

离子/非离子复合型亲水单体的合成及高稳定性聚氨酯乳液的研究*

鹿秀山 郝广杰 郭天瑛 赵芬芝 宋谋道 张邦华**

(南开大学高分子化学研究所 吸附与分离功能高分子材料国家重点实验室 天津 300071)

摘 要 本文合成了离子/非离子复合型亲水单体(K600),并以 K600、IPDI、聚酯二元醇为原料制备了自乳化聚氨酯乳液.考察了 K600 对乳液外观、粒径、粘度、冻融稳定性、高温稳定性、抗电解质能力、pH 值稳定性等性质的影响.结果显示,以 K600 制得的乳液具有优异的综合稳定性, -20℃, 18 h 冻融 5 次以上仍然稳定;可以耐受 80℃ 的长期高温;可与 10% NaCl 溶液以任意比例混合;可在 pH = 1 ~ 14 的范围内性质稳定,说明离子/非离子复合型亲水单体对体系的综合稳定性具有很大的作用.

关键词 离子/非离子复合型亲水单体, 聚氨酯乳液, 稳定性

自乳化型聚氨酯乳液是通过向聚氨酯分子链上引入亲水性基团或片段而获得的.根据亲水基团或片段的种类,可以将聚氨酯乳液分为离子型和非离子型两大类.其中离子型具有乳化能力强、耐热性好的特点,缺点是抗电解质能力较差,同时 pH 值适应范围较窄.相比之下,非离子型聚氨酯乳液则具有优异的抗电解质能力和宽的 pH 值适应范围,不足之处是在高温下聚乙二醇片段的水溶性下降,耐热性不好.如果将二者结合起来,离子基团和非离子片段将产生协同效应^[1,2],有助于提高聚氨酯乳液的综合稳定性,得到性能优良的产物.本文合成了离子/非离子复合型亲水单体,并由此制备出了高稳定性的聚氨酯乳液,综合性能优异.

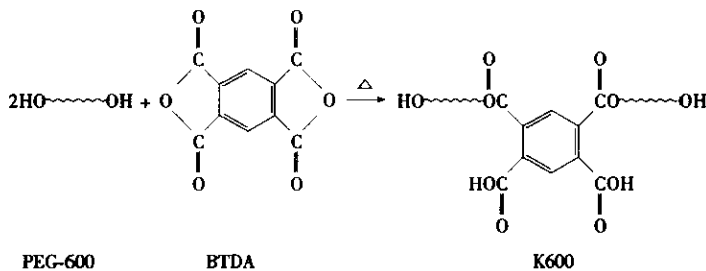
1 实验部分

1.1 原料

聚乙二醇, $\bar{M}_n = 600$ (PEG-600), 化学纯, 进口分装; 均苯四甲酸酐 (BTDA), 化学纯, 中国医药集团上海化学试剂公司; 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 进口; 二羟甲基丙酸 (DMPA), 进口; 聚己二酸丁二醇酯 (PBA), $\bar{M}_n = 2000$, 烟台合成革厂; 其余试剂均为分析纯.

1.2 离子/非离子复合型亲水单体的合成及表征

在装有 N₂ 保护的三口瓶中加入 0.2 mol PEG-600, 将体系温度升高至 80℃, 在搅拌下分批加入 0.1 mol BTDA, 恒温反应 4 ~ 5 h, 体系渐变透明. 此时体系内发生了如下醇解反应:



用红外光谱跟踪检测反应体系,至酸酐的吸收峰完全消失为止.所得产物的羧基含量用标准 NaOH 溶液滴定.该离子/非离子复合型亲水单体用 K600 表示.

1.3 聚氨酯乳液的合成

在装有 N₂ 保护的三口瓶中加入适量 PBA、

K600、IPDI 及催化剂,保持 $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1/0.8$, 于 80℃ 恒温反应 3 ~ 4 h, 用二丁胺法测定反应体系的异氰酸根含量,当达到预定值后停止加热,加入适量丙酮稀释,然后在搅拌下加入到溶有计量三乙胺的去离子水中,得到自乳化的聚氨酯乳液,固含量 20%. 在相同条件下用 DMPA 代替 K600, 制

得羧基含量为 2.0 wt% 的参比乳液。

1.4 pH 值稳定性

称取一定量的聚氨酯乳液,加水稀释到固含量 10% 后置于烧杯中,在电磁搅拌下滴加标准稀 HCl 溶液,滴定过程中用 pHS-2C 型酸度计监测体系的 pH 值,待聚氨酯乳液完全沉淀,烧杯内液体呈无色透明时结束。

1.5 聚氨酯乳液的冻融稳定性

称取一定量的聚氨酯乳液,置于 -20°C 冰箱内冷冻 18 h,室温解冻 6 h 后测定粘度的变化情况,重复 5 次以上。

1.6 高温稳定性

将乳液样品置于密闭的玻璃瓶内分别于 60°C 和 80°C 下恒温放置,随时查看乳液的情况,记录乳液发生沉降或絮凝的时间。

1.7 电解质稳定性

将不同的聚氨酯乳液稀释至固体含量为 10%,取 50 mL 于小烧杯中,在电磁搅拌下向体系内滴加 10% 的 NaCl 溶液,至体系出现絮凝破乳为止,记录所用 NaCl 溶液的体积。

1.8 测试方法

红外光谱用美国 Bio-Rad FTS-135 红外光谱仪测定。乳液粒径由荷兰 Philips EM400ST 透射电镜观察。粘度用同济大学 NDJ-79 型旋转粘度计测定。pH 值用上海雷磁仪器厂 pHS-2C 型酸度计测定。

2 结果与讨论

2.1 合成亲水单体的红外光谱分析

醇解进行 2 h 后的反应混合物及产物 K600 的红外谱图示于图 1。由图可见,反应混合物及产物 K600 在 1730 cm^{-1} 处均有明显的酯基吸收峰,证明体系发生了醇解反应。同时反应混合物在 $1850, 1775\text{ cm}^{-1}$ 处还有明显的酸酐特征吸收峰,而当反应完成后,产物 K600 的谱图上这两处吸收峰已经完全消失,可见酸酐环已被打开,醇解反应完全。

用标准 NaOH 溶液定量滴定 K600 的羧基含量,测得羧基的质量分数为 6.13 wt%,理论值为 6.21 wt%。

由以上分析可知,在 K600 的合成中,均苯四甲酸酐已完全反应,产物的实测羧基含量与理论值接近。

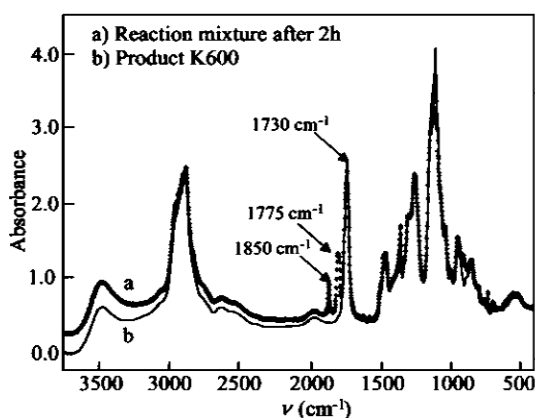


Fig. 1 FT-IR spectra of reaction mixture after 2 h (a) and product K600 (b)

2.2 亲水单体用量对乳液外观、粒径及放置稳定性的影响

研究表明,当羧基含量小于 0.8 wt% 时,分散体系外观白浊,放置一周即有沉淀产生;当羧基含量介于 1.0 wt% ~ 1.7 wt% 之间时,产物为带蓝光乳液,放置 1 年以上仍然稳定;当羧基含量大于 1.7 wt% 时,产物为近透明乳液,见表 1。图 2 为乳液粒子的透射电镜照片,当羧基含量为 0.8 wt% 时(图 2a),乳液粒径分布不均,部分大粒子粒径

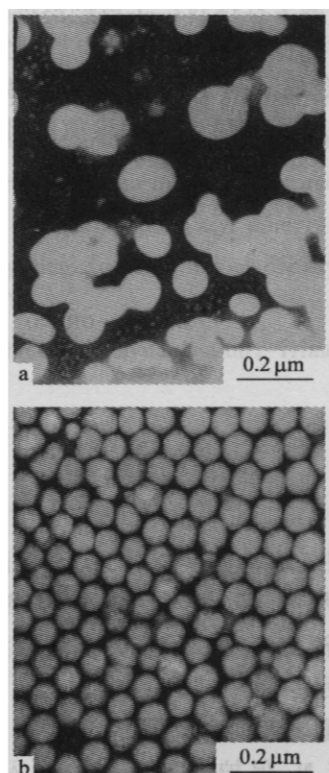


Fig. 2 TEM photographs of polyurethane emulsion based on K600 Carboxyl content: (a) 0.8 wt%; (b) 1.0 wt%

Table 1 The properties of polyurethane emulsions based on K600

Sample no	1	2	3	4	5	6	7	8*
Carboxyl content(wt%)	0.5	0.8	1.0	1.2	1.5	1.7	2.0	2.0
Appearance	Turbid	Milky white	Milky white	Translucent	Translucent	Translucent	Nearly transparent	Translucent
Viscosity(mPa·s)	3.0	5.7	9.2	13.2	20.0	20.7	21.0	3.2
Durability to thawing and freezing test	1 time	1 time	1 time	1 time	2 times	> 5 times	> 5 times	> 5 times
Storage stability room temperature	1 week	3 months	> 6 months	> 12 months	> 12 months	> 12 months	> 12 months	> 12 months
60℃	2 h	10 h	120 h	Stable	Stable	Stable	Stable	Stable
80℃	1.5 h	6 h	72 h	120 h	Stable	Stable	Stable	Stable
Durability to 10% NaCl solution	5.0 mL	34.0 mL	Any ratio	Any ratio	Any ratio	Any ratio	Any ratio	3.7 mL
Agreeable pH range	6 ~ 14	5.5 ~ 14	1 ~ 14	1 ~ 14	1 ~ 14	1 ~ 14	1 ~ 14	6 ~ 14

* Based on DMPA

超过 100 nm;当羧基含量为 1.0 wt%时(图 2b),乳液粒径减小(< 80 nm)并且分布均一.说明随着 K600 含量的增加,乳胶粒的亲水性提高,粒径减小,粒径分布的均匀程度提高,体系的稳定性也相应得到提高.

2.3 亲水单体用量对乳液粘度的影响

聚合物乳液的粘度主要取决于乳胶粒之间的相互作用大小,一般来讲,聚氨酯乳液的粘度随亲水基团含量的增加而单调递增^[3].这是由于亲水基团的增加导致乳胶粒亲水性的增强,乳胶粒水合层的体积也随之增大,粒子运动时的阻力变大,体系粘度相应上升.本文所合成乳液粘度的变化规律也大体相同,见图 3.

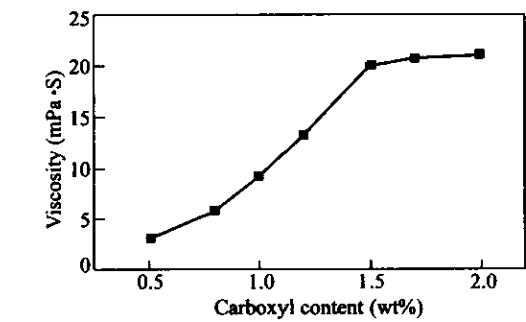


Fig. 3 The viscosity of emulsion as a function of carboxyl content

结果显示,当羧基含量低于 1.5 wt%时,乳液粘度随着亲水单体用量的增加而快速增大;当羧基含量大于 1.5 wt%后,乳液粘度的增长趋缓.这是由于 K600 的特殊分子结构造成的,其分子中同时含有离子基团和非离子片段.其中非离子片段

作用单一,只起到增加亲水性作用;而离子部分的作用则可分为两方面,一方面增加粒子的亲水性,使体系粘度增长,另一方面也增加了粒子表面的电荷密度,由于乳胶粒带有同种电荷,粒子之间的排斥作用随之增大,使体系的粘度降低.这种排斥作用在低羧基含量(< 1.5 wt%)时表现得并不突出,而在较高羧基含量(> 1.5 wt%)时逐渐显示出来,导致乳液粘度的增长幅度有所减缓.

2.4 对冻融稳定性的影响

乳液在使用过程中要注意防冻,因为水结冰后要发生膨胀,对聚集在冰晶之间的乳胶粒产生巨大的压力而迫使其相互靠近,甚至越过凝聚势垒而聚结^[4].一般认为,非离子型乳液的稳定是基于分散体系的熵排斥^[5],因而具有较强的抗冻能力;而离子型乳液的稳定性则来源于乳胶粒的双电层结构^[6],抗冻能力较差.实验结果表明,K600 的用量对乳液的冻融稳定性具有很大的影响,当羧基含量低于 1.5 wt%时,产物经一次冻融即出现凝胶;当羧基含量达到 1.7 wt%时,产物经 5 次冻融仍然稳定.6 号样品(见表 1,羧基含量 1.7 wt%)经冻融后的粘度变化情况示于图 4,可见其粘度变化幅度不大,显示出优异的冻融稳定性.

2.5 高温稳定性

聚合物乳液的温度升高时,乳胶粒的布朗运动相应加快,粒子间发生碰撞的几率加大,如果乳液的稳定性较差,温度的升高将导致体系产生絮凝或沉淀.随着 K600 用量的增加,乳液的高温稳定性相应增强,具体结果见表 1.

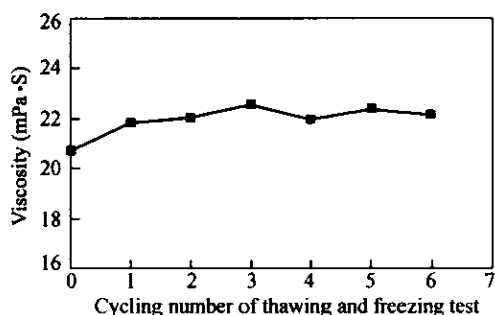


Fig. 4 The viscosity variation of emulsion (Sample 6) after thawing and freezing test

实验证明,当羧基含量低于 1.2 wt% 时,在 60℃ 下保存会发生部分沉降,而羧基含量大于 1.5 wt% 的乳液不仅能耐受 60℃ 的长期高温,而且在 80℃ 下也能保持长期稳定.这是由于温度升高导致聚乙二醇片段的水溶性变差,此时体系的稳定性主要由乳胶粒表面的羧基提供,因而只有羧基含量较高时才能保证体系的高温稳定性.由此可见,通过提高羧基含量可以显著地提高乳液的高温稳定性.

2.6 电解质稳定性

如前所述,离子型乳液的稳定性取决于乳胶粒表面的双电层结构,当体系中的电解质浓度升高时,乳胶粒的双电层厚度将被压缩,当被压缩到一个临界值时,乳液将发生絮凝或破乳;而非离子

型乳液的稳定性基于分散体系的熵排斥,因而对电解质不敏感.实验证明,当羧基含量达到 1.0 wt% 时,产物即具有优异的抗电解质能力,乳液可以与 10% 的 NaCl 溶液以任意比例混合而不破乳,相比之下单独用 DMPA 制得的参比乳液电解质稳定性较差,向体系中加入 3.7 mL 10% NaCl 溶液即絮凝破乳.

2.7 pH 值适应范围

对于离子型乳液,当体系的 pH 值发生变化时,乳胶粒表面的离子基团(阴离子或阳离子)的离解程度将受到影响,从而影响了乳液的稳定性.一般而言,阴离子型乳液适宜在偏碱条件下使用,而阳离子型乳液则适宜在偏酸条件下使用,二者的适用范围都较窄.相比之下,非离子型乳液对酸碱不敏感,因而具有较宽的适用范围.结果显示,当羧基含量达到 1.0 wt% 时,产物具有很宽的 pH 值适用范围,在 1~14 之间都能稳定存在,而参照乳液则在 pH < 6 时发生破乳,见表 1.

由均苯四甲酸酐和 PEG600 合成了离子/非离子复合型亲水单体(K600),并以此为原料,成功地制备了自乳化型聚氨酯乳液.该乳液具有优异的综合稳定性,离子基团和非离子片段对乳液的稳定具有协同作用,结果表明 K600 是一种性能优良的亲水单体.

REFERENCES

- 1 Markusch P, Noll K, Kieterich D. Ger Pat, US Patent, C08g, 4238378. 1980-12-09
- 2 Markusch P, McMurray, P A. US Patent, C08L, 4408008. 1983-10-04
- 3 Lee S Y, Lee J S, Kim B K. Polym Int, 1997, 42(1): 67~76
- 4 Cao Tongyu(曹同玉), Liu Qingpu(刘庆普), Hu Jinsheng(胡金生). The Preparation Theory, Properties and Application of Polymer Emulsion(聚合物乳液合成原理、性能及应用). 1st Edition. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1997. 483
- 5 Mackor E L. J Coll Sci, 1951, 6: 492~495
- 6 Lorenz O, Bubbe V, Reinmeller K V. Angew Makromol Chem, 1980, 87: 35~48

THE SYNTHESIS OF IONIC/NONIONIC COMPLEX HYDROPHILIC MONOMER AND THE INVESTIGATION OF POLYURETHANE EMULSIONS WITH EXCELLENT STABILITY

LU Xiushan, HAO Guangjie, GUO Tianying, ZHAO Fenzhi, SONG Moudao, ZHANG Banghua

(*Institute of Polymer Chemistry, State Key Laboratory of Functional Polymer Material for Adsorption and Separation, Nankai University, Tianjin 300071*)

Abstract A new type hydrophilic monomer (K600) with both ionic groups and nonionic segments is synthesized from polyethylene oxide ($M_n = 600$) and 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride (BTDA). The synthesis process is monitored with FT-IR. Several selfemulsifiable polyurethane emulsions are prepared from isophorone diisocyanate (IPDI), poly(butylene adipate) (PBA) and K600 in a prepolymer mixing process using substantial amount of solvent. The acid groups are neutralized with triethylamine (TEA). The emulsion based on dimethylolpropanic acid (DMPA) is prepared by the same procedure for comparison. The effect of K600 content on the characteristics of emulsions, such as visual appearance, particle size, viscosity, durability to frost, electrolytes and variation of pH, are studied. Since K600 has been neutralized with TEA to give an anionic species, which is hydrophilic in nature, the hydrophilicity of polymer chains increases with increasing the K600 content. As a result, the particle size becomes finer (< 100 nm) while the emulsion appearance varies from white to translucent and the viscosity of emulsion increases accordingly. In the meantime, the ionic groups and nonionic segments have a synergistic effect. The emulsion with over 1.7 wt% carboxyl content can endure high temperature (80°C) for more than 120 h and the variation of emulsion viscosity is very low after frost. The emulsion with over 1.0 wt% carboxyl content is stable within a pH range from 1 to 14 and can be mixed with 10% NaCl solution at any ratio without any sedimentation. On the other hand, the emulsion based on DMPA is very sensitive to the variation of pH values and electrolytes. In conclusion, K600 can provide the emulsions excellent stability.

Key words Ionic nonionic complex hydrophilic monomer, Polyurethane emulsion, Stability