

双重自交联聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的合成

仇诗其 张旭东* 廖阳飞
(湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

摘 要 以甲苯二异氰酸酯(TDI80)、聚醚二元醇(Diol1000)、丁二醇(BDO)、二羟甲基丙酸(DMPA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、己二酸二酰肼(ADH)和二丙酮丙烯酰胺(DAAM)等为原料,采用原位乳液聚合法,合成了酰肼、环氧羧基双重自交联型聚氨酯-丙烯酸酯(PUA)复合乳液。研究了酰肼基/异氰酸酯基、酮羰基/酰肼基和环氧基团含量对乳液制备过程、乳液及涂膜性能的影响。研究结果表明,当 PUA 复合乳液中的 ADH/DAAM/DMPA 化合物中的—COOH 和 GMA 的含量(占 PUA 的质量分数)分别为 4.1%、2.2%、1.6%和 4.0%时,复合乳液涂膜铅笔硬度达 3H,耐水性和耐化学品性得到改善。PUA 胶粒的平均粒径在 100 nm 左右时,分布更均匀。

关键词 自交联,水性,聚氨酯,丙烯酸酯,复合乳液
中图分类号:O631.5 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2008)11-1339-06

目前,应用最广的水性涂料基料有聚丙烯酸酯(PA)乳液和聚氨酯(PU)乳液,其中 PA 乳液的成膜性、耐化学品性等性能较差,而 PU 乳液在稳定性、固含量及涂膜的耐水性、硬度等方面不尽人意。近年来,研究者们利用 PA 和 PU 乳液性能上的良好互补性,用化学共聚法合成了聚氨酯-丙烯酸酯(PUA)复合乳液^[1~3],使 PUA 复合乳液的综合性能有了很大提高。但作为高档水性涂料基料,其涂膜的耐水性、耐溶剂性等仍嫌不足。因此用交联改性方法进一步调整乳液聚合物分子结构成为了研究热点^[3~7]。交联改性法主要有合成交联法^[7,8]和成膜交联法^[6,9]。合成交联法是合成时在聚合物分子链上引入交联结构,如傅和青等^[7]以三羟甲基丙烷(TMP)为交联剂实现 PU 分子内交联;孙宁等^[8]以甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)作为交联单体参与 PUA 合成反应,在 PA 与 PU 之间起到架桥作用。该法易于凝胶,但交联度有限。成膜交联法也称后交联或自交联,是在干燥成膜时形成交联结构,如崔月芝等^[9]合成了酰肼室温交联型 PUA 乳液。该法存在含自交联基团的物质大多具有毒性、乳液的稳定性较差和干燥速度变慢等不足^[9],由于酰肼类毒性远小于肼类,用酰肼类代替肼类作为交联剂是更为适宜的。本文引入以酰肼交联为主、环氧羧基交联为辅的双重自交联结构,在以 PU 为壳、PA 为核的 PUA 基础上合成了贮存稳定的双重自交联型 PUA 复合乳液,其涂膜与非交联及单一交联相比,耐水性、耐化学品性和硬度等性能明显提高。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

甲苯二异氰酸酯(TDI80)(日本三井化学株式会社);聚醚二元醇(Diol1000)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、二羟甲基丙酸(DMPA)、1,4-丁二醇(BDO)、三乙胺(TEA)、双丙酮丙烯酰胺(DAAM)和己二酸二酰肼(ADH)均为工业级。WQF410型傅立叶变换红外光谱仪(北京瑞利分析仪器公司);Zetasizer3000HS型激光粒度仪(英国马尔文公司);JSM-6700F型场发射扫描电子显微镜(日本电子公司);STA449 C DIL402 PC型综合热分析仪(德国耐驰公司)。

1.2 实验方法

将干燥并装有搅拌装置、回流冷凝管和温度计的四口烧瓶置于水浴锅中,加入 30 g TDI80 和 22 g

2007-09-23收稿, 2008-01-05 修回
通讯联系人:张旭东,男,博士,教授;E-mail: zxdcm3721@sina.com 研究方向:水性树脂与水性木器(塑料、金属)漆,汽液传质分离技术,炉窑烟气治理技术

Dih1000 在 80 ℃左右反应 1 h 降温至 75 ℃, 加入 6.5 g BDQ 醇扩链反应 1 h 再降温至 70 ℃, 加入 4.8 g DMPA 亲水扩链反应 2.5 h 得到聚氨酯预聚体。降温至 40 ℃以下, 加入 TEA 中和摩尔分数 99% 羧基, 加入 25 g MMA 和 4 g GMA 搅拌得到亲水性预聚体和丙烯酸酯类单体的混合物 (PU/A)。将 PU/A 置于高速分散机下, 缓慢加入去离子水分散, 然后加入 4 g ADH 扩链, 得到 PU/A 分散液。再将 PU/A 分散液置于水浴锅内, 搅拌下升温至 70 ℃左右, 3 h 内均匀滴加 0.2 g 偶氮二异丁腈 (AIBN) 和 2.2 g DAAM 的混合溶液, 滴加完毕保温 1 h 然后升温至 80 ℃反应, 当单体转化率基本不变时, 降温过滤出料即得到双重自交联型 PUA 核壳复合乳液 (其中不加 GMA 即得到仅有酮肼交联的 PUA 核壳乳液)。

1.3 性能检测

分别按照 GB/T 1723-1993、GB 6753.3-86 和 GB/T 9268-88 标准测试乳液的粘度、贮存稳定性和冻融稳定性。按照 GB/T 1727-92 标准制备涂膜, 并分别按照 GB 1728-79、GB/T 1720-79 (89)、GB/T 6739-1996、HG 2-1612-85 和 GB/T 1733-93 等标准测试涂膜的干燥时间、附着力、硬度、吸水率和耐水性。

2 结果与讨论

2.1 酮肼交联

2.1.1 酰肼基含量的影响 乳液中酰肼基的物质质量直接影响涂膜的交联密度。由于酰肼基易于与异氰酸酯基反应, 而自交联又要求保留酰肼基, 因此己二酸二酰肼在聚氨酯预聚体水分散时作为扩链剂加入, 部分酰肼基用于扩链, 剩余部分用于成膜时酮肼交联。采用二正丁胺法测定预聚过程各步—NCO 基含量^[10], 利用二异氰酸酯与二正丁胺反应生成脬, 过量的二正丁胺用盐酸滴定来测定—NCO 基的量。在酰肼基和 DAAM 所含的酮羰基摩尔比一定的条件下, 研究了酰肼基与预聚体剩余的异氰酸酯基摩尔比值的大小对制备及产品性能的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 酰肼基与异氰酸酯基比值对复合乳液及其涂膜的影响
Table 1 Influence of the ketone to isocyanate ratio on the emulsion and its film

$\frac{n(-NHNH_2)}{n(-NCO)}$	Viscosity/s (cup4)	Storage stability	Dust free time/min	Pencil hardness/H	Water resistance	Water absorption rate/%	Ethanol resistance
1.2	21	10	16	1	Blinding and Discolour	28.5	Yellowing and floating
1.4	24	10	17	2	Blinding and Discolour	27.6	Yellowing and floating
1.6	27	10	19	2	Blinding	26.6	Yellowing and floating
1.8	28	10	22	3	Blinding	25.4	Trace yellowing and floating
2.0	28	10	21	3	Blinding	25.1	Trace yellowing
2.2	25	8	24	3	Blinding	25.6	Trace yellowing and floating

Testing and evaluating of ethanol resistance is the same as that for water resistance. The reagent of the testing is 50% ethanol solution and the experimental time is 1 h. The same below. Freeze thaw stability: No variation. Adhesion=1 Grade.

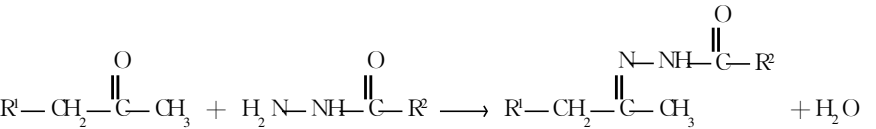
由表 1 可知, 随着酰肼基与剩余的异氰酸酯基之比的增加, 乳液粘度略有增加, 稳定性在该比值大于 2 之后变差, 涂膜的硬度得到明显改善, 表干时间延长, 吸水率略有下降, 耐水性和耐乙醇性能提高。当其比值大于 2 时, 乳液的稳定性下降, 可能是过量的酰肼类以较多单体形式存在于体系影响电离平衡所致。而随着活性基团含量的增加, 成膜时的聚氨酯和聚丙烯酸酯分子间发生酮肼交联的交联密度增大, 二者相容性逐步增加, 聚合物由线形结构变为立体结构并渐趋紧密, 因此涂膜硬度得到明显改善。由于聚合物间结合更紧密, 小分子难以渗进去, 因而吸水溶胀率下降, 从而增强了膜的耐水性和耐溶剂性。但因为此交联反应中水的抑制作用, 干燥速度会逐渐变慢, 因而干燥时间延长。研究表明, 取酰肼基与未反应的异氰酸酯基的摩尔比在 1.8 左右为佳。

2.1.2 酮羰基含量的影响 乳液中未反应的酰肼基与酮羰基在成膜时交联。酮羰基与剩余的酰肼基之比对交联密度有至关重要的影响, 因此在确定酰肼基和剩余的异氰酸酯基之比为 1.8 的前提下, 本文研究了不同酮羰基与未反应的酰肼基之比对产品主要性能的影响。研究了耐水性、吸水率、耐乙醇性和硬度性能指标, 结果如表 2 所示。

表 2 酮羰基与剩余酰肼基之比值对涂膜性能的影响
Table 2 Influence of the ketone to residual hydrazide on the film performance

$n(-CO-)/n(-NHNH_2)$	Water resistance	φ (Water absorption rate) /%	Pencil hardness/H	Ethanol resistance
0.5	Blinding and Discolour	28.0	1	Yellowing and floating
0.75	Blinding and Discolour	26.7	2	Yellowing and floating
1.0	Blinding	25.4	2	Trace yellowing and floating
1.25	Blinding	24.9	3	Trace yellowing and floating
1.5	Blinding	24.6	3	Trace yellowing and floating

由表 2 可知,随着酮羰基用量的增加,涂膜的吸水率下降,耐水性和耐溶剂性能改善,硬度上升,而当比值大于 1.25 后没有明显变化。这可能是因为随酮羰基含量增大,酮肼交联度增大所致。因为双丙酮丙烯酸胺的酮羰基和己二酸二酰肼的酰肼基发生脱水反应形成脞。当体系中有水存在时,该脱水反应受到抑制。成膜时,随着水分逐渐挥发,抑制作用减弱,酮羰基与酰肼基发生反应。反应式如下:



而当酮羰基与乳液内剩余未反应的酰肼基之比略大于 1 才可达到充分交联,这是由于乳液共聚的酮羰基含量暴露在聚丙烯酸酯分子表面能与酰肼基反应的要小于理论量^[11]。因此,只有酮羰基适度过量才能达到充分交联。

2.2 酮肼、环氧羧基双重自交联

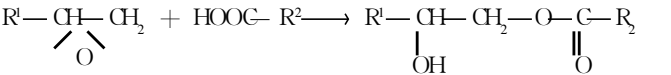
酮肼交联引入体系后,涂膜硬度等得到提高,但耐水性几乎没有改善,这是因为对涂膜耐水性有负面影响的羧基仍然保留在涂膜中。为此考虑在体系中引入活性基团如环氧基团,利用环氧羧基的交联反应转化亲水的羧基。环氧基团可以在聚氨酯预聚过程中加入带羟基的环氧树脂与聚氨酯分子形成乳液粒子的亲水壳层,也可以在乳液聚合时加入含有环氧基团的丙烯酸单体与其它丙烯酸单体共聚形成油相的核层。本文在酮肼交联的基础上加入甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),其双键与丙烯酸单体共聚,环氧基保留在乳液中。保持酮羰基与乳液中未反应的酰肼基摩尔比为 1.25 不变,改变 GMA 的用量(基于 PUA),研究了其对乳液及涂膜的影响,结果如表 3 所示。

表 3 GMA 用量对复合乳液及其涂膜的影响
Table 3 Influence of the GMA dosage on the performance of the emulsion and its film

ω (GMA) /%	Storage stability	Hardness/H	Water resistance	Water absorption/%	Ethanol resistance
2	10	3	Blinding and Discolour	26.5	Yellowing and floating
3	10	3	Blinding and Discolour	25.0	Trace yellowing and floating
4	10	3	Trace Blinding	22.3	Trace yellowing
5	10	3	Trace Blinding	21.5	Trace yellowing
6	8	3	No variation	20.9	Trace yellowing

Adhesion= 1 Grade

由表 3 可以看出,随着 GMA 用量的增加涂膜的吸水率下降,耐水和耐溶剂性增强,但用量过多时的乳液稳定性会下降。仅有酮肼自交联乳液成膜时,随着中和胺和水分的挥发,季胺羧酸酯分解,新生的羧基保留在涂膜中。羧基的存在是涂膜耐水性差的根本原因。当乳液中加入 GMA 后,成膜时新生的羧基与环氧基之间发生加成固化交联反应,有效地消除了羧基。交联反应如下^[12]:



随着 GMA 的增加即环氧基团的增加涂膜耐水性不断提高,同时也因为交联密度的增加,溶胀率下降也改善了涂膜的耐溶剂性。但摩尔分数超过 5% 时,乳液稳定性下降,这可能是因为环氧基的增加使乳液贮存过程中环氧基和羧基相遇机会会增加,部分交联所致。

2 3 结构与性能表征

2 3 1 红外光谱分析 为了证实成膜时是否确实发生交联反应,本文对非交联 PUA复合乳液的涂膜(图 1谱线 a)、酮肼交联 PUA复合乳液的涂膜(图 1谱线 b)和酮肼与环氧羧酸双重交联的 PUA复合乳液的涂膜(图 1谱线 c)进行了红外光谱分析。

图 1谱线 a~谱线 c的 3条谱线,在 $2\,270\text{ cm}^{-1}$ 处均无吸收峰,说明体系中没有残余的 -NCO 基团;在 $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 处有酯基(羰基)特征峰,且在 $3\,311\text{ cm}^{-1}$ 处有 -NH 基吸收峰,说明生成了大量氨基酯键;在 684 cm^{-1} 处的吸收峰表明了乳液中具有苯环;在 $1\,150\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰表明存在聚甲基丙烯酸酯。由此可知,3条谱线均为芳香族聚氨酯与聚丙烯酸酯的复合乳液涂膜。从图 1中还可可见,与图 1谱线 a比较,谱线 b和谱线 c中 $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 处出现了亚胺键吸收峰,并且在 $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 处有酯羰基和酮羰基的重叠峰,说明聚丙烯酸酯中的羰基确已与聚氨酯链上的肼基反应形成脞。而图 1谱线 c表示的加有环氧基团的双重交联乳液涂膜和仅有酮肼交联的乳液涂膜的谱线 b之间基本没有区别,环氧基团在 $1\,255$ 和 840 cm^{-1} , 770 cm^{-1} 附近的特征峰没有出现。结果表明,环氧基团也参与了交联反应,形成交联结构。

2 3 2 乳液粒度分布 用激光粒度分析仪测试了非交联 PUA复合乳液(图 2 a)和双重自交联 PUA复合乳液(图 2 b)的乳胶粒粒径及其分布。由图 2可见,非交联 PUA复合乳液平均粒径为 90 nm ;粒径较小,分布较宽;而双重交联 PUA复合乳液乳胶粒的平均粒径为 100 nm ;粒径明显增大,但是分布变窄。粒径的增加可能是因为交联基团的引入使聚合物分子的亲水性下降;粒径分布变窄说明胶粒大小更为均匀,是交联结构的引入使得聚合物分子上亲水链段分布更加均匀,分子规整度好所致。

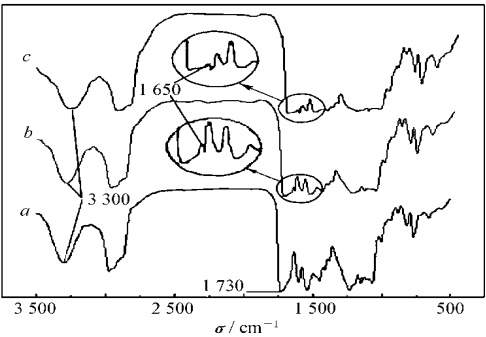


图 1 PUA复合乳液涂膜的 FTIR谱图

Fig 1 FT-IR spectra of the PUA films

- a Unmodified PUA film
- b PUA film crosslinked by ketone and hydrazide groups
- c PUA film crosslinked not only by ketone and hydrazide groups but also by epoxy and carboxyl groups

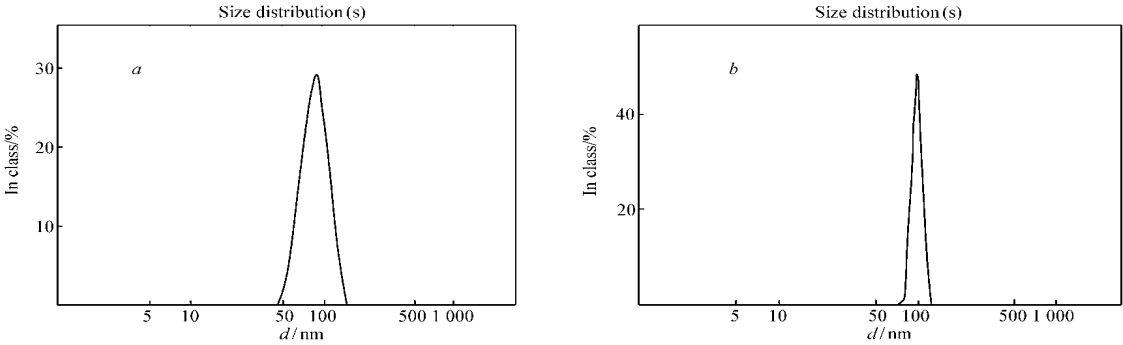


图 2 交联结构对乳液粒径的影响

Fig 2 Influence of crosslinking structure on particle size of the PUA emulsion

- a Unmodified PUA film
- b Double crosslinked PUA film

2 3 3 涂膜热失重 非交联的 PUA复合乳液涂膜(图 3 a)和酮肼的自交联型 PUA复合乳液(图 3 b) TG曲线如图 3所示。图中可见,非交联结构 PUA复合乳液涂膜从室温至 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 基本无失重, $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 质量损失 20%, 在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时质量损失约达 88%。而酮肼自交联型 PUA复合乳液涂膜在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 才开始失重, $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 质量损失约为 20%, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时质量损失为 76%。

由图 3 a 3 b对比可知,引入酮肼交联体系的自交联型 PUA复合乳液涂膜开始失重的平台长度以及 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时总质量损失均略好于非交联型 PUA复合乳液涂膜,说明交联结构的引入使复合乳液的热稳定

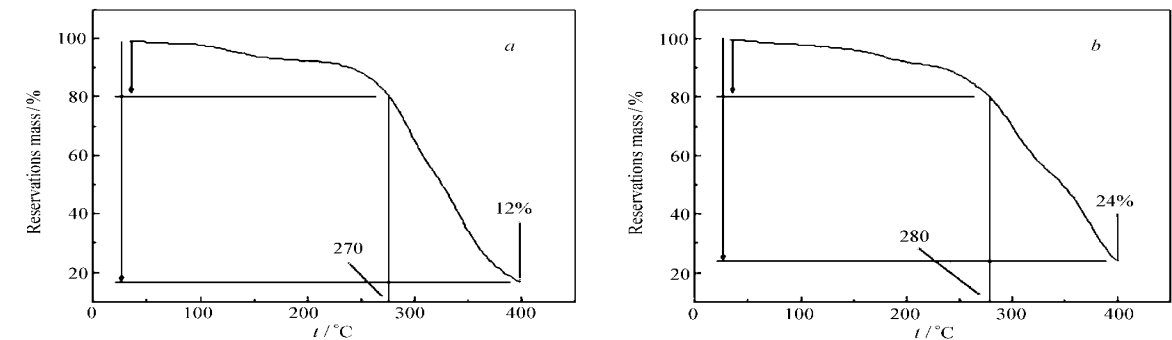


图 3 交联结构对涂膜热稳定性的影响
Fig 3 Influence of crosslinking structure on the thermal stability of the PUA film
a Unmodified PUA film b PUA film crosslinked by ketone and hydrazide groups

性增加。

2.3.4 涂膜电镜分析 图 4 为引入双重交联改性(图 4 a)和未进行交联改性的乳液(图 4 b)固化 7 d 后的涂膜扫描电子显微镜分析结果。由图 4 可以看出, 由于交联度的增加, 引入交联结构 PUA 乳液涂膜的致密性要明显优于未进行交联改性的 PUA 乳液涂膜, 膜上孔隙明显减小, 因而涂膜的有关物化性能如热稳定性、耐溶剂性能等均得到提高。

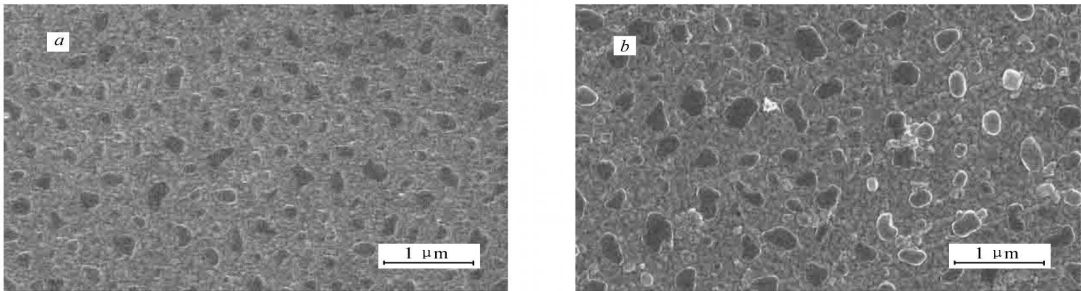


图 4 涂膜扫描电子显微镜分析结果
Fig 4 Scanning electron micrographs of the films
a Double crosslinked PUA film b Unmodified PUA film

参 考 文 献

- 1 ZHANG Hong(张红), CHEN Da-Jun(陈大俊). Paint& Coatings Ind(涂料工业)[J], 2006 36(5): 13
- 2 GUO Ping-Sheng(郭平胜), LU Xi-Ping(卢秀萍). China Leather(中国皮革)[J], 2007 36(3): 53
- 3 CHEN Long(陈龙), LAN Yan-Xun(兰延勋), CHEN Liang(陈梁), Lü Man-Gen(吕满庚). Paint& Coatings Ind(涂料工业)[J], 2006 36(4): 36
- 4 LI Wei(李伟), HU Jian-Qing(胡剑青), TU Wei-Ping(涂伟萍). Paint& Coatings Ind(涂料工业)[J], 2007 37(7): 36
- 5 CHEN Jian-Bing(陈建兵), WANG Wu-Sheng(王武生), WANG Yu(王宇), ZENG Jun(曾俊), WANG Ai-Dong(王爱东). Chinese J Appl Chem(应用化学)[J], 2006 23(2): 198
- 6 HU Guo-Wen(胡国文), SHEN Hui-Fang(沈慧芳), YANG Qing-Feng(杨清峰), CHEN Huan-Qin(陈焕钦). J South China Univ Tech(NatSciEdn)(华南理工大学学报(自然科学版))[J], 2007 35(6): 64
- 7 FU He-Qing(傅和青), HUANG Hong(黄洪), ZHANG Xin-Ya(张心亚), CHEN Huan-Qin(陈焕钦). J Chem Ind and Eng(化工学报)[J], 2007 58(2): 495
- 8 SUN Ning(孙宁), JIANG Chun-Chan(蒋春婵), LI Ze-Jian(李泽坚), HUANG Zhi-Neng(黄志能), REN Bi-Ye(任碧

野), TONG Zhen(童真). Chem Eng(化学工程师)[J], 2006 8: 4

9 CUI Yue.Zhi(崔月芝), ZHANG Qing.Si(张庆思), DUAN Hong.Dong(段洪东), WANG Shi.Tai(王世泰). China Plastics Ind(塑料工业)[J], 2002 30(1): 10

10 Edited by Editorial Board of Technology of Coatings(涂料工艺编委会). Technology of Coatings Volume 2(涂料工艺(下册))[M], 3rd Edn(第 3版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1997: 200

11 Yamauchi.Toyoaki Takada.Yoshiko. JP 164 129[B], 2001

12 Tien.Chao.Fong Mao.Chung.Ling Snyder.Jeanine.M Beck.Ada.lger. US5 977 215[B], 1999

Synthesis of Double Self Crosslinked Polyurethane
Acrylate Hybrid Emulsion

QIU Shi.Qi ZHANG Xu.Dong^{*}, LIAO Yang.Fei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract A double self crosslinked polyurethane acrylate(PUA) hybrid emulsion crosslinked not only by ketone and hydrazide groups but also by epoxy and carboxyl groups was synthesized by emulsion polymerization in situ with toluene diisocyanate(TDI80), polyether binary alcohol(Dio1000), butanediol(BDO), dimethylol propionic acid(DMPA), methyl methacrylate(MMA), Glycidyl methacrylate(GMA), adipic dihydrazide(ADH) and diacetone acrylamide(DAAM) as reactants. The influence of the ratio of hydrazide group to isocyanate group, the ratio of ketone group to hydrazide group to the dosage of epoxy group on the preparation and performance of the emulsion and its film was studied. When the mass fractions of ADH/ DAAM/ COOH in DMPA and GMA in PUA were respectively 4. 1%, 2. 2%, 1. 6%, and 4. 0%, the emulsion and film both exhibited good properties. The pencil hardness of the double self crosslinked PUA hybrid emulsion was 3H. The results obtained by particle size analyzer show that the average particle size of the PUA was about 100 nm and the particle size distribution was uniform.

Keywords self crosslinking waterborne polyurethane acrylate emulsion