



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109749053 A

(43)申请公布日 2019.05.14

(21)申请号 201811633189.2

C09D 175/06(2006.01)

(22)申请日 2018.12.29

(71)申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

(72)发明人 孙东成 田仪长

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限
公司 44102

代理人 何淑珍 冯振宁

(51) Int. Cl.

C08G 18/79(2006.01)

C08G 18/12(2006.01)

C08G 18/42(2006.01)

C08G 18/66(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

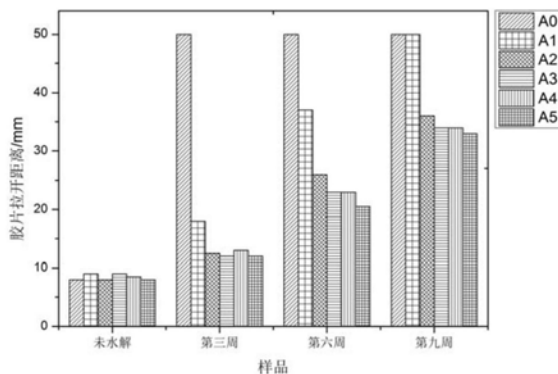
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种含聚碳化二亚胺的聚氨酯分散体及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种含聚碳化二亚胺的聚氨酯分散体及其制备方法。通过在聚氨酯合成阶段引入聚碳化二亚胺的方法来制备耐水解性的聚酯型聚氨酯分散体。该聚氨酯分散体中碳化二亚胺的含量大于或等于1mmol/100g树脂,该乳液中的碳化二亚胺基团可在室温下与水解产生的游离羧基快速反应生成稳定的酰脲,从而使得聚酯型聚氨酯乳液的胶膜具有优异的耐水解性能、耐化学品性与力学机械性能等特点。



1. 一种含聚碳化二亚胺的聚氨酯分散体的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 取用量为原料75~85wt%的大分子聚酯二元醇真空脱水,然后在60~70℃,搅拌下加入用量为原料5~10wt%的二异氰酸酯,用量为原料1~10wt%的聚碳化二亚胺,以及用量为原料0.01~0.04wt%的催化剂,升温至80~90℃反应,直到NCO含量降到1.08~1.13wt%,得到NCO封端预聚体;

(2) 待反应体系降温至50℃~60℃,向NCO封端预聚体中添加溶剂溶解,并加入用量为原料1~5wt%的亲水扩链剂,直至亲水扩链剂反应完全;再加入多元胺扩链并加水分散,再减压除去溶剂得到含碳化二亚胺的聚氨酯分散体;其中大分子聚酯二元醇、二异氰酸酯、亲水扩链剂、多元胺和聚碳化二亚胺为反应原料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述真空脱水的温度为100~120℃,时间为1~2h。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述聚碳化二亚胺的制备包括以下步骤:

在密闭玻璃反应容器中,在80~240℃、50~500mbar的惰性气氛保护下,在催化剂的存在下,使异氰酸酯发生反应,形成具有平均聚合度为1~10的碳化二亚胺官能团的聚碳化二亚胺或异氰酸酯官能团的聚碳化二亚胺;

所述异氰酸酯为单异氰酸酯和多异氰酸酯中的一种以上;

所述催化剂的用量为异氰酸酯的0.05~5wt%;

所述催化剂为1-甲基磷杂环戊烯-1-氧化物;

所述异氰酸酯为六亚甲基二异氰酸酯,甲苯-2,4-二异氰酸酯,甲苯-2,6-二异氰酸酯,四甲苯二亚甲基二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯,二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯,1,4-苯二异氰酸酯,二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,3-异氰酸甲酯基-3,5,5-三甲基环己烷异氰酸酯,1,6-己烷二异氰酸酯,1,4-环己烷二异氰酸酯和降冰片烷二异氰酸酯中的一种以上。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的二异氰酸酯为六亚甲基二异氰酸酯,甲苯-2,4-二异氰酸酯,甲苯-2,6-二异氰酸酯及其混合物,四甲苯二亚甲基二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯,二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯,1,4-苯二异氰酸酯,二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,3-异氰酸甲酯基-3,5,5-三甲基环己烷异氰酸酯,1,6-己烷二异氰酸酯,1,4-环己烷二异氰酸酯和降冰片烷二异氰酸酯中的一种以上。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的大分子聚酯二元醇为聚己二酸乙二醇酯二醇,聚己二酸丁二醇酯二醇,聚己二酸二乙二醇酯二醇,聚己二酸乙二醇丁二醇酯二醇,聚己二酸乙二醇二乙二醇酯二醇,聚己二酸二乙二醇乙乙二醇酯二醇,聚己二酸间苯二甲酸丁二醇酯二醇,聚邻苯二甲酸一缩二乙二醇酯中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述催化剂是二月桂酸二丁基锡,辛酸钾,辛酸亚锡和羧酸铋中的任意一种。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述反应的时间为1h~2h。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述亲水扩链剂为二羟甲基

丙酸,二羟甲基丁酸,1,2-丙二醇-3-磺酸钠、1,4-丁二醇-2-磺酸钠和乙二胺基乙磺酸钠中的一种或几种。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述的多元胺为乙二胺,丙二胺,丁二胺、己二胺、异佛尔酮二胺、哌嗪,2,5-二甲基哌嗪,4,4'-二氨基二环己基甲烷,1,4-二氨基环己烷,氨乙基乙醇胺,胍,水合胍,二亚乙基三胺和1,8-二氨基-4-氨基甲基辛烷中的一种或几种。

10. 由权利要求1-9任一项所述的制备方法制得的一种含聚碳化二亚胺的聚氨酯分散体。

一种含聚碳化二亚胺的聚氨酯分散体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚氨酯的制备与应用领域,具体涉及一种含聚碳化二亚胺的聚氨酯分散体及其制备方法。

背景技术

[0002] 水性聚氨酯分散体以水为分散介质,不含有机溶剂,不会排放VOC污染环境,是一种绿色环保的环境友好型产品,可以应用到胶黏剂、涂料、纺织助剂、医药卫生、建筑材料和印刷等领域。然而单一的聚酯型水性聚氨酯分散体往往由于酯基易水解生成羧基,酸性的羧基又加速了其他酯链节的进一步水解,这是一种自动催化反应。聚氨酯水解作用表现为主链断裂,分子量降低,拉伸强度和伸长率急剧下降,造成制品耐水解性差,所得乳液很难在长时间内稳定存在,而且水性聚氨酯多是线型结构,乳液成膜后存在耐水性和耐溶剂性差、硬度低、耐高温性能不佳等缺点。因此对聚酯型聚氨酯分散体引入碳化二亚胺结构,提高其性能,扩大其应用范围成为研究热点。碳化二亚胺起水解稳定作用的机理是由于酯基容易水解生成羧酸,在聚氨酯中碳化二亚胺很容易与生成的羧酸反应,生成稳定的酰脲,从而提高聚氨酯乳液的水解稳定性。

[0003] 为解决聚酯型聚氨酯易水解的问题,此前的文献报道多是先制备出聚碳化二亚胺,然后外添加到聚氨酯乳液中。CN104797615A在氮气流保护下,在磷系催化剂下,在185℃下1,3-双(2-异氰酸根合-2-丙基)苯(TMxDI)反应聚合10小时,获得聚合度为3.5的聚碳化二亚胺。最后在共沸剂二异酸酯作用下,二次蒸馏得到纯净的碳化二亚胺。制得的碳化二亚胺与酯类树脂具有良好的相溶性,可作为酯的稳定剂或者含酯类的树脂的交联剂。但由于碳化二亚胺两端的异氰酸酯基团比较活泼,容易与水,醇或胺发生反应,其贮存稳定性较差;US7439316利用二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯制得平均聚合度为3.5的聚碳化二亚胺,然后接入非离子亲水单体聚乙二醇单甲醚MPEG350,用DMEA封端,最后分散在水中,成功制得固含量为40%的含碳化二亚胺的水分散体,但是该分散体只能保证在50℃下8周密闭环境下的稳定保存,之后也会出现聚碳化二亚胺降解的问题,耐水解的性能也会大幅下降;US20130143458在氮气保护作用下利用二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯制得对应平均聚合度4-7的聚碳化二亚胺,然后接入非离子亲水单体聚乙二醇单甲醚MPEG750,用丁氧基乙醇封端,最后用水分散体,最终制得含碳化二亚胺的水分散体。该分散体用于不同异氰酸酯含量的涂层和交联应用,改善其成膜后的机械性能,拉伸强度及硬度等等。但添加到聚氨酯分散体后,由于分子链中存在六元环结构,其位阻效应阻碍了碳化二亚胺与聚氨酯乳液中游离羧基的反应,导致耐水解性能表现的比较缓慢。

[0004] 随着对碳化二亚胺的研究及其应用的发展,使得在聚氨酯分子链上引入碳化二亚胺基团成为可能。本发明通过将聚碳化二亚胺基团引入聚氨酯分散体中成功解决聚氨酯耐水解性差的缺点以及聚碳化二亚胺稳定性差,添加使用不便等问题。

发明内容

[0005] 针对聚酯型聚氨酯分散体耐水解性差的问题,本发明提供了一种含聚碳化二亚胺聚氨酯分散体及其制备方法。通过在聚氨酯合成阶段引入聚碳化二亚胺的方法来制备耐水解性的聚酯型聚氨酯分散体。该聚氨酯分散体中碳化二亚胺的含量大于或等于1mmol/100g树脂。该乳液中的碳化二亚胺基团可在室温下与水解产生的游离羧基快速反应生成稳定的酰脲,从而使聚酯型聚氨酯乳液的胶膜具有优异的耐水解性、耐化学品性与力学机械性能等特点。

[0006] 本发明实现上述目的技术方案如下。

[0007] 一种含聚碳化二亚胺的聚氨酯分散体的制备方法,包括如下步骤:

[0008] (1) 取用量为原料75~85wt%的大分子聚酯二元醇真空脱水,然后在60~70℃,搅拌下加入用量为原料5~10wt%的二异氰酸酯,用量为原料1~10wt%的聚碳化二亚胺,以及用量为原料0.01~0.04wt%的催化剂,升温至80~90℃反应,直到NCO含量降到1.08~1.13%,得到NCO封端预聚体;

[0009] (2) 待反应体系降温至50℃~60℃,向NCO封端预聚体中添加溶剂溶解,并加入用量为原料1~5wt%的亲水扩链剂,直至亲水扩链剂反应完全;再加入多元胺扩链并加水分散,再减压除去溶剂得到含碳化二亚胺的聚氨酯分散体;其中大分子聚酯二元醇、二异氰酸酯、亲水扩链剂、多元胺和聚碳化二亚胺为反应原料。

[0010] 优选的,步骤(1)所述真空脱水的温度为100~120℃,时间为1~2h。

[0011] 优选的,步骤(1)所述聚碳化二亚胺的制备包括以下步骤:

[0012] 在密闭玻璃反应容器中,在80~240℃、50~500mbar的惰性气氛保护下,在催化剂的存在下,使异氰酸酯发生反应,形成具有平均聚合度为1~10的碳化二亚胺官能团的聚碳化二亚胺或异氰酸酯官能团的聚碳化二亚胺;

[0013] 所述异氰酸酯为单异氰酸酯和多异氰酸酯中的一种以上;

[0014] 所述催化剂的用量为异氰酸酯的0.05~5wt%;

[0015] 所述催化剂为1-甲基磷杂环戊烯-1-氧化物(MPPO);

[0016] 所述异氰酸酯为六亚甲基二异氰酸酯,甲苯-2,4-二异氰酸酯,甲苯-2,6-二异氰酸酯,四甲苯二亚甲基二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯,二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯,1,4-苯二异氰酸酯,二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,3-异氰酸甲酯基-3,5,5-三甲基环己烷异氰酸酯,1,6-己烷二异氰酸酯,1,4-环己烷二异氰酸酯和降冰片烷二异氰酸酯中的一种以上。本发明优选四甲基苯二甲基二异氰酸酯(TMADI)。

[0017] 优选的,步骤(1)所述的二异氰酸酯为六亚甲基二异氰酸酯,甲苯-2,4-二异氰酸酯,甲苯-2,6-二异氰酸酯及其混合物,四甲苯二亚甲基二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯,二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯,1,4-苯二异氰酸酯,二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,3-异氰酸甲酯基-3,5,5-三甲基环己烷异氰酸酯,1,6-己烷二异氰酸酯,1,4-环己烷二异氰酸酯和降冰片烷二异氰酸酯中的一种以上。本发明优选六亚甲基二异氰酸酯(HDI)与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)的混合物。

[0018] 优选的,步骤(1)所述的大分子聚酯二元醇为聚己二酸乙二醇酯二醇(PEA),聚己二酸丁二醇酯二醇(PBA),聚己二酸二乙二醇酯二醇(PDA),聚己二酸乙二醇丁二醇酯二醇(PDA),聚己二酸乙二醇丁二醇酯二醇(PEBA),聚己二酸乙二醇二乙二醇酯二醇(PEDA),聚

己二酸二乙二醇乙二醇酯二醇 (PDEA), 聚己二酸间苯二甲酸丁二醇酯二醇 (PBAI), 聚邻苯二甲酸一缩二乙二醇酯 (PDP) 中的一种或几种; 本发明优选聚己二酸丁二醇酯二醇 (PBA), 所述大分子聚酯二元醇的分子量为 1000~3000g/mol。

[0019] 优选的, 步骤 (1) 所述催化剂是二月桂酸二丁基锡, 辛酸钾, 辛酸亚锡和羧酸铋中的任意一种。本发明优选二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)。

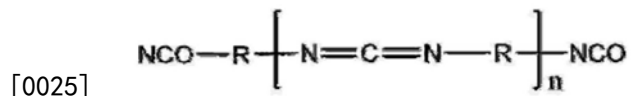
[0020] 优选的, 步骤 (1) 所述反应的时间为 1h~2h。

[0021] 优选的, 步骤 (2) 所述亲水扩链剂含有至少两个伯醇和/或伯胺, 且带有羧酸或磺酸型等的阴离子亲水基团, 适用此目的的多官能醇或胺的分子量为 50-800g/mol, 优选 100-500g/mol。实例为二羟甲基丙酸, 二羟甲基丁酸, 1,2-丙二醇-3-磺酸钠、1,4-丁二醇-2-磺酸钠, 乙二胺基乙磺酸钠等的一种或几种。本发明优选含有磺酸型亲水基团的扩链剂, 更优选是乙二胺基乙磺酸钠 (AAS-Na)。

[0022] 优选的, 步骤 (2) 所述的多胺是含有至少两个伯和或仲氨基的胺。适用于此目的的多官能胺的分子量为 32-500g/mol, 优选 60-300g/mol。实例为乙二胺, 丙二胺, 丁二胺、己二胺、异佛尔酮二胺、哌嗪, 2,5-二甲基哌嗪, 1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷 (异佛尔酮二胺, IPDA), 4,4'-二氨基二环己基甲烷, 1,4-二氨基环己烷, 氨乙基乙醇胺, 胍, 水合胍或三胺如二亚乙基三胺 (DETA) 或 1,8-二氨基-4-氨基甲基辛烷。本发明优选异佛尔酮二胺 (IPDA)。

[0023] 优选的, 步骤 (2) 所述加入二元胺后扩链至 20%~40%

[0024] 由以上所述的制备方法制得的一种含聚碳化二亚胺的聚氨酯分散体。



聚碳化二亚胺结构

[0026] 与现有技术相比, 本发明具有如下优点与有益效果:

[0027] 1、本发明通过在合成阶段将含异氰酸酯端基的聚碳化二亚胺引入聚氨酯链段中, 制备高固含量聚酯型聚氨酯分散体, 成功解决聚酯型聚氨酯中酯基易水解发生断链的问题。分散体不需要在使用前再额外添加交联剂或耐水解剂, 即可保证其贮存的稳定和良好的性能;

[0028] 2、本发明的聚氨酯分散体中嵌入的聚碳化二亚胺对羧基具有优异的反应性, 并优选用作稳定剂以防止聚酯型聚氨酯中酯基的水解;

[0029] 3、本发明中的聚碳化二亚胺基团具有优异的交联能力。当聚氨酯分散体与丙烯酸等的树脂混溶时, 以交联树脂并赋予树脂进一步的稳定性。

附图说明

[0030] 图1为含聚碳化二亚胺的聚酯型聚氨酯分散体未水解与分阶段加速水解后的耐热性测试图。

具体实施方式

[0031] 以下通过实施例对本发明作进一步的说明, 但本发明的实施方式不限于此。

[0032] 实施例1(聚碳化二亚胺的制备)

[0033] 在装有搅拌器、温度计、导气管(通氮气)、真空接管(接真空泵)的250ml四口烧瓶中,先用氮气吹扫同时用真空泵抽走空气,在氮气流保护下加入48.8g(0.2mol)四甲基苯二甲基二异氰酸酯(TMXDI)和0.5g催化剂1-甲基磷杂环戊烯-1-氧化物(MPPO),加温到180℃同时搅拌,并且实时监控反应装置中异氰酸酯含量的变化,直到NCO含量达到8.2wt%时,停止加热。此时打开真空泵,减压蒸出剩余未反应的TMXDI以及催化剂(MPPO)。按照上述合成方法,制得聚合度为4的由异氰酸酯封端的聚碳化二亚胺(PCDI)。

[0034] 实施例2(不含聚碳化二亚胺聚氨酯分散体的制备)

[0035] 在装有冷凝管、搅拌器、温度计的500ml三口圆底烧瓶中加入86.68g聚己二酸丁二醇酯二醇2000(PBA2000),在120℃、0.01MPa条件下真空除水1h。降温至60℃时加入7.58g六亚甲基二异氰酸酯(HDI)与2.5g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),0.02g二月桂酸二丁基锡(DBTDL)作为催化剂,升温至80℃,反应1.5h。以二正丁胺法滴定-NCO剩余量,至-NCO含量达到1.13wt%。降温至60℃,加入150g丙酮溶解。加入2.2g乙二胺基乙磺酸钠(AAS-Na),常温下反应20min。然后在800r/min转速下缓慢加入100g去离子水搅拌20min,分散得到乳白色分散体。搅拌30min后,加入1.02g异佛尔酮二胺(IPDA)扩链80%。最后在50℃,0.01MPa真空条件下,减压抽除丙酮溶剂,制得固含量为50.8wt%的聚氨酯分散体PUD A0。

[0036] 实施例3(含聚碳化二亚胺聚氨酯分散体的制备)

[0037] 在装有冷凝管、搅拌器、温度计的500ml三口圆底烧瓶中加入86.68g聚己二酸丁二醇酯二醇2000(PBA2000),在110℃、0.01MPa条件下真空除水2h。降温至60℃时加入7.58g六亚甲基二异氰酸酯(HDI)与2.28g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),0.02g二月桂酸二丁基锡(DBTDL)作为催化剂,同时添加1.04g聚合度为4的TMXDI型聚碳化二亚胺(PCDI),然后升温至90℃,反应1.5h。以二正丁胺法滴定-NCO剩余量,至-NCO含量达到1.12wt%。降温至50℃,加入150g丙酮溶解。加入2.2g乙二胺基乙磺酸钠(AAS-Na),常温下反应20min。然后在800r/min转速下缓慢加入100g去离子水搅拌20min,分散得到乳白色分散体。搅拌30min后,加入1.02g异佛尔酮二胺(IPDA)扩链80%。最后在50℃,0.01MPa真空条件下,减压抽除丙酮溶剂,制得含1wt%聚碳化二亚胺嵌段的固含量为50.2wt%的聚氨酯分散体PUD A1。

[0038] 实施例4(含聚碳化二亚胺聚氨酯分散体的制备)

[0039] 在装有冷凝管、搅拌器、温度计的500ml三口圆底烧瓶中加入86.68g聚己二酸丁二醇酯二醇2000(PBA2000),在100℃、0.01MPa条件下真空除水2h。降温至60℃时加入7.58g六亚甲基二异氰酸酯(HDI)与2.06g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),0.02g二月桂酸二丁基锡(DBTDL)作为催化剂,同时添加2.09g聚合度为4的TMXDI型聚碳化二亚胺(PCDI),然后升温至85℃,反应1.5h。以二正丁胺法滴定-NCO剩余量,至-NCO含量达到1.11wt%。降温至50℃,加入150g丙酮溶解。加入2.2g乙二胺基乙磺酸钠(AAS-Na),常温下反应20min。然后在800r/min转速下缓慢加入100g去离子水搅拌20min,分散得到乳白色分散体。搅拌30min后,加入1.02g异佛尔酮二胺(IPDA)扩链80%。最后在50℃,0.01MPa真空条件下,减压抽除丙酮溶剂,制得含2wt%聚碳化二亚胺嵌段的固含量为51.4wt%的聚氨酯分散体PUD A2。

[0040] 实施例5(含聚碳化二亚胺聚氨酯分散体的制备)

[0041] 在装有冷凝管、搅拌器、温度计的500ml三口圆底烧瓶中加入86.68g聚己二酸丁二醇酯二醇2000(PBA2000),在100℃、0.01MPa条件下真空除水2h。降温至60℃时加入7.58g六

亚甲基二异氰酸酯(HDI)与1.84g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),0.02g二月桂酸二丁基锡(DBTDL)作为催化剂,同时添加3.13g聚合度为4的TMXDI型聚碳化二亚胺(PCDI),然后升温至85℃,反应1.5h。以二正丁胺法滴定-NCO剩余量,至-NCO含量达到1.10wt%。降温至50℃,加入150g丙酮溶解。加入2.2g乙二胺基乙磺酸钠(AAS-Na),常温下反应20min。然后在800r/min转速下缓慢加入100g去离子水搅拌20min,分散得到乳白色分散体。搅拌30min后,加入1.02g异佛尔酮二胺(IPDA)扩链80%。最后在50℃,0.01MPa真空条件下,减压抽除丙酮溶剂,制得含3wt%聚碳化二亚胺嵌段的固含量为51wt%的聚氨酯分散体PUD A3。

[0042] 实施例6(含聚碳化二亚胺聚氨酯分散体的制备)

[0043] 在装有冷凝管、搅拌器、温度计的500ml三口圆底烧瓶中加入86.68g聚己二酸丁二醇酯二醇2000(PBA2000),在100℃、0.01MPa条件下真空除水2h。降温至60℃时加入7.58g六亚甲基二异氰酸酯(HDI)与1.61g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),0.02g二月桂酸二丁基锡(DBTDL)作为催化剂,同时添加4.18g聚合度为4的TMXDI型聚碳化二亚胺(PCDI),然后升温至85℃,反应1.5h。以二正丁胺法滴定-NCO剩余量,至-NCO含量达到1.09wt%。降温至50℃,加入150g丙酮溶解。加入2.2g乙二胺基乙磺酸钠(AAS-Na),常温下反应20min。然后在800r/min转速下缓慢加入100g去离子水搅拌20min,分散得到乳白色分散体。搅拌30min后,加入1.02g异佛尔酮二胺(IPDA)扩链80%。最后在50℃,0.01MPa真空条件下,减压抽除丙酮溶剂,制得含4wt%聚碳化二亚胺嵌段的固含量为50.6wt%的聚氨酯分散体PUD A4。

[0044] 实施例7(含聚碳化二亚胺聚氨酯分散体的制备)

[0045] 在装有冷凝管、搅拌器、温度计的500ml三口圆底烧瓶中加入86.68g聚己二酸丁二醇酯二醇2000(PBA2000),在120℃、0.01MPa条件下真空除水2h。降温至60℃时加入7.58g六亚甲基二异氰酸酯(HDI)与1.39g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),0.02g二月桂酸二丁基锡(DBTDL)作为催化剂,同时添加5.22g聚合度为4的TMXDI型聚碳化二亚胺(PCDI),然后升温至85℃,反应1.5h。以二正丁胺法滴定-NCO剩余量,至-NCO含量达到1.08wt%。降温至60℃,加入150g丙酮溶解。加入2.2g乙二胺基乙磺酸钠(AAS-Na),常温下反应20min。然后在800r/min转速下缓慢加入100g去离子水搅拌20min,分散得到乳白色分散体。搅拌30min后,加入1.02g异佛尔酮二胺(IPDA)扩链80%。最后在50℃,0.01MPa真空条件下,减压抽除丙酮溶剂,制得含5wt%聚碳化二亚胺嵌段的固含量为50.4wt%的聚氨酯分散体PUD A5。

[0046] 调整PCDI的含量,按照上述步骤分别制得PCDI含量为0、1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%的聚酯型聚氨酯分散体,分别记为PUD A0,PUD A1,PUD A2,PUDA3,PUD A4,PUD A5。将上述步骤制得的聚氨酯分散体常温下放置半年稳定,未出现任何沉降现象。部分放置于60℃烘箱中持续加速水解,在开始,第三周,第六周,第九周分别进行耐热性测试。部分在开始和第六周水解后分别进行硬度,吸醇率,拉伸强度的测试。

[0047] 所得含聚碳化二亚胺的聚氨酯分散体的性能测试数据如表1所示:

[0048] 表1

[0049]

PUD	固含量 /wt%	PCDI 含 量/wt%	邵氏硬度 A		吸醇率(%)		拉伸强度(MPa)	
			水解前	水解六周	水解前	水解六周	水解前	水解六周
A0	50.8	0	86	56	27.08	53.08	48.6	12.5
A1	50.2	1	84	62	26.38	48.24	48.2	22.4
A2	51.4	2	83	63	27.24	47.18	49.1	25.3
A3	51	3	85	69	25.89	45.26	48.4	28.8
A4	50.6	4	83	70	26.95	44.68	49.2	29.2
A5	50.4	5	85	72	26.47	44.05	49.0	30.6

[0050] 测试按照如下方法进行：

[0051] 硬度：邵氏硬度A按照GB/T1698-2003，采用LX-A型橡胶硬度计（上海六菱仪器厂）测试。

[0052] 吸醇率：PUD膜烘干并冷却至室温后称量，得其质量 M_1 ；室温下无水乙醇中静置24h后取出，以定性滤纸擦干其表面后迅速称量，得其质量 M_2 ；根据如下公式计算其吸醇率： $[(M_2-M_1)/M_1]*100\%$ 。

[0053] 拉伸强度：拉伸测试按照GB/T528-98，在室温下采用Instron 5566电子拉力机测试，拉伸速率为300mm/min。

[0054] 耐热性测试：在两片PVC胶膜上涂刷PUD，迅速放入烘箱70℃活化5min。然后利用压力机将两片PVC胶片贴合，将胶头拨开，标记初试位置，一端系500g砝码，另一端悬挂在烘箱中。于80℃下加热10min，迅速拿出测定胶片拉开距离。

[0055] 由图1可以看出，聚氨酯分散体耐水性有显著的提升。

[0056] 从上述测试结果可知，本发明制备的含聚碳化二亚胺的聚酯型聚氨酯分散体具有优异的贮存稳定性、耐水解性能、耐化学品性与力学机械性能等特点。特别地，从中可以看出聚酯型聚氨酯中聚碳化二亚胺的含量越高，聚氨酯无论是分散体或固化后的胶膜性能越好。但是可以看出聚酯型聚氨酯中聚碳化二亚胺最佳添加量在4wt%。

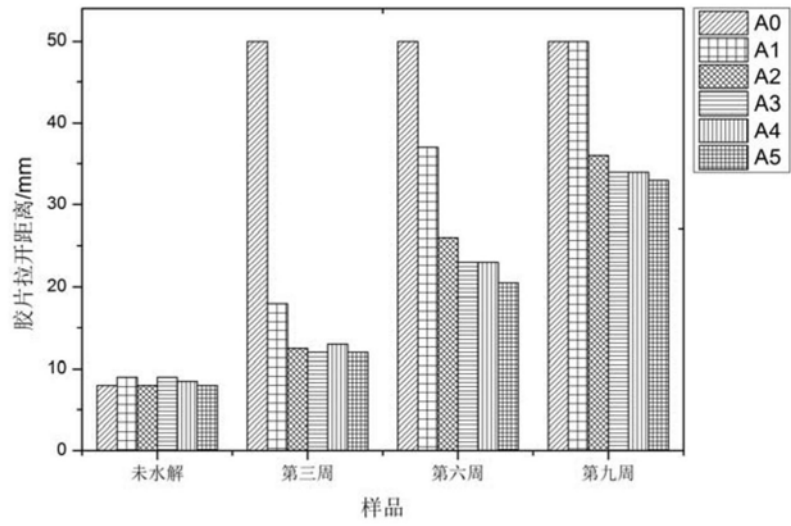


图1