

文章编号 :0253-9721(2006)01-0038-04

丙烯酸酯改性聚氨酯无皂乳液聚合的研究

杨建军¹, 吴庆云¹, 张建安¹, 吴明元¹, 甄海廷², 王桂琴²

(1. 安徽大学 化学化工学院 安徽省绿色高分子材料重点实验室, 安徽 合肥 230039;

2. 无锡市万力粘合材料厂, 江苏 无锡 214028)

摘要 采用无皂乳液聚合方法, 用丙烯酸酯单体对含 C—C 双键的水性聚氨酯进行接枝共聚改性, 制得丙烯酸酯改性聚氨酯无皂乳液。探讨了反应温度、引发剂用量及搅拌速率对反应的影响; 用红外光谱(IR)和透射电镜(TEM)等方法对制备的乳液粒子的形态结构及有关性能进行了分析和表征。结果表明, 同改性前的聚氨酯乳液相比, 丙烯酸酯改性聚氨酯无皂乳液的粒径明显增大, 耐水性、耐溶剂性和抗拉强度都明显提高。

关键词 水性聚氨酯; 丙烯酸酯改性; 无皂乳液聚合; 接枝共聚

中图分类号: TQ630.1 文献标识码: A

Study on polymerization of acrylic modified polyurethane soap-free emulsion

YANG Jian-jun¹, WU Qing-yun¹, ZHANG Jian-an¹, WU Ming-yuan¹, ZHEN Hai-ting², WANG Gui-qin²

(1. The Key Laboratory of Environment-Friendly Polymer Materials of Anhui Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei, Anhui 230039, China; 2. Wuxi Wan Li Adhesive Materials Factory, Wuxi, Jiangsu 214028, China)

Abstract An aqueous polyurethane-polyacrylate hybrid emulsion was prepared by soap-free emulsion polymerization of aqueous polyurethane emulsion with C—C double bond modified with acrylic monomer through grafting copolymerization. The morphology and properties of composite particles of the prepared emulsion were studied with IR and TEM etc. The influences of reaction temperature, amount of initiator and agitating rate on grafting copolymerization were investigated. Compared with the unmodified polyurethane emulsion, the particle size of the prepared emulsion became larger significantly and its tensile strength, resistance to water and solvent were remarkably improved.

Key words aqueous polyurethane; acrylic modification; soap-free emulsion polymerization; grafting copolymerization

聚氨酯(PU)乳液涂层具有防水透湿、柔软耐磨等功能, 在织物涂层、皮革涂层中已得到广泛应用, 但存在着耐水性差、耐气候性不佳等缺点。而丙烯酸酯(PA)乳液涂层具有较好的耐水性、耐气候性等性能, 但也存在硬度大、手感差、不耐溶剂等缺点。若用 PA 改性 PU 水分散体, 则能综合二者的优点, 拓宽其应用范围, 因而近年来较受关注^[1-4]。

大多数聚合物乳液使用的小分子乳化剂在成膜过程中, 易于向膜-空气和膜-底材界面迁移聚集, 对涂膜的耐水性、附着力和光泽度等性能产生负面影响^[5]。为此, 近年来开发了无皂乳液聚合工艺, 即聚合过程中采用的是高分子反应性乳化剂, 其极性基

团(如—COONH₂)接枝在聚合物链节上形成一个不分离的整体, 双电子层相当稳定, 因此乳液的稳定性就大大提高。

本文采用具有自乳化功能的二羟甲基丙酸、聚醚、TDI 与甲基丙烯酸羟丙酯反应生成 PU 种子乳液, 再使其与 PA 单体发生接枝共聚, 制得 PA 改性 PU(PUA)无皂乳液。制备的无皂乳液耐水性、耐溶剂性及力学性能等均优于市售的未改性 PU 乳液。

1 实验部分

1.1 主要材料

聚醚二元醇 N₂₁₀, 工业品, 南京金陵石化二厂;

TDI(80/20),工业品,德国拜耳公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸(AA),均为工业品,上海高桥石化三厂;二羟甲基丙酸(DMPA),瑞典 Perstorp;一缩二乙二醇(DEG)、甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)、三乙胺(TEA)、丙酮、过硫酸钾($K_2S_2O_8$),分析纯;去离子水,自制。

1.2 无皂乳液制备

1.2.1 PU种子乳液的制备

在三口烧瓶中加入 N_{210} 、TDI,升温至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温反应 2 h;降温至 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$,加入 DMPA、DEG、HPMA,保温反应 3 h,降温至 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,加入丙酮和 TEA,在强烈搅拌下加水分散,制得 PU 种子乳液。

1.2.2 PUA 无皂乳液的制备

在四口烧瓶中加入制备好的 PU 种子乳液,升温并搅拌,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,滴加 PA 混合单体和 $K_2S_2O_8$,2 h 滴加完毕,在 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温反应 2 h 后,冷却出料。

1.3 性能测试

1.3.1 胶膜制备

将 PUA 无皂乳液在聚四氟乙烯板上流延成膜,放入烘箱中,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘 2 h,制备出厚度约为 1 mm 的胶膜。

1.3.2 吸水率测定

称取质量为 W_1 的乳胶膜,浸入去离子水中,室温下放置 24 ~ 72 h 后取出,拭去表面水分,质量为 W_2 ,吸水率可按式计算:

$$W = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%$$

1.3.3 力学性能测试

用 LF1000 型拉力机测定抗拉强度和断裂伸长率,拉伸速度为 300 mm/min 。

1.3.4 粒子形态测定

用磷钨酸染色,在 JEM100SX 型透射电镜(TEM)下检测乳液粒子形态。

1.3.5 红外光谱(IR)

用 Nicolet870 型红外光谱仪测定膜的红外光谱。

2 结果与讨论

2.1 PUA 合成过程中的影响因素

2.1.1 聚合温度的影响

PUA 无皂乳液聚合温度是一个十分重要的控制指标。实验表明,温度控制在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,诱导期延长,

残存的单体含量高;当温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,引发剂的分解速率过快,反应剧烈,放热难以及时排出,凝胶率较大,时有“抱轴”情况出现;温度控制在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时,反应容易控制。

2.1.2 引发剂的影响

PUA 无皂乳液聚合常用水溶性过硫酸盐做引发剂。实验中发现,引发剂用量太小,反应不完全,单体残留量很大;引发剂用量太大,则易使乳液粒子变粗,稳定性差。本文中 $K_2S_2O_8$ 用量取 PA 单体的 0.4% ~ 0.6% ,可使制备的乳液粒径较小,稳定性好。

2.1.3 搅拌速率的影响

在 PUA 无皂乳液聚合中,搅拌速率对反应体系稳定性及产品的收率、质量有重要的影响。当搅拌速率太低时,单体分散不好,局部过浓易发生本体聚合,导致凝胶的产生;搅拌速率过高,易使聚合体系稳定性丧失,出现破乳和凝胶。一般搅拌速率控制在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ r/min 。

2.2 丙烯酸酯单体的影响

PU 种子乳液可与多种 PA 单体加以组合,合成出不同性能要求的 PUA 无皂乳液。单体按照玻璃化转变温度(T_g)的高低可分为软单体和硬单体,不同单体其性能不同。例如硬单体 MMA 的 T_g 高,其硬度高,较脆;软单体 BA 的 T_g 低,膜较软,柔韧性较好;还有一类属于功能性单体,如 HPMA、AA,可提高树脂的附着力、耐溶剂和耐油性能,但功能性单体的用量一般不超过单体总量的 5% 。实验选择硬单体 MMA,软单体 BA 和 EA,则 PUA 涂膜的耐候性和柔韧性较好。

2.3 丙烯酸酯用量对 PUA 力学性能的影响

PUA 的拉伸强度与 PA 的种类及配比、合成条件及 PU 的结构等因素有关。本文只考虑 PA 用量对 PUA 力学性能的影响,结果如表 1 所示。

表 1 PUA 的拉伸强度和断裂伸长率

PU/PA 配比	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
1/0	2.82	1.273
1/1	3.26	1.125
1/1.5	3.54	1.089
1/2	3.78	920

由表 1 可知,随着 PA 用量的增加,PUA 的拉伸强度逐渐增大,断裂伸长率则逐渐减小,且拉伸强度

均大于 PU,断裂伸长率都小于 PU。由此可见,随着 PA 用量的增加,PA 改性 PU 涂膜的力学性能得到提高,共聚改性的效果比较明显。

2.4 吸水性

PU/PA 配比不同时,制备的 PUA 无皂乳液涂膜的吸水率测定结果见表 2。

表 2 耐水性浸泡实验结果

PU/PA 配比	吸水率/ %		
	24 h	48 h	72 h
1/0	168	196	226
1/1	23.3	28.6	39.7
1/1.5	20.4	26.3	31.7
1/2	11.3	15.1	19.1

由表 2 可知,随着 PA 用量的增加,PUA 的吸水率逐渐减小,说明 PA 的引入极大地改善了 PU 的耐水性。这是因为二组分的相容性较好,促进了二者分子链之间的相互贯穿和缠结。水分子无论对其中哪一组分的作用均受到 2 种组分的共同牵制,大大提高了对水的抵抗能力。

2.5 耐溶剂性和耐碱性

PUA 无皂乳液以及纯 PU 乳液耐化学性的结果见表 3。

表 3 PUA 材料耐化学介质浸泡结果

样品	耐碱性	耐甲苯性	耐丁酮性
PUA	几乎不溶胀	溶胀	溶胀
PU	溶解	严重溶胀	溶解

注:实验条件 25 ℃,24 h。

由表 3 可知,1) PU 的耐溶剂性很差,但是通过 PA 的改性,大大增强了 PUA 耐溶剂性。原因是由于 2 种聚合物之间的相互缠结与贯穿,不仅增强了它们之间的结合力,而且提高了它们抗溶剂分子的渗入与溶剂化作用。2) PU 的耐碱性很差,很快溶解。这是因为 PU 分子链上有一定量的羧基,与碱反应形成水溶性好的羧基阴离子。此外,主链结构中有很多氨基、甲酸酯基、脲基等。碱对这些官能团的水解有促进作用。PUA 有较好的耐碱性,这是因为 PUA 在 PU 硬链段与 PA 分子链之间形成化学键,提高了这 2 种链之间的相容性。另外,PU 链耐碱性最弱的基团大多在硬链段中,PA 与 PU 的相容性提高,将对 PU 硬链段起到更有效的保护作用。

2.6 乳液粒径及形态

PU 和 PUA 乳液的形态和粒径如图 1 所示。由

图 1(a) 可见,PU 颗粒形态不规则,大小不等,分散性较大,测得 PU 颗粒的粒径为 10~80 nm。由图 1(b) 可见,PUA 共聚物颗粒具有球形外观,形成了明显的夹心型结构,粒径分布较均匀,测得粒径为 120~150 nm。

由图 1 可知,PUA 乳液的粒径是 PU 乳液的 2 倍多,且粒径分布较均匀。由此说明,PU 链段上含有能和 PA 单体进行自由基聚合的 C—C 双键,当 PA 单体以 PU 乳液为种子乳液进行无皂乳液聚合时,PA 单体能进入 PU 颗粒内部溶胀并进行自由基聚合反应,形成了接枝状态的聚合物。

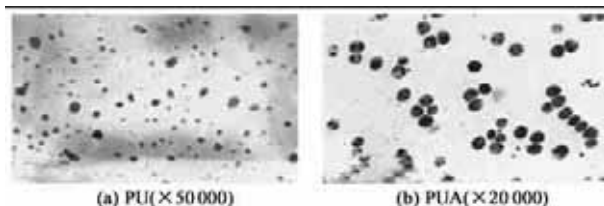


图 1 PU 与 PUA 的透射电镜图

2.7 红外光谱表征

图 2 为 PUA 的 IR 谱图,其中在 2 274 cm^{-1} 处的 —NCO 基伸缩振动峰消失,说明体系中异氰酸酯已反应完全,并在 3 340 cm^{-1} 处出现 N—H 伸缩振动峰,在 1 727 cm^{-1} 处出现羰基(C=O)的伸缩振动特征峰,在 1 162 cm^{-1} 处出现了氨基的碳氧键(C—O—)的伸缩振动峰,在 1 100 cm^{-1} 处出现醚键(C—O—C)的伸缩振动峰,在 2 946 cm^{-1} 处出现甲基的伸缩振动峰,由此可证实 PUA 接枝共聚物的结构。

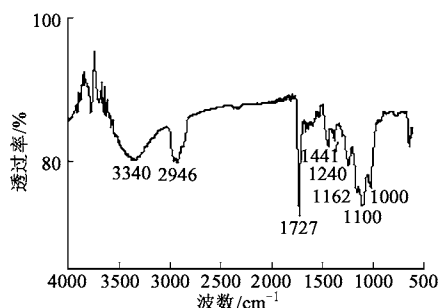


图 2 PUA 的红外谱图

3 结 论

1) 当 PA 单体与含有 C—C 双键的 PU 乳液进行无皂乳液聚合时,在 80~85 ℃ 左右,引发剂用量为单体的 0.4%~0.6%,搅拌速率为 150~250 r/min ,反应比较平稳,PUA 无皂乳液的储存稳定性好。

2) 通过 IR、TEM 分析表明,与改性前的 PU 乳液相比,PUA 无皂乳液的粒径明显增大,形成了夹心型的结构,证实存在 PUA 接枝共聚物。

3) 改性后的 PUA 无皂乳液,改善了 PU 乳液的耐水性、耐甲苯性、耐丁酮性和耐碱性,提高了 PU 的力学性能,共聚改性的效果比较明显。 FZXB

参考文献:

- [1] 蔡斯让,郭宁,张瑞珠,等.丙烯酸酯接枝共聚改性聚氨酯乳液的结构与性能[J].涂料工业,2002,(6):2 - 14.
- [2] Yoshihiro Okamoto, Yoshiki Hasegawa, Fumio Yoshino. Urethane/acrylic composite polymer emulsions[J]. Progress in Organic Coatings,1996,29:175 - 182.
- [3] 李延科,桑鸿勋,凌爱莲.丙烯酸酯—聚氨酯改性乳液的性能研究[J].中国胶粘剂,2001,10(6):1 - 10.
- [4] Matsumura A, Ooshita A, Sato T. Water-Dispersed Resin Compositions Containing Acrylic Polyurethanes.日本专利,JP10204134,1998.
- [5] 刘锦,郑朝晖,丁小斌,等.碱溶性三元无规共聚物的表面活性[J].应用化学,2004,21(10):1038 - 1041.