

水性聚氨酯丙烯酸酯乳液的制备及性能

王海侨，胡志刚，李效玉

(北京化工大学 水性聚合物合成与应用工程技术研究中心, 北京 100029)

摘要: 目的 制备丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液, 研究内交联剂对其性能的影响。方法 以聚氨酯为种子乳液, 以三羟甲基丙烷单烯丙基醚 (TMPME) 为扩链剂和内交联剂, 以甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 及丙烯酸酯丁酯 (BA) 为丙烯酸酯单体, 制备丙烯酸酯改性的水性聚氨酯 (WPUA), 研究 TMPME 用量对 WPUA 及其胶膜性能的影响。结果 当 TMPME 质量分数为 3% 时, 乳胶膜的吸水率可降至 7%; 对乳胶膜进行热处理可进一步提高膜的耐水性; 当 TMPME 质量分数为 2% 时, 乳胶膜的拉伸强度可提高至 8.7 MPa, 断裂伸长率升高至 620%, 综合性能最佳。结论 引入一定量的 TMPME, 可以提高 WPUA 中分子的交联度和膜的致密性, 从而显著改善乳胶膜的耐水性和力学性能。

关键词: 丙烯酸酯; 改性; 水性聚氨酯乳液; 分子内交联

中图分类号: TB484; TB324 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2017)19-0063-05

Preparation and Properties of Acrylate Modified Waterborne Polyurethane Emulsion

WANG Hai-qiao, HU Zhi-gang, LI Xiao-yu

(Beijing Engineering Research Center for the Synthesis and Applications of Waterborne Polymers, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare acrylate modified waterborne polyurethane emulsion and study the effects of inner-crosslinking agent on the performances of such emulsion. The waterborne acrylate-polyurethane (WPUA) was prepared with polyurethane as the seed emulsion, trimethylolpropane monoallyl ether (TMPME) as the chain extender and intramolecular crosslinking agent, and methyl methacrylate (MMA) and butyl acrylate (BA) as the acrylate monomer. The effects of dosage of TMPME on the properties of the emulsion film were studied. The water absorption of the emulsion film could be reduced to 7.0% when the mass fraction of TMPME was 3%. In addition, heat treatment was beneficial to improve the water resistance of emulsion film. The tensile strength of emulsion film could be increased to 8.7 MPa and the elongation at break can be increased to 620% when the mass fraction of TMPME was 2%. At this time, the comprehensive performance was the best. The introduction of a certain amount of TMPME can improve the molecular crosslinking degree and film compactness in WPUA, thus significantly improving the water resistance and mechanical property of the emulsion film.

KEY WORDS: acrylate; modified; waterborne polyurethane emulsion; intramolecular crosslinking

随着科技进步和国民经济的高速发展, 人们的环保意识不断增强, 环保法律法规也日趋严苛, 研发无毒、低 VOC 含量、对环境友好的水性聚合物产品以替代目前仍在广泛使用的溶剂型产品已是当前国际上的发展趋势^[1—3]。

水性聚氨酯 (WPU) 具有不易燃烧、成本低、环保等优点, 是最具代表性的水性聚合物产品, 已广泛应用于水性油墨、涂料、胶黏剂、皮革涂饰剂等领域^[4—7]。然而, WPU 存在耐水性差、光泽度低、价格昂贵等缺点, 限制了其更广泛的应用^[8—10]。人们一般使用水性丙

收稿日期: 2017-04-14

作者简介: 王海侨 (1963—), 男, 北京化工大学教授、博导, 主要研究方向为水性聚合物材料及其应用、光电功能高分子材料等。

通讯作者: 李效玉 (1958—), 男, 北京化工大学教授、博导, 主要研究方向为水性聚合物材料及其应用。

烯酸酯对聚氨酯进行改性来提高 WPU 的耐水性，降低成本。由于水性丙烯酸酯改性聚氨酯(PUA)聚合物中 2 种组分相容性不佳，简单采用丙烯酸酯(PA)与聚氨酯(PU)冷拼复合的方法制备的 PUA 综合性能不好，因此人们一般使用化学改性的方法，将 PU 与 PA 以化学键连接，以增强两者间的相容性。目前大多的研究是先用单羟基不饱和化合物对聚氨酯预聚体进行封端，将碳碳双键引入聚氨酯链段的两端，然后通过与丙烯酸酯单体共聚来制备丙烯酸改性的水性聚氨酯(WPUA)^[11~16]。然而该方法制备的 PUA 中 PU 链段的相对分子质量较小，不能充分发挥聚氨酯的性能优势。

这里以含有双羟基的不饱和化合物三羟甲基丙烷丙基醚(TMPME)作为扩链剂，先将不饱和双键引入聚氨酯的侧链上，然后与丙烯酸酯单体聚合来对聚氨酯进行改性，这样可以保证制备的 WPUA 中 PU 链段具有较长的长度，以更好地发挥聚氨酯的优势，同时还可以利用侧链上的双键，使分子内产生一定的内交联，从而提高 PUA 的耐介质性能和力学性能。这里拟设计合成一系列具有不同 TMPME 含量的 WPUA，以研究 TMPME 用量对乳液及乳胶膜性能的影响。

1 实验

1.1 主要试剂及仪器

主要试剂：异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)，工业级，拜耳(中国)公司；二羟甲基丁酸(DMBA)，二月桂酸二丁基锡(DBTDL)，均为分析纯，阿拉丁(中国)公司；聚己二酸-1,4-丁二醇酯(PBAD)，摩尔质量为 2 kg/mol，工业级，济宁华凯树脂有限公司；四氢呋喃(THF)，分析纯，北京化工厂；三乙胺(TEA)，乙二胺(EDA)，过硫酸铵(APS)，均为分析纯，天津福晨化工厂；三羟甲基丙烷单烯丙基醚(TMPME)，分析纯，帕斯托试剂有限公司；甲基丙烯酸甲酯(MMA)，丙烯酸丁酯(BA)，均为分析纯，北京东方化工厂。

主要仪器：Nano-ZS 激光粒径仪，英国 Malvern 公司；HITACHI 7700 透射电镜，日本日立公司；JJ-1 精密增力电动搅拌器，广州沪瑞明仪器有限公司；SANS-CMT4304 电子万能试验机，美特斯工业系统(中国)有限公司。

1.2 PUA 乳液的制备

将经真空干燥处理过的 DMBA 和 PBAD 加入干燥的 500 mL 四口烧瓶中，在氮气保护下，升温至一定温度，0.5 h 后加入 IPDI 及催化剂 DBTDL。反应一段时间后加入一定量经真空干燥处理过的 TMPME，在一定搅拌速度下保温反应 2 h，即得到侧链含双键的聚氨酯预聚体，结构简式见图 1。然后降

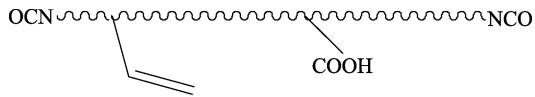


图 1 含双键的 PU 预聚体结构简式
Fig.1 Structure of PU prepolymer with double bond

温至 50 ℃，再加入适量的中和剂 TEA，保温 0.5 h (中和度为 100%)。将烧瓶置于冰水浴中冷却后，加入适量的降粘剂 THF 调节粘度。调节转速至 600 r/min，并通过蠕动泵缓慢加入适量的去离子水进行乳化，滴加时间为 30 min，随后加入 EDA 水溶液，进行扩链反应，反应时间为 2 h。减压蒸馏除去降粘剂 THF，即得到聚氨酯预聚体乳液。

将聚氨酯乳液转移到 500 mL 的四口烧瓶中，称取一定量的 BA 和 MMA，通过蠕动泵缓慢加入四口烧瓶中，将烧瓶置于水浴中升温至 80 ℃，滴加引发剂 APS 溶液，控制滴加时间为 3 h。随后保温 2 h，降温出料，即得到固含量为 30% 的 WPUA 乳液。

1.3 PUA 乳胶膜的制备

将一定质量的 PUA 乳液倒入聚丙烯模具中，在 25 ℃ 条件下，自然干燥成膜。7 d 后待膜完全干燥，将乳胶膜从模具中取出，放入 50 ℃ 烘箱内 24 h 后取出，即得到厚度约为 8 mm 的乳胶膜。

1.4 性能测试

粒径大小及分布使用 NanoZS 纳米粒度测定仪进行测试。力学性能表征使用的是万能材料试验机。TEM 测试使用的是日立公司的 HITACHI 7700 透射电镜，样品用质量浓度为 0.1 g/L 的磷钨酸溶液染色。交联度测定采用的是索氏抽提法。乳液稳定性测试参考 GB/T 11175—2002。

2 结果与讨论

2.1 TMPME 对乳液粒径及稳定性的影响

TMPME 分子结构中含有 1 个双键及 2 个羟基，在作为扩链剂使用的同时，可以将双键引入聚氨酯分子链的侧链，继而进一步引入丙烯酸酯链段。通过控制 TMPME 的引入量，可调节聚氨酯侧链的双键基团总量，从而控制分子链的交联密度和交联程度。

考虑到引入过多的 TMPME 会影响乳液的稳定性及成膜性能，因此实验中控制 R (—NCO/—OH) 及亲水单体 DMBA 含量不变，选取 TMPME 质量分数为 0%~5% 来进行研究，实验配方见表 1。制备得到的乳液其粒径及分布见表 2。可以看出，当亲水单体 DMBA 含量固定时，随 TMPME 用量的逐渐增加，聚氨酯预聚体乳液的粒径逐渐增大，WPUA 乳液的粒径基本也表现出增大的趋势，但有一定的离散性。

表1 PUA 乳液合成配方
Tab.1 Formula of PUA emulsions

TMPME 质量分数/%	质量/g					
	IPDI	DMBA	PBAD	TMPME	TEA	EDA
0	11.77	3	35.23	0	2.05	0.91
1	13.19	3	32.81	1	2.05	1.02
2	14.60	3	30.40	2	2.05	1.13
3	16.01	3	27.99	3	2.05	1.24
4	17.42	3	25.58	4	2.05	1.35
5	18.83	3	23.17	5	2.05	1.45

表2 不同 TMPME 含量的乳液性质
Tab.2 Properties of emulsions with different TMPME contents

TMPME 质量分数/%	PU 乳液		PUA 乳液		乳液外观
	粒径/nm	PDI	粒径/nm	PDI	
0	35.7	0.10	61.2	0.13	良好, 泛蓝光
1	38.2	0.18	60.3	0.24	良好, 泛蓝光
2	47.8	0.12	74.3	0.14	良好, 泛蓝光
3	47.1	0.05	60.7	0.03	良好, 泛蓝光
4	48.2	0.10	74.2	0.16	良好
5	51.3	0.21	83.4	0.12	良好

注: PDI 表示粒径分布的参数, PDI 越小, 说明粒径越均匀

测定不同 TMPME 用量制备乳液的稳定性发现, 随着 TMPME 含量的变化, 乳液的稳定性良好, 常温下可稳定贮存 6 个月以上。对乳液的酸碱稳定性进行测试发现, 不同 TMPME 含量乳液的耐碱性良好, 加入 NaOH 并静置 30 min 后乳液无明显变化, 而乳液的耐酸稳定性较差, 加入 0.1 mol/L HCl 后立即出现沉淀。

2.2 TMPME 含量对乳胶膜交联度的影响

TMPME 分子中的 2 个羟基可与聚氨酯预聚体发生扩链反应, 从而将双键引入聚氨酯分子侧链, 并以双键为反应点, 与丙烯酸酯单体聚合而引入 PA 链段。TMPME 既是增强 2 种组分相容性的内偶联剂, 也是体系的内交联剂。实验中采用索氏提取器测定了乳胶膜在不同 TMPME 含量下的交联度, 见图 2。由结果可知, 随 TMPME 用量的增加, WPUA 乳胶膜的交联度呈先上升后缓慢下降的趋势, 其最大交联度达到 90%。很明显, 开始时随着 TMPME 含量的增加, PU 预聚体侧链上引入的双键数目逐渐增多, 因此分子内交联点密度和交联度逐步提高。当 TMPME 用量增加到一定值时, 交联度反而会略有下降。这可能是因为

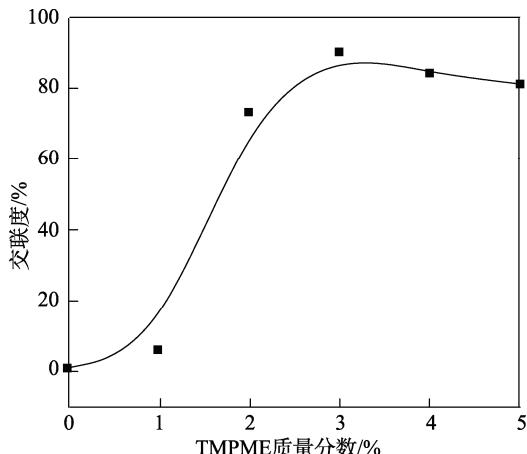


图2 不同 TMPME 含量下乳胶膜的交联度
Fig.2 Crosslinking degree of emulsion films with different TMPME contents

局部双键含量过大, 过密的丙烯酸分子链产生了很大的空间位阻, 制约了链段的运动, 使丙烯酸分子链之间发生分子内或分子间的交联反应难度增加, 从而导致整体交联度的下降。TMPME 的含量应控制在一定的范围, 过小或过大均不利于乳胶膜整体性能的提升。

2.3 TMPME 含量对吸水率的影响

乳胶膜交联度的增加, 有利于提高其耐介质性能。实验中测试了 TMPME 含量对乳胶膜吸水率的影响, 见表 3。由结果可知, 当未引入 TMPME 时, 乳胶膜部分溶解于水中, 耐水性极差。当 TMPME 含量逐渐升高时, 发现乳胶膜吸水率逐渐降低, 吸水后乳胶膜的状态也由整块膜表面全发白逐渐变为表面部分变白。可以看出, 乳胶膜吸水率随 TMPME 含量的变化趋势为先降低后升高。前期吸水率的降低是因为膜交联度的增加, 导致膜的致密性和耐水性得到增加; 当 TMPME 含量上升到一定值后, 交联度反而下降, 影响了乳胶膜的致密性, 导致乳胶膜内部有较多空隙, 使水分子可扩散其中, 造成吸水率随 TMPME 含量上升而逐渐增大。当 TMPME 质量分数为 3% 时, 乳胶膜吸水率最小, 达到 7%。

表3 不同 TMPME 含量下乳胶膜的吸水率
Tab.3 Water absorption of emulsion films with different TMPME contents

TMPME 质量分数/%	吸水率/%	吸水后膜的状态
0	—	表面变白, 部分溶解
1	22.2	整块膜均变白
2	14.1	表面变白
3	7.0	表面变白
4	14.4	表面部分变白
5	27.8	表面部分变白

2.4 热处理对乳胶膜耐水性的影响

WPUA 形成的膜在一定温度下会发生柔化链段

的运动,使乳胶膜中的分子链趋于紧密排列,因此热处理对于乳胶膜的耐水性能具有一定影响。TMPME质量分数为2%和4%的乳胶膜在不同热处理后的吸水率测试结果见表4。由结果可以看出,未经热处理的乳胶膜的吸水率较高,而经过一定时间的热处理后,例如50℃下热处理12 h,吸水率会明显降低,其中TMPME质量分数为4%的乳胶膜的吸水率由51.8%降至17.8%。再继续延长热处理的时间,乳胶膜的吸水率会进一步降低,经过72 h的热处理之后,TMPME质量分数为2%的乳胶膜的吸水率可降低至6.7%。

表4 不同热处理时间下 TMPME 质量分数不同时乳胶膜的吸水率

Tab.4 Water absorption of emulsion films with different TMPME contents at different heat treatment time

热处理 时间/h	吸水率/%	
	TMPME 质量分数为 2%	TMPME 质量分数为 4%
0	38.9	51.8
12	28.7	17.8
24	14.1	14.4
36	10.2	17.1
48	6.6	13.6
60	8.1	9.4
72	6.7	8.5

乳胶膜的耐水性和体系中亲水基团含量、交联程度均有关,另外,乳胶膜内部的致密程度也会影响其耐水性。该实验制备的一系列PUA乳液中含有的亲水单体DMBA含量基本相同,因此造成其耐水性差异的主要原因可认为是体系内交联程度及胶膜内部的致密程度不同。TMPME的引入提高了PUA组分之间的相容性,同时也提高了体系的交联程度,使乳胶膜由线性结构变为网状结构,降低了吸水率而增强了耐水性。在成膜过程中,成膜温度较低造成链段运动速率较慢,交联结构使乳胶膜内部存在一定的内应力,产生较多的“空穴”,导致在交联度很高的状态下吸水率依然较高。

2.5 TMPME 含量对乳胶膜力学性能的影响

不同 TMPME 用量制备的乳胶膜的力学性能见表5。可以看出,随着 TMPME 的质量分数由 0% 增加至 2%,乳胶膜的拉伸强度由 5.7 MPa 上升至 8.7 MPa;当 TMPME 含量继续升高时,乳胶膜的拉伸强度反而逐渐降低。乳胶膜的断裂伸长率也表现出同样的规律。当 TMPME 的质量分数由 0% 增加至 2% 时,其断裂伸长率由 520% 升高至 620% 左右;再继续增加 TMPME 的用量,断裂伸长率则急剧下降。乳胶膜的拉伸模量随着 TMPME 含量的上升先略下降,后逐渐升高。当 TMPME 含量较低时,TMPME 引入的少量交联结构,使分子间作用力增强,进而拉伸强度升高。当 TMPME 含量进一步升高时,在成膜过程中,过密的丙烯酸链段阻碍了大分子链的穿插扩散,导致交联度下降,并阻碍了氢键的形成,造成强度下降。同时,TMPME 含量的增加使聚合物链段的分子运动减弱,分子之间的滑移能力下降,宏观表现为弹性模量升高和断裂伸长率下降。从实验结果上来看,TMPME 质量分数为 2% 左右时,综合力学性能较为理想。

表5 不同 TMPME 含量下乳胶膜的力学性能

Tab.5 Mechanical properties of emulsion films with different TMPME contents

TMPME 质量分数/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弹性模量/MPa
0	5.7	520	88
1	6.5	578	84
2	8.7	620	76
3	7.9	310	130
4	7.8	190	243
5	7.5	61	425

2.6 乳液的 TEM 分析

在 PUA 乳液中,PU 分子链中含有亲水基团,而 PA 分子链相对较疏水,由于 2 种组分亲水性的差异,导致乳胶粒呈现核壳结构,即以亲水的 PU 组分为壳,以疏水的 PA 组分为核。乳液的 TEM 分析见图 3,可

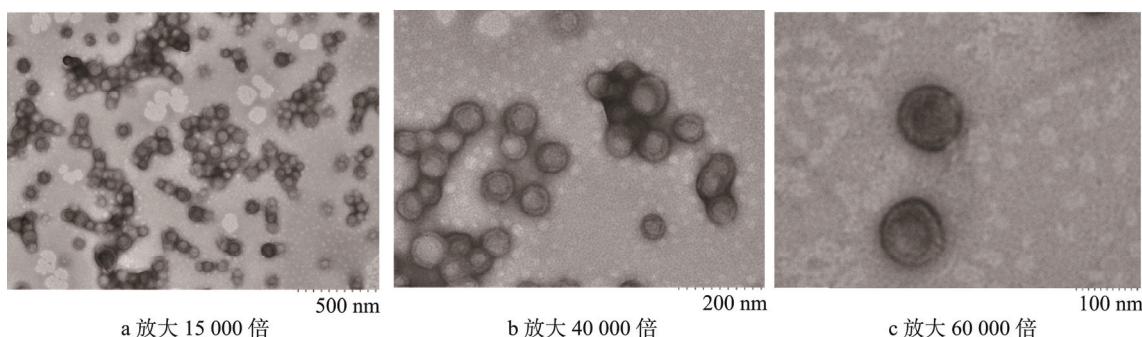


图3 PUA乳液的TEM分析
Fig.3 TEM analysis of PUA emulsion

以看出,WPUA 乳胶粒大小分散均匀,与采用激光粒径仪测得的粒径及粒径分布数据相符。这些粒子都具有清晰的核壳复合结构。

3 结语

使用了一种内交联改性剂 TMPME 将碳碳双键引入聚氨酯链段的侧链上,制备了一种丙烯酸改性的水性聚氨酯,并研究了 TMPME 含量对乳液及乳胶膜性能的影响。结果表明,一定用量的 TMPME 可显著提高乳胶膜的交联度和膜的致密性,从而提高膜的耐水性、力学性能,但过高的 TMPME 用量会限制分子链的运动,导致膜的交联度、吸水率、力学性能的下降。当 TMPME 质量分数为 3%时,其吸水率可降到 7%,对乳胶膜进行热处理有利于提高膜的致密性,从而进一步提高膜的耐水性;当 TMPME 质量分数为 2%时,经热处理后膜的吸水率可降低到 6.7%,且其综合性能达到最佳。TEM 测试结果显示,制备的 WPUA 乳胶粒呈现清晰的核壳复合粒子结构,粒径大小分布均匀。

参考文献:

- [1] 刘楠,梁亮,罗思远,等. UV 固化水性聚氨酯丙烯酸酯木器涂料的研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(8): 60—64.
LIU Nan, LIANG Liang, LUO Si-yuan, et al. A Study on UV-curing Waterborne Polyurethane Acrylate Wood Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(8): 60—64.
- [2] PI P, WANG W, WEN X, et al. Synthesis and Characterization of Low-temperature Self-crosslinkable Acrylic Emulsion for PE Film Ink[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 81: 66—71.
- [3] CHEN G, CHEN K. Self-curing Behaviors of Single Pack Aqueous-based Polyurethane System[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 63(3): 1609—1623.
- [4] 许戈文. 水性聚氨酯材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
XU Ge-wen. Water-based Polyurethane[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [5] KIM B K, LEE J C. Waterborne Polyurethanes and Their Properties[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2015, 34(4): 1095—1104.
- [6] ZHANG L, ZHANG H, GUO J. Synthesis and Proper ties of UV-curable Polyester-based Waterborne Polyurethane/Functionalized Silica Composites and Morphology of Their Nanostructured Films[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(25): 8434—8441.
- [7] LUO Q, SHEN Y, LI P, et al. Synthesis and Characterization of Crosslinking Waterborne Fluorinated Polyurethane-acrylate with Core-shell Structure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(21): 8558—8572.
- [8] CHEN S, CHEN L. Structure and Properties of Polyurethane/Polyacrylate Latex Interpenetrating Networks Hybrid Emulsions[J]. Colloid and Polymer Science, 2003(1): 14—20.
- [9] ZHAO Z, LI X, LI P, et al. Study on Properties of Waterborne Fluorinated Polyurethane/Acrylate Hybrid Emulsion and Films[J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21(6): 1—9.
- [10] ZHANG Jin-fang, LI Xue-feng, SHI Xin-hao, et al. Synthesis of Core-shell Acrylic-polyurethane Hybrid Latex as Binder of Aqueous Pigment Inks for Digital Inkjet Printing[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2012, 22(1): 71—78.
- [11] KUKANJA D, GOLOB J, ZUPANCIC-VALANT A, et al. The Structure and Properties of Acrylic-polyurethane Hybrid Emulsions and Comparison with Physical Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 78(1): 67—80.
- [12] JAVAHERIAN NAGHASH H, GHAZAVI N. Preparation and Characterization of Water-based Polyurethane-acrylic Hybrid Nanocomposite Emulsion Based on a New Silane-containing Acrylic Macromonomer[J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2011, 9(3): 323—336.
- [13] OKAMOTO Y, HASEGAWA Y, YOSHINO F. Urethane/Acrylic Composite Polymer Emulsions[J]. Progress in Organic Coatings, 1996, 29(1): 175—182.
- [14] YANG W, ZHU L, CHEN Y. Synthesis and Characterization of Core-shell Latex: Effect of Fluorinated Acrylic Monomer on Properties of Polyacrylates[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2014, 157: 35—40.
- [15] WANG C, LI X, DU B, et al. Preparation and Properties of a Novel Waterborne Fluorinated Polyurethane-acrylate Hybrid Emulsion[J]. Colloid and Polymer Science, 2014(3): 579—587.
- [16] SHIN M S, LEE Y H, RAHMAN M M, et al. Synthesis and Properties of Waterborne Fluorinated Polyurethane-acrylate Using a Solvent-/Emulsifier-free Method[J]. Polymer, 2013, 54(18): 4873—4882.