

丙烯酸树脂交联改性水性聚氨酯乳液

王金平 贾梦秋

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要:文中利用脲基与酮羰基之间的脱水缩和反应制备了丙烯酸树脂交联改性水性聚氨酯乳液。探讨了脲基、酰胺基的含量对水性聚氨酯(PU)乳液、苯丙(PA)乳液性能的影响以及交联反应对漆膜性能的影响。实验结果表明,水性聚氨酯中加入脲基化合物提高了膜的拉伸强度,硬度及耐水性等性能,同时发现,脲基化合物的用量在不超过 4% 时水性聚氨酯乳液最稳定;酰胺化合物的用量对苯丙乳液也有较大影响,酰胺化合物在乳液中质量分数小于 6% 时,丙烯酸乳液的稳定性最好。丙烯酸树脂交联改性水性聚氨酯乳液,其拉伸强度、硬度等皆比改性前的聚氨酯、丙烯酸乳液要好,当酰胺基化合物与脲基化合物保持相同交联基团摩尔比时,得到乳液性能最好。

关键词:水性聚氨酯;丙烯酸;改性;酰胺基化合物;脲基化合物

中图分类号: TQ323.8

引言

水性聚氨酯是以水作介质代替有机溶剂的一种新型聚氨酯体系。由于它具有无毒无污染的特点,同时还具有很突出的力学、黏结等性能,被广泛应用于涂料工业、制革工业、印刷工业、纺织业和建筑业^[1-3]。但是,聚氨酯结构中亲水基团的存在,使得胶层耐水性、耐热性和光泽性较差,价格也比较昂贵,严重限制了它的使用范围。近年来利用聚氨酯结构的剪裁特性和各种改性手段,对水性聚氨酯进行改性,成了该领域的研究热点。交联改性是提高聚氨酯乳液耐水性和机械强度最有效的改性方法之一^[4-5]。本课题组利用水性聚氨酯中脲基与丙烯酸乳液中酮羰基之间的脱水缩和反应来实现两种聚合物的交联,制备出了性能优异的丙烯酸树脂交联改性水性聚氨酯乳液。

1 实验

1.1 主要原料

聚酯二元醇,相对分子质量 2 000,江苏天狗公司;二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),烟台万华聚氨酯公司;三羟甲基丙烷,津达精细化学总厂;二羟甲基

丙酸、二羟甲基丁酸,自制;二月桂酸二丁锡,北京中联化工试剂厂;丙酮,北京试剂三厂;三乙醇胺,天津市化学试剂三厂;丙烯酸、过硫酸铵,北京益利化学制品有限公司;苯乙烯,河北固安精细化工;十二烷基硫酸钠与辛基酚聚氧乙烯醚 OP-10 按适当比例配成乳化剂;氨水浓度为 25%~28%;双丙酮丙烯酰胺(DAAM),自制。

1.2 合成工艺

在四口烧瓶中加入聚酯二元醇,三羟甲基丙烷,温度 120℃,除潮 1.5~2 h,降温至 40℃,并通入氮气。加入 MDI,升温加入催化剂(二月桂酸二丁锡) 0.1 g,开始反应。 $-NCO$ 含量达到理论值,降温,加入适量丙酮稀释,降低黏度。加入二羟甲基丙酸,升温至 55~60℃ 回流反应 2~3 h,并不断加入丙酮稀释,降低黏度。反应结束,取样分析 $-NCO$ 含量。降温至 35℃,加入脲基化合物,三乙醇胺,成盐。加水乳化后,减压蒸馏,除去乳液中的丙酮,得到脲基封端水性聚氨酯分散体,然后加入多醛基交联剂。脲基化合物的质量分数为 0,1%,2%,3%,3.5%,4%(0~4% 基于化合物固体质量分数),相对应的聚合物分别被命名为 $PU_0, PU_1, PU_2, PU_3, PU_{3.5}, PU_4$ 。

苯丙乳液合成方法近似于参考文献[6]。固体质量分数为 40%。DAAM 质量分数为 0,1%,2%,4%,6%,7%,8%(0~8% 基于化合物固体质量分数),相对应的聚合物分别被命名为 $PA_0, PA_1, PA_2, PA_4, PA_6, PA_7, PA_8$ 。

收稿日期: 2003-12-24

第一作者:女,1978 年生,硕士生

E-mail: wangjiping @126.com

将上述的聚氨酯分散体与苯丙乳液以不同比例混合,室温下搅拌,得到 PU-PA 改性乳液。

1.3 膜的制备

使乳液在聚四氟乙烯槽中成膜,室温下干燥后在烘箱 50 ℃ 烘 6 h,制备成厚度约 1 mm 的膜。

1.4 性能测试

1.4.1 红外光谱 用美国 P-E783 型红外光谱仪,在分辨率为 3.2 cm^{-1} 下,取 4 次瞬时值平均,测定样品膜的红外光谱。

1.4.2 透射电镜 5 mL 蒸馏水中加入 3 滴乳液,超声波 5 min 后滴在载网上,静置干燥后用 H-80 型透射电镜进行观察照相。乳液平均粒径按常规法计算。

1.4.3 拉伸强度 用 XL-500 型万能试验机测定拉伸强度和伸长率,夹具分离速度为 50 mm/min。

1.4.4 耐水性测试 称取质量为 m_1 的漆膜,浸入各种待测介质中,浸泡 24 h 后取出,用滤纸擦去表面液体,然后称其质量(m_2),吸湿率按下式计算

$$\text{吸湿率} = [(m_2 - m_1) / m_1]$$

1.4.5 硬度 用摆杆硬度计按照国家标准 GB/T 1730 - 1993 测量漆膜硬度。

2 结果与讨论

2.1 胍基的加入对 PU 乳液综合性能影响

水性聚氨酯体系中胍基化合物作为小分子扩链剂加入,可以提高乳液性能,另外也是为了与含酮羰基 PA 发生交联反应。本实验还探讨了 PU 乳液中胍基含量对乳液性能及成膜性能的影响,如表 1 所示。

表 1 胍基加入对 PU 乳液及 PU 膜性能的影响

Table 1 Effect of hydrazine group content on PU dispersions

乳液序号	乳液的性质		膜的性质			
	w(胍基化合物)/%	乳液外观	稳定性/d	吸水率/%	拉伸强度/MPa	硬度
PU ₀	0	透明,蓝色	>180	8.29	4.5	0.65
PU ₁	1	透明,蓝色	>180	6.35	5.7	0.69
PU ₂	2	乳白,蓝光	>180	3.48	6.9	0.73
PU ₃	3	乳白,蓝光	>180	2.39	8.5	0.79
PU _{3.5}	3.5	乳白,蓝绿光	>180	1.85	9.4	0.81
PU ₄	4	乳白	90	1.17	10.1	0.82

由表 1 可知,随胍基化合物量的增多,乳液外观也慢慢由浅蓝色变为白色,说明胍基化合物参加交

联反应,聚合物的支化度增加,乳液粒子变粗,使乳液稳定性变差。另外,随着胍基化合物数增大,乳液黏度上升,且当其质量分数超过 4%,黏度急剧上升,因此,胍基化合物的含量不宜超过 4% 为宜。与此同时,聚氨酯拉伸强度、耐水性、硬度也随着胍基化合物含量增加而明显增加,这是因为相对分子质量增大,内聚力较强的硬段微区增加的必然结果。

2.2 酰胺基化合物用量对 PA 乳液性能影响

由 DAAM 向苯丙乳液中引入酮羰基是实现聚氨酯与苯丙树脂化学交联的一个关键步骤。DAAM 是水溶性单体,其用量对乳液稳定性的影响如表 2 所示。

表 2 酰胺基用量对 PA 乳液性能影响

Table 2 Effect of DAAM content on PA emulsions

乳液序号	w(DAAM)/%	外观	稳定性/d	凝胶率/%
PA ₀	0	乳白,蓝光	>180	0.03
PA ₂	2	乳白,蓝光	>180	0.48
PA ₄	4	乳白,蓝光	>180	0.62
PA ₆	6	乳白,蓝光	>180	0.98
PA ₇	7	乳白,蓝绿光	90	1.27
PA ₈	8	白色,无光	15	2.67

由表 2 可见,随着酰胺质量分数的增加,乳液蓝光逐渐减弱,最后消失,证明乳胶粒子变粗;合成中凝胶率增加,也证明乳胶颗粒不断增大,相应储存稳定性变差,PA₇ 放置 3 个月破乳,PA₈ 半个月破乳,而其余的乳液放置 6 个半月破乳,说明酰胺在乳液中质量分数不超过 6% 时,PA 乳液的稳定性最好。

2.3 PU,PA 交联反应对乳液性能的影响

2.3.1 红外光谱对乳液的研究

(1) 红外光谱对 PU 乳液的研究

含胍基 PU 乳液的红外光谱证明了胍基化合物已经参加了反应,这为下一步实验的进行提供了有力的依据。

由图 1,加入胍基化合物发生交联反应的 PU 乳液具有 1680 cm^{-1} 的吸收峰,这是两类谱线的显著差别,这是由于胍基化合物与交联剂上的醛基反应,生成缩氨脲, 1680 cm^{-1} 处是 $-\text{N}-\text{CH}-$ 基团的特征峰,这证明了胍基化合物与醛基交联剂的反应会发生,并在 PU 乳液的膜中得到体现。

(2) 红外光谱对 PA 乳液的研究

酮羰基化合物作为官能单体向苯丙乳液中引入了酮羰基可由下面红外谱图看出。

图 2 中, 1737.7 cm^{-1} 为酮羰基与酯羰基的吸收

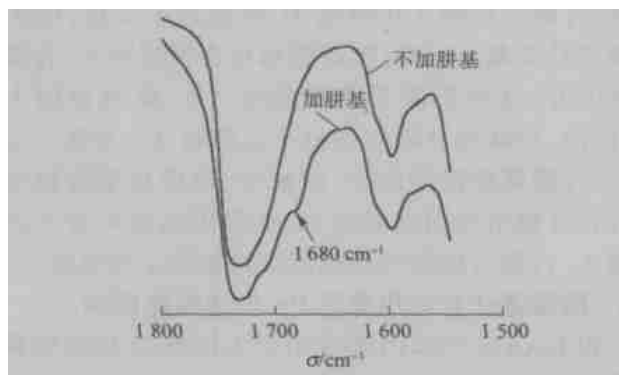


图 1 PU 乳液的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of dry films of PU emulsions

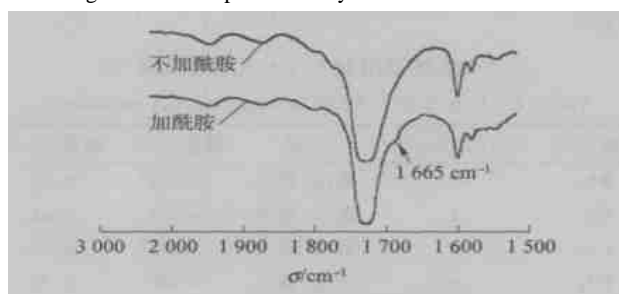


图 2 PA 乳液的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of dry films of PA emulsions

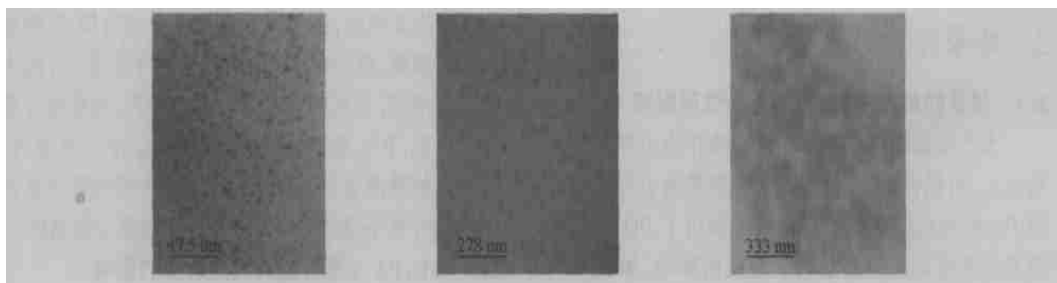
峰, 1665 cm^{-1} 为酰胺羰基的吸收峰。未加 DAAM 的苯丙乳液没有此吸收峰, 这是由于未加 DAAM 的苯丙乳液没有发生 DAAM 与苯乙烯等单体的共聚反应, 因而没有酰胺羰基吸收峰, 该实验结果表明丙烯酸乳液中的酮羰基与聚氨酯中脬基之间交联反应的可能性。

2.3.2 透射电镜照片比较 乳液的透射电镜照片表明了 PU, PA 已经充分交联, 而不是简单的共混。

由图 3(a) 可以看出, PU 颗粒为近似均匀的球形; 图 3(b) 中 PA 颗粒形状与 PU 相似只是粒径较大。在图 3(c) 中 PU 和 PA 球状颗粒完全消失, 相互之间融合联结在一起, 成为凝胶状物质。对比图 3(a), (b), (c) 可以得出聚氨酯与苯丙乳液间已发生交联。

2.3.3 交联反应对漆膜性能的影响 简单共混的苯丙与聚氨酯乳液及将 PU 含有的脬基与 PA 含有的酮羰基以不同摩尔比交联改性聚氨酯乳液性能的测试结果如表 3。

由表 3 数据及图可以看出, 简单共混改性的乳液 (PA, PU) 膜的透明性差, 说明聚氨酯与丙烯酸酯分子之间存在着相界面, 相容性差。另外, 其吸水率



(a) 含脬基的 PU 乳液

(b) 含有酰胺基的 PA 乳液

(c) 交联反应后的 PU/PA 乳液

图 3 乳液的透射电镜照片

Fig. 3 TEM images of emulsion particles

表 3 交联反应对漆膜性能的影响

Table 3 Effect of crosslinking reaction on film property

乳液序号	吸水率/ %	拉伸强度/ MPa	硬度	稳定性/ 月
PU ₂	3.48	6.9	0.73	>6
PU ₀ PA ₀	89.6	1.0	0.56	>6
PU ₂ PA ₃ (3 1)	57.2	9.8	0.96	>6
PU ₂ PA ₃ (2 1)	33.6	9.7	0.91	>6
PU ₂ PA ₃ (1 1)	13.6	9.5	0.91	>6
PU ₂ PA ₃ (1 2)	60.2	7.5	0.84	>6

注: PU₀PA₀ 为机械共混乳液; PU₂PA₃(x y) 括号内为发生交联反应脬基与酮羰基摩尔比。

高于聚氨酯乳液, 拉伸强度大大降低, 这是由于所采用的聚氨酯相对分子质量较小, 且两种聚合物间相容性较差引起的。当在丙烯酸酯分子中引入酮羰基后, 由于两种聚合物间发生了交联反应, 二者间相界面消失, 膜透明性增强, 且交联反应使两种聚合物由线形结构变为体型结构, 聚合物间结合紧密, 小分子难以渗透进去, 因而吸水率下降; 随着活性基团含量的增加, 交联密度增大, 吸水率进一步下降, 可见交联反应增强了膜的耐水性, 并且拉伸强度、硬度增加。另外由表 3 看出当将 PU 含有的脬基与 PA 含有的酮羰基以 1:1 的摩尔比配比交联时, 乳液的综合性能最好, 并且优于单纯的 PU 或者 PA。所以,

交联时胍基与酮羰基摩尔比选用 1:1。

3 结论

(1) 水性 PU 中胍基化合物加入提高了膜的拉伸强度、硬度及耐水性等性能,同时发现,胍基化合物的质量分数在不超过 4% 时 PU 乳液最稳定。

(2) 酰胺化合物的用量对苯丙乳液也有较大影响,随着酰胺化合物质量分数的增加,乳胶颗粒不断增加,黏度增大,稳定性变差,酰胺化合物在乳液中质量分数小于 6% 时,PA 乳液的稳定性最好。

(3) 利用胍基与酮羰基之间的脱水缩和反应来制备的 PU-PA 改性乳液,其硬度、拉伸强度皆比改性前的 PU,PA 乳液要好,当酰胺基化合物与胍基化合物保持相同交联基团摩尔比时,性能优良且降低了综合成本,性价比非常好。

参 考 文 献

[1] 虞兆年.《涂料工艺》第二分册[M].北京:化学工业出

版社,1996

- [2] 英 燕,魏 欣.水性聚氨酯[J].安徽化工,1997(4): 1 - 4
- [3] Martin Melchior, Michael Sonntaag, Claus Kobusch, *et al.* Recent developments in aqueous two-component polyurethane(2K-PUR) coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2000, 40:99 - 109
- [4] Hirose Masakazu, Zhou Jianhui, Nagai Katsutoshi. The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions[J]. Progress in Organic Coatings, 2000, 38: 27 - 34
- [5] Okamoto Yoshihiro, Hasegawa Yoshiki, Yoshino Fumio, *et al.* Urethane/ acrylic composite polymer emulsions[J]. Progress in Organic Coatings, 1996, 29:175 - 182
- [6] 崔月芝,段洪东,张庆思,等.双丙酮丙烯酰胺参与共聚的聚丙烯酸酯乳液的制备及其应用[J].应用化学, 2001(2):131 - 133

Crosslinkable acrylic resin modified waterborne polyurethane emulsions

Wang Jin-ping Jia Meng-qiu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The crosslinking reaction between the keto group and the hydrazine group was used to prepare the crosslinkable polyurethane/ acrylic emulsion. The effect of the content of the keto group and the hydrazine group and the crosslinking reaction on the emulsions was discussed. The results show that the characteristics of the film such as the tensile strength and the hardness are improved obviously due to the exist of the hydrazine group. When the hydrazine group compound content is under 4 percent in polymer solids, the polyurethane emulsion is stable. The addition of keto group influences the properties of acrylic resin. When the keto group compound is under 6 percent in polymer solids, the stability of PA is good. Because of the crosslinking reaction between the keto group and hydrazine group in the crosslinkable polyurethane/ acrylic emulsion, the properties of the emulsions are better than unmodified PA and PU emulsions. When the keto group is equal to the hydrazine group by mol the properties of the emulsion is the best.

Key words: waterborne polyurethane; acrylic; modified; keto group; hydrazine group

(责任编辑 朱晓群)