



侧链含 PDMS 的改性 PUA 复合乳液的制备与性能

岳瑞峰, 李树材

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 采用阴离子自乳化法合成了聚氨酯分子侧链上含聚二甲基硅氧烷(PDMS)的改性水性聚氨酯-丙烯酸酯系列复合乳液(SiPUA),主要探讨了氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷(AEAPS)含量对 SiPUA 乳液及其涂膜性能的影响. 结果表明,AEAPS 在 SiPUA 中质量分数为 6%时,乳液稳定性良好;涂膜的吸水率明显降低,断裂伸长率增加,但拉伸强度有所减小.

关键词: PUA; PDMS; 改性; 性能

中图分类号: TQ323.8

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2010)03-0030-04

Preparation and Performance of Modified PUA Composite Emulsion with PDMS Side Chain

YUE Rui-feng, LI Shu-cai

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: A series of modified waterborne polyurethane-acrylate hybrid emulsion (SiPUA) containing PDMS side chains in PU were synthesized using anionic self-emulsion method. The effect of aminoethylaminopropyl polydimethylsiloxane (AEAPS) content on properties of SiPUA emulsion and film from SiPUA emulsion were investigated chiefly. The results show that when AEAPS contents in the SiPUA reach to 6%, the SiPUA emulsion has good stability, water absorption ratio and tensile strength of the film decrease, but elongation at break increases.

Keywords: PUA; PDMS; modified; performance

水性聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液(PUA)由于聚氨酯和聚丙烯酸酯组分间的互补作用,改善了水性聚氨酯成膜后的耐水、耐溶剂、耐候等性能,而且具有较高的性价比,但其胶膜的耐水性、防污性等都有待进一步提高^[1-3]. 经化学反应将聚二甲基硅氧烷(PDMS)引入水性聚氨酯分子中是另一个重要的水性聚氨酯改性技术,氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷(AEAPS)是最近采用该改性技术中关注较多的一种 PDMS. Chen 等^[4]首先报道了将 AEAPS 中的 PDMS 引入到聚氨酯分子侧链上,发现 PDMS 更易于向涂膜表面迁移,形成低表面能的膜表面;另外 AEAPS 中含有多个反应性的氨基,可使改性后的聚氨酯分子形成交联结构,这两方面的作用致使 AEAPS 改性后的聚氨酯具有良好的耐水、耐热等性能. 然而用 AEAPS 制

备改性水性聚氨酯,材料成本较高,限制了其推广与应用.

近来采用多种材料对水性聚氨酯进行复合改性已为人们所重视,如用二丁羟基聚二甲基硅氧烷嵌入聚氨酯软段制备 PDMS 改性的 PUA 杂化乳液^[5],或通过甲基丙烯酸丙酯基三甲氧基硅烷(KH-570)-丙烯酸酯-聚氨酯三元共聚合成有机硅改性聚氨酯-丙烯酸酯乳液^[6],但用 AEAPS 改性 PUA 的研究目前尚未见报道.

本文首先合成了分子链末端含甲基丙烯酸- β -羟乙酯(HEMA)的 PU 预聚物,然后与丙烯酸酯单体进行乳液聚合制备水性聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液(PUA);在此基础上制备了 AEAPS 改性的 PUA 复合乳液(SiPUA),主要研究了 HEMA 与 AEAPS 含

量对 PUA 乳液稳定性以及涂膜耐水性、机械性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、聚酯二醇 ($M = 2\ 000\ \text{g/mol}$), 工业品, 广州汇采涂料化学品有限公司; 二羟甲基丙酸 (DMPA), 工业品, 天津市鸿星贸易化工有限公司; *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP)、三乙胺 (TEA), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 乙二胺 (EDA), 分析纯, 天津市化学试剂批发公司; 氨基乙基丙基聚二甲基硅氧烷 (AEAPS, 氮值 $0.5 \sim 0.6\ \text{mmol/g}$), 工业品, 山东大易化工有限公司; 丙烯酸正丁酯 (BA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、甲基丙烯酸- β -羟乙酯 (HEMA)、过硫酸铵 (APS), 分析纯, 天津北方天医化学试剂厂; 碳酸氢钠, 分析纯, 天津凯通化学试剂有限公司。

聚酯二醇使用前在真空干燥箱中 $90\ ^\circ\text{C}$ 、真空度为 $0.1\ \text{MPa}$ 下脱水 $4 \sim 5\ \text{h}$; DMPA 使用前真空干燥; 三乙胺、乙二胺、NMP 用分子筛浸泡; BA、MMA、HEMA 使用前进行除阻聚剂处理; IPDI 和 AEAPS 直接使用; APS 与 NaHCO_3 配制成质量分数为 5% 的水溶液使用。

1.2 实验过程

1.2.1 离聚物的制备

在装有电动搅拌器、回流冷凝管、温度计的四口瓶中加入经干燥处理的聚酯二醇, 通入 N_2 升温至 $80\ ^\circ\text{C}$, 待聚酯二醇完全熔融后加入 IPDI 反应 $1\ \text{h}$; 加入定量的 DMPA 溶液 (用 NMP 溶解), 在 $80\ ^\circ\text{C}$ 时反应 $3\ \text{h}$ 。反应物温度降到 $60\ ^\circ\text{C}$, 加入 BA、MMA 并混合均匀; 加入所需的 HEMA 在 $70\ ^\circ\text{C}$ 反应约 $3\ \text{h}$; 降温到 $50\ ^\circ\text{C}$, 用三乙胺进行中和, 得到双键封端 PU 离聚体与丙烯酸单体的混合物。

1.2.2 PU 离聚物的水合乳化与扩链

将得到封端 PU 离聚体与丙烯酸单体的混合物, 在室温下 ($25 \sim 30\ ^\circ\text{C}$) 加去离子水快速搅拌进行水合乳化, 然后用乙二胺与 AEAPS 和 PU 离聚物进行扩链反应, 温度升至 $70\ ^\circ\text{C}$ 保温 $1\ \text{h}$, 得到含丙烯酸酯单体的 AEAPS 改性聚氨酯乳液。

1.2.3 乳液聚合

在共混乳液中加入 $1/3$ 的引发剂水溶液, 升温到 $80\ ^\circ\text{C}$ 聚合反应 $1\ \text{h}$; 保持在 $80\ ^\circ\text{C}$ 搅拌下缓慢滴加剩余的 $2/3$ 引发剂, $2\ \text{h}$ 内滴加完毕后再继续反应 $2\ \text{h}$, 最终得到固含量为 30% 的 AEAPS 改性 PUA 复合乳液。改变 AEAPS 在 PUA 中质量分数为 0, 2%, 4%, 6%, 8% 得到 SiPUA0, SiPUA2, SiPUA4, SiPUA6, SiPUA8 系列乳液, 制备过程如图 1 所示。

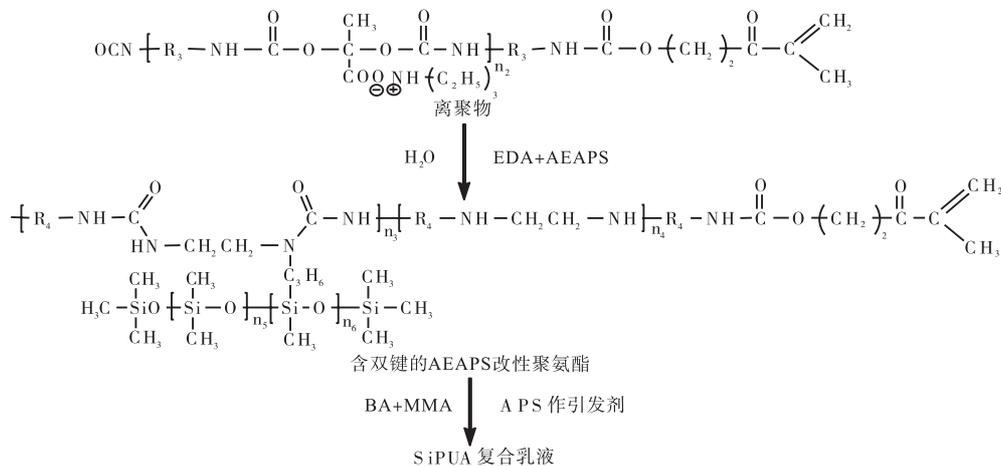


图 1 SiPUA 复合乳液的制备过程

Fig.1 Preparation of SiPUA emulsion

1.3 分析测试

配制质量分数为 0.01% 的乳液, 用美国 Brook Haven Instrument 公司的激光粒度仪 (Particle Size Analyzer) 测定乳液粒径及粒径分布; 室温下用 NXS-11A 型旋转黏度计测定乳液的黏度; 将 SiPUA 乳液涂敷于载玻片上, 室温下干燥 $7\ \text{d}$, 然后在 $60\ ^\circ\text{C}$ 真空

干燥 $24\ \text{h}$ 后, 采用 JY-150 型接触角测定仪测定涂膜与水的接触角, 测试温度为 $25\ ^\circ\text{C}$; 按 GB/T 1040.3—2006《塑料·拉伸性能的测定·第 3 部分: 薄膜和薄片的试验条件》, 使用 RGT-5KN 型电子拉力机 (深圳瑞格尔仪器有限公司) 测定涂膜拉伸强度和断裂伸长率, 拉伸速度为 $50\ \text{mm/min}$; 将 $0.3\ \text{mm} \times 4\ \text{mm} \times$

4 mm 的涂膜置于一定温度的蒸馏水中,定时取出,用滤纸快速拭去涂膜表面水痕,测定其质量,按式(1)计算其吸水率:

$$\text{吸水率} = [(m_1 - m_0) / m_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为涂膜浸水前的质量; m_1 为涂膜浸水 24 h 后的质量.

表 1 HEMA 含量对 PUA 乳液与涂膜性能的影响

Tab.1 Effect of HEMA content on some properties of PUA

HEMA 质量分数/%	乳胶粒径/nm	黏度/(mPa·s)	机械稳定性	吸水率/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
0.0	117.0	29.6	稳定	23.2	18.1	278.9
3.0	142.0	22.5	稳定	19.2	20.7	226.3
4.5	158.9	19.6	稳定	16.1	21.4	202.9
6.0	170.5	19.9	稳定	13.3	22.0	172.7
7.5	185.1	15.5	少量沉淀	11.7	23.7	170.3

注: PUA 中 $m(\text{PU}) : m(\text{PA}) = 50 : 50$, $m(\text{MMA}) : m(\text{BA}) = 60 : 40$.

由表 1 可知,HEMA 质量分数的增加导致 PUA 复合乳液的粒径增加,黏度逐渐变小.这是因为随着 HEMA 含量的增加,PU 中憎水组分比例增大,不利于水合乳化,使得乳液平均粒径增大.乳液粒径的增大,胶粒总表面积减小,被吸附的水合层含量降低,减少了分散相的体积,按照 Mooney 理论,分散相的体积越小,乳胶的黏度也越小^[7];但 HEMA 在 PU 中质量分数超过 6%,其机械稳定性变差,离心时产生少许颗粒也可证明其中大粒径乳胶粒子的存在.

随着 HEMA 的质量分数的增加,PUA 涂膜的拉伸强度增大,而吸水率与断裂伸长率逐渐降低.因为在 PU 中引入 HEMA 生成了一定量的 PU-g-PA 接枝物,改善了 PU 与 PA 两相间的相容性,使得这两组分间的作用力增强,因而较未加入 HEMA 的 PUA 涂膜机械强度有明显的提高,水分子对其渗入及溶胀变得困难,耐水性增强.但加入较多的 HEMA,PUA 涂膜断裂伸长率变小.综合考虑,HEMA 在 PU 中的质量分数为 6%时,所制备的 PUA 综合性能较好.

2.2 AEAPS 质量分数对 SiPUA 乳液与涂膜性能的影响

2.2.1 AEAPS 质量分数对 SiPUA 乳液粒径、黏度、机械稳定性的影响

AEAPS 质量分数对 SiPUA 乳液粒径、黏度、机械稳定性的影响见表 2.随着 AEAPS 质量分数增加, SiPUA 乳液的粒径增加,黏度逐渐变小,但是 AEAPS 在 SiPUA 中质量分数超过 6%时,乳液的稳定性变差.一方面,由于 PDMS 侧链的疏水较强, SiPUA 中的 AEAPS 含量越多,聚合物的疏水性越强;另一方面,AEAPS 的氨基与预聚物的—NCO 反应在聚氨酯

2 结果与讨论

2.1 HEMA 质量分数对 PUA 复合乳液与涂膜性能的影响

HEMA 质量分数对 PUA 复合乳液与涂膜性能的影响见表 1.

分子内形成交联结构,这两个因素使得 AEAPS 含量增加,体系在水合时不易乳化分散,因此 SiPUA 乳液的粒径增加,黏度逐渐变小.

表 2 AEAPS 质量分数对 SiPUA 乳液粒径、黏度、机械稳定性的影响

Tab.2 Effect of AEAPS content on particle size, viscosity and mechanical stability of SiPUA emulsion

样品	AEAPS 质量分数/%	乳液粒径/nm	黏度/(mPa·s)	机械稳定性
SiPUA0	0	170.5	19.9	稳定
SiPUA2	2	174.2	18.7	稳定
SiPUA4	4	183.6	16.5	稳定
SiPUA6	6	185.1	17.5	稳定
SiPUA8	8	190.2	14.5	少量沉淀物

2.2.2 AEAPS 质量分数对 SiPUA 涂膜耐水性的影响

AEAPS 质量分数对 SiPUA 涂膜接触角和吸水率的影响如图 2 所示.在 23 °C 浸水 24 h 后, SiPUA4 涂膜的吸水率由 SiPUA0 的 11.71% 下降到 3.67%,而其与水接触角由 SiPU0 的 60° 上升到 82°. AEAPS 上的氨基与 PU 预聚物端—NCO 反应,可将 PDMS 链段引入到聚氨酯分子的侧链上,形成的 PDMS 侧链更易于向涂膜表面迁移,形成低表面张力的涂膜表面.随着 AEAPS 在 SiPUA 中质量分数由 0 增加到 8%时,涂膜表面将含有更多疏水性的 PDMS,阻碍水分子由涂膜表面渗透到内部,对水分子起到隔离的作用,使得改性后的聚氨酯表现出很好的耐水性,较低水接触角.当 AEAPS 在 SiPUA 中的质量分数超过 6%时,由于聚硅氧烷与聚氨酯极性相差很大,造成涂膜内部相分离加剧,成膜性下降,而且聚硅氧烷链段

悬在聚氨酯分子的侧链上,这样使分子间作用力减弱,吸水率减小不明显。

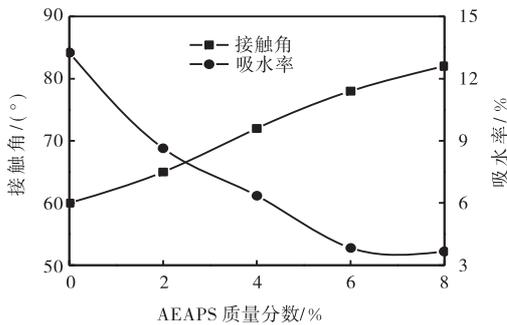


图2 AEAPS质量分数对涂膜耐水性的影响

Fig.2 Effect of AEAPS content on water resistance

2.2.3 AEAPS 质量分数对 SiPUA 涂膜拉伸性能的影响

AEAPS 质量分数对 SiPUA 涂膜拉伸性能的影响如图 3 所示. 随着 AEAPS 在 SiPUA 中质量分数的增加,拉伸强度逐渐减小,而断裂伸长率逐渐增大. PDMS 具有很好的柔韧性和低温使用性能,但机械强度较低. 经 AEAPS 改性后的 PUA,PDMS 位于 PU 的侧链上,使得分子间作用力减弱,因而经 AEAPS 改性后的 PUA 涂膜拉伸强度降低,但是对 PUA 涂膜起到了很好的增韧效果.

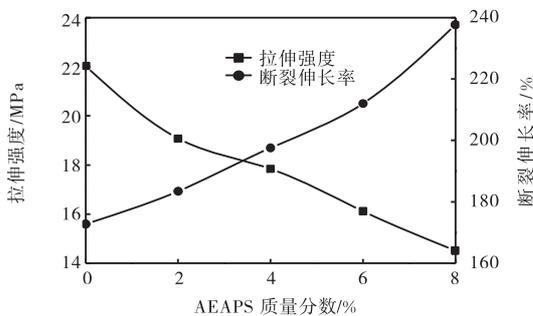


图3 AEAPS质量分数对涂膜拉伸性能的影响

Fig.3 Effect of AEAPS content on tensile properties

3 结论

在末端带双键的 PU 预聚物上引入 PDMS 侧链,然后与丙烯酸单体通过乳液聚合制备了 AEAPS 改性

的水性聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液. 结果表明:在 PU 分子链上接枝部分 PA 链段,可有效改善二者间的相容性,当 HEMA 在 PU 中的质量分数为 6%时,PUA 复合乳液有较好的稳定性,并保证了 PUA 涂膜适宜的机械强度与耐水性;含有 PDMS 侧链的 PU 组分,使得 PUA 复合乳液成膜后可获得低表面张力的涂膜表面,当 AEAPS 在 SiPUA 中质量分数为 6%时,涂膜的耐水性进一步提高,同时 PUA 涂膜的韧性变好.

参考文献:

- [1] Król P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers[J]. Progress in Materials Science, 2007, 52(6): 915-1015.
- [2] Pardini O R, Amalvy J I. FTIR, ¹H-NMR spectra, and thermal characterization of water-based polyurethane/acrylic hybrids[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(2): 1207-1214.
- [3] 王平华, 伍胜利, 刘春华, 等. 核壳型水性聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5): 28-32.
- [4] Chen H, Fan Q L, Chen D Z, et al. Synthesis and properties of polyurethane modified with an aminoethylamino-propyl-substituted polydimethylsiloxane. II. Waterborne polyurethanes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79(2): 295-301.
- [5] Zhang C Y, Zhang X Y, Dai J B, et al. Synthesis and properties of PDMS modified waterborne polyurethane-acrylic hybrid emulsion by solvent-free method[J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 63(2): 238-244.
- [6] 赵秀丽, 陈向荣, 丁小斌, 等. 有机硅改性聚氨酯-丙烯酸酯共聚乳液的研究[J]. 涂料工业, 2007, 37(12): 7-11.
- [7] Hirose M, Kadowaki F, Zhou J H. The structure and properties of core-shell type acrylic-polyurethane hybrid aqueous emulsions[J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 31(1): 157-169.