



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105170019 B

(45)授权公告日 2018.03.23

(21)申请号 201510459348.1

C08G 18/10(2006.01)

(22)申请日 2015.07.31

C08G 18/66(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08G 18/48(2006.01)

申请公布号 CN 105170019 A

C08G 18/32(2006.01)

(43)申请公布日 2015.12.23

(56)对比文件

(73)专利权人 泰山玻璃纤维有限公司

孙哲.醋酸乙烯单体中微量成分对阳离子型聚醋酸乙烯酯乳液合成及性能的影响.《成都理工大学硕士学位论文》.2013,

地址 271000 山东省泰安市南高新技术开发区

审查员 周春艳

(72)发明人 赵剑英 刘洪刚 潘春呈 侯勇
孟庆超 孙林英(74)专利代理机构 泰安市泰昌专利事务所
37207

代理人 高军宝

(51)Int.Cl.

B01F 17/52(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页 附图8页

(54)发明名称

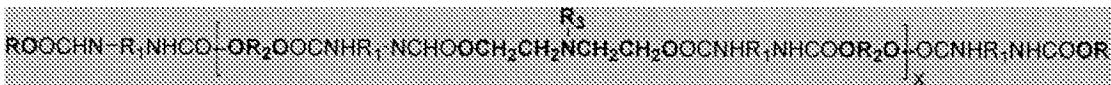
一种阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂的制备方法



(57)摘要

本发明提供了一种阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂的制备方法,该方法是将聚醚二元醇或多元醇与异氰酸酯型化合物反应生成端异氰酸酯基预聚体,再将其与烷基二醇胺扩链后,最后用含有亲油长链烷基的羟基化合物或二烷基醇胺化合物封端,再酸化中和后制得阳离子型聚氨酯大分子表面活性剂,该方法反应温度低,工艺简单,溶剂可以回收利用。与传统的小分子表面活性剂相比,该乳化剂分子量大,亲水基团多,因而兼具乳化分散及保护胶体的功能,乳液稳定,其所含氨酯基团与成膜剂及基材粘接力强,可以避免发生活性剂的表面迁移过程,还可以增强成膜剂的韧性、弹性、耐磨性和集束性,提高成膜剂的力学性能。

1. 一种阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂, 其特征是具有如下结构式:

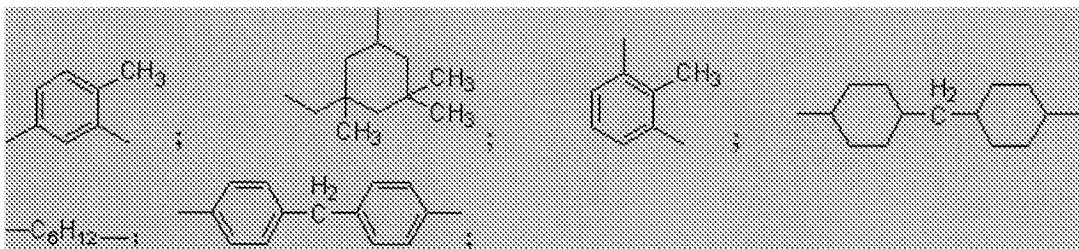


上述结构中,x值为1-20;

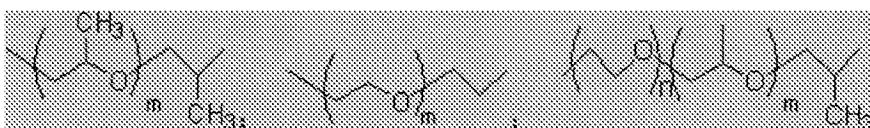
上述结构中,R基团为:

正辛醇, 异辛醇, 十二烷基醇, 十六烷基醇, 十八烷基醇, N,N-二甲基乙醇胺, N,N-二乙基乙醇胺, N,N-二异丙基乙醇胺, 辛基酚, 十二烷基酚, 十六烷基酚, 十八烷基酚, 脂肪醇聚氧乙烯醚, 烷基酚聚氧乙烯醚去掉羟基的基团;

上述结构中,R₁基团为:



上述结构中,R₂基团为:



其中m,n值为1-30;

上述结构中,R₃基团为:



其中m,n值为1-20。

2. 如权利要求1所述的阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂, 其特征是所述x值为1-10。

3. 一种权利要求1所述的阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂的制备方法, 其特征是由如下反应步骤组成:

步骤一: 将已经脱水干燥处理的聚醚二元醇与异氰酸酯组分按照摩尔比1.1-1.9:2加入到密闭反应容器中, 充入干燥的高纯氮气, 控制反应温度在35-95℃; 并根据体系粘度变化适时加入良性溶剂稀释, 以及通过反应体系中混合物的实时取样, 进行残留异氰酸酯NCO基团测定, 当NCO基团的质量分数降低至初始值的一半时, 制备得到端NCO基的聚氨酯预聚体;

步骤二: 在步骤一中制备所得的端NCO基的聚氨酯预聚体中加入占预聚体含量5-20%的烷基二醇胺, 在40-90℃进行预聚体的扩链反应, 并根据体系粘度变化适时加入良性溶剂稀释, 制得链段中间具有可以阳离子化的烷基胺的端NCO基聚氨酯大分子;

步骤三: 将步骤二所得端NCO基大分子中加入烷基醇、烷基醇胺、烷基酚、烷基酚聚氧乙烯醇亲油基官能团, 加入量与残余NCO基团的摩尔比为1-1.05:1, 在40-90℃与聚氨酯分子中末端NCO基团进行封端反应, 制得分子末端有亲油基, 分子链中间含有多个叔胺基团的聚氨酯大分子;

步骤三中所用烷基醇、二烷基醇胺、烷基酚、烷基酚聚氧乙烯醇是正辛醇，异辛醇，十二烷基醇，十六烷基醇，十八烷基醇，N,N-二甲基乙醇胺，N,N-二乙基乙醇胺，N,N-二异丙基乙醇胺，辛基酚，十二烷基酚，十六烷基酚，脂肪醇聚氧乙烯醚，烷基酚聚氧乙烯醚；

步骤四：将步骤三所得聚氨酯大分子体系中加入乙酸、盐酸、磷酸、硫酸无机酸中和叔胺基团，加入量与叔胺基团的摩尔比为1-1.05:1；在30-90℃反应10-50分钟后，蒸馏除去稀释用溶剂，制得阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂。

4. 如权利要求3所述的阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂的制备方法，其特征是步骤一中所采用的异氰酸酯为2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化二苯亚甲基二异氰酸酯、2,6-六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯中的一种或多种组分的混合物。

5. 如权利要求3所述的阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂的制备方法，其特征是步骤一中所用聚醚二元醇为分子量为200-2000的聚乙二醇，聚丙二醇，PPG与PEG的嵌段混合物，聚四氢呋喃聚醚二元醇，聚己内酯二元醇，聚碳酸酯二醇，聚氧四甲撑二醇，聚亚氧烷基乙二醇端羟基化合物。

6. 如权利要求3所述的阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂的制备方法，其特征是步骤二中所用烷基二醇胺为N-甲基二乙醇胺，N-苯基二乙醇胺，N-丁基二乙醇胺，N-十八烷基二乙醇胺，N-乙基二乙醇胺。

7. 如权利要求3所述的阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂的制备方法，其特征在于步骤一和步骤二中所用稀释体系粘度的良性溶剂为丙酮、丁酮、N-甲基吡咯烷酮，N-乙基吡咯烷酮，N,N-二甲基甲酰胺，N,N-二甲基乙酰胺，甲苯溶剂中的一种或多种组合。

8. 如权利要求1所述的阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂的用途，其特征是用于醋酸乙烯酯、丙烯酸酯、苯乙烯等烯类单体的乳液聚合或用于聚酯、聚氨酯、环氧树脂的乳化，作为玻璃纤维成膜剂、织物上浆剂、皮革涂饰剂、碳纤维上浆剂、粘合剂或涂料使用。

一种阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于一种聚氨酯型表面活性剂制备技术领域。

[0002] 背景技术：

[0003] 高分子表面活性剂通常是指相对分子质量大于1000且具有表面活性功能的高分子化合物，分子链段由亲水部分和疏水部分组成，可用于乳液聚合、悬浮聚合，并用作凝结剂和抗静电剂等。与传统的小分子表面活性剂相比，高分子表面活性剂具有以下特点：(1)含有高分子表面活性剂的溶液粘度高、成膜性好；(2)具有很好的分散、增稠、稳定以及絮凝等性能；(3)低毒或无毒的，具有环境友好性；(4)降低表面张力和界面张力的能力较弱，且表面活性随分子量的升高急剧下降，但是当疏水基上引入氟烷基或硅烷基时，其降低表面张力的能力显著增强；(5)在低浓度时，仍然是有效的；(6)具有很长的聚氧乙烯或多糖链，并且能够在界面上停留，因此高分子表面活性剂对于分散体系是很有效的位阻稳定剂，对于固体表面来说则是有效的除垢剂【何方岳。浙江化工, 2005, 11:25; 董阳, 金勇, 魏德卿。化学通报, 2005, 68: 1】这些特点都是小分子表面活性剂所无法比拟的【廖波, 高分子通报, 2008, 02, 27-34.】。

[0004] 高分子表面活性剂的种类繁多，主要包括丙烯酸共聚物、马来酸共聚物、聚乙烯亚胺、聚乙烯基醇、聚乙烯基醚以及聚氨酯(Polyurethane)，其中聚氨酯高分子表面活性剂作为一类新型的高分子表面活性剂，不但分子结构易于调整，而且还具有良好的生物相容性、物理机械性、耐寒性、弹性以及耐有机溶剂等性能，从而受到人们广泛的青睐【Chern C S. Prog. Polym. Sci., 2006, 31:433; Sugano S, Shigeyoshi K. Macromol Symp. 2006, 239: 51】。

[0005] 聚氨酯表面活性剂按照其在反应体系中所起的作用不同，可分为非反应型聚氨酯表面活性剂和反应型聚氨酯表面活性剂；按溶解性分类，按在水和油中的溶解性的不同表面活性剂可分为水溶性表面活性剂和油溶性表面活性剂两类；按照亲水基团电荷不同可以分为阴离子型，阳离子型、非离子型和两性表面活性剂；按用途分类，表面活性剂根据用途可分为乳化剂、渗透剂、增溶剂、表面张力降低剂、柔软剂、防水剂、絮凝剂、织物整理剂、匀染剂、发泡剂、消泡剂、润湿剂、分散剂、缓蚀剂、杀菌剂、抗静电剂等。

[0006] 所谓非反应型聚氨酯表面活性剂是指其作用于特定体系时，并不与体系中的其它组分发生化学键合的一类聚氨酯表面活性剂。如张燕等【中国海洋大学学报, 2008, 38 (6): 997.】以TDI、PEG800和PEG1000、马来酸酐(MA)和三羟甲基丙烷(TMP)为主要原料，合成了两种水溶性聚氨酯表面活性剂B1(PEG800)和B2(PEG1000)；Zhang等【Zhang G X, Zou M X, Wang S J, et al. Polym Int, 2006, 55:1099.】等以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和聚己内酯为原材料、二羟甲基丙酸(DMPA)为扩链剂、通过甲醇封端制备得到不含双键的阴离子聚氨酯表面活性剂，并将其作为种子和乳化剂，在 γ -ray的照射下进行种子乳液聚合得到聚苯乙烯乳液；Cheong等【Cheong W, Mamoru N, Kim J H. Macromol Chem Phys, 2000, 201:2221.】用聚环氧丙烷PPG-750(PPG-2000)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二羟甲基丙酸(DMPA)制备出阴离子型聚氨酯表面活性剂大分子单体；曹阿民等【中国发明专利，申请号

20110174053.1】发明了一种聚醚聚氨酯硫酸酯钠盐阴离子型表面活性剂,用作碳纤维的上浆剂;丁运生等【中国发明专利,申请号:201210178010.5】发明了一种含硅聚氨酯表面活性剂的制备方法,是将疏水性硅油与亲水性二元醇及异氰酸酯聚合而得,用于纺织、造纸和油田等行业;林东恩等【华南理工大学报,2011,39(3),32-36】以甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚醚二醇以及自制的新型磺酸盐二胺扩链剂为原料,采用丙酮法经预聚和扩链合成了4种新型水溶性磺酸盐聚氨酯高分子表面活性剂(PUS);梅中杰等【全国第16届有机和精细化工中间体学术交流会,2010,9,118-124】以甲苯-2,4-二异氰酸酯(2,4-TDI)、2-甲氧基-3-全氟壬烯氧基丙醇和聚乙二醇(PEG)等为主要原料,通过分布缩合得到一种非离子型含氟聚氨酯表面活性剂;张彪等【中国皮革2010,39(3):23-26】以异佛尔酮二异氰酸酯、聚乙二醇单甲醚、聚氧丙烯和丙烯酸羟乙酯为主要原料,通过逐步聚合反应,合成了系列反应型聚氨酯非离子表面活性剂;朱再盛等【朱再盛,潘育方,雷彤。化工时刊,2004,18:34】采用一缩二乙二醇、甲苯二异氰酸酯(TDI)、甲基丙烯酸-β-羟乙酯(HEMA)、亚硫酸钠为原料,制备得到分子链一端为不饱和双键,另一端为亲水基团的聚氨酯表面活性剂,该表面活性剂的适用范围较宽,乳化效果较好,不但能够作为水溶性较大的单体如醋酸乙烯酯(VAC)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)的乳化剂,乳液稳定性显著优于以SDBS为乳化剂的乳液;而且可以作为疏水性单体如苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)的乳化剂,其乳化力与SDBS相当,最后得到的胶乳耐水性比普通胶乳有了明显的提高。Hans等【Hans J A, Karsten J, Bettina V B. Progress in Organic Coatings, 2001, 43: 251; Karsten J, Hans J A. Macromol Chem Phys, 2001, 202: 2915】以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为硬段、二羟甲基丙酸(DMPA)为扩链剂、聚酯多元醇为软段,成功合成出了具有如下结构的一种一端带双键的两亲性的聚氨酯大分子单体,将其作为高效的表面活性剂制备聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液;廖波等【精细化工, 2008, 25 (8): 742~745】以聚乙二醇(PEG1000)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和2, 2, 6-三甲基-4H-1, 3-二噁烷-4-酮为主要原料,合成了一种带有乙酰乙酸基团的反应型水性聚氨酯表面活性剂。

[0007] 由于聚氨酯具有许多优异的性能,所以一直以来都受到国内外研究者的青睐,然而目前各国的研究重点主要集中在高分子量的聚氨酯制备工艺上,而关于聚氨酯表面活性剂的研究报道相对较少,相对于阴离子型及非离子型表面活性剂的制备与性能研究甚少,而在玻璃纤维浸润剂、皮革涂饰剂、织物上浆剂领域,经常采用成膜剂、偶联剂、润滑剂及抗静电剂的复配而成浸润剂或上浆剂,其中多含有阳离子复配组分,如果与含有阴离子表面活性剂的组分复配,会由于静电吸附作用造成乳液的稳定性下降,因而目前采用阳离子或非离子体系乳液成膜剂成为一种趋势,因而合成新型阳离子型表面活性剂具有重要意义。

发明内容

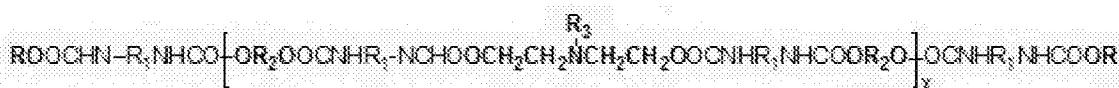
[0008] 本发明提供了一种阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂的制备方法及用途,该方法将聚醚或聚酯二元醇或多元醇与异氰酸酯型化合物反应生成端异氰酸酯基预聚体,再将其与烷基二醇胺扩链剂扩链后,最后用含有亲油长链烷基的羟基化合物或二烷基醇胺化合物封端,再酸化中和后制得阳离子型聚氨酯大分子表面活性剂,该方法反应温度低,工艺简单,溶剂可以回收利用,是无三废产生的原子经济型反应,所得表面活性剂可以用于乳液聚合,制备阳离子型或非离子型醋酸乙烯酯乳液、丙烯酸酯乳液,也可用于环氧树脂、聚酯

或聚氨酯成膜剂的乳化,用于制备玻璃纤维拉丝浸润剂、织物上浆剂、皮革涂饰剂、碳纤维上浆剂、粘合剂或涂料等。与传统的小分子表面活性剂相比,该乳化剂分子量大,亲水基团多,因而兼具乳化分散及保护胶体的功能,由于带有阳离子及非离子亲水基团,与带有OH等负性基材表面结合力强,而且和浸润剂、上浆料或涂饰剂中的抗静电剂等阳离子型组分复配性好,乳液稳定,其所含氨酯基团与成膜剂及基材粘接力强,可以避免发生活性剂的表面迁移过程,还可以增强成膜剂的韧性、弹性、耐磨性和集束性,提高成膜剂的力学性能和浸润性能。

[0009] 本发明的步骤和条件如下:

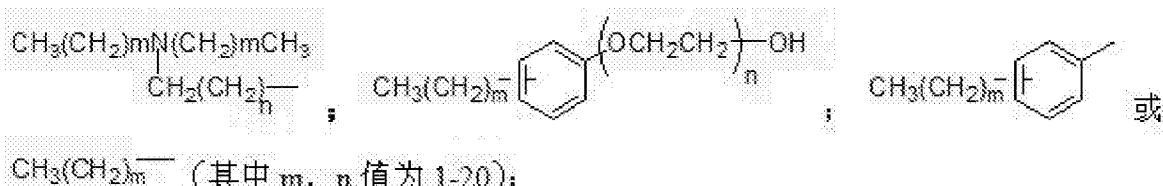
[0010] 1. 一种阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂,其特征是具有如下结构式:

[0011]

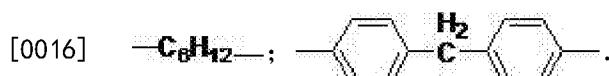
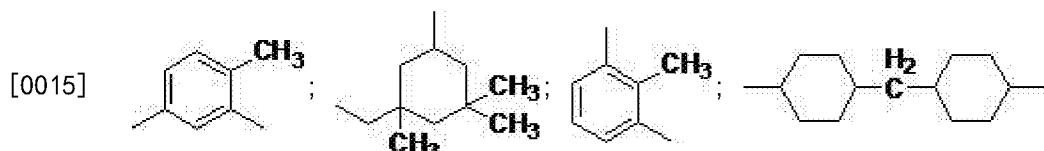


[0012] 上述结构中,R基团为

[0013]

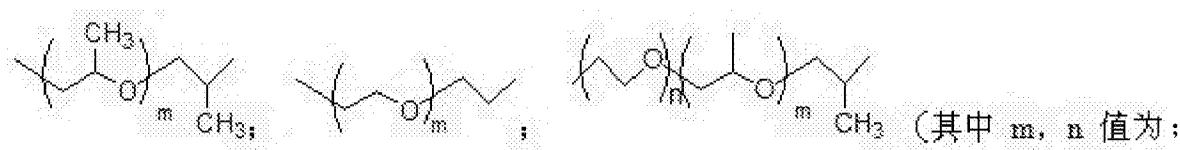


[0014] 上述结构中,R₁基团为



[0017] 上述结构中,R₂基团为

[0018]



1-30)

[0019] 上述结构中,R₃基团为H或:

[0020] CH₃(CH₂)_m-或 HO(CH₂)_m- (其中 m 值为 1-20)

[0021] 上述结构中,x值为1-20。

[0022] 2. 如权利1所述的一种阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂的制备方法,其特征是所述x值为1-10。

[0023] 3. 如权利1所述的一种阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂的制备方法,其特

征是由如下反应步骤组成：

[0024] 步骤一：将已经脱水干燥处理的聚醚二元醇与异氰酸酯组分按照摩尔比1.1-1.9:2加入到密闭反应容器中，充入干燥的高纯氮气，控制反应温度在35-95℃；并根据体系粘度变化适时加入良性溶剂稀释，以及通过反应体系中混合物的实时取样，进行残留异氰酸酯NCO基团测定，当NCO基团的质量分数降低至初始值的一半时，制备得到端NCO基的聚氨酯预聚体。原理如附图1所示：

[0025] 步骤二：在步骤一中制备所得的端NCO基的聚氨酯预聚体中加入占预聚体含量5-15%的烷基二醇胺，在40-90℃进行预聚体的扩链反应，并根据体系粘度变化适时加入良性溶剂稀释，制得链段中间具有可以阳离子化的烷基胺的端NCO基聚氨酯大分子。原理如附图2所示：

[0026] 步骤三：将步骤二所得端NCO基大分子中加入烷基醇、烷基醇胺、烷基酚、烷基酚聚氧乙烯醇等亲油基官能团，加入量与残余NCO基团的摩尔比为1-1.05:1，在40-90℃与聚氨酯分子中末端NCO基团进行封端反应，制得分子末端有亲油基，分子链中间含有多个叔胺基团的聚氨酯大分子。原理如附图3所示：

[0027] 步骤四：将步骤三所得聚氨酯大分子体系中加入乙酸、盐酸、磷酸、硫酸等无机酸中和叔胺基团，加入量与叔胺基团的摩尔比为1:1；在30-90℃反应10-50分钟后，蒸馏除去稀释用溶剂，制得阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂。原理如图附4所示：

[0028] 4. 如权利2所述的一种阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂的制备方法，其特征是步骤一中所采用的异氰酸酯为2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、氢化二苯亚甲基二异氰酸酯、2,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)中的一种或多种组分的混合物。5. 如权利2所述的一种阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂的制备方法，其特征是步骤一中所用聚醚二元醇为分子量为200-2000的聚乙二醇(PEG)，聚丙二醇(PPG)，PPG与PEG的嵌段混合物，聚四氢呋喃聚醚二元醇(PTMG)，聚己内酯二元醇，聚碳酸酯二醇，聚氧四甲撑二醇，聚亚氧烷基乙二醇等端羟基化合物。

[0029] 6. 如权利2所述的一种阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂的制备方法，其特征是步骤二中所用烷基二醇胺为N-甲基二乙醇胺，N-苯基二乙醇胺，N-丁基二乙醇胺，N-十八烷基二乙醇胺，N-乙基二乙醇胺等。

[0030] 7. 如权利2所述的一种阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂的制备方法，其特征是步骤三中所用烷基醇、二烷基醇胺、烷基酚、烷基酚聚氧乙烯醇等可以是正辛醇，异辛醇，十二烷基醇，十六烷基醇，十八烷基醇，N,N-二甲基乙醇胺，N,N-二乙基乙醇胺，N,N-二异丙基乙醇胺，辛基酚，十二烷基酚，十六烷基酚，十八烷基酚，脂肪醇聚氧乙烯醚；烷基酚聚氧乙烯醚等。

[0031] 8. 如权利1所述的一种阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂的用途，其特征是用于烯类单体的乳液聚合或用于聚酯、聚氨酯、环氧树脂的乳化，作为玻璃纤维成膜剂、织物上浆剂、皮革涂饰剂、碳纤维上浆剂、粘合剂或涂料使用。

[0032] 9. 如权利2所述的一种阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂的制备，其特征在于步骤一和步骤二中所用稀释体系粘度的良性溶剂为丙酮、丁酮、N-甲基吡咯烷酮，N,N-二甲基甲酰胺，N,N-二甲基乙酰胺，甲苯等溶剂中的一种或多种组合。

附图说明

- [0033] 图1：聚醚二元醇和二异氰酸酯制备聚氨酯预聚体机理。
- [0034] 聚醚二元醇与异氰酸酯进行加聚反应制备得到端NCO基的聚氨酯预聚体。
- [0035] 图2：聚氨酯预聚体扩链机理。
- [0036] 端NCO基的聚氨酯预聚体与烷基二醇胺进行扩链得到不同分子量的含有多个叔胺基团的聚氨酯大分子
- [0037] 图3：聚氨酯大分子与亲油基团封端机理。
- [0038] 将含有多个叔胺基团的端NCO聚氨酯大分子与烷基醇或胺进行封端反应，制得分子末端有亲油基，分子链中间含有多个叔胺基团的聚氨酯大分子。
- [0039] 图4：聚氨酯大分子中和离子化机理。
- [0040] 加酸中和聚氨酯大分子的叔胺基团，得到阳离子化聚氨酯大分子表面活性剂。
- [0041] 图5，实施例1中制得阳离子型聚氨酯型表面活性剂的红外谱图。
- [0042] 图5中，在 3448.7 cm^{-1} 出现聚氨酯结构中N-H伸缩振动，在 3321 cm^{-1} 出现异辛酯结构中C-H伸缩振动， 2960.7 cm^{-1} 和 2860 cm^{-1} 出现亚甲基C-H的对称和非对称伸缩振动峰，在 1705 cm^{-1} 出现聚氨酯结构中C=O伸缩振动， 1539 cm^{-1} 出现氨酯键中N-H的变形振动，说明该聚合反应已经完成。 1114.9 cm^{-1} 为聚乙二醇组分C-O官能团的伸缩振动峰，属于典型的聚醚型聚氨酯分子的特征吸收， 1600 cm^{-1} 和 1456 cm^{-1} 出现苯环双键特征吸收峰， 2273 cm^{-1} 处不存在NCO吸收峰，证明通过该合成路线得到了预定产物。
- [0043] 图6，实施例2中制得阳离子型聚氨酯型表面活性剂的红外谱图。
- [0044] 图6中，在 3292 cm^{-1} 出现氨基甲酸酯结构中-NH和-OH伸缩振动， 2870 cm^{-1} 出现饱和C-H伸缩振动峰，在 1712 cm^{-1} 出现聚氨酯结构中C=O伸缩振动， 1539 cm^{-1} 出现氨酯键中N-H的变形振动，说明该聚合反应已经完成。 1112 cm^{-1} 为聚乙二醇组分C-O官能团的伸缩振动峰，属于典型的聚醚型聚氨酯分子的特征吸收， 1597 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 出现苯环特征吸收峰， 2273 cm^{-1} 处不存在NCO吸收峰，证明通过该合成路线得到了预定产物。
- [0045] 图7，实施例4中制得阳离子型聚氨酯型表面活性剂的红外谱图。
- [0046] 图7中，在 3261 cm^{-1} 出现氨基甲酸酯结构中-NH和-OH伸缩振动， 2870 cm^{-1} 出现饱和C-H伸缩振动峰，在 1712 cm^{-1} 出现聚氨酯结构中C=O伸缩振动， 1539 cm^{-1} 出现氨酯键中N-H的变形振动，说明该聚合反应已经完成。 1109 cm^{-1} 为聚乙二醇组分C-O官能团的伸缩振动峰，属于典型的聚醚型聚氨酯分子的特征吸收， 1600 cm^{-1} 和 1456 cm^{-1} 出现苯环特征吸收峰， 2273 cm^{-1} 处不存在NCO吸收峰，证明通过该合成路线得到了预定产物。
- [0047] 图8，实施例5中利用阳离子型聚氨酯型表面活性剂制备的醋酸乙烯酯乳液的粒径分布。
- [0048] 由图8可以看出，所得乳液粒径分布单一，均匀，乳液细腻。

具体实施方式

- [0049] 图5中，在 3448.7 cm^{-1} 出现聚氨酯结构中N-H伸缩振动，在 3321 cm^{-1} 出现异辛酯结构中C-H伸缩振动， 2960.7 cm^{-1} 和 2860 cm^{-1} 出现亚甲基C-H的对称和非对称伸缩振动峰，在 1705 cm^{-1} 出现聚氨酯结构中C=O伸缩振动， 1539 cm^{-1} 出现氨酯键中N-H的变形振动，说明该聚

合反应已经完成。 1114.9 cm^{-1} 为聚乙二醇组分C-O官能团的伸缩振动峰,属于典型的聚醚型聚氨酯分子的特征吸收, 1600 cm^{-1} 和 1456 cm^{-1} 出现苯环双键特征吸收峰, 2273 cm^{-1} 处不存在NCO吸收峰,证明通过该合成路线得到了预定产物。

[0050] 图6中,在 3292 cm^{-1} 出现氨基甲酸酯结构中-NH和-OH伸缩振动, 2870 cm^{-1} 出现饱和C-H伸缩振动峰,在 1712 cm^{-1} 出现聚氨酯结构中C=O伸缩振动, 1539 cm^{-1} 出现氨酯键中N-H的变形振动,说明该聚合反应已经完成。 1112 cm^{-1} 为聚乙二醇组分C-O官能团的伸缩振动峰,属于典型的聚醚型聚氨酯分子的特征吸收, 1597 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 出现苯环特征吸收峰, 2273 cm^{-1} 处不存在NCO吸收峰,证明通过该合成路线得到了预定产物。

[0051] 图7中,在 3261 cm^{-1} 出现氨基甲酸酯结构中-NH和-OH伸缩振动, 2870 cm^{-1} 出现饱和C-H伸缩振动峰,在 1712 cm^{-1} 出现聚氨酯结构中C=O伸缩振动, 1539 cm^{-1} 出现氨酯键中N-H的变形振动,说明该聚合反应已经完成。 1109 cm^{-1} 为聚乙二醇组分C-O官能团的伸缩振动峰,属于典型的聚醚型聚氨酯分子的特征吸收, 1600 cm^{-1} 和 1456 cm^{-1} 出现苯环特征吸收峰, 2273 cm^{-1} 处不存在NCO吸收峰,证明通过该合成路线得到了预定产物。

[0052] 由图8可以看出,所得乳液粒径分布单一,均匀,乳液细腻。

[0053] 实施例1:

[0054] 步骤一:将已经脱水干燥处理的40g聚醚二元醇PEG400与32g TDI-100加入到密闭反应容器中,充入干燥的高纯氮气,控制反应温度在 60°C ;当体系粘度增大时加入50mL丙酮稀释,反应2小时后,残留异氰酸酯NCO基团降低至初始值的一半时,制备得到端NCO基的聚氨酯预聚体。

[0055] 步骤二:在步骤一中制备所得的端NCO基的聚氨酯预聚体中加入4.5g的N-甲基二乙醇胺,在 60°C 进行预聚体的扩链反应,并根据体系粘度变化适时加入50mL丙酮稀释,制得链段中间具有可以阳离子化的烷基叔胺的端NCO基聚氨酯大分子。

[0056] 步骤三:将步骤二所得端NCO基大分子中加入12.0g异辛醇,在 $40\text{--}90^{\circ}\text{C}$ 与聚氨酯分子中末端NCO基团进行封端反应,2小时后制得分子末端有亲油基,分子链中间含有多个叔胺基团的聚氨酯大分子。

[0057] 步骤四:将步骤三所得聚氨酯大分子体系中加入乙酸2.4g,在 30°C 反应30分钟后,蒸馏除去稀释用丙酮,制得阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂。

[0058] 步骤五:量取步骤四所得表面活性剂8.0g,加入到密闭反应容器中,加入去离子水100g,升温到 80°C ,溶解充分后,降温到 50°C ,加入醋酸乙烯酯单体10g,偶氮二异丁基脒盐酸盐(V50)引发剂0.1g,乳化均匀后升温到 70°C ,当乳液体系有蓝光产生,回流下降时,再分别滴加醋酸乙烯酯单体、丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯的混合液(60g:10g:10g);V50引发剂0.4g(10g水);10g甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵单体的水溶液(20g水)。当单体滴加结束后,将体系升温至 80°C ,继续反应30分钟后,降温至室温出料,得到均匀细腻的丙烯酸酯类改性的阳离子型聚醋酸乙烯酯稳定乳液,用作玻璃纤维成膜剂、皮革涂饰剂或碳纤维上浆剂。

[0059] 实施例2:

[0060] 步骤一:将已经脱水干燥处理的80g聚醚二元醇PEG800与32g TDI-80加入到密闭反应容器中,充入干燥的高纯氮气,控制反应温度在 60°C ;当体系粘度增大时加入50mL丙酮稀释,反应4小时后,残留异氰酸酯NCO基团降低至初始值的一半时,制备得到端NCO基的

聚氨酯预聚体。

[0061] 步骤二:在步骤一中制备所得的端NCO基的聚氨酯预聚体中加入8.5g的N-甲基二乙醇胺,在60℃进行预聚体的扩链反应,并根据体系粘度变化适时加入20mLN-甲基吡咯烷酮稀释,制得链段中间具有可以阳离子化的烷基胺的端NCO基聚氨酯大分子。

[0062] 步骤三:将步骤二所得端NCO基大分子中加入16.4g壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10),在60℃与聚氨酯分子中末端NCO基团进行封端反应,2小时后制得分子末端有亲油基,分子链中间含有多个叔胺基团的聚氨酯大分子。

[0063] 步骤四:将步骤三所得聚氨酯大分子体系中加入乙酸4.5g,在30℃反应30分钟后,蒸馏除去稀释用丙酮和NMP,制得阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂。

[0064] 步骤五:量取步骤四所得表面活性剂1.0g,加入到密闭反应容器中,加入去离子水100g,升温到80℃,溶解充分后,加入聚酯树脂80g,高速剪切乳化均匀后,降温至室温出料,得到稳定的聚酯乳液,用作玻璃纤维成膜剂或碳纤维上浆剂。

[0065] 实施例3:

[0066] 步骤一:将已经脱水干燥处理的100g聚醚二元醇PPG1000与46.5g MDI加入到密闭反应容器中,充入干燥的高纯氮气,控制反应温度在80℃;当体系粘度增大时加入50mL丁酮稀释,反应4小时后,残留异氰酸酯NCO基团降低至初始值的一半时,制备得到端NCO基的聚氨酯预聚体。

[0067] 步骤二:在步骤一中制备所得的端NCO基的聚氨酯预聚体中加入8.5g的N-甲基二乙醇胺,在80℃进行预聚体的扩链反应,并根据体系粘度变化适时加入50mL丁酮稀释,制得链段中间具有可以阳离子化的烷基胺的端NCO基聚氨酯大分子。

[0068] 步骤三:将步骤二所得端NCO基大分子中加入15.8g壬基酚,在70℃与聚氨酯分子中末端NCO基团进行封端反应,3小时后制得分子末端有亲油基,分子链中间含有多个叔胺基团的聚氨酯大分子。

[0069] 步骤四:将步骤三所得聚氨酯大分子体系中加入乙酸4.5g,在30℃反应30分钟后,蒸馏除去稀释用丁酮,制得阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂。

[0070] 步骤五:量取步骤四所得表面活性剂8.0g,加入到密闭反应容器中,加入去离子水100g,升温到80℃,溶解充分后,加入环氧树脂80g,高速剪切乳化均匀后,降温至室温出料,得到环氧树脂的稳定乳液,用作玻璃纤维成膜剂或碳纤维上浆剂。

[0071] 实施例4:

[0072] 步骤一:将已经脱水干燥处理的25g聚醚二元醇PTMG与25g IPDI加入到密闭反应容器中,充入干燥的高纯氮气,控制反应温度在80℃;当体系粘度增大时加入50mL丙酮稀释,反应4小时后,残留异氰酸酯NCO基团降低至初始值的一半时,制备得到端NCO基的聚氨酯预聚体。

[0073] 步骤二:在步骤一中制备所得的端NCO基的聚氨酯预聚体中加入8.5g的N-甲基二乙醇胺,在60℃进行预聚体的扩链反应,并根据体系粘度变化适时加入50mL丙酮稀释,制得链段中间具有可以阳离子化的烷基叔胺的端NCO基聚氨酯大分子。

[0074] 步骤三:将步骤二所得端NCO基大分子中加入N,N-二甲基乙醇胺6.5g,在50℃与聚氨酯分子中末端NCO基团进行封端反应,2小时后制得分子末端有亲油基,分子链中间含有多个叔胺基团的聚氨酯大分子。

[0075] 步骤四：将步骤三所得聚氨酯大分子体系中加入乙酸10g，在30℃反应30分钟后，蒸馏除去稀释用丙酮，制得阳离子型聚氨酯大分子多子表面活性剂。

[0076] 步骤五：量取步骤四所得表面活性剂5.0g，加入到密闭反应容器中，加入去离子水100g，升温到80℃，溶解充分后，降温到50℃，加入醋酸乙烯酯单体10g，过硫酸铵引发剂0.1g，乳化均匀后升温到70℃，当乳液体系有蓝光产生，回流下降时，再分别滴加醋酸乙烯酯单体80g，过硫酸铵引发剂0.4g(20g水溶液)。当单体滴加结束后，将体系升温至80℃，继续反应30分钟后，降温至室温出料，得到均匀细腻的聚醋酸乙烯酯稳定乳液，用作玻璃纤维成膜剂或碳纤维上浆剂。



图1

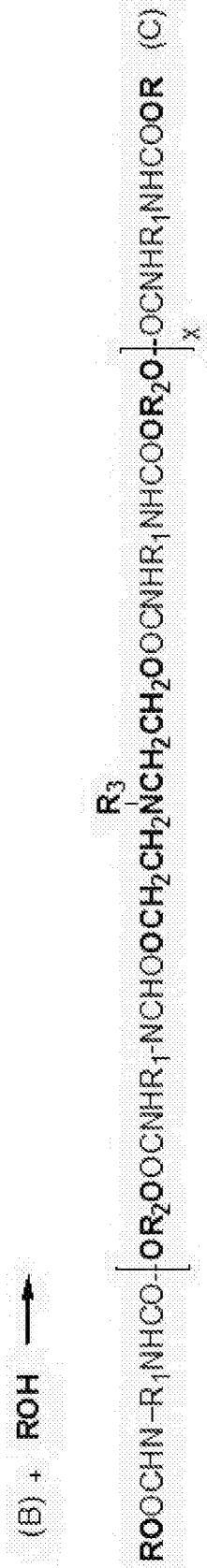


图2

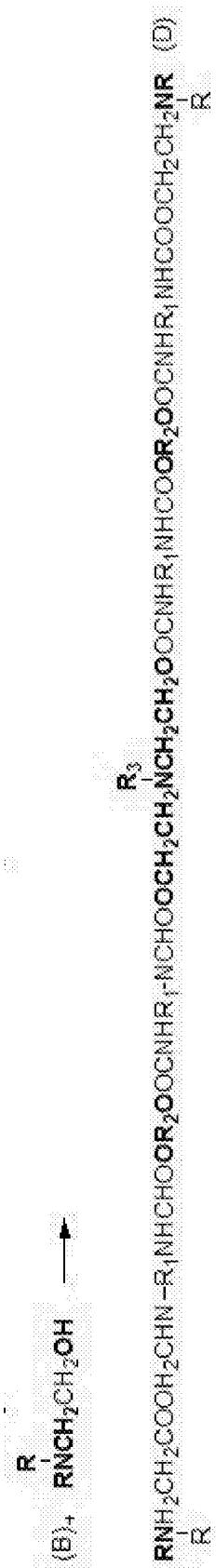


图3

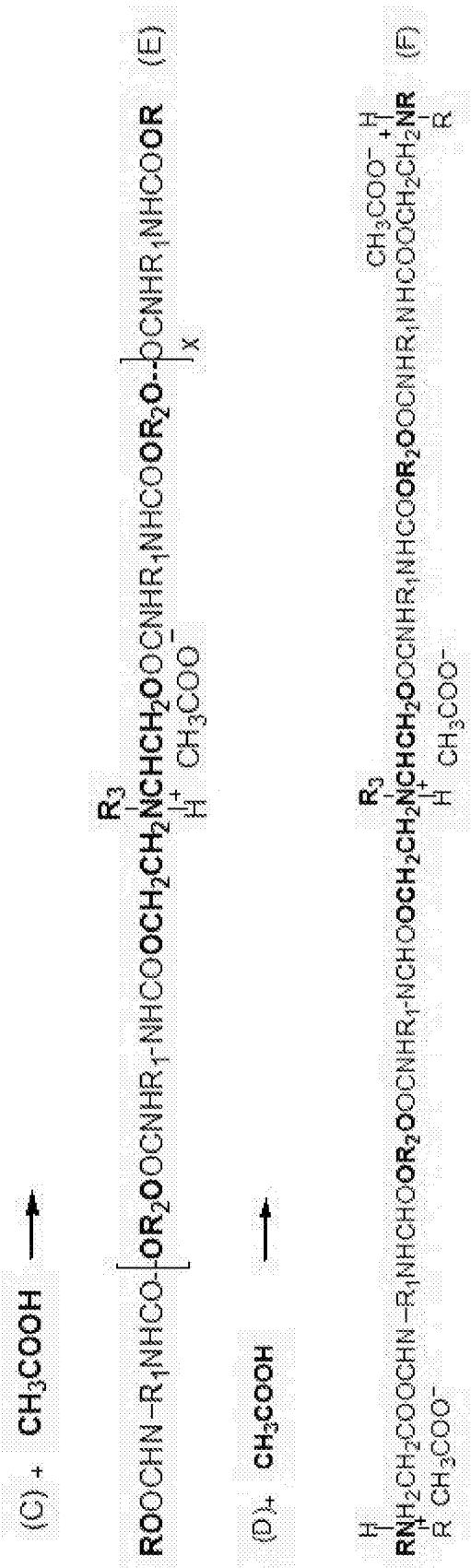


图4

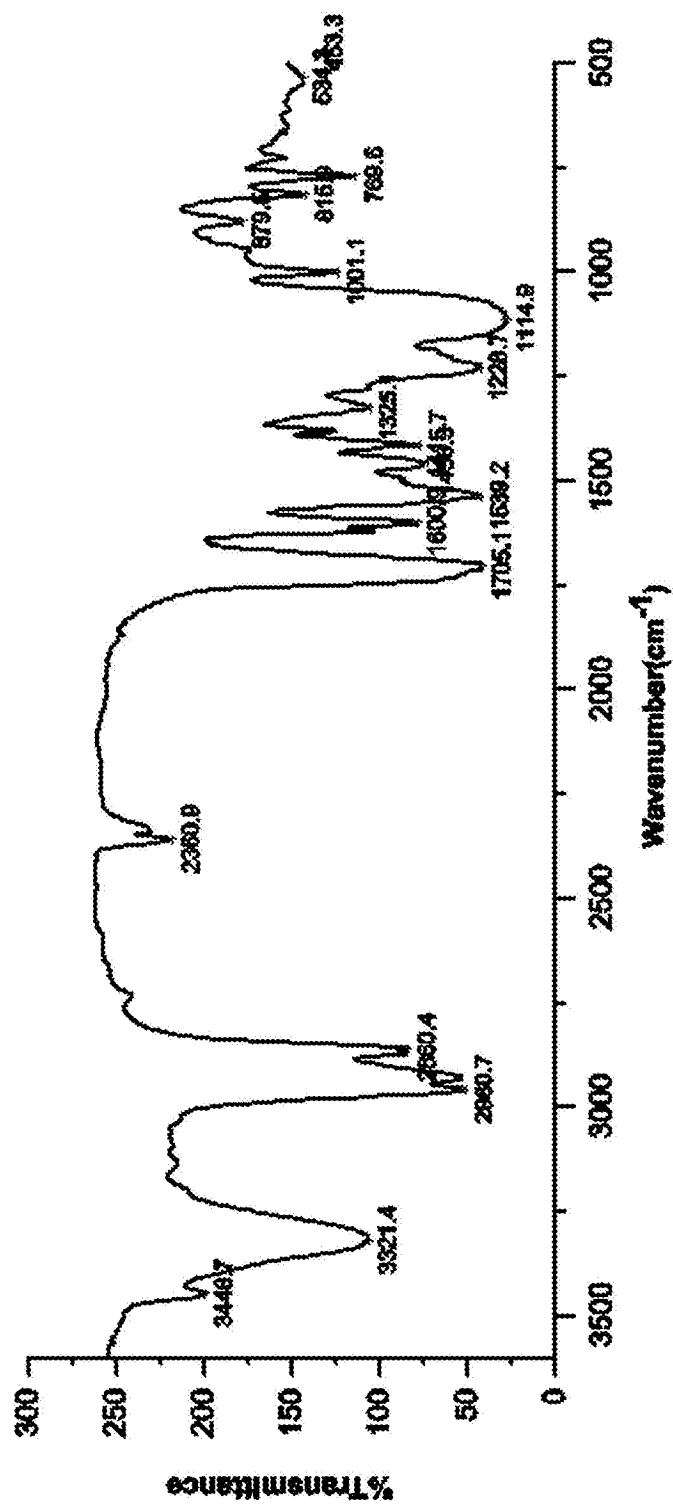


图5

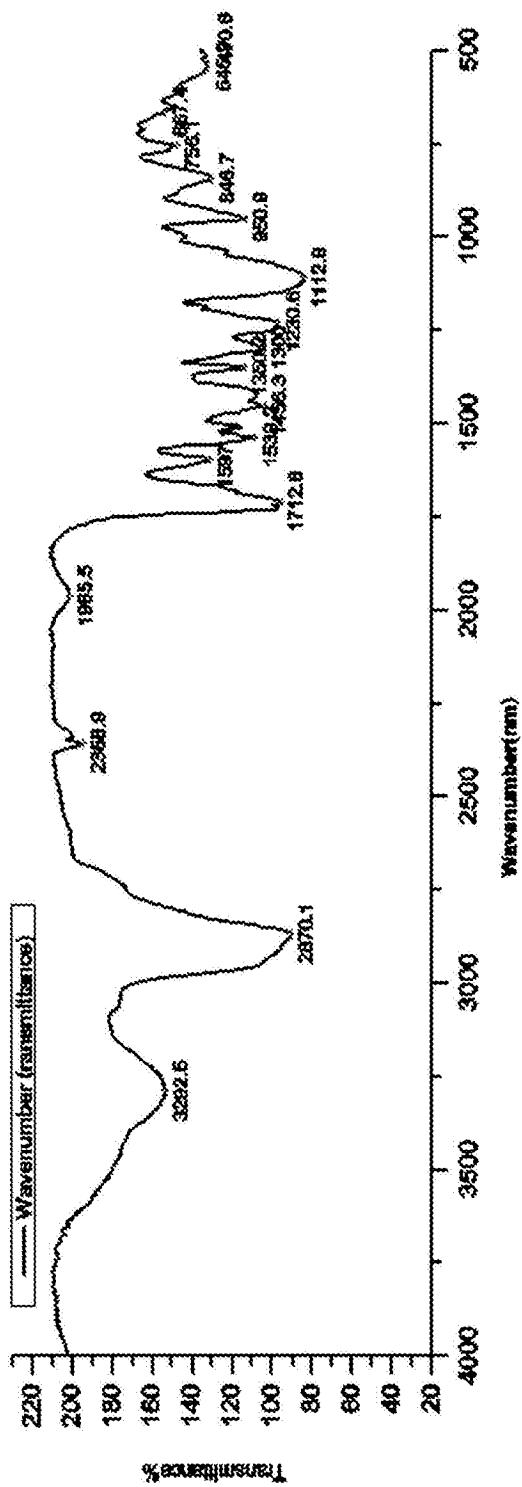


图6

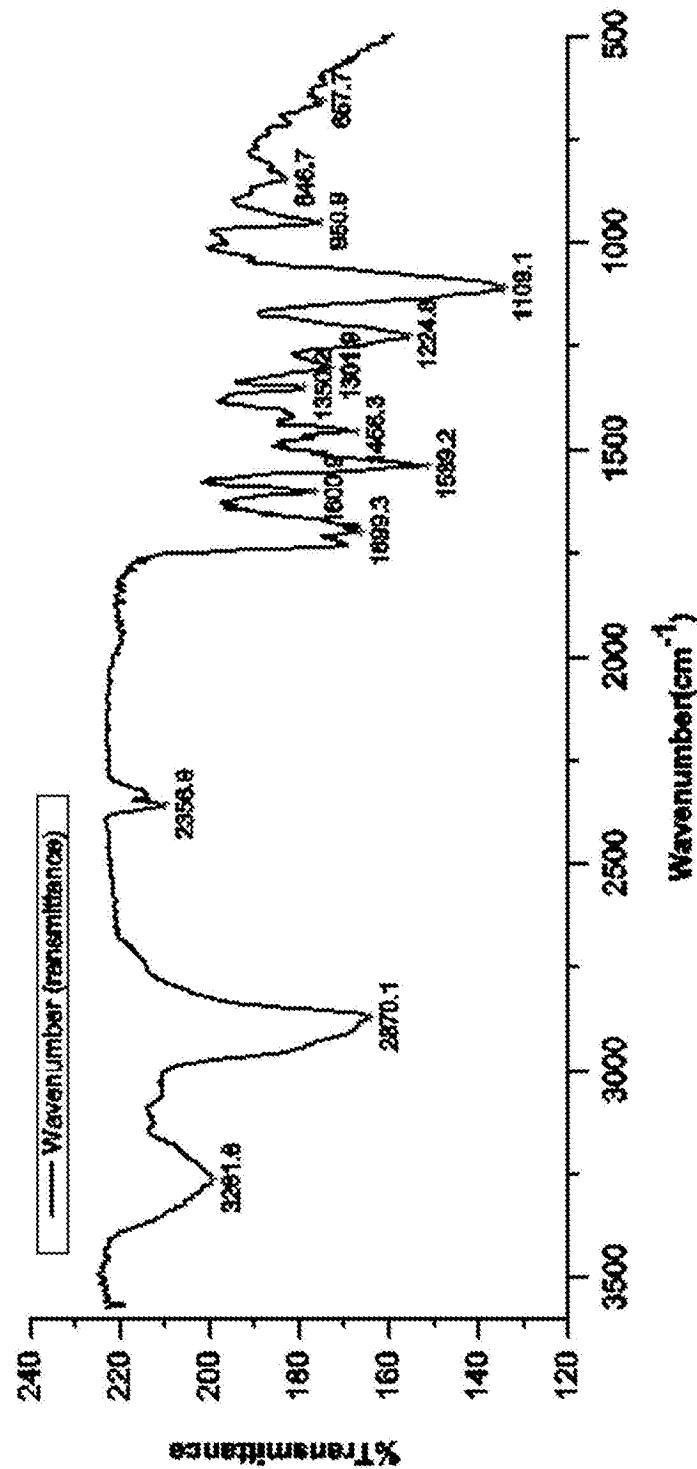


图7

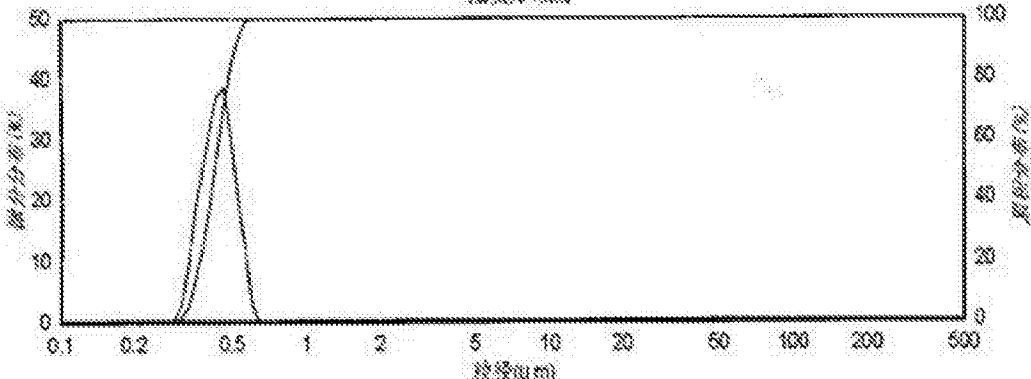
仪器类型：L3301

样品名称: 501-54	样品编号:	样品折射率: 2.00
分析模式: polydis.	介质名称: 水	介质折射率: 1.33
降 滤 法: 循环	分 数 级:	聚合 级余: 0.00 聚合时间: 2
文件 名: 501-54.603	截断下限: 0.10	截 断上限: 529.95 遮 光: 33%

粒度特征参数

0.10 : 0.00	μm	0.20 : 0.00	μm	0.30 : 0.00	μm	0.50 : 0.00	μm	0.70 : 0.00	μm	1.00 : 0.00	μm
0.10 : 0.00	μm	0.20 : 0.00	μm	0.30 : 0.00	μm	0.50 : 0.00	μm	0.70 : 0.00	μm	1.00 : 0.00	μm

粒度分布图



粒径分布表

粒 径 (μm)	微 分 分 布 (%)	累 积 分 布 (%)	粒 径 (μm)	微 分 分 布 (%)	累 积 分 布 (%)	粒 径 (μm)	微 分 分 布 (%)	累 积 分 布 (%)
0.10	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.30	33.5	0.00
0.12	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.40	41.3	0.00
0.15	0.00	0.00	0.30	0.00	0.00	0.50	59.9	0.00
0.19	0.00	0.00	0.40	0.00	0.00	0.70	67.4	0.00
0.23	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	1.00	77.1	0.00
0.28	0.00	0.00	0.60	0.00	0.00	1.30	84.9	0.00
0.35	13.97	13.97	0.70	0.00	0.00	1.60	91.0	0.00
0.43	32.68	52.65	0.80	0.00	0.00	1.90	93.8	0.00
0.53	37.69	89.34	0.90	0.00	0.00	2.20	97.0	0.00
0.65	10.16	100.00	1.00	0.00	0.00	2.50	99.0	0.00
0.80	0.00	100.00	1.40	0.00	0.00	2.80	99.1	0.00
1.00	0.00	100.00	1.80	0.00	0.00	3.00	99.0	0.00
1.25	0.00	100.00	2.20	0.00	0.00	3.50	99.2	0.00
1.50	0.00	100.00	2.70	0.00	0.00	4.00	99.0	0.00

检测: _____ 检测: _____

图8