

高固含量低粘度水性聚氨酯的主要影响因素及其研究进展

李 倩¹, 王香梅^{1*}, 王 迎²

(1. 中北大学化学工程与技术学院, 太原 030051; 2. 大连工业大学纺织与材料工程学院, 大连 116034)

摘要:介绍了制备高固含量低粘度水性聚氨酯(WPU)的技术难点。阐述了 WPU 预聚体的相反转原理, 分析了预聚体的原料特性和工艺条件对相反转及相反转点的影响;从水合层的角度,分析了水合层厚度对 WPU 固含量的影响;另外,探讨了乳胶粒子的大小和空间堆积密度对高固含量低粘度 WPU 的影响。最后,对高固含量低粘度 WPU 下一步的研究工作做出了展望。

关键词:水性聚氨酯; 高固含量; 低粘度; 展望

水性聚氨酯是一种多功能的环境友好型材料,具有不燃、气味小、节能、使用方便等优点^[1],广泛应用于涂料、胶粘剂、皮革等领域^[2~4]。因此,水性聚氨酯正逐渐取代溶剂型聚氨酯^[5]。但是,水的蒸发潜热比通常有机溶剂高,相同固含量时,WPU 比溶剂型聚氨酯干燥时间长,难以满足现代生产线的高效率要求^[6]。目前水性聚氨酯的固含量普遍较低(一般小于 40%),因此提高固含量成为水性聚氨酯行业亟待解决的一个问题^[7]。国外对于高固含量水性聚氨酯的研究开始得比较早,已实现了工业化,如 Bayer 公司推出了多款高固含量聚氨酯分散体,有的固含量甚至高达 60%;而国内对于高固含量的研究开始得较晚,仅限于基础研究报告,工业化应用仍受到限制^[8]。

高固含量 WPU 意味着高粘度。通常来说,WPU 的粘度随着固含量的增加先是缓慢增加,当达到固含量的极限值时,其体系的粘度迅速增加^[9]。目前,国内外对高固含量低粘度 WPU 缺乏清晰的界定,根据目前的研究现状,樊武厚^[10]认为固含量 $\geq 50\%$ 且粘度 $\leq 1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的 WPU 为高固含量低粘度 WPU。通过 WPU 合成技术和制备工艺的改进,增加其固含量,能够提高制备过程中设备的空间利用率,降低单位质量产品能耗和成本,充分发挥其固有特性^[11]。

近年来,国内科研工作者对高固含量低粘度 WPU 展开了比较广泛的研究,也有综述论文对其影响因素进行报道,然而对于从理论上综合多种影响因素的报道却很少见。本文阐述了制备高固含量低粘度 WPU 的技术难点,分析了相反转、水合层、乳胶粒子大小和堆积密度对高固含量低粘度 WPU 的影响,以期对制备高固含量低粘度 WPU 的研究提供参考。

1 制备高固含量低粘度 WPU 的技术难点

溶剂型聚氨酯是将预聚体溶解在有机溶剂中,属于单相体系。然而,水性聚氨酯是将预聚体分散在水中,属于两相体系。所以,在理论上,水性聚氨酯乳液在制备过程中需要发生相反转,相反转点发生的区间对其固含量有重要影响。此外,WPU 乳胶粒子存在一定厚度的水合层,根据亲水基团引入量的不同,在分散体粒子内的结合水量高达 60%~80%。根据球体的无规紧密堆积数学模型对乳液体积极限浓度的分析,单一粒径分布的乳液的极限体积浓度最高只能达到 74%。乳液固含量越高,单位体积内的乳液粒子数目增多,乳液粒子间的距离越小,其双电层结构更容易被破坏,导致乳液稳定性下降^[12~14]。因此,必须在保证乳液稳定性的前提下提高其固含量^[15]。在这些因素的制约下,要制备高固含量低粘度

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.04.002

收稿:2018-07-16;修回:2018-10-21;

基金项目:山西省人社厅回国人员项目;

作者简介:李倩(1989-),女,硕士研究生,主要从事功能高分子的合成,结构与性能的研究;

* 通讯联系人:王香梅,教授,博士,E-mail: wangxiangmei@nuc.edu.cn.

的 WPU 存在一定的困难。

在实验中,乳液制备过程中也面临许多困难:首先,随着固含量的提高,粘度急剧上升,膏化现象严重,流动性变差;同时水量的减少又容易导致预聚体在水中分散不好,粒径变大,乳液稳定性下降。其次,在乳液制备过程中,如果粘度太高,相关设备如搅拌装置、传输泵的设计选型十分困难,甚至根本无法进行。在乳液产品的很多应用中,如涂料、胶粘剂等,粘度太高会给制品的使用过程带来很多问题,增加涂装、施胶等工艺的难度;另外,粘度过高也不利于乳液的进一步改性和加工。因此在提高固含量的同时如何有效降低乳液的粘度是非常有意义的迫切要求^[16]。

2 相反转对高固含量低粘度 WPU 的影响

聚氨酯加水乳化的相反转过程就是微离子点阵解离及分子链段上疏水链段部分聚集的过程。根据 Lee 等的观点^[17],整个乳化过程可分为三个阶段:第一阶段,所加入的水进入“无序”微离子点阵内部,使“无序”微离子点阵完全分离,同时疏水链段部分相互聚集形成分散相粒子;第二阶段,水进入“有序”微离子点阵内部,导致“有序”微离子点阵的离解,而分散相颗粒继续聚集长大;第三阶段,“有序”微离子点阵完全离解,体系发生相反转,体系成为水包油(O/W)的水基微乳液并稳定存在。

相反转点是影响水性聚氨酯乳液固含量的一个重要因素。相反转点出现的区间就决定了聚氨酯乳液的固含量,其特点是相反转点出现得越早,越有利于提高乳液的固含量^[18]。但是,聚氨酯的乳化相反转过程会受到许多因素的影响,如多元醇的种类及分子量、—NCO/—OH 的摩尔比值(即 R 值)、亲水基团含量等。

2.1 多元醇的种类对相反转的影响

多元醇对微相分离有很重要的影响。一般来说,聚氨酯的软段越短,软硬段的相容性就越好。因此,分子量越高的软段越倾向于与硬段相分离,使得聚氨酯整体亲水性增加,乳液粒径将有所减小,从而不利于制备高固含量低黏度水性聚氨酯。

聚醚型 WPU 有好的水解稳定性和柔韧性,其软硬段极性相差较大,氢键主要在硬段间形成,促进了硬段的结晶,有利于微相分离。但其微相分离程度较高,具有规则的相畴结构,约束了分子链的运动,乳化时不利于相反转的发生,合成的乳液固含量低且粘度较大。聚酯型的 WPU 软段中的酯基可以和硬段中的氨基甲酸酯键形成氢键,促进了软硬段间的相混,阻碍了硬段的结晶,微相分离程度较低^[19]。同时聚酯型水性聚氨酯的亲水性又比聚醚型强,在乳化时有利于相反转的发生。

2.2 R 值和多元醇的分子量对相反转的影响

随 R 值减小或多元醇的相对分子质量增大,会导致相反转点后移^[20,21]。这是因为 R 值减小或多元醇的相对分子质量增大,使得预聚体分子量变大,较长的分子链有可能同时穿越多个疏水性聚集体并相互缠结,延后了乳化分散时相反转发生的时间,因而相反转点滞后,并使最终乳液的固含量降低。因此,水性聚氨酯预聚物分子量越小越易运动,越有利于相反转^[22]。

2.3 亲水基团含量对相反转的影响

亲水基团含量增加,体系的相反转点滞后,这是因为随着亲水基团的含量增加,体系离子化程度增加,软硬段间的极性差异变大,不仅提高了体系的相分离程度,也使得微离子点阵的密度增大,从而使乳化过程的相反转变点滞后,乳液形成过程需要更多的水,这样就使得体系固含量降低。因此,在保证乳液稳定的前提下,较低的亲水基团含量有利于制备高固含量水性聚氨酯。

3 水合层对高固含量低粘度 WPU 的影响

很多研究表明,目前,自乳化工工艺合成的水性聚氨酯乳胶粒子存在一个水溶胀的边界层^[23],其结构如图 1 所示^[24]。光散射研究表明,根据亲水基团引入量的不同,在分散体粒子内的结合水量高达 60%~

80%。对于分散体体积浓度来说,粒子内的结合水是分散体体积浓度的一部分,而这种结合水却不构成固含量^[24]。因此,极大程度限制了水性聚氨酯固含量的提高。

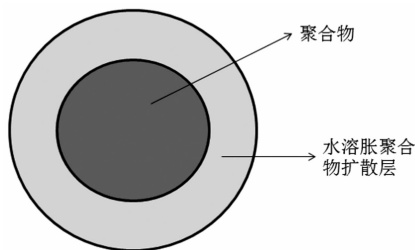


图 1 水性聚氨酯分散体粒子结构示意图

Figure 1 Schematic diagram of water polyurethane dispersion particle structure

不同种类的亲水基团对于乳胶粒子水合层厚度有不同的影响。现在应用较多亲水性化合物主要是羧酸基和磺酸基。二羟甲基丙酸(DMPA)是常用的羧酸基亲水扩链剂,其分子量小,较少的用量就能提供足够的羧基含量。但由于 DMPA 为固体,且熔点较高,在反应过程中会产生不均匀现象。磺酸基的亲水性比羧酸基强,故在制备亲水性程度相当的聚氨酯时,其摩尔用量比羧酸基少。聚氨酯链上的离子减少,静电斥力减弱,使水合层体积不会迅速增大而导致粘度上升,有利于高固含量低粘度水性聚氨酯的制备。

Lee 和 Kim^[25]设计了离子基团处在聚氨酯的软段和链末端,使亲水基团很容易进入颗粒表面,其 DMPA 用量减少到 2%,固含量增加到 45%。桑云森^[26]采用乙二胺基乙磺酸钠(AAS)作为亲水扩链剂,通过丙酮法制备了固含量约为 50%的磺酸型水性聚氨酯乳液。王小君等^[27]公开了一项制备高固含低粘度的 WPU 发明专利,其固含量可以达到 55%~60%。该发明是将亲水单体含量少或基本不含亲水单体的预聚体 B 包裹在正常亲水的预聚体 A 中,从而形成不同亲水性具有核壳结构的乳液,充分利用壳预聚体的亲水性提供亲水性能,核的亲水性弱的特性减少结合水,减薄水合层,从而得到粘度低、固含量高、稳定性好的 WPU 乳液。

4 乳胶粒子的大小对高固含量低粘度 WPU 的影响

已有研究^[28]表明乳胶粒子粒径减少,体系分散相表面积和体积增大,在固含量较高时,分散相体积分数的平方与粘度成正比。当分散相体积和溶剂体积一定时,若粒子变小,则粒子数目增大、粒子总表面积增大,吸附在粒子表面的水合层体积也增大,那么体系自由体积就会减少,颗粒之间距离减小,最终导致粘度升高。乳胶粒径增大时,其胶粒表面积减少,被吸附的水合层含量减少,相应减少了分散相的体积,分散体体积越小,分散体粘度也越小^[29]。早期,Greenwood 等^[30,31]通过单分散乳液共混的方法研究了乳胶粒粒径对乳液流变性能的影响。提出增大粒径不但可以减小体系粘度而且增加最大堆砌体积的观点。所以,制备合适粒径的乳胶粒子有利于高固含量低粘度的 WPU 制备。

5 乳胶粒子的堆积密度对高固含量低粘度 WPU 的影响

王武生等^[24]以球状物体堆积密度数学模型为基础,分析了高分子乳液的极限浓度,并从其中得到以下两个结论:(1)若球状物体大小均一,其无规紧密堆积密度极限是 74%;(2)若球状物体大小不均一,则其堆积密度极限可以高于 74%,且堆积密度受球状物体大小分布的影响,分布越宽,堆积密度越大。

在大多数情况下,若乳液粒子尺寸均一(即单分散时),体系的粘度会随着固含量的提高迅速上升,体系的粘度会影响乳液的使用。为了使高固含量乳液体系具有较低的粘度,就必须使乳液粒子具有一元以上的分布或宽粒径分布,以便更有效地提高有限空间的利用率。大、小粒子的体积分数也对粘度产生很

大影响,并用实验证明在二元体系中,当小粒子含量在 27%时,体系具有最大体积分数和最小的粘度^[30]。

乳胶粒子的粒径堆积密度对 WPU 固含量具有非常重要的影响。对二元粒径分布体系而言,当粒子直径比(大粒子/小粒子)太小时,小粒子的尺寸太大而不能填充进入大粒子间的空隙中;直径比太大时,大粒子间的空隙比小粒子大得多,对其固含量的提高也不利;当直径比(大粒子/小粒子)为 6.46 时,小粒子恰好可以填充于大粒子间的空隙,有利于提高固含量,如图 2 所示^[30]。

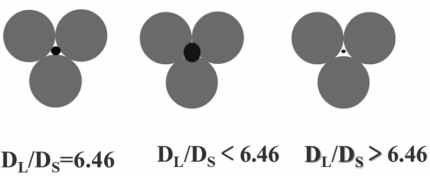


图 2 大小粒子直径比与堆积密度的关系
(D_L :大粒子直径, D_S :小粒子直径)

Figure 2 Relationship between particle size ratio and bulk density
(D_L : large particle diameter, D_S : small particle diameter)

已有研究者制备出多元粒径分布的高固含量水性聚氨酯。卫晓利^[32]以 1,2-二羟-3-丙磺酸钠(DHPS)和 DMPA 作为亲水扩链剂,利用磺酸型和羧酸型亲水性的不同,制备了乳液粒径呈多元分布的水性聚氨酯乳液,Peng 等^[33]采用两步乳化法,制备了可控的双峰分布的固含量为 55%、粘度为 489mPa·s 的 WPU,研究发现,当乳液中大小粒子的直径比为 9.2、大粒子体积分数为 74%时容易制备出高固含量低粘度 WPU。Chai 等^[34]采用特殊的物理共混法来制备高固含量低粘度 WPU。首先制备出小粒径水性聚氨酯乳液(WPU-S),再制备出大粒径水性聚氨酯乳液(WPU-H),然后将 WPU-S 缓慢加入 WPU-H 中,成功制备了可控的双峰分布的固含量为 65%,粘度为 285mPa·s 的 WPU。Li 等^[35]研究了阳离子型单体与非离子链段在聚氨酯中的协同作用,乳液的分散粒径、粘度和稳定性都得到了成功的优化,发现适当的乳胶颗粒直径比可以提高填充效率并降低粘度,从而提高水性聚氨酯固含量的上限。

6 展望

随着人们环保意识不断增强,水性聚氨酯将会逐步替代溶剂型聚氨酯。但要真正实现大量地取而代之,就必须解决 WPU 固含量低、干燥时间长的缺点,提高固含量是有效的途径之一。高固含量低粘度水性聚氨酯在涂料、皮革涂饰剂和粘合剂等领域有着良好的应用前景。

目前,已有多元粒径分布的高固含量低粘度 WPU 的一些报道。在高固含量低粘度 WPU 的合成与应用研究中,尤其应加强对高固含量、高耐水性、高贮存稳定性乳液的合成研究。为制备高固含量乳液,必须增大粒子粒径,使其呈现多分散体系,并尽可能使粒子水合层变薄,加之粒子间距离很近,这都可能使乳液稳定性下降。但为提高其稳定性,又需加入更多的亲水基团,继而导致产品耐水性的下降和乳液固含量降低。如何使高固含量、高耐水性、高贮存稳定性协调起来,是亟待解决的又一重要难题。

参考文献:

[1] 姜丽,吕婕,汤嘉陵. 聚氨酯工业, 2015, 4:44~46.
[2] Bao L H, Sun J X, Li Q. J Polym Res, 2014, 21(11):1~7.
[3] Nanda A K, Wicks D A. Polymer, 2006, 47(6):1805~1811.
[4] Tian H, Wang Y, Zhang L. Ind Crop Prod, 2010, 32(1):13~20.
[5] 黎庆安,孙东成,王玉香. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(3):59~62.
[6] 李朦,强西怀,张辉. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(8):37~42.
[7] 姜丽,叶锦刚,许甜甜. 聚氨酯工业, 2012, 27(4):39~42.

- [8] 温燕佳, 陈洪龄, 张渝. 印染助剂, 2015, 3:18~22.
- [9] Mariz I D F A, Cal J C D L, Leiza J R. Polymer, 2010, 51(18):4044~4052.
- [10] 樊武厚, 胡于庆, 黄玉华. 纺织科技进展, 2016, 12:1~7.
- [11] 叶青莹. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(6):1~6.
- [12] 彭绍军, 金勇, 漆锐. 中国皮革, 2013, 42(13):41~44.
- [13] 罗莉娟, 杜郢, 王政. 粘接, 2012, 7:82~85.
- [14] 曲家乐, 王全杰, 刘立忠. 皮革与化工, 2012, 29(4):13~16.
- [15] 鲁艳, 艾照全, 蔡婷. 粘接, 2015, 5:80~85.
- [16] 王国育. 高固含量鞋用 水性聚氨酯胶粘剂的研究. 广州:华南理工大学, 2010.
- [17] Lee Y M, Lee J C, Kim B K. Polymer, 1994, 35(5):1095~1099.
- [18] 李文杰, 郑燕玉, 郝丽丽. 分子科学学报, 2016, 32(4):327~333.
- [19] Khorasani M T, Shorgashti S. J Biomed Mater Res B, 2006, 76B(1):41~48.
- [20] Lee Y M, Lee J C, Kim B K. Polymer, 1994, 35(5):1095~1099.
- [21] Lee S K, Kim B K. J Colloid interf Sci, 2009, 336(1):208.
- [22] Nanda A K, Wicks D A, Madbouly S A. J Appl Polym Sci, 2005, 98(6):2514~2520.
- [23] Dieterich D. Prog Org Coat, 1981, 9: 281~340.
- [24] 王武生, 王宇, 曾俊. 聚氨酯工业, 2005, 20(6):1~5.
- [25] Lee S K, Kim B K. J Colloid interf Sci, 2009, 336(1):208.
- [26] 桑云森. 高固含量磺酸型水性聚氨酯胶粘剂的制备与表征. 苏州:苏州大学, 2015.
- [27] 王小君, 余冬梅, 王胜鹏. CN 103897135. 2015.
- [28] 章莉娟, 郑忠. 胶体与界面化学(第 2 版). 华南理工大学出版社, 2006.
- [29] Dobert J, Vogt-Birnbrich B, Gobel A. US, 6001924 A. 1999.
- [30] Greenwood R, Luckham P F, Gregory T. J Colloid Interf Sci, 1997, 191(1):11~21.
- [31] Greenwood R, Luckham P F, Gregory T. Colloid Surface A, 1998, 144(1~3):139~147.
- [32] 卫晓利, 张发兴, 肖忠良. 高分子学报, 2009, 1(1):28~34.
- [33] Peng S J, Jin Y, Cheng X F. Prog Org Coat, 2015, 86:1~10.
- [34] Chai C P, Ma Y F, Li G P. Prog Org Coat, 2018, 79:1~85.
- [35] Li M, Liu F, Yu L. RSC Adv, 2017, 7(22):13312~13324.

Main Factors Affecting High Solid Content Waterborne Polyurethanes with Low Viscosity

LI Qian¹, WANG Xiang-mei^{1*}, WANG Ying²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: The technical difficulties in preparing high solid content waterborne polyurethane (WPU) with low viscosity have been discussed in this article. The phase inversion principle of WPU prepolymers was expounded, and the influence of material characteristics and process conditions of prepolymer on phase inversion and phase inversion point were analyzed. From the perspective of hydration layer, the influence of the hydration layer thickness on the solid content of WPU was discussed. In addition, the influence of the size and space density of latex particles on high solid content WPU with low viscosity was discussed. Finally, the future research work of high solid content WPU with low viscosity was prospected.

Key words: Waterborne polyurethane; High solid content; Low viscosity; Prospect