

# 含双键丙烯酸酯共聚物乳液的制备 及聚氨酯-丙烯酸酯 UV 双固化体系的研究

夏宇正 张娜 石淑先\* 焦书科

(北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烯丙酯为单体, 乙氧基化烷基醚硫酸铵 (CO-436) 和壬基酚聚氧乙烯醚 (NP-40) 为复合乳化剂, 制备了含双键的丙烯酸酯共聚物乳液; 以 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、聚酯二元醇、二羟甲基丙酸、甲基丙烯酸羟乙酯为原料制备了双键封端的聚氨酯丙烯酸酯乳液。将两种乳液混合涂膜, 经水分挥发干燥成膜后进一步进行紫外光固化。考察了甲基丙烯酸烯丙酯单体用量、引发剂用量、乳化剂配伍对丙烯酸酯乳液聚合的影响, 以及光引发剂用量和两种乳液比对固化膜凝胶含量、吸水率和涂层硬度、柔韧性、抗冲击强度的影响。结果表明: 当甲基丙烯酸烯丙酯用量在 3.0% ~ 6.0% 之间时, 能制得表面稳定的丙烯酸酯共聚物乳液, 并有 50% 左右的烯丙基双键参与了分子内的交联反应, 同时残留 50% 左右的双键; 共混乳液的固化膜凝胶含量达 95% 以上, 铅笔硬度最大达到 4H, 柔韧性 1mm, 抗冲击强度达到 45 cm。

**关键词:** 聚丙烯酸酯; 聚氨酯; 双键; 乳液; 交联; 光固化

**中图分类号:** TQ316.33

## 引言

丙烯酸酯共聚物具有良好的耐水耐候性及对多种基材的润湿粘结性, 但机械强度低、耐酸碱性差<sup>[1-3]</sup>。通过聚氨酯的共混或共聚改性, 可极大提高材料的物理机械性能<sup>[4-6]</sup>和耐温、耐碱性能<sup>[7]</sup>。虽然共混改性方法简单, 但易出现相分离结构而导致材料力学性能降低; 而共聚改性方法虽较复杂, 但可通过强迫相容, 最大程度消除相分离结构。

由含丙烯酸酯的低聚物和活性稀释剂在光引发剂作用下发生聚合和交联反应形成网状结构的涂层, 所形成的交联点分布相对均匀, 造成涂层在应力作用下的抗开裂能力较差, 一旦开裂就会一裂到底。如果引入集中交联点, 可使涂层在应力作用下, 一碰到“据点”上, 则受到较大的阻力, 即应力分散, 难以开裂, 即使产生一点裂口, 也只能造成“多链节开裂”, 不致造成灾难性的破坏, 从而大大提高涂层的抗开裂强度<sup>[8]</sup>。

本文结合共混和共聚改性方法, 首先合成既含

双键又有部分交联的丙烯酸酯共聚物乳液 (PA) 和双键封端的聚氨酯丙烯酸酯乳液 (PU), 然后将两种乳液共混后, 先经水分挥发干燥成膜, 再进行光固化交联, 有望得到既有均匀分布的交联点、又有集中交联点的涂层, 从而提高涂层的机械性能, 为其在光固化涂料中的应用奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸丁酯 (BA)、甲基丙烯酸 (MAA)、甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA), 聚合级, 北京东方化工厂; 甲基丙烯酸烯丙酯 (ALMA), 98%, 美国 ACROS 公司; 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI), 工业级, 德国 Bayer 公司; 聚酯二元醇 (羟值 110 mg KOH/g), 工业级, 山东圣光化工集团, 减压蒸馏 2 h 脱水后使用; 二羟甲基丙酸 (DMPA), 工业级, 瑞典柏仕德公司; 光引发剂 Darocur2959, 瑞士汽巴精化公司; 乙氧基化烷基醚硫酸铵 (CO-436), 工业级, 江苏省海安石油化工厂; 壬基酚聚氧乙烯醚 (NP-40), 工业级, 邢台市合成化工厂; 过硫酸铵 (APS), 分析纯, 北京化工厂。

### 1.2 含双键的丙烯酸酯共聚物乳液的制备

设计丙烯酸酯共聚物乳液固含量 50%, 玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 30, 其中 MAA 质量占总单体质量

收稿日期: 2009-04-15

第一作者: 男, 1962年生, 副教授

\*通讯联系人

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

1.5%。在剧烈搅拌的三口烧瓶中分别加入计量去离子水、乳化剂及丙烯酸酯单体,预乳化 1 h。向三口烧瓶中加入计量去离子水、垫底乳化剂、垫底预乳化液,升温到 70 后加入垫底引发剂进行初引发,待温度稳定 5 min 后将温度控制在 83 左右,同时滴加剩余预乳化液和引发剂,控制滴加速度,3 h 左右滴完后再保温 1 h。降温至 40 以下,过滤,出料,用氨水中和至  $\text{pH} = 8 \sim 9$ ,保存备用。

### 1.3 双键封端的聚氨酯丙烯酸酯乳液的制备

设计聚氨酯乳液固含量 40%。参考文献 [9] 中的二步合成法,使 HMDI 聚酯二元醇、DMPA、HEMA 反应制备双键封端的聚氨酯乳液,其中  $n_{\text{-NCO}} / n_{\text{-OH}} = 1.5$ ,DMPA 用量为单体总质量的 5.0%。

### 1.4 乳液共混成膜紫外光固化

将上两步制备的聚氨酯丙烯酸酯乳液和丙烯酸酯共聚物乳液按一定配比与计量的光引发剂混合,分散均匀后将其涂在玻璃板 (25 mm × 76 mm) 及马口铁板 (120 mm × 25 mm × 0.2 mm) 上,涂膜厚度均为 0.3 ~ 0.5 mm,经 80 干燥 30 min 后,置于紫外光照箱 (在空气气氛中,采用 1 kW 高压汞灯为光源,灯距为 15 cm) 中进行固化。

### 1.5 测试与表征

用干物法测定乳液固含量;由乳液固含量的变化计算单体转化率;乳液聚合稳定性用凝聚率表征;按 GB/T 5532—2008 测定聚合物中残留双键的含量;用 BC 90Plus 激光散射粒度仪测量乳胶粒尺寸及分布;用 Perkin Elmer spectrum 2000 傅里叶变换全散射红外光谱仪对聚合物结构进行表征;将聚合物

以丙酮为溶剂索氏提取 24 h 后的不溶物含量表征交联程度;以增重法测定聚合物膜在蒸馏水中 24 h 的吸水率;按 GB/T 1731—1993 测定涂膜的柔韧性;按 GB/T 6739—1996 测定涂膜铅笔硬度;按 GB/T 1732—1993 测定涂膜耐冲击性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 含双键丙烯酸酯共聚物乳液聚合的影响因素

#### 2.1.1 ALMA 用量

ALMA 为双官能性单体,含有丙烯基和烯丙基两个可聚合的双键,但是两基团中的双键活性不一样,活性较高的丙烯基双键可很快参与反应,而活性低的烯丙基双键仅部分参与反应,因此可以残留一部分双键。

ALMA 的用量 (用 ALMA 占单体总质量的分数的  $w_{\text{ALMA}}$  表示),对乳液聚合的影响结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,当不加入 ALMA 时,可制得无凝胶的稳定丙烯酸酯共聚物乳液;当 ALMA 用量在 3.0% ~ 6.0% 之间,也能制得表观稳定的乳白蓝光共聚物乳液,且单体转化率达 95% 以上,乳胶粒平均粒径在 200 nm 左右,粒径分布较窄;但是当 ALMA 用量大于 7.0% 时,在制备过程中乳液破乳,实验不能正常进行。这是由于 ALMA 单体中的两种活性不同的双键均参与乳液聚合,促使了凝胶的生成,凝胶含量在 60% 左右;但是 ALMA 单体中由于烯丙基的活性相对较弱,因此又会残留一部分双键,通过比较实测双键密度与理论双键密度可知,大约有 50% 的烯丙基双键参与了分子内的交联反应,同

表 1 ALMA 用量对乳液聚合的影响

Table 1 Effect of the amount of ALMA on acrylate polymerization

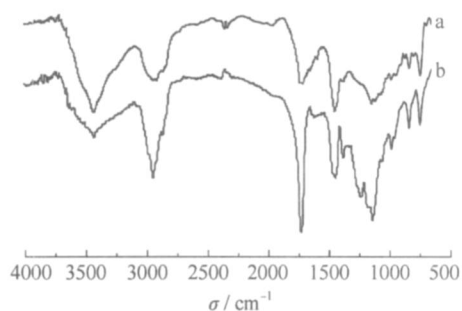
$w(\text{ALMA}) /$ %	凝聚率 / %	单体转化率 / %	乳胶粒粒径 / nm	粒径分布指数	$w_{\text{凝胶}} /$ %	理论双键密度 / $10^{-4} \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	实测双键密度 / $10^{-4} \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
0	1.3	98.8	146	0.112	0	0	0
3.0	5.8	95.7	190	0.074	58	2.4	1.2
4.0	6.7	98.7	199	0.013	57	3.2	1.7
5.0	3.9	97.8	207	0.022	55	4.0	2.1
6.0	3.4	96.8	211	0.116	60	4.8	2.0

时残留了 50% 左右的双键。

分别对配方 (为单体总质量) 为 ALMA 用量 5.0%, 引发剂用量 0.7%, 复合乳化剂用量为 2.0% 且 CO-436 和 NP-40 质量比  $m_{\text{CO-436}} / m_{\text{NP-40}} = 1$  的 PA 乳液和不加入 ALMA 单体、其余组分不变的 PA 乳

液进行红外测试。从红外谱图 1 中可以看到各主要吸收峰:  $1238 \text{cm}^{-1}$  和  $1143 \text{cm}^{-1}$  为酯基中 C—O—C 的不对称伸缩振动吸收峰;  $1732 \text{cm}^{-1}$  为酯羧基 C=O 的伸缩振动吸收峰,  $3438 \text{cm}^{-1}$  则是它的倍频峰; 在  $2955 \text{cm}^{-1}$ 、 $1452 \text{cm}^{-1}$  和  $1388 \text{cm}^{-1}$  出现了甲基

和亚甲基上 C-H 的吸收峰。图 1 中的 (b) 比 (a) 在  $1621\text{ cm}^{-1}$  处多一小峰, 为 ALMA 中未反应的  $\text{C}=\text{C}$  的吸收峰, 证明聚合物中存在双键。



a—未加入 ALMA; b—加入 ALMA

图 1 PA 聚合物的红外谱图

Fig 1 FT-IR spectra of the acrylate polymers

### 2.1.2 引发剂用量

本文选用水溶性的过硫酸铵热分解引发剂, 用量为单体总质量 2% 的 CO-436 和 NP-40 为复合乳化剂, 且其质量比  $m_{\text{CO-436}}/m_{\text{NP-40}} = 1/1$ , 于 83 时进行丙烯酸酯乳液聚合, 其中  $m_{\text{MMA}}/m_{\text{BA}}/m_{\text{MAA}}/m_{\text{ALMA}} = 60.4/33.1/1.5/5.0$ 。表 2 是引发剂用量对乳液聚合的影响。由表 2 可知, 引发剂用量低 (0.5%), 乳液聚合的稳定性较差, 凝聚物较多, 单体转化率低; 随着体系中引发剂用量从 0.5% 增加到 0.7%, 表现为凝聚物含量降低, 单体转化率增大, 粒径减小, 这是因为随着水相中自由基浓度增加, 导致自由基由水相向胶束扩散的速率增大, 因此聚合反应速率加快, 单体转化率增大。但是若进一步增加引发剂浓度 (0.8%), 虽然自由基生成速率大, 但是链终止的速率也会随之增大, 并且高放热效应也会造成乳液聚合体系的不稳定, 使得凝聚物含量增加。对本实验体系, 引发剂的适宜用量为单体总质量的 0.7%。

表 2 引发剂用量对乳液聚合的影响

Table 2 Effect of the amount of initiator on acrylate polymerization

$w$ (引发剂) /%	凝聚率 /%	单体转化率 /%	乳胶粒粒径 /nm	乳胶粒粒径分布
0.5	7.5	87.6	208	0.057
0.6	6.2	90.8	207	0.022
0.7	4.1	97.8	191	0.058
0.8	8.0	90.5	217	0.003

### 2.1.3 乳化剂配比

非离子型乳化剂和离子型乳化剂复合使用, 二者性能互补, 乳液聚合稳定效果更好。本文以阴离

子型乳化剂 CO-436 与非离子型乳化剂 NP-40 为复合乳化剂, 单体总质量 0.7% 的过硫酸铵为引发剂, 于 83 时进行丙烯酸酯乳液聚合, 其中  $m_{\text{MMA}}/m_{\text{BA}}/m_{\text{MAA}}/m_{\text{ALMA}} = 60.4/33.1/1.5/5.0$ 。乳化剂的用量及配比对乳液聚合的影响如表 3 所示。从表 3 可以看出, 当  $m_{\text{CO-436}}/m_{\text{NP-40}} = 1/1$  时, 乳化剂用量越大, 乳胶粒粒径越小, 乳液聚合过程中凝聚物含量越小, 表明聚合稳定性越好; 当复合乳化剂用量为 2.0% 时,  $m_{\text{CO-436}}/m_{\text{NP-40}} = 1/2$  的乳液聚合体系出现破乳现象, 而两者配比为 1 或 2 时可得乳白蓝光稳定乳液。这是因为离子型乳化剂主要靠静电斥力稳定乳液, 而非离子型乳化剂主要靠水化作用稳定乳液; 在乳化剂总用量不变的情况下, NP-40 用量减少的同时 CO-436 用量增加, 由于 NP-40 比 CO-436 的分子量大, 增加的 CO-436 的分子总数要大于 NP-40 的分子数, 因此产生的胶束数目多, 成核几率大, 生成更多的乳胶粒, 结果表现为乳胶粒粒径更小。

表 3 乳化剂比对乳液聚合的影响

Table 3 Effect of the amount of emulsifiers on acrylate polymerization

$m_{\text{CO-436}}/m_{\text{NP-40}}$	$w$ (乳化剂) /%	凝聚率 /%	单体转化率 /%	乳胶粒粒径 /nm	乳胶粒粒径分布
1/2	2.0			破乳	
1/1	1.0	4.1	97.8	207	0.058
1/1	2.0	1.6	97.6	202	0.152
1/1	3.0	1.4	95.2	157	0.072
2/1	2.0	3.7	96.1	145	0.103

### 2.2 PA/PU 共混膜的紫外光固化

将单体配比为  $m_{\text{MMA}}/m_{\text{BA}}/m_{\text{MAA}}/m_{\text{ALMA}} = 60.4/33.1/1.5/5.0$  所得含残留双键的交联丙烯酸酯乳液与  $n_{\text{-NCO}}/n_{\text{-OH}} = 1.5$  制备的聚氨酯丙烯酸酯乳液按质量比 1/1 混合均匀, 加入一定量光引发剂后在 80 干燥 30 min 成膜, 然后经 UV 固化交联。曝光时间与聚合物膜的凝胶含量的关系如图 2 所示。从图 2 可以看出, 在光引发剂存在下, 随着曝光时间增加, 聚合物膜的凝胶含量增加, 前 5 s 增长很快, 10 s 后趋于平缓, 30 s 后凝胶含量达 93% 以上; 而且在相同的 UV 曝光时间, 光引发剂用量越大, 凝胶含量越高; 当光引发剂用量为 1.0% 时, 30 s 后凝胶含量高达 97%; 而不加光引发剂, 虽然凝胶含量随光照时间增加而提高, 但是凝胶含量 30 s 时只能达到 89% 左右。因此光引发剂用量为乳液质量的 0.4% 较为

适宜。

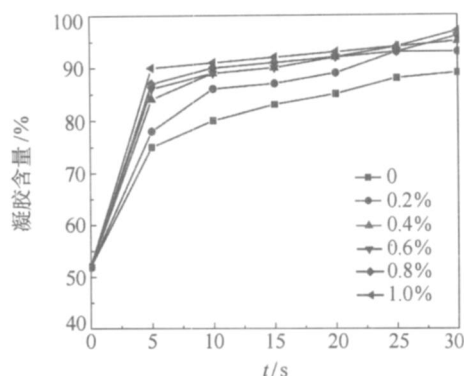


图 2 光引发剂用量对固化膜凝胶含量的影响

Fig 2 Effect of the amount of photoinitiator on the gel content of the cured film

本文还考察了光引发剂 Darocur 2959 用量为乳液质量 0.4% 时, PA 和 PU 乳液的不同配比对比光固化膜凝胶含量、吸水率和涂层柔韧性、硬度和冲击强度的影响, 结果如表 4 所示。

表 4 乳液比对固化膜凝胶含量及性能的影响

Table 4 Effect of emulsion ratio on the content of the gel and the properties of the cured film

$m_{PA}$	$m_{PU}$	凝胶含量 / %	吸水率 / %	柔韧性 / mm	铅笔硬度 / H	冲击强度 / cm
5	1	96	4.2	15	2	15
5	2	99	8.5	10	2	20
5	3	99	8.5	10	2	20
5	4	98	14.2	1	3	40
5	5	95	10.7	1	4	45
1	0	75	0.3	—	—	—
0	1	71	1.9	1	1	50

从表 4 可以看出, 纯丙烯酸酯共聚物乳液光固化交联后凝胶含量达 75%, 比光固化前 55% 的凝胶含量相比增加了 20%; 纯聚氨酯丙烯酸酯乳液的凝胶含量从光固化前的 0 增加到 71%; 而 PA 和 PU 的共混乳液的光固化膜凝胶含量则达 95% 以上; PA 和 PU 乳液的对比对凝胶含量影响不大, 但对膜的吸水率影响较大, 并且随着聚氨酯组分的增加, 涂膜的柔韧性、铅笔硬度、耐冲击强度均得到提高。

这是由于 PA 和 PU 乳液中都含有双键, 在引发剂的作用下都能发生自由基聚合, 从而使光固化膜的凝胶含量增加; 而将 PA 和 PU 乳液混合, 由于在光固化成膜过程中, PU-PA 分子间、PU-PU 分子内同时进行交联反应, 两类聚合物相互交叉渗透, 机械缠

结, 在分子水平上达到“强迫互容”和“分子协同”的效果, 即形成了互穿聚合物网络结构, 使得混合后的凝胶含量大于单独一种乳液光固化膜的凝胶含量。随着聚氨酯乳液在共混乳液中比例增大, 光固化膜的吸水率呈现先增大后减小的趋势。这是由于聚氨酯分子链两端都含有双键, 聚氨酯乳液用量越大, 体系中双键含量越大, 交联程度越高, 吸水保水率越大, 但当交联程度进一步增大, 交联网络更加密集, 水分子不容易进入交联网络结构, 又造成了胶膜吸水率的下降。单一的聚氨酯膜柔韧性好, 耐冲击性好, 在共聚物体系中随着聚氨酯组分加入量的增多, 共聚物膜的柔韧性越来越好, 轴棒直径为 1mm 时, 涂膜未产生网纹、裂纹及剥落等破坏现象。并且聚氨酯用量增加, 一方面反应形成的交联结构增多, 另一方面体系中的氨基甲酸酯键数量增多, 增加了所形成的氢键密度, 分子间作用力增大, 使得共聚物膜的冲击强度增大, 硬度提高。

### 3 结论

(1) 利用甲基丙烯酸烯丙酯中丙烯基和烯丙基双键活性的不同, 通过乳液聚合法制备了含双键的丙烯酸酯共聚物乳液, 确定了较适宜的乳液聚合工艺条件, 即  $m_{MMA} : m_{BA} : m_{MAA} : m_{ALMA} = 60.4 : 33.1 : 1.5 : 5.0$ ,  $m_{CO-436} : m_{NP-40} = 1 : 1$ , 复合乳化剂质量分数 2%, 引发剂质量分数 0.7%, 反应 4 h。

(2) PA/PU 共混光固化涂膜既有均匀分布的交联点、又有集中交联点, 涂膜凝胶含量达 95% 以上, 铅笔硬度达 4H, 柔韧性 1mm, 抗冲击强度达 45 cm。

### 参考文献:

- [1] Lu Y S, Larock R C. New hybrid latexes from a soybean oil-based waterborne polyurethane and acrylics via emulsion polymerization [J]. *Biomacromolecules*, 2007 (8): 3108 - 3114.
- [2] Rodríguez R, de las Heras Alarcón C, Ekanayake P, et al. Correlation of silicone incorporation into hybrid acrylic coatings with the resulting hydrophobic and thermal properties [J]. *Macromolecules*, 2008, 41: 8537 - 8546.
- [3] Zhu X L, Jiang X B, Zhang Z G, et al. Influence of ingredients in water-based polyurethane-acrylic hybrid latexes on latex properties [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 62: 251 - 257.
- [4] Šebenik U, Krajnc M. Properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions synthesized by the semibatch emulsion

- copolymerization of acrylates using different polyurethane particles [J]. *Polymer Chemistry*, 2005, 43: 4050 - 4069.
- [5] Zhu G Q. Properties of polyurethane-poly (2, 2, 3, 3-tetrafluoropropyl acrylate) triblock copolymer aqueous dispersion and its film cast from the dispersion [J]. *Fibers and Polymers*, 2007, 8(3): 243 - 248.
- [6] 乔勇, 卢秀萍, 郭平胜. HEMA 封端对 PUA 复合乳液性能的影响 [J]. *合成材料老化与应用*, 2008, 37(4): 14 - 16.
- Qiao Y, Lu X P, Guo P S. Effect of HEMA on the properties of PUA hybrid emulsion [J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2008, 37(4): 14 - 16. (in Chinese)
- [7] 易英, 叶发银, 黄畴, 等. 聚氨酯丙烯酸酯共聚乳液的合成及其涂膜性能 [J]. *材料保护*, 2008, 41(10): 23 - 27.
- Yi Y, Ye F Y, Huang C, et al. Synthesis of polyurethane-acrylate copolymeric emulsion and properties of the coating [J]. *Materials Protection*, 2008, 41(10): 23 - 27. (in Chinese)
- [8] 冯圣玉, 张洁, 李美江, 等. 有机硅高分子及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 92.
- Feng S Y, Zhang J, Li M J, et al. *Polyorganosiloxane and its applications* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 92. (in Chinese)
- [9] 李红强, 葛会勤, 赵建设, 等. 水性 UV 固化聚氨酯丙烯酸酯涂料的制备及其合成工艺的研究 [J]. *涂料工业*, 2007, 37(7): 1 - 4.
- Li H Q, Ge H Q, Zhao J S, et al. Preparation of waterborne UV-curable PUA coating and study on synthesis technology [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2007, 37(7): 1 - 4. (in Chinese)

## Study of the synthesis of acrylic emulsions with reactive vinyl groups and a dual-curing polyurethane-acrylate system

XIA YuZheng ZHANG Na SHI ShuXian JIAO ShuKe

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A series of polyacrylic latex materials with reactive vinyl groups have been successfully synthesized by the emulsion polymerization of acrylic monomers (methyl methacrylate, butyl acrylate, methyl acrylate and allyl methacrylate) in the presence of ammonium nonylphenyl sulphate (CO-436) and polyoxyethylene nonyl phenol ethers (NP-40) as composite emulsifiers. A waterborne polyurethane emulsion terminated with vinyl groups was prepared from dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate, polyester diol, dimethylol propionic acid and 2-hydroxyethyl methacrylate. A dried coating of a mixture of the acrylic latex and polyurethane dispersion was obtained by heating and UV-curing. The effects of varying the amount of allyl methacrylate, initiator and emulsifier during acrylic polymerization, and the weight ratios of polyacrylic latex to polyurethane dispersion and photoinitiator on the cross-linking degree, water absorption and physical and mechanical properties of the coating were studied. The results showed that a stable polyacrylate emulsion with reactive vinyl groups could be obtained when the content of allyl methacrylate ranged from 3.0% to 6.0% and approximately 50% of the reactive vinyl groups of the allylic precursor remained in the latex. The gel content of the UV-cured film reached 95%, and the pencil hardness was 4H, the flexibility was 1 mm and the impact strength was 45 cm.

**Key words:** polyacrylate; polyurethane; reactive vinyl groups; emulsion; cross-linking; UV-curing