

水性丙烯酸酯/聚氨酯复合乳液的合成及性能研究

侯澎涛 乐园* 陈建峰

(北京化工大学 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 以二羟甲基丙酸(DMPA)、双丙酮丙烯酰胺(DAAM)为功能性单体,以丙烯酸酯类为溶剂合成了水性丙烯酸酯聚氨酯(PUA)复合乳液,成功的解决了以丙酮为溶剂制备水性聚氨酯造成的 VOC 含量高、工艺复杂、浪费能源的问题。通过红外(FT-IR)、透射电镜(TEM)等测试手段及吸水率、耐溶剂性、硬度、凝胶含量的测定,考察了丙烯酸酯聚氨酯复合乳液(PUA)及其涂膜的结构与性能,结果表明 PUA 复合乳液涂膜硬度达到 3H,凝胶含量可达到 84.3%,且耐水性、耐溶剂性得到明显提高。

关键词: 水性; 丙烯酸; 聚氨酯; 乳液

中图分类号: TQ630.4

引言

水性聚氨酯具有柔韧性好、不燃、耐腐、耐候、良好的粘接性能等优点,但大多数水性聚氨酯涂膜耐水性、耐溶剂性等性能偏差,限制了其应用范围,需对其进行改性。近年来对水性聚氨酯的改性研究已成为一大热点^[1-3],但水性聚氨酯的合成一般以丙酮为溶剂,合成完成后再以真空抽溶剂的形式除去丙酮。此方法不但工艺复杂,而且还污染环境,浪费能源。

丙烯酸酯乳液具有较好的耐水性、耐候性、硬度大等优点^[4-6]。用丙烯酸树脂对水性聚氨酯进行改性,可使聚氨酯的高耐磨性和良好的机械性能与丙烯酸良好的耐候性和耐水性两者有机的结合起来,取长补短,从而可使聚氨酯涂膜的性能得到明显的改善,已成为研究新型水性聚氨酯的重要方向^[7-8],但以丙烯酸酯类为溶剂制备丙烯酸酯聚氨酯复合乳液的研究鲜有报道。

本文以二羟甲基丙酸、双丙酮丙烯酰胺为功能性单体,以丙烯酸酯类为溶剂合成了水性聚氨酯分散体,再以半连续预乳化工工艺制备了水性丙烯酸酯

聚氨酯(PUA)复合乳液。成功解决了以丙酮为溶剂造成的一系列问题,并对各种乳液及涂膜的性能进行了测试和探讨。

1 实验部分

1.1 主要原料

二羟甲基丙酸(DMPA)、双丙酮丙烯酰胺(DAAM)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),美国阿尔法公司;聚乙二醇(PEG,分子量 2000),偶氮二异丁晴(AIBN),国药集团化学试剂有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),北京益利精细化学品有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、1,4-丁二醇(BDO)、三乙胺(TEA)、水合肼,北京化工厂。试剂均为分析纯。

1.2 制备工艺

1.2.1 丙烯酸酯聚氨酯共混乳液(PU/PA)的制备

采用传统的乳液聚合方法合成丙烯酸酯乳液(PA),固含量 48%。以 DMPA 为功能性单体合成水性聚氨酯乳液(PU),固含量约 28%。将 PA 乳液加入到 PU 中,即得到稳定的水性丙烯酸酯/聚氨酯共混乳液(PU/PA)。

1.2.2 丙烯酸酯聚氨酯复合乳液(PUA)的制备

先将 IPDI、PEG2000、DMPA、BDO、催化剂 DBTDL 和 MMA 加入到反应釜中,反应得到 -NCO 基团封端的 PU,当 -NCO 含量达到理论值时(用甲苯-二正丁胺法测定^[9]),加入溶有一定量 DAAM 和 HEMA 的 MMA 继续反应,-NCO 达到理论值后,加入 TEA 中和、冰水分散、水合肼扩链,

收稿日期: 2008-12-29

基金项目: 国家“863”计划(2008AA03A332);国家自然科学基金(20821004)

第一作者: 男,1980 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: leyuan@mail.buct.edu.cn

得到水性 PU 分散体。保温一段时间后,向水性 PU 分散体中滴加含有 MMA、BA 和 AIBN(单体量的 1%)的预乳化混合液,在反应温度 75~80℃下,3 h 滴加完毕,保温 30 min,再升温至 85℃反应 30 min,使反应完全,降温得到产品。

1.2.3 胶膜的制备

取一定量的乳液在洁净玻璃面上流延成膜,胶膜厚度 < 1 mm,室温风干静置 1 周,然后放入烘箱中 60℃干燥 4 h,80℃干燥 4 h。

1.3 性能测试

1.3.1 耐水性测定

从胶膜上剪取 30 mm × 30 mm 的试样,称其质量为 m_1 ,室温下浸泡在去离子水中,24 h 后取出胶膜,用滤纸迅速擦干表面的水分,称其质量为 m_2 。按下式计算膜的吸水率

$$\text{吸水率} = (m_2 - m_1) / m_1$$

1.3.2 耐溶剂性测定

从胶膜上剪取 30 mm × 30 mm 的试样,称其质量为 m_1 ,室温下浸泡在丁酮中,24 h 后取出胶膜,用滤纸迅速擦干表面的溶剂,称其质量为 m_2 。按下式计算膜的耐溶剂性

$$\text{耐溶剂性} = (m_2 - m_1) / m_1$$

1.3.3 固含量的测定

按 GB 1721—1995 进行测量,在烘箱中于 100℃下烘干至恒重。

1.3.4 硬度的测定

用 QHQ 型涂膜铅笔划痕硬度仪,按 GB 6736—1986 涂膜硬度铅笔测定法测定,以铅笔硬度表示。

1.3.5 凝胶含量的测定

将涂膜剪成小块称重 m_1 ,放于二甲苯中回流萃取 12 h,过滤,烘干至恒重后称量 m_2 ,用下式计算凝胶含量

$$\text{凝胶含量} = (m_1 - m_2) / m_1$$

1.3.6 涂膜结构分析

采用美国热电公司的 Thermo Electron Nexus 8700 傅立叶变换红外光谱仪对涂膜进行测定。

1.3.7 乳液形态及粒径观测

采用日本日立公司的 Hitachi-800 型透射电子显微镜(TEM)观察染色后粒子的形态及粒径。

2 结果与讨论

2.1 PA、PU、PUA 的红外表征

PA、PU、PUA 的傅立叶变换红外光谱如图 1 所

示。3330 cm^{-1} 是—NH 的伸缩振动特征峰,1733 cm^{-1} 是羰基 C=O 的伸缩振动特征峰,1533 cm^{-1} 是—NH 的弯曲振动特征峰,以上 3 峰是聚氨酯的特征振动峰^[10-11]。PU、PUA 乳液存在这 3 个振动峰,说明该乳液为含有聚氨酯基团,这与设计的实验吻合。2960 cm^{-1} 是 C—H 键的吸收峰,而 PU 乳液光谱图在 2930 cm^{-1} 附近分裂,这是 C=C 双键所表现出来的特征峰,说明 PU 乳液中含有 C=C 双键。通过聚合反应后,PUA 乳液中 2930 cm^{-1} 附近不出现分裂现象,说明在聚合过程中,PU 乳液中的 C=C 双键与丙烯酸酯单体发生了自由基聚合,形成了交联。合成乳液的交联情况可以通过凝胶含量进一步表征,PUA 的凝胶含量高达 84.3%。

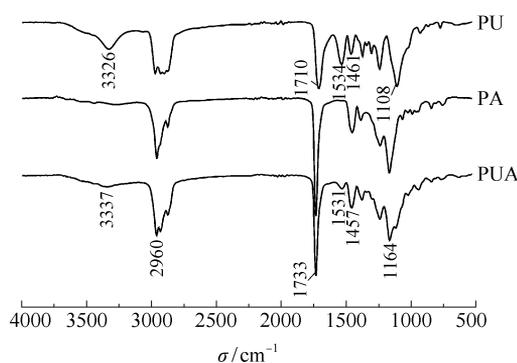


图 1 PA、PU、PUA 的傅立叶变换红外光谱图
Fig.1 FT-IR spectra of the PA, PU and PUA

2.2 PA、PUA、PU/PA 乳胶粒子的 TEM 表征

图 2 为 PA、PUA、PU/PA 乳液和 PU/PA 共混乳液的电镜照片。图 2(a)为 PA 乳液的电镜照片,其中粒子粒径比较均匀,约为 170 nm 左右;图 2(b)为 PUA 复合乳液的电镜照片,对比图 2(a)、(b)说明,图 2(b)中粒径较大被包裹的粒子为丙烯酸酯乳胶粒,外围包裹的小颗粒为聚氨酯分散体,其具有明显的核壳结构,说明采用半连续预乳化工艺,丙烯酸酯单体溶胀到聚氨酯乳胶粒中进行自由基聚合,合成乳液的粒径较 PA 的粒径大,并且形成了明显的核壳结构。图 2(c)为 PU/PA 共混乳液的电镜照片,由于采用 PU、PA 共混组成,很明显其中粒子粒径在 170 nm 左右的为 PA,粒径约为 50 nm 的颗粒为 PU。其粒径较丙烯酸酯乳液粒径小,在成膜过程中正好填补丙烯酸酯颗粒留下的空隙,形成的涂膜更为致密,性能更加优异。但由于 PU/PA 共混乳液只是两种乳液的简单物理共混,相容性不如 PUA 乳液,故综合性能较 PUA 乳液差。

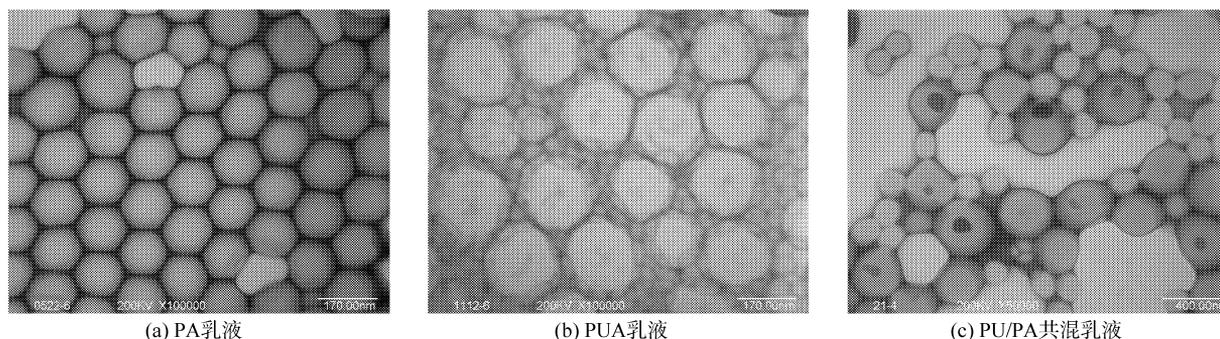


图 2 乳液粒子 TEM 电镜图

Fig.2 TEM images of the emulsion-particles

2.3 DMPA、DAAM 用量对乳液性能的影响

在合成水性聚氨酯的过程中,使用了功能性单体 DMPA,并对其用量的变化对乳液性能的影响进行了实验和检测。结果如表 1 所示,DMPA 的用量直接影响到 PU 合成的稳定性。当 DMPA 的用量达到单体质量的 3% 时,凝聚物基本没有。DMPA 的用量再增加时,其吸水率上升,耐水性下降,这主要是由于 DMPA 含有亲水性官能团,加入过多必然会降低乳液的耐水性,并且 DMPA 的使用量会增加 PUA 乳液的合成成本,故 DMPA 的量不宜过多,以 3% 为宜。

表 1 DMPA 用量对 PU 性能的影响

Table 1 Effect of the amount of DMPA on the performances of PU

$w(\text{DMPA})/\%$	外观状态	$w_{\text{凝聚物}}/\%$	吸水率/ $\%$
1	白色 不透明	2.3	9.4
2	发白 半透明	0.3	9.1
3	清澈 透明	无	10.6
4	微黄 透明	无	16.2

在 DMPA 的用量为单体质量的 3% 的前提条件下,以半连续预乳化工工艺合成了 DAAM 含量不同的丙烯酸酯聚氨酯复合乳液,并检测了 DAAM 用量对复合乳液性能的影响。结果如表 2 所示,随着 DAAM 用量的增加,乳液的外观效果、吸水率、硬度都相应增加,但是当 DAAM 的用量达到单体质量的 2.5% 时,测试的乳液各项性能指标都变差。这主要是由于 DAAM 是固体颗粒,当其用量达到一定程度超过体系的容忍度时,在丙烯酸酯聚合成核阶段,会以未溶的 DAAM 颗粒为中心,迅速成核,核心数量减少,导致乳液粒径变大、结渣,沉淀量严重增加,合成稳定性变差。DAAM 用量在 1.5% 时,涂膜硬度

达到 3H,吸水率最低,耐水性最好,因此 DAAM 用量在 1.5% 为宜。

表 2 DAAM 用量对乳液性能的影响

Table 2 Effect of the amount of DAAM on the performances of emulsion

$w(\text{DAAM})/\%$	外观状态	吸水率/ $\%$	硬度
0.5	乳白 半透明	9.1	2H
1.0	发白 半透明	7.7	2H
1.5	蓝光 微透	5.3	3H
2.5	白色 沉淀多	11.8	2H

2.4 PU、PA、PU/PA 和 PUA 乳液及涂膜性能

本文分别对 PU、PA、PU/PA 共混乳液和 PUA 复合乳液进行了吸水率、耐溶剂性、硬度等性能的检测。如表 3 所示,结果表明实验合成的 PUA 乳液涂膜的耐水性、硬度比 PU、PU/PA 混合乳液要好,这是由于丙烯酸酯具有较好的耐水性、硬度大,故合成的 PUA 乳液较 PU 耐水性、硬度有较大的提高。利用丙烯酸酯为溶剂合成的 PUA 乳液具有明显的核-壳结构,分子链间相互缠结与贯穿,分子的渗入受到两组分的共同牵制而变得困难,从而使 PUA 涂膜的耐水性、耐溶剂性、硬度比 PU/PA 共混乳液有明显的提高。

表 3 乳液及涂膜性能

Table 3 The performances of emulsion and film

乳液类型	吸水率/ $\%$	耐溶剂性/ $\%$	硬度	$w_{\text{凝胶}}/\%$
PU	10.6	16.2	H	71.8
PA	3.6	18.3	2H	74.3
PU/PA	7.7	14.5	2H	76.1
PUA	5.3	9.8	3H	84.3

在 PU 水分散体中进行丙烯酸酯乳液聚合时,

PU水分散体形成内部憎水链段相对集中、亲水性基团分布在乳胶粒表面的一种高稳定性、高分散性的胶体体系。丙烯酸酯等单体溶胀到PU胶粒中,PU水分散体胶粒作为聚合物I,加入的丙烯酸酯等单体在聚合物I胶粒内部聚合,作为聚合物II,形成PU为壳、PA为核的乳胶粒结构^[12]。HEMA作为含有羟基的丙烯酸酯单体,有效的提高了丙烯酸酯和聚氨酯的交联密度,实验还利用了DAAM和氨基相互作用实现了室温的自交联的反应特性,使DAAM与水合肼封端的PU在成膜过程中进一步反应交联。凝胶含量可以有效的表征体系中的交联情况,通过对凝胶含量的检测可以看出,PUA的凝胶含量高达84.3%。

3 结论

FT-IR红外光谱图及TEM电镜照片表明实验成功的合成了丙烯酸酯聚氨酯复合乳液。在DM-PA用量为3%、DAAM用量为1.5%时,涂膜硬度可达到3H,凝胶含量达到84.3%,耐水性、耐溶剂性最好。

参考文献:

- [1] 杜明, 赵毅磊, 徐鑫. 水性聚氨酯的交联改性研究[J]. 化学与黏合, 2007, 29(1): 49-51.
- [2] 蔡斯让, 郭宁, 张瑞珠, 等. 丙烯酸酯接枝共聚改性聚氨酯乳液的结构与性能[J]. 涂料工业, 2002, 32(6): 12-14.
- [3] 傅和青, 黄洪, 张心亚, 等. 聚氨酯-环氧树脂-丙烯酸酯杂合分散体的合成[J]. 化工学报, 2007, 58(2): 495-500.
- [4] 李芝华, 邬华元, 任冬燕, 等. 丙烯酸改性水性聚氨酯的合成与性能表征[J]. 涂料工业, 2004, 34(7): 17-20.
- [5] Patra B N, Bhattacharjee M. Rapid communication early transition metal catalyzed aqueous emulsion copolymerization: Copolymerization of styrene and methyl methacrylate by Cp_2TiCl_2 in aqueous medium[J]. Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, 2005, 43: 3707-3710.
- [6] Zhang H T, Zhou Y, Dong S J, et al. Simulation and modeling of interior water-endurance property of polyacrylate latex films[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2009, 334: 171-175.
- [7] 祝阳, 吕满庚, 孔中平, 等. 丙烯酸酯改性水性聚氨酯皮革涂饰剂研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2008, 23(1): 9-12.
- [8] 仇诗其, 张旭东. 多重交联聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的合成研究[J]. 涂料工业, 2008, 38(6): 13-18.
- [9] Desal S, Thakore I M, Brennan A, et al. Thermomechanical properties and morphology of interpenetrating polymer networks of polyurethane-poly(methyl methacrylate)[J]. Journal of Applied Polymer science, 2002, 83: 1576-1585.
- [10] 山西化学研究所. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 627-630.
- [11] 李凤妍, 刘春华, 彭二英, 等. 丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液的制备及性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2007, 16(7): 37-40.
- [12] Hirose M, Zhou J H, Nagai K. The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions [J]. Progress in Organic Coatings, 2000, 38: 27-34.

Synthesis and properties research of aqueous acrylate/polyurethane composites emulsion

HOU PengTao LE Yuan CHEN JianFeng

(Key Lab for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The PUA emulsion was synthesized in acrylate using DMPA, DAAM as functional monomer. The problem was successful solved using acetone as solvent preparation waterborne polyurethane. The VOC content is reduced and the energy was saved. Through means of FT-IR, TEM and measurement of water absorption test, solvent resistance, hardness and gel content, we had studied the structure and properties of the PUA emulsion and coating. The results showed that the hardness of the PUA emulsion coating reached 3H, the gel content could reach 84.3% and water resistance, solvent resistance has been markedly improved.

Key words: aqueous; acrylate; polyurethane; emulsion