

科研与开发

聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的合成与性能

瞿金清 陈焕钦

(华南理工大学化工所, 广东 广州 510640)

摘要:采用甲基丙烯酸甲酯(MMA)与水性聚氨酯乳液共聚反应制备聚氨酯-丙烯酸酯(PUA)复合乳液,研究了 MMA 添加量、引发剂种类和聚合温度对 PUA 复合乳液及涂膜性能的影响,确定了 PUA 复合乳液合成的工艺参数。用傅立叶红外光谱(FTIR)测定反应产物的结构。研究发现油性引发剂比水溶性引发剂更适合 PUA 体系的乳液聚合。随着 MMA 添加量的增大,PUA 复合乳液胶粒粒径增大,黏度减小,涂膜光泽度下降,机械性能增强,耐水性增加。

关键词:聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液;合成;性能

中图分类号:TQ630.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)01-0028-03

Synthesis and properties of polyurethane-acrylate hybrid emulsions

QU Jin-qing, CHEN Huan-qin

(Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The polyurethane-acrylate (PUA) hybrid emulsion was prepared by using emulsion co-polymerization of polyurethane dispersion with methyl methacrylate(MMA). The influences from MMA content, the initiator categories and polymerization temperature on the properties of PUA emulsion and its film were studied, and the optimal process variables of synthesizing PUA were found. The structure of PUA was characterized by Fourier transform infrared (FTIR). It was found that the oil-soluble initiator is better than water-soluble initiator in the polymerization system. The mechanical properties and water resistance of PUA coating film improved, and its average particle size increased, viscosity of PUA emulsions and PUA film gloss decreased with the increasing of MMA content.

Key words: polyurethane-acrylate hybrid emulsion; synthesis; property

水性聚氨酯(WPU)以其挥发性有机化合物(VOC)含量低、性能优异而在涂料、粘合剂及油墨等领域得到广泛应用^[1]。目前研究的水性聚氨酯乳液大都为线性水性聚氨酯分散体,其机械性、耐水性、耐溶剂性、耐热性均较差,常见的改性方法有交联改性和复合改性^[2]。交联改性虽可赋予材料较好的机械性能和耐化学侵蚀性能^[3],但合成工艺控制困难,容易出现凝胶,需耗费大量的有机溶剂,获得的产品交联度低;而复合改性可以结合多种树脂的优点,其中丙烯酸酯复合改性包括物理共混改性和化学共聚改性,尤以化学共聚合成聚氨酯-丙烯酸酯(PUA)复合乳液,充分利用聚氨酯(PU)乳液和聚丙烯酸酯(PA)乳液的长处,避免各自短处,使 PUA 复合乳液具有优异性能,而成为研究热点^[4-5]。在前期研究了水性聚氨酯乳液的合成及环氧改性水性聚氨酯乳液^[6-7]基础上,笔者通过 PUA 复合乳液的合成研

究,获得配制高档水性木器涂料的高性能 PUA 复合乳液。

1 实验部分

1.1 原料

水性聚氨酯分散体,半透明乳液,固体含量 35%,自制;甲基丙烯酸甲酯(MMA),工业级,广州超云化学工业有限公司,用前减压蒸馏除去阻聚剂,冰箱冷藏备用;偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,广州化学试剂厂,重结晶后真空干燥,避光保存备用;过硫酸钾($K_2S_2O_8$),分析纯,广州化学试剂厂,重结晶后经真空干燥,避光保存备用。

1.2 PUA 复合乳液的制备

在洁净的带有回流冷凝器、温度计和搅拌装置的四口烧瓶中,加入计量的 PU 乳液和 MMA,快速搅拌形成乳液,加热升温至 70~80℃,在 3h 内均匀滴

加引发剂溶液,保温 1~2 h,检测单体转化率,直至单体达到不变的转化率。降温出料,用 200 目筛网过滤,滤液即为 PUA 复合乳液。

1.3 分析与测试

1.3.1 乳液性能

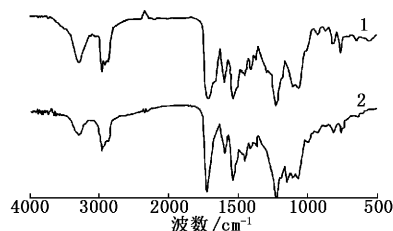
乳胶粒大小及分布用激光粒度分析仪(Master Sizer 2000 型,测量范围 0.02~2 000 μm ,准确度 $\pm 1\%$)测试乳胶粒的粒径大小及其粒度分布。乳液稳定性在室温下台式离心机(TGL-16C)中以 4 000 r/min 运转 10 min,立即观察乳液是否有分层聚沉的情况,主要考察其机械稳定性。乳液黏度采用 Brookfile RVDL- II + 黏度仪(Brookfield, Engineering Laboratories, Inc.),4# 转子转速为 60 r/min,25 $^{\circ}\text{C}$ 测定树脂的黏度。乳液外观采用目测,观察乳液颜色和透明度。固体含量测定按 GB1725—79 测定;单体转化率采用测乳液固体含量的方法测定。

1.3.2 树脂性能

树脂结构采用傅立叶红外光谱仪(Perkin-Elmer spectrum-2000, KBr 压片)分析,测定范围为 400~4 000 cm^{-1} 。拉伸强度和薄膜断裂伸长率采用 XLL-100A 型拉力实验机测定,拉伸速度为 300 mm/min,室温;测试膜试样的制备按照 GB9856.1—1996;拉伸性能的测定按 GB/T528—92。涂膜吸水率的测定参考文献[2]。涂膜光泽的测定根据 GB/T1743—79(89)测定。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析



1—水性聚氨酯;2—聚氨酯丙烯酸复合乳液

图1 水性聚氨酯的红外光谱图

图1为聚氨酯丙烯酸复合乳液的 FTIR 谱图,图中谱线1为聚氨酯乳液,其中 3 340~3 400 cm^{-1} 和 1 535~1 555 cm^{-1} 为—NH 的特征峰,1 650 cm^{-1} 为 COO^- 的特征峰,1 730 cm^{-1} 为氨基甲酸酯键的酯键特征峰,说明该乳液为阴离子聚氨酯乳液。谱线2与谱线1基本相似,主要区别在于谱线2中 3 340~3 400 cm^{-1} 、1 535~1 555 cm^{-1} 处皆有峰出现,只是

峰面积较小,说明体系中由于引入了 PMMA 而使氨基甲酸酯键的浓度降低。在 1 200~1 100 cm^{-1} 处峰面积变宽,在 1 150 cm^{-1} 出现 MMA 的酯键特征峰,在 842 cm^{-1} 出现聚丙烯酸酯的特征峰,说明形成了聚氨酯丙烯酸复合乳液,表明该乳液中既含有聚氨酯组分,又含有丙烯酸酯组分,使得改性后的涂膜兼有聚氨酯乳液和丙烯酸乳液性能。

2.2 引发剂种类的影响

选用水溶性引发剂过硫酸钾和油性引发剂偶氮二异丁腈进行了对比实验研究,发现对于所研究的 PUA 复合乳液体系的乳液聚合,两种引发剂得到的实验结果具有明显的差别,如表1所示。

表1 不同引发剂对乳液聚合的影响

引发剂种类	聚合过程	75 $^{\circ}\text{C}$ 、4 h 的 MMA 转化率/%	PUA 乳液外观	耐水性	吸水率/%
过硫酸钾	凝聚物多	<80	浑浊,不透明	溶胀较大	28.0
AIBN	凝聚物少	≥ 95	浅黄,微透明	溶胀很小	18.0

从表1所列实验结果可知,无论是 PUA 复合乳液的制备过程、MMA 的转化率,还是所得乳液外观和涂膜耐水性等性能,用油溶性的引发剂 AIBN 比用水溶性的引发剂过硫酸钾都好得多。因为水溶性引发剂产生的自由基是亲水的,很难扩散进入油性乳胶粒内,会在水相引发单体聚合,驱使溶胀在 PU 种子内的单体迁出种子,为水相中的自由基聚合提供单体。这种在水相进行的自由基聚合由于没有乳化剂的保护,容易相互碰撞而粘接在一起沉淀下来,所以乳液聚合过程凝聚物多,得到的乳液粒较大。而油性引发剂 AIBN 分解的自由基可较容易地进入乳胶粒内部,从而顺利地引发溶胀在种子内的单体的自由基聚合,形成核壳结构 PUA 乳胶粒。

2.3 乳液聚合温度

以 AIBN 为引发剂,在 65~80 $^{\circ}\text{C}$ 范围内研究了乳液聚合温度对乳液性能的影响,实验结果列于表2。

表2 乳液聚合温度对 PUA 复合乳液性能的影响

乳液聚合温度/ $^{\circ}\text{C}$	乳液聚合过程	外观	单体转化率/%	贮存稳定性
65	无凝聚物	半透明	95.0	无凝聚物
70	极少凝聚物	半透明	98.5	无凝聚物
75	少量凝聚物	较透明	99.2	少量凝聚物、无沉淀
80	较多凝聚物	微透明	99.0	凝聚物较多、有沉淀

从表 2 来看,在制备复合乳液的过程中,随着反应温度的升高,单体转化率升高,凝聚物逐渐增多,得到的复合乳液的外观透明性和贮存稳定性变差,说明胶粒粒径增大。这一现象与常规乳液聚合时,随反应温度升高,胶粒数目增多,平均直径减小的现象恰恰相反。笔者认为,当反应温度升高时,乳胶粒变黏,布朗运动加剧,乳胶粒表面上的水化层变薄,都更容易形成较多较大的凝聚物,从而造成乳液外观及贮存稳定性变差。综合上述研究,以 70~75℃ 的乳液聚合温度合适。

2.4 MMA 含量对复合乳液性能的影响

测试了不同 MMA 含量(占体系总固含量的质量分数,下同)下制备的 PUA 复合乳液的性能,实验结果列于表 3, MMA 用量对 PUA 复合乳液涂膜性能的影响实验测试结果见表 4 所列。从表 3 可以清楚地看到随着 MMA 含量增大,相对降低了 PU 的含量,即降低了乳化剂浓度,胶粒平均粒径越来越大,外观上越来越不透明,稳定性越来越差,黏度逐渐减小,固含量逐渐增大。

表 3 MMA 含量对 PUA 复合乳液性能的影响

MMA 质量 分数/%	外观	贮存稳 定性	黏度/ mPa·s	固含量/ %	胶粒粒 径/ μm
0	淡蓝色,透明	无变化	34.2	28.4	0.103
10	浅褐色,透明	无变化	32.4	29.5	0.132
20	浅褐色,半透明	无变化	30.5	31.6	0.186
30	浅褐色,微透透明	少许沉淀	29.4	33.2	0.350
40	浑浊,不透明	有胶结	28.6	33.8	0.812

因为 MMA 为硬单体,与 PU 中的硬段极性相似并且形成氢键,具有更好的相容性,所以加入 MMA,相当于提高了硬段的比例,相应降低了 PU 分子结构中软段的比例,从表 4 可看出,随着 MMA 含量的增加,涂膜的硬度、拉伸强度、杨氏模量以及耐水性、吸水率得到改进;断裂拉伸率、光泽和附着力有所降低。根据上述实验结果, MMA 添加量宜控制在总固含量的 20%~30%。

表 4 MMA 用量对 PUA 复合乳液涂膜性能的影响

MMA 质量 分数/%	吸水率/ %	光泽 (60°)	摆杆 硬度	拉伸强度/ MPa	杨氏模量/ MPa	伸长率/ %
0	37.0	95	0.30	18.53	3.27	598
10	24.0	94	0.42	20.78	4.68	544
20	13.0	93	0.60	22.42	5.66	496
30	8.0	92	0.65	23.85	7.36	424
40	5.0	90	0.75	24.74	9.34	365

2.5 PUA 复合乳液及其涂膜性能比较

检测实验合成的水性聚氨酯丙烯酸复合乳液及其涂膜的性能,并与国外同类 PUA 乳液和单组分溶剂性聚氨酯涂料进行比较,结果列于表 5。

表 5 水性聚氨酯丙烯酸乳液及其涂膜的性能

性能	本文 PUA 乳液	国外某产品	单组分溶剂型 聚氨酯涂料
乳液外观	蓝色半透明乳液	淡黄色半透明乳液	澄清透明液体
固体含量/%	35	33	45
黏度/mPa·s	29	40	20
涂膜外观	光亮,透明	淡黄色,透明	光亮,透明
涂膜实干时间/h	0.5	1	0.5
涂膜实干时间/h	48	48	15
硬度(摆杆)	0.70	0.60	0.65
耐水性(48 h)	无变化	泛白	无变化
吸水率/%	8.0	13.0	5.0

表 5 说明,丙烯酸共聚改性水性聚氨酯,能提高水性聚氨酯涂膜的硬度和拉伸强度,改善涂膜的耐水性。用 PUA 复合乳液配制的涂膜外观好,干燥速度快,涂膜硬度高,能取代溶剂型单组分水性聚氨酯涂料。

3 结语

采用甲基丙烯酸甲酯与水性聚氨酯乳液共聚反应制备聚氨酯丙烯酸复合乳液,研究发现采用油溶性的引发剂 AIBN 比用水溶性的引发剂过硫酸钾制备的复合乳液的单体转化率高,乳液凝聚物少, PUA 乳液性能好。70~75℃ 为适当的乳液聚合温度。随着 PU 分散液中的 MMA 添加量增大, PUA 复合乳液胶粒粒径增大,黏度减小,涂膜光泽度下降,硬度增大,强度和模量增大,断裂伸长率下降,耐水性增加。合适的 MMA 含量为体系总固含量的 20%~30%。

参考文献

- [1] Huang Y S, Ding S L, Yang K H. [J]. Journal of Coating Technology, 1997, 69(872): 69-74.
- [2] Tramontano V J, Blank W J. [J]. Journal of Coating Technology, 1995, 67(848): 89-99.
- [3] 瞿金清, 陈焕钦. [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(2): 43-47.
- [4] Kim I H, Shin J S, Cheong I W, et al. [J]. Colloids and Surfaces A, 2002, (207): 169-176.
- [5] Adler H J, Karsten J, Bettina V B. [J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 43: 251-257.
- [6] 瞿金清, 陈焕钦. [J]. 化工学报, 2003, 54(6): 868-871.
- [7] 瞿金清, 陈焕钦. [J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(5): 570-574. ■