

磺酸盐/羧酸盐复合型阴离子水性聚氨酯分散体 稳定性能研究

王海侨 陈 瑛 李效玉*

(碳纤维及功能高分子教育部重点实验室,水性聚合物合成和应用北京市工程技术中心,
北京化工大学,北京 100029)

摘 要 使用一种接枝磺酸钠基团的水溶性磺酸盐聚酯多元醇 BY3301,将不同比例的磺酸钠引入到聚氨酯分子的软段上,制备了一系列磺酸盐/羧酸盐复合型阴离子水性聚氨酯分散体。使用红外光谱、透射电子显微镜和稳定性分析仪等手段表征了磺酸盐/羧酸盐复合型阴离子水性聚氨酯的结构、乳胶粒子的形态,研究了磺酸基团及其用量对水性聚氨酯乳液分散体稳定性的影响规律。结果表明:磺酸钠基团的引入使得分散体中的乳胶粒子形成具有更加规整的球形结构;当保持离子基团总量(HGC,即 BY3301 的磺酸钠基团和 2,2-二羟甲基丁酸中和过的羧酸基团的离子当量)不变时,随 BY3301 用量的增加,其制备的复合型水性聚氨酯具有更高的 Zeta 电位、更好的高温稳定性及冻融稳定性。

关键词 磺酸盐/羧酸盐,聚氨酯,亲水基团,稳定性能

Study on stability of sulfonate/carboxylate acid composite anionic waterborne polyurethane dispersion

Wang Haiqiao Chen Ying Li Xiaoyu

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education,
Beijing Engineering Research Center for the Synthesis and Applications of Waterborne Polymers,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract A series of sulfonate/carboxylate acid composite anionic waterborne polyurethane (WPU) dispersions were prepared by employing sulfonate polyester glycol (BY3301) to partially replace hydrophilic chain extender dimethylol butanoic acid (DMBA). Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM) and turbiscan lab stability analyzer were used to characterize the structure of WPU and shape of emulsion particle. The effect of sodium sulfonate group on the stability of WPU emulsion was studied in detail. The results showed that introducing sodium sulfonate groups endowed the latex particles with more regular spherical structure. When the content of total hydrophilic groups (HGC, i. e. sodium sulfonate group of BY3301 and quaternary ammonium carboxylate group of neutralized dimethylol butanoic acid, DMBA) remained no change, the obtained composite anionic WPU film with higher BY3301 content exhibited higher Zeta potential, superior high-temperature stability and freeze-thaw stability.

Key words sulfonate/carboxylate, polyurethane, hydrophilic group, stability

聚氨酯(PU)是一种多功能性的高分子材料,广泛应用于涂料、胶粘剂、纤维、泡沫以及热塑性弹性体等领域中^[1]。传统的溶剂型 PU 通常含有大量的挥发性有机化合物(VOC),容易造成严重的环境污染。随着人们环保意识增强,开发环境友好型 PU

产品势在必行。其中水性聚氨酯(WPU)就是一种最受欢迎的环境友好型产品。

PU 本身亲水性能不好,要使其在水中稳定分散,就需要在分子链段中引入亲水基团,使分子链完全或部分具备亲水性。目前国内商业化的 WPU 一

般是通过在硬段中引入二羟甲基丙酸或二羟甲基丁酸而制备的羧酸型 WPU,它对 pH 和电解质溶液十分敏感^[2]。相比之下,磺酸型的 WPU 则具有优异的耐酸碱碱性,更容易制得高固含 WPU,同时还具有粘接强度高、耐热性优异和无需有机胺中和等特点。但磺酸型 WPU 也存在耐水性不佳、干燥时间长的缺点。因此人们开始制备磺酸盐/羧酸盐复合的 WPU,希望可以实现优势互补^[3-5]。

目前将亲水基团磺酸盐引入到 PU 链段的方法主要有两种。一种是采用含有磺酸基团的扩链剂,如乙二胺基磺酸钠(A95)^[6],将磺酸盐引入到 PU 的硬段;另一种是使用接枝磺酸钠的大分子多元醇^[7-9],将磺酸盐引入到 PU 的软段。由于后一种方法更有利于 PU 在水中的乳化和分散,因此近年来有研究者开始使用此方法来制备磺酸盐聚氨酯乳液。但是这些文献报道都没有系统地研究引入磺酸盐后 WPU 分散体的稳定性及其影响机理,而 WPU 的稳定性是关乎其实际使用性能的一个非常重要的指标。本研究使用一种接枝磺酸钠的水溶性磺酸盐聚酯多元醇 BY3301,以不同比例替代 2,2-二羟甲基丁酸,将磺酸盐引入到 PU 分子的软段上,制备了一系列磺酸/羧酸盐复合型阴离子 WPU,系统研究了不同含量的磺酸型离子基团对 WPU 分散体稳定性的影响规律。

1 实验部分

1.1 原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,工业级),德国拜耳公司;2,2-二羟甲基丁酸(DMBA,工业级),浙江东阳市天宇化工有限公司;聚己二酸丁二醇酯二醇(PBAD,分子量 2000,工业级),山东济宁华凯树脂有限公司;水溶性磺酸盐聚酯多元醇(BY3301,分子量 2000,工业级),北京佰源化工有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL,分析纯),天津市光复精细化工研究所;三乙胺(TEA)、乙二胺(EDA),均分析纯,天津福晨化学试剂厂;丙酮(使用前加入干燥的 4Å 分子筛除水)、盐酸、氢氧化钠,均为分析纯,北京化工厂;去离子水,自制;DMBA,PBAD,BY3301 使用前在 80℃ 真空烘箱中脱水干燥 24h 以上。

1.2 WPU 的合成

将真空脱水处理过的 DMBA、PBAD 和 BY3301 加入到装有回流冷凝管和机械搅拌的 250mL 四口烧瓶中,在氮气保护下,将反应体系的

温度加热到 80℃ 左右。待反应体系中的混合物搅拌均匀后,加入计量的 IPDI 和数滴催化剂 DBTDL,保温约 3h,然后加入适量的丙酮对反应物进行稀释,再加入三乙胺在 50℃ 下中和反应 0.5h。随后将反应体系冷却到室温,并在高速搅拌下滴加去离子水乳化,紧接着用乙二胺进行扩链,使预聚物中的端 NCO 基团反应完全,最后减压蒸馏除去溶剂,实验配方见表 1。

表 1 磺酸/羧酸复合型阴离子水性聚氨酯配方

样品 编号	IPDI/ g	n(BY3301)/ n(DMBA)	PBAD/ g	HGC ^① / (mol·kg ⁻¹)	TEA/ g	EDA/ g
S0	7	0	27.07	0.25	0.91	0.54
S1	7	1/10	26.08	0.25	0.87	0.54
S2	7	1/8	25.84	0.25	0.86	0.54
S3	7	1/6	25.46	0.25	0.85	0.54
S4	7	1/4	24.73	0.25	0.82	0.54
S5	7	1/2	22.80	0.25	0.75	0.54
S6	7	1/1	19.80	0.25	0.64	0.54

注:①为离子基团含量(HGC)= $\frac{n(\text{BY3301})\times 0.31+n(\text{DMBA})}{m(\text{IPDI}+\text{BY3301}+\text{DMBA}+\text{EDA})}\times 1000$ 。

1.3 测试与表征

使用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Tensor 37 型,德国布鲁克公司)对样品形貌进行表征,扫描范围 4000~400cm⁻¹,分辨率 16cm⁻¹,扫描次数 16;采用透射电子显微镜(TEM, Hitachi-800 型,日本日立公司,加速电压为 200kV)对样品进行表征,将待测液稀释到合适的浓度,并将其进行超声分散,然后滴加一滴样品于铜网上,室温干燥;采用激光粒径仪(Nano-ZS 型,英国 Malvern 公司)对试样进行 Zeta 电位测定,测试温度 25℃,将待测乳液用去离子水稀释至浓度约 1%,测量粒径 3 次,取平均值;采用稳定分析仪(Turbiscan LAB 型,法国 Formulation 公司)对样品进行高温稳定性测试,将 20mL 待测样品装入样品池中,然后转移到测量仪器中,测试温度设定为 60℃,测试时间为 6h;参考 GB11175—89 聚乙酸乙烯酯乳液冻融稳定性的测试方法对试样进行冻融稳定性测试,首先将 50g WPU 乳液产品放入聚酯(PET)瓶内,在-10℃的冰箱中冻结 16h,然后取出冻结的试样,观察试样变化,判定乳液冻融稳定性是否合格,最后将合格的试

样继续放入上述冷冻条件下进行冷冻-解冻测试, 如此循环。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

BY3301、预聚物和磺酸盐/羧酸盐复合型阴离子 WPU(S6) 的 FT-IR 谱图见图 1。由图 1 曲线(a)可知, 1240 和 1174 cm^{-1} 归属于 $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ 的不对称和对称伸缩振动峰, 在图 1 曲线(b)和(c)中也可观察到, 这说明 WPU 中引入了 $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ 基团。在曲线(a)中, 3350 cm^{-1} 附近的峰为 $-\text{OH}$ 的特征吸收峰, 在曲线(b)和(c)中此特征吸收峰消失, 表明聚酯多元醇反应完全。在曲线(b)中, 1533 和 1460 cm^{-1} 是 $-\text{COO}^-$ 的反对称和对称伸缩振动峰, 同时也出现在了曲线(c)中, 证明 WPU 中引入了 $-\text{COO}^-$ 基团。此外, 曲线(b)中 2266 cm^{-1} 附近的 NCO 基团特征吸收峰, 在曲线(c)中消失了, 证明 NCO 封端的预聚物与乙二胺的扩链反应发生的非常完全。

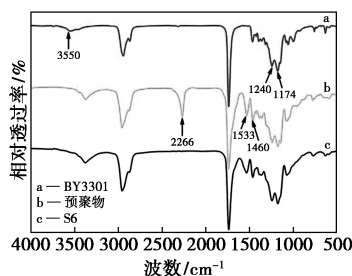


图 1 BY3301、预聚物和磺酸盐/羧酸盐复合型阴离子 WPU(S6) 的 FT-IR 谱图

2.2 WPU 分散体的形态分析

图 2 为是纯羧酸型 WPU(S0) 和复合型阴离子 WPU(S6) 乳液的 TEM 图。由图可知, S0 的乳胶粒子的边缘轮廓较为模糊, 而 S6 乳胶粒子的边缘轮廓显得非常清晰, 给人直观的感觉是 S6 的乳胶粒相对于 S0 的乳胶粒呈更加规则的球形形貌。其原因可能是 PU 预聚体在剪切乳化的过程中, 其分子中的亲水基团倾向于向外迁移, S0 乳液中的亲水基团只有羧基, 而羧基位于 PU 的硬段, 链段运动受到限制。而 S6 中的亲水基团除了羧基之外还有磺酸钠基团, 磺酸钠基团位于 PU 的软段, 链段运动相对更加自由, 所以其在乳胶粒子外围的分布更加均匀, 因此形成的乳胶粒则呈现更加规则光滑的球形形貌。

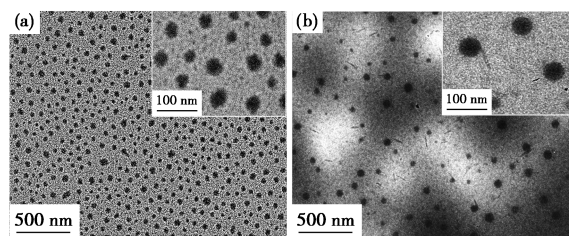


图 2 羧酸型 WPU(S0)(a) 和磺酸/羧酸型 WPU(S6)(b) 的 TEM 图(插图为局部放大图)

2.3 WPU 的 Zeta 电位及其耐酸碱稳定性分析

Zeta 电位是表征胶体分散系稳定性的重要指标, 是对颗粒之间相互排斥或吸引力强度的度量。图 3(a) 显示了磺酸盐/羧酸盐复合型阴离子 WPU 乳液的 Zeta 电位。由图可知, 随着 BY3301/DMBA 的摩尔比由 1/10 增加到 1/1, WPU 乳液的 Zeta 电位由 -42.1mV 降低到 -63.8mV , Zeta 电位的绝对值增加, 表明乳液的稳定性逐步提高。这是因为亲水基团磺酸钠是强酸强碱盐, 离子化强度比羧酸盐高, 增加了乳胶粒子“双电层”的电位, 在乳胶粒子之间形成了较强的静电排斥作用, 可有效阻止乳胶粒的凝聚。

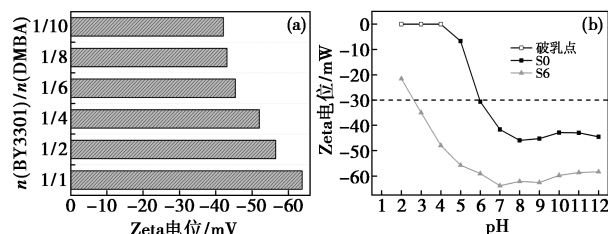


图 3 不同 BY3301/DMBA 含量的 WPU 乳液的 Zeta 电位图(a) 和 pH 对羧酸型 WPU(S0) 和磺酸/羧酸型 WPU(S6) 乳液 Zeta 电位的影响(b)

在实际应用中, PU 乳液耐酸碱稳定性也是衡量其性能的一个重要指标。实验也评估了 pH 对乳液稳定性的影响, 结果见图 3(b)。由图可知, 上述两种 WPU 在碱性环境下都能稳定存在。但对酸性介质的敏感度却表现出很大的差异。其中纯羧酸型的 WPU 乳液在 $\text{pH} \leq 4$ 时, 发生破乳。这是因为阴离子型乳液中乳胶粒带负电荷, 在强酸性环境下, 反离子的浓度过大, 压缩扩散层, 斥力势能降低, 导致乳胶粒子发生聚沉。只有当 $\text{pH} \geq 6$ 时, 羧酸型 WPU 乳液才开始趋于稳定。而磺酸羧酸复合型 WPU 在 pH 增大到 3 时乳液已表现出比较好的稳定性。由此可见, 羧酸型 WPU 只有在 $\text{pH} \geq 6$ 的环境中才能稳定存在, 而磺酸羧酸复合阴离子型的 WPU 在 $\text{pH} \geq 3$ 的范围内都表现出较好的稳定性。

2.4 WPU 的高温稳定性分析

采用稳定分析仪(Turbiscan Lab 型)测试了两种乳液在 60℃下的稳定性,结果见图 4。图 4(a)显示了羧酸型 WPU(S0)和磺酸/羧酸型 WPU(S6)乳液在 0 和 6h 下乳液的透光率。由图 4(a)可知,磺酸/羧酸型 WPU(S6)乳液的透光率在刚开始和 6h 后并没有太大变化,而羧酸型 WPU(S0)乳液在 6h 后透光率明显下降。这是因为高温下乳胶粒运动加快,使乳胶粒子产生了一定的絮凝或并聚。两种乳液的稳定性指数(TSI)曲线见图 4(b),它反映了测试样品不稳定的一个程度,TSI 越高,越不稳定。由图 4(b)可知,磺酸/羧酸型 WPU(S6)乳液的 TSI 指数要低于羧酸型 WPU(S0)乳液,其稳定性明显较磺酸/羧酸型 WPU(S6)乳液好。

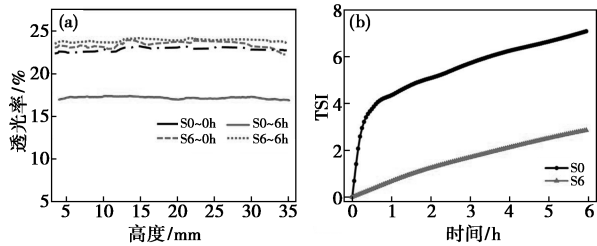


图 4 羧酸型 WPU(S0)和磺酸/羧酸型 WPU(S6)乳液的透光率变化情况图(a)和两者的 TSI 曲线图(b)

2.5 WPU 的冻融稳定性分析

分散体的冻融稳定性也是考察其应用性能的重要指标。对比测试了磺酸/羧酸型 WPU(S6)和羧酸型 WPU(S0)乳液的冻融稳定性,结果见表 2。由表可知,羧酸型 WPU(S0)的冻融稳定性较差,解冻之后乳液粒径增加,分布变宽,在循环 3 次之后乳液已无法恢复原状,凝胶呈块状。而磺酸/羧酸复合型 WPU(S6)的冻融稳定性较好,冻融循环次数可达 5 次以上,解冻之后均能较好地恢复原状。分析其原因是因为磺酸/羧酸复合型 WPU 乳胶粒的电位更高,乳胶粒之间的斥力势能更大,在周围的水发生

表 2 水性聚氨酯乳液冻融稳定性

冻融次数	S6	S0
1	$d=69, \text{pdI}=0.076$	$d=110, \text{pdI}=0.217$
2	$d=71, \text{pdI}=0.074$	$d=150, \text{pdI}=0.406$
3	$d=82, \text{pdI}=0.164$	凝胶,失去流动性
4	$d=84, \text{pdI}=0.179$	—
5	$d=87, \text{pdI}=0.163$	—

注: d 为粒径,nm;pdI 为分散度。

冻结时,虽然乳胶粒子受到挤压,但不足以破坏粒子之间的斥力使之融合团聚。

3 结语

由于磺酸钠是强酸强碱盐,相应的乳胶粒子具有更大的 Zeta 电位,乳胶粒子之间形成了更强的静电排斥作用,因此制备的羧酸盐/磺酸钠复合型 WPU 具有更好的稳定性,乳胶粒子具有更规则的球形结构。在保持离子基团总量不变的情况下,随着 BY3301/DMBA 的摩尔比由 1/10 增加到 1/1, WPU 乳液的 Zeta 电位由 -42.1mV 降低到 -63.8mV ,同时还表现出更加优异的高温稳定性和冻融稳定性。

参考文献

[1] Engels H W, Pirkel H G, Albers R, et al. Polyurethanes: versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(36): 9422-9441.

[2] Hou L, Ding Y, Zhang Z, et al. Synergistic effect of anionic and nonionic monomers on the synthesis of high solid content waterborne polyurethane[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 467(467): 46-56.

[3] 袁腾, 杨卓鸿, 周显宏, 等. 羧酸盐/磺酸盐复合型 WPU 胶粘剂的制备与表征[J]. 化工学报, 2015, 66(10): 4258-4267.

[4] 夏宇正, 寇红叶, 石淑先, 等. 磺酸/羧酸型水性聚氨酯分散体粒径的影响因素[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2015, 42(3): 62-66.

[5] 钟凯, 刘若望, 翟兰兰, 等. 羧酸/磺酸盐型水性聚氨酯的性能研究[J]. 皮革科学与工程, 2012, 22(5): 46-49.

[6] 鲍俊杰, 张海龙, 刘都宝, 等. 磺酸盐型水性聚氨酯的合成与性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2008, 17(12): 32-35.

[7] Xia J, Xu Y, Gong C, et al. Design strategy for waterborne polyurethane with sodium sulfonate groups on the soft segments[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(1): 39657.

[8] Lee H T, Wu S Y, Jeng R J. Effects of sulfonated polyol on the properties of the resultant aqueous polyurethane dispersions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006(276): 176-185.

[9] Lewandowski K, Krepski L R, Mickus D E, et al. Synthesis and properties of waterborne self-crosslinkable sulfo-urethane silanol dispersions[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40(17): 3037-3045.

收稿日期: 2016-12-26
修稿日期: 2017-02-21