

单组分室温交联聚合物乳液研究进展*

张孟钧¹, 王满意¹, 李学燕², 阚成友^{1* * *}

(1. 清华大学化工系, 教育部先进材料重点实验室, 北京 100084;

2. 北京东方亚科力化工科技有限公司, 北京 101149)

摘要: 水性聚合物产品具有环境友好、成本低、节约资源和能源等优点, 因而油漆、涂料、粘合剂等重要化学品的水性化是社会发展的必然需求。而聚合物乳液作为水性聚合物产品的成膜物, 其适当的交联是提高产品性能的重要途径之一。本文对不同交联机理的单组分室温交联水性聚合物乳液进行了综述, 着重介绍了该领域的一些重要交联体系和进展情况。

关键词: 聚合物乳液; 单组分; 室温自交联; 交联机理

引言

合成聚合物产品作为涂料、油漆和粘合剂材料在工业和日常生活中均发挥着重要作用。据统计, 2009 年全球涂料市场消费总量为 2700 万吨, 市场总值约 870 亿美元^[1]。然而, 上述产品约 50% 是溶剂型的, 仅 2009 年就有超过 400 万吨的挥发性有机化合物(VOCs)排放到环境中, 这严重违背了世界各国不断加强的环保法规及低碳经济发展的要求。油漆、涂料和粘合剂产品的低污染、低能耗和高性能化已成为关注的焦点, 相关聚合物产品的水性化是社会发展的必然趋势。但目前多数水性聚合物产品的综合性能还无法达到相应溶剂型产品的水平, 如何缩小二者在性能上的差别受到研究者的高度关注。

众所周知, 分子链之间的交联可以显著提高聚合物材料的力学性能, 但由于受产品应用领域的限制, 常用的交联技术往往不适合于大部分水性聚合物产品。如热交联和双组分交联技术, 虽然可以很好地实现交联, 但受施工条件和大面积涂装的制约, 使其无法有效应用于建筑涂料和其它工业涂料中。作为水性聚合物产品中最主要的成膜物, 聚合物乳液的研究、开发与应用已得到了长足的发展, 但如何实现交联一直是该领域的研究热点。研究室温交联体系, 开发使用前为线性结构、使用过程中可自行交联的反应型聚合物乳液, 已成为提高相关水性聚合物产品综合性能的有效途径, 同时也是减少甚至消除 VOCs 的重要手段。相对于热交联和双组分交联聚合物乳液, 单组分室温交联聚合物乳液因其无需引入交联剂就可以在室温下实现交联, 因而具有更广阔的发展前景。其技术难点在于如何避免产品在制备和储存过程中发生交联, 使其具有足够的稳定性和贮存期, 而在使用过程中又能够在室温下发生交联反应。为此, 人们一直致力于特殊有机反应、特殊功能单体、以及特殊聚合物乳液制备技术的研究与开发, 单组分室温交联聚合物乳液制备及应用技术也取得了很好的进展。本文对交联聚合物乳液进行了综述, 着重介绍了几种重要的单组分室温交联聚合物乳液体系, 并对其交联机理作了阐述。

1 传统单组分交联体系

1.1 基于羧基的螯合交联

羧酸类功能单体不仅可以改善乳液的机械、剪切和冻融稳定性, 提高对电解质的耐受性, 同时含羧基的聚合物乳液还可以通过加入锌盐^[2, 3]、钙盐^[4]、铝盐^[5]等进行螯合, 得到交联聚合物膜。乳液聚合物上的羧基一般先用氨水中和, 随着成膜过程中氨水的挥发, 释放出的羧基与金属离子螯合实现交联(见图

作者简介: 张孟钧(1985—), 男, 浙江人, 硕士研究生, 研究方向为精细高分子;

* 本文的部分内容曾于 2010 年 8 月 27 日在第二届全国涂料科学与技术会议(上海)上报告;

** 通讯联系人: Tel.: +86-01-62773456; E-mail: kancy@tsinghua.edu.cn.

1)。

乳胶膜的性质依赖于粒子表面的羧基含量和内部的羧基分布,无皂乳液中粒子表面羧基的排布有利于其在实际中的应用。Bufkin 等^[6]的研究表明,金属离子对胶膜机械强度的提升能力顺序为: $Mg^{2+} < Al^{3+} < Zn^{2+} < Ca^{2+} < Cr^{3+}$ 。

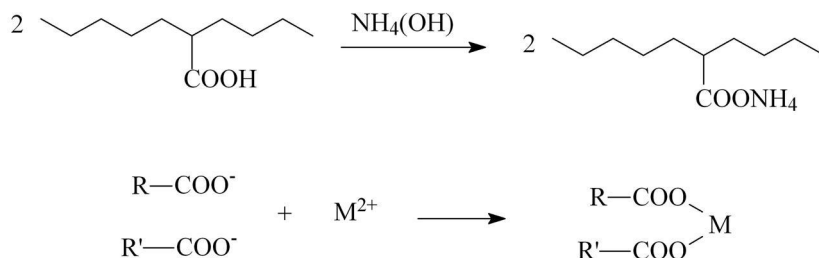


图1 羧基与金属离子间的螯合交联

Figure 1 Chelation crosslinking between carboxyl and metallic ion

这种交联体系的缺陷源于羧基与金属离子螯合过程的可逆性,水或碱液都会导致离子型交联的破坏,使聚合物膜的力学性能大大降低,因而制约了这类自交联聚合物乳液的发展。

1.2 自氧化交联

基于不饱和键的自氧化反应也可以制备单组分室温交联聚合物乳液,其典型代表是水性醇酸树脂乳液。以不饱和脂肪酸如亚麻酸、亚油酸、蓖麻酸和或其相应的酯类为原料,与多元酸、多元醇反应得到醇酸树脂,其交联反应性源自亚甲基上的活泼氢与碳碳不饱和双键,属于链式聚合机理。如 Sarkar 等^[7]制备了一种通过自氧化交联的涂料,室温下固化时间小于 4h; Taylor 等^[8]制备了一种可自氧化的建筑涂料,包含了可自氧化的聚合物及引发体系,可使涂料在自然光下形成干燥涂层。我们曾对水溶性室温交联醇酸树脂进行过研究,其固化时间和乳胶膜性能可在一定范围调节^[9]。

醇酸树脂价格低廉,性能优良,具有广泛的适用性,而且原料不依赖于石油,是涂料、油漆、粘合剂行业最重要的树脂之一。但它也存在着耐碱性差、粘性低、硬度低、干燥时间长等缺陷,特别是对水性体系,由于氧气在水中的溶解度很低,使自氧化交联反应的引发变得很慢,即使用钴做催干剂来催化成膜过程,与溶剂型产品相比,水性醇酸树脂仍需要较长的干燥时间。将自氧化自交联与其自交联体系结合^[10]可以在一定程度上克服上述缺陷。

2 基于羰基的交联

醛羰基或酮羰基可以与胺、肼及其衍生物反应。当使用肼及其衍生物时,反应在室温下即可得到高产率的腙(反应如图2所示)。因此,该反应可以用来制备室温交联聚合物乳液。

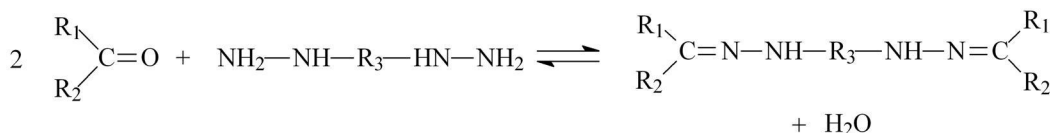


图2 肼与羰基间的交联反应

Figure 2 Crosslinking reaction between hydrazine and carbonyl groups

通常,先采用不同的聚合方法制得同时含有活性羰基和羧基的聚合物乳液,然后用氨水或挥发性胺调节体系 pH 至 9~10,最后加入水溶性交联剂得到目标乳液。使用过程中,随着涂膜中水分的挥发,被释放出来的羧基就会催化活性羰基与肼的交联反应,最终得到交联聚合物膜。在图2的反应中,水相当于抑制剂,因此即使在交联剂存在下,乳液体系也有很好的贮存稳定性。

含活性羰基的不饱和单体有丙烯醛、双丙酮丙烯酰胺(DAAM)、甲基/乙基/丁基乙烯酮、丙酮基丙

烯酸酯、双丙酮(甲基)丙烯酸酯、乙酰乙酰氧乙基甲基丙烯酸酯(AAEM)等。其中,DAAM 和 AAEM 是制备室温自交联聚合物乳液时常用的功能单体,其结构式如图 3 所示。

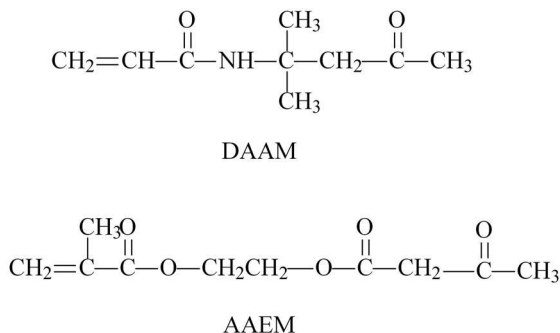


图 3 功能单体 DAAM 和 AAEM 的结构式

Figure 3 The chemical structure of DAAM and AAEM

肼及其衍生物常用作交联剂,如乙二酸二酰肼、丁二酸二酰肼、己二酸二酰肼(AADH)、顺丁烯二酸二酰肼以及水溶性脂肪族二酰肼等。实践中,常用 AADH 作为交联剂来制备单组分室温交联丙烯酸系聚合物乳液^[11~16],所得乳胶膜具有较好的耐水性和力学性能。

Wu 等^[17]基于乳液聚合物上羰基与聚氨酯链末端酰肼之间的化学反应,制备出了一种可用作木材及其它基材的单组分室温交联水性涂料。我们曾对以 DAAM 为功能单体、以 AADH 为交联剂的单组分室温交联聚合物乳液进行过系统研究^[18],相应技术已实现了产业化,聚合物乳液产品已成功地用作水性木器漆和特种墙体涂料的成膜物。刘继承等^[19]以 DAAM 为功能单体、以 AADH 为交联剂合成了具有良好耐水性的核壳结构室温交联丙烯酸酯聚合物乳液,并考察了功能单体和交联剂用量、交联温度以及乳化剂用量对乳液性质的影响。

其中,AAEM 因其相对较低的毒性而引起关注^[20~24]。以它为功能单体制得的聚合物乳液可以按如图 4 所示的机理与二元胺^[25]反应,得到具有交联结构的聚合物膜。类似地,其它含两个或两个以上伯胺基的化合物如氨乙基哌嗪^[26]、噁唑啉^[27]、聚胺^[28]等也可以作为这类乳液的交联剂。

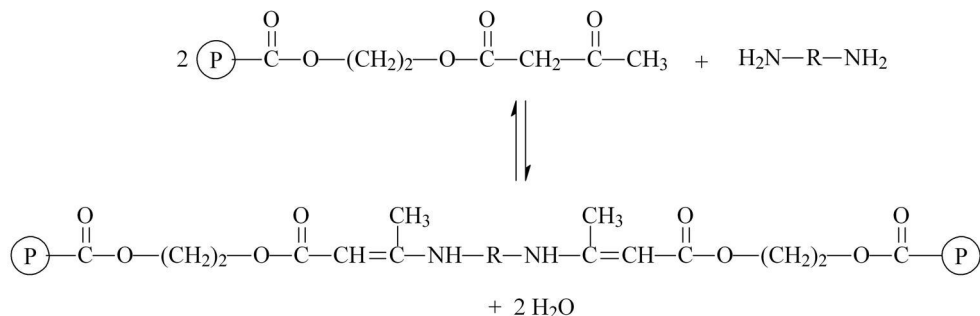


图 4 乙酰乙酸酯与二元胺的交联

Figure 4 Crosslinking between acetoacetate and diamine

值得注意的是,聚合物链上的乙酰乙酰基很容易水解生成乙酰乙酸(见图 5),因此在聚合后需要加入等摩尔量的氨水或伯胺如乙醇胺、甲胺、异丙胺等对其进行保护。

Warminster 等^[29]曾将这种自交联体系与自由基产生的自氧化交联体系结合起来,制备出了一种含有油酸、亚油酸、以及含乙酰乙酸基聚合物乳液的混合物,固化后所得胶膜的溶胀率因为双重交联机理的作用而减小,并发现,虽然加入钴催干剂可以将固化时间缩短到 28 天,但对实际应用来说仍然过长。

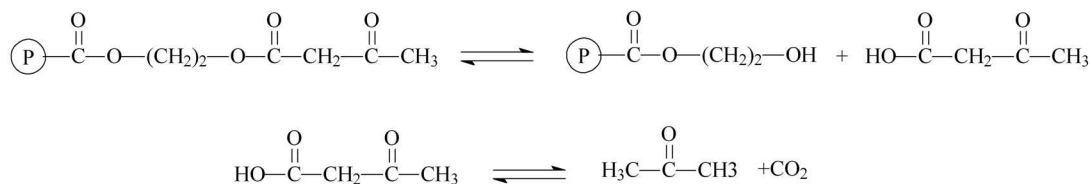


图5 聚合物链上乙酰乙酰基的分解机理

Figure 5 Decomposition mechanism of acetoacetyl groups on the polymer chains

3 基于硅烷氧基的交联

有机硅改性聚合物具有较好的耐水性、保光性、粘附性、以及优良耐污、耐热和抗冲击性能。通过乳液共聚反应,可将在室温下能进行水解与缩合反应的硅烷氧基引入到聚合物分子链的侧基上,从而赋予聚合物乳液以室温自交联特性。常用的有机硅功能单体为含有可聚合双键的硅烷偶联剂,如乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)、甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(MATS)等,其交联机理包括如图6所示的水解和缩合两步反应,聚合物链间通过Si—O—Si键交联起来。

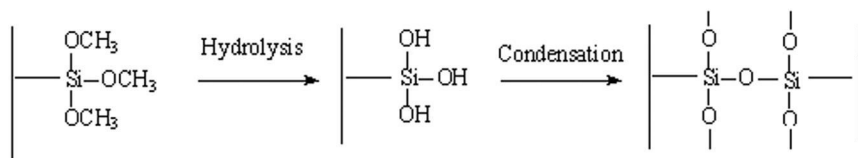


图6 含硅烷氧基聚合物链的两步交联机理

Figure 6 Two-stage crosslinking mechanism of polymer chains with alkoxy-silyl groups

郑永丽等^[30, 31]将已乳化了了的三烷氧基环氧基硅烷加入到无皂丙烯酸酯共聚物乳液中,得到了一种室温自交联聚合物乳液。干燥过程中,羧基与环氧基的反应以及硅烷氧基的水解与缩合反应同时发生(见图7),使聚合物膜形成交联结构。研究表明,乳液的贮存稳定性及乳胶膜性能及与乳化剂和工艺条件密切相关。Ludewig等^[32]也发表了能室温固化的含硅烷氧基聚氨酯的专利,产品具有低粘度、高弹性和高附着力的优点,可用作建筑、汽车行业中的粘合剂、涂料或底漆。

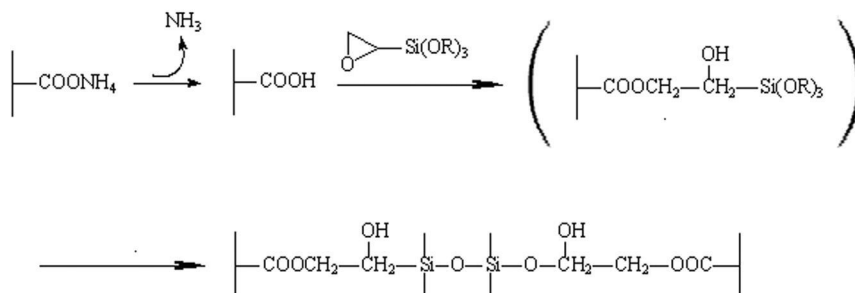


图7 三烷氧基环氧基硅烷与丙烯酸系聚合物乳液的交联机理

Figure 7 Crosslinking mechanism of epoxy-containing trialkoxysilane with polyacrylics emulsion

不管使用何种工艺,交联缩合反应主要受到硅烷衍生物的性质以及乳液pH值的影响。另外,硅烷氧基的过早水解与缩合不仅会导致聚合过程中凝胶的产生,也会显著降低乳液的贮存稳定性,这是这类单组分自交联聚合物乳液必须解决的关键问题。使用合适的非离子型表面活性剂以及能对硅烷氧基提供空间位阻的取代基的单体可以部分地解决这一问题。

我们曾致力于含硅烷氧基单组分室温交联丙烯酸系聚合物乳液的开发^[33, 34],所得乳液可以在50℃下稳定存放5个月以上,该技术已实现了产业化。最近,我们又成功地制备出了基于硅烷氧基的单组分

室温交联聚氧化丙烯乳液和聚氨酯乳液, 这些乳液具有很好的稳定性, 可在室温下稳定存放 180 天以上, 在 50℃ 下也能存放超过 50 天, 并且具有优良的冻融稳定性和离心稳定性^[35, 36]。

4 基于环氧基的交联

环氧树脂具有良好的粘接性、耐水性、耐碱性和耐溶剂性, 热稳定性及机械性能也相当好, 其水性化也受到人们的关注。在环氧树脂分子链上接枝亲水性分子或与含环氧基的丙烯酸酯单体共聚是制备水性环氧树脂的常用方法。但因其固化过程需要加热或加入固化剂, 单组分室温交联环氧树脂乳液鲜有报道。

基于环氧基的单组分室温交联体系的关键问题在于其贮存稳定性。据报道^[37], 核壳结构已被用于制备单组分室温交联环氧树脂乳液。首先制备以环氧树脂为核、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-丙烯酸)为壳的聚合物乳液, 然后加入水溶性胺类固化剂, 由于体系中活性环氧基和胺基已被惰性的壳层聚合物隔离开了, 所以乳液可以稳定存放一段时间。使用过程中, 随着水分的挥发和乳胶粒的变形, 被包覆的环氧基被逐渐暴露出来, 并与固化剂反应而形成交联结构, 交联机理如图 8 所示。其中胺基可以存在于壳层中, 它可通过在制备壳层聚合物时加入带胺基的甲基丙烯酸酯单体来引入, 种子乳胶粒可由双酚 A 二缩水甘油单丙烯酸酯聚合得到^[38, 39]。

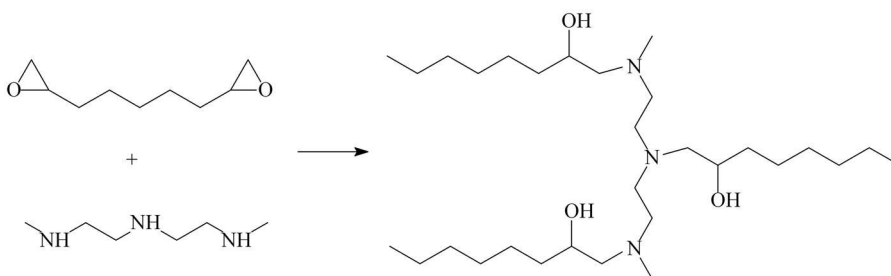


图 8 环氧树脂与聚胺的交联反应

Figure 8 Crosslinking reaction between epoxy resin and polyamine

Sarvat 等^[40]报道了制备水性环氧丙烯酸酯与三聚氰胺-甲醛复合乳液的方法。该乳液可室温固化并具有良好的物理机械性能, 三聚氰胺-甲醛的引入可提高涂层的刮擦硬度、抗冲性能、耐碱性和热稳定性, 该乳液主要用作低碳钢的防腐涂料。

5 基于异氰酸酯基的交联

异氰酸酯基活性很高, 可与含活泼氢的物质在室温下发生反应, 因此异氰酸基封端预聚体常用来制备双组分交联型产品。虽然使用封闭型异氰酸酯为交联剂可以制备出单组分产品, 但由于其使用温度必须高于异氰酸基的解封闭温度(通常解封闭温度高于 100℃^[41, 42]), 使这类产品的应用领域受到极大地限制。

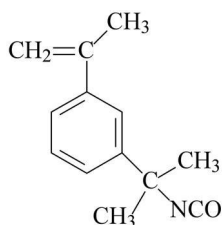


图 9 TMI 分子的结构式

Figure 9 The chemical structure of TMI molecule

近年来, 新型可聚合异氰酸酯单体的应用为单组分室温交联聚合物乳液的研究与开发开辟了一条新

的途径。这些可聚合异氰酸酯单体中-NCO 的活性因空间效应而大大降低,如甲基丙烯酸异氰基乙酯(IEM)、甲基丙烯酰异氰酸酯(MAI)、3-异丙烯基苄基二甲基异氰酸酯(TMI,其结构如图9所示)等已被用来制备单组分室温交联丙烯酸系聚合物乳液。Mohammed 等以 TMI 为功能单体合成了单组分室温交联丙烯酸酯聚合物乳液,并对影响成膜及乳胶膜力学性质的因素进行了研究^[43]。Jihwan 等^[44]以含有 TMI 和乙酸的反应体系为模型研究了 TMI 的交联机理,发现室温下 TMI 水解较慢,引入羧基可以提高反应速度,尽管 TMI 和羧基可在室温下发生缩合反应形成酰胺键,但反应较慢。

研究表明,当合成聚合物时 TMI 用量小于单体用量的 5% 时,所得乳液室温下的储存期超过一个月。另外,由于羧基对自交联反应有催化作用,在聚合物链上引入少量羧基可以改善胶膜性能。为了进一步提高乳液的稳定性,可将含异氰酸酯基的聚合物链用惰性的 P(MMA/BA) 壳封装起来,这种核壳结构的乳胶粒形态可有效减少 TMI 上-NCO 基的水解,并能防止乳液成膜过程中过度剧烈交联反应的发生^[45~47]。

6 基于氮丙啶基的交联

近年来,带氮丙啶基的新型交联剂已成功地应用于单组分室温交联聚合物乳液的制备,并且取得了一定的进展。其交联机理是氮丙啶基与羧基在室温下的开环反应,由于该反应在碱性条件下不能进行,故可先将含有羧基的聚合物乳液用挥发性碱中和,然后再加入交联剂制得室温下稳定的聚合物乳液。使用过程中,随着水分和挥发性碱的挥发,羧基被逐渐释放出来,并与交联剂中的氮丙啶基发生开环反应,将聚合物链交联起来^[48,49]。基于相同原理,含氮丙啶基的交联剂也可以把两种不同结构但同时含有羧基的聚合物分子结合在一起,反应如图10所示,交联剂(HDDA-AZ,两个氮丙啶分子与双丙烯酸己二醇酯的加成产物)中的两个氮丙啶基团可将聚氨酯分子和聚丙烯酸酯分子通过化学键交联起来,所得产物的热性能优于交联前的两种聚合物。

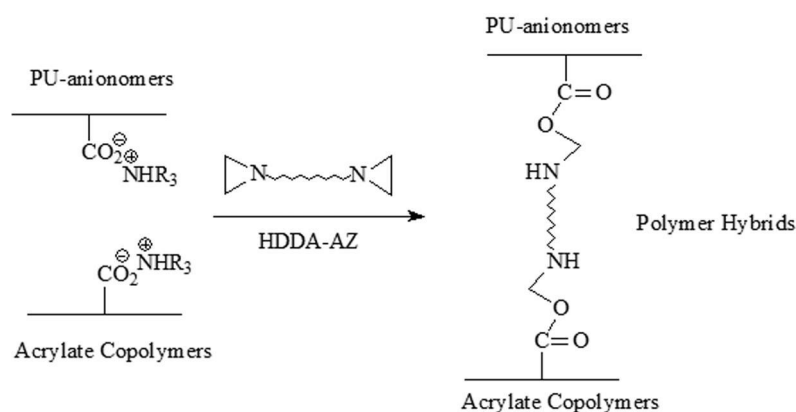


图10 基于氮丙啶类交联剂的含羧基聚合物的交联机理

Figure 10 Crosslinking mechanism of carboxyl-containing polymers with diaziridinyl crosslinkers

7 结语

交联是降低甚至消除水性聚合物产品 VOCs、改善材料性能的有效途径,而单组分室温交联聚合物乳液因其交联技术的独特性和使用方便等优势而受到越来越多的关注。随着功能单体和交联剂制备技术、以及水性聚合物体系制备技术的发展,水性聚合物产品将会在取代传统溶剂型聚合物产品的道路上取得更大的进展。

参考文献:

[1] 赵金榜. 电镀与涂饰, 2009, 25(3): 44~48.

- [2] 汪新民. 化学建材, 2002, (2): 22~24.
- [3] 杨瑞芹, 丁林, 陈尔凡. 化学建材, 2000, (5): 26~28.
- [4] 郑永丽, 刘宗惠, 贾锂, 程先德. 合成化学, 2003, 11: 417~420.
- [5] Hidetaka K, Juji O. JP 05051565A2, Mar. 2, 1993.
- [6] Bufkin B G, Grawe J R. J Coat Technol, 1978, 50 (644): 83~109.
- [7] Sarkar M, Osborn B A, Charreton T A, Silgram H A, Helen S M O B A. WO 2006013061-A1, Jul. 26, 2005.
- [8] Taylor P L, Taylor P. WO 2007017032-A1, Jul. 11, 2006.
- [9] 刘毅, 阚成友, 刘德山. 化学建材, 2004, 20(1): 17~20.
- [10] Daniel A B, William D E, Alvin C L. USP 5484849A, Jan. 16, 1996.
- [11] 刘小华, 熊婷, 陈德本, 钟安永. 高分子材料科学与工程, 2006, 22 (1): 111~114.
- [12] 张梅, 尹延柏, 文生雷, 唐林生. 涂料工业, 2005, 35(7): 21~24.
- [13] 柯跃虎, 曹燕芬, 王佛松制. 涂料工业, 2006, 36 (11): 33~37.
- [14] 张梅, 冯柏成, 杨晶巍, 唐林生. 化学建材, 2005, 21(1): 3~5.
- [15] Aoki M, Tsukamoto T, Hayashi R, Kato Y, Awata T. USP 5432229, Jul. 11, 1995.
- [16] Okamoto Y, Hasegawa Y, Yoshino F. Proc. XX1st Internat Conf on Organic Coatings Science & Technology, Athens, 1995, 359~72.
- [17] Wu S, Chen F. USP 2006/0122330 A1, Jun. 8, 2006.
- [18] 唐黎明, 阚成友, 杜奕, 高彦芳, 刘德山. 中国涂料, 2000, (4): 23~25.
- [19] 刘继承, 胡剑青, 王锋, 涂伟萍. 新型建筑材料, 2010, (01): 70~74.
- [20] Garey J G, Overbeek G C, Hents M P J, Smak Y W. USP 5002998, Mar. 26, 1991.
- [21] Lavoie A C, Bors D A, Brwon W T. USP 5494975, Feb. 27, 1996.
- [22] Mao C L, Chen N, Tien C F. USP 5536784, Jul. 16, 1996.
- [23] Taylor J W, Salisbury J R. USP 5663266, Sep. 2, 1997.
- [24] Noomen A, Ozawa H. Prog Org Coat, 1994, 23: 325~338.
- [25] Tien C F, Chen N, Mao C L. EP 705855-A, Apr. 10, 1996.
- [26] Charles F G, Carl F L, Frazza J, Stephen M. USP 6512042, Jan. 28, 2003.
- [27] Katsunobu M, Kenichi F. JP 08311399, Nov. 26, 1996.
- [28] Kriessmann I, Award R, Gsoell H, Gossak K, Hirschmann B. EP 794970-A, Sep. 17, 1997.
- [29] Warminster D A B, Lansdale A C L, Emmons W D. USP 5559192, Sep. 24, 1996.
- [30] 郑永丽, 刘宗惠, 贾锂, 程先德. 应用化学, 2003, 20 (7): 676~679.
- [31] 郑永丽, 刘宗惠, 王庆丽. 中国皮革, 2004, 33(19): 22~25.
- [32] Ludewig M, Matner M, Ludwich M, Mattner M. EP 1995261-A1, May. 22, 2007.
- [33] Kan C Y, Liu D S, Kong X Z, Zhu X L. J Appl Polym Sci, 2001, 82(13): 3194~3200.
- [34] Kan C Y, Yuan Q, Wang M C, Kong X Z. Polym Adv Technol, 1996, 7(2): 95~97.
- [35] Kan C Y, Hou Z S, Li Z P, Xie W, Zhao Z Q, Yong Z, Thomas L F O. WO 2009080440. Jul. 2, 2009.
- [36] Kan C Y, Hou Z S, Li Z P, Xie W, Zhao Z Q, Yong Z, Thomas L F O. WO 2009080441. Jul. 2, 2009.
- [37] 汪新民, 王国建. 涂料工业, 1998 (7): 15~16.
- [38] Takaaki F, JP 10330440 (A), Dec. 15, 1998.
- [39] Shigehiro M, Masahiro A. JP 09302150, Nov. 25, 1997.
- [40] Sarvat Z, Uffana R, Sharif A. J Appl Polym Sci, 2008, 107(1): 215~222.
- [41] 卢凤纪, 张延红, 曹瑞军. 聚合物乳液通讯, 1995, 15(2): 23~28.
- [42] Yukawa Y, Yabuta M, Tominaga A. Prog Org Coat, 1994, 24: 359~379.
- [43] Mohamimed S, Daniels E S, Sperling L H, Klein A, El'aasser M S. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 1869~1884.
- [44] Jihwan Y, Peter L. Macromol Chem Phys, 2008, 209(3): 279~289.
- [45] Peter L, Jihwan Y. J Macromolecul Sci, Part B: Phys, 2005, 44(6): 1065~1086.
- [46] Kagaku C S. Japanese Unexamined Patent, 1996, 96 (32): 44~53.
- [47] Schwarte S, Wegner E, Angermueller H. WO 200132729-A, May. 10, 2001.
- [48] Chen T W, Yeh C T, Chen K N, Lin Y S. USP 6291554, Sep. 18, 2001.
- [49] Peng W. CN 101597355-A, May. 27, 2009.

Development of One-component Ambient Self-crosslinking Polymer Emulsions

ZHANG Meng-jun¹, WANG Man-yi¹, LI Xue-yan², KAN Cheng-you^{1*}

(1. *Department of Chemical Engineering and Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China*; 2. *Beijing Eastern Acrylic Chemical Technology Co. Ltd., Beijing 100084, China*)

Abstract: Interests have been worldwide and intensively focused on waterborne polymer products such as coatings, paints and adhesives because of their environmentally friendly property, relatively low cost, as well as resource and energy savings. As film-forming materials, waterborne polymer emulsions are of the most importance for these products. In order to make the properties of waterborne products to the level of corresponding solvent-type products, crosslinking techniques have been successfully used in the preparation of waterborne products. In this paper, one-component ambient crosslinkable polymer emulsions were reviewed based on crosslinking mechanism according to the literature and the previous work, and some important systems and new progresses in this field were emphasized.

Key words: Polymer emulsion; One-component; Ambient self-crosslinking; Crosslinking mechanism