。按上述测定的方法同时进行空白实验。

异氰酸酯基含量用质量百分数表示, 计算公式如下:

$$W(NCO)/\% = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 0.0420}{m} \times 100\% \quad (2-3)$$

式中: V_1 ——空白试样消耗的盐酸标准溶液的体积, mL;

V_2 ——聚氨酯预聚物试样消耗的盐酸标准溶液的体积, mL;

c ——盐酸标准溶液的实际浓度, mol/L;

m ——试样的质量, g;

0.0420——与 1.00mL 盐酸标准溶液相当的异氰酸酯基的质量。

2.2.4.3 乳液固含量测试

用培养皿准确称取 1-2g 乳液，置于烘箱中 110℃ 中加热，每隔 30 分钟称其重量，直至两次质量差在 0.01g 以内。

2.2.4.4 乳液粒径及 Zeta 电位测试

水性聚氨酯乳液的粒径及 Zeta 电位采用马尔文公司的 Zetasizer Nano-ZS90 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测定。取 0.1g 左右的水性聚氨酯乳液，用去离子水将其稀释至固含量 0.2-0.3%左右的稀乳液，在 25℃ 下测试。

2.2.4.5 水性聚氨酯乳液的贮存稳定性

室温条件下，在 TDL80-2B 型离心机中以 3000r/min 转速离心沉降 15min，观察是否有沉淀，若无沉淀，可以认为有 6 个月的贮存稳定期^[81, 82]。

2.2.4.6 水性封闭型异氰酸酯固化剂的热重分析

水性封闭型异氰酸酯固化剂的热重分析(TG)采用 Netzch 公司的 TG209F3 热重分析仪进行测定，升温速率 10K/min。水性封闭型异氰酸酯固化剂经冷冻干燥后，取少量样品进行 TG 测试。

2.2.4.7 水性聚氨酯固化膜的力学性能测试

根据 GB 13022-91，将固化膜裁剪成 6mm×100mm 尺寸的哑铃形状，采用日本岛津公司的 AG-X plus 万能电子材料试验机在室温下进行测试，拉伸速率 100mm/min。拉伸强度定义为试样直至拉断时所受的拉伸应力，计算时采用的面积是断裂试样的原始截面面积。断裂伸长率定义为试样在拉断时的位移值与原长的比值，以百分比表示。

2.3 结果与讨论

2.3.1 MDI 及端羟基聚氨酯预聚物的红外表征

为了证明生成了 HTWPU，我们采用红外谱图对 MDI 及端 HTWPU 预聚物的进行了红外表征，如图 2-2 所示。在 MDI 的红外谱图中，2271cm⁻¹ 处的-NCO 的特征吸收峰十分明显，HTPU 的红外谱图中 2270cm⁻¹ 左右的吸收峰消失，说明-NCO 与过量-OH 反应完全。另外 3344cm⁻¹ 和 1533cm⁻¹ 处为 N-H 的特征吸收峰，1735cm⁻¹ 处为 C=O 的特征吸收峰。说明我们得到了预期的产物。

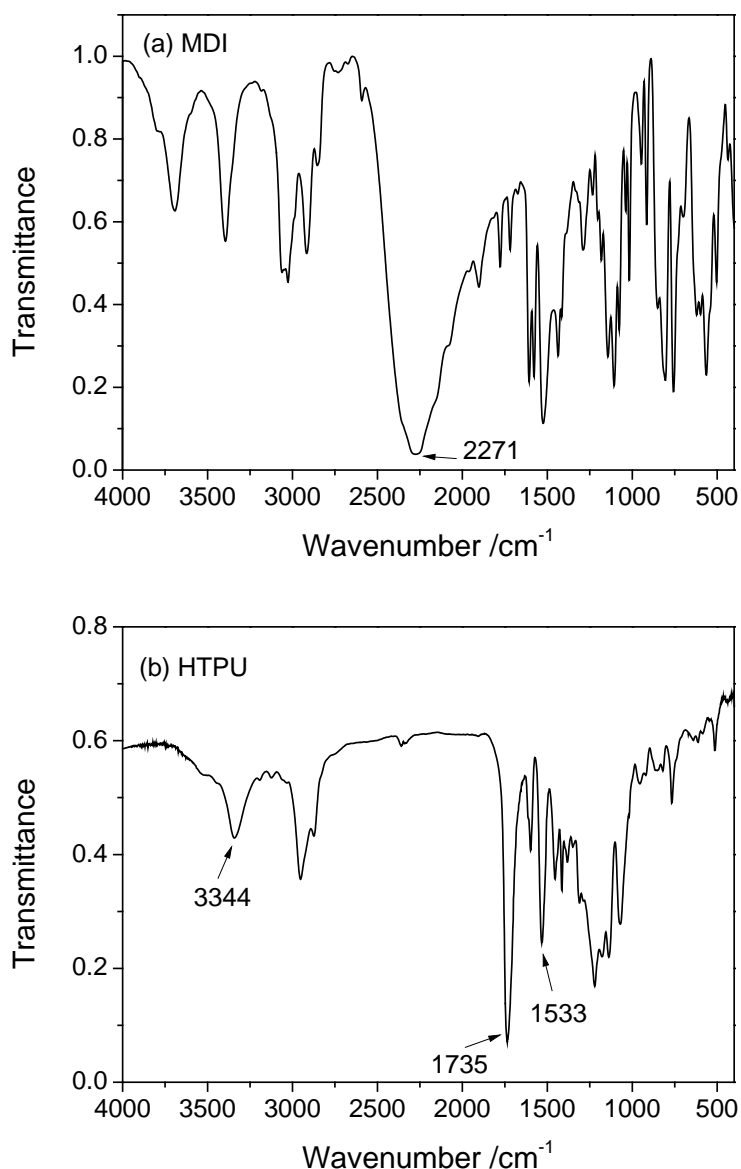


图 2-2 MDI 与 HTPU 的红外谱图: (a) MDI; (b) HTPU

Fig. 2-2 FTIR spectrum of MDI and HTPU: (a) MDI; (b) HTPU

2.3.2 端羟基水性聚氨酯的反应进程与反应时间的确定

本文定义一步法合成端羟基水性聚氨酯过程中, $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 值为 R_1 值, 以 MDI-50、PDAG1000、DMPA、EG、TEA 为原料, 固定 R_1 值为 1.1, DMPA 含量为 5wt%(相对于水性聚氨酯的质量), 中和度为 100%, 制备了端羟基水性聚氨酯。合成过程中每隔一定时间, 取少量样品进行 -NCO 基含量的滴定。将 -NCO 基团含量对反应时间作图, 如图 2-3 所示。通过图 2-3 可以看出, 反应开始后, 体系中 -NCO 基团含量迅速减少, 150min 后体系的异氰酸酯基团已经完全反应, 可以确定一步法合成端羟基

水性聚氨酯乳液的聚合反应时间为 3h。

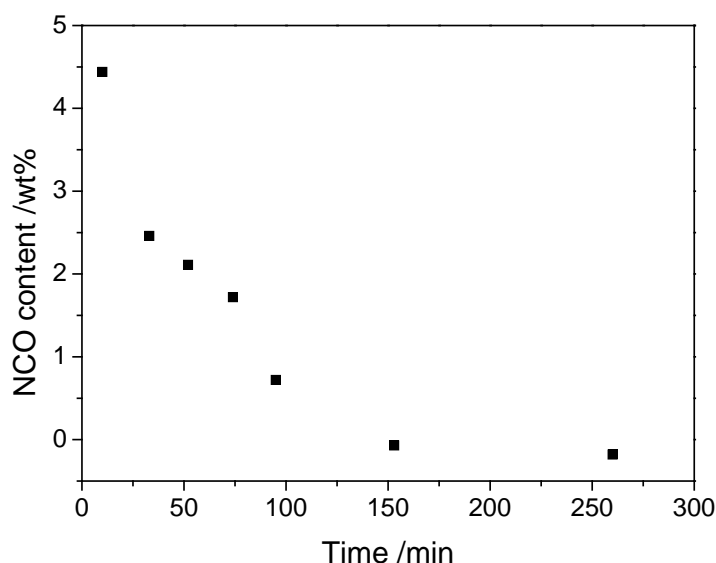


图 2-3 -NCO 含量与反应时间的关系

Fig. 2-3 The -NCO content as a function of reaction time

2.3.3 端羟基水性聚氨酯的固含量

自乳化水性聚氨酯是指分子链中含有亲水成分的聚氨酯，自乳化水性聚氨酯无需乳化剂即可形成稳定的乳液。在乳液形成过程中需要经历有机溶液相转变为水相的过程，这个过程称为相反转^[83]。根据自乳化水性聚氨酯的乳化机理，在相反转完成后，分散体系的黏度迅速下降，之后加入的水只起稀释的作用，而且会降低乳液的固含量。所以水性聚氨酯的固含量取决于相反转的难易，相反转完成时加入水的量对乳液的固含量起到决定作用。我们研究了 R_1 值、EG 用量、DMPA 含量对相反转完成时固含量的影响，结果如表 2-1 所示。

从表中可以看出端羟基水性聚氨酯的 R_1 值小于 1，随着 R_1 值的减小，相反转完成时的固含量减小，当 R_1 值为 0.6 时，加水观察不到相反转。这是由于 R_1 值越小，聚氨酯体系中的 -OH 越多，形成的氢键越多，需要更多的水来破坏氢键作用，从而使得相反转完成时的固含量减小。加入 EG 后使相反转完成时的固含量增大，随着 EG 用量的增加，固含量会增加。这是由于 EG 的加入使得聚氨酯链硬段含量增加，聚氨酯分子量降低，相反转所需水量降低。DMPA 含量对乳液相反转完成时的固含量有影响，一方面 DMPA 作为小分子引入聚氨酯主链中，硬段含量越高越有利于固含量的提高；另一方面 DMPA 为主要的亲水剂，乳化时形成偶极离子，DMPA 含量越高，体系

中的可电离离子对越多，越容易在水中分散。DMPA 含量在 4-5wt%最佳。

表 2-1 相反转完成时不同方案的水性聚氨酯乳液的固含量

Tab. 2-1 Solid content of WPU emulsion with different formulation at the phase inversion point

试样编号	MDI-50/mole	PDAG/mole	DMPA/mole	EG/mole	固含量/%
系列一：不同 R ₁ 值					
HTWPU-1	0.100	P ₁ : 0.105	0.075	0	观察不到相反转
HTWPU-2	0.100	P ₁ : 0.071	0.049	0	29.7
HTWPU-3	0.100	P ₁ : 0.065	0.045	0	34.3
HTWPU-4	0.100	P ₂ : 0.041	0.027	0.036	42.4
系列二：不同 EG 用量					
HTWPU-5	0.100	P ₁ : 0.038 P ₂ : 0.038	0.044	0	30.1
HTWPU-6	0.100	P ₁ : 0.022 P ₂ : 0.022	0.033	0.043	37.3
HTWPU-7	0.100	P ₂ : 0.041	0.027	0.036	42.0
HTWPU-8	0.100	P ₂ : 0.052	0.025	0.027	37.7
系列三：不同 DMPA 含量					
HTWPU-9	0.100	P ₂ : 0.041	0.027	0.036	42.4
HTWPU-10	0.100	P ₂ : 0.043	0.025	0.036	46.7
HTWPU-11	0.100	P ₂ : 0.045	0.022	0.037	41.5
HTWPU-12	0.100	P ₂ : 0.047	0.020	0.037	37.7

注1 P₁ 为 PDAG1500, P₂ 为 PDAG1000

2.3.4 端羟基水性聚氨酯乳液的性质

我们以 MDI、PDAG1000、DMPA、EG 为原料，DMPA 含量为 5wt%，EG 用量为 3wt%，研究了不同 R_1 值的 HTWPU 乳液的粒径与粒径分布、Zeta 电位以及贮存稳定性。如表 2-2 所示， R_1 值为 0.91 时 HTWPU 乳液的粒径要小于 R_1 值为 0.95 时 HTWPU 乳液的粒径，这是由于 R_1 值越小，软段大分子二元醇用量越多，软段占聚氨酯主链比例越大，HTWPU 乳液的粒径越小。 R_1 值越小，体系中 -OH 的量越多，亲水性越好，贮存越稳定。

表 2-2 不同 R_1 值的水性聚氨酯乳液的性质

Tab. 2-2 The properties of -OH terminated WPU emulsion with different R_1 ratio

R_1 值	粒径/nm	Zeta 电位/mV	贮存稳定性
0.91	102	-59.6	稳定
0.95	117	-50.4	稳定

我们以 MDI、PDAG1000、DMPA、EG 为原料， R_1 值为 0.95，EG 用量为 3wt%，研究了不同 DMPA 含量的水性聚氨酯乳液的粒径与粒径分布、Zeta 电位以及贮存稳定性，如表 2-3 所示，DMPA 含量越高，乳液的粒径越小，亲水性越好，贮存越稳定，当 DMPA 含量小于 4wt% 时，乳液粒径明显增大，贮存稳定性达不到要求。这是由于 DMPA 作为主要的亲水性基团，含量越高，越有利于聚氨酯在水中分散，乳液粒径越小，稳定性越好。

表 2-3 不同 DMPA 含量的端羟基水性聚氨酯乳液的性质

Tab. 2-3 The properties of -OH terminated WPU emulsion with different DMPA content

DMPA 含量/wt%	粒径/nm	Zeta 电位/mV	贮存稳定性
5.0	117	-50.4	稳定
4.5	147	-35.0	稳定
4.0	297	-30.9	有沉淀
3.5	862	-33.9	有沉淀

2.3.5 水性封闭型异氰酸酯固化剂的热重分析

我们采用热重分析法(TG)研究了水性封闭型异氰酸酯固化剂的解封温度，以确定

含有 W-8035 型水性封闭型异氰酸酯固化剂的水性聚氨酯乳液的固化温度。结果如图 2-4 所示, 该水性固化剂在 120°C 左右开始失重, 说明此时固化剂开始解封, 之后失重加快, 说明固化剂的解封速度加快, 此时-NCO 释放速度最快, 240°C 左右固化剂解封完全, 之后的失重是由于固化剂发生了其他化学键的断裂。我们确定 125°C 作为含有水性封闭型异氰酸酯固化剂的水性聚氨酯乳液的固化温度。

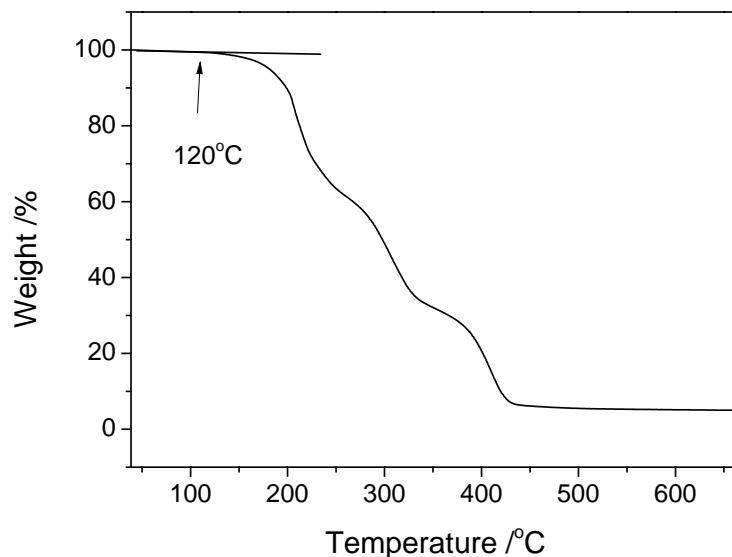
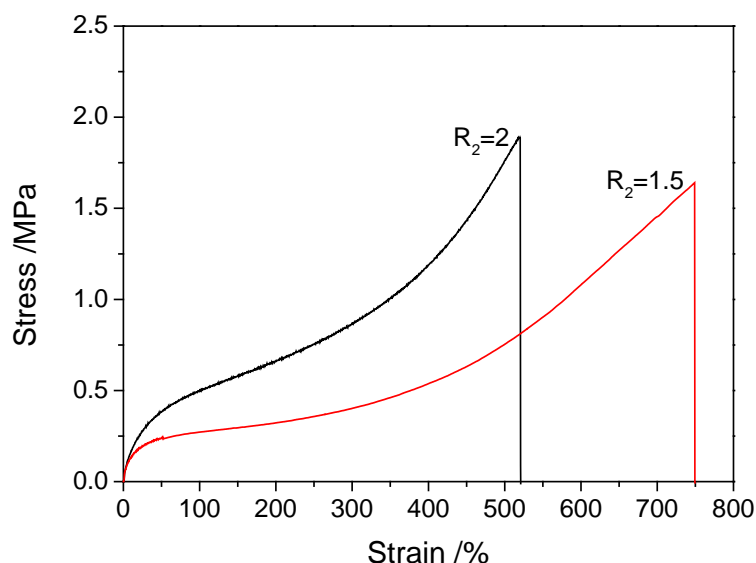


图 2-4 水性封闭型异氰酸酯固化剂的 TG 曲线

Fig. 2-4 TG curve of waterborne blocked isocyanate curing agent

2.3.6 水性聚氨酯乳液的固化及其膜的性能

我们根据固化剂解封后的异氰酸酯基数量和端羟基水性聚氨酯乳液中的羟基数量, 配制了不同 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 值(R_2 值)的含有水性封闭异氰酸酯固化剂的 WPU 乳液, 经过干燥后, 在 125°C 条件进行固化, 最后得到 WPU 固化膜。我们发现 WPU 固化膜有较多的气泡, 这可能是 W-8035 型水性封闭异氰酸酯固化剂在高温下解封释放出小分子封端剂的缘故, 气泡的存在严重影响了固化膜的外观和性能。不同 R 值的应力应变曲线如图 2-5 所示, 结果表明, 利用水性封闭型异氰酸酯固化剂固化后的水性聚氨酯的拉伸强度小于 2MPa, 断裂伸长率大于 500%。这可能是由于生成的聚氨酯的分子量比较小, 另外聚氨酯链中的软段含量比较高, 氢键数量少。随着 R_2 值的增大, 拉伸强度有一定的增大, 断裂伸长率降低。这是由于 R_2 值增大, 固化剂的用量增多, 固化过程中释放的异氰酸酯基增多, 体系中的生成的氨基甲酸酯增多, 氢键数量增多。

图 2-5 不同 R_2 值的水性聚氨酯固化膜的应力-应变曲线Fig. 2-5 The stress-strain curve of cured WPU film with different R_2 ratio

2.4 本章小结

通过一步法,以 MDI-50、PDAG、DMPA、EG、TEA 为原料,制备了端羟基水性聚氨酯乳液。利用二正丁胺法研究了聚合反应的进程,确定反应时间为 3h。探讨了 R_1 值、EG 用量、DMPA 含量对端羟基水性聚氨酯固含量、粒径、稳定性的影响。采用水性封闭型异氰酸酯固化剂固化成膜,探讨了固化阶段 R_2 值对固化膜力学性能的影响。结果表明,当 R_1 值为 0.95、EG 用量为 3%、DMPA 含量为 4-5wt% 时,聚氨酯乳液的固含量能达到 40% 以上,而且聚氨酯乳液的粒径在 100-200nm 之间,稳定性良好。用水性封闭型异氰酸酯固化剂固化端羟基水性聚氨酯,其固化膜容易有气泡,拉伸强度为 1.8MPa,断裂伸长率大于 500%。

第三章 MDI 型单组份水性聚氨酯乳液的合成、表征及性能研究

3.1 引言

MDI 型单组份水性聚氨酯乳液的制备方法主要包括一步法和预聚体混合法。在一步法中,将异氰酸酯、低聚物多元醇、扩链剂一起加入反应得到聚氨酯预聚物,然后在高速剪切条件下将聚氨酯预聚物分散于水中得到水性聚氨酯乳液;预聚体混合法主要包括两个步骤,首先二异氰酸酯或多异氰酸酯与低聚物二元醇或多元醇反应形成低分子量或中高分子量的端异氰酸酯基聚氨酯预聚物;然后加入扩链剂对预聚物进行扩链或加入含有端羟基的链终止剂对预聚物进行羟基化,然后在高速剪切作用下分散于水中形成水性聚氨酯乳液。在预聚体混合法制备单组份水性聚氨酯的过程中,预聚和扩链反应结束后的产物是端异氰酸酯基聚氨酯,在随后的乳化过程中,水与异氰酸酯基反应相当于扩链剂,或者也可以加入高活性的二元胺扩链,生成更高分子量的聚脲聚氨酯,从而使得单组份水性聚氨酯具有较好的力学性能、硬度、耐磨性和耐溶剂性。我们以 MDI-50 为多异氰酸酯,聚酯或聚醚多元醇为大分子多元醇,DMPA 为亲水性扩链剂,EG、TMP 为扩链剂、EDA 为后扩链剂,利用预聚体法制备了单组份水性聚氨酯乳液。利用二正丁胺法研究了反应温度对聚氨酯反应速率及分子量的影响,确定了反应温度与反应时间,研究了预聚阶段的 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 值(R_3 值)、扩链阶段的 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 值(R_4 值)、羧基含量、三羟甲基丙烷(Trimethylolpropane, TMP)用量对水性聚氨酯的分子量的影响。研究了单组份水性聚氨酯乳液的性能以及水性聚氨酯固化膜的力学性能、硬度、耐水性能,探讨了 R_3 值、羧基含量、大分子二元醇种类、TMP 用量对水性聚氨酯乳液及固化膜性能的影响。加入有机硅氧烷对单组份水性聚氨酯进行改性,探讨了有机硅氧烷对单组份水性聚氨酯耐水性能的影响。

3.2 实验部分

3.2.1 原料与试剂

MDI-50, 工业级, 巴斯夫聚氨酯(中国)有限公司。

PDAG1000, 工业级, 巴斯夫聚氨酯(中国)有限公司, 使用前 120°C 真空干燥 2

小时。

聚己二酸己二醇酯二元醇 1000(polyhexamethylene adipate glycol, PHAG), 工业级, 巴斯夫聚氨酯(中国)有限公司, 使用前 120°C 真空干燥 2 小时。

聚丙二醇 1000(polypropylene glycol, PPG), 工业级, 巴斯夫聚氨酯(中国)有限公司, 使用前 120°C 真空干燥 2 小时。

2, 2-二羟甲基丙酸(DMPA), 工业级, 湖州长盛化工有限公司, 使用前 120°C 干燥 2 小时。

乙二醇(EG), 分析纯, 江苏强盛功能化学股份有限公司, 使用前 120°C 干燥 2 小时。

三羟基丙烷(TMP), 化学纯, 上海润捷化学试剂有限公司, 使用前真空干燥 2 小时。

三乙胺(TEA), 分析纯, 江苏强盛功能化学股份有限公司。

丙酮, 分析纯, 广州化学试剂厂, 使用前减压蒸馏提纯加分子筛除水。

乙二胺(ethylenediamine, EDA), 分析纯, 江苏强盛功能化学股份有限公司。

二正丁胺(DNBA), 化学纯, 上海润捷化学试剂有限公司

盐酸, 分析纯, 广州化学试剂厂。

无水碳酸钠, 混合物, 汕头市光华化学厂, 使用前 105°C 烘 2 小时。

溴酚蓝指示剂, 分析纯, 北京精益精化工有限责任公司。

去离子水, 实验室自制。

γ -(2, 3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷, 工业级, 南京辰工有机硅材料有限公司

3.2.2 水性聚氨酯的合成

预聚体法合成水性聚氨酯的路线如图 3-1 所示, 合成方案参照表 3-1, 步骤如下:

(1)预聚阶段: 在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计和氮气保护装置的 500mL 四口烧瓶中加入计量好的聚酯或聚醚多元醇、DMPA, 置于 110°C 的恒温油浴锅中搅拌 0.5h 后, 降温至 60°C, 加入一定量的 MDI-50 反应 3h。反应过程中视体系黏度变化加入适量的丙酮。

(2)扩链阶段: 保持反应体系温度在 60°C, 加入计量好的 EG 或 TMP 对聚氨酯预聚物进行扩链, 反应持续 2h。反应过程中视体系黏度变化加入适量的丙酮。

(3)中和、乳化及后扩链阶段: 将反应体系降至室温, 加入 TEA 中和聚氨酯预聚

物，中和过程中加入适量丙酮调节粘度，直至体系的 pH 值在 7-8 之间。然后加入计量好的去离子水高速剪切乳化，在刚刚剪切分散的聚氨酯乳液中加入一定量的 EDA 水溶液进行后扩链，得到水性聚氨酯乳液。

表 3-1 水性聚氨酯的合成配方

Tab. 3-1 The different formulation of WPU

试样编号	MDI-50/ mole	大分子二元醇 /mole	DMPA/mole	EG/mole	TMP/mole	EDA/mole
系列一：不同 R ₃ 值						
WPU-1	0.084	P ₂ : 0.040	0.030	0.007	0	0.004
WPU-2	0.098	P ₂ : 0.039	0.031	0.010	0	0.004
WPU-3	0.112	P ₂ : 0.038	0.032	0.016	0	0.005
WPU-4	0.126	P ₂ : 0.037	0.033	0.023	0	0.005
系列二：不同羧基含量						
WPU-5	0.098	P ₂ : 0.045	0.025	0.010	0	0.004
WPU-6	0.098	P ₂ : 0.043	0.027	0.010	0	0.004
WPU-7	0.098	P ₂ : 0.041	0.029	0.010	0	0.004
WPU-8	0.098	P ₂ : 0.039	0.031	0.010	0	0.004
WPU-9	0.098	P ₂ : 0.037	0.033	0.010	0	0.004
系列三：不同大分子二元醇						
WPU-10	0.098	P ₂ : 0.039	0.031	0.010	0	0.004
WPU-11	0.098	P ₃ : 0.039	0.031	0.010	0	0.004
WPU-12	0.098	P ₄ : 0.039	0.031	0.010	0	0.004
系列四：不同 TMP 用量						
WPU-13	0.098	P ₂ : 0.041	0.029	0.010	0	0.004
WPU-14	0.098	P ₂ : 0.041	0.029	0.008	0.003	0.004
WPU-15	0.098	P ₂ : 0.041	0.029	0.006	0.005	0.004
WPU-16	0.098	P ₂ : 0.041	0.029	0.004	0.008	0.004
WPU-17	0.098	P ₂ : 0.041	0.029	0.002	0.010	0.004

注² P₂ 代表 PDAG1000, P₃ 代表 PHAG1000, P₄ 代表 PPG1000

3.2.3 有机硅氧烷改性水性聚氨酯乳液

将不同用量的 γ -(2, 3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷加入水性聚氨酯乳液中，充分搅拌均匀后，得到有机硅氧烷改性水性聚氨酯，将有机硅氧烷改性水性聚氨酯乳液倒入聚四氟乙烯所制的模具中，于室温条件下放置，待其干燥后将膜取出，再将膜置于烘箱中 80°C 下干燥 2h，制得有机硅氧烷改性水性聚氨酯膜，将膜放置在干燥器中，备用。

3.2.4 分析与测试

3.2.4.1 水性聚氨酯及合成原料的红外测试

水性聚氨酯及合成原料的红外光谱采用 Vector33 傅里叶红外光谱仪测定。将 MDI、PDAG、PHAG、PPG 涂于压好的 KBr 片上，将制备的水性聚氨酯膜用适量 THF 溶解后，涂于压好的 KBr 片上，经过红外灯干燥后进行红外测试。

3.2.4.2 异氰酸酯基含量和反应终点的确定

参照 2.2.4.2。

3.2.4.3 水性聚氨酯的分子量测试

采用美国 Waters 公司的凝胶渗透色谱仪(gel permeation chromatography, GPC)测试聚氨酯的分子量及其分布。测试时采用窄分布的聚苯乙烯作为标样，以四氢呋喃为流动相，测试流速为 1.0 mL/min，柱温 35°C。

3.2.4.4 水性聚氨酯乳液的粒径及 Zeta 电位测试

水性聚氨酯乳液的粒径及 Zeta 电位采用马尔文公司的 Zetasizer Nano-ZS90 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测定。取 0.1g 左右的水性聚氨酯乳液，用去离子水将其稀释至固含量 0.2-0.3%左右的稀乳液，在 25°C 下测试。

3.2.4.5 水性聚氨酯乳液贮存稳定性

室温条件下，在 TDL80-2B 型离心机中以 3000r/min 转速离心沉降 15min，观察是否有沉淀，若无沉淀，可以认为有 6 个月的贮存稳定期。

3.2.4.6 水性聚氨酯乳液的黏度测试

将乳液配成同一固含量，采用 NDJ-1 型旋转粘度计测试黏度，测试温度为室温，

每个样品测试 5 次，取最低值作为乳液的黏度。

3.2.4.7 水性聚氨酯固化膜的制备

将水性聚氨酯乳液倒入聚四氟乙烯所制的模具中，于室温条件下放置，待其干燥后将膜取出，再将膜置于烘箱中 80℃ 下干燥 2h，干燥后取出置于干燥器中，备用。

3.2.4.8 水性聚氨酯固化的力学性能测试

参见 2.2.4.7。

3.2.4.9 水性聚氨酯固化膜的硬度测试

采用 OYX-A 型邵氏硬度计测试其硬度，测试前将 6 块一定厚度的膜叠在一起作为测试样品，每个样品测量 3 次，取平均值。

3.2.4.10 水性聚氨酯固化膜的吸水率

将干燥好的水性聚氨酯膜裁剪成 3cm×3cm 的大小，称干膜的重量 m_d 。然后在室温条件下将其放入去离子水中浸泡 24 小时后取出，轻轻擦去表面的水分称吸水后膜的重量 m_1 ，进行 3 次平行试验，则吸水率 W_a 的计算公式如下：

$$W_a / \% = \frac{m_1 - m_d}{m_d} \times 100\% \quad (3-1)$$

3.2.4.11 水性聚氨酯固化膜的耐水解试验

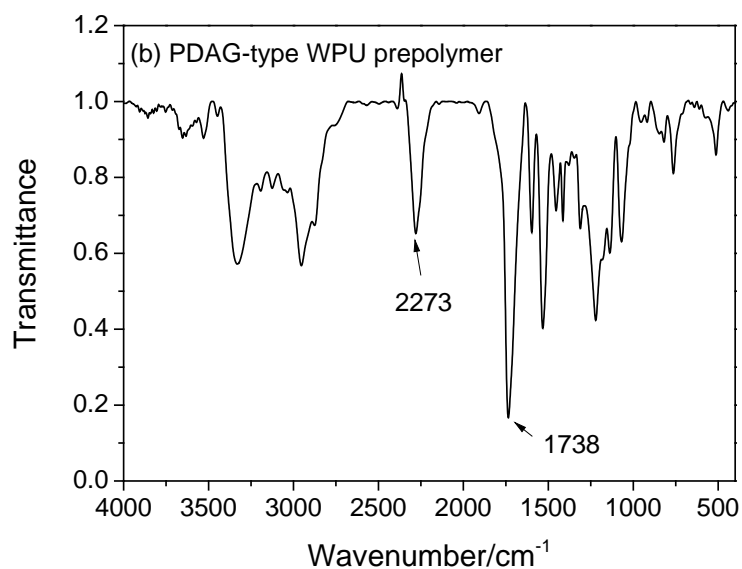
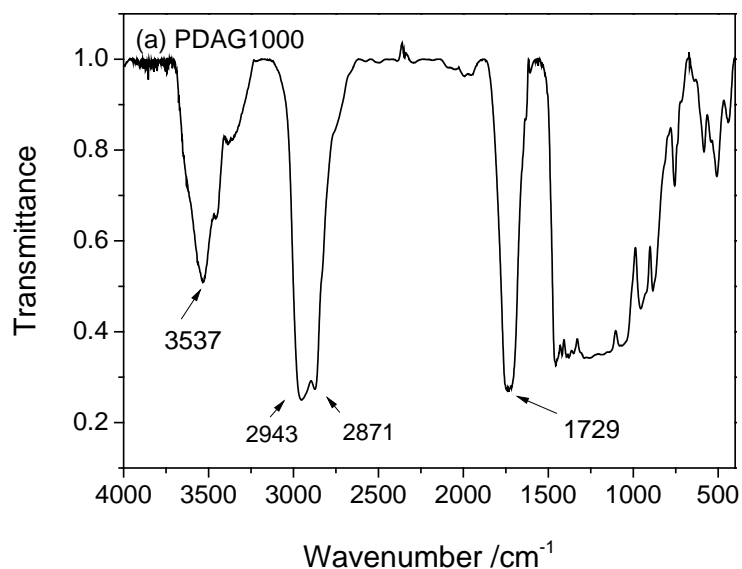
采用 SPX-150C 型恒温恒湿试验箱进行耐水解试验，将干燥好的水性聚氨酯固化膜放入恒温恒湿试验箱中 7 天，测试温度 65℃，湿度 95%。之后取出测力学性能。

3.3 结果与讨论

3.3.1 水性聚氨酯及原料的红外表征

为了证明反应生成了想要得到的水性聚氨酯，我们采用红外光谱对 MDI、PDAG 及水性聚氨酯、PHAG 及水性聚氨酯、PPG 及水性聚氨酯进行了表征。在 MDI 的红外谱图(图 2-2(a))中 2271cm⁻¹ 左右为-NCO 的特征吸收峰。在 PDAG1000 的红外谱图(图 3-2(a))中 3537 cm⁻¹ 为 O-H 的伸缩振动吸收峰，2943cm⁻¹ 和 2871cm⁻¹ 为亚甲基的伸缩振动吸收峰，1729cm⁻¹ 为酯键中 C=O 的伸缩振动吸收峰。在 PDAG 型水性聚氨酯预聚物的红外谱图(图 3-2(b))中 2273cm⁻¹ 的吸收峰仍然存在但是强度变小，说明过量

-NCO 与 -OH 反应后仍有部分 -NCO 未反应。而在 PDAG 型水性聚氨酯固化膜的红外谱图(图 3-2(c))中 2270cm^{-1} 左右的吸收峰消失, 说明在乳化或固化过程中剩余的 -NCO 与水反应完全, 使得 -NCO 的特征吸收峰消失, 3283cm^{-1} 处和 1691cm^{-1} 处分别为 N-H 键的伸缩振动吸收峰和 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1030cm^{-1} 处为 C-O-C 的特征吸收峰。



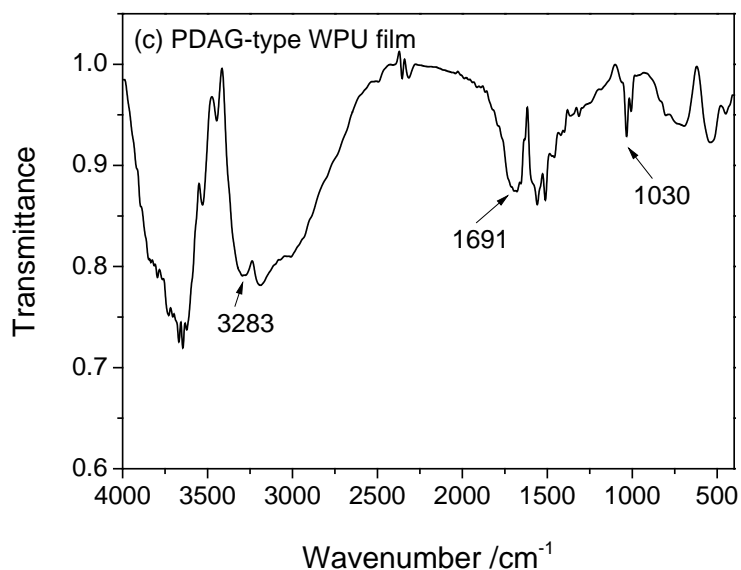
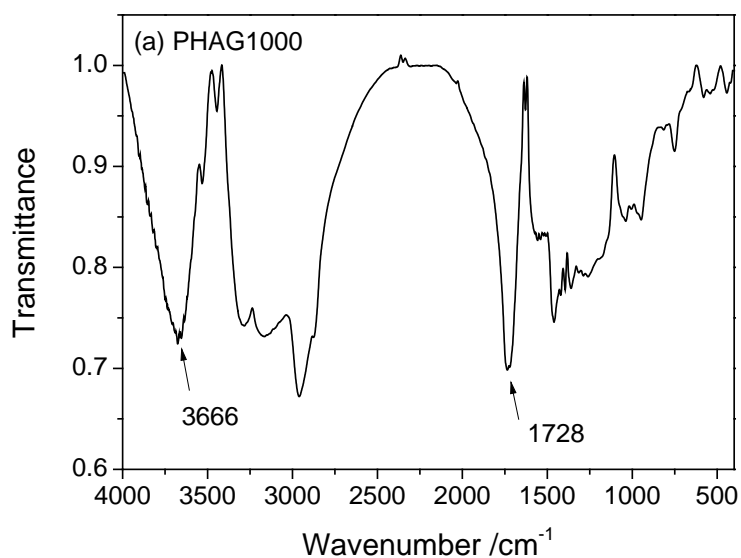


图 3-2 PDAG1000 及水性聚氨酯的红外谱图: (a) PDAG1000; (b) PDAG 型水性聚氨酯预聚物; (c) PDAG 型水性聚氨酯膜

Fig. 3-2 The FTIR spectrum of PDAG1000 and PDAG-type WPU: (a) PDAG1000; (b) PDAG-type WPU prepolymer; (c) PDAG-type WPU film

在 PHAG1000 的红外谱图(图 3-3(a))中, 3666cm^{-1} 处为 O-H 的伸缩振动吸收峰, 1728cm^{-1} 为酯键中 C=O 的伸缩振动吸收峰。在 PHAG 型水性聚氨酯的红外谱图(图 3-3(b))中, 3287cm^{-1} 和 1536cm^{-1} 处为 N-H 键的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰, 1737cm^{-1} 处 C=O 的伸缩振动吸收峰。



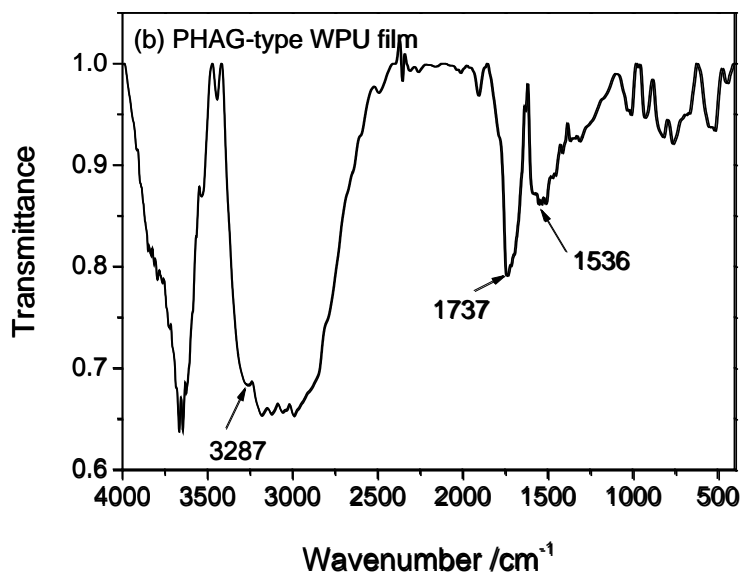
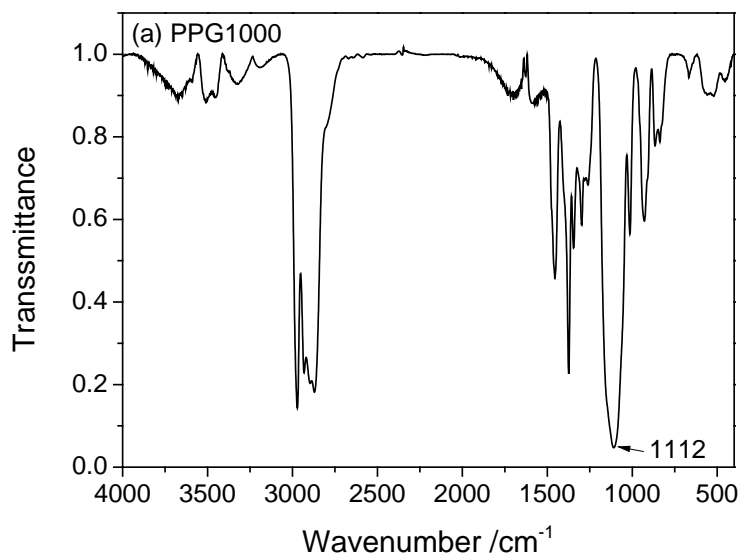


图 3-3 PHAG1000 及水性聚氨酯红外谱图

Fig. 3-3 The FTIR spectrum of PHAG1000 and PHAG-type WPU

在 PPG1000 的红外谱图(图 3-4(a))中, 1112cm^{-1} 处为 C-O-C 的特征吸收峰。在 PPG 型水性聚氨酯的红外谱图(图 3-4(b))中, 3320cm^{-1} 和 1537cm^{-1} 处为 N-H 键的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰, 1737cm^{-1} 处 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1074cm^{-1} 处为 C-O-C 的特征吸收峰。



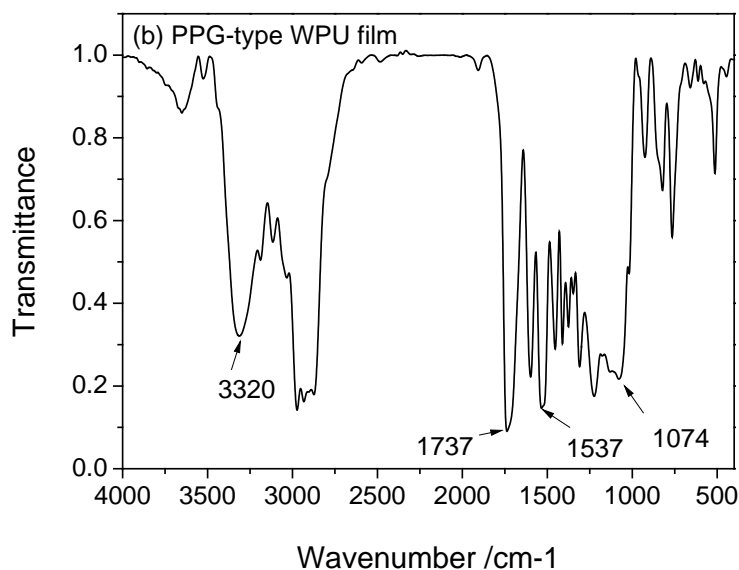


图 3-4 PPG1000 及水性聚氨酯红外谱图

Fig. 3-4 The FTIR spectrum of PPG1000 and PPG-type WPU film

3.3.2 反应温度对单组份水性聚氨酯反应速率与分子量的影响

通过预聚体法,以 MDI-50、PDAG1000、DMPA、EG、TEA、EDA 为原料,固定 R_3 值为 1.4, R_4 值为 1.1,羧基含量为 2.0wt%,中和度为 100%,在不同反应温度下在合成了水性聚氨酯。合成过程中每隔一定时间,取少量样品进行-NCO 基含量的滴定。将-NCO 基团含量对反应时间作图,如图 3-5 所示。

通过图 3-5 可以看出,无论在预聚阶段还是扩链阶段,反应开始后,体系中-NCO 基团含量均迅速减少,反应温度为 80 °C 时-NCO 基团含量减少速率大于 60°C;同一反应温度下,预聚阶段-NCO 基团含量减少的速率高于扩链阶段。在预聚阶段,反应温度为 80 °C 时,-NCO 基团在反应约 2 小时后达到稳定值;反应温度为 60 °C 时,-NCO 基团在反应约 2.5 小时后达到稳定值。在扩链阶段,反应温度为 80 °C 时, -NCO 基团在反应约 1 小时后达到稳定值;反应温度为 60 °C 时, -NCO 基团在反应约 100 分钟后达到稳定值。说明体系的反应速率与反应温度有很大关系,提高反应温度有助于提高体系的反应速率,缩短反应时间。考虑到 MDI 的高活性以及在合成中需要加入丙酮来控制体系的黏度,因此选择 60°C 为该体系的反应温度,预聚阶段的反应时间为 3h,扩链阶段的反应时间为 2h。

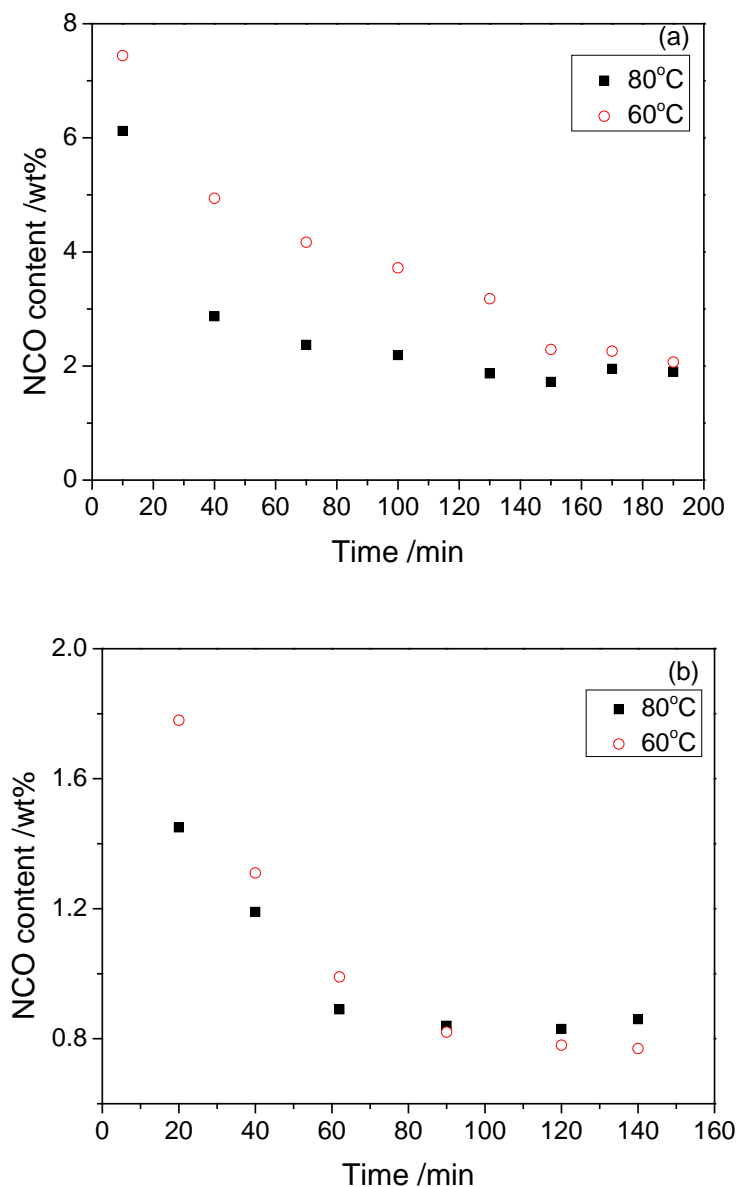


图 3-5 不同温度的-NCO 含量随反应时间的变化：(a) 预聚阶段；(b) 扩链阶段

Fig. 3-5 The -NCO content as a function of reaction time at different temperature: (a) prepolymerization stage; (b) chain-extension stage

不同温度下所得的聚氨酯的数均分子量 M_n 及其分布 M_w/M_n 如表 3-2 所示，结果表明 80°C 下反应所得的水性聚氨酯的分子量要略大于在 60°C 下反应所得的聚氨酯的分子量。这可能是由于温度越高，反应体系的粘度越低，越有利于聚氨酯分子链的运动从而增大了端-NCO 预聚物与扩链剂反应的几率。另外，温度越高，-NCO 与-OH 反应的活性越大，更有利于端-NCO 预聚物与扩链剂的反应，使反应更加均一，从而提高了聚氨酯的分子量。

表 3-2 不同反应温度的水性聚氨酯的分子量及其分布

Tab. 3-2 Molecular weight and distribution of the WPU at different temperature

反应温度/°C	数均分子量(M_n)	多分散性指数(M_w/M_n)
60	12500	3.1
80	13000	2.7

3.3.3 预聚阶段 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 值对分子量的影响

本文定义在预聚阶段开始时, 体系的 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 值为 R_3 值, 考察了不同 R_3 值对聚氨酯分子量的影响,。在 60°C 下, 固定 R_4 值为 1.1, 羧基含量为 2.0wt%, 中和度为 100%, 制备了不同 R_3 值的水性聚氨酯, 具体合成方案参照表 3-1。采用 GPC 测定水性聚氨酯的分子量。

GPC 测试结果如表 3-3 所示, 从表中可以看出水性聚氨酯的分子量随着 R_3 值的增大而减小。这是由于 MDI 在水性聚氨酯分子链中构成硬段, R_3 值越大, MDI 使用量越多, 水性聚氨酯分子链中的硬段所占比例越大, 从而使水性聚氨酯的分子量减小。

表 3-3 不同 R_3 值的水性聚氨酯分子量及其分布Tab. 3-3 Molecular weight and distribution of WPU with different R_3 ratio

R_3 值	M_n	M_w/M_n
1.2	15900	3.2
1.4	12500	3.1
1.6	11700	2.8
1.8	9600	3.2

3.3.4 扩链阶段 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 值对分子量的影响

本文定义在扩链阶段开始时, 体系的 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 值为 R_4 值, 考察了不同 R_4 值对水性聚氨酯分子量的影响。在 60°C 下, 固定 R_3 值为 1.4, 羧基含量为 2.0wt%, 中和度为 100%, 制备了不同 R_4 值的水性聚氨酯。采用 GPC 测定水性聚氨酯的分子量。

GPC 测试结果如表 3-4 所示, 结果表明 R_4 值越小, 水性聚氨酯的分子量越高。这是由于 R_4 值越小, 扩链剂用量越多, 体系中 -OH 基团数量越多, 增大了端-NCO 预聚物与扩链剂反应的几率, 聚氨酯预聚物在扩链阶段越能充分扩链, 所得的水性聚氨酯

分子量越大。 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 比值等于 1 时，理论上聚氨酯的分子量可以无限大。体系的黏度会急剧增大，从而反应难以控制甚至发生凝胶化。所以选用体系 R_4 值为 1.1。

表 3-4 不同 R_4 值的水性聚氨酯分子量及其分布

Tab. 3-4 Molecular weight and distribution of WPU with different R_4 ratio

R_4 值	M_n	M_w/M_n
1.2	11100	2.7
1.1	12500	3.1
1.05	14400	2.4

3.3.5 羧基团含量对分子量的影响

本文称羧基团的重量相对于聚氨酯重量的百分数为羧基团的含量(wt%)。考察了不同羧基含量对水性聚氨酯分子量的影响。在 60°C 下，固定 R_3 值为 1.4， R_4 值为 1.1，中和度为 100%，制备了具有不同羧基含量的水性聚氨酯，具体合成方案参照表 3-1。采用 GPC 测定水性聚氨酯的分子量。

GPC 测试结果如表 3-5 所示，水性聚氨酯中的羧基含量越高，分子量越小。这是由于含有羧基的 DMPA 是小分子二元醇，在水性聚氨酯分子主链中是硬段的组成部分，羧基含量越高，DMPA 用量越多，得到的水性聚氨酯分子链中的硬段含量越高，从而分子量越低。另外，在合成时发现，羧基含量越高，中和后的水性聚氨酯预聚体的粘度越大。这是由于聚氨酯预聚体属于离聚体，离聚体所带电荷量越高，大分子越伸展，离聚体黏度越高。聚氨酯预聚体粘度太大会给乳化阶段带来困难，所以羧基含量不宜太高。

3.3.6 TMP 用量对分子量的影响

本文称 TMP 的重量相对于水性聚氨酯重量的百分数为 TMP 用量(wt%)，三官能度扩链剂 TMP 在扩链阶段代替部分 EG。考察了 TMP 用量的变化对聚氨酯分子量的影响。在 60°C 下，固定 R_3 值为 1.4， R_4 值为 1.1、羧基含量为 1.8wt%、中和度为 100%，制备了不同 TMP 用量的水性聚氨酯。采用 GPC 测定水性聚氨酯的分子量。

GPC 测试结果如表 3-6 所示，从表中可以看出当加入 0.5wt% 的 TMP 时，水性聚氨酯的分子量基本不变，然后随着 TMP 用量的提高，水性聚氨酯的分子量逐渐增大，

TMP 的加入使得聚氨酯分子量的多分散性系数增大。这是由于 TMP 属于三官能度的小分子扩链剂，加入 TMP 不仅起到扩链的作用，还会使水性聚氨酯分子链中产生化学交联点，从而提高了聚氨酯分子量。但是在合成中发现，TMP 用量越多，聚氨酯分子链中的交联点越多，水性聚氨酯预聚体粘度越大，聚氨酯预聚体粘度太大会给乳化阶来困难。当 TMP 用量大于 2% 时。在合成过程中容易发生凝胶化，所以 TMP 用量不宜太多。

表 3-5 不同羧基含量的水性聚氨酯分子量及其分布

Tab. 3-5 Molecular weight and distribution of WPU with different carboxyl group content

羧基含量/wt%	M_n	M_w/M_n
1.4	17500	2.9
1.6	16300	2.9
1.8	13300	2.8
2.0	12500	3.1
2.2	11000	3.0

表 3-6 不同 TMP 用量的水性聚氨酯分子量及其分布

Tab. 3-6 Molecular weight and distribution of WPU with different TMP content

TMP 含量/wt%	M_n	M_w/M_n
0	13300	2.8
0.5	13000	3.0
0.9	14000	3.0
1.4	18800	3.0

3.3.7 水性聚氨酯乳液的性质

水性聚氨酯乳液的性质对其应用具有决定性作用，我们研究了 R_3 值、羧基含量、大分子二元醇种类、TMP 用量对水性聚氨酯乳液性质的影响。

不同 R_3 值的水性聚氨酯乳液的性质如表 3-7 所示，从表中可以看出，水性聚氨酯乳液粒径分布较窄，而且随着 R_3 值的增大，乳液粒径增大，这是由于 R_3 值越大，聚氨酯主链中的硬段含量越高，聚氨酯柔性降低，使得粒径增大。另外乳液的 Zeta 电位

均小于-50mv，贮存稳定性实验结果是稳定的，说明乳液的分散性较好，均有大于 6 个月的贮存稳定期。

表 3-7 不同 R₃ 值的水性聚氨酯乳液的性质

Tab. 3-7 The properties of WPU emulsion with different R₃ ratio

试样编号	R ₃ 值	粒径/nm	PDI	Zeta 电位/mV	贮存稳定性
WPU-1	1.2	32	0.117	-61.7	稳定
WPU-2	1.4	66	0.029	-58.3	稳定
WPU-3	1.6	82	0.064	-57.6	稳定
WPU-4	1.8	141	0.089	-60.0	稳定

不同羧基含量的的水性聚氨酯乳液的性质如表 3-8 所示，随着羧基含量的增加，乳液的粒径减小，黏度明显增加。这是由于羧基含量越高，粒子表面电荷密度越高，分散能越稳定，乳液粒径越小。羧基含量越高，粒子间的静电斥力越大，乳液黏度越大。另外当羧基含量为 1.4wt%时，乳液在贮存稳定性试验有沉淀析出，表明乳液不能达到贮存 6 个月的目标。

表 3-8 不同羧基含量的水性聚氨酯乳液的性质

Tab. 3-8 The properties of WPU emulsion with different -COOH content

试样编号	羧基含量/wt%	粒径/nm	PDI	Zeta 电位 /mV	黏度/mPa · s	贮存稳定性
WPU-5	1.4	120	0.073	-32.0	5	有沉淀
WPU-6	1.6	96	0.041	-52.5	45	稳定
WPU-7	1.8	84	0.066	-55.2	60	稳定
WPU-8	2.0	66	0.029	-58.3	75	稳定
WPU-9	2.2	51	0.114	-54.3	140	稳定

不同大分子二元醇种类的水性聚氨酯乳液的性质如表 3-9 所示，从表中可以看出，三种水性聚氨酯乳液都具有较小的粒径和粒径分布，乳液的亲水性和贮存稳定性良好。PDAG 型和 PHAG 型乳液粒径相差不大，而 PPG 型的水性聚氨酯乳液粒径要比其他两种聚酯二元醇型水性聚氨酯的乳液粒径小，这是由于 PPG 属于聚醚二元醇，醚基较酯基易旋转，使得其水性聚氨酯主链的柔顺性要好于种聚酯二元醇型水性聚氨酯，从而使得粒径较小。

表 3-9 不同大分子二元醇种类的水性聚氨酯乳液的性质

Tab. 3-9 The properties of WPU emulsion with different macromolecular diol type

试样编号	大分子二元醇种类	粒径/nm	PDI	Zeta 电位/mV	贮存稳定性
WPU-10	PDAG1000	66	0.029	-58.3	稳定
WPU-11	PHAG1000	69	0.090	-59.2	稳定
WPU-12	PPG1000	45	0.233	-59.1	稳定

不同 TMP 用量对水性聚氨酯乳液的性质影响如表 3-10 所示, 结果表明, 加入少量的 TMP 反而会使乳液粒径变小, 但是随着 TMP 用量的增多, 乳液的粒径逐渐增大。这是由于 TMP 属于三官能度的交联扩链剂, 会使聚氨酯链间产生交联。TMP 用量越大, 交联密度越高, 从而使乳液粒径增大。值得注意的是, 在合成过程中加入较多的 TMP 会使后期的乳化变得困难, 甚至在中和过程中产生凝胶化。所以为了有利于合成过程的控制, TMP 用量不宜过高, 用量为 1.4wt% 为宜。加入一定量的 TMP, 乳液的分散性与贮存稳定性仍然良好。

表 3-10 不同 TMP 含量的水性聚氨酯乳液的性质

Tab. 3-10 The properties of WPU emulsion with different TMP amount

试样编号	TMP 用量	粒径/nm	PDI	Zeta 电位/mV	贮存稳定性
WPU-13	0	84	0.066	-55.2	稳定
WPU-14	0.5	79	0.059	-59.8	稳定
WPU-15	0.9	99	0.087	-59.6	稳定
WPU-16	1.4	122	0.057	-59.9	稳定

3.3.8 水性聚氨酯固化膜的力学性能

MDI 分子相对比较规整, MDI 型水性聚氨酯分子链中硬段部分相对较大, 有利于形成软硬段微相分离, 从而具有良好的力学性能。我们研究了 R_3 值、羧基含量、大分子二元醇种类、TMP 用量对水性聚氨酯固化膜的拉伸性能的影响。

不同 R_3 值对水性聚氨酯膜力学性能的影响如图 3-6 所示。从图中可以看出, MDI 型单组份水性聚氨酯具有良好的力学性能, 拉伸强度可达 10MPa 以上。随着 R_3 值的增大, 水性聚氨酯膜的拉伸强度增大, 断裂伸长率减小。当 R_3 为较小时, 水性聚氨酯的拉伸行为类似于橡胶, 具有高达 500% 以上的断裂伸长率。当 R_3 值较大时, 水性聚

氨酯表现出类似韧性塑料的拉伸行为，具有明显的屈服现象，有较高的拉伸强度和较低的断裂伸长率，弹性模量较大。这是由于 R_3 值越大，聚氨酯的硬段含量越高，使得相互作用增强，强度增加。另外，氨基甲酸酯键越多，形成的氢键作用越强，使得水性聚氨酯变得硬而脆。

图 3-7 是不同羧基含量的水性聚氨酯膜的拉伸曲线，结果表明，随着羧基含量的增加，水性聚氨酯薄膜的弹性模量逐渐增加，拉伸强度逐渐增加，断裂伸长率逐渐降低。这是由于羧基含量增加，中和时形成的离子对越多，分子间的库仑力越强，而且羧基含量增加，DMPA 的使用量增加，使得聚氨酯链中的硬段含量增加，相互作用增强，从而使得水性聚氨酯的拉伸强度增加而断裂伸长率降低。

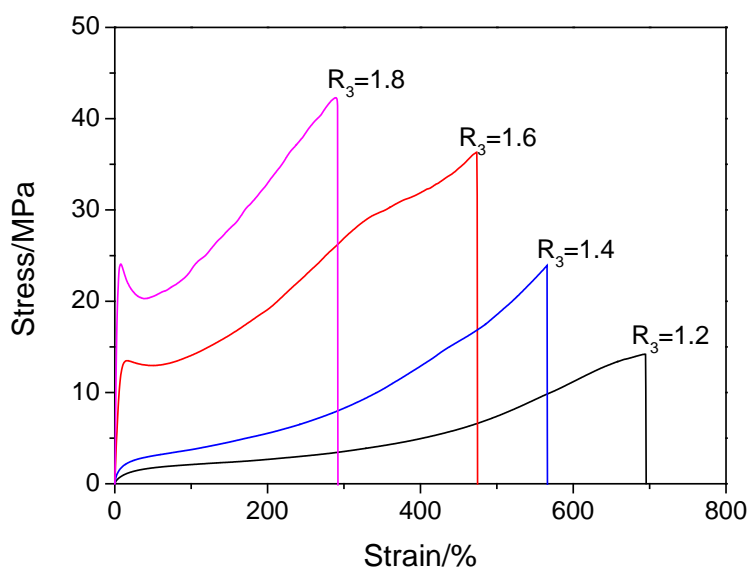


图 3-6 不同 R_3 值的水性聚氨酯的应力-应变曲线

Fig. 3-6 The stress-strain curve of the WPU with different R_3 ratio

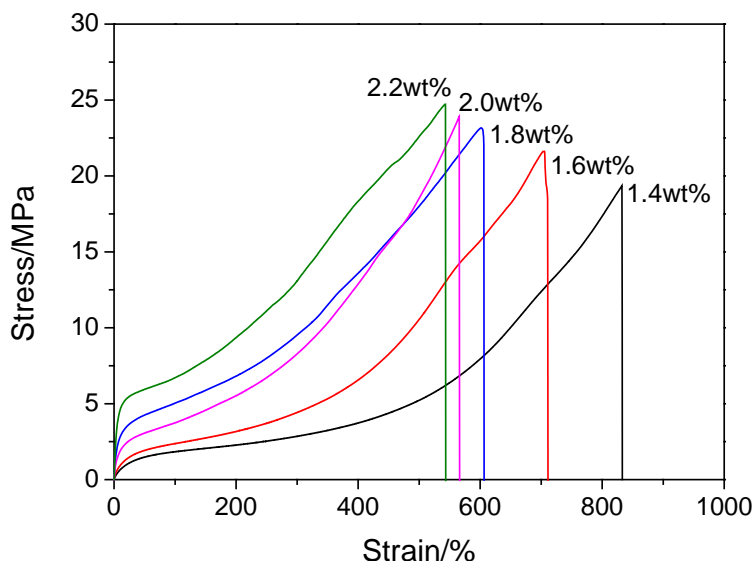


图 3-7 不同羧基含量的水性聚氨酯的应力-应变曲线

Fig. 3-7 The stress-strain curve of the WPU with different $-\text{COOH}$ content

不同大分子二元醇对水性聚氨酯膜力学性能的影响如图 3-8 所示。结果表明, PHAG 型水性聚氨酯具有很高的断裂强度, 而且具有较高的断裂伸长率。PDAG 型聚氨酯的断裂强度要小于 PHAG 型水性聚氨酯, 两者的断裂伸长率差别不大。而 PPG 型水性聚氨酯具有更好的断裂伸长率, 但是拉伸强度要明显小于 PHAG 型和 PDAG 型水性聚氨酯。这是由于大分子多元醇的结构对水性聚氨酯膜力学性能有较大的影响, PHAG 和 PDAG 属于聚酯型二元醇, PPG 属于聚醚型二元醇, 酯基比醚基形成更强的氢键, 使得 PHAG 型和 PDAG 型聚氨酯的内聚能高于 PPG 型聚氨酯, 但醚基比酯基具有更好的柔顺性, 所以 PDAG 型和 PHAG 型聚氨酯比 PPG 型聚氨酯有更高的拉伸强度但断裂伸长率较低。另外, PHAG 比 PDAG 结构更加规整, 有利于结晶, 软硬段的微相分离程度更高, 使得 PHAG 型聚氨酯比 PDAG 型具有更高的拉伸强度。

不同 TMP 用量对水性聚氨酯膜力学性能的影响如图 4-9 所示, 结果表明, TMP 的加入使水性聚氨酯薄膜的拉伸强度增加, 随着 TMP 用量的增加, 水性聚氨酯薄膜的拉伸强度逐渐增加。除 0.5wt% 外, 随着 TMP 用量的增加, 膜的断裂伸长率逐渐降低。这是由于 TMP 用量增加, 水性聚氨酯的交联密度增加, 聚氨酯膜变得硬而脆。

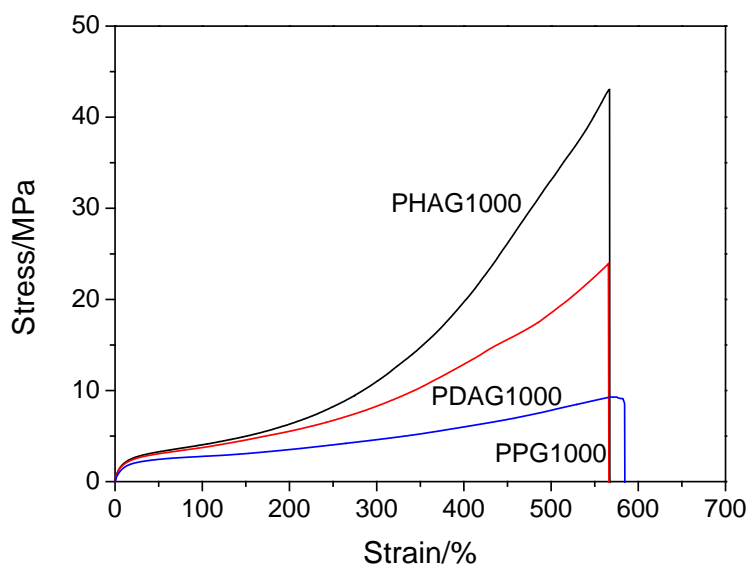


图 3-8 不同大分子二元醇的水性聚氨酯的应力-应变曲线

Fig. 3-8 The stress-strain curve of the WPU with different macromolecular diol

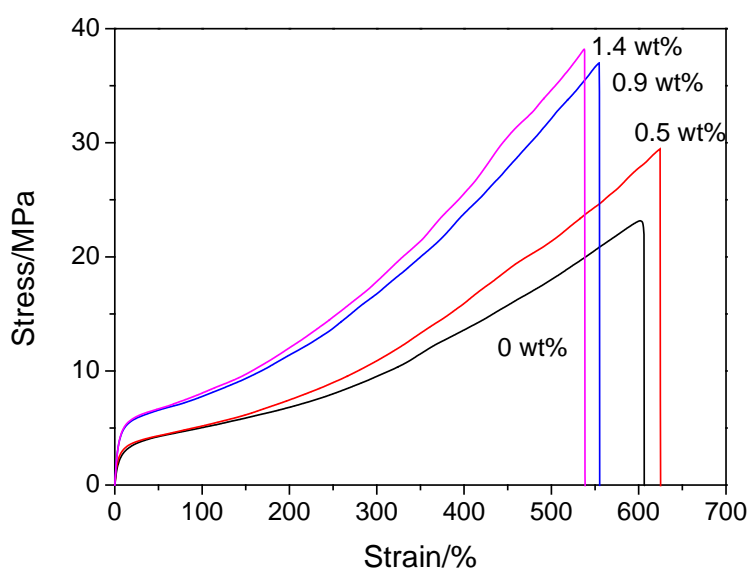


图 3-9 不同 TMP 含量的水性聚氨酯的应力-应变曲线

Fig. 3-9 The stress-strain curve of the WPU with different TMP amount

3.3.9 水性聚氨酯固化膜的硬度

我们采用邵氏硬度计测试了不同配方的水性聚氨酯固化膜的硬度，研究了水性聚氨酯硬度的影响因素。

不同 R_3 值的水性聚氨酯膜的硬度如图 3-10 所示，结果表明，随着 R_3 值的增大，水性聚氨酯膜的硬度显著增大，这是由于 R_3 值越大，聚氨酯中的氨基甲酸酯键越多，形成的氢键作用越强，软硬段微相分离程度越高，相当于物理交联密度越高，使得水性聚氨酯变得越硬。

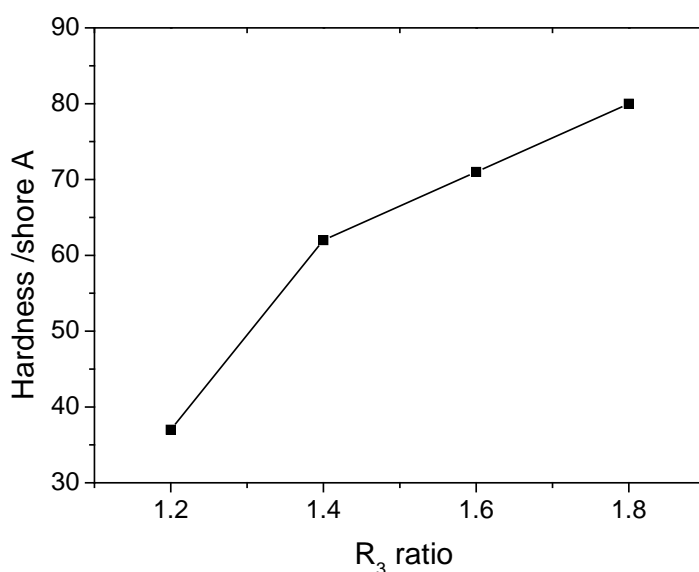


图 3-10 不同 R_3 值的水性聚氨酯的硬度

Fig. 3-10 The hardness of the WPU with different R_3 ratio

图 3-11 是不同羧基含量的水性聚氨酯膜的硬度，从图中可以看出，随着羧基含量的增加，水性聚氨酯薄膜的硬度逐渐增加，但是当羧基含量大于 2.0wt% 时，水性聚氨酯膜的硬度不再增加。这是由于羧基含量增加，中和时形成的偶极离子越多，也相当于水性聚氨酯物理交联点密度增加，水性聚氨酯变硬。但是当羧基含量达到一定程度时，可能会使偶极离子作用力的贡献达到饱和，从而物理交联点密度不再增加，硬度也不再增加。

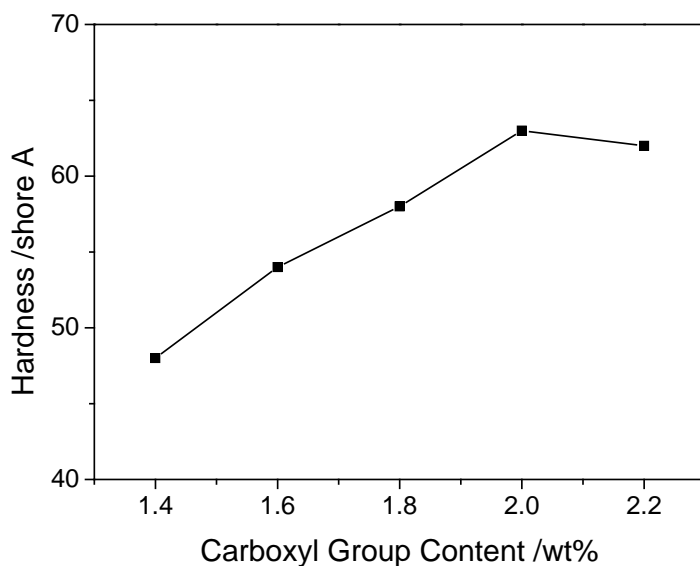


图 3-11 不同羧基含量的水性聚氨酯的硬度

Fig. 3-11 The hardness of the WPU with different -COOH content

不同大分子二元醇对水性聚氨酯膜力学性能的影响如图 3-12 所示，结果表明，PDAG 型和 PHAG 型水性聚氨酯的硬度要明显大于 PPG 型水性聚氨酯。这是由于 PHAG 和 PDAG 属于聚酯型二元醇，PPG 属于聚醚型二元醇，酯基比醚基形成更强的氢键，使得 PHAG 型和 PDAG 型聚氨酯的内聚能高于 PPG 型聚氨酯。

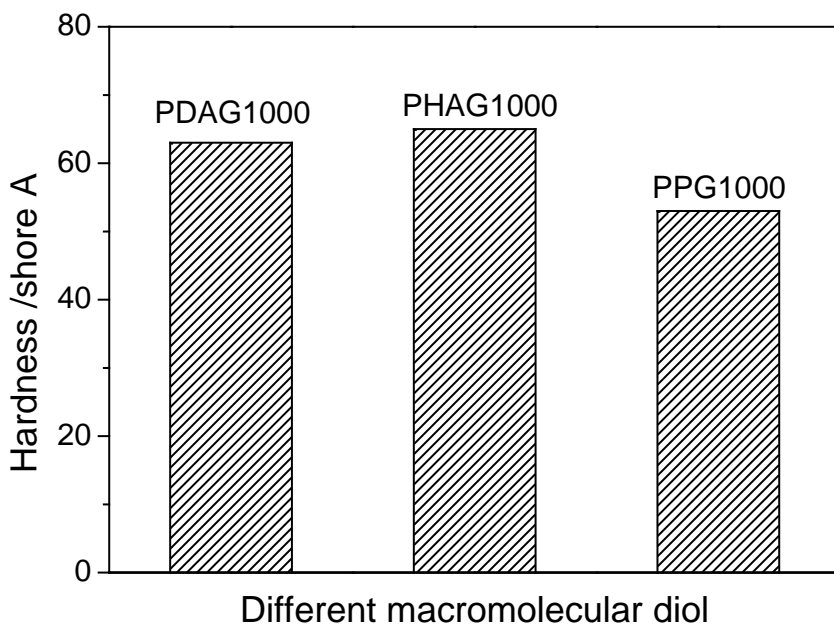


图 3-12 不同大分子二元醇的水性聚氨酯的硬度

Fig. 3-12 The hardness of the WPU with different macromolecular diol

不同 TMP 用量对水性聚氨酯膜的硬度的影响如图 3-13 所示,结果表明,随着 TMP 用量的增加,水性聚氨酯薄膜的硬度逐渐增加,这是由于 TMP 用量增加,水性聚氨酯膜中的化学交联点增多,使聚氨酯膜变得越来越硬。

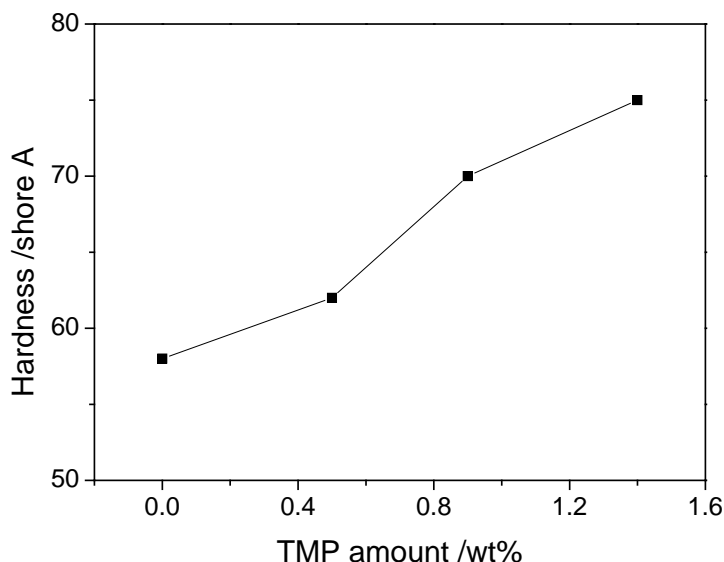


图 3-13 不同 TMP 含量的水性聚氨酯的硬度

Fig. 3-13 The hardness of the WPU with different TMP amount

3.3.10 水性聚氨酯固化膜的耐水性

耐水性是水性聚氨酯的一个重要的指标,一方面水进入聚氨酯分子之间,与分子中的氨基甲酸酯产生氢键,从而大大减弱聚氨酯分子链间的氢键作用,使得聚氨酯的力学性能显著降低,这一作用是可逆的。另一方面,水使聚氨酯中的酯基、氨基甲酸酯基、醚基等产生水解作用,聚氨酯链段被水解成较短的链段,而羧基又可以催化水解过程,该过程是不可逆的。耐水性可以通过吸水率及水解后的强度保留率两个指标来说明。

3.3.10.1 水性聚氨酯的吸水率

我们将切成 $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ 大小的水性聚氨酯固化膜放置在去离子水中 24 小时,测试了不同配方的水性聚氨酯膜的吸水率,探讨了 R_3 值、羧基含量、大分子二元醇种类、TMP 用量对吸水率的影响。

R_3 值对水性聚氨酯固化膜吸水率的影响如图 3-14 所示,从图中可以看出,随着 R_3 值的增大,水性聚氨酯膜的吸水率显著减小,从 20.0%下降至 7.7%。当 R_3 值较大

后，聚氨酯膜的吸水率变化较小， R_3 值从 1.6 增加到 1.8 时，吸水率从 8.7% 降低到了 7.7%。这是由于羧基是聚氨酯分子链中主要的亲水基团，酯基易水解，当羧基含量一定时， R_3 值越大，聚氨酯中的硬段含量越高，软段大分子多元醇含量越少，酯基的数量越少，使得聚氨酯膜的吸水率越小。当 R_3 值增大到一定程度后，酯基虽然继续减少，但是此时羧基决定了吸水率，使得吸水率降低不明显。

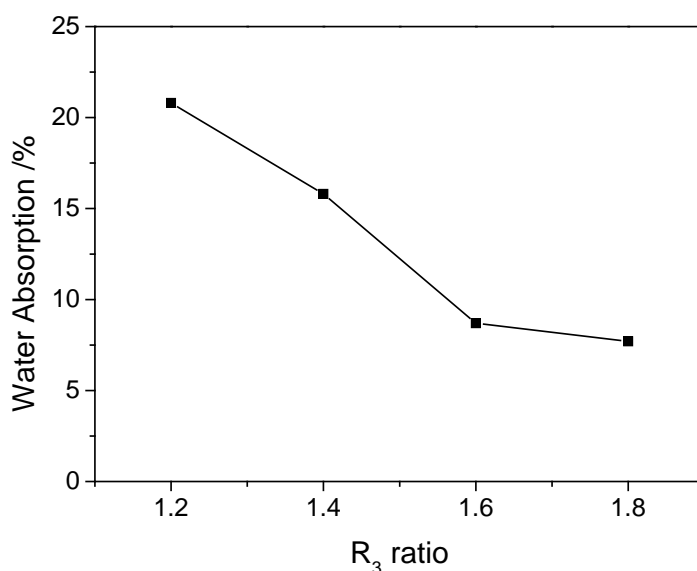


图 3-14 不同 R_3 值的水性聚氨酯的吸水率

Fig. 3-14 The water absorption of the WPU with different R_3 ratio

羧基是影响聚氨酯薄膜吸水率的另一重要因素，其影响如图 3-15 所示，从图中可以看出，随着羧基含量的增加，聚氨酯膜的吸水率从 7.9% 增加至 15.9%，当羧基含量达到 2.0wt% 以上时，吸水率基本不变。这是由于羧基是聚氨酯链中主要的亲水性基团，当羧基含量增加，一方面使得聚氨酯链的亲水性增加，吸水率增加。另一方面当羧基含量增加到一定程度时，聚氨酯链中的软段含量降至较低水平，软段含量的降低使得吸水率有下降的趋势，两方面作用部分抵消，可能会使得聚氨酯的吸水率维持不变。

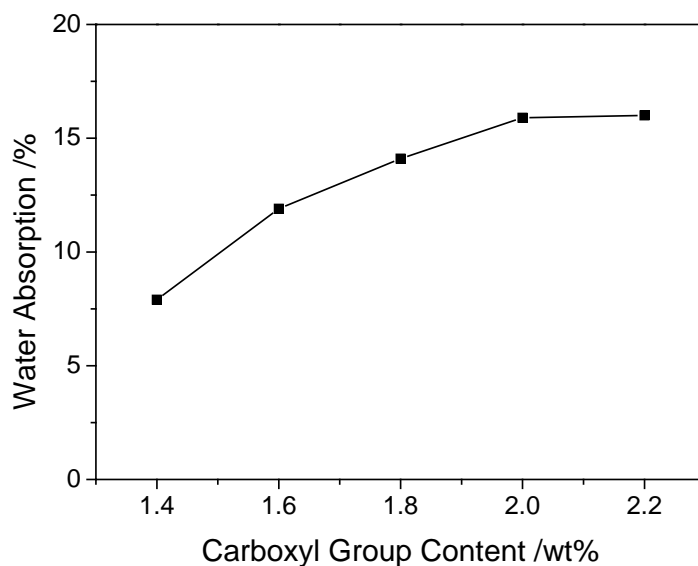


图 3-15 不同羧基含量的水性聚氨酯的吸水率

Fig. 3-15 The water absorption of the WPU with different -COOH content

不同大分子二元醇作为软段时,水性聚氨酯膜的吸水率如图 3-16 所示。结果表明 PPG1000 型聚氨酯膜的吸水率为 11.8%,在二者之中最低。PHAG1000 型聚氨酯的吸水率比 PDAG1000 型聚氨酯吸水率小一点,分别为 14.5%和 15.9%。这是由于 PPG1000 中的醚基比 PHAG1000 和 PDAG1000 中的酯基更不易水解,使得 PPG1000 型水性聚氨酯膜的吸水率相对较低,而 PHAG1000 的结晶性比 PDAG1000 好,使得 PHAG1000 型水性聚氨酯膜的吸水率比 PDAG1000 型吸水率要小一些。

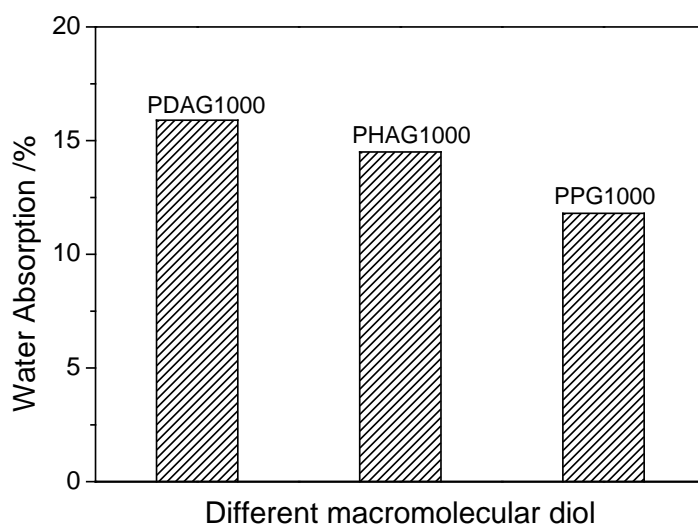


图 3-16 不同大分子二元醇的水性聚氨酯的吸水率

Fig. 3-16 The water absorption of the WPU with different macromolecular diol

TMP 用量对水性聚氨酯膜的吸水率的影响如图 3-17 所示, 结果表明加入 0.4wt%TMP 时, 水性聚氨酯膜的吸水率有一点增加, 从 14.1%增加到 15.5%。随着 TMP 用量的进一步增加, 吸水率开始减小, 从 15.5%降低至 11.5%。加入少量的 TMP 时, 体系的化学交联点比较少, 对聚氨酯膜的吸水率影响不大, 随着 TMP 用量的增加, 体系中的化学交联点逐渐增多, 使得聚氨酯的吸水率降低, 但是 TMP 用量的用量为 2wt%时, 水性聚氨酯的合成过程中的中和阶段难以控制, 甚至发生凝胶化, 所以 TMP 用量不能超过 1.4wt%, 这也使得水性聚氨酯膜的吸水率降低不明显。

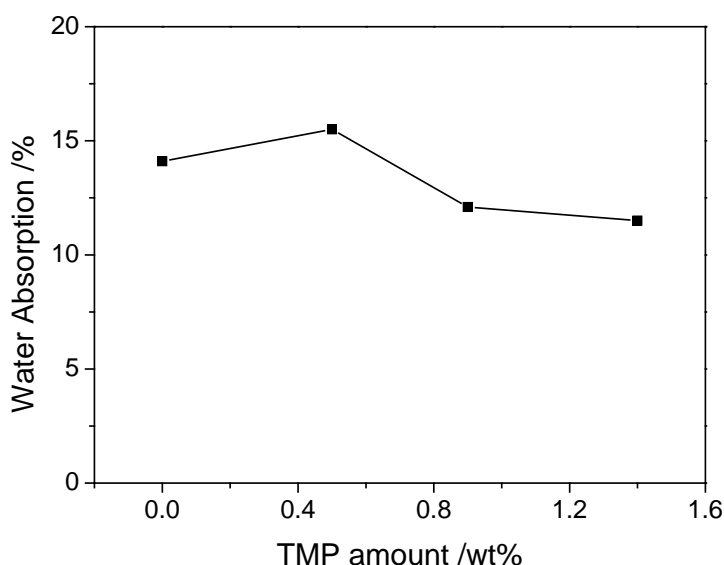


图 3-17 不同 TMP 含量的水性聚氨酯的吸水率

Fig. 3-17 The water absorption of the WPU with different TMP amount

3.3.10.2 水性聚氨酯的水解性能

我们对水性聚氨酯膜进行水解实验, 得到水解后的膜, 再制样进行拉伸测试, 可测得水性聚氨酯膜水解后的强度。水性聚氨酯膜水解后的拉伸强度与水解前的拉伸强度之比称为强度保留率, 以百分数表示, 计算公式如下:

$$S_r / \% = \frac{\sigma_h}{\sigma} \times 100\% \quad (4-2)$$

不同 R_3 值的水性聚氨酯膜水解后的力学性能及强度保留率如图 3-18 至和图 3-19 所示, 从图中可以看出, 与图 3-6 比较, 水解后聚氨酯膜的力学性能显著降低, R_3 值越小, 力学性能降低的越明显。随着 R_3 值的增大, 膜的强度保留率逐渐增大, 当 R_3 为 1.2 时, 强度保留率仅为 9%, 但当 R_3 值增大到 1.8 时, 强度保留率能达到 58%。

这是因为 R_3 值越大，聚氨酯分子链中的软段越少，使得酯基的数量越少，酯基是聚氨酯分子链中水解的主要基团，酯基的数量越少，聚氨酯的水解程度降低，强度保留率越高。

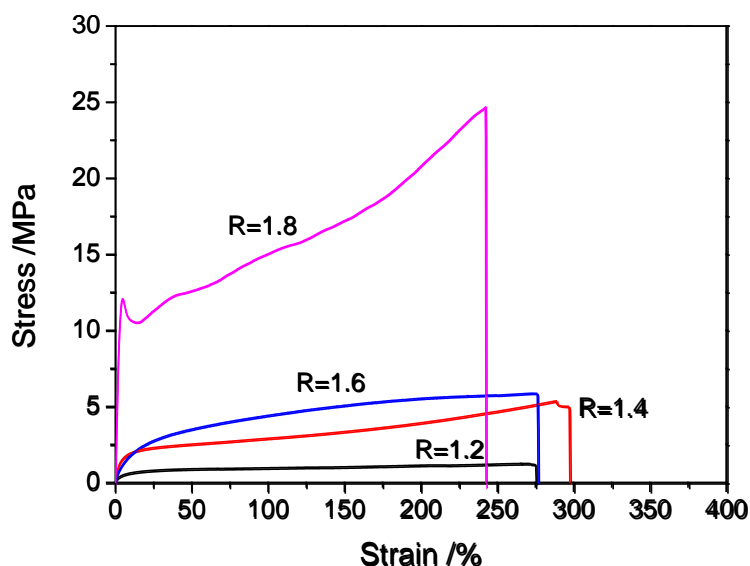


图 3-18 不同 R_3 值的水性聚氨酯膜水解后的应力-应变曲线

Fig. 3-18 The stress-strain curve of the WPU with different R_3 ratio after hydrolysis test

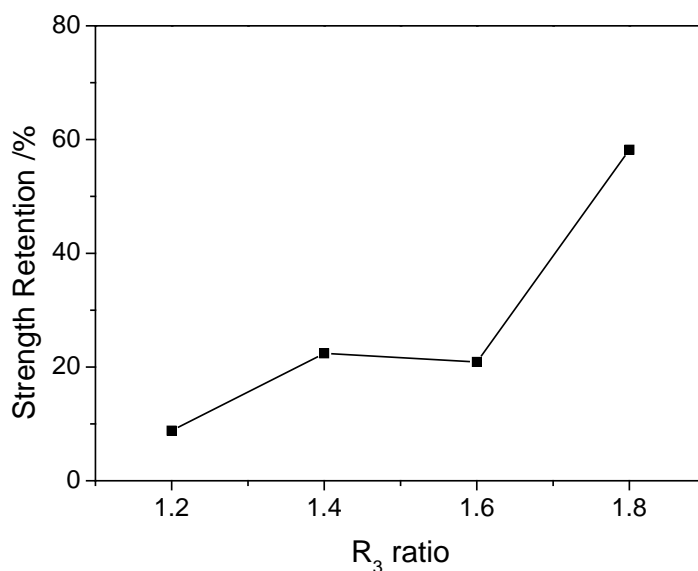


图 3-19 不同 R_3 值的水性聚氨酯膜的强度保留率

Fig. 3-19 The strength retention of the WPU with different R_3 ratio

不同羧基含量的水性聚氨酯膜水解后的力学性能及强度保留率如图 3-20 和图 3-21 所示，结果表明，与图 3-7 相比，水解试验后的聚氨酯膜的力学性能显著降低，拉伸强度在 5MPa 左右。膜的强度保留率在 18%-25%之间，变化不大。随着羧基含量

的增大，聚氨酯膜的强度保留率有降低的趋势。这是由于羧基含量越高，一方面使得聚氨酯分子链中的硬段含量增加，软段含量减少，酯基数量减少，水解程度有减少的趋势；另一方面，羧基会促进酯基的水解反应，使得聚氨水解程度增大。两方面作用都会对聚氨酯膜的强度保留率产生影响。

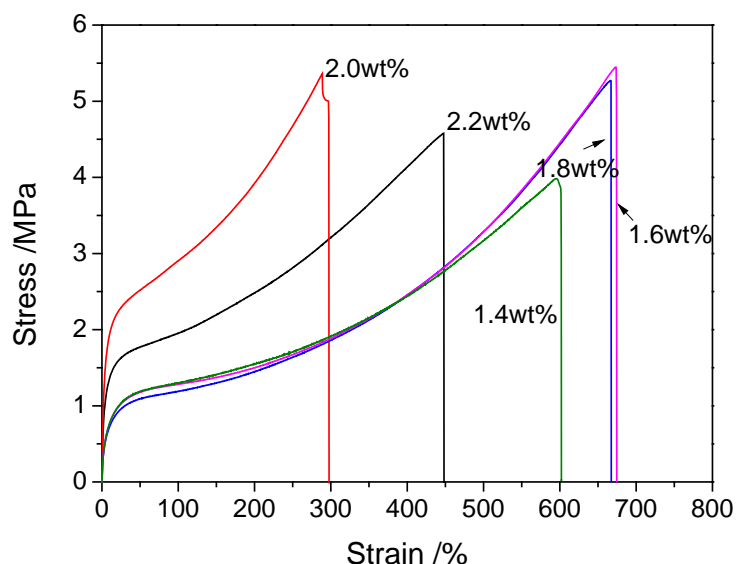


图 3-20 不同羧基含量的水性聚氨酯膜水解后的应力-应变曲线

Fig. 3-20 The stress-strain curve of the WPU with different $-\text{COOH}$ content after hydrolysis test

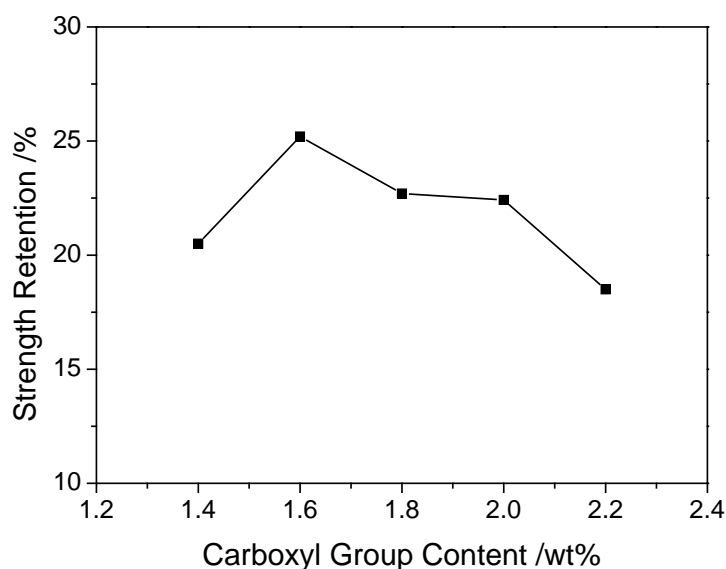


图 3-21 不同羧基含量的水性聚氨酯膜的强度保留率

Fig. 3-21 The strength retention of the WPU with different $-\text{COOH}$ content

不同大分子二元醇的水性聚氨酯膜水解后的力学性能及强度保留率的如图 3-22

和图 3-23 所示,从图中可以看出,与图 3-8 相比,水解试验后聚氨酯膜的力学性能显著降低。水解实验后,PHAG 型和 PDAG 型聚氨酯比 PPG 型聚氨酯膜具有较大的拉伸强度,但 PPG 型 WPU 膜的强度保留率为 36%,明显高于 PHAG 型与 PDAG 型 WPU。这是由于 PPG 软段大分子中的醚基的耐水解性能明显好于 PDAG 和 PHAG 中的酯基,使得 PPG 型 WPU 的水解程度明显低于 PDAG 型和 PHAG 型 WPU。PHAG 型 WPU 的强度保留率为 14%,低于 PDAG 型 WPU。这可由于水解前 PHAG 型 WPU 的拉伸强度比 PDAG 型 WPU 的拉伸强度高得多,而水解后两者强度差别不大。

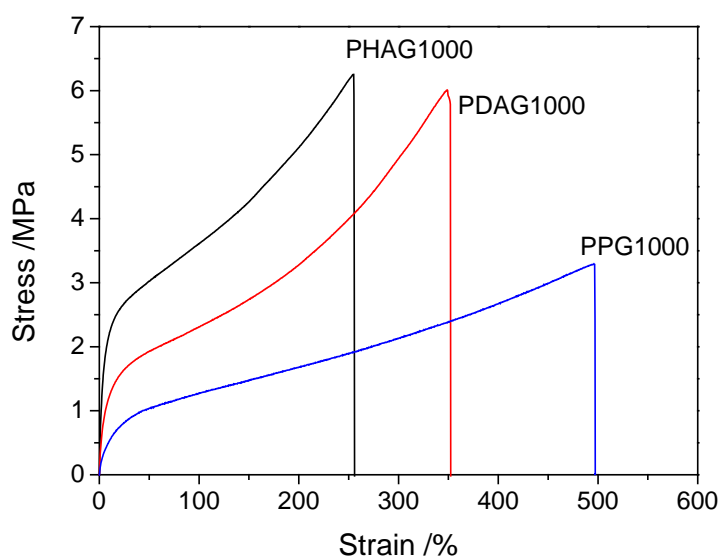


图 3-22 不同大分子二元醇的水性聚氨酯膜水解后的应力-应变曲线

Fig. 3-22 The stress-strain curve of the WPU with different macromolecular diol after hydrolysis test

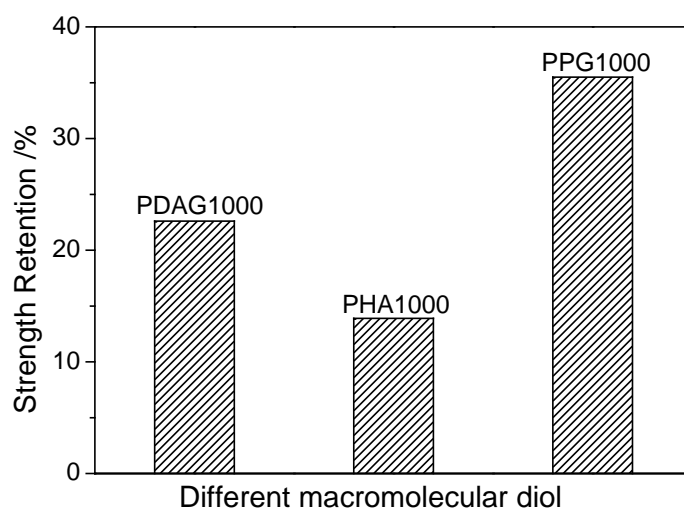


图 3-23 不同大分子二元醇的水性聚氨酯膜的强度保留率

Fig. 3-23 The strength retention of the WPU with different macromolecular diol

不同 TMP 用量的水性聚氨酯膜水解后的力学性能及强度保留率的如图 3-24 和图 3-25 所示, 结果表明, 与图 3-9 相比, 水解试验后聚氨酯膜的力学性能显著降低。加入少量的 TMP 使得 WPU 的强度保留率降低, 随着 TMP 含量的增加, WPU 的强度保留率增大, 但比不加 TMP 的 WPU 的强度保留率略低。这可能是因为随着 TMP 用量的增加, 体系中的化学交联点逐渐增多。

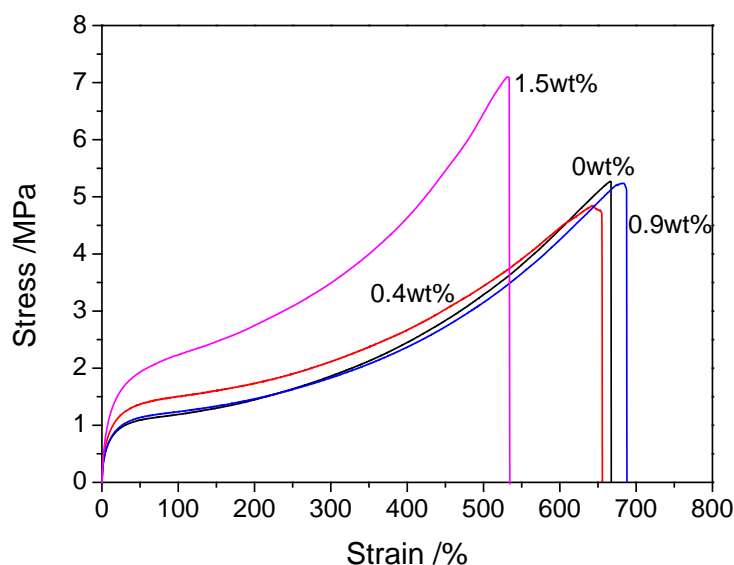


图 3-24 不同 TMP 用量的水性聚氨酯膜水解后的应力-应变曲线

Fig.3-24 The stress-strain curve of the WPU with different TMP content after hydrolysis test

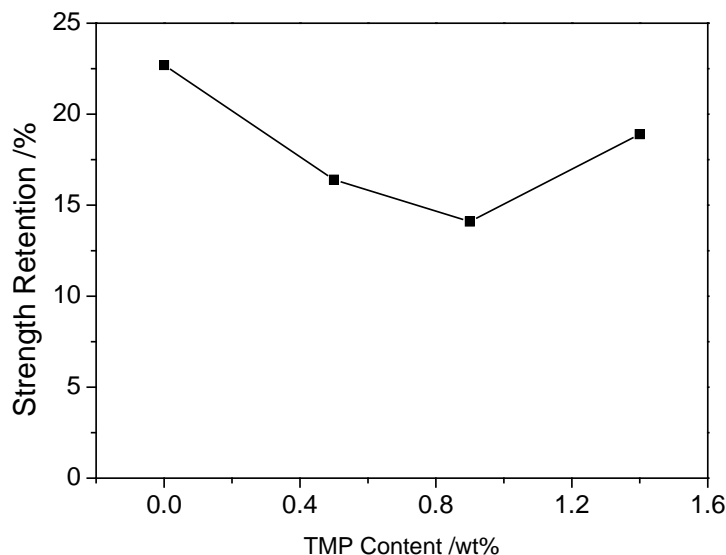


图 3-25 不同 TMP 的水性聚氨酯膜的强度保留率

Fig. 3-25 The strength retention of the WPU with different TMP content

3.3.11 有机硅氧烷改性水性聚氨酯膜的耐水性能

不同配方的水性聚氨酯膜的力学性能良好，但是耐水性能不佳。有机硅氧烷中的环氧基团可以与水性聚氨酯中羧基反应，从而可以抑制水性聚氨酯的水解作用。我们利用 γ -(2, 3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷对 WPU 乳液进行改性，定义有机硅氧烷中的环氧基团的摩尔数与 WPU 中羧基摩尔数之比为 ES 值，不同的 ES 值代表用量不同的有机硅氧烷改性 WPU 乳液。

图 3-26 是不同 ES 值的改性 WPU 膜的吸水率曲线，从图中我们可以看出，有机硅氧烷改性后的 WPU 的吸水率明显下降，当 ES 值为 1.0 时，改性 WPU 的吸水率降至 4% 以下，当 ES 值继续增大时，吸水率降低不明显。这是由于加入有机硅氧烷后，体系中的羧基与环氧基反应而被消耗掉，另外硅氧烷在水中水解形成了交联网络结构，所以改性 WPU 的吸水率降低十分明显，当羧基反应完全后，加入多余的有机硅氧烷，效果不太明显。

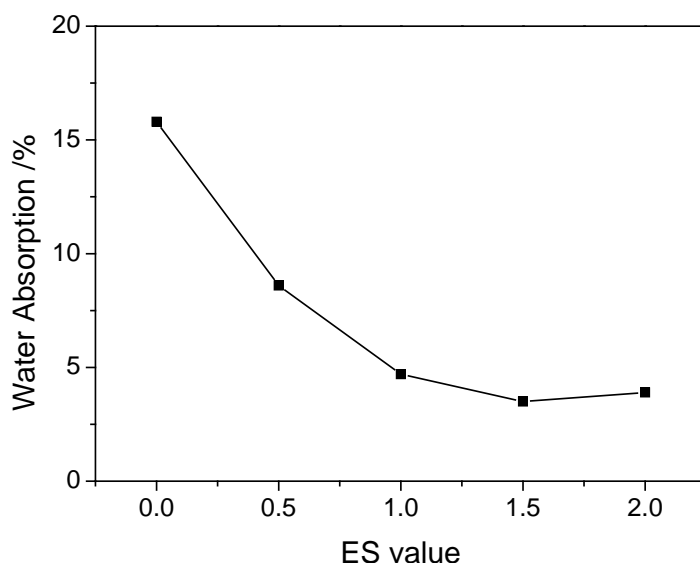


图 3-26 用量不同的有机硅氧烷改性的水性聚氨酯的吸水率

Fig. 3-26 The water absorption of the modified WPU with different amount of epoxysilane

用量不同的有机硅氧烷改性 WPU 水解前后的力学性能如图 3-27。从图 3-27 可以看出，改性后的 WPU 强度高于 10MPa，断裂伸长率低于 300%，无论是未水解的改性 WPU 还是水解后的改性 WPU，随着有机硅氧烷用量的增加，改性 WPU 的拉伸强度增大，断裂伸长率减小。水解后，膜的拉伸强度降低，断裂伸长率降低。这是由于加入有机硅氧烷改性后，硅氧烷在水中水解形成了交联网络结构，有机硅氧烷用量越

多, 改性 WPU 中的交联密度越大。

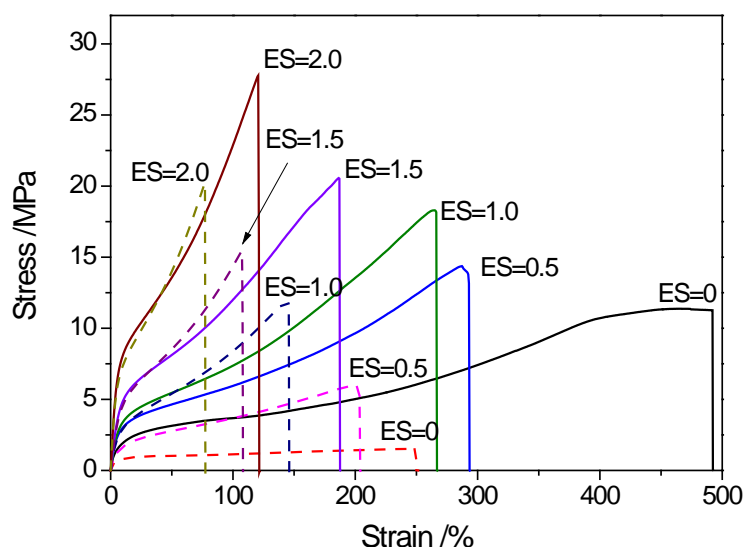


图 3-27 用量不同的有机硅氧烷改性的水性聚氨酯的应力-应变曲线(实线: 水解前; 虚线: 水解后)

Fig. 3-27 The stress-strain curve of the modified WPU with different amount of epoxysilane (solid lines: before hydrolysis; dashed lines: after hydrolysis)

用量不同的有机硅氧烷改性 WPU 水解后的强度保留率如图 3-28。从图 3-28 可以看出, 有机硅氧烷的加入, 使得改性 WPU 的强度保留率明显增加。当 ES 值为 0.5 时, 改性 WPU 的强度保留率为 41%, 而未改性 WPU 的强度保留率仅为 13%。随着有机硅氧烷用量的增加, 改性 WPU 的强度保留率增加, 当 ES 值为 1 时, 改性 WPU 的强度保留率可达 65%, 但是当 ES 值大于 1 时, 改性 WPU 的强度保留率提高不明显。这是由于加入有机硅氧烷改性后, WPU 链上的羧基与环氧基反应而被消耗掉, 酯基的水解反应得到了抑制; 同时硅氧烷在水中水解形成了交联网络结构。有机硅氧烷用量越多, WPU 中剩余的羧基越少, 交联密度越大, 强度保留率越大。当 ES 值大于 1 时, WPU 中的羧基已经反应完全, 有机硅氧烷用量再增加, 只会使 WPU 中的交联密度增大, 而强度保留率增加不明显。

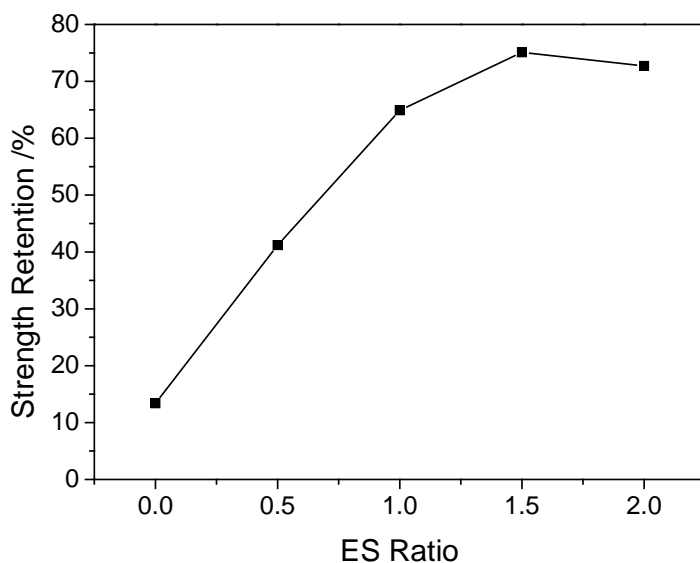


图 3-28 不同有机硅氧烷用量改性的水性聚氨酯的强度保留率

Fig. 3-28 The strength retention of the modified WPU with different amount of epoxysilane

3.4 本章小结

我们利用预聚体法制备了单组份水性聚氨酯乳液，并通过红外光谱对其进行了表征。探讨了反应温度对反应速率和分子量的影响，确定了反应体系的反应温度及各阶段反应时间；考察了 R_3 值、 R_4 值、羧基含量、TMP 用量对水性聚氨酯分子量的影响。测定了水性聚氨酯乳液的性质、固化膜的力学性能、硬度、耐水性能等。探讨了 R_3 值、羧基含量、大分子二元醇种类、TMP 用量对 WPU 乳液及其固化膜性能的影响。并通过加入有机硅氧烷对单组份水性聚氨酯进行改性，探讨了有机硅氧烷对单组份水性聚氨酯耐水性能的影响。得到如下结论：

1. 选用反应温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，预聚阶段反应时间为 3h，扩链阶段反应时间为 2h 为体系的优化反应温度与反应时间。 R_3 值的增大、 R_4 值的增大、羧基含量的增加会降低水性聚氨酯的分子量，TMP 用量的增加会增大水性聚氨酯的分子量。
2. R_3 值越大，WPU 乳液的粒径越大，固化膜的拉伸强度越大，断裂伸长率越小，硬度越高，吸水率越小，水解后膜的强度保留率越高。羧基含量越高，WPU 乳液的粒径越小，固化膜的拉伸强度有增大的趋势但不太明显，断裂伸长率越小，硬度越高，吸水率越大，水解后膜的强度保留率越低。聚醚多元醇型 WPU 与聚酯多元醇型 WPU 相比较，强度保留率、膜断裂伸长率相对较高，而乳液粒径、硬度、拉伸强度、吸水率相对较小。TMP 用量越多，水性聚氨

酯乳液的粒径越大，固化膜的拉伸强度越大，断裂伸长率越低，硬度越高，吸水率以及强度保留率变化不大。

3. 为了得到综合性能优良的 MDI 型单组份 WPU，优选 R_3 值为 1.2-1.4，羧基含量为 1.8-2.0wt%，PDAG1000 为大分子二元醇，TMP 用量为 1.4wt%。
4. 有机硅氧烷的加入使 WPU 的耐水性能得到了明显改善，当 ES 值为 1-1.5 时，改性 WPU 的吸水率为 4%，强度保留率在 65-75%。有机硅氧烷的加入使得 WPU 膜变得又硬又脆，可能会影响 WPU 乳液的贮存稳定性，限制了有机硅氧烷改性剂的应用。

结论

本工作通过研究 MDI 型水性聚氨酯乳液的合成配方,优化合成工艺条件,成功制备了 MDI 型 HTWPU 和单组份 WPU 乳液。探讨了软硬段比例、亲水基团含量、软段种类对水性聚氨酯的乳液性质和固化膜性能的影响。本工作的主要结论如下:

1. 一步法制备了 MDI 型端羟基水性聚氨酯乳液,确定了反应时间为 3h。当 R_1 值为 0.95, EG 用量为 3wt%, DMPA 含量为 4-5wt% 时,端羟基水性聚氨酯乳液的固含量能达到 40% 以上,而且乳液的粒径在 100-200nm 之间,稳定性良好。用水性封闭型异氰酸酯固化剂固化端羟基水性聚氨酯,其固化膜容易有气泡,拉伸强度为 1.8MPa,断裂伸长率高于 500%。
2. 预聚体法制备了 MDI 型单组份水性聚氨酯乳液。升高体系的反应温度可以提高合成反应的速率,缩短反应时间,提高聚氨酯的分子量。选用反应温度为 60 °C,预聚阶段反应时间为 3h,扩链阶段反应时间为 2h 为体系的优化反应温度与反应时间。研究发现 R_3 值、羧基含量、大分子二元醇种类、TMP 用量对单组份水性聚氨酯乳液的性质和固化膜的性能有重要影响。当 R_3 值为 1.2-1.4,羧基含量为 1.6-1.8wt%, TMP 含量为 1.4wt%,选用 PDAG1000 作为大分子二元醇,制备的水性聚氨酯乳液的固含量在 40% 以上,粒径为 100nm 左右,贮存稳定,固化膜的拉伸强度高于 20MPa,断裂伸长率高于 500%,邵氏 A 硬度高于 70,但耐水性能较差,吸水率高于 10%,强度保留率低于 20%。利用有机硅氧烷对其进行改性,当 ES 值为 1-1.5 时,改性 WPU 的吸水率为 4%。强度保留率在 65-75%。但是有机硅氧烷的加入使得 WPU 膜变得又硬又脆,可能会影响 WPU 乳液的贮存稳定性,限制了有机硅氧烷改性剂的应用。

参考文献

- [1] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 化学工业出版社, 2002
- [2] 陆刚. 聚氨酯涂料现状及发展趋势[J]. 化学工业, 2013, 31 (1): 23-26
- [3] 韩红青. 聚氨酯胶粘剂的研究及改性现状[J]. 聚氨酯工业, 2013, 27 (6): 5-8
- [4] 江镇海. 聚氨酯弹性体在新兴产业中的应用与发展[J]. 橡胶参考资料, 2013, (3): 4-6
- [5] 吕民, 益军. 聚氨酯泡沫塑料[M]. 化学工业出版社, 2005
- [6] Dieterich D. Aqueous emulsions, dispersions and solutions of polyurethanes; synthesis and properties[J]. Progress in Organic Coatings, 1981, 9 (3): 281-340
- [7] 王翠, 吴佑实, 吴莉莉. MDI 型水性聚氨酯乳液的合成及性能研究[J]. 涂料工业, 2009, 39 (2):
- [8] Zhou X. H., Tu W. P., Hu J. Q. Preparation and characterization of two-component waterborne polyurethane comprised of water-soluble acrylic resin and HDI biuret[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006, 14 (1): 99-104
- [9] Chan-Chan L. H., Solis-Correa R., Vargas-Coronado R. F., et al. Degradation studies on segmented polyurethanes prepared with HMDI, PCL and different chain extenders[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6 (6): 2035-2044
- [10] Pielichowski K., Slotwinska D. Morphological features and flammability of MDI/HMDI-based segmented polyurethanes containing 3-chloro-1, 2-propanediol in the main chain[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80 (2): 327-331
- [11] Ayres E., Oréfice R. L., Yoshida M. I. Phase morphology of hydrolysable polyurethanes derived from aqueous dispersions[J]. European Polymer Journal, 2007, 43 (8): 3510-3521
- [12] Mohaghegh S. M., Barikani M., Entezami A. A. The effect of grafted poly (ethylene glycol monomethyl ether) on particle size and viscosity of aqueous polyurethane dispersions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 276 (1): 95-99

- [13] Dong A. J., Hou G. L., Sun D. X. Properties of amphoteric polyurethane waterborne dispersions: II. Macromolecular self-assembly behavior[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 266 (2): 276-281
- [14] 许戈文. 水性聚氨酯材料[M]. 化学工业出版社, 2007
- [15] Cooper S. L., Tobolsky A. V. Properties of linear elastomeric polyurethanes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1966, 10 (12): 1837-1844
- [16] Chu B., Gao T., Li Y., et al. Microphase separation kinetics in segmented polyurethanes: effects of soft segment length and structure[J]. Macromolecules, 1992, 25 (21): 5724-5729
- [17] Li Y. J., Kang W. X., Stoffer J. O., et al. Effect of hard-segment flexibility on phase separation of segmented polyurethanes[J]. Macromolecules, 1994, 27 (2): 612-614
- [18] 陈维涛, 李树材. 水性聚氨酯结构与微相分离 研究[J]. 涂料工业, 2005, 35 (6):
- [19] Seymour R. W., Cooper S. L. Thermal analysis of polyurethane block polymers[J]. Macromolecules, 1973, 6 (1): 48-53
- [20] Visser S. A., Cooper S. L. Morphology and properties of mixed anion ionomers[J]. Polymer, 1992, 33 (18): 3790-3796
- [21] Huang Y., Ding S., Yang K., et al. Study of anionic polyurethane ionomer dispersant[J]. Journal of Coatings Technology, 1997, 69 (872): 69-74
- [22] 谭晓玲, 杲云, 潘肇琦, et al. 软段对水性聚氨酯结构与性能的影响[J]. 功能高分子学报, 2004, 17 (2): 235-240
- [23] 徐强, 景浩, 胡春圃, et al. 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[J]. 高分子学报, 2000, 1 (5): 545-549
- [24] Jhon Y.-K., Cheong I.-W., Kim J.-H. Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 179 (1): 71-78
- [25] Tan L.-S., Arnold F., Dang T., et al. Pseudo-ladder rigid-rod polymers: dihydroxy pendent benzothiazole aromatic heterocyclic polymer and copolymers[J]. Polymer, 1994, 35 (14): 3091-3101
- [26] Zhang S., Cheng L., Hu J. NMR studies of water - borne polyurethanes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90 (1): 257-260

- [27] Son S.-H., Lee H.-J., Kim J.-H. Effects of carboxyl groups dissociation and dielectric constant on particle size of polyurethane dispersions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, 133 (3): 295-301
- [28] Nanda A. K., Wicks D. A., Madbouly S. A., et al. Effect of ionic content, solid content, degree of neutralization, and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by prepolymer method[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 98 (6): 2514-2520
- [29] 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[J]. *Polymer*, 1999, 40 (14): 3979-3988
- [30] Wen T. C., Luo S. S., Yang C. H. Ionic conductivity of polymer electrolytes derived from various diisocyanate-based waterborne polyurethanes[J]. *Polymer*, 2000, 41 (18): 6755-6764
- [31] Kim B. K., Lee Y. Structure-property relationship of polyurethane ionomer[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1992, 270 (10): 956-961
- [32] Kim B. K., Lee J. C. Waterborne polyurethanes and their properties[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1996, 34 (6): 1095-1104
- [33] Kim B. K., Lee S. Y., Xu M. Polyurethanes having shape memory effects[J]. *Polymer*, 1996, 37 (26): 5781-5793
- [34] Kim B. K., Seo J. W., Jeong H. M. Morphology and properties of waterborne polyurethane/clay nanocomposites[J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39 (1): 85-91
- [35] Yang J. H., Chun B. C., Chung Y. C., et al. Comparison of thermal/mechanical properties and shape memory effect of polyurethane block-copolymers with planar or bent shape of hard segment[J]. *Polymer*, 2003, 44 (11): 3251-3258
- [36] Saw L., Brooks B., Carpenter K., et al. Different dispersion regions during the phase inversion of an ionomeric polymer–water system[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 257 (1): 163-172
- [37] Dieterich D., Rieck J. Aqueous polyurethane systems and their possible uses[J]. *Adhesives Age*, 1978, 21 (2): 24-28
- [38] 大村英正. Aqueous polyurethanes[J]. *高分子*, 1981, 30 (12): 888-891

- [39] Dieterich D., Keberle W., Wuest R. Aqueous dispersions of polyurethane ionomers[J]. Journal of The Oil & Colour Chemists Association, 1970, 53 (5): 363-379
- [40] Wenzel W., Dieterich D. (Erfinder)., Bayer A. G., Anmelder. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen[P].Germany Patent: 25-43 091, 1977.
- [41] 吕贻胜, 李晓萱, 伍胜利. 封闭型水性多异氰酸酯固化剂的制备及其性能研究[J]. 涂料工业, 2008, 37 (12): 17-19
- [42] 赵瑞华, 李树材, 刘景芳. 封闭型水性聚氨酯的合成及性能研究[J]. 涂料工业, 2007, 37 (11): 19-21
- [43] Chen G. N., Chen K. N. Dual - curing of anionic aqueous - based polyurethanes at ambient temperature[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67 (9): 1661-1671
- [44] Lai J. Z., Ling H. J., Yeh J. T., et al. New self - curable, aqueous - based polyurethane system by an isophorone diisocyanate/uretedione aziridinyl derivative process[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94 (3): 845-859
- [45] Subramani S., Lee J., Cheong I., et al. Synthesis and characterization of water - borne crosslinked silylated polyurethane dispersions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98 (2): 620-631
- [46] 胡飞, 唐黎明, 戴戡, et al. 紫外光固化水性聚氨酯涂料研究[J]. 化学世界, 2002, 4: 189-190
- [47] 魏丹, 叶代勇, 黄洪, et al. 多重交联紫外光固化水性聚氨酯涂料[J]. 涂料工业, 2008, 38 (5): 4-7
- [48] Jacobs P. B., Potter T. A., Slack W. E. Polyisocyanates containing allophanate and isocyanurate groups, a process for their production and their use in two-component coating compositions [P]. US: 5235018, 1993.
- [49] Feng S. X., Dvorchak M., Hudson K. E., et al. New high performance two-component wood coatings comprised of a hydroxy functional acrylic emulsion and a water-dispersible polysiocyanate[J]. Journal of Coatings Technology, 1999, 71 (899): 51-57
- [50] Fiori D. E., Ley D. A., Quinn R. J. Effect of particle size distribution on the performance of two-component water-reducible acrylic polyurethane coatings using

- tertiary polyisocyanate crosslinkers[J]. Journal of Coatings Technology, 2000, 72 (902): 63-69
- [51] 瞿金清, 陈焕钦. 环氧改性水性聚氨酯涂料的合成与性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2002, 5
- [52] Hegedus C. R., Kloiber K. Aqueous acrylic-polyurethane hybrid dispersions and their use in industrial coatings[J]. JCT, Journal of Coatings Technology, 1996, 68 (860): 39-48
- [53] Renk C. A., Schwartz A. J. Fast drying, ultra low volatile org. compd.(VOC), two-component waterborne polyurethane coatings for the wood industry[C]. Proceedings of the Waterborne High-solids Powder Coating Symposium. New Orleans, LA, 1995
- [54] Karl H. A. Water-emulsifiable polyisocyanates [P]. US: 5583176 A, 1996.
- [55] 陈琦. 水性聚氨酯胶粘剂进展[J]. 中国胶粘剂, 2002, 11 (4): 43-47
- [56] 陆冬贞, 孙杰. 我国聚氨酯胶粘剂的发展现状及趋势[J]. 聚氨酯工业, 2006, 21 (4): 1-6
- [57] 许戈文, 熊潜生, 王彤, et al. 水性聚氨酯粘合剂及其在聚丙烯绒毛中的应用[J]. 中国胶粘剂, 1999, (02): 30-31
- [58] 杨冰, 赵国明. 水基型 PVC—U 材质胶粘剂[J]. 化学建材, 1999, 15 (4): 23-25
- [59] 郭俊杰, 张宏元. 环氧改性水性聚氨酯胶粘剂在复合薄膜中的应用[J]. 塑料工业, 2005, 33 (11): 53-55
- [60] 胡先海, 张兴元, 戴家兵, et al. 水性聚氨酯-分散蓝 14 高分子染料的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21 (2):158-161
- [61] Lu Y., Tighzert L., Berzin F., et al. Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 61 (2): 174-182
- [62] Lu Y., Tighzert L., Dole P., et al. Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources[J]. Polymer, 2005, 46 (23): 9863-9870

- [63] Cheng Y. T., Wen T. C. Novel waterborne polyurethane based electrolytes for lithium batteries – (II) the effect of adding $\text{LiCF}_3\text{SO}_3\text{-PC}$ [J]. Solid State Ionics, 1998, 107 (1): 161-171
- [64] Wang H. L., Gopalan A., Wen T. C. A novel lithium single ion based polyurethane electrolyte for light-emitting electrochemical cell[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 82 (3): 793-800
- [65] Yang C. H., Chong L. W., Huang L. M., et al. Novel electrochromic devices based on composite films of poly (2, 5-dimethoxyaniline)-waterborne polyurethane[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 91 (1): 154-160
- [66] Barikani M., Valipour Ebrahimi M., Seyed Mohaghegh S. Preparation and characterization of aqueous polyurethane dispersions containing ionic centers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104 (6): 3931-3937
- [67] Lee D. K., Tsai H. B., Tsai R. S. Aqueous polyurethane dispersions derived from polycarbonatediols and Di (4 - isocyanatocyclohexyl) methane[J]. Polymer Engineering & Science, 2006, 46 (5): 588-593
- [68] Madbouly S. A., Otaigbe J. U., Nanda A. K., et al. Rheological behavior of aqueous polyurethane dispersions: Effects of solid content, degree of neutralization, chain extension, and temperature[J]. Macromolecules, 2005, 38 (9): 4014-4023
- [69] Ma X. Y., Zhang W. D. Effects of flower-like ZnO nanowhiskers on the mechanical, thermal and antibacterial properties of waterborne polyurethane[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94 (7): 1103-1109
- [70] Yen M. S., Tsai P. Y. Effects of soft segments on the surface properties of polydimethylsiloxane waterborne polyurethane prepolymer blends and treated nylon fabrics[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115 (6): 3550-3558
- [71] 张生, 苏彩玉, 王炳凯. 2, 4'-MDI 的性能与应用[J]. 聚氨酯工业, 2003, 18 (4): 36-38
- [72] Hourston D. J., Williams G. D., Satguru R., et al. The influence of the degree of neutralization, the ionic moiety, and the counterion on water-dispersible polyurethanes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74 (3): 556-566

- [73] Król P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers[J]. Progress in Materials Science, 2007, 52 (6): 915-1015
- [74] 杨清峰, 瞿金清, 陈焕钦. 乳化条件及扩链方式对阴离子脂肪族水性聚氨酯乳液及其涂膜性能的影响[J]. 涂料工业, 2004, (07): 47-62
- [75] Noble K. L. Waterborne polyurethanes[J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 32 (1): 131-136
- [76] Yoon Jang J., Kuk Jhon Y., Woo Cheong I., et al. Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 196 (23): 135-143
- [77] 刘天亮, 沈慧芳, 陈焕钦. 乳化工艺对水性聚氨酯乳液及性能的影响[J]. 聚氨酯工业, 2009, (05): 38-41
- [78] 鹿秀山, 郝广杰, 郭天瑛, et al. 水性聚氨酯乳化过程中相转变的研究[J]. 高分子学报, 2001, (03): 320-324
- [79] Rahman M. M., Kim H. D. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amount of ionic groups (I)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102 (6): 5684-5691
- [80] 熊军, 孙芳, 杜洪光. 丙酮-二正丁胺滴定法测定聚氨酯中的异氰酸酯基[J]. 分析实验室, 2007, 26 (8): 73-76
- [81] 周立, 邹建江. 乳液贮存稳定性测定方法的改进[J]. 皮革化工, 1996, (4): 22-23
- [82] 徐恒志, 王焕, 张威, et al. 芳香族聚酯型水性聚氨酯乳液的合成及性能研究[J]. 涂料技术与文摘, 2011, 32 (1): 12-16
- [83] Chen S. A., Chan W. C. Polyurethane cationomers. II. Phase inversion and its effect on physical properties[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1990, 28 (9): 1515-1532

攻读硕士学位期间取得的研究成果

一、已发表（包括已接受待发表）的论文，以及已投稿、或已成文打算投稿、或拟成文投稿的论文情况（只填写与学位论文内容相关的部分）：

序号	作者（全体作者，按顺序排列）	题 目	发表或投稿刊物名称、级别	发表的卷期、年月、页码	相当于学位论文的哪一部分（章、节）	被索引收录情况

注：在“发表的卷期、年月、页码”栏：

1 如果论文已发表，请填写发表的卷期、年月、页码；

2 如果论文已被接受，填写将要发表的卷期、年月；

3 以上都不是，请据实填写“已投稿”，“拟投稿”。

不够请另加页。

二、与学位内容相关的其它成果（包括专利、著作、获奖项目等）

序号	作者（全体作者，按顺序排列）	题 目	发表或投稿刊物名称、级别	发表的卷期、年月、页码	相当于学位论文的哪一部分（章、节）	被索引收录情况

致谢

本论文是在尊敬的童真教授的悉心指导和帮助下完成的。在整个攻读硕士论文期间，无论是在学术上，还是在生活上，童老师都给予了无微不至的关怀、鼓励和指导。童老师治学态度严谨、知识渊博、待人和蔼可亲，使我不但在学术上，同时在做人做事上受益良多，在这里，我忠心的说声谢谢您，童老师！希望你能够一直保持工作顺利和身体健康！在我的硕士论文工作期间，任碧野教授经常给予我建设性的意见，在此，我向任碧野教授致以衷心的感谢。

感谢刘新星副教授在实验中为我们排忧解难、在生活上给我们提供无微不至的呵护！感谢课题组的王朝阳教授和刘平教授。同时，我很高兴能够加入到这个课题组的大家庭中认识这么多的兄弟姐妹，感谢张潇师弟在实验和测试过程中给予的帮忙，感谢胡建华师兄、孙尉翔师兄、王涛师兄、练翠霞师姐、疏瑞文师兄、张恩重师兄、梁辰、许国智、单继业、杨奕青、张袁铖、洪伟、霍双君等给予的热心支持与帮助，能够认识你们是我的幸运，衷心祝愿你们能够开心快乐、心想事成！

最后，特别感谢我的家人，感谢你们一直以来毫无保留的疼爱与支持，你们的殷切希望是我一直前进的动力，我会一直努力下去！

IV - 2 答辩委员会对论文的评定意见

聚氨酯材料具有强度高、弹性优良、耐磨耐溶剂等优点，但是在传统的溶剂型聚氨酯的生产过程中不仅需要消耗大量有机溶剂，而且还会对环境及人生安全造成危害。水性聚氨酯不仅在某些性能方面可与溶剂型聚氨酯相媲美，而且具有环保无污染的优点。但目前用于合成水性聚氨酯的多异氰酸酯多为 IPDI、TDI 等。IPDI 价格较贵、TDI 挥发性较大。而 MDI 价格低廉、挥发性小、产品性能好。因此开发 MDI 型水性聚氨酯具有重要的实际意义。该研究从实际生产出发，探讨了 MDI 型水性聚氨酯的合成工艺，优化了合成配方及工艺条件，通过对水性聚氨酯结构与性能的分析，研究了不同因素对水性聚氨酯性能的影响，得到了综合性能较好的 MDI 型水性聚氨酯，通过有机硅氧烷改性水性聚氨酯，改善了水性聚氨酯的耐水性。

论文研究方案合理可行，实验数据详实，条理清晰，层次分明，内容丰富，理论分析严谨，反应了作者已具有本学科良好的理论基础和系统的专业知识，有较强的独立从事科研工作的能力。答辩时陈述清楚，回答问题基本正确。答辩委员会同意通过贺荣同学的硕士学位论文答辩，并建议授予贺荣同学硕士学位。

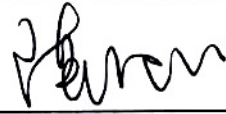
论文答辩日期：2014 年 6 月 5 日

答辩委员会委员共 5 人，到会委员 5 人

表决票数：优秀 (1) 票；良好 (4) 票；及格 () 票；不及格 () 票

表决结果 (打“√”)：优秀 ()；良好 (√)；及格 ()；不及格 ()

决议：同意授予硕士学位 (√) 不同意授予硕士学位 ()

答辩 委员 会成 员签 名	 (主席)		