

端羟基聚硅氧烷改性非离子型水性聚氨酯表面活性剂的合成

王艳飞, 宋海香, 王芳, 张艳维

(安阳工学院 化学与环境工程学院, 河南 安阳 455000)

摘要:以蓖麻油、聚乙二醇-1000(PEG-1000)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS)等为反应原料,得到了PDMS改性非离子型水性聚氨酯表面活性剂(WPUS)。采用傅立叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$)、凝胶渗透色谱(GPC)、粒径分布测试等对改性前后WPUS的结构进行了表征,并测定了改性前后WPUS的表面张力、临界胶束浓度(CMC)及浊点等性能。结果表明:改性WPUS水溶液的最低表面张力为 $28.05\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$,浊点为 $94.0\text{ }^\circ\text{C}$,临界胶束浓度为 $27.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$;中位粒径为 193.48 nm ,数均分子量为2986,重均分子量为9677,分散系数为3.24。PDMS改性非离子型WPUS的综合性能优异。

关键词:非离子型水性聚氨酯表面活性剂;端羟基聚二甲基硅氧烷;合成

中图分类号:TQ94

文献标志码:A

高分子表面活性剂在分散稳定性、凝聚功能、流变学特性、成膜性等方面独具优势,水性聚氨酯表面活性剂(WPUS)具有优良的分子结构可调控性,故而成为目前一类备受欢迎的新型高分子表面活性剂^[1-3]。Is-mail等^[4]采用2,4-甲苯二异氰酸酯、聚乙二醇、蓖麻油和乙二醇制备了一系列WPUS,具有非常好的表面活性。非离子型WPUS在溶液中不以离子状态存在,不容易受强电解质和酸碱影响,与其它类型表面活性剂相容性好,且其空间位阻稳定性一般都较好,具有较好的耐寒、耐电解质和耐剪切性^[5-10]。有机硅化学物具有极低的表面张力和良好的介电性能,大量研究证明^[11-13],用其改性WPUS,表面活性剂的表面活性会有所改善,如表面能下降,表面张力降低等。本文采用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、蓖麻油、聚乙二醇-1000(PEG-1000)和端羟基线性聚二甲基硅氧烷(PDMS)等合成了一种新型非离子型WPUS,并对其结构和性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要试剂

IPDI,工业品,上海合氏璧化工有限公司;PEG-1000,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;丁酮,分析纯,北京化工厂;二月桂酸二丁基锡(DBT),分析纯,安耐吉化学;蓖麻油,化学纯,安耐吉化学;端羟基聚二甲基硅氧烷,工业品,羟基含量为8.5%,济南国邦化工有限公司。

1.2 未改性WPUS的合成

在装有机械搅拌器、分液漏斗、带干燥管的冷凝管和温度计的250 mL四颈烧瓶中,加入一定化学计量的蓖麻油、100 mL丁酮和质量分数为0.03%(相对整个反应体系)的催化剂DBT,将IPDI在30 min内缓慢滴加到反应体系中,搅拌下逐渐升至 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 左右保温反应约4 h,加入PEG-1000继续反应1 h左右,旋蒸分离丁酮后得到非离子型WPUS,合成路线如图1所示。

1.3 改性WPUS的合成

保持羟值不变,在IPDI、蓖麻油、PEG-1000的体系中加入PDMS,得到改性非离子型WPUS。合成步

收稿日期:2016-06-20;修回日期:2016-10-20.

基金项目:国家自然科学基金(B020506)

第1作者简介(通信作者):王艳飞(1978-),女,内蒙古赤峰市人,安阳工学院副教授,博士,研究方向:功能高分子材料,
E-mail:82831401@qq.com

骤和条件同 1.1, 合成路线如图 2 所示.

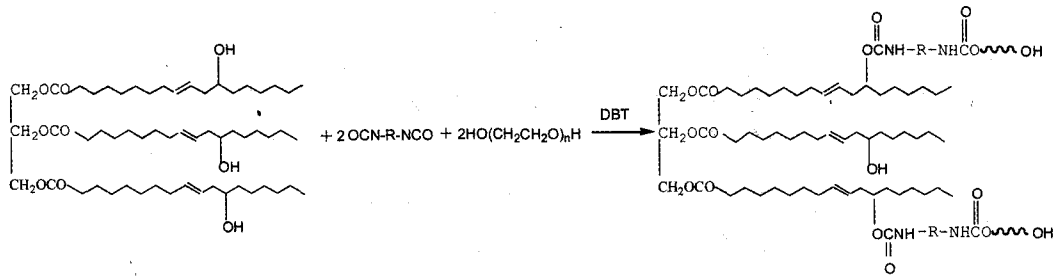


图1 未改性WPUS的合成路线

1.4 测试与表征

1) 表面张力的测定: K100 型自动界面张力仪(德国科伯斯公司)上测定, 测试温度 20 ± 1 °C.

2) 浊点的测定: 配制质量浓度为 1% 的水溶液, 吸取 15 mL 该溶液放入置于恒温水浴中的 30 mL 试管中, 不断搅拌, 缓慢加热, 测定开始混浊时的温度. 重复测定 3 遍, 取平均值.

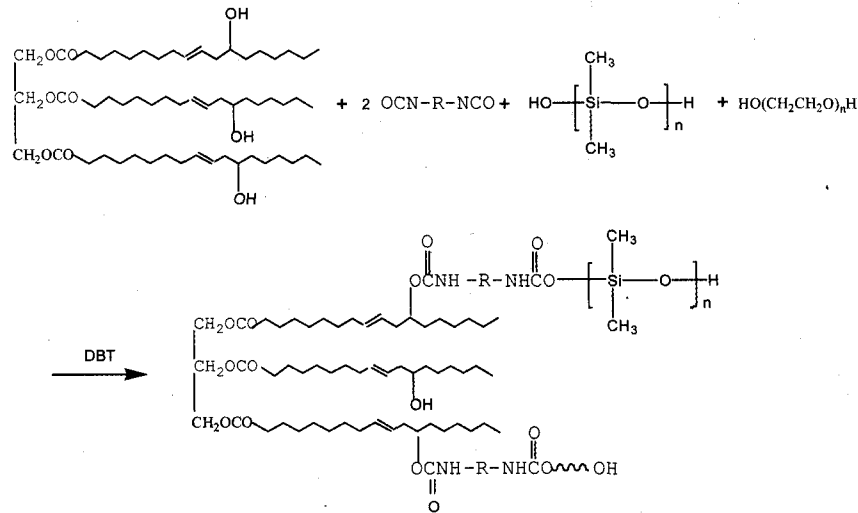


图2 改性WPUS的合成路线

3) 红外光谱(FT-IR)表征: 研磨一定量的 KBr, 将其压为片状, 将样品均匀涂在 KBr 片上, 采用 Nicolet 5700 智能傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)测试. 分辨率 0.09 cm^{-1} , 快速扫描 65 次/s.

4) 核磁共振氢谱(^1H NMR)表征: 以氘代水为溶剂, 采用 BRUKER AV300 MHz 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司)进行表征, 测试频率为 300 MHz.

5) 凝胶渗透色谱(GPC)表征: 采用 LC-20AD 型凝胶渗透色谱仪(日本 SHIMADZU 公司)测试, 样品经 THF 溶解后过滤, 流动相为色谱级 DMF, 流量 1 mL/min , 色谱柱温度 35 °C.

6) 粒径分布测试: 采用 SZ-100 型纳米粒度分析仪(日本 HORIBA 公司)测试, 样品溶液质量浓度为 0.01%.

2 结果与讨论

2.1 蓖麻油用量对未改性 WPUS 的性能影响

蓖麻油用量对未改性 WPUS 性能的影响结果见表 1. 由表 1 可以看出, 随蓖麻油用量的增加, 未改性 WPUS 的表面张力逐渐降低, 浊点逐渐升高, 但是蓖麻油的量增加到一定程度后, 影响了未改性 WPUS 的水溶性. 故 $n(\text{蓖油}) : n(\text{IPDI}) : n(\text{PEG-1000}) = 1 : 9 : 11$ 的 4# 样品综合性能较好.

表1 蓖麻油用量对未改性 WPUS 的性能影响

序号	$n(\text{蓖麻油}) : n(\text{IPDI}) : n(\text{PEG})$	水溶性	表面张力/ $(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	浊点/ $^{\circ}\text{C}$
1#	0.69 : 9 : 11	较易溶于水,溶液澄清透明,略带蓝光	51.6	66.4
2#	0.75 : 9 : 11	较易溶于水,溶液澄清透明,略带蓝光	51.2	67.8
3#	0.9 : 9 : 11	较易溶于水,溶液澄清透明	51.1	71.9
4#	1 : 9 : 11	较易溶于水,溶液澄清透明	50.1	72.0
5#	1.13 : 9 : 11	较难溶于水	—	—
6#	1.5 : 9 : 11	难溶于水	—	—

2.2 PDMS 用量对改性 WPUS 的性能影响

取最佳工艺配比 $n(\text{蓖麻油}) : n(\text{IPDI}) : n(\text{PEG}-1000) = 1 : 9 : 11$, 保持反应体系羟值不变, 考察 PDMS 用量对改性 WPUS 性能的影响, 结果如表 2 所示. 由表 2 可知, 产品的表面张力随 PDMS 用量的增加而逐步降低, 而浊点则逐步升高. 这是由于 WPUS 疏水基部分中的碳氢链被 PDMS 主链取代, 其疏水性能比碳氢链优异, 故改性后的 WPUS 的表面张力得到大幅度的降低. 而疏水基上碳原子的数量是影响浊点高低的一个重要因素, 碳原子数越大其浊点越低, 反之越高. 碳氢链被 PDMS 链取代后, 碳原子数明显减少, 故改性后的 WPUS 浊点提高. 其中 10# 样品的表面张力降低最多, 浊点变高明显.

表2 PDMS 用量对改性 WPUS 的性能影响

序号	PDMS 质量分数/%	水溶性	表面张力/ $(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	浊点/ $^{\circ}\text{C}$
7#	0.694	较易溶于水,溶液澄清透明	31.4	85.5
8#	0.956	较易溶于水,溶液澄清透明	30.7	91.5
9#	1.245	较易溶于水,溶液澄清透明	30.5	88.0
10#	1.391	较易溶于水,溶液澄清透明	29.9	94.0
11#	1.516	较易溶于水,溶液澄清透明	30.1	93.5
12#	1.653	较易溶于水,溶液澄清透明	30.0	93.5

2.3 WPUS 改性前后的结构与性能表征

4# 未改性 WPUS 和 10# 改性 WPUS 的表面张力较低、浊点较高, 综合性能较好, 故选取为表征样品.

2.3.1 红外光谱分析

WPUS 改性前后的 FT-IR 光谱图如图 3 所示: 由于改性剂 PDMS 是以嵌段的方式引入到 WPUS 体系中, 因此两者的谱图极为相似. 比较改性前后的红外谱图发现: 3448 cm^{-1} 和 1533 cm^{-1} 处都有一 NH 伸缩振动特征峰, 这是一 NCO 基团与 -OH 发生了反应, 生成 -NHCOO- 所致. 2908 cm^{-1} 都有饱和 C-H 伸缩振动吸收峰, 1112 cm^{-1} 和 1718 cm^{-1} 都有 C-O-C, C=O 的伸缩振动吸收峰, 776 cm^{-1} 处都有一 $(\text{CH}_2)_n-$ ($n > 4$) 的特征吸收峰, 2300 cm^{-1} 附近的 -NCO 吸收峰都已经消失, 说明聚合反应已经完成. 改性后 WPUS 新出现了 3500 cm^{-1} 处游离硅羟基强而宽的吸收峰, 与 -NH 伸缩振动特征峰发生重叠. 1091 cm^{-1} 处特有的 Si-O-Si 吸收峰与 C-O-C 的伸缩振动吸收峰部分重叠, 导致在 1091 cm^{-1} 处的吸收峰加宽变强, 初步证明 PDMS 已经以化学键形式结合到 WPUS 中.

2.3.2 核磁共振氢谱分析

WPUS 改性前后的核磁共振氢谱图也很相似: 在 $\delta = 4.8$ 附近都出现强而尖的峰为 -NCO 基团与 PEG-1000 中 -OH 发生反应生成 -NHCOO-ROH 上羟基 H 的化学位移, $\delta = 3.7$ 附近为 -NCO 基团与蓖麻油链中 -OH 发生反应生成 -NHCOO-CH 上的碳 H, $\delta = 2.8$ 附近为蓖麻油链及 PEG-1000 中 -CH₂-CO- 上的 H, $\delta = 2.2$ 附近为蓖麻油链中连接 C=C 的亚甲基上的 H, $\delta = 1$ 附近为 -CH₃ 及 -CH₂ 上的 H. 相比于改性前的 WPUS, 改性后 WPUS 在 $\delta = 0$ 附近新出现了一个弱峰, 是 -COO-Si(CH₃)₂-O- 基团中两个甲基的氢原子吸收峰, 证明改性成功, 与红外光谱分析结果一致.

2.3.3 粒径分布分析

WPUS 改性前后的粒径分布见图 4. 由图 4 可知: 4# 未改性 WPUS 粒径介于 $8.10 \sim 13.20 \text{ nm}$, 中位粒径 10.34 nm , 溶液澄清, 略带蓝光; 10# 改性 WPUS 粒径介于 $93.02 \sim 454.69 \text{ nm}$, 中位粒径为 193.48 nm , 溶液略呈乳白. 由此可以看出, PDMS 改性的 WPUS 粒径变大, 分布变宽. 这可能是由于 4# 未改性 WPUS 分子中含有较多的亲水基团, 易被水分子包围, 难以形成大颗粒, 分布较窄; 而 10# 改性 WPUS 分子结构中含

有有机硅—COO—Si(CH₃)₂—O—疏水基团,因而易凝聚成大颗粒,粒径分布也较宽.

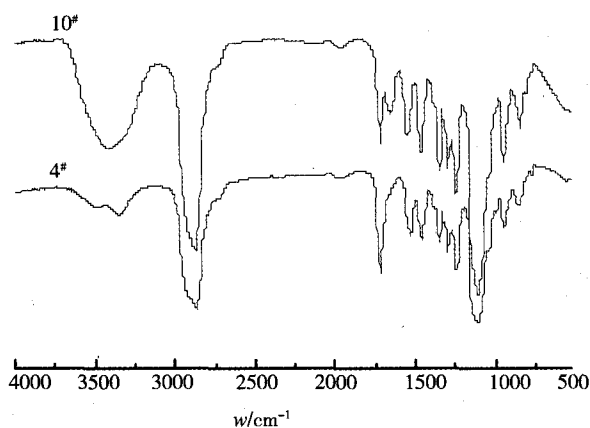


图3 WPUS改性前后的FT-IR谱图

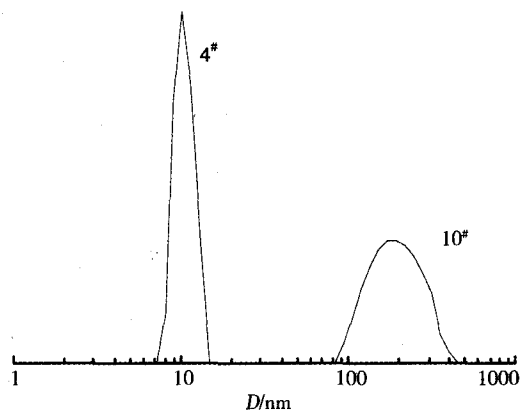


图4 WPUS改性前后产品粒径分布图

2.3.4 凝胶渗透色谱分析

凝胶渗透色谱分析测试结果如表3所示.从表3可以看出,改性后WPUS的相对分子质量增大,分散系数减小.

表3 WPUS改性前后的相对分子质量

样品	数均分子量 Mn	重均分子量 Mw	峰值分子量 Mp	分散系数 Mw/Mn
4#	1759	7019	4389	3.99
10#	2986	9677	6332	3.24

2.3.5 表面活性分析

图5为WPUS改性前后在水中的表面张力与质量浓度的关系曲线.可以看出,改性WPUS的表面张力和CMC值都明显比未改性WPUS要低,最低表面张力由 $43.36 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 降至 $28.05 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$,CMC由 $38.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $27.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,说明改性WPUS的表面活性变好,达到了预期改性效果.

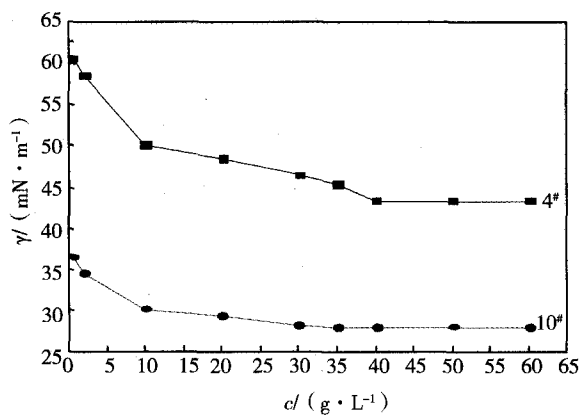


图5 WPUS改性前后的表面张力与质量浓度的关系曲线

3 结论

1) 合成了非离子型WPUS和PDMS改性非离子型WPUS,采用FT-IR,¹H NMR和GPC对它们的结构进行了表征.

2) 比较了改性前后非离子型WPUS的性能变化,加入PDMS改性后,非离子型WPUS的最低表面张力由 $43.36 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 降至 $28.05 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$,CMC由 $38.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $27.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,其浊点升高到 $94.0 \text{ } ^\circ\text{C}$;改性后WPUS的分子量增大,分散系数减小,数均分子量为2986,重均分子量为9677,分散系数为3.24;

改性前后 WPUS 的中位粒径由 10.34 nm 增大到 193.48 nm.

参 考 文 献

- [1] 王艳飞, 宋海香, 张艳维, 等. 水性聚氨酯表面活性剂的研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2010, 25(4): 5-8.
- [2] Dong Y, Jin Y, Wei D Q. Surface activity and solubilization of a novel series of functional polyurethane surfactants[J]. Polymer International, 2007, 56(1): 14-21.
- [3] 苗青, 曹志峰, 金勇. 水性聚氨酯表面活性剂合成的研究进展[J]. 中国皮革, 2007, 36(19): 11-16.
- [4] Ismail E A. Preparation of water-soluble polyurethane surfactants[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 68(68): 1531-1536.
- [5] Dong Y, Jin Y, Wei D Q. Synthesis and solution properties of novel nonionic functional polyurethane surfactants[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(4): 2956-2962.
- [6] Naghash H J, Akhtarian R, Irvani M. Synthesis and properties of polyvinyl acetate emulsion copolymers by three novel non-ionic functional polyurethane surfactants[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2014, 31(7): 1281-1287.
- [7] 石元昌, 吴佑实, 张丽. 非离子型聚氨酯表面活性剂的合成及其性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(6): 69-75.
- [8] 曾小君, 郁燕萍. 新型非离子水性聚氨酯表面活性剂的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(3): 129-132.
- [9] 曾小君, 袁荣鑫, 郁燕萍. 一种非离子型水性聚氨酯表面活性剂的合成及性能[J]. 日用化学工业, 2007, 37(2): 76-84.
- [10] 张燕, 范玉华, 赵宇, 等. 一种新型水溶性聚氨酯表面活性剂的研制[J]. 中国海洋大学学报, 2008, 38(6): 997-1000.
- [11] Heo J, Yu Y C, Hang S C, et al. Elastic textile finishing of cotton knit fabrics with aqueous poly(dimethyl siloxane)-modified polyurethane dispersion[J]. Textile Science & Engineering, 2013, 50(6): 380-385.
- [12] Shi Y C, Wu Y S, Zhu Z Q. Synthesis and properties of silicone-based polyurethane surfactants[J]. Journal of Dispersion Science & Technology, 2007, 24(2): 173-178.
- [13] 宋海香. 聚氨酯-有机硅水分散体系的制备、表征与应用研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2005.

Synthesis of Hydroxyl Terminated Polysiloxane Modified Nonionic Water-borne Polyurethane Surfactants

WANG Yanfei, SONG Haixiang, WANG Fang, ZHANG Yanwei

(Department of Chemical and Environmental Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China)

Abstract: Nonionic water-borne polyurethane surfactants (WPUS) modified by hydroxyl terminated polydimethylsiloxane (PDMS) was synthesized with castor oil, polyethylene glycols 1000 (PEG-1000), isophorone diisocyanate (IPDI), PDMS as main feed stock. The structure and properties of the product before and after adding PDMS were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), gel permeation chromatography (GPC), nuclear magnetic resonance (^1H NMR), particle size distribution. And the surface tension, critical micelle concentration (CMC), cloud point of the product was measured. The results showed that with increasing of PDMS, the lowest surface tension of WPUS is $28.05 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, its CMC is $27.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, and its cloud point is $94.0 \text{ }^\circ\text{C}$. Its median particle diameter is 193.48 nm. The number means molecular weight, weight means molecular weight and molecular weight distribution are 2986, 9677 and 3.24. WPUS modified by PDMS have excellent comprehensive properties.

Keywords: nonionic water-borne polyurethane surfactant; hydroxyl terminated polydimethylsiloxane; synthesis