

大分子不饱和单体法合成具有核壳结构的 丙烯酸酯/聚氨酯乳液及表征

李昊^a 陈广美^b 陈炜^a 张明月^a 许戈文^a 黄毅萍^{a*}

(^a 安徽大学化学化工学院, 安徽省绿色高分子重点实验室 合肥 230039; ^b 安徽建工学院材料与化学工程学院 合肥)

摘 要 采用丙烯酸酯(AC)对水性聚氨酯(WPU)进行改性,合成了接枝型丙烯酸酯/聚氨酯(PUA)复合乳液。随着共聚物中丙烯酸酯质量分数的增加,乳液外观由透明变为不透明,乳液粒径随之增大、分布变宽。TEM显示,PUA乳胶粒子呈现清晰的核壳结构,且形态规整,粒径分布在60~120 nm之间。FTIR测试表明,随着丙烯酸酯质量分数的增加,聚氨酯(PU)硬段氢键化作用先增强后减弱,硬段的有序度逐渐降低。DSC分析表明,当AC的质量分数低于75%时,PU、聚丙烯酸酯(PA)两组分相容性较好,只出现一个玻璃化转变温度,并且随着PA质量分数的增加逐渐升高。PA质量分数的增加,使胶膜的最大热失重速率从363℃提高至412℃,吸水率从11.3%降低至5.7%,弹性模量从16.4 MPa提高至47.6 MPa,拉伸强度从9.0 MPa提高至23.7 MPa,断裂伸长率从365%提高至408%,同时乳液的粘度下降,干燥时间变短,胶膜的附着力变好。

关键词 水性聚氨酯,大分子不饱和单体,复合乳液,接枝共聚

中图分类号:O631.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)10-1135-08

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00650

水性聚氨酯(WPU)乳液具有安全、易储存、使用方便和成本低等特点;但也存在成膜速度慢、对非极性基材润湿性差、初黏性低、耐水性差和耐热性不够理想等缺点^[1]。丙烯酸酯(PA)类产品具有机械强度高,耐老化、耐磨性、耐溶剂性和耐水性好等优点,同时存在热粘冷脆的缺点。研究表明^[2-4],将PA和聚氨酯(PU)复合,使二者优势得到互补,涂膜性能得到明显的改善。共聚法^[5]主要有双预聚体法和大分子不饱和单体法。双预聚体法先分别合成含羟基的聚丙烯酸酯(PA)和—NCO封端的PU预聚体,然后通过化学共聚合成了嵌段型PA-PU-PA的PUA复合乳液^[6]。通过该方法合成的PUA其PU与PA的相容性好,但聚合后的PA分子量较大,其端羟基活性较低,与聚氨酯上的—NCO反应难度增大。而大分子不饱和单体法是以含有一OH的不饱和单体对PU进行封端合成双键封端型的PU^[7],然后与丙烯酸酯单体(AC)共聚合成接枝型的PUA乳液。虽然有报道采用HEA封端聚氨酯丙烯酸酯大分子单体,研究了合成条件对PUA的影响^[8-9],但关于AC加入量对PUA结构和性能的研究未见报道。本研究利用大分子单体技术合成双键双封端型大分子不饱和单体,以KPS为引发剂与AC进行自由基聚合,合成接枝型的具有核壳结构的PUA乳液。着重研究了PU/AC质量比对PUA复合乳液的影响。由于聚氨酯两端带有双键,可以引发制备预期结构的聚合物。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚碳酸酯二醇(PC, $M_n = 1\ 000$)、二羟甲基丙酸(DMPA),以上均为工业品;甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA),一缩二乙二醇(DEG),三乙胺(TEA),二月桂酸二丁基锡(T-12),辛酸亚锡(T-9),十二烷基硫酸钠(SDS),过硫酸钾(KPS),碳酸氢钠,甲基丙烯酸甲酯(MMA),丙烯酸丁酯(BA),丙酮,无水乙醇等均为分析纯试剂。实验用水为去离子水。

Zetasizer-3000HS型激光散射粒度测试仪(英国Malven公司),乳液用去离子水稀释至质量分数为1%;JEM-100sx型透射电子显微镜(TEM,日本JEOL公司),加速电压80 kV。乳液经去离子水稀释后,

用质量分数为 2% 的磷钨酸负染,取少量滴在铜网上晾干;Nexus870 型红外光谱仪(FTIR,美国 Nicolet 公司),测试范围 $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,扫描次数 32,分辨率 2 cm^{-1} 。样品成膜后于无水乙醇中浸泡 24 h,以去除未反应的小分子单体。再溶于丙酮中,配成质量分数为 0.5% 溶液,将溶液涂于 KBr 压片上,红外灯下挥发除去溶剂;Pyris-1 型热重分析仪(TG,美国 Perkin-Elmer 公司), N_2 气气氛,升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,升温范围 $20 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$;TA-50 型示差扫描量热仪(DSC,日本岛津公司)。将样品以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $150\text{ }^\circ\text{C}$,4 min 后以 $160\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率淬火至 $-80\text{ }^\circ\text{C}$,2 min 后再以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行扫描并记录曲线;XLW-500 型智能电子拉力试验机,拉伸速率 $50\text{ mm}/\text{min}$ 。30 mm $\times$ 3 mm 哑铃状样品,每个样品取 3 次测试平均值;耐水性测试^[10],将胶膜裁成 3 cm $\times$ 3 cm 试样,在水中浸泡 24 h,取出后快速拭干,吸水率 $= (m_1 - m_0)/m_0$,式中, m_0 和 m_1 分别浸泡前后试样的质量(g);采用 NDJ-1 型(上海天平仪器厂)旋转粘度计测定粘度;采用 QFZ 型漆膜附着力试验仪(天津市森达实验设备有限公司),按照 GB1720-79(89)画圈法测定附着力;乳液干燥时间测定标准,按照 GB1728-79(89)乙法测定表干时间,甲法测定实干时间。

1.2 实验步骤

- 1.2.1 含不饱和双键 PU 乳液的合成 在装有搅拌装置、温度计和回流冷凝管的四口烧瓶中加入 33.3 g PC,升温至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 待其熔融后,再加入 22.2 g IPDI 于 $85 \sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ 预聚 2 h。加入 DMPA、DEG 以及 T-9、T-12 各 2 滴,反应 4 ~ 5 h 至—NCO 含量不再变化,反应过程中用丙酮调节粘度。扩链结束后加入与预聚体剩余—NCO 基团等摩尔量的 HPMA,于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 3 h。降温至 $30 \sim 40\text{ }^\circ\text{C}$,加入 TEA,去离子水高速乳化 10 min,减压下脱除丙酮,制得含不饱和双键的 PU 乳液,调节 PU 乳液的固体质量分数为 30%。
- 1.2.2 接枝型 PUA 复合乳液的合成 在装有搅拌装置、温度计、回流冷凝管和 N_2 气导管的四口烧瓶中加入水、PU 乳液和乳化剂 SDS,加入少量的单体 MMA 和 BA,预乳化 0.5 h。再加入部分引发剂 KPS 水溶液, N_2 气保护,升温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 后,滴加剩余单体与部分引发剂水溶液,反应过程中用 NaHCO_3 调节体系 pH 值,滴加时间 3 ~ 4 h。滴加完毕后升温至 $85 \sim 90\text{ }^\circ\text{C}$,补充剩余引发剂,保温 2 h,制得接枝型 PUA 复合乳液(按其中 AC 质量分数(XX%)分别命名为 PUA-XX)。

2 结果与讨论

2.1 AC 质量分数对 PUA 复合乳液的影响

表 1 给出了不同质量分数的 AC 加入对 PUA 复合乳液的外观、稳定性及粒径的影响结果。由表 1 可见,随着 AC 的质量分数的增多,PUA 复合乳液外观由透明变为不透明,乳液的平均粒径也逐渐增大、分布逐渐变宽。当 $m(\text{AC}):m(\text{PU}) = 3:1$ 时,乳液开始出现少许沉淀。这是因为 PUA 乳液是以水为分散剂,PU 乳胶粒的外层含有羧基亲水基团,共聚物中的 PA(聚丙烯酸酯)分子链疏水性较强,在水分散体系中自动收缩卷曲,从而使共聚物在水中形成以 PA 为核,PU 为壳的反相核壳结构^[11]。随着 AC 质量分数的增加,形成的 PUA 共聚物中 PA 的质量分数也增加,而—COOH 的含量则是相对减小的,不能够很好的包覆疏水链段,为了保持粒子的核壳结构,几个核壳乳胶粒子就会溶成一个大的核壳乳胶粒子。壳层 PU 占据的比表面积必然减小,核壳乳胶粒子的粒径则相应增大,同时部分 PA 链段的表面迁移降低了乳胶粒表面的羧基密度。根据扩散双电层理论,带电粒子在乳液中流动时会产生相对电

表 1 不同 AC 质量分数对复合乳液外观及稳定性的影响

Table 1 Effect of PU/AC mass ratio on the appearance and stability of hybrid emulsions

Samples *	Appearance	Stability (6 months)	Average particle size/nm	Particle size distribution/nm
PUA-00	Translucent light blue	No sediment	35.3	31
PUA-20	Translucent light blue	No sediment	56.8	52
PUA-35	Subtranslucent light blue	No sediment	66.5	71
PUA-50	Opalesent light blue	No sediment	93.7	75
PUA-75	Opalesent light bluish	Microscale sediment	125.6	115
PUA-100	Opalesent light blue	No sediment	45.6	46

* the values appended to the dash “-” represent the mass fraction(%) of AC in AC and PU emulsions.

位^[12], 双电层作用减弱, 离子间的排斥力减小, 促使乳胶粒之间的粘接, 从而导致乳胶粒径增大, 分布变宽以及稳定性降低^[13]。由此可见, PUA 复合乳液乳胶粒的粒径大小与 PA 的质量分数有关。

2.2 PUA 乳液的 TEM

图 1 中 E、F 分别是纯 PU、PA 的透射电子显微镜照片, A、B、C、D 是不同 AC 质量分数的 PUA 乳胶粒子透射电子显微镜照片。通过对比可以发现, PUA 乳液形成了核壳结构。用磷钨酸对 PUA 乳夜进行染色时, 由于 PU 分子链上含有相对较高的电子云密度, 经磷钨酸染色后, 在透射电子显微镜下观察为黑色, 而 PA 分子链上电子云密度较弱, 所以显色较亮^[14], 可以确定暗的部分为 PU(壳), 亮的部分为 PA(核)。图中 PU、PA 乳胶粒子粒径均小于 PUA 复合乳液乳胶粒的粒径, PUA 乳胶粒均呈现清晰的核壳结构, 且形态比较规整, 大小比较均一, 粒径分布在 60 ~ 120 nm 之间, 与表 1 粒径测试呈现一致。

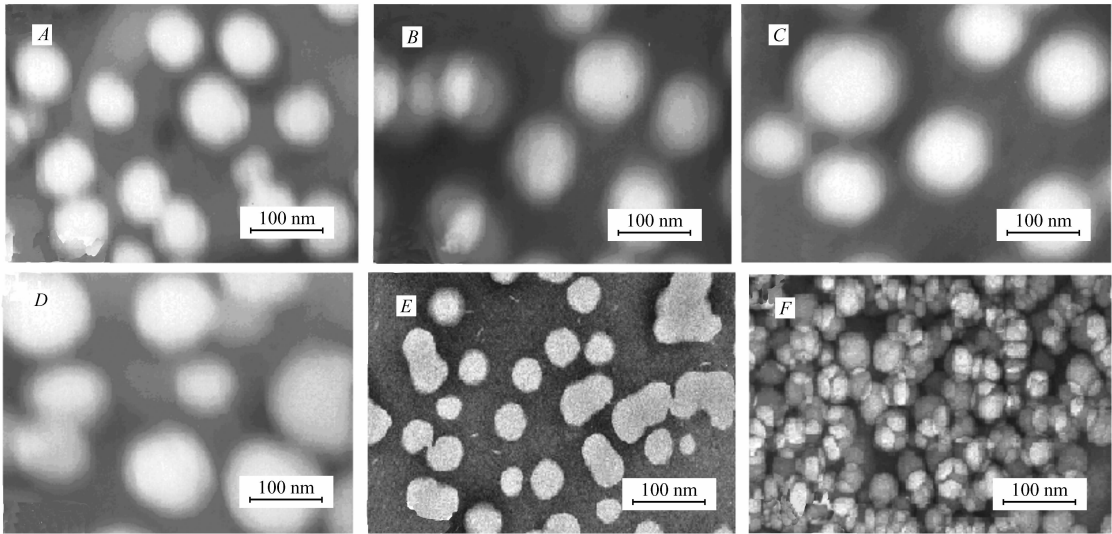


图 1 PUA 乳胶粒子 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of PUA

A. PUA-20; B. PUA-35; C. PUA-50; D. PUA-75; E. PUA-00; F. PUA-100

通过观察可知, 在相同的放大倍率下, 随着 PA 质量分数的增加乳胶粒径逐渐增大, 核壳之间均存在着不太明显的过渡层。这是因为 PU 分子链上含有亲水的羧基离子, 与丙烯酸酯共聚形成 PUA 乳胶粒时 PU 分子链向粒子表面迁移, 而疏水性的丙烯酸酯单体进入 PUA 乳胶粒内部进行聚合, 从而形成了以 PU 为壳, PA 为核的复相结构^[15]。又由于 PU 硬段链上含有 N—H 键可以与 PA 中的 C=O 形成氢键化作用, 使得核壳之间具有一定的相容性, 因此核壳界限不是很分明。同时随着丙烯酸酯质量分数的增大, 核的体积不断增大, PU 亲水链段含量相对减小, 乳胶粒径相应增大。

2.3 不同 PU/AC 质量比 PUA 的 FTIR 分析

PUA 的红外谱图如图 2 所示。PUA 样品中 2 270 cm⁻¹不存在—NCO 特征峰, 说明无游离的异氰酸根; 3 380 cm⁻¹为 PU 中氢键化的—NH 伸缩振动吸收峰, 在 3 460 cm⁻¹处没有独立的吸收峰存在, 而是以肩峰的形式存在, 说明脲基上的 NH 大部分形成了氢键。1 743 cm⁻¹为 C=O 伸缩振动峰, 同时在 1 718 cm⁻¹存在 1 个肩峰, 是氨基甲酸酯上的 C=O 及其 C=O 氢键化形成的峰^[16]; 1 530 cm⁻¹为 N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动峰, 1 250 cm⁻¹为 C—O 伸缩振动峰, 以上均是 PU 的特征谱带。

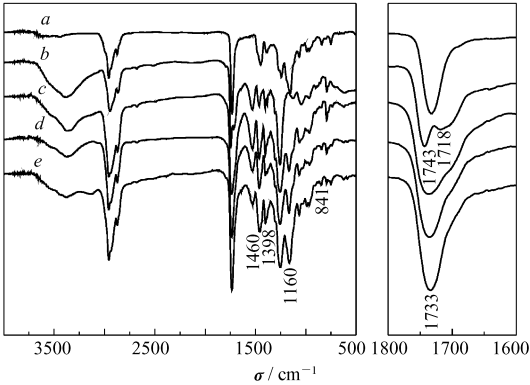


图 2 PUA 的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PUA

a. PUA-10; b. PUA-00; c. PUA-20; d. PUA-35; e. PUA-50

$1\,460\text{ cm}^{-1}$ 是亚甲基的变形振动吸收峰, $1\,380\text{ cm}^{-1}$ 为甲基的变形振动吸收峰, $1\,160\text{ cm}^{-1}$ 附近为脂肪族酯基的特征峰, 841 cm^{-1} 为丙烯酸单体共聚物特征峰。从 $1\,460$ 和 $1\,380\text{ cm}^{-1}$ 为亚甲基和甲基变形振动吸收峰可以看出,PUA-00谱图中甲基的C—H吸收峰强度和亚甲基的C—H吸收峰强度比较接近,而在其它PUA样品谱图中,亚甲基的C—H吸收峰明显强于甲基,且随AC质量分数的增加这种强度变化更明显,这是因为参与合成PA的一个丙烯酸丁酯分子含有3个 $-\text{CH}_2-$ 的原因。 $1\,160\text{ cm}^{-1}$ 处的C—O吸收峰强度随丙烯酸酯质量分数的增多而增强。由于样品在测试前经过处理,消除了未反应的丙烯酸酯单体以及丙烯酸酯自身共聚产物,因此 $1\,380$ 、 $1\,160$ 和 841 cm^{-1} 吸收峰的加强,说明随着反应前期丙烯酸酯单体质量分数的增加,产物PUA中PA的质量分数也随之增大。由于PUA-75复合乳液在合成过程中有微量沉淀出现,因此未对其进行测试。对比图中曲线可以发现,PUA-20的N—H吸收峰相对于PU偏向低波数,随着丙烯酸酯质量分数的继续增加N—H吸收峰又向高波数偏移,C=O的出峰由原先的 $1\,743$ 和 $1\,718\text{ cm}^{-1}$ 变成了1个单峰,出现在 $1\,733\text{ cm}^{-1}$,且随丙烯酸酯质量分数的增加而变得尖锐(图中 $1\,800\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 放大区域)。N—H出峰变化虽然较为复杂,但并不是没有规律。随着丙烯酸酯质量分数的增加共聚物中PA的质量分数也在增加,PU硬段氢键化作用先增强后减弱;硬段的有序度逐渐降低,反映在红外谱图上N—H吸收峰变弱变宽^[17](以 $3\,000\sim 2\,900\text{ cm}^{-1}$ 处的C—H伸缩振动峰为参照)。由于 $-\text{COO}^-$ 的质子接受能力比C=O的要强,所以在PU中N—H主要与 $-\text{COO}^-$ 形成氢键,只有少量的N—H与C=O形成氢键,随着丙烯酸酯单体的少量加入,PUA中的 $-\text{COO}^-$ 质量分数增多,从而N—H与 $-\text{COO}^-$ 形成氢键的几率也相应增大。同时,PU中C=O氢键化作用受到一定的限制,使得PU中氢键化的C=O峰偏向高波数。丙烯酸酯通过自由基聚合的方式接枝到PU分子链上,随着丙烯酸酯质量分数的进一步提高,PU上的支链长度变大,从空间位阻方面来看PUA分子链末端的空间位阻增大,进而阻碍了PU硬段N—H与软段及丙烯酸酯 $-\text{COO}^-$ 之间形成氢键,在图中表现为N—H吸收峰又向高波数偏移。PU分子链软硬链段热力学不相容,所以在体系中彼此聚集,而硬段因其内聚能较大含量较少,是以分散相形式存在于软段中,随着丙烯酸酯的加入分散相的浓度也逐渐增大,且和部分硬段发生了氢键化作用,所以PUA的硬段在大分子链中呈现更为复杂的分布和排列,从微观上表现为无序度增大^[18]。

综上所述,丙烯酸酯的加入在一定程度上阻碍了PU软硬链段的氢键化作用,促进了PU体系的微相分离。同时PU硬段与聚丙烯酸酯之间又可以形成少量的氢键,正是这种氢键化作用有利于PUA两组分之间保持良好的相容性。

2.4 不同PU/AC质量比PUA的TG(DTG)分析

图3为样品的热重(A)及其微商(B)曲线。在图3A中可看到,PUA热稳定性介于PU和PA之间,耐热性能相对于PU有所提高。PUA起始失重温度略高于PU,温度为 $292\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时PU失重10%,PUA热失重10%时温度为 $301\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当温度达到 $354\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,PU失重已达50%,PUA为36%,随着温度的继续升高

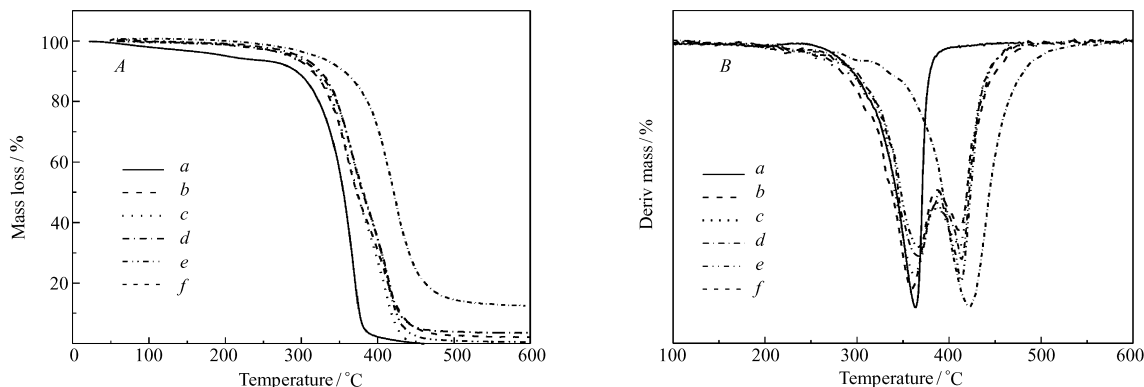


图3 PUA的热重及其微商曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of PUA

a. PUA-00; b. PUA-20; c. PUA-35; d. PUA-50; e. PUA-75; f. PUA-100

PU 失重可以达到 100%, PUA 失重总是小于 100%。在图 3B 中, PU 和 PA 均只有 1 个热分解峰, PUA 有 2 个热分解峰。表明 PU 的软硬链段是同时分解的^[19], PUA 的 2 个热失重分解峰, 分别对应 PU 和 PA 的失重阶段, 反映了 PUA 中两组分在加热过程中各自分解的特征^[20]。PU 和 PA 的热失重速率分别在 363 和 422 °C 达到最大, 而 PUA 微商曲线的第一阶段最大热失重温度为 366 °C, 第二阶段峰值为 412 °C。从 PUA 的微商曲线还可以看到, PUA-20 在 366 °C 处的峰面积明显大于在 412 °C 处的峰面积, 但随着 PA 质量分数的增加, PUA 样品在 366 °C 处的峰面积逐渐减少, 而 412 °C 处的峰面积逐渐增加, 当 AC 质量分数达到 50% (PUA-50) 时两处的峰面积几乎相等, 75% (PUA-75) 时 412 °C 处的峰面积已明显大于 366 °C 处的。这也从另一个方面说明了 AC 质量分数的增加引起 PUA 中 PA 质量分数的增大。

2.5 不同 PU/AC 质量比 PUA 的 DSC 分析

图 4 为 PU、不同质量分数 AC 的 PUA 的 DSC 曲线。由图 4 可见, PUA-00 软段玻璃化温度为 -34 °C, 其它 PUA 的玻璃化温度比 PUA-00 的略高。根据 FOX 方程^[21], 单体质量比 $m(\text{BA}):m(\text{MMA})=1:1$, 可以求得理论 PA 共聚物的玻璃化温度约为 -10 °C。随着 AC 质量分数的增加 PA 的质量分数提高, PUA 的玻璃化温度逐渐升高, 但 PUA 的玻璃化温度介于 PU 与 PA 的玻璃化温度之间。PU 高温区没有出现硬段玻璃化转变, 因为 PU 中软硬链段表现为热力学不相容, 软硬链段彼此聚集形成独立的微区, 硬段之间紧密排列, 且其含量相对于软段来说较少, 所以以分散相的形式存在于软段中, 当硬段微区的长度小于 50 nm 时, 其玻璃化转变不易在 DSC 测试中出现^[22]。共聚物 PUA-20、PUA-35 和 PUA-50 只出现 1 个玻璃化转变温度, PUA-75 分别在 -34 和 4 °C 出现了 2 个玻璃化温度, 这说明 AC 质量分数为 50%、35% 和 20% 的 PUA 复合乳液两组分间的相容性比较好, 组分间达到分子级混合形成的是均相体系, AC 质量分数为 75% 的 PUA 复合乳液组分间的相容性变差。对于 PU, 其软段上的 C=O 可以与其硬段上的 N—H 形成氢键, PA 中含有 C=O 也可以与 PU 硬段的 N—H 发生氢键化作用, 当少量丙烯酸酯单体加入时, PA 上的 C=O 会与 N—H 形成氢键, 这样就会打断 PU 分子原先软硬段之间形成的部分氢键然后再从新形成氢键, 使得硬段在软段中的分散度增加从而减弱了 PU 硬段的分子间作用力, 硬段微区含量的相对减少, 使得 PU 软段受到硬段的约束程度相应增加, PU 软段的玻璃化温度出现略微上升。随着丙烯酸酯量的进一步增多, 交联型 PUA 共聚物形成几率增大, 分子间软硬链段作用力增加, 阻碍了软段的单键内旋转, 柔性降低, 链段运动变得相对困难, 从图中可以看出, PUA-35 的玻璃化温度比 PU 高出了 12 °C, 表明 PA 与 PU 之间具有一定的相互作用。当丙烯酸酯质量分数超出 PU 时, PUA-75 的 DSC 曲线出现了 2 个玻璃化转变, 分别接近 PU 和 PA 的玻璃化温度, 此时 PU 与 PA 相容性变差。

2.6 PUA 样品的力学及耐水性能

图 5 给出了样品拉伸过程的应力-应变曲线。具体参数列于表 2。表 2 列出了不同质量分数 AC 的 PUA 胶膜的力学、耐水性能数据。由表 2 可见, PU 的弹性模量为 16.4 MPa, PA 的弹性模量为

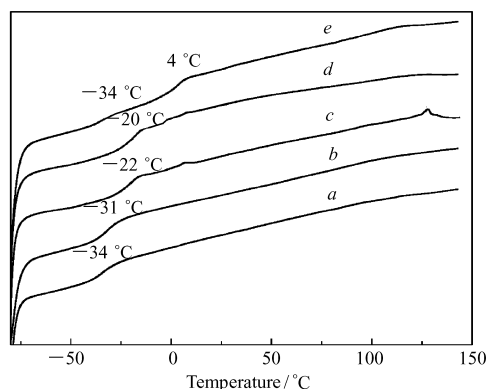


图 4 PUA 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of PUA

a. PUA-00; b. PUA-20; c. PUA-35; d. PUA-50; e. PUA-75

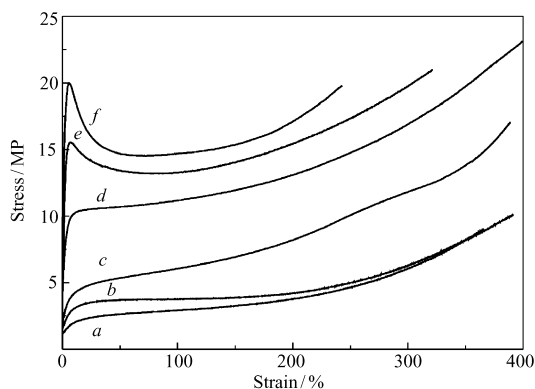


图 5 PA、PU 和 PUA 胶膜的应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves for the PA, PU and hybrid latex films

a. PUA-00; b. PUA-20; c. PUA-35; d. PUA-50; e. PUA-75; f. PUA-100

58.1 MPa,PUA 的弹性模量介于 PU 和 PA 之间,且随着共聚物中 PA 质量分数的增加 PUA 乳胶膜的弹性模量逐渐提高。而拉伸强度、断裂伸长率则是呈先增加后减小的趋势。尤其当 AC 的质量分数达到 50% 时 PUA 的拉伸强度和断裂伸长率达到最大,分别为 23.7 MPa 和 408%,均超出了 PU、PA 纯组分。这是因为 PA 上的 C=O 可以和 PU 硬段上的 N—H 之间形成氢键增加了 PUA 中物理交联点的密度,从而提高了材料的力学性能^[23]。同时 PUA 复合乳液是自由基引发双键聚合的,PU 是双键封端的大分子单体,所以聚合时 PU 和 PA 之间会形成部分交联结构,随着 PA 质量分数的增多这种交联结构也会增多,这时 PUA 交联结构对胶膜力学性能的影响就会起到主要作用,从而也提高了材料的力学性能。PUA-75 的力学性能与 PUA-50 比却有所下降,从表 1 可知,PUA-75 乳液中出现微量沉淀,这表明当 AC 的质量分数增加到一定程度时,乳胶粒子之间出现粘接,PU 与 PA 之间的相容性变差,交联度的增加(包括物理交联),使分子链相互贯穿变得困难,因而力学性能又有所下降。

表 2 不同质量分数 AC 对胶膜力学性能及耐水性的影响

Table 2 Effect of AC mass diffraction on the glue film's mechanical and water resisting properties

Samples	Elasticity modulus/MPa	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Water absorption/%
PUA-00	16.4	9.0	365	11.3
PUA-20	19.6	10.1	390	7.5
PUA-35	25.2	17.1	389	6.1
PUA-50	39.3	23.7	408	5.7
PUA-75	47.6	21.1	321	5.8
PUA-100	58.1	19.8	243	5.4

PUA 胶膜吸水率表现为随 AC 质量分数增加,胶膜吸水率降低,耐水性增加,但当 AC 质量分数达到 35% 时吸水率已不再降低。WPU 以聚酯为软链段,含有亲水基团,耐水性不好遇水会发白发涨,共聚物中 PA 以接枝的形式挂在 PU 上,PU 与 PA 之间是以化学键的形式结合在一起,而且二者之间还通过氢键作用相互缠绕在一起。AC 质量分数的增多 PA 质量分数提高必将增加共聚物分子链中的疏水链段,降低 PU 亲水基团所占的比例以及氨基甲酸酯的相对浓度(氨基甲酸酯的极性较大,与水形成氢键的能力比酯基强),从而提高了乳胶膜的耐水性能。当 PA 质量分数增加到一定程度时,胶膜表面的疏水链段达到饱和,使得胶膜的吸水率不再下降。由此可见,适量加入 PA,可有效改善 PU 的耐水性能。

总之,通过接枝反应的丙烯酸酯改性水性聚氨酯所得 PUA 复合乳液,由于加入丙烯酸酯,乳液粒径变大,分子链中的链段间氢键相互作用也发生变化,其胶膜耐热性、耐水性和力学性能均得到显著提高。

2.7 PUA 乳液的其它性能

由表 3 可以看出,随着 AC 质量分数的增加 PUA 粘度逐渐下降,表干和实干时间总体上呈减少趋势,附着力变好。在一定固含量下,随着 AC 质量分数的增加,PUA 中—COOH 的含量逐渐减少不能够很好的包覆疏水链段,为了保持粒子的核壳结构,几个核壳乳胶粒子会溶成一个大的核壳乳胶粒子。从而胶粒数量减小,乳胶粒的粒径逐渐增大,总表面积减小,与水之间的亲和力减弱,所以粘度逐渐下降;而粘度的减小,水分子的扩散速度会变快,干燥时间减少。

表 3 不同 AC/PU 质量比 PUA 乳液的其它性能

Table 3 Properties of PUA with different mass ratios of AC/PU

Samples	Viscosity/(mPa·s)	Adhesive power	Surface dry/min	Hard dry/h
PUA-00	165.7	2~3	26	4
PUA-20	136.2	2	23	2.5
PUA-35	118.3	2	21	2
PUA-50	108.5	1	22	2
PUA-75	81.6	1	19	1.5

3 结 论

采用大分子不饱和单体法合成了具有核壳结构的 PUA 复合乳液,AC/PU 质量比不同对乳液性能

有很大影响。在一定范围内随着 AC 质量分数的增加乳胶粒子粒径变大,胶膜耐热性能、力学性能等均有明显提高,吸水率一开始随着 AC 质量分数的增加而降低,当达到 50% 后已不在降低。同时,随着 AC 质量分数的增加乳液干燥时间变短,粘度下降,胶膜附着力变好。

参 考 文 献

- [1] LI Fuya, FU Heqing, HUANG Hong, *et al.* Research Progress of the Modification of Waterborne Polyurethane Adhesive[J]. *Chinese Adhes*, 2007, **16**(2):45-50 (in Chinese).
李付亚,傅和青,黄洪,等. 水性聚氨酯胶黏剂改性研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2007, **16**(2):45-50.
- [2] CHEN Liang, LV Mangeng. Progress in Waterborne Acrylate Modified Polyurethane[J]. *Paint Coat Ind*, 2005, **35**(3):39-44, 63 (in Chinese).
陈梁,吕满庚. 丙烯酸改性水性聚氨酯研究进展[J]. 涂料工业, 2005, **35**(3):39-44, 63.
- [3] ZHANG Xudong, QU Jinqing, CHEN Huanqin. Progress in Study and Preparation of Polyurethane-acrylate Hybrid Emulsions[J]. *Synth Mater Aging Appl*, 2003, **32**(4):31-35 (in Chinese).
张旭东,瞿金清,陈焕钦. 聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2003, **32**(4):31-35.
- [4] Sahmitt F, Wenning A, Weiss J V. Recent Development in Aqueous Two-component Polyurethane Coating[J]. *Prog Org Coat*, 2000, (40):99-105.
- [5] CHEN Xiangrong, DING Xiaobin, ZHENG Zhaohui, *et al.* Progress in the Study and the Preparation of the Compound Emulsion of Polyurethane-Polyacrylate[J]. *J Funct Polym*, 2001, **14**(1):127-132 (in Chinese).
陈向荣,丁小斌,郑朝辉,等. 聚氨酯/聚丙烯酸酯复合乳液的研究进展[J]. 功能高分子学报, 2001, **14**(1):127-132.
- [6] CHEN Wei, ZHANG Yan, HUANG Yiping, *et al.* Waterborne Polyurethane Modified by Hydroxyl-Terminated Polyacrylate [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2010, **27**(8):875-881 (in Chinese).
陈炜,张炎,黄毅萍,等. 端羟基聚丙烯酸酯改性水性聚氨酯[J]. 应用化学, 2010, **27**(8):875-881.
- [7] CHEN Yihong, HUANG Jianying, CHU Jiayan, *et al.* Preparation of UV-Curable Polyurethane Acrylate [J]. *J Xiamen Univ*, 2006, **45**(3):371-374 (in Chinese).
陈一虹,黄剑莹,褚佳岩,等. 聚氨酯丙烯酸酯的合成和性能研究[J]. 厦门大学学报, 2006, **45**(3):371-374.
- [8] XIA Yuzheng, LONG Denglian, SHI Shuxian, *et al.* Synthesis and Characterization of Mono-Capped Polyurethane-Acrylate Macromonomer with a Vinyl Group[J]. *Mod Chem Ind*, 2009, **29**(5):370-374 (in Chinese).
夏宇正,龙登莲,石淑先,等. 双键单封端聚氨酯丙烯酸大分子单体的合成及表征[J]. 现代化工, 2009, **29**(5):370-374.
- [9] ZHU Xiaoli, JIANG Xubao, ZHANG Zhiguo, *et al.* Effect of Hydroxyethyl Acrylate on the Properties of Polyurethane-Acrylics Hybrid Latexes[J]. *Acta Chim Sin*, 2009, **67**(8):850-856 (in Chinese).
朱晓丽,姜绪宝,张志国,等. 丙烯酸羟乙酯对丙烯酸酯改性水性聚氨酯性能的影响[J]. 化学学报, 2009, **67**(8):850-856.
- [10] ZHU Zaisheng, LV Guangyong. Emulsion Copolymerization of MMA/BA in the Presence of Polyurethane Reactive Emulsifier [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2004, **21**(11):1202-1204 (in Chinese).
朱再盛,吕广镛. 聚氨酯型反应性乳化剂存在下 MMA/BA 的乳液聚合[J]. 应用化学, 2004, **21**(11):1202-1204.
- [11] Chai S L, Jin M M. Comparative Study Between Core-Shell and Interpenetrating Network Structure Polyurethane/Polyacrylate Composite Emulsions[J]. *Eur Polym*, 2008, (44):3306-3313.
- [12] XIA Junrong, LIU Jiao, PAN Zhaoqi, *et al.* Effects of the Structure and Properties of Polyurethane-acrylic Hybrid Emulsion [J]. *J Funct Polym*, 2005, **18**(3):399-404 (in Chinese).
夏骏嵘,刘娇,潘肇琦,等. 聚氨酯-丙烯酸酯杂化乳液结构与性能的影响[J]. 功能高分子学报, 2005, **18**(3):399-404.
- [13] Athawale V D, Kulkarni M A. Preparation and Properties of Urethane/Acrylate Composite by Emulsion Polymerization Technique[J]. *Prog Org Coat*, 2009, (65):392-400.
- [14] Hirose M, Zhou J H. The Structure and Properties of Acrylic-Polyurethane Hybrid Emulsions[J]. *Prog Org Coat*, 2000, **38**(1):27-34.
- [15] Lu Y S, Larock Richard C. New Hybrid Latexes from A Soybean Oil-Based Waterborne Polyurethane and Acrylics via Emulsion Polymerization[J]. *Biomacromolecules*, 2007, **8**(10):3108-3114.
- [16] Luo N, Wang D N. Hydrogen-bonding Properties of Segmented Polyether Poly (urethane urea) Copolymer [J].

Macromolecules, 1997, **30**(15):4405-4409.

- [17] Fang S M, Gao L J. Synthesis and Characterization of Excellent Transparency Poly(urethane-methacrylate)[J]. *J Appl Polym Sci*, 2009, **111**:724-729.
- [18] LI Zhihua, ZHENG Ziqiao. Analysis in Structure of Complex Emulsion Particle of Urethane-acrylic Polymer[J]. *Chinese J Synth Chem*, 2000, **8**(4):339-343(in Chinese).
李芝华, 郑子樵. 聚氨酯-聚丙烯酸树脂的合成及表征[J]. 合成化学, 2000, **8**(4):339-343.
- [19] JIANG Zhi, YUAN Kaijun, LI Shufen, *et al.* Study of FTIR Spectra and Thermal Analysis of Polyurethane[J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2006, **26**(4):624-628(in Chinese).
江治, 袁开军, 李疏芬, 等. 聚氨酯的 FTIR 光谱和热分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, **26**(4):624-628.
- [20] Kayaman A N, Demirci R. UV Curable Interpenetrating Polymer Networks Based on Acrylate/Vinylether Functionalized Urethane Oligomers[J]. *Radiat Phys Chem*, 2005, **73**(5):254-262.
- [21] HE Manjun, ZHANG Hongdong, CHEN Weixiao. Polymer Physics[M]. Shanghai:Fudan University Press, 2008:107-110 (in Chinese)
何曼君, 张红东, 陈维孝. 高分子物理[M]. 上海:复旦大学出版社, 2008:107-110.
- [22] Seymour R W, Cooper S L. Thermal Analysis of Polyurethane Block Polymers[J]. *Macromolecules*, 1972:48-52.
- [23] Song C M, Yuan Q L. Effect of The Content of Urea Groups on The Particle Size in Water-borne Polyurethane or Polyurethane/Polyacrylate Dispersions[J]. *Colloid Polym Sci*, 2004, **282**(6):642-645.

Synthesis and Characterization of Core-shell Acrylic/ polyurethane Emulsion with Unsaturated Macromolecule Monomer Method

LI Hao^a, CHEN Guangmei^b, CHEN Wei^a, ZHANG Mingyue^a, XU Gewen^a, HUANG Yiping^{a*}

(^a*School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Key Laboratory of
Environment-Friendly Polymer Materials of Anhui Province, Hefei 230039;*

^b*Material and Chemical Engineering Department of Anhui Institute of Architecture and Industry, Hefei)*

Abstract Acrylic/polyurethane (PUA) hybrid emulsion has been prepared by water-borne polyurethane (WPU) modified with acrylic resin. A method for adding different mass fraction of acrylic (AC) into polyurethane (PU) polymers is proposed and verified through designed experiments. With increasing the polyacrylate (PA) mass fraction in the copolymer, the appearance of the emulsion changes from transparent to opacity, in the meantime, the particle size is increased. The TEM result reveals that PUA latex particles present clear core-shell structure and regular shape, and the size distribution is within the range of 60 ~ 120 nm. The results of FTIR indicate that the hydrogen bonding effect of PU hard segment first increased and then decreased, while the ordering of hard segment decreased with increasing the AC mass fraction. Compatibility and degree of mixing were developed under 75% AC added in copolymers. With increasing PA mass fraction, one glass transition temperature existed in the copolymers before the content of AC arrived 75%. Thermogravimetric analysis (TGA) shows that the temperatures for the maximal thermal mass-loss rate rose from 363 °C to 412 °C, and water absorption for samples decreased from 11.3% to 5.7% with the increase of AC fraction. Additionally, the elasticity modulus of PUA was raised from 16.4 to 47.6 MPa, while the tensile strength was increased from 9.0 to 23.7 MPa, and the elongation at break changed from 365% to 408%. Furthermore, the composite latex viscosity is decreased, and the drying time is shortened, while glue film adhesion force becomes better.

Keywords water-borne polyurethane, unsaturated macromolecules monomer, hybrid emulsion, graft copolymerization