

纳米粒度仪在聚氨酯乳液检测中的应用

摘要：水性聚氨酯乳液作为一种以水为分散介质的聚合物体系，在涂料、胶黏剂、油墨等领域应用广泛^{[1][2]}。其粒径大小及 Zeta 电位是决定乳液稳定性及成膜性能的关键指标^[1]。近期，我们针对不同批次的聚氨酯乳液样品进行了系统的粒径与 Zeta 电位测试。结果显示，各批次样品均呈现多分散特征，其中样品 Sample B 具有较小的平均粒径与最高的 Zeta 电位绝对值，预示其稳定性最佳。通过标准粒子添加实验验证，Nicomp Z3000 仪器凭借其专有的多峰算法，成功识别出复杂体系中的微量组分，证明了其在多分散体系表征中的高分辨率与准确性。

关键词：聚氨酯乳液；Nicomp Z3000；动态光散射 (DLS)；Zeta 电位；多分散指数 (PDI)；反卷积算法

1. 引言

聚氨酯乳液因其独特的组成与结构，展现出力学性能、热性能及耐化学性能等诸多特性，在涂料、胶黏剂、油墨等领域应用广泛。作为一种非均一的分散体系，其粒径大小与粒径分布紧密相关，乳液粒径及粒径分布决定了成膜过程中乳液粒子间的堆积方式与分子链扩散程度，此外，乳液体系中如果存在大颗粒或者微小杂质，不仅仅会影响材料的力学性能，还会导致其屏障性能下降，甚至损伤施工设备。Zeta 电位绝对值越高，颗粒的分散体系越稳定。因此，对粒径分布及 Zeta 电位的精准测量，对于评估聚氨酯乳液的产品质量与优化生产工艺具有重要意义。

2. 表征挑战与解决方案

聚氨酯乳液在生产中常形成粒径不均一的多分散体系，传统的高斯分析模型往往只能给出平均化的单峰结果，无法真实反映体系内各组分的分布情况，这为精准表征带来了挑战。Nicomp Z3000 纳米粒度及电位分析仪采用动态光散射 (DLS) 与电泳光散射 (ELS) 原理，其搭载的 Nicomp®多峰分布算法，能够有效解析复杂体系，为多分散样品的精准表征提供了可靠的解决方案。

3. 样品信息与测试方法

本次测试样品三批聚氨酯乳液（Sample A、Sample B、Sample C）。

使用 Nicomp Z3000 纳米粒度及 Zeta 电位分析仪进行检测。



图 1 Nicomp Z3000 纳米粒度与 Zeta 电位仪

该仪器采用的是动态光散射法（DLS）^[3]与电泳光散射法（ELS）原理。动态光散射是通过光强值的波动得到自相关函数，从而获得衰减时间常量 τ ，进而计算获得粒子的扩散速度 D ，代入 Stokes-Einstein 方程式，计算得到颗粒的半径。Zeta 电位检测则基于多普勒电泳光散射原理，通过测量带电颗粒在电场中的泳动速度来推算其 Zeta 电位。粒径测试条件为：温度 25°C，测试时间 5 分钟；Zeta 电位测试采用纯水稀释样品，电场强度 4V/cm。

4. 测试结果与分析

1. 粒径与粒径分布

图 2 DUKE 88nm 标准粒子的粒径测试结果（测试前验证粒径准确性）

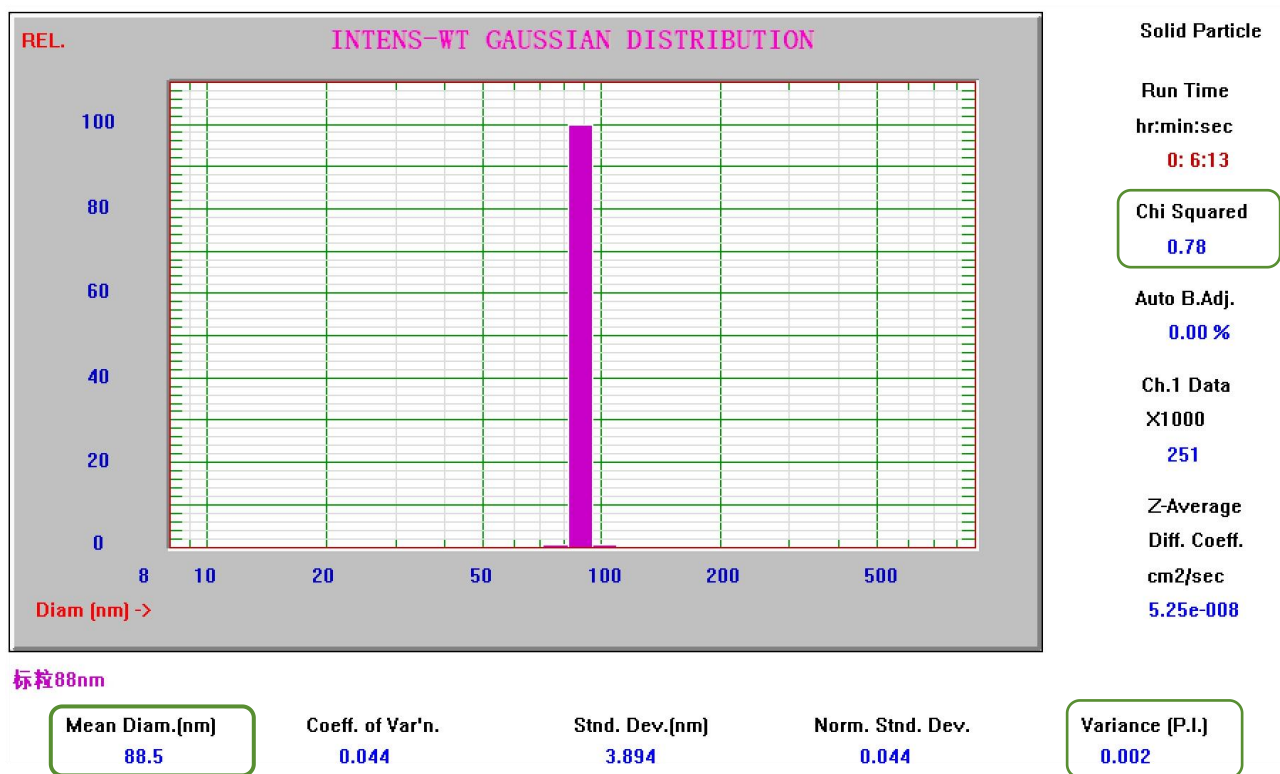
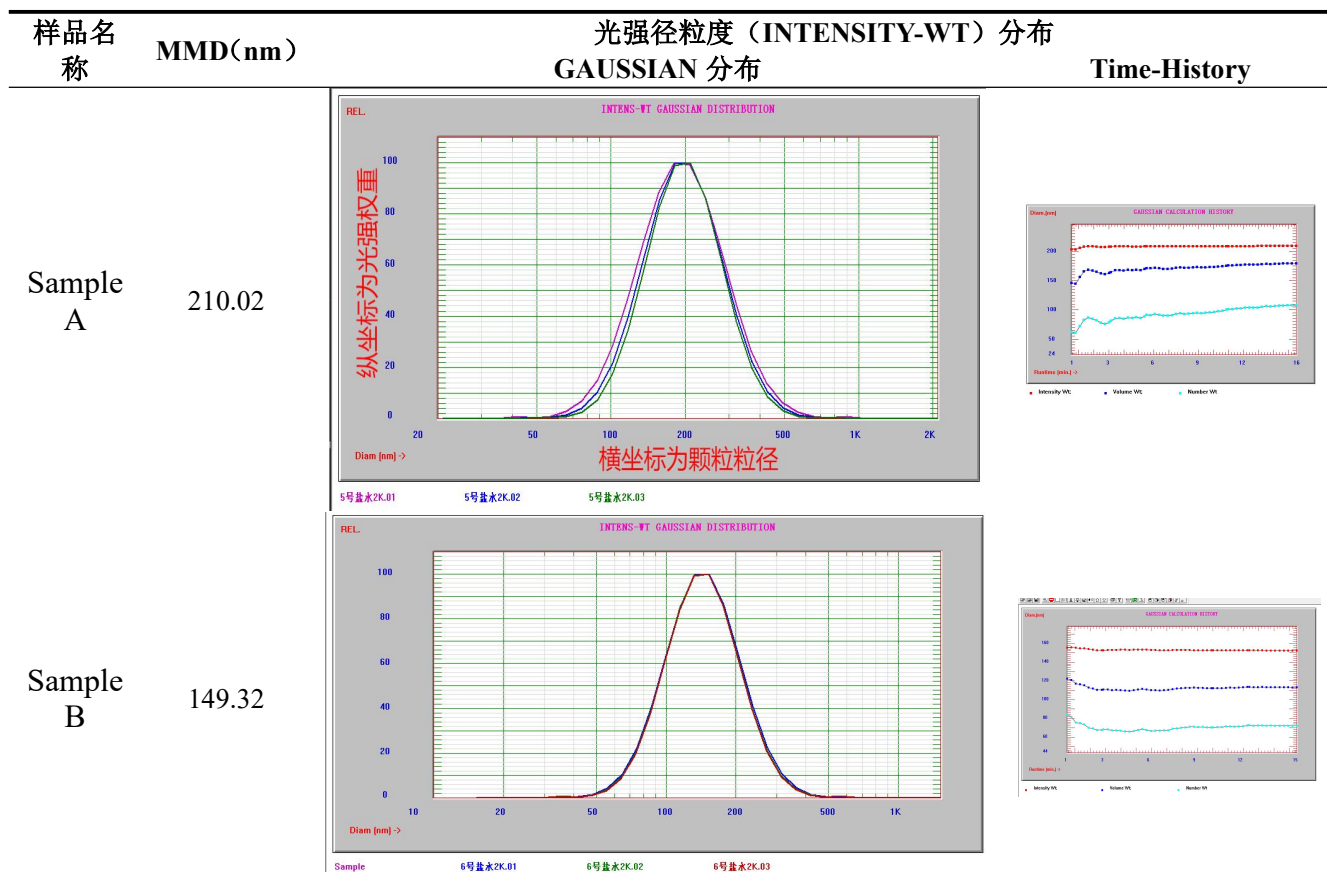
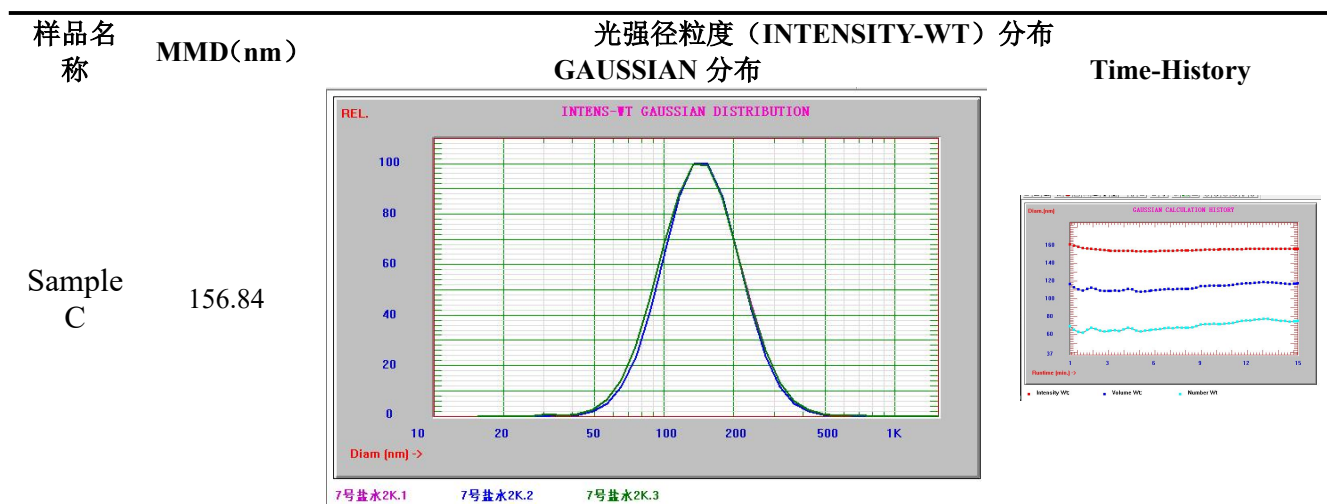


表 1 动态光散射 (DLS) 测试结果展示 (部分)





注：表 1 左侧是重复测试 3 次的 Gaussian 分布下的叠加图，样品在 Gaussian 分布下的谱图重复性高，数据重复性较好。右侧为 Time-History 曲线图，表征样品在测试过程中的光强径（红色）、体积径（深蓝色）、和数量径（浅蓝色）的变化。表格右侧 3 幅 Time-History 曲线图中，Sample B 的三条曲线趋近于平行，说明在测试过程中，样品中的颗粒数量和大小比较稳定。

表 2 粒径测试数据汇总表

样品名及测试次数	平均光强粒径 (nm)	D90 (nm)	PI 值	Chi 值
Sample A Rep.1	210.02	332.7	0.258	0.412
Sample A Rep.2	211.97	335.5	0.238	0.274
Sample A Rep.3	212.39	340.9	0.322	0.617
AVG 平均值	211.46	336.36	0.273	0.434
Sample B Rep.1	149.32	236.2	0.110	0.596
Sample B Rep.2	149.06	235.6	0.127	0.576
Sample B Rep.3	149.73	235.9	0.120	0.739
AVG 平均值	149.37	235.9	0.119	0.637
Sample C Rep.1	156.84	266.2	0.239	2.213
Sample C Rep.2	157.27	262.9	0.256	2.347
Sample C Rep.3	154.31	265.2	0.243	3.027
AVG 平均值	156.14	264.77	0.246	2.529

注释：

Chi 值（拟合优度参数）是衡量实验数据与理论模型之间误差大小的统计学参数，用于表征测试结果与真实情况的吻合程度。在颗粒检测中，Chi 值越接近 1，表明测试数据的置信度越高、质量越好，反之则提示样品可能发生了沉降、团聚或体系存在多分散性，需重新审视测试条件或样品状态。

PI 值可用于表征样品的分散体系，PI 值<0.1 说明样品有较高的均一性，0.1<PI 值<0.2

说明样品分散体系存在多分散的可能， $PDI > 0.5$ 则表明体系多分散性较强。对于聚氨酯纳米改性研究而言，PI 系数大于 0.1 预示着样品中很可能存在多种粒径组分（如未分散的纳米团聚体与基体乳液粒子共存）。这种粒径分布的不均一性会对聚氨酯乳液性能带来潜在威胁。粒径及粒径分布对胶膜吸水率有重要影响，乳液粒径越小，粒径分布越窄，水分越难渗入胶膜内部，胶膜吸水率越低。若体系中存在大颗粒或粒径分布过宽，可能导致成膜过程中粒子堆积不紧密，形成微观缺陷，进而影响力学性能与耐水性。在本轮测试中，三个样品的 PI 值均 > 0.1 ，提示以上 3 个样品可能是多分散体系。

Sample A、Sample B、Sample C 的平均光强粒径（MDD）分别为 211.46nm、149.37 nm 和 156.14nm。Sample A 的平均粒径明显大于 Sample B 和 Sample C。所有样品的 PI 值均大于 0.1，提示样品是多分散体系。粒径分布图直观展示了不同样品的粒径分布情况，其中 Sample A、Sample B、Sample C 均呈现出多峰或宽峰分布特征。

2. Zeta 电位

图 3 Entegris zeta 电位标准粒子（标称值 $46.5 \pm 10 \text{ mV}$ ）验证电位准确性

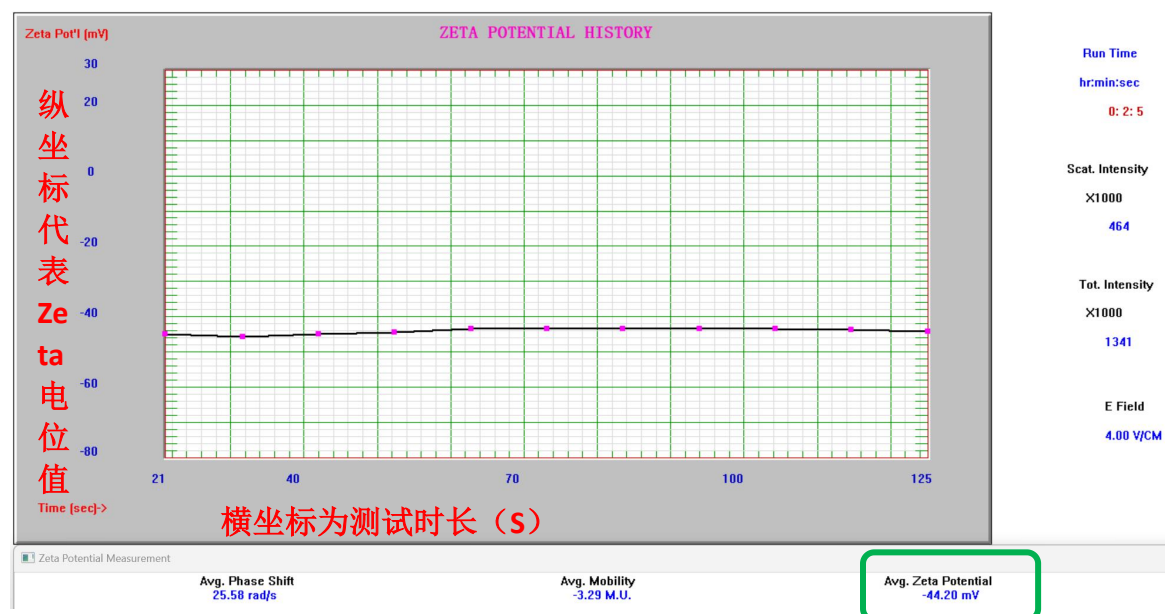


表 3 样品 Zeta 电位测试结果汇总

样品名及测试次数	Zeta Potential (mV)
Sample A Rep.1	-40.13
Sample A Rep.2	-39.89
Sample A Rep.3	-40.28
AVG 平均值	-40.1
Sample B Rep.1	-59.27
Sample B Rep.2	-58.25
Sample B Rep.3	-59.69
AVG 平均值	-59.07
Sample C Rep.1	-52.55
Sample C Rep.2	-51.04
Sample C Rep.3	-54.73
AVG 平均值	-52.77

注释：ZETA 电位可表征颗粒间相互靠近时的静电排斥力，通常来说，Zeta 电位值绝对值越高,颗粒的分散体系越稳定。在本轮实验中，Sample B 的 ZETA 电位绝对值最大，稳定性最好。

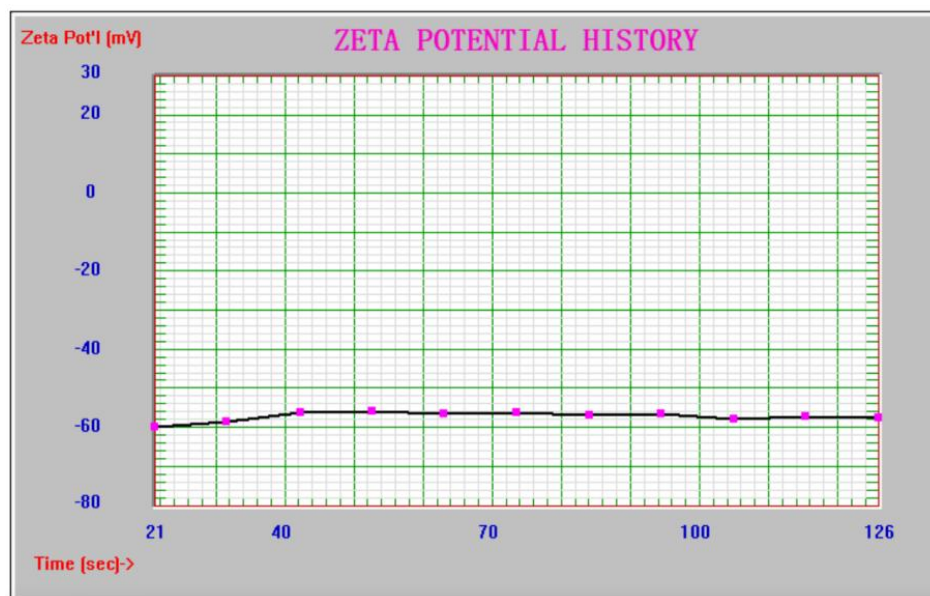


图 4 Sample B 的 Zeta 电位测试结果图

注：结合图 2 趋势分布图和表 3 的 Zeta 电位数据分析，Sample B 的分散体系相对 Sample A 及 Sample C 而言，最稳定。综合表 2 的粒径测试数据，我们不难得出 Sample B 的颗粒粒径分布及稳定性最优的结论，这对应着更优的储存稳定性和成膜致密性。

3. Nicomp 多峰的卓越性

Nicomp 多峰模式分析，这是一种先进的反卷积算法。其核心意义在于，它不依赖于单一的理想分布模型（如高斯分布），而是通过复杂的数学反演过程，直接从原始相关函数数据中解析出体系内所有可能的粒径组分分布。这使得它在面对多分散体系时，能够突破传统算法的局限，将不同粒径的组分清晰地分离开来。

Nicomp 多峰算法可以有效区分不同粒径（粒径 1:2 区分度），为复杂体系和多组分体系提供了强有力的生产工具。这对于监测纳米改性乳液中无机粒子是否发生团聚、是否均匀分散至关重要。即便体系中存在微量团聚体，仪器也能将其与主峰分离，实现定量分析，避免了传统高斯算法因“平均化”处理而掩盖真实组分信息的弊端，从而为质量控制提供了更真实、更精准的依据。

为了进一步验证仪器 Nicomp 模式的灵敏性，我们往 Sample B 稀释后 2000 倍后的溶液中添加 5 μ L 的 40nm 的标准粒子溶液后进行测试。

图 5 DUKE 40nm 标准粒子的 3 次粒径测试结果叠加图

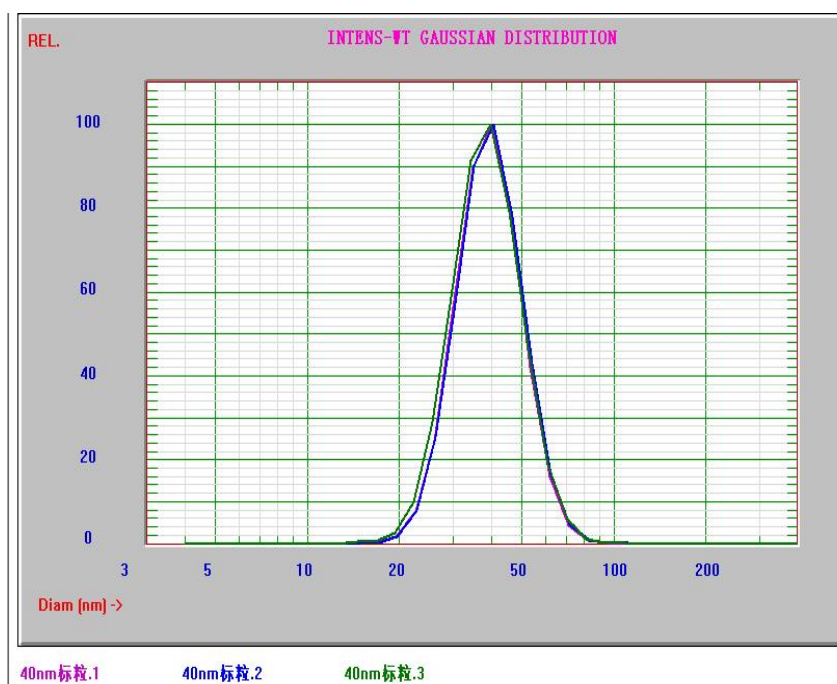
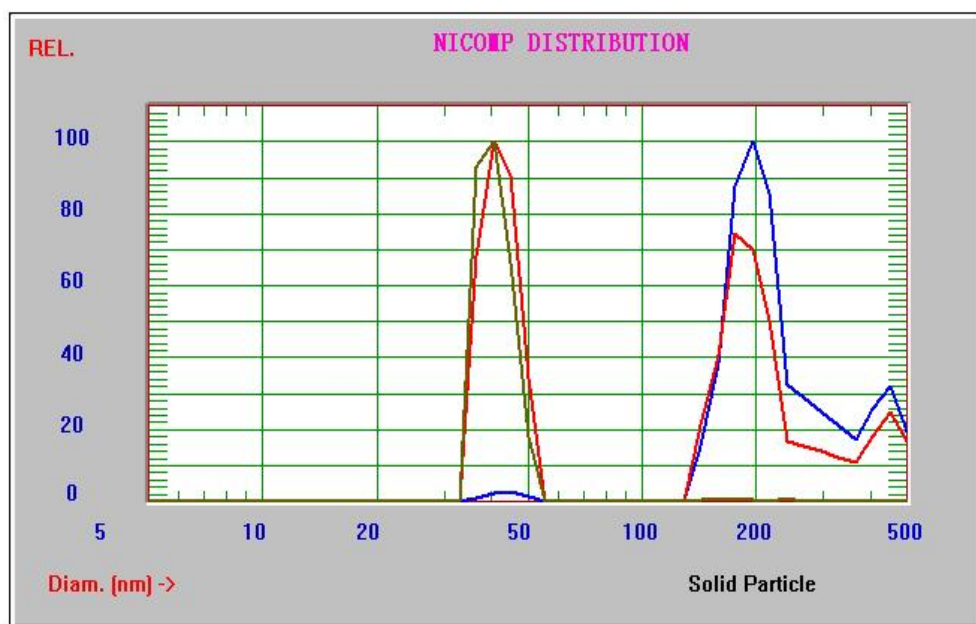


图 6 添加了 DUKE 40nm 标准粒子至样品中后，Nicomp 模式下的粒径分布



注：从图 5 和图 6 的对比，可以看出 Nicomp 模式成功识别出添加的 40nm 标准粒子，并能准确给出其粒径分布。这证明了 Nicomp Z3000 搭载的 Nicomp®多峰算法，相对于传统的高斯算法，能够有效区分不同粒径组分，无需单独测试。

上述测试不仅精准揭示了样品间的微观差异，验证了高精度表征在质量控制中的必要性，更折射出行业发展的新趋势。在精准把控粒径与电位基础指标之上，随着聚氨酯材料向高性能化、功能化进阶，行业目光正逐步聚焦于更具潜力的纳米复合改性领域。

4. 拓展研究：粒度分析在聚氨酯改性中的应用

当前，纳米颗粒在聚氨酯乳液中的应用成为研究热点，例如，纳米 SiO_2 因其高比表面积和优异的分散性，能够有效增强聚氨酯乳液的机械强度和热稳定性；同时，其表面丰富的羟基官能团为与聚氨酯基体形成氢键提供了可能，从而进一步提升了复合材料的界面结合强度^[5]。纳米 TiO_2 则以其卓越的光催化性能和紫外线屏蔽能力而闻名，在涂料和胶黏剂领域表现出色，尤其是在提高耐候性和抗老化性能方面表现突出^[6]。此外，碳纳米管和石墨烯因其独特的二维结构和优异的导电性，被广泛应用于功能性聚氨酯乳液的开发中，例如在电磁屏蔽材料和柔性电子器件中的应用^[4]。不同种类的纳米颗粒通过其特有的物理化学性质，为聚氨酯乳液赋予了多样化的功能特性，同时也为复合材料的设计与优化提供了丰富的选择空间。

然而，纳米颗粒在聚氨酯乳液中的应用尽管展现了显著的性能提升效果，但其团聚问题仍然是当前研究中的一大挑战。由于纳米颗粒具有高比表面积和强表面能^[2]，其在聚氨酯乳液中

容易发生聚集现象，从而导致分散性下降并影响材料的整体性能。团聚不仅会降低纳米颗粒与基体之间的界面相互作用，还可能导致材料内部应力集中，进而引发力学性能的恶化。此外，团聚现象还会对乳液的稳定性产生不利影响，尤其是在长期储存过程中，可能出现分层或沉淀等问题^[4]。因此，精准表征团聚状态成为监测纳米改性乳液质量的关键。

在这些研究中，Nicomp Z3000 纳米激光粒度仪凭借其优势，能为研究人员提供以下有力支持：

- **复杂体系解析能力：**通过 Nicomp®多峰分布算法，能够有效区分复杂体系和多组分体系中的不同粒径，测量精度误差 $\leq \pm 3\%$ ，对监测纳米改性乳液中无机粒子的分散状态至关重要。
- **高效的测试流程：**可搭载自动进样模块和自动稀释模块提高检测效率，减少了人为操作带来的误差。
- **广泛的适应性：**配备高强度激光光源和高灵敏度探测器，适应不同浓度和粒径大小的分散体系，无需繁琐稀释过程即可获取准确数据。
- **环境模拟功能：**样品池控温系统（ $0^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ ， $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ）允许研究人员模拟不同的储存温度，评估聚氨酯乳液的稳定性及环境适应性。
- **配方优化支持：**Time History 分析功能可实时监控粒径变化，帮助研究人员对比不同纳米粒子测试时的光强径、体积径和数量径分布情况，便于验证是否多分散体系，及优化配方设计。
- **灵活的数据处理：**支持测试后重新计算功能，即使忘记设置溶剂参数，也可以在测试完成后进行调整，无需重新测试，极大提升了实验效率。
- **全面的稳定性评估：**Zeta 电位检测采用钽电极装置，结合 PALS 相位分析技术，在水相和有机相中均能稳定检测电位，为评估纳米复合乳液的长期储存稳定性提供了有力保障。

5. 结论

基于对三批次聚氨酯乳液的测试分析，数据表明样品均为多分散体系（ $PI > 0.1$ ）。其中，**Sample B 展现出最优的综合指标：**平均粒径最小（ 149.37nm ），且 Zeta 电位绝对值最高（ -59.07mV ），这从理论上预示其具有更佳的储存稳定性与成膜潜力。验证实验进一步证实了数据的可靠性：Nicomp 独有的多峰分布算法成功从复杂背景中识别出添加的微量 40nm 标准粒子，凸显了其在解析多分散体系上的高分辨率与准确性。

当前，聚氨酯乳液的研究正朝着高性能化、功能化方向发展，**纳米改性**（如引入 SiO_2 、

TiO₂) 是提升其力学、热学性能的关键途径。然而，纳米颗粒极易因高表面能而发生团聚，此过程难以把控，成为研发与质控中的核心痛点。**Nicomp Z3000 的突出价值正在于此：Nicomp 多峰算法能够精准识别和量化体系中不同尺度的颗粒（包括团聚体），为客观评估分散效果、优化改性工艺提供了不可或缺的量化工具，从而有力支撑高性能聚氨酯产品的研发与生产。**

参考文献

- [1] 杨美英;刘馨心;陈宗瑞;袁明龙;袁明伟.羧酸型水性聚氨酯的合成及在水基油墨中的应用[J].塑料工业,2022,50(5):93-98.
- [2] 赵锦.环保型水性聚氨酯高分子材料的改性分析[J].广州化工,2023,51(11):36-38.
- [3] 柴春鹏;马一飞.不同粒径水性聚氨酯乳液的制备与性能研究[J].北京理工大学学报,2018,38(4):417-422.
- [4] 曾国屏;陈衍华;王振希;孙复钱;游胜勇.纳米材料/聚氨酯复合乳液性能研究进展[J].涂料技术与文摘,2014,35(3):18-21.
- [5] 戴俊;陈焕懿;韦凌志.聚氨酯/无机纳米复合材料研究进展[J].化工进展,2014,33(9):2380-2386.
- [6] 辛晨;李再峰.聚氨酯/纳米粒子复合材料的研究进展[J].弹性体,2019,29(5):73-78.