

水性聚氨酯-丙烯酸酯粘合剂的研制

周建军 舒 心 刘亚康

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 文中研究了聚氨酯-丙烯酸酯(PUA)胶乳粒子的制备工艺及影响乳液性能的因素,成功地合成了以聚氨酯(PU)为壳、丙烯酸类单体(PA)为核的核-壳结构乳液。胶乳平均粒径为 100 nm,且具有良好的贮存稳定性。

关键词: 聚氨酯-丙烯酸酯; 黏合剂; 乳液聚合

中图分类号: TQ330.17

近年来,国内外对聚氨酯-丙烯酸酯(PUA)复合乳液的合成、性质进行了大量研究。结果表明,聚氨酯和聚丙烯酸酯在性质上有一定的互补性,通过两者复合,可以发挥其综合性能优势^[1-2]。

PUA 早期多是以溶剂型为主,随着各国环保法规的确立和环保意识的增强,特别是 1994 年《欧洲溶剂管理条例》的公布,对有机溶剂的排放量提出了更高的要求。此后,溶剂型 PUA 的使用愈来愈受到限制。因此,开发低污染、环保型水性 PUA 复合乳液,已经成为制备粘合剂、涂层等的主流,被誉为第三代水性 PUA^[3]。

本文研究了 PUA 乳液的合成方法、物料配比及其用于 PP、PE 等塑料薄膜的粘接力等。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚己二酸 1,4-丁二醇酯(PBA),工业纯,泰兴聚氨酯塑料厂;甲苯 2,4-二异氰酸酯(TDI),分析纯,上海试剂厂;2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),工业纯,北京凯学科技有限公司;甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),分析纯;丙烯酸丁酯(BA),分析纯;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯;丁酮,分析纯;氢氧化钠(NaOH),分析纯;三乙胺,化学纯;去离子水。

1.2 合成方法

在装有冷凝器、搅拌器、温度计和通氮导管的四颈烧瓶中,加入 PBA 和 DMPA,水浴加热,升温至 90℃,搅拌混合均匀后加入 TDI,反应 2 h 后,温度

降到 80℃,再加入 HEMA 反应 1 h。当温度降至约 60℃时,加入丁酮稀释预聚物,用 NaOH(或三乙胺)中和,随后再加入一定量溶有 AIBN 的 BA,混合均匀后,加一定体积的去离子水,高速搅拌乳化,再于 60℃反应 4 h,出料。

1.3 性能测试

1.3.1 乳胶粒子形态及粒度分布测试 用磷钨酸染色,在透射电镜(JFM-100CY)下测定乳液粒子形态。用 Malvern 仪表公司的激光粒度仪测试胶乳粒径和粒度分布。

1.3.2 离心稳定性 把乳液放入 80-2 型离心机(上海机械厂生产)中,以 3 000 r/min × 20 min 进行离心稳定性测定。

1.3.3 冻融稳定性 将共聚物乳液加入带磨口塞的称量瓶中,密封后放入 -20℃冰箱中保存。冷冻 3 h 后取出,在室温下解冻 2 h,再放入冰箱,重复操作三次,观察乳液冻融稳定性。

1.3.4 耐水性、耐溶剂性测试 取适量乳液均匀涂覆于玻璃板上,室温下干燥 1 周成膜。将膜剪成 2 cm × 2 cm 小方块,称质量(m_0),分别在甲苯、丙酮中浸泡 24 h,取出后吸干表面上的液体,称质量(分别为 m_1 和 m_2),计算在甲苯、丙酮中的溶胀度和在水中的吸水率。

$$\text{溶胀度} = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\%$$

$$\text{吸水率} = (m_2 - m_0) / m_0 \times 100\%$$

1.3.5 粘接力测定 底物为 PE、PP,测试时使用电子式拉力试验机。首先,底物经过电晕处理,即在 15~40 kV 的高压和 110 kHz 的高频下,电火花冲击薄膜表面,提高薄膜表面张力。然后,剥离试样,保持固定距离,测得消耗的强度值。

收稿日期: 2005-03-15

第一作者: 男,1980 年生,硕士生

E-mail: lyk307@263.net

2 结果讨论

2.1 聚酯和聚醚二醇对 PUA 乳液性能的影响

三种聚酯和聚醚二醇制备的 PUA 乳液的膜在碱性水溶液中都会发生水解,但水解程度有很大的差别。随着聚酯中疏水性基团的增加及酯基的降低,膜的耐水性增强,长链起始组份制得的聚酯与短链起始组份制得的聚酯相比,前者水解稳定性好。从表 1 所得到的对比结果也反映了以上推论,即耐水性以 号样品最佳。粘接力(对 PP 和 PE)却是以 号样最大; 号样是以聚醚作为软段,醚键虽不易水解,但其极性、内聚能较酯键低,故其粘接力较差。所以用于 PP 和 PE 的粘接应首选 号样组成的 PUA。

表 1 不同结构的聚酯和聚醚二醇对 PUA 的耐水性及粘接力影响

Table 1 Effect of different compositions on PUA water-resistance and adhesive force

样品组分	膜耐水性	粘接力
聚己二酸 1,4-丁二醇酯二醇	较好	好
聚己二酸己二醇酯二醇	好	较好
聚四氢呋喃二醇	较差	较差

2.2 亲水基团含量对 PUA 乳液的影响

本文制备的 PUA 乳液的亲水基团 $-\text{COOH}$ 是由二羟甲基丙酸(DMPA)引入的,随着 $-\text{COOH}$ 的增多,乳化后体系形成外壳为亲水基团,内层为疏水链的胶乳微粒。

2.2.1 亲水基团的含量对乳液平均粒径的影响

首先,固含量(质量分数 w)控制在约 32%, $-\text{NCO}/-\text{COOH}$ 投料质量比为 1.45,改变亲水基团的 $-\text{COOH}$ 的质量分数(亲水基团 $-\text{COOH}$ 在聚氨酯体系中所占质量分数),制备了一组聚己二酸 1,4-丁二醇酯型 PUA 乳液。从乳液外观看,所制备的 PUA 乳液均是微带蓝光的乳液,并且稳定性好(见表 2)。亲水基团含量与平均粒径关系如图 1。

表 2 亲水基团含量与乳液稳定性的关系

Table 2 Relation between hydrophilic group content and latex stability

$-\text{COOH}/\%$	静止稳定性	$-\text{COOH}/\%$	静止稳定性
1.10	絮状沉淀	1.54	>6 个月
1.24	2~3 个月	1.59	5~6 个月
1.47	5~6 个月	1.78	凝胶状沉淀
1.51	>6 个月		

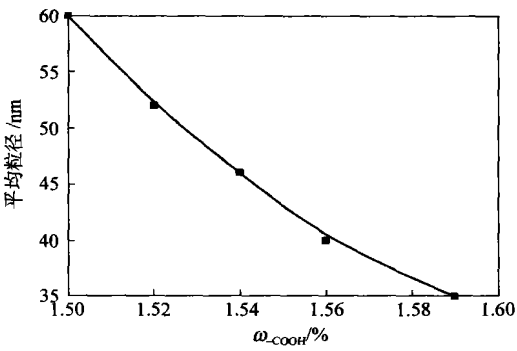


图 1 亲水性基团含量与平均粒径的关系

Fig. 1 Relation between hydrophilic group content and average particle diameter

从图 1 可以看出,当固含量一定时,随着 $-\text{COOH}$ 质量分数的增加,乳胶的平均粒径均呈下降的趋势。从结构上来看,由于二羟甲基丙酸的引入,在加入三乙胺中和以后最终形成外壳为亲水基团,内层为疏水链的胶乳粒子。随着亲水基团质量分数 $-\text{COOH}$ 的不断增大,中和后使 PUA 乳胶粒子的亲水性增强,从而使乳胶粒子容易分散到水中,形成较小的乳液颗粒,导致乳胶粒的平均粒径随 $-\text{COOH}$ 质量分数的增大呈下降趋势。

2.2.2 亲水性基团含量对膜吸水率的影响 当乳液的固含量(质量分数)约为 32% 时,以聚己二酸 1,4-丁二醇为原料,制备一组微带蓝光的乳白色乳液,室温下静置稳定性可达 2 个月以上。其中,亲水基团含量 $-\text{COOH}$ 与 PUA 膜吸水率的关系示于图 2。

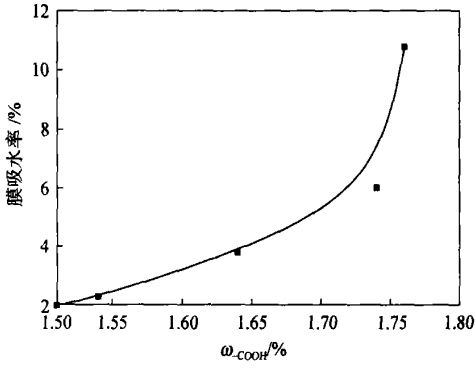
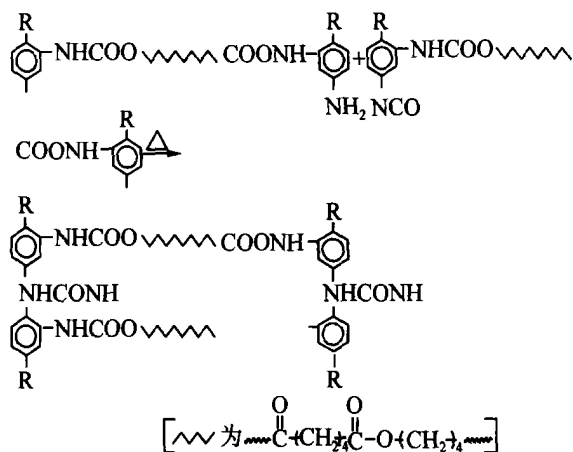


图 2 亲水单体含量与 PUA 膜吸水率的关系

Fig. 2 Relation between hydrophilic group content and PUA film efficiency of hydrophile

图 2 表明:固含量一定时,PUA 涂膜的吸水率随着 $-\text{COOH}$ 的增加而增大。从结构上看,这是由于

随着 $-\text{COOH}$ 增大, PUA 分子链上的亲水基团 $-\text{COOH}$ 增多, 中和后亲水性增强, 导致膜的吸水率上升, 即耐水性下降。从图 2 可以看出, PUA 的涂膜吸水率是比较高的, 达到了 10 % 以上。主要原因在于, 聚酯型 PUA 涂膜存在着易水解的酯键之故。但用作粘合剂时, 在粘接过程中, 经过 75 左右的红外光源加热, PUA 体系产生自交联(见反应式), 由此大大提高了 PUA 乳液的耐水性。



首先, 异氰酸酯与醇类化合物发生反应, 此反应也是聚氨酯胶粘剂制备和固化过程最基本的反应。本文中使用甲苯二异氰酸酯, 由于其邻位氰基较对位氰基反应活性高, 所以在邻位发生扩链。此后, 异氰酸酯与水首先生成不稳定的氨基甲酸, 再分解成二氧化碳及胺。由于 $-\text{NH}_2$ 与水的反应速度较 $-\text{NCO}$ 与水的反应速度快, 且体系存在过量的异氰酸酯, 故生成的胺会与异氰酸酯继续反应生成脲键。这就是 PUA 产生自交联的原因。

2.3 搅拌程度对乳液聚合的影响

在乳液聚合过程中, 搅拌起着很重要的作用。在乳液聚合的各个阶段采用不同的搅拌强度, 已制备出粒径分布理想的 PUA 乳液^[4-5]。

本实验在预聚阶段控制搅拌速度为 300 ~ 350 r/min, 加水乳化时控制搅拌速度为 500 ~ 530 r/min, 后期放慢搅拌速度至 300 ~ 350 r/min。实验中, 用不同搅拌速率合成出乳胶粒子粒径分布约 0.1 μm 。结果表明: 粒径分布在 0.1 μm 的乳液稳定, 乳液的静置稳定性可达两个月以上。图 3 表示了粒径 r 的分布。

2.4 中和剂的选择

本实验比较了两种中和剂, 并用离心机测试了乳液的稳定性(表 3)。实验结果表明: 用 NaOH 中

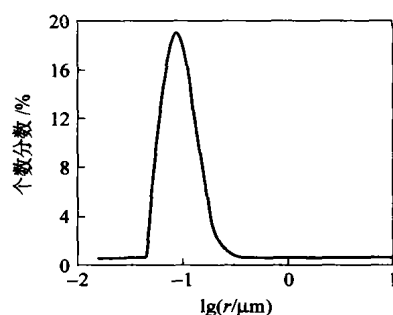


图 3 PUA 乳胶粒子的粒径分布

Fig. 3 Particle diameter distribution of PUA latex particles

表 3 NaOH 和三乙胺中和剂的比较

Table 3 Comparison of sodium hydroxide and triethylamine used as neutralization agent

中和剂	冻融实验	离心稳定性	乳液稳定性
NaOH	不合格	有少量沉淀	一个月凝聚
三乙胺	合格	无沉淀	三个月稳定

和的乳液有少量沉淀, 用三乙胺中和的 PUA 乳液无沉淀, 得出了用三乙胺中和的乳液稳定性较好, 因此本文采用了三乙胺作为中和剂。

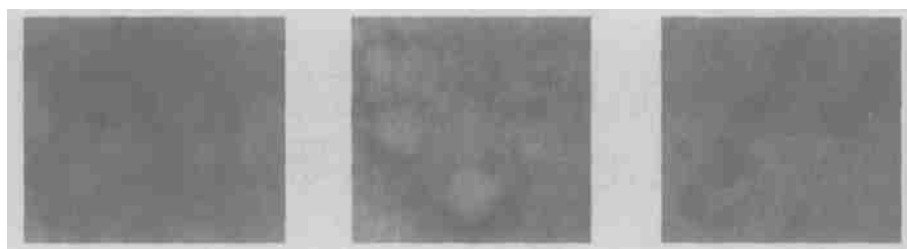
2.5 引发剂的选择

分别采用 AIBN(偶氮二异丁腈)、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (过硫酸钾)和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -AIBN 引发体系, 通过透射电镜(TEM)观察经磷钨酸染色的胶乳粒子(见图 4)。由 TEM 图可以看出, 随着引发剂从油溶性到水溶性的转变, 形成核/壳结构的乳胶粒子越来越少。这是因为, 以油溶性引发剂(AIBN)引发 BA 聚合, 大分子链端不带亲水性基团, 增大了 PA 的疏水性, 使 PA 更易向乳胶粒子内部迁移、渗透, 得到核-壳结构。相反, 以水溶性引发剂引发聚合, 大分子链上带有亲水性基团, 这样增大了 PA 的亲水性, 结果形成 PA 被 PU 包裹不完全的乳胶粒子。同时, 引发体系对乳液稳定性和单体转化率也有一定影响(见表 4)。

表 4 引发剂种类对体系稳定性和单体转化率的影响

Table 4 Effect of initiators on system stability and monomer translation efficiency

引发剂	体系稳定性	单体转化率/ %
AIBN	粒径均匀, 无凝胶	98
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -AIBN	有粗颗粒, 粒径较均匀, 有少量凝胶	89
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	有粗颗粒, 粒子不均匀, 凝胶	85



(a) AIBN 引发体系 (b) $K_2S_2O_8$ -AIBN 引发体系 (c) $K_2S_2O_8$ 引发体系

图 4 PUA 乳胶粒子透射电镜照片(放大 50 000 倍)

Fig. 4 TEM of PUA latex particles ($\times 50\,000$)

其中,采用 AIBN 引发体系效果较好,得到了无凝胶的反转型核-壳结构(PA 为核,PU 为壳)胶乳。这种结构的形成基于两方面的原因:第一,本文是以亲水性单体为核层单体,而以疏水性单体为壳层单体的乳液聚合反应,在聚合过程中,壳层疏水性聚合物可能向乳胶粒内部迁移,从而形成非正常结构形态的乳胶粒。第二,对于疏水性单体在亲水性种子上的乳液聚合反应,在油性引发剂存在下,第 2 单体聚合物易被种子聚合物所包围,形成反核壳结构。当采用水溶性引发剂时,引发剂浓度低时易于形成反核壳结构,引发剂浓度较高时,随着聚合温度的升高,乳胶粒形态由反核壳结构向非核壳结构递变。

3 结论

1) 以甲基丙烯酸羟乙酯为封端剂,二羟甲基丙酸为亲水扩链剂,三乙胺为中和剂,AIBN 为引发剂,丙烯酸丁酯共聚,成功地制备了自交联 PUA 复合乳液,得到了无凝胶的核-壳结构(PA 为核,PU 为壳)胶乳,且乳液稳定性较好。

2) 以己二酸 1,4-丁二醇酯为原料合成的 PUA 乳液粘接力、耐水性较好。并且,随着亲水单体用量的增加,胶乳粒子的平均粒径减小,而吸水率增大。

3) 在合成中,搅拌速率控制在 500 ~ 530 r/min 能制备出平均粒径约 0.1 μm 的乳胶粒子。

参 考 文 献

- [1] 侯青顺,张剑秋,张翔飞. 聚氨酯/聚丙烯酸酯复合乳液的研制进展[J]. 化工进展,2002,21(11):831 - 838
- [2] 熊金平. 粘合剂的研究进展[C]. 北京:2000 年全国非金属材料防腐蚀技术与应用学术讨论会论文集,2000,345 - 347
- [3] Hirose M, Kadowaki F, Zhou Jianhui. The structure and properties of core-shell type acrylic-polyurethane hybrid aqueous emulsions [J]. Progress in Organic Coating, 1997,31(16):157 - 169
- [4] 朱九龄. 涂料生产过程搅拌技术开发综述[J]. 中国涂料,1994,11(2):16 - 17
- [5] 陆书来. 搅拌对丁苯吡乳液聚合的影响[J]. 弹性体,2000,10(1):4 - 9

Preparation of waterborne polyurethane-acrylate adhesive

ZHOU Jian-jun SHU Xin LIU Ya-kang

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

Abstract: In this paper, the process for preparation of polyurethane-acrylate (PUA) hybrid emulsion and the influencing factors on its quality were studied. With the shell of polyurethane (PU) and the core of polyacrylate (PA), the core-shell structure of latex particles were successfully synthesized. Its average particle diameter was 100 nm and the PUA emulsion was stable.

Key words: polyurethane-acrylate; adhesive; emulsion polymerization

(责任编辑 朱晓群)