

# 高固体含量水性聚氨酯丙烯酸酯复合乳液的合成与性能

李韶茂, 瞿金清, 陈焕钦

(华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州, 510640)

**摘要:**采用偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 阴离子聚氨酯水分散体(PUD)为乳化剂和反应物, 与甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA)通过乳液共聚合制备高固体含量聚氨酯丙烯酸酯复合乳液(PUA)。研究提高 PUA 乳液固体含量的途径, 讨论单体种类和添加量对 PUA 乳液与涂膜性能的影响, 并采用热重分析(TGA)和傅里叶红外光谱(FT-IR)对 PUA 涂膜的热稳定性和结构进行表征。研究结果表明: 将 PUD/丙烯酸酯单体以 6 000 r/min 的转速分散 20 min, 在 70 ℃ 热聚合 1~2 h, 后期追加单体质量分数为 0.70% 的 AIBN 能提高 PUA 乳液的固体含量达 45% 以上; 在  $m(\text{PUD})/m(\text{单体})=1:1.2$ ,  $m(\text{MMA})/m(\text{BA})=2:1$  条件下合成的 PUA 涂膜拥有优异涂膜性能: 涂膜的吸水率为 15.5%, 吸碱率为 7.9%, 吸醇率为 28.9%, 摆杆硬度为 0.75 和耐低温冷脆性(-20 ℃, 3 d, 涂膜不开裂); MMA 与 BA 复合能明显提高 PUA 涂膜热稳定性。

**关键词:** 聚氨酯丙烯酸酯杂合乳液; 高固含量; 耐水性

中图分类号: TQ 630.6

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2010)01-0090-07

## Synthesis and properties of high solid contents polyurethane-acrylate hybrid emulsions

LI Shao-mao, QU Jin-qing, CHEN Huan-qin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** High solid contents waterborne polyurethane-acrylate hybrid emulsions (PUA) were synthesized by emulsion copolymerization of aqueous polyurethane dispersion (PUD) and acrylic monomers including methyl methacrylate (MMA) and butylacrylate (BA) in the present of azodiisobutyronitrile (AIBN) using PUD as an emulsifier and a reactant. The preparation methods of high solid contents emulsions were investigated. The effects of monomer categories and contents on the PUA properties were studied. Meantime, the structures and properties of PUA were characterized by FTIR spectra and thermal gravimetric analysis (TGA). The results show that PUA emulsions with high solid contents up to 45% are obtained when PUD/monomers are dispersed at 6 000 r/min rotation speed for 20 min and thermal polymerized at 70 ℃ for 1-2 h and 0.70% AIBN is added as a post-addition initiator. PUA films display good performance including 15.5% water absorption, 6.9% alkali absorption, 22.6% ethanol absorption, 0.75 hardness, and good low temperature crack-resistance (-20 ℃, 72 h, film surface no crack) when the mass ratio of PUD/ monomers and MMA/BA are 1:1.2 and 2:1, respectively. The PUA films containing MMA and BA display good thermal stability.

**Key words:** polyurethane-acrylate hybrid emulsion; high solid content; water-resistance

随着人们环保意识的提高与各国实施的环保法规日益严格, 使用水性木器涂料已成为人们的共识<sup>[1-4]</sup>。

水性木器涂料所用的聚合物乳液包括聚丙烯酸酯乳液(PA)、聚氨酯水性分散体(PUD)和聚氨酯丙烯酸酯杂合

收稿日期: 2009-01-16; 修回日期: 2009-05-10

基金项目: 粤港关键领域重点突破项目(TC04B494-4)

通信作者: 瞿金清(1970-), 男, 湖北洪湖人, 副研究员, 从事精细化学品的合成与性能研究; 电话: 020-87110247; E-mail: cejqqu@scut.edu.cn

乳液(PUA)<sup>[5-8]</sup>。PUA 乳液由于其优异的性能已成为水性木器涂料的主流品种。对具有 PUA 乳液的性能与合成工艺以及水性木器涂料<sup>[9-11]</sup>进行系统研究很有意义。目前,水性木器涂料占有的市场份额依然不到 5%,与溶剂型产品相比,它具有耐低温性能不好(在-20 以下易脆裂)、硬度不高(摆杆硬度在 0.70 以下)、耐污染性不好(耐水性、耐碱性和醇性差)等缺点<sup>[12-13]</sup>,特别是乳液和涂料的固体含量较低(33%~35%),干燥时间很长,同时,涂膜外观质量不好。

提高 PUA 的固体含量一般将 PA 与 PU 或 PUA 共混,但存在涂膜的透明度不高、物理和化学性能不好等缺点,且对固体含量提高有限。可以先制备高固体含量的 PUD,以此为基础制备 PUA,但因 PUD 的黏度过大导致后期乳液聚合困难<sup>[14-15]</sup>。目前没有较好的方法提高 PUA 乳液的固体含量。在此,本文作者采用改性的 PUD 乳液作为乳化剂和反应物,优化 PUD 与丙烯酸酯单体的乳液聚合工艺,得到固体含量达到 45%以上的 PUA 乳液,优化单体的配比,以提高 PUA 涂膜的耐低温冷脆性和耐化学介质性。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验原料为:阴离子型环氧改性聚氨酯分散体(PUD)按照文献<sup>[9-10]</sup>中的方法合成,固含量为 33%,由广东嘉宝莉化工有限公司提供;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)和甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),为工业品,由日本三井化学公司生产;偶氮二异丁腈(AIBN),为分析纯,由广州化学试剂厂生产。过硫酸钾(APS)和丙酮,为分析纯,由广州新建精细化工厂生产。上述药品不经纯化直接使用。

### 1.2 PUA 的制备

将 PUD、丙烯酸酯单体和适量水加入到分散桶中,在高速分散机下乳化适当时间,再把分散后的乳液加入到装有温度计、搅拌器、回流冷凝器和恒压漏斗的 500 mL 四口烧瓶中,在氮气保护下升温至 70~80 ℃,保温一定时间后滴加 AIBN 的丙酮溶液,控制滴加速度使其在 2 h 内滴完,再追加少量的 AIBN 丙酮溶液,保温 1 h 后测单体转化率,合格后用旋转真空蒸发器脱去丙酮得到 PUA 复合乳液,检测乳液和涂膜性能<sup>[11]</sup>。

### 1.3 膜的制备

将定量 PUA 乳液倒入玻璃皿中(干膜厚度约 1

mm),于室温干燥 24 h 后,在 50 ℃ 恒温干燥箱内干燥 48 h。冷却后将膜取下,放入干燥箱备用。

## 1.4 性能分析与测试

### 1.4.1 乳液固含量测试

称取一定质量的待测乳液,在 50 ℃ 恒温干燥箱中干燥至恒重,称量干膜质量。乳液的固含量( $w_t$ )按下式进行计算:

$$w_t = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中: $m_0$ 为称取乳液的质量; $m_1$ 为乳液完全干燥后的涂膜质量。

### 1.4.2 单体转化率的测试

测得 PUA 乳液的固含量后,其单体转化率( $x_m$ )则可以按式(2)计算。

$$x_m = \frac{m \times w_t - m_2 \times w_{t1}}{m_3} \times 100\% \quad (2)$$

其中: $m$ 为合成的 PUA 乳液的质量; $m_2$ 为加入的 PUD 的质量; $m_3$ 为加入的丙烯酸酯单体的总质量; $w_{t1}$ 为 PUD 的固含量。

### 1.4.3 硬度测试

用天津市材料试验机厂的 QBY 摆杆式漆膜硬度计测试涂膜的摆杆硬度。

### 1.4.4 涂膜耐水性测试

将薄膜制成长×宽×高为 60 mm×60 mm×1 mm 的试样<sup>[15]</sup>,在去离子水中浸泡 24 h,擦干表面水后按下式测定涂膜的吸水率( $w_w$ )。

$$w_w = \frac{m_4 - m_5}{m_5} \times 100\% \quad (3)$$

其中: $m_5$ 为涂膜初始质量; $m_4$ 为浸泡擦干涂膜表面水后涂膜质量。

### 1.4.5 涂膜耐乙醇溶胀性与耐碱溶胀性测试

将干燥薄膜制成长×宽×高为 60 mm×60 mm×1 mm 的试样,在体积分数为 50%的乙醇溶液中浸泡 1 h。擦干表面乙醇后,按下式测定涂膜的乙醇溶胀率( $w_E$ )。

$$w_E = \frac{m_6 - m_5}{m_5} \times 100\% \quad (4)$$

其中: $m_6$ 为浸泡擦干涂膜表面乙醇后涂膜质量。

将干燥薄膜制成长×宽×高为 60 mm×60 mm×1 mm 的试样,在 50 g/L 的 NaOH 溶液中浸泡 1 h。擦干表面的 NaOH 溶液后,按下式测定涂膜的 NaOH 溶液的溶胀率( $w_A$ )。

$$w_A = \frac{m_7 - m_5}{m_5} \times 100\% \quad (5)$$

其中: $m_7$ 为浸泡擦干涂膜表面 NaOH 溶液后涂膜质量。

#### 1.4.6 涂膜凝胶量测试

将初始质量为  $m_5$  的干燥涂膜用滤纸包覆好,在索氏(Soxhlet)抽提器中用丙酮连续抽提 24 h,干燥后得到涂膜质量为  $m_8$ ,按式(6)计算凝胶量( $w_{Gel}$ ),连续进行 3 次并行测试后取其平均值作为最终结果。

$$w_{Gel} = \frac{m_8}{m_5} \times 100\% \quad (6)$$

#### 1.4.7 热重分析

干燥的涂膜在德国 NETZSCH STGA 449C 综合热分析仪上测试其热稳定性,升温速度为  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , $\text{N}_2$  环境,温度为  $40\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

#### 1.4.8 聚合物的结构表征

采用傅里叶红外光谱仪(Perkin-Elmer spectrum-2000)表征,乳液在铁片上成膜干燥后进行测量,波数测定范围为  $400\sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。

#### 1.4.9 涂膜耐低温脆性能检测

室温下在聚丙烯膜上涂刷制备漆膜(干膜厚约  $20 \mu\text{m}$ ),干燥 7 d 后,在  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  分别放置 1 d, 2 d 和 3 d 后折叠涂膜,观察漆膜有无断裂、失色等异常现象,检测涂膜的耐低温脆性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 提高固体含量的途径

以 PUD(固体质量)与单体质量比为 1:1,引发剂添加量为单体质量的 2.0%,通过乳液聚合合成 PUA 乳液,优化聚合条件提高 PUA 的固体含量。

#### 2.1.1 分散机转速对 PUA 乳液固体含量的影响

在  $m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{MMA})=1:1$ ,分散时间为 20 min,分散机转速为  $1\,000\sim 8\,000 \text{ r}/\text{min}$  时制备 PUA 乳液。研究表明:当分散机的转速低于  $3\,000 \text{ r}/\text{min}$  时,不能合成稳定的 PUA 复合乳液。因为转速太低,乳液分散不好,不能形成稳定的 PU/单体的乳液,乳液聚合过程中因出现大量聚合物凝胶而失败;当转速从  $4\,000 \text{ r}/\text{min}$  增至  $8\,000 \text{ r}/\text{min}$  时,合成 PUA 乳液的固体含量随转速增加而增加,且 PUA 乳液的外观质量提高,从不透明变化到微透明,涂膜的综合性能也随着提高。当分散速度为  $6\,000 \text{ r}/\text{min}$  时,单体的转化率接近 95%,PUA 乳液固体含量为 42%,接近理论值。当转速从  $6\,000 \text{ r}/\text{min}$  增加到  $8\,000 \text{ r}/\text{min}$  时,PUA 乳液性能变化不大。因此,分散机的转速选  $6\,000 \text{ r}/\text{min}$  为宜。

#### 2.1.2 分散时间对 PUA 乳液固体含量的影响

在加水量为  $m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{MMA})=1:1$ ,分散速度为  $6\,000 \text{ r}/\text{min}$ ,分散时间为  $5\sim 30 \text{ min}$  时制备 PUA 乳液。

研究表明:当分散时间小于 5 min 时,聚合过程中会发生破乳,生成大量的聚合物渣;分散时间大于 10 min 时,乳液固含量随分散时间的增加而增加;当分散时间为 20 min 时,单体转化率达到 95%,增加到 30 min 时,固体含量几乎没有上升,而且分散时间越长,单体挥发损失越多。故最佳分散时间为 20 min 左右。

#### 2.1.3 加水量对 PUA 乳液固体含量的影响

加水量也是影响乳液固含量的重要因素。若加水量小,则乳液不能很好地分散混合,且乳液黏度较高,使得聚合过程中因温度不易控制而发生凝胶;若加水过多,则会影响单体的转化率,降低乳液的固体含量。单体不同,分散时最少的加水量不同。实验结果表明: MMA 与 PUD 聚合时,当 MMA 添加量低于 50%(相对于乳液总的固体含量而言)时,最少加水量为  $m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{MMA})=0.5:1.0$ ;当 MMA 添加量大于 50%时,最少加水量应与单体量相等,此时,单体转化率可达到 95%,PUA 乳液固含量达到 40%以上。而当 BA 添加量 50%时,  $m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{BA})=1:1$ ;当 BA 添加量大于 50%时,  $m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{BA})=(1.5\sim 2.0):1$ 。因为 BA 比 MMA 更憎水,需要添加更多的水才能保证正常的 PUA 乳液聚合。在实验还发现加入亲水单体 HEMA 能减少加水量,提高 PUA 乳液的固体含量。

#### 2.1.4 引发剂的种类与加入量对 PUA 乳液固体含量的影响

当  $m(\text{PUD}):m(\text{MMA})=1:1$ ,  $m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{MMA})=0.5:1.0$  时,在  $6\,000 \text{ r}/\text{min}$  的转速下高速分散 20 min,研究追加引发剂对 PUA 乳液的固体含量的影响。结果表明:无论是油溶性的 AIBN 还是水溶性的 APS,反应后期追加引发剂,均能提高单体转化率,提高乳液固含量。但过量的 AIBN(添加量超过单体质量分数的 1%)会使乳液凝聚物增加,固含量下降。当使用 APS 后,乳液外观会呈土红色,乳液中出现大量的聚合物颗粒,乳液稳定性变差。因此,追加 0.7%的 AIBN,不仅能提高单体转化率,还可以改善乳液和涂膜的物理化学性能。

#### 2.1.5 反应前期保温时间对 PUA 乳液固体含量的影响

当  $m(\text{PUD}):m(\text{MMA})=1:1$ ,  $m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{MMA})=0.5:1.0$  时,在  $6\,000 \text{ r}/\text{min}$  的速度下高速分散 20 min,研究滴加引发剂溶液前保温时间分别为 0, 0.5, 1.0, 2.0 h 时乳液稳定性与单体转化率。结果发现: PUD 与丙烯酸酯单体的乳液聚合存在热聚合过程。前期保温时间小于 0.5 h, PUA 乳液的聚合稳定性变差,甚至聚合

失败;前期保温 1~2 h 时可保证 PUA 正常乳液聚合,而且 BA 单体的前期保温时间比 MMA 的前期保温时间稍长。

## 2.2 MMA 含量对 PUA 复合乳液与涂膜性能的影响

PUD 和 MMA 在 6 000 r/min 的转速下高速分散 20 min,前期保温时间 1 h,改变 MMA 的添加量,进行乳液聚合制备 PUA 乳液,检测 PUA 乳液与涂膜的性能,实验结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出:随 MMA 添加量增加,PUA 乳液的固体含量增加,最大可达到 42.5%,继续增加 MMA 的含量,需要增加大量的水才能保证正常的乳液聚合,因而,当 MMA 的添加量超过 100 g 时,PUA 乳液的固体含量反而降低;另外,随 MMA 添加量增加,PUA 涂膜的硬度增加,耐水性提高,吸水率降低,吸醇率反而增大。若 MMA 的添加量过大,则乳液成膜困难,涂膜易变脆。其原因可能是 MMA 属于硬单体,MMA 含量增大,使硬段所形成的微区具有高强度、高硬度及不易被溶剂破坏的特点。另外,MMA 添加量增加会导致 PUA 乳液的粒径增大,乳液贮存稳定性变差。

## 2.3 BA 添加量对 PUA 复合乳液与涂膜性能的影响

BA 和 PUD 在 6 000 r/min 的转速下高速分散 20 min,前期保温时间 1 h,改变 BA 的添加量,进行乳

液聚合制备 PUA 乳液,检测 PUA 乳液与涂膜的性能,实验结果如表 2 所示。

从表 2 可知:添加 BA 单体也可提高 PUA 乳液的固体含量,其变化规律与 MMA 的变化规律类似。随 BA 添加量增加,涂膜的吸水率、吸碱率和吸乙醇率均降低,涂膜的硬度也降低。因为 BA 是软单体,相当于 PUA 涂膜的内增塑剂,添加 BA,涂膜硬度降低,而且随 BA 添加量增大,乳液的成膜性提高。用 BA 改性 PUD 制备 PUA 时,合成工艺比采用 MMA 改性时的工艺更复杂,单体反应速率较慢,反应时间较长,引发剂添加量稍多。这可能是 MMA 比 BA 更亲水的缘故。

## 2.4 BA 与 MMA 混合单体对 PUA 复合乳液与涂膜性能的影响

MMA 与 BA 改性 PUD 制备 PUA 都能提高涂膜耐水性、耐溶剂性和耐碱性等。其中,MMA 能明显提高涂膜硬度,BA 可改善乳液的成膜性能,二者的混合改性可得到综合性能更好的 PUA 乳液。在  $m(\text{PUD}):m(\text{单体})=1:1.2$ ,HEMA 添加量为单体总量的 1.5%, $m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{单体})=0.5:1.0$ ,转速为 6 000 r/min 时高速分散 20 min,前期保温时间 1 h,改变单体的比例,将乳液聚合制备 PUA 乳液,检测 PUA 乳液与涂膜的性能,实验结果如表 3 所示。

表 1 MMA 添加量对 PUA 乳液与涂膜性能的影响

Table 1 Effects of MMA content on properties of PUA emulsions and films

乳液种类	$m(\text{PUD})/\text{g}$	$m(\text{MMA})/\text{g}$	$w_t/\%$	乳液外观	涂膜外观	$w_w/\%$	$w_A/\%$	$w_E/\%$	摆杆硬度	$w_{\text{Gel}}/\%$
PUD	200	0	33.0	乳白	透明,无裂痕	139.9	66.5	135.9	0.63	89.5
APE 1	200	66.0	42.0	乳白	透明,无裂痕	6.0	13.1	49.6	0.68	94.2
APE 2	200	100.3	42.5	浅蓝	透明,无裂痕	33.5	10.7	81.3	0.72	95.9
APE 3	200	150.5	36.0	浅蓝	透明,无裂痕	32.4	13.2	90.7	0.80	88.0
APE 4	200	200.7	37.0	淡黄	半透时,无裂痕	0.50	8.2	58.5	0.78	97.6

注: $w_t$ 为乳液的固含量; $w_w$ 为涂膜的吸水率; $w_A$ 为 NaOH 溶液的溶胀率; $w_E$ 为乙醇溶胀率; $w_{\text{Gel}}$ 为凝胶量。

表 2 BA 含量对 PUA 乳液与涂膜性能的影响

Table 2 Effects of BA content on properties of PUA emulsions and films

乳液种类	$m(\text{PUD})/\text{g}$	$m(\text{BA})/\text{g}$	$w_t/\%$	乳液外观	涂膜外观	$w_w/\%$	$w_A/\%$	$w_E/\%$	摆杆硬度	$w_{\text{Gel}}/\%$
PUD	150	0	33.0	乳白	透明,无裂痕	139.9	66.5	135.9	0.63	89.5
APE 5	150	21.0	35.2	乳白	透明,无裂痕	12.3	18.5	61.6	0.55	95.6
APE 6	150	41.0	37.5	微黄	透明,无裂痕	11.1	8.9	46.9	0.50	86.5
APE 7	150	61.0	35.5	微黄	透明,无裂痕	8.9	16.0	33.9	0.36	90.0
APE 8	150	81.5	32.5	黄色	浅蓝,无裂痕	14.2	5.5	24.1	0.23	79.6

表 3 MMA 与 BA 对比对 PUA 乳液与涂膜性能的影响

Table 3 Effects of mass ratio of MMA and BA on properties of PUA emulsions and its films

乳液种类	$m(\text{MMA})/m(\text{BA})$	$w_t/\%$	乳液外观	涂膜外观	$w_w/\%$	$w_A/\%$	$w_E/\%$	摆杆硬度	$w_{\text{Gel}}/\%$
APE 5	0:1	35.2	乳白	透明, 无裂痕	12.3	18.5	61.6	0.64	95.6
APE 9	1:1	44.5	乳白	透明, 无裂痕	18.5	6.9	22.6	0.63	89.6
APE 10	2:1	45.0	乳白	透明, 无裂痕	20.2	7.2	30.1	0.68	91.1
APE 11	5:1	45.6	淡黄	透明, 无裂痕	15.5	7.9	28.9	0.75	93.6
APE 1	1:0	42.0	乳白	透明, 无裂痕	6.0	13.1	49.6	0.68	94.2

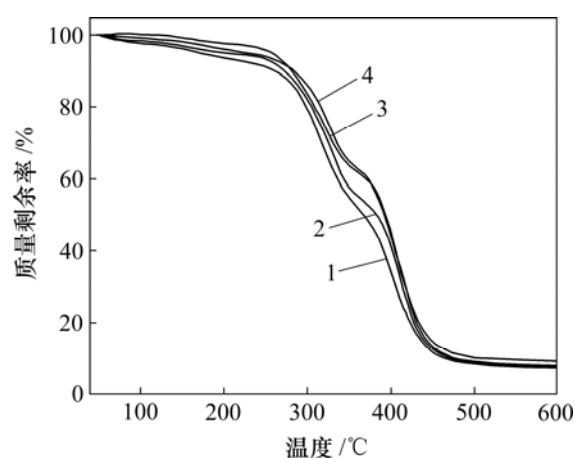
从表 3 可知:随 MMA 与 BA 质量比的增大,PUA 乳液的固体含量稍有增大,其涂膜的综合性能提高;吸水性与吸溶剂率均明显降低,耐水性、耐溶剂性和硬度也提高;当  $m(\text{MMA}):m(\text{BA})=5:1$  时,PUA 乳液的涂膜硬度达到 0.75,这可能是因为 BA 的加入,有利于 PUA 乳液的成膜。

### 2.5 涂膜耐冻融性的定性比较

将 PUD 和 PUA 乳液 APE1—APE11 制备成干燥的涂膜,在  $-20^\circ\text{C}$  时测试涂膜的低温脆裂性。实验结果表明:PUD 涂膜在低温放置 9 h 胶膜表明出现裂纹。APE1, APE2, APE3 和 APE4 的胶膜抗冻性不好,最多不超过 1 d;APE5, APE6, APE7 和 APE8 胶膜的抗冻性很好,超过 3 d。APE11 和 APE10 胶膜能抗冻 2 d,基本满足涂料要求;APE9 的胶膜在低温下放置 3 d 后仍具有良好的柔韧性,胶膜经过折叠没有出现裂纹,因此,仅用 MMA 改性 PUD 制备 PUA,其胶膜的低温脆裂性不好;当  $m(\text{MMA})/m(\text{BA})=1:1\sim 5:1$  时,PUA 乳液具有较高固体含量,PUA 涂膜具有较高的硬度、较好的耐水性、耐溶剂和耐低温脆裂性。

### 2.6 热重分析

图 1 所示为 PUD 及 PUA 胶膜的 TGA 曲线。从图 1 可以看出:当质量剩余率为 95%时,PUD 分解温度为  $180^\circ\text{C}$ , $m(\text{PUD})/m(\text{MMA})=1$ (即  $m(\text{MMA})=50\%$ ) 的 PUA 分解温度为  $210^\circ\text{C}$ , $m(\text{PUD})/m(\text{BA})=1$ (即  $w(\text{BA})=50\%$ ) 的 PUA 分解温度为  $228.8^\circ\text{C}$ ;当  $w(\text{MMA})\%=w(\text{BA})\%=25\%$  时,生成 PUA 的分解温度为  $230^\circ\text{C}$ ;当温度为  $500^\circ\text{C}$  时,上述乳液胶膜的质量剩余率分别为 7.57%,9.03%,10.08%和 8.51%,因此,丙烯酸酯类单体对 PUD 的改性能显著提高 PUA 涂膜的热稳定性,其中 BA 的改性效果优于 MMA,在  $m(\text{MMA})/m(\text{BA})=1$  时效果最好。



1—PUD; 2—PUA( $m(\text{PUD}):m(\text{MMA})=1:1$ );  
3—PUA( $m(\text{PUD}):m(\text{BA})=1:1$ );  
4—PUA( $m(\text{PUD}):m(\text{MMA}):m(\text{BA})=2:1:1$ )

图 1 PUD 和 PUA 乳液的 TGA 曲线

Fig.1 TGA curves of PUD and PUAs

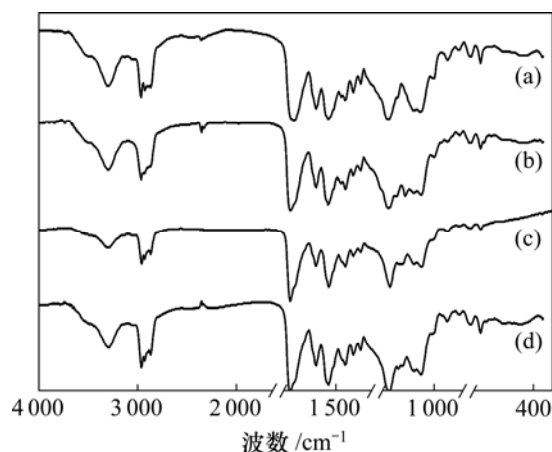
### 2.7 水性聚氨酯与 PUA 杂合分散体的结构表征

图 2 所示为 PUD 与不同单体含量的 PUA 杂合乳液的红外光谱图。可见:4 条谱线在  $3302\text{ cm}^{-1}$  和  $1539\text{ cm}^{-1}$  处均出现了明显的 N—H 的伸缩振动特征吸收峰,在  $1720\text{ cm}^{-1}$  附近均出现酯基(C=O)的特征吸收峰,在  $1550\text{ cm}^{-1}$  附近出现了酰胺基的 N—H 弯曲振动峰,在  $1110\text{ cm}^{-1}$  附近出现了 C—O—C 的伸缩振动峰,这些都是典型的聚氨酯吸收峰;谱线(b)在  $1150\text{ cm}^{-1}$  出现 MMA 的酯键特征峰,谱线(c)和谱线(d)在  $1161\text{ cm}^{-1}$  处的丁酯基中的 C—O—C 不对称伸缩振动峰,说明改性后的 PUA 中引入了丙烯酸丁酯<sup>[16]</sup>;谱线(b),(c)和(d)在  $842\text{ cm}^{-1}$  均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。谱线(b),(c)和(d)的 C=O 基的吸收峰出现在较高的波数处( $1730\text{ cm}^{-1}$ ),而谱线(a)的 C=O 吸收峰氢键化程度

表 4 PUD 和 PUA 涂膜性能对比

Table 4 Properties of PUD and PUA

乳液种类	$w_t/\%$	黏度(T-4)/s	$w_w/\%$	$w_E/\%$	$w_A/\%$	$w_{Gel}/\%$	摆杆硬度	耐冷脆性
PUD	33.0	13.0	139.9	136.0	112.4	89.5	0.63	6 h
PUA(普通方法合成)	33.0	15.0	47.1	76.1	59.8	90.1	0.65	12 h
PUA(APE11)	45.6	30.0	15.5	28.9	7.9	93.6	0.75	48 h



(a) PUD ; (b) PUA( $m(\text{PUD}):m(\text{MMA})=1:1$ ) ;

(c) PUA( $m(\text{PUD}):m(\text{BA})=1:1$ ) ;

(d) PUA( $m(\text{PUD}):m(\text{MMA}):m(\text{BA})=2:1:1$ )

图 2 水性聚氨酯和丙烯酸聚氨酯的红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of PUD and PUAs

高, 峰位在  $1712\text{ cm}^{-1}$  处。这是由于 PUD 中  $\text{COO}^-$  的浓度较高, 氢键作用使得  $\text{C}=\text{O}$  基的特征吸收峰向低波数移动。由于聚丙烯酸酯的引入, 降低了 PUD 的羧基浓度, 也降低了  $\text{C}=\text{O}$  基的氢键作用, 因此, 谱线 (b), (c) 和 (d) 上的羰基峰出现在正常的位置  $1730\text{ cm}^{-1}$  附近<sup>[17]</sup>。

PUD 和 PUA 的涂膜性能如表 4 所示。从表 4 可知: 制备的 PUA 复合乳液 APE11 在固体含量和性能均比 PUD 和普通方法合成的 PUA 乳液好。

### 3 结论

(1) 通过对 PUA 合成工艺的优化得到了固含量高达 45% 的 PUA 复合乳液, 优化条件如下: 分散速度为  $6000\text{ r/min}$ ; 分散时间为  $20\text{ min}$ ;  $m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{单体})=0.5:1.0$ ; 在  $75^\circ\text{C}$  热聚合  $1\sim 2\text{ h}$ ; 反应后期追加质量分数为 0.7% 的引发剂 AIBN。

(2) 采用 MMA 与 BA 复配合成的 PUA 乳液综合

了 PU, PMMA 与 PBA 的优点, 其最佳配比为  $m(\text{MMA}):m(\text{BA})=2:1\sim 5:1$ , 合成的 PUA 涂膜具有良好的综合性能: 涂膜的吸水率  $w_w$  小于 20%, NaOH 溶液的溶胀率  $w_A$  为 7.5% 左右, 乙醇的溶胀率  $w_E$  小于 30%; 涂膜的摆杆硬度高达 0.75; 在  $-20^\circ\text{C}$  的低温环境下放置 3 d, 涂膜仍有良好的韧性, 同时, 与 PUD 相比, 涂膜的热稳定性明显提高。

(3) 甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯复合可明显提高 PUA 涂膜的热稳定性。

### 参考文献:

- [1] Volentino J T, Werner J. Crosslinking of waterborne polyurethane dispersions[J]. Journal of Coatings Technology, 1995, 67(848): 89-99.
- [2] ZHANG Xin-ya, SUN Zhi-juan, HUANG Hong, et al. Synthesis and properties of acrylate latex modified by vinyl alkoxy siloxane[J]. Journal of Central South University of Technology, 2007, 14(5): 666-672.
- [3] Masakazu H, Zhou J, Nagai K. The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions[J]. Progress in Organic Coatings, 2000, 38(1): 27-34.
- [4] Madbouly S A, Otaigbe J U, Nanda A K, et al. Rheological behavior of aqueous polyurethane dispersions: Effects of solid content, degree of neutralization, chain extension, and temperature[J]. Macromolecules, 2005, 38(9): 4014-4023.
- [5] Madbouly S A, Otaigbe J U. Kinetic analysis of fractal gel formation in waterborne polyurethane dispersions undergoing high deformation flows[J]. Macromolecules, 2006, 39(12): 4144-4151.
- [6] Ebenik U, Golob J, Krajnc M. Comparison of properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions prepared by batch and semibatch processes with monomer emulsion feed[J]. Polymer International, 2003, 52(5): 740-748.
- [7] Jan J H, Hwang Y T, Shih C Y. Microphase structure and mechanical properties of the acrylic-PU aqueous dispersions: effects of acrylate polymerization processes[C]//22nd Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symposium.

- New Orleans, 1995: 22–24.
- [8] 李芝华, 任冬燕, 郑子樵, 等. 聚氨酯改性 TDE-85/MeTHPA 环氧树脂体系的结构表征[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2007, 38(3): 399–403.
- LI Zhi-hua, REN Dong-yan, ZHENG Zi-qiao. Structural identification of PU-modified TDE-85/MeTHPA epoxy resin[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2007, 38(3): 399–403.
- [9] 瞿金清, 陈焕钦. 环氧改性水性聚氨酯涂料的合成与性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(5): 570–574.
- QU Jin-qing, CHEN Huan-qin. Synthesis and properties of aqueous polyurethane dispersion modified by epoxy resin[J]. Journal Chemical Engineering Chinese University, 2002, 16(5): 570–574.
- [10] 瞿金清, 陈焕钦. 高固含量水性聚氨酯分散体的合成[J]. 化工学报, 2003, 54(6): 868–871.
- QU Jin-qing, CHEN Huan-qin. Syntheses of high solid content waterborne polyurethane dispersion[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2003, 54(6): 868–871.
- [11] 傅和青, 黄洪, 张心亚, 等. 聚氨酯-环氧树脂-丙烯酸酯杂合分散体的合成[J]. 化工学报, 2007, 58(2): 495–500.
- FU He-qing, HUANG Hong, ZHANG Xin-ya. Preparation of epoxide-acrylate-polyurethane hybrid dispersion[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007, 58(2): 495–500.
- [12] 夏骏嵘, 刘娇, 潘肇琦, 等. 聚氨酯与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.
- XIA Jun-rong, LIU Jiao, PAN Zhao-qi. Effects of the structure and properties of polyurethane-acrylic hybrid emulsion[J]. Journal of Functional Polymers, 2005, 18(3): 399–404.
- [13] Jürgen A H, Karsten J, Bettina V B. Polyurethane macromers-new building blocks for acrylic hybrid emulsions with outstanding performance[J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 43(4): 251–257.
- [14] Madbouly S A, Otaigbe J U, Nanda A K, et al. Rheological behavior of POSS/polyurethane-urea nanocomposite films prepared by homogeneous solution polymerization in aqueous dispersions[J]. Macromolecules, 2007, 40(14): 4982–4991.
- [15] Lai J Z, Ling H J, Chen G N. Polymer hybrids from self-emulsified PU anionomer and water-reducible acrylate copolymer via a postcuring reaction[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(4): 3578–3587.
- [16] 赵瑶兴, 孙祥玉. 有机分子结构光谱鉴定[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- ZHAO Yao-xing, SUN Xiang-yu. Spectrum identification of organic molecules[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [17] Pardini O R, Amalvy J I. FTIR, <sup>1</sup>H-NMR spectra and thermal characterization of water-based polyurethane/acrylic hybrids[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(10): 1207–1214.

(编辑 赵俊)