

聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料的新进展

唐黎明 郭 伟 周其庠

(清华大学化学工程系, 北京, 100084)

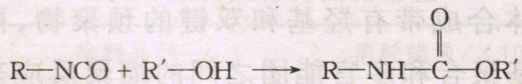
摘要 本文综述了近年来聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料的新进展, 主要介绍了合成方法、特点及几类新型的涂料体系, 并对该领域进一步的发展提出了看法。

关键词 聚氨酯/聚丙烯酸酯, 复合涂料, 合成, 特点, 新体系

聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料是近年来发展的一类新型的涂料, 由于在大分子结构中同时带有氨基甲酸酯和羧酸酯结构单元, 因而结合了这两类涂料各自的优点, 即既具有聚氨酯涂料的耐酸碱、耐溶剂、耐腐蚀、耐磨及可以低温固化等特点, 又有聚丙烯酸酯涂料保光、保色、光亮、耐候和附着力强等优点, 被认为是最有发展前途的涂料品种之一, 已在飞机、皮革、车辆、轻工和纺织等方面得到广泛应用。近年来, 随着对能源及环境保护的重视, 对高固含量、水性及粉末型涂料, 以及采用特殊交联和固化方式等的研究也日益增多, 本文对这一领域的新发展进行了综述。

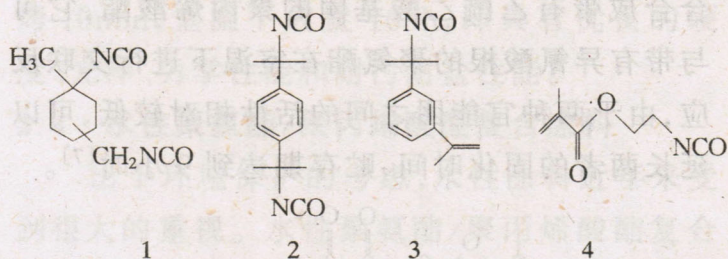
1 聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料的合成及特点

聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料最常用的合成方法是通过异氰酸根和羟基之间的反应:



一般, 两种组分需要分装, 为双组分型, 属于常温固化品种, 已在实践中得到广泛应用, 但这种方法采用 NCO 作交联基团, 难以避免异氰酸酯对人体和环境的毒害。合成聚氨酯的原料可以是芳香型异氰酸酯, 如甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI), 也可以是脂肪型异氰酸酯, 如己撑二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(TPDI)等。前者主要应用在需要固化速度快而对涂料的颜色和

耐候性要求不高的场合, 后者主要应用于对涂料外观和保护性要求较高的体系中。由于多异氰酸酯易于交联, 所以交联密度较高, 而且氨基甲酸酯键合牢固, 这就决定了涂膜具有优良的耐磨、耐腐蚀等性能。近年来, 所采用的新型的异氰酸酯原料包括以下几种:



其中, 原料 1 带有不同活性的 NCO 基团^[1], 原料 2 是同时具有脂肪和芳香型特点的多异氰酸酯^[2], 原料 3 同时带有双键和 NCO 基团^[3], 原料 4 是含有异氰酸根的丙烯酸酯单体^[4]。采用这些新型的异氰酸酯原料可以合成具有特殊性能的聚氨酯产品。

丙烯酸树脂是通过丙烯酸羟乙酯或丙酯与其他丙烯酸酯单体的共聚而合成的, 羟基单体的用量一般为 5%~20%。为保证涂料的综合性能, 其他参与共聚的单体应包括赋予漆膜硬度的甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯, 赋予柔韧性的丙

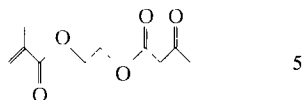


唐黎明 广西桂林人, 1967 年生, 1989 年、1992 年分获天津大学应用化学系学士和硕士学位, 1994 年获中国科学院化学研究所博士学位, 现为清华大学化工系博士后, 主要从事高分子合成及功能高分子研究工作, 在国内外期刊上发表术论文 20 余篇。

烯酸烷基酯以及官能单体丙烯酸、丙烯酰胺等^[5]。

通过改变原料的结构和组成以及改变 NCO/OH 比例,可以合成性能不同的涂料产品。

其他的合成方法主要是通过带有双键的酸酐、多羟基、硫醇化合物与多异氰酸酯反应或通过不饱和多异氰酸酯与多元醇的缩合反应生成不饱和的聚氨酯,再与丙烯酸酯单体共聚来合成的。Mихеев 不采用异氰酸酯原料,通过 1,6-己二胺固化含有碳酸酯侧基的丙烯酸酯聚合物也合成了聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料^[6],采用这种方法可以避免异氰酸酯对人体和环境的毒害。最近,也有报道通过甲基丙烯酸乙酰乙酸乙二醇双酯(原料 5)与甲基丙烯酸甲酯共聚合成带有乙酰乙酸基团的聚丙烯酸酯,它可与带有异氰酸根的聚氨酯在室温下进行交联反应,由于两种官能团之间的活性相对较低,可以延长两者的固化时间,贮存期达到 9 小时^[7]。

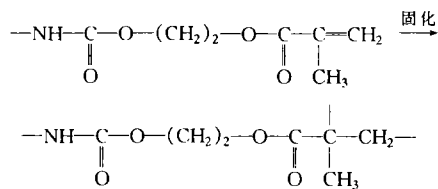


2 新型聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料体系

2.1 聚氨酯/聚丙烯酸酯低聚物涂料

这类涂料的合成成分两步进行,即先合成以异氰酸根为端基的预聚物,然后与丙烯酸羟烷酯反应合成带有双键结构的低聚物。该低聚物分散在丙烯酸酯类单体的溶剂中(反应性溶剂),在涂膜后进行聚合反应即可形成具有优良性能的涂料。所采用引发聚合的方式有热引发和辐射引发(包括电子加速器、紫外灯、汞灯等)。也可以通过带有异氰酸根的丙烯酸酯(原料 4)与多元醇反应而直接得到低聚物。这类涂料主要用于要求柔软性好的纸张、塑料、木器、光导纤维和泡沫地板等的装饰。

以双键为端基的低聚物的固化反应式可表示为:



以紫外光为固化源,引发剂吸收紫外光产生自由基而引发可光固化树脂发生聚合而固化,提高了施工效率,防止溶剂挥发造成污染,节省了能源,大大降低了固化时间,因而在近期得到迅速发展。如以 300 份聚氨酯、150 份聚丙烯酸酯和 3 份安息香丁醚组成的体系,采用紫外光固化 20s 即可固化成膜,并具有固体含量高、固化速度快、涂层表面光泽高和外观丰满等优点^[8]。将异佛尔酮二异氰酸酯和水制备含异氰酸酯基和脲基的反应产物,与丙烯酸羟乙酯和多元醇反应,制得不含异氰酸基的聚脲-聚氨酯/聚丙烯酸酯,再以可聚合的阴离子表面活性剂分散于水中。得到的光固化涂膜具有良好的耐碱、耐溶剂性能和机械性能^[9]。由氨基甲酸酯丙烯酸酯齐聚物和光引发剂 1-羟基环己基苯基酮组成的紫外光固化涂料,具有优良的耐候和耐紫外线辐照性能^[10]。

2.2 互穿网络聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料

利用互穿聚合物网络(IPN)的技术,将两种线型的聚合物交联成互相贯穿的网络,可以提高涂料的耐热、耐候、耐溶剂和机械性能等。IPN 型聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料已有许多文献报道,它通常是由丙烯酸酯单体和异氰酸酯单体合成带有羟基和双键的预聚物,再通过自由基聚合和多官能团之间的缩聚反应来合成的。

最近,美国底特律大学的 Frisch 科学团体利用 IPN 技术成功地合成了具有优良综合性能的汽车面漆。由丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-羟乙酯合成羟基聚丙烯酸酯,它与甲基丙烯酸异氰酸乙酯合成含烯键的预聚物,该预聚物与 2,5-二甲基-2,5-双(乙基己酰过氧化)己烷和金属催化剂配成 PUA-1 组分;羟基聚丙烯酸酯与二脲三异氰酸酯和 N,N-(二甲胺乙

基)吗啉配成 PUA-2 组分。当 PUA-1 与 PUA-2 以 50/50 比例混合并交联固化,所得的 IPN 涂层的机械强度最大,且呈现单一的 T_g ,但柔韧性较差^[11]。如将羟基聚丙烯酸酯进一步用己内酯扩展柔性侧链,并采用大致相同的方法得到 IPN,可以改善其柔韧性,涂层具有优良的耐候性、抗张强度和附着力,且呈现单一的 T_g ^[12]。以 MDI 和聚丁二醇合成聚氨酯,与聚甲基丙烯酸甲酯组成 IPN-1;由 MDI、聚丁二醇和双(2-羟丙基)苯胺制得的聚氨酯与甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸共聚物组成 IPN-2。结果表明 IPN-2 的相容性好,呈现单一 T_g ,各相机械性能优于 IPN-1^[13]。这表明由于相反电荷 COO^- 与 N^+ 的相互吸引作用,可以改善两相体系的相容性,提高机械性能。

2.3 高固含量聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料

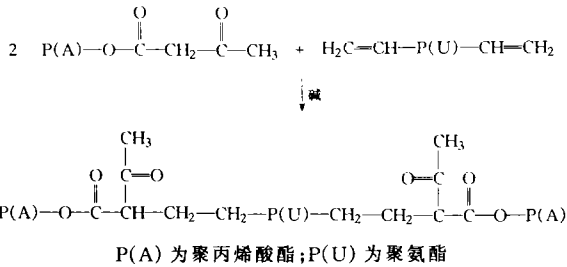
60 年代以来,两个因素推动着国内外高固份涂料的发展,即节省能源和减少环境污染。一般认为固含量在 70% 以上为高固含量涂料。作为高固含量涂料所用的基料与通用溶剂性涂料属同一类型,只是分子量较低,分子量分布较窄,以满足施工粘度要求;同时,为满足涂层的性能,还需引入相当多的官能团,以提高交联固化程度,这就给高固含量涂料的合成带来新的问题。从表 1 固化消耗能量来看,高固含量聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料所消耗能量最低,是一种满足时代要求的涂料新品种。

表 1 涂料品种与固化能量

涂料品种	消耗能量/ $\times 10^6 J \cdot h^{-1}$
热固性聚丙烯酸酯	2.323
水性瓷漆	1.639
粉末涂料	1.058
聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料	0.884
高固含量聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料	0.791

一种具有高光泽、高抗冲、高硬度及优良耐溶剂、耐紫外光,并可在室温下固化的高固含量聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料是通过在聚氨酯组分中引入双键,在聚丙烯酸酯组分中引入乙酰乙酸基团,然后在强碱性催化剂催化下,两组

分发生迈克尔加成反应来合成的^[14],交联反应式为:



由于不以异氰酸根为交联基团,可以通过加入甲醇来消除聚氨酯组分中残余的异氰酸根,产品的安全性得到很大改善。

将苯乙烯、丙烯酸酯、1,1-[异丙基叉二(对氧化苯基)]二(2-丙醇)六甲叉二异氰酸酯、颜料及溶剂组成高固含量低温固化聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料喷涂在钢板上,65.6℃ 烘烤 10min,室温下放置 168h,即具有优良的硬度、光泽、力学性能和耐污耐盐性能。

2.4 水性聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料

出于环境保护的考虑,水性涂料近年来受到很大的重视。水性聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料除了具有优良的性能外,还有对环境无污染、无毒害和不着火等特点。由于聚氨酯的亲水性很差,不能采用先合成后分散的方法,也不能直接在水中合成水性聚氨酯。水性聚氨酯涂料可分为乳胶型、胶态分散体和水溶性 3 大类,各类水性聚氨酯的特点及合成方法已有综述文献报道^[15]。

水性聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料是在水性聚氨酯涂料的基础上合成的,最常用的合成方法是通过聚氨酯的成盐化处理来提高其亲水性,以便分散在水中。如将由异佛尔酮二异氰酸酯、聚丁二醇、二羟甲基丙酸和二亚乙基三胺制得的聚氨酯与甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯加入到水中,进行聚合反应,得到贮存稳定性好的水性聚合物组合物,可用于纸张、织物的涂饰^[16],但聚氨酯与聚丙烯酸酯之间形成的是共混物。最近,日本专利报道在以二羟甲基丙酸处理过的聚醚多元醇与亚二甲苯基二异氰酸酯

反应产物中,按 OH/NCO 比为 0.5 加入甲基丙烯酸 2-羟乙基,反应后形成固含量为 35% 的自乳化聚氨酯预聚物,进一步与丙烯酸酯类单体共聚合可以形成水乳胶^[17]。也可以在溶液中聚合并用碱中和后,再分散于水中。如在溶液中制备聚己酸内酯二醇-异佛尔酮二异氰酸酯-二羟甲基丙酸共聚物,用(甲基)丙烯酸酐处理后,再与甲基丙烯酸、苯乙烯、甲基丙烯酸异丁酯和甲基丙烯酸 2-羟乙酯聚合,用三乙胺中和后,与水混合,真空蒸馏脱除溶剂即可^[18]。

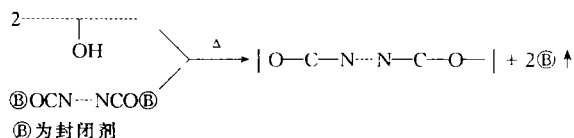
此外还可以通过封闭多异氰酸酯的方法合成水性涂料。如在丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸 2-羟丙酯和苯乙烯共聚物存在下使丙烯酸聚合,然后用二甲基乙醇胺中和,将这种聚合物盐分散在水中,并加入甲乙酮肟封闭的 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯即得水性透明涂料^[19]。

2.5 粉末型聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料

最近几年,开发不含溶剂的 100% 固含量的粉末涂料受到各国的青睐。世界粉末涂料的年增长率高达 12%,大大高于涂料的总增长率。粉末涂料占了涂料总量的 10%,而其中 40% 是采用了封闭多异氰酸酯技术^[20]。

粉末型聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料兼有各组分的优异性能,目前在粉末涂料中的比例还较少。这类涂料的制备方法基本上是采用封闭多异氰酸酯的方法。如一种粉末涂料是由丙烯酸-甲基丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸 2-羟基乙酯-甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物(OH 值 80mgKOH/g, T_g 67℃)与甲乙酮肟封闭的三(6-异氰酸基己基)异氰脲酸酯(封闭 NCO 含量 11.2%, T_g 2.2℃)和辛酸亚锡组成的^[21],适用于耐热底材的涂饰,具有优良的耐溶剂性能。在一种羟值 78mgKOH/g、酸值 9.4mgKOH/g 的聚酯/聚丙烯酸酯组合物中,加入己内酰胺封闭的多异氰酸酯(封闭的 NCO 量 9.7%)和 TiO₂ 形成粉末涂料,涂膜具有优良的光泽、附着力和耐溶剂性能^[22]。在另一种由羟基丙烯

酸酯和肟封闭的多异氰酸酯制得的粉末涂料中,加入 0.1%~9% 羟基官能聚酯,可改善其柔韧性和流动性,并可保持其耐候和耐热性能^[23]。其固化反应式可表示为:



3 结束语

综上所述,聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料具有优良的综合性能和广阔的应用领域,是一类新型的聚合物涂料。目前,聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料正处于研究的高峰期,各种新型的涂料品种不断涌现并被应用于实践中,取得了良好的社会效益和经济效益。但在我国开展这方面的研究还较少,涂料品种还很不齐全,有待提高和发展。新型的聚氨酯/聚丙烯酸酯复合涂料体系应该进一步朝着功能化、复合化方向发展,通过在体系中引入各种功能性的成分,合成具有特殊功能的新型涂料,满足特殊领域应用的要求;通过与其他涂料体系的复合化,进一步提高涂料的性能,以获得更为广阔的应用。

4 参考文献

- 1 Klein G, Arit D. DE, 3402623. 1985
- 2 Henderson W A Jr, Singh B. US, 4361518. 1983
- 3 Joachim S H, et al. DE, 3303221. 1984
- 4 Tomas M R. J Coat Tech, 1983, 55(703):55
- 5 大英森三. 功能性丙烯酸树脂 北京: 化学工业出版社. 1993. 338
- 6 В. В. Михеев, Лакокрас Ма т е р и и х л и р и М е Н. 1984, 5:23
- 7 Rector F D, Blount W W. J Coat Tech, 1989, 61:31
- 8 刘延栋, 李祥超等. 涂料工业, 1990, 2:1
- 9 Werner F, et al. EP, 507053. 1992
- 10 Yoji M, et al. JP, 05117547. 1993
- 11 Frisch K C. J Coat Tech, 1985, 57(723):23
- 12 Tehranisa M, Frisch K C. J Coat Tech, 1987, 59(746):43
- 13 Xiao H X, Frisch K C. J Coat Tech, 1989, 61(770):51
- 14 Paul S L C. US, 5132367. 1992
- 15 王泳厚. 聚氨酯工业, 1991, 4:46
- 16 Hiroo Y. JP, 04252202. 1992
- 17 Bauzaa J J. JP, 05320299. 1993

(下转第 256 页)



IUPAC MACRO 98 预告

第 37 届 IUPAC 国际大分子学术讨论会(IUPAC MACRO 98)将于 1998 年 7 月 13~17 日在澳大利亚的黄金海岸(Gold Coast)举行。

这次会议将论及高分子化学、高分子物理、材料、技术和工程。会议程序将集中在一系列涉及面广的论题,包括大会报告和邀请报告,以及口头报告与墙报展讲。特邀大会报告人有 J. Economy 教授(美国)、J. Feast 教授(英国)、A. Khokhlov 教授(俄罗斯)与 Y. Tabata 教授(日本)。

按论题组织的分会有:

· 聚合物材料, 环境与健康

聚合物光化学与光物理

降解与稳定

生物降解

天然高分子

回收

· 结构, 表征与性质

聚合物显微学

聚合物分析进展

聚合物的散射

核磁共振谱

链聚合、逐步聚合与多相聚合

聚合物反应

形态学

网络

松弛过程

· 生物医学聚合物

眼科用聚合物与水凝胶聚合物

膜与互穿网络

表面官能团化与分析

聚合物界面

· 模型聚合物体系

分子模拟

聚合反应动力学与机理

宏观结构与形态

· 聚合物科学前沿

自组装体系

导电聚合物

光活性聚合物

高支化聚合物

液晶聚合物

智能与自适应聚合物

电子学用聚合物

· 聚合物工程与加工

聚合物胶体与乳液

断裂与破坏

共混物

复合材料

弹性体

粘合与表面涂敷

新加工技术

反应性加工

· 聚合物教育与聚合物科学总论

并有一专门纪念 Jim O'Donnell 教授的“大分子辐射化学”专题讨论会。

这次 MACRO 98 的大会主席为 R. G. Gilbert 和 D. H. Napper 教授。

有关 MACRO 98 的会议情况、小册子和注册表等进一步信息,可以与以下地址联系:

MACRO 98 Secretariat, Chemistry Dept. University of Queensland, Brisbane, Qld. 4072, Australia

FAX: + 61 - 7 - 3365 4299 **E-mail:** macro 98 @ chem. chemistry. uq. edu. au

WWW HOMEPAGE: <http://www.uq.edu.au/~cmawhitt/macro98.html> (何嘉松)

(上接第 246 页)

18 Hitoshi T. JP, 05186543. 1993

19 Stephan S. DE, 4132430. 1993

20 Potter T A. J Coat Tech, 1987, 59(749):63

21 Christian W, et al. EP, 531862. 1993

22 Christian W, et al. DE, 4209035. 1993

23 Christian W, et al. DE, 4203876. 1993

Recent Development of Polyurethane/polyacrylate Composite Coatings

Tang Liming, Guo Wei, Zhou Qixiang

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Summary In this paper, the achievements of polyurethane/polyacrylate composite coatings have been reviewed. The synthesis methods, characters and the new kind of such coatings are mainly reported. In the end, the further development of this area is proposed.

Key words Polyurethane/polyacrylate, Composite coating, Synthesis, Character, New system