

聚丙烯酸酯改性水性聚氨酯的制备

靳东杰^{1,2}, 刘治猛^{*1}, 哈成勇²

(1. 东莞理工学院高分子研究室, 东莞 523106, 2. 中国科学院广州化学所, 广州 510650)

摘要:在回顾聚丙烯酸酯改性水性聚氨酯的研究历史基础上,系统地介绍了聚丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液(PUA)的制备方法,其中包括聚氨酯(PU)和聚丙烯酸酯(PA)的直接掺混法、PU和PA的乳液共聚法、接枝法、互穿网络法、核壳聚合法,对这些方法做了简单的评述,对其应用范围及前景进行了初步探讨。

关键词:水性;改性;聚氨酯-聚丙烯酸酯乳液;进展;合成

环境友好材料是近年来世人所瞩目的新领域,由于其在生产和使用过程中能明显减少环境污染及对生产者健康的危害,因而发展十分迅速。聚丙烯酸酯(PA)乳液和聚氨酯(PU)乳液同溶剂型产品相比,具有价廉、安全、不燃、无毒、不污染环境等优点。水性PU还以其优良的性能在涂料、粘合剂、织物整理剂、尤其是在生物医学领域具有极其重大的潜在应用前景,目前已经成为聚氨酯化学发展最活跃和最有发展前途的分支之一。但是单一的PU乳液在稳定性、自增稠性、固含量、应用范围、膜保光性等方面也有一些不足的地方;与PU乳液相比纯的PA乳液的韧性、耐磨性、耐候性、耐水性和耐化学药品性较差。因此PU和PA在性质上有一定的互补作用,聚氨酯-丙烯酸酯(PUA)复合乳液能克服各自的缺点,发挥各自的优势,使乳液及胶膜的性能得到明显的改善^[1]。通过两者有机结合使材料的综合性能得到显著提高,已经成为研制第三代新型水性聚氨酯的重要途径^[2]。

近10年来,国内外对PUA复合乳液进行了较多的研究,开发研究了用于涂料、粘合剂等方面的PUA复合乳液体系,并对PUA的作用原理、核壳结构以及互穿网络等进行了研究,具有重要的学术及应用价值^[2~4]。

1 聚丙烯酸酯改性水性聚氨酯的研究

水性聚氨酯是以水代替有机溶剂作为分散介质的新型聚氨酯体系。1942年,聚己内酰胺的发明者Shlack首次成功的制备了阳离子型水性聚氨酯^[5],但由于原料、性能等原因,直到20世纪70年代水性聚氨酯才开始工业化生产。现在,水性聚氨酯已形成了自己的体系,其种类、规模不断扩大,性能也不断完善。虽然某些性能(如耐水性、耐溶剂性)与溶剂型聚氨酯相比还有一定的差距,但具有无污染、安全可靠、机械性能优良、与颜料或染料的相溶性好、不易损伤被涂饰表面、易于改性等优点,在皮革涂饰、纸张涂层、钢材防腐、纤维处理等许多领域已逐步代替了溶剂型聚氨酯^[6~8]。

在20世纪70年代后期,涂料工作者们开始将水性聚氨酯分散体同聚丙烯酸酯乳液进行了直接掺混。这种方法提高了水性聚氨酯分散体涂料附着力的同时也降低了成本、拓宽了市场^[9]。

作者简介:靳东杰(1978—),男,河北省赵县人,在读硕士研究生,主要从事水性高分子材料研究;

*** 通讯联系人**

20 世纪 80 年代聚丙烯酸酯改性水性聚氨酯得到了快速发展。为了进一步改进水性聚氨酯分散体涂料和聚丙烯酸酯乳液掺混涂料的性能,涂料工作者们又做了很多工作。因为直接掺混也并非容易之事,要确保二者完全掺混和稳定,又不能很大程度上损害聚氨酯的优异性能,掺混配方的设计和操作都必须十分小心。在掺混时要注意水性聚氨酯涂料不可加有成膜助剂,不然,与聚丙烯酸酯掺混时会引起凝胶。另外还发现阴离子型水性聚氨酯分散体涂料一定要和阴离子型丙烯酸酯乳液共用,否则阴离子和阳离子会产生中和,使乳液稳定性降低,甚至产生凝胶。刘益军等试图用化学反应的方法将聚丙烯酸酯接枝到水性聚氨酯分散体中来提高性能,但未能成功^[10]。

20 世纪 80 年代中期,聚氨酯-丙烯酸酯接枝共聚体研制成功,表明水性聚氨酯分散体涂料在技术上又有了进一步的突破。近年来,对接枝共聚制备技术已有了具体的介绍。用得最广泛的是制备成聚氨酯水分散体(也可以不是水分散体),加入丙烯酸酯混合单体进行游离基聚合反应,在聚丙烯酸酯链生长过程中与存在的聚氨酯树脂起作用,发生游离基转移。如果聚氨酯中含有双键,则游离基可接枝于双键上或与双键相连的 α 位置次甲基上。由此反应得到的产物是未反应的水性聚氨酯、聚丙烯酸酯和聚氨酯-丙烯酸酯接枝共聚物的混合物。由于这种涂料是聚氨酯和聚丙烯酸酯的化学结合,所以涂料性能比物理直接掺混方法得到的聚氨酯-丙烯酸酯性能要好,改善了离子稳定性和抗水性,促进成膜需要的溶剂也少得多^[11,12]。

涂料工作者们还采用后处理方法,使水性聚氨酯分散体涂料在成膜前进一步交联,解决了热塑性线形水性聚氨酯分散体涂料的耐水、耐溶剂性差的问题。如用封闭型异氰酸酯、水性环氧树脂、多氮吡啶和锆化合物等做交联剂,还可利用紫外线和电子束固化,使水性聚氨酯分散体涂料的性能得到进一步的提高。

80 年代后期,当水性聚氨酯-丙烯酸酯掺混涂料和共聚涂料在涂料工业中相当熟悉时,涂料工作者们又开始寻找除聚丙烯酸酯外的聚合物做共混组分,以获得不同性能和价格的涂料。如用离子型水性聚氨酯分散体涂料和各种乳液进行掺混实验后,发现阴离子型水性聚氨酯分散体能和偏氯乙烯三元共聚体等相混溶^[13]。

90 年代以来,涂料工作者们在聚丙烯酸酯改性水性聚氨酯分散体涂料的合成方法和原料上,做了进一步的开发和研究,如采用合成高分子互穿网络技术,有效地提高了涂料的耐溶剂性和抗张强度^[14]。此外,国外已经推出了水性聚氨酯-丙烯酸酯共聚涂料的商品,如 Hoechst 公司的 Datan VTW 1261,这种涂料抗水性好,金属色闪光效果好,符合底漆的要求^[15]。还有不少性能优异的商品,本文将不再列举。

2 聚丙烯酸酯改性水性聚氨酯的方法

2.1 PU 和 PA 的直接掺混

按照传统的方法制备出合适的 PU 与 PA 乳液,将二者机械共混,可得到呈较强荧光的机械混合物^[16]。这种改性方法,当二者胶粒聚结在一起时,分子链之间能够形成氢键或其它化学键,提高二者的相混性,促使二者乳胶粒分子链之间有一定的相互贯穿与缠结。体系具有较好的混合稳定性,乳胶粒径很小且分布较窄,能够在一定程度上改善水性聚氨酯的性能,但要求严格,不容易得到稳定的混合体系,现在已经很少采用这种方法。

2.2 PU 和 PA 的复合乳液共聚

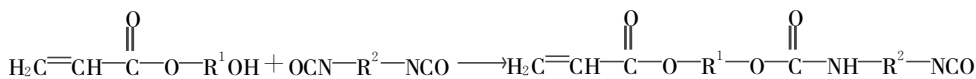
与 PU 和 PA 的直接掺混法相比,复合乳液共聚法是用化学键将二者连在一起,PU 和 PA 的综合性能得到大幅度提高。通过选择不同的共聚途径、不同的原料以及原料配比等来制备性能各异

的 PUA 复合乳液,可以满足不同的性能需求。由于二者的聚合机理不同,即 PA 是通过自由基聚合,而 PU 是通过逐步聚合得到的,所以,制备 PUA 复合乳液的过程比较复杂,首先要采用正确的工艺合成水性聚氨酯,然后在合适的条件下使丙烯酸酯单体在聚氨酯内部聚合,一般要经过好几道工序,不过,得到的产品稳定且性能较好。

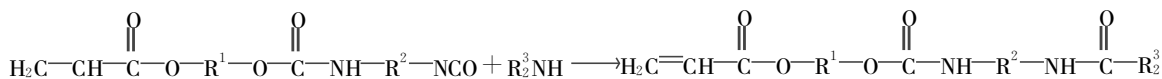
PU 与 PA 的复合乳液共聚有两种途径:(1)采用不饱和单体法;(2)采用不饱和化合物封端法。

2.2.1 不饱和单体法 这种方法采用含有单羟基的丙烯酸酯单体,如丙烯酸- α -羟乙基酯、丙烯酸- β -羟乙基酯等,和多异氰酸酯按 1:1 比例反应,未反应的一NCO 基用仲胺基化合物封端,结晶,提纯制得含氨基甲酸酯的丙烯酸酯单体,然后将该产物和丙烯酸酯单体进行乳液共聚合,得到 PUA 共聚物乳液。李坚等用此种方法合成了稳定的共聚乳液^[17]。其反应式如下。

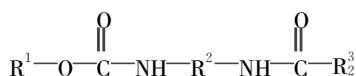
(1)含羟基丙烯酸酯和二异氰酸酯反应



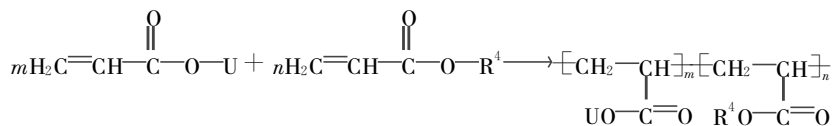
(2)残余 NCO 的封端反应



式中用 U 表示:



(3)乳液共聚合反应



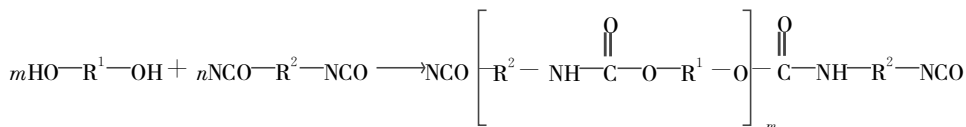
式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 均代表烃基(下同)。

用该法制备的 PUA 乳液和同样组分共混制得的乳液相比较,在稳定性、膜的抗张强度、耐水性、耐溶剂性方面均显示了优势,但是该种方法的单体不容易得到,在解决这一问题前不适用于大规模工业生产。

2.2.2 不饱和化合物封端法 该方法合成聚氨酯预聚物后用不饱和化合物封端,如:丙烯酸羟烷基酯、马来酸酐、富马酸等。下面以马来酸酐为代表介绍这种方法。

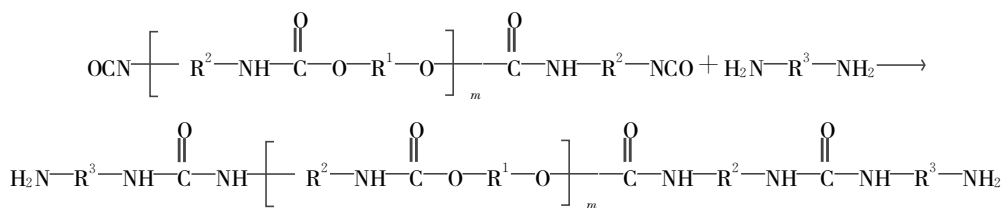
用多元醇和多异氰酸酯反应制备聚氨酯预聚物,然后用二胺扩链,再与马来酸酐反应得到聚氨酯脲马来酸酐化合物,提纯后用碱中和,最后与丙烯酸酯单体乳液共聚制得 PUA 共聚乳液。制备过程用下式表示。

(1)多元醇与多异氰酸酯聚合反应



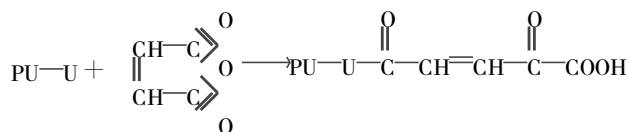
式中 $m < n$ 。

(2)用二胺扩链反应

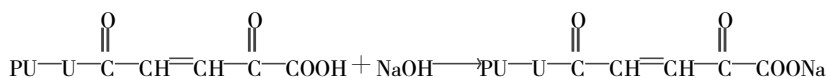


用 U 代表分子中的 PU—U 部分。

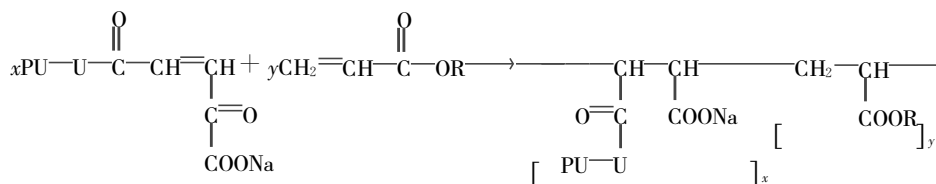
(3) 用马来酸酐酰化反应



(4) 碱中和反应



(5) 与丙烯酸酯乳液共聚



用丙烯酸羟烷基酯封端比马来酸酐封端要简单得多,制备出聚氨酯预聚物,用丙烯酸羟烷基酯封端,再与丙烯酸酯乳液共聚,即可得到 PUA 乳液。李坚等用丙烯酸羟烷基酯封端合成了 PUA 乳液^[18],日本专利也报道了用此法制备的 PUA 水分散性树脂化合物^[19],傅传兴等对此也进行了大量的研究^[20]。

此种方法制备的 PUA 乳液的稳定性、耐水、耐溶剂等性能以及拉伸强度有了很大程度的提高,但是,在合成工艺上却有缺陷,大分子单体的长链势必会影响不饱和键的活性,从而影响其聚合速度,甚至产生共混物。

2.3 PU 和 PA 的接枝共聚法

PU 与 PA 的接枝可分为三种,(1)PU 与 PA 的共混交联法;(2)PU 与 PA 的双预聚体法;(3)PU 膜表面与 PA 的接枝。

2.3.1 PU 与 PA 的共混交联法

PU 乳液通常采用聚醚二醇和多异氰酸酯在溶剂中聚合,用含羧基的多元醇扩链,如:二羟甲基丙酸等,引进羧基后用碱中和,加水乳化后蒸除溶剂,制得自乳化聚氨酯乳液;而 PA 采用传统的乳液聚合方法制备。在其中一种乳液中加入交联剂,使二者成膜时通过交联剂结合起来,可得到稳定的 PUA 乳液^[21~23]。

这种 PUA 乳液的性能介于 PU 与 PA 之间。但从制作过程来看工艺步骤较多,操作复杂,又要使用大量溶剂,势必会造成成本上升,若用在工业上,必须克服这一缺点。

2.3.2 PU 与 PA 的双预聚体法

首先制备含羧基和羟基的聚丙烯酸酯,再制备聚氨酯预聚物溶液,使 NCO 基团过量,将预聚物和丙烯酸酯反应,使—NCO 过量,以保证—OH 基团完全反应,然后进行扩链,可得到嵌段共聚物^[24]。申永泰等对此做了详细的研究^[25],他制得的乳液是以适量酸值

的含羧基共聚物,用有机胺中和并在水中分散形成不含游离乳化剂的高稳定性能乳液。

该方法制得的乳液涂膜不但有优异物理机械性能、耐水性,而且还有高光泽性,高弹性和优异的耐侯性,可用于胶粘剂、纸张、织物处理、涂料、涂料印花等领域。

2.3.3 PU 膜表面与 PA 的接枝 该方法首先通过传统的方法制备特定结构的水性聚氨酯,使之成膜后,用蒸馏水洗涤,将 PU 膜放置于丙烯酸酯乳液中,加入引发剂引发反应,反应一段时间后取出。这种方法可明显改善 PU 膜的吸水性能,使之用于一些特殊的器具,如导尿管、人工心脏等。Mehlaka 等用此种方法得到的膜,用红外光谱、扫描电镜等研究发现,PU 膜用过氧化苯甲酰引发的丙烯酸酯最大的接枝效率为 20%,但能显著改善 PU 膜的性能^[26]。

2.4 PU 和 PA 的互穿网络法

胶乳互穿聚合物网络(LIBN)是一种新型的聚合物混合物,其中一种聚合物是以网络的形式存在,而另一种是以线形聚合物的形式存在,在分子水平上达到“强迫互溶”和“分子协同”的效果。大量研究表明在许多方面,LIBN 表现出极佳的性能。现已广泛应用于塑料改性、涂料、粘合剂等方面^[27]。

该方法一般先用三元醇或二元醇与多异氰酸酯反应,经过扩链后制成含亲水基团的聚氨酯。将聚氨酯分散于水中,加入丙烯酸酯单体、引发剂以及乳化剂进行乳液聚合,可制得互穿网络聚合物。主要有三种方法:(1)在有机溶剂(一般为丙酮)中用多元醇、二异氰酸酯等制成含羧基的 PU,用叔胺扩链、中和后蒸除溶剂,制得水性 PU 乳液。在该乳液中进行丙烯酸酯单体的乳液聚合,可制得 LIBN 型乳液。用此方法制 PUA 乳液,灵活多变,性能优良,丙烯酸酯类单体中可引入羟甲基丙烯酸酯,使乳液具有自增稠性^[28];(2)同(1)相似,只是用不含羟基及能与 NCO 基团反应的基团代替丙酮溶剂,并且溶剂在反应中消耗。这种方法免除了蒸除溶剂的过程,工艺比较简单,使成本降低,有一定的利用价值^[4];(3)这种方法不用溶剂,直接将制得的含羧基的聚氨酯预聚物分散于水中,用联氨进行中和及扩链,用种子聚合的方法进行聚合。由于要用到毒性较大且容易爆炸的联氨,虽然工艺简单,但是很少使用^[29]。

此外,卢凤纪等先将异氰酸酯分别用丙烯酸-β-羟乙基酯和苯酚、丁醇等化合物进行双封端,再与丙烯酸酯单体共聚,共聚后加热解封与另一分子链上的活性氢反应固化,制得结构交联型的乳液^[30]。

2.5 PU 和 PA 的核壳聚合法

PU 和 PA 的核壳聚合法的反应机理,是在聚氨酯水分散体中进行丙烯酸酯乳液共聚时,聚氨酯水分散体胶粒内部憎水链段相对集中,亲水性粒子基团分布在微胶粒表面,形成一种高稳定性、高分散性的胶体体系。丙烯酸酯等单体溶胀到聚氨酯胶粒中,聚氨酯水分散体胶粒作为聚合物 I,为核壳型乳液聚合提供种子乳液,加入的丙烯酸酯等单体在聚合物 I 胶粒内部聚合,形成聚合物 II。该工艺可制备出核壳型结构的聚合物乳液^[31]。

这种方法主要分为两类,一类是丙烯酸酯和聚氨酯之间产生化学键,另一类则不产生化学键。首先制备自乳化阴离子型聚氨酯水分散体,在聚氨酯水分散体中加入丙烯酸酯单体、乳化剂及引发剂等进行丙烯酸酯的乳液聚合,即可得到稳定的 PUA 乳液。若要 PU、PA 形成化学键,则要设计特定结构的物质为原料,使得到的 PU 分子链以一NH₂为终端,使 PA 分子链具有在无水条件下能与一NH₂反应形成化学键的基团,在成膜时二者反应形成化学键,核壳间的交联使膜的表里结构趋于均一,使 PUA 的性能得到进一步的改善^[32]。

李芝华等所做的大量研究表明,PU 分子链硬段与 PA 分子链之间产生了化学键,使得 PU 分子

链硬段与 PA 分子链(软段)表现出较高的共混程度,他们还发现形成的 PUA 体系中无论是否产生化学键,PU 与 PA 分子链间处于十分完善的微相分离状态,表现出核壳型聚合物的特征,其耐水性、耐溶剂性得到了明显的改善^[33]。

此外,胡永生等用不饱和的多元醇(蓖麻油)与异氰酸酯反应,用二羟甲基丙酸扩链,再用叔胺中和,即而将预聚体和丙烯酸酯单体混合分散于水中,加入胺扩链剂和引发剂聚合,得到了稳定性很好的 PUA 乳液^[34]。

3 其它方法

除上面所列方法以外,还会有很多其它的方法。杨文堂曾报道了 PU 改性丙烯酸树脂皮革涂饰剂的研制^[35]。在 PU 的分子链上引入氨的衍生物,该氨的衍生物很容易与聚丙烯酸酯树脂分子中的羧基发生反应,而生成稳定的带有聚氨酯链段的大分子胺类化合物。

4 结语

制备 PA 改性 PU 的方法有很多,且制得的 PUA 乳液都有一定程度上的相溶性,其使用性能都比单一的 PU 或 PA 乳液在一定程度上都得到了改善。尽管 PUA 在原料、合成工艺上仍不完善,但是随着人们环保意识的增强,社会的发展,对高性能的 PUA 的需求量会越来越大。因此,对 PUA 的研究有着非常重大的意义。当前,虽然聚丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液的性能有了很大的提高,但是在耐水性等性能同溶剂型产品相比仍有差距,不少研究者已经致力于这方面的研究,如用环氧树脂、有机硅等来改性聚氨酯-丙烯酸酯乳液,使聚氨酯-丙烯酸酯乳液的性能提高。此外,研究聚氨酯-丙烯酸酯结构与性能的影响因素,简化工艺条件等成为当前研究的热点。

参考文献:

- [1] Bakker F. Paint Polymers and Colour Journal, 1992, 182(4310): 376~377.
- [2] Jansse P L. Paint Polymers and Colour Journal, 1991, 181(4287): 398~404.
- [3] 李芝华,李国莱,等. 中国胶粘剂, 1998, 8: 1~2.
- [4] 陈义芳. 聚氨酯工业, 1999, 14(3): 10~11.
- [5] Shlak P. J Coating Technology, 1994, 66: 47.
- [6] Wojcik R T. Morden Paint and Coating, 1993, 7: 39~41.
- [7] Nakatsuka T, Kawasaki H. Rubber Chem & Tech, 1984, 58: 107~116.
- [8] Brinkman E, Vandewoerde P. Progress in Organic Coatings, 1998, 34: 21~25.
- [9] 傅荣兴,薛敏. 涂料工业, 1992, 2: 9~13.
- [10] 刘益军,李绍雄. 粘接, 1991, 12(1): 21~25.
- [11] 李金林. 精细化工信息, 1991, 10: 19~22.
- [12] 吴达人, Lomb R A. 丙烯酸化工, 1992, 5(1): 20~22.
- [13] Kim B K. Colloid & Polymer Science. 1996, 274(7): 601~611.
- [14] Anneke M. Kaminski, Marek W. Urban. Journal of Coating Technology, 1997, 69(873): 113~121.
- [15] John L. Gardon. Progress in Organic Coating, 1997, 30: 40~49.
- [16] 李芝华,郑子樵,等. 中南工业大学学报, 1999, 30(6): 615~617.
- [17] 李坚,吴小明,等. 江苏石油化工学院学报, 1999, 11(2): 34~37.
- [18] 李坚,张斌,等. 中国胶粘剂, 1996, 6: 11~13.
- [19] Matsumura A, Ooshita, et al. JP, 10204134, 1998.

- [20] 傅荣兴, 沈介发, 等. 聚氨酯工业, 1994, 1; 22~25.
- [21] Rink H P, Weinert P. DE, 19728411, 1999.
- [22] Okamoto Y, Numa N. EP, 665252, 1995.
- [23] 朱弼中, 李克友, 等. 皮革科学与工程, 1993, 3; 8~24.
- [24] 许美萱, 张绍林. 胶体与聚合物, 2000, 1; 14~16.
- [25] 申永泰. 粘接, 1994, 15(6); 14~16.
- [26] Mehlika P, Dogan B. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80; 2690~2695.
- [27] Sperling L H. Interpenetrating Polymer Network and Related Materials. New York; Plenum Press, 1981, 126~134.
- [28] Vijayendran B R, Derby R, et al. US, 5173526, 1992.
- [29] 张洪涛. 粘接, 1996, 17(4); 29~32.
- [30] 卢凤纪, 张延红, 等. 聚合物乳液通讯, 1995, 15(2); 23~28.
- [31] Masakazu H, Zhou J H, Katsutoshi N. Progress in Organic Coatings, 2000, 38; 27~34.
- [32] 董岸杰, 何菲. 天津大学学报, 1999, 32(2); 149~153.
- [33] 李芝华, 郑子樵, 等. 化学与粘合, 2000, 4; 155~157.
- [34] 胡永生, 陶勇, 胡春圃, 等. 合成橡胶工业, 2001, 24(2); 99~102.
- [35] 杨文堂. 中国皮革, 1994, 23; 19~21.

The Preparation of Aqueous Polyurethane Modified with Acrylic Copolymer

JIN Dong-jie^{1,2}, LIU Zhi-meng^{*1}, HA Cheng-yong²

(1. Laboratory of Polymer Research, Dongguan University of Technology, Dongguan 523106, China;

2. Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The research history of aqueous polyurethane dispersions modified with polyacrylic emulsions has been reviewed and the way of preparation of the polyurethane-polyacrylic dispersions has been described in detail, including mechanical mixture of polyurethane (PU) and polyacrylate (PA), latex copolymerization, graft copolymerization, interpenetrating networks and core-shell copolymerization of PU and PA. And the range and foreground of applications of each one are discussed in this paper.

Key words: Aqueous; Modification; Polyurethane-polyacrylic dispersions; Development; Synthesis