

乳胶手套用聚氨甲酰基磺酸钠表面处理液

查刘生 吴明元 杨建军

(安徽大学高分子材料研究所 230039)

摘要 合成聚氨甲酰基磺酸钠水溶液, 将其涂覆在乳胶手套表面上, 使其在碱性条件下通过加热发生解封和交联反应, 形成聚氨酯涂膜, 起润滑和隔离作用, 制得无粉乳胶手套。

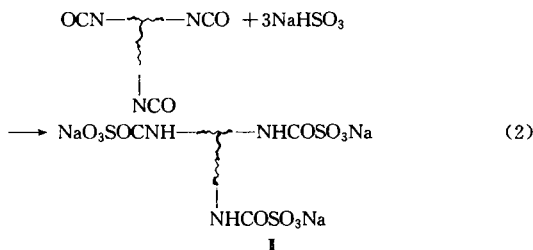
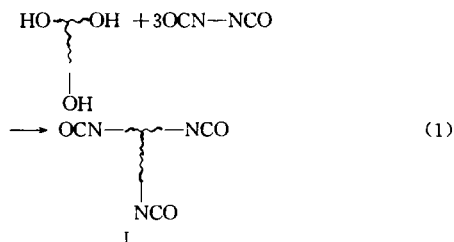
关键词 聚氨甲酰基磺酸钠, 聚氨酯涂膜, 乳胶手套

用聚合物涂覆于乳胶手套表面并使之成膜, 起润滑和隔离作用, 无需使用传统的粉剂, 可避免给穿戴手套的操作现场带来粉剂污染。国外使用的聚合物主要有: 聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酰胺和聚甲基丙烯酸羟乙酯等, 其中以聚甲基丙烯酸羟乙酯的使用效果最好^[1]。国内也有单位在开展这方面的工作, 但存在着处理工艺复杂和对现有乳胶手套生产装置改动较大的问题, 为此, 探索了用聚氨甲酰基磺酸钠表面处理液制作无粉乳胶手套的方法, 现将研制情况介绍如下。

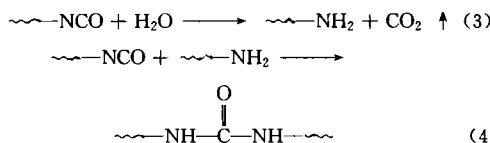
1 基本原理

由于聚氨酯(PU)具有独特的分子结构, 分子链由较长的柔性链段和较短的硬链段组成, 因此 PU 涂层柔韧、手感好、耐油、耐酸、附着力强。用 PU 生产的皮革涂饰剂, 无“热粘冷脆”的缺点, 仿真皮感强。我们由此获得启发, 进行了聚氨甲酰基磺酸钠水溶液的合成工作。

首先合成端异氰酸酯基(NCO)聚氨酯预聚体(I), 再用亚硫酸氢钠(NaHSO₃)封端生成聚氨甲酰基磺酸钠(II):



II 在碱性条件下通过加热可发生解封反应, 重新生成 I, I 中—NCO 基团遇水生成胺(—NH₂)基团, —NH₂ 与—NCO 以更快的反应速度生成脲:



因此 II 在碱性条件下通过加热不仅发生解封反应, 而且发生交联反应。如果将 II 水溶液涂覆在乳胶手套表面上, 则反应形成的交联聚氨酯膜将牢固地覆盖在橡胶基体上。

2 实验

2.1 原料

聚醚, 三官能度, 平均分子量为 3000, 工业品, 国产; 二异氰酸酯, 含量为 98.3% (自测), 日本产; 阴离子羟基硅油乳液, 含油量为 28%, 国产; 亚硫酸氢钠、碳酸氢钠和乙酸乙酯均为化学纯试剂。

2.2 制备方法

称取一定量聚醚于三口烧瓶中, 在温度为 120—130℃、真空度为 5mm 汞柱条件下

脱水 2h, 降温后加入二异氰酸酯, 继续反应 2h, 制得端异氰酸酯基聚氨酯预聚体, 测定—NCO 基团含量。

称取一定量的预聚体于烧杯中, 加入乙酸乙酯, 再加入助溶剂, 搅拌 1min, 倒入亚硫酸氢钠溶液中, 剧烈搅拌 10min, 即制得聚氨基甲酸酯基磺酸钠水溶液, 它是离子型聚合物, 有轻微果香味。其性能指标: pH 值 6.0; 固体含量 19.7%; 粘度(25℃) $23.5 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$; 贮存期 6 个月以上; 冻融稳定性 $-5^\circ\text{C} \times 6\text{h}$ 不分层; 耐温性 $60^\circ\text{C} \times 8\text{h}$ 不分层。

2.3 乳胶手套处理液配方及处理工艺

乳胶手套处理液配方为: 聚氨基甲酸酯基磺酸钠水溶液 100g; 阴离子硅油乳液 25g; 碳酸氢钠 3g; 水 800g。

处理工艺如下:

手模浸胶 $\xrightarrow{80-90^\circ\text{C}}$ 干燥 $\xrightarrow[1-2\text{min}]{70-90^\circ\text{C}}$ 热
水沥滤 $\rightarrow$ 浸渍处理液 $\xrightarrow[8\text{min}]{130-140^\circ\text{C}}$ 热硫化
 $\rightarrow$ 脱模 $\rightarrow$ 浸涂后处理液 $\xrightarrow[7\text{min}]{110-120^\circ\text{C}}$ 热
干燥 $\rightarrow$ 成品。

在脱模后, 手套只有内表面涂覆有 PU 涂层, 而外表面则没有, 依然具有粘结性, 因此要涂含硅氧烷树脂的后处理液, 具体办法参见文献 2, 在此不再赘述。

2.4 分析测试方法

预聚体—NCO 基团含量采用六氢吡啶法测定。预聚体的 NaHSO_3 封闭率测定方法参见参考文献 3。预聚体红外光谱在 170SX 型红外光谱仪(美国产)上测定, 溴化钾盐片涂膜, 分辨率 4cm^{-1} 。溶液粘度在 NDJ-79 型(同济大学产)旋转粘度计上测定, 温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。溶液 pH 值用 PHS-2 型酸度计测定。

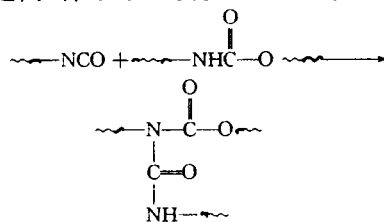
3 结果与讨论

3.1 预聚体合成的配方设计与反应条件

预聚体的分子量不能太大, 否则封闭后

的聚氨基甲酸酯基磺酸钠分子链中憎水部分含量过大, 造成聚合物水溶性下降, 贮存期短。因此我们考虑让聚醚分子中的每个—OH 基团正好与一分子二异氰酸酯反应, 由此计算出预聚体中—NCO 基团含量的理论值为 4.2%。

制备过程中除尽可能减少物料称量误差外, 还必须严格控制聚醚的脱水条件和反应温度。否则聚醚残存的水分会消耗反应体系中的一—NCO 基团, 发生(3)式反应, 预聚体合成温度过高, 体系中又会发生下列副反应:



结果使预聚体分子量和支化度增加。通过试验摸索出聚醚的最佳脱水条件为: 温度 $120-130^\circ\text{C}$; 真空度 $<5\text{mm}$ 汞柱; 时间 2h。预聚体合成条件为: 温度 $100-110^\circ\text{C}$; 时间 2h。

在上述条件下制得的预聚体的红外光谱见图 1。从图中可以看出, 1721cm^{-1} 处是氨基甲酸酯中羰基吸收峰, 2273cm^{-1} 处是—NCO 基团吸收峰, 而在 $1630-1690\text{cm}^{-1}$ 区域内看不见脲羰基吸收峰, 说明聚醚中的水分已基本脱尽, 反应温度也不是太高。

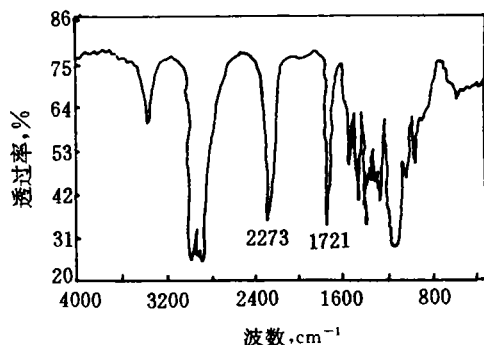


图 1 预聚体红外光谱图

3.2 影响预聚体封闭率的因素

预聚体中必须有95%以上的一NCO基团被封闭才能使制得的聚氨甲酰基磺酸钠水溶液具有良好的贮存稳定性。影响预聚体封闭率的主要因素有助溶剂种类及用量和 NaHSO_3 用量等。

有文献介绍^[4],丁基异氰酸酯与水和亚硫酸氢钠反应的速率比为1:500000,说明亚硫酸根离子(HSO_3^-)比水有更大的亲核性。如果将端异氰酸酯基预聚体直接与 NaHSO_3 水溶液混合,由于预聚体是不溶于水的,因此一NCO基团很难与 HSO_3^- 反应,而容易与水作用生成聚脲,产生凝胶。虽采用剧烈搅拌或乳化方式可促进分散,但这只会加快聚脲的形成。为此选择了一种水溶性有机助溶剂,首先加到预聚体中,搅拌混合,然后再与 NaHSO_3 水溶液混合即形成透明溶液。助溶剂的作用是将预聚体和 NaHSO_3 水溶液分散为均相反应体系,保证其中的一NCO基团能与 HSO_3^- 充分反应,其适宜用量为水用量的10%—20%,在此范围内助溶剂用量对预聚体封闭率基本无影响。

NaHSO_3 用量对预聚体封闭率的影响见表1。

表1 NaHSO_3 用量对预聚体封闭率的影响

$\text{NaHSO}_3/\text{NCO}$ (摩尔比)	封闭率, %	贮存稳定性
0.7	63.0	24h后分层
0.9	91.1	2个月后分层
1.0	95.1	6个月后不分层
1.1	96.2	6个月后不分层
1.2	89.7	2个月后分层
1.3	71.4	60h后分层

NaHSO_3 用量不足,一NCO基团封闭率低,剩余的一NCO基团将与水反应产生凝胶,贮存稳定性差。如果 NaHSO_3 用量过高,一NCO基团封闭率也较低,稳定性同样不好。

3.3 聚氨甲酰基磺酸钠解封的条件

NaHSO_3 封闭聚氨酯不同于其它封闭型

聚氨酯(如苯酚封闭型),单纯通过加热不能解封。聚氨甲酰基磺酸钠在不同条件下的解封情况见图2。从图中可以看出,如果提高处理液的pH值,则其中 $\sim\text{NHCOSO}_3\text{Na}$ 很快解封生成 $\sim\text{NCO}$,并继续与水反应形成凝胶。因此, NaHSO_3 封闭聚氨酯必须在碱性条件下通过加热才能解封。一般处理液pH值控制在7.5—8.0范围内,pH值过高,处理液的使用周期很短,使无粉乳胶手套生产成本增加。

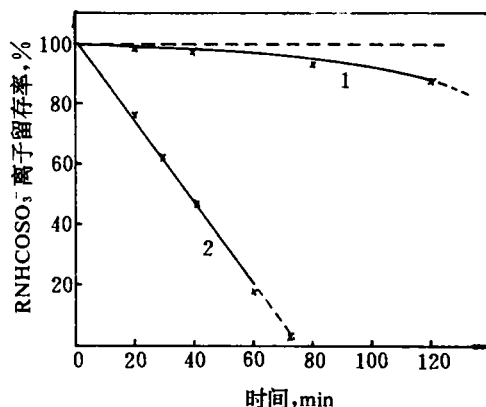


图2 $\text{RNHCOSO}_3\text{Na}$ 在不同pH值下解封情况

1—处理液pH值6.3,温度为120℃;240min后仍未凝胶化;
2—处理液pH值7.5,温度为120℃,凝胶化

3.4 无粉乳胶手套的性能

乳胶手套用聚氨甲酰基磺酸钠水溶液处理后,外观仍为乳白色,而不像聚甲基丙烯酸羟乙酯处理的手套呈微黄色。聚氨酯在乳胶手套表面交联固化成膜后,不残留一NCO基团和任何有机小分子化合物,制得的无粉乳胶手套无毒无味。在处理过程中,基体橡胶没有任何损伤,故无粉乳胶手套力学性能不会降低。聚氨酯涂层粘合力大,涂膜延伸率可达800%,将处理过的乳胶片拉长5倍,没有发生涂膜剥离现象。

滑爽性是乳胶手套性能的一项重要指标。滑爽性可分为5个等级:1级最差,乳胶手套表面没有任何处理,发粘;5级最好,用

改性淀粉处理的有粉乳胶手套表面的清爽感为 5 级。通过试验发现影响乳胶手套清爽性的主要因素有处理液 pH 值、热硫化条件和硅油乳液用量等,结果见表 2。

表 2 影响乳胶手套清爽性的因素

处理液 pH 值	热硫化条件 ℃×min	硅油乳液用 量*, %	清爽性
6.5	140×8	25	1
7.5	140×8	25	4
7.5	140×4	25	2
7.5	120×8	25	3
7.5	140×8	20	3
7.5	140×8	35	2
7.5	140×8	50	1

注 * 占聚氨基甲酸酯基磺酸钠水溶液用量的百分比。

处理液 pH 值小于 7,聚氨基甲酸酯基磺酸钠未能解封、交联固化成膜,因此乳胶手套表面发粘。热硫化温度不够高或时间不够长,都会降低 PU 交联反应程度,从而影响清爽性。在 PU 中混入一定量的聚硅氧烷树脂,有利于改善涂层的清爽感,因选用的聚硅氧烷分子链中含有一 OH 基团,可以和聚氨基甲酸酯基磺酸钠解封生成的端—NCO 基预聚体产生键合反应,使两者产生牢固的结合。聚硅氧烷用量少,对改善清爽性效果不明显;如果用量太大,硅油未能很好成膜,结果乳胶手套表面发粘。

尽管用聚氨基甲酸酯基磺酸钠水溶液处理的

无粉乳胶手套的清爽性相对差一些(清爽等级为 4,而改性淀粉和聚甲基丙烯酸羟乙酯处理的乳胶手套清爽等级均为 5),但仍可满足使用要求。

4 结论

(1)合成的聚氨基甲酸酯基磺酸钠水溶液固体含量约为 20%,贮存稳定期超过 6 个月;

(2)用聚氨基甲酸酯基磺酸钠水溶液进行表面处理制得的无粉乳胶手套,各项性能均能满足使用要求;

(3)与使用聚甲基丙烯酸羟乙酯水凝胶聚合物相比^[5],使用聚氨基甲酸酯基磺酸钠水溶液的处理工艺简单,无需稀酸预处理、涂键合剂等工艺过程,硫化时间也较短。

参考文献

1 刘居煌. 无粉乳胶手套的表面处理技术. 橡胶工业, 1992,39(6),35
2 James M H *et al.* Dipped rubber article. 国际专利, WO 84/00908,1984
3 吴明元,查刘生,杨建军. 亚硫酸氢钠封闭的水系聚氨酯封闭率测定条件的讨论. 聚氨酯工业,1994,(3),40
4 Guise G B *et al.* Bisulfite adducts of isocyanates. J. chem. , 1972,25(8):2583
5 Podell H I *et al.* Flexible coated article and method of making same. USP 4548844,1985

收稿日期 1994-11-22

Poly (Sodium Carbamoyl Sulfonate) Finishing Solution
for Latex Gloves

Zha Liusheng, Wu Mingyuan and Yang Jianjun
(Anhui University 230039)

Abstract An aqueous solution of poly (sodium carbamoyl sulfonate) was prepared and spreaded on the latex gloves. The solution was unblocked and cross-linked by heating at basic atmosphere to form a PU coating which served as lubricant and isolator to produce powder-free rubber latex gloves.

Keywords poly (sodium carbamoyl sulfonate), PU coating, rubber latex gloves