



以水性聚氨酯为乳化剂的丙烯酸酯乳胶漆的制备与性能研究

李树材, 方平艳

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以水性聚氨酯(WPU)为高分子乳化剂进行丙烯酸酯乳液聚合,制备了聚氨酯-丙烯酸酯(PUA)复合乳胶漆,探讨了影响乳胶漆粒径、黏度、稳定性、涂膜附着力和光泽度等性能的因素.此外,还将 PUA 乳胶漆和由小分子乳化剂制备的聚丙烯酸酯乳胶漆的稳定性和涂膜附着力进行了比较.结果表明,以 WPU 为乳化剂制备的乳胶漆稳定性和涂膜附着力优于用小分子乳化剂制得的乳胶漆.

关键词: 水性聚氨酯; 丙烯酸酯; 乳化剂; 稳定性; 光泽度

中图分类号: TQ630.7

文献标识码: A

文章编号: 1672-6510(2007)01-0013-04

Study on the Synthesis and Properties of Polyacrylate Emulsion Emulsified by Water-borne Polyurethane

LI Shu-cai, FANG Ping-yan

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

Abstract: A series of polyacrylate emulsions were prepared with water-borne polyurethane (WPU) as emulsifier. Partical size, viscosity, stability, adhesive force and gloss of film were tested. Furthermore, a series of polyacrylate emulsions which used small molecule emulsifier were synthesized. The results show that the emulsion which was emulsified by the polyurethane was far better than the one which was emulsified by small molecule emulsifier on the stability and adhesive force.

Keywords: water-borne polyurethane; polyacrylate; emulsifier; stability; gloss

聚丙烯酸酯(PA)乳胶漆具有良好的物理机械性能、耐水性和耐候性,然而存在着附着力、黏接性差等缺点.水性聚氨酯(WPU)具有优良的力学性能及较高的附着力,但耐候性、耐水性较差.将水性聚氨酯与丙烯酸酯乳胶漆有机结合制成聚氨酯-丙烯酸酯(PUA)复合乳胶漆可克服各自的缺点,发挥各自的优势,使乳胶漆及胶膜的性能得到明显的改善^[1].目前,常用的制备方法是在小分子乳化体系中将丙烯酸酯单体在WPU乳胶漆粒子内溶胀,而后进行乳胶漆聚合得到PUA复合乳胶漆,而小分子乳化剂常使得体系中产生黏接弱边界层^[2].本文以WPU作为高分子乳化剂进行丙烯酸酯乳液聚合制备出PUA复合乳胶漆,并对其粒径、黏度、稳定性、涂膜附着力和光泽度等性能进行了研究.

1 实验

1.1 主要原料

聚酯二元醇,工业品;二异氰酸酯,工业品;二羟甲基丙酸(DMPA),化学纯;三乙胺(TEA),分析纯;乙二胺(EDA),化学纯;甲基丙烯酸丁酯(BA),工业品;甲基丙烯酸甲酯(MMA),工业品;过硫酸铵,分析纯;碳酸氢钠,分析纯;OP-10,分析纯;十二烷基磺酸钠,分析纯.

1.2 合成方法

采用两步乳胶漆合成工艺:水性聚氨酯乳胶漆的合成和随后的种子乳胶漆聚合.

收稿日期: 2006-10-25

基金项目: 天津市应用基础研究基金资助项目(033602211)

作者简介: 李树材(1950—),男,黑龙江省人,教授,博士生导师,主要从事功能高分子材料 and 环境友好高分子材料的研究.

1.2.1 WPU 乳胶的制备

在装有电动搅拌器、回流冷凝管、温度计和氮气进出口的反应器中加入聚酯多元醇,在 80℃和氮气的保护下加入二异氰酸酯,反应 1 h,然后加入 DMPA 反应 3 h,得到聚氨酯预聚体;将体系降温并加入适量 BA 降低体系黏度,加入 TEA 中和成盐 0.5 h;然后将体系冷却到一定温度,加水乳化,同时加入扩链剂 EDA 扩链 1 h,制得水性聚氨酯乳胶。

1.2.2 复合乳胶的合成

采用半连续滴加聚合法,将装有搅拌器、温度计、回流冷凝器及滴液漏斗的反应器置于控温油浴中,加入定量稀释的水性聚氨酯乳胶,搅拌均匀,滴加丙烯酸混合单体预乳化 0.5 h.升温至一定温度,加入缓冲剂和约 1/4 引发剂,于 80℃反应一段时间,滴加余下引发剂,再恒温反应一段时间,即可得到 PUA 复合乳胶。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 红外光谱表征

将复合乳胶胶膜干燥至恒重,用 VECTOR22FTIR 型傅立叶变换红外光谱仪测定样品的红外光谱。

1.3.2 透射电镜 (TEM) 观察

将乳胶稀释,用磷钨酸染色后滴在载网上,干燥后用 JEOL 型透射电镜进行观察,放大倍数为 20 000。

1.3.3 差示扫描量热分析 (DSC)

采用 DSC141 差示扫描量热仪进行分析,升温速率为 20℃/min,氮气氛围,扫描温度范围 30℃~200℃。

1.3.4 乳胶粒子尺寸的测定

将待测样品配制成质量分数为 0.01% 极稀溶液,置于样品池中,使用 90 Plus Particle Analyzer 测量粒子尺寸。

1.3.5 黏度的测定

将乳胶配制成统一固含量,在室温下使用 NDJ-4 型旋转黏度计测定其黏度。

1.3.6 光泽度的测定

用 GM 型光泽度测定仪对涂膜进行光泽度测定,测定角度 75°。

1.3.7 机械稳定性的测定

将复合乳胶置于离心管内,以 3 500 r/min 的转速在离心机内高速旋转,记录出现沉淀的时间。

1.3.8 电解质稳定性的测定

配制质量分数为 5% 的乳胶和质量分数为 10% 的 NaCl 溶液,取 10g 乳胶置于小烧杯中,在电磁搅拌下向体系滴加 NaCl 溶液至体系出现絮凝破乳为止,记录所用 NaCl 溶液体积。

1.3.9 附着力的测定

将乳胶涂覆于铜版纸上,待其完全干燥后,用橡皮反复擦拭直至涂膜剥离,记录擦拭的次数。擦拭的次数大于 20 次,表示涂膜附着力好;擦拭的次数小于 10 次,表示涂膜附着力较差;擦拭的次数介于两者之间为涂膜附着力较好。

2 结果与讨论

2.1 红外谱图分析

WPU 为乳化剂制备的聚丙烯酸酯乳胶的红外光谱见图 1. 3 436 cm^{-1} 处为 N—H 的振动吸收峰,2 953 cm^{-1} 处为甲基的伸缩振动峰,1 733 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯的羰基特征峰,1 540 cm^{-1} 处是 N—H 的变形振动吸收峰,1 148 cm^{-1} 处为甲基丙烯酸甲酯的酯键特征峰,842 cm^{-1} 处为丙烯酸丁酯的特征峰。C=C 的伸缩振动峰通常在 1 700 ~ 1 600 cm^{-1} 之间出现,而本谱图中该区间没有出现此特征峰,说明甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯参与了反应,表明该乳胶既含有聚氨酯组分,又含有丙烯酸酯组分。

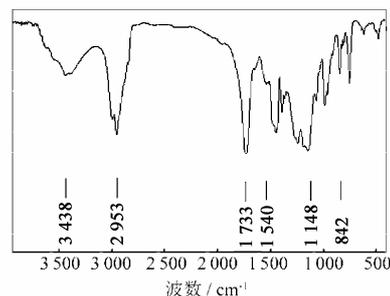


图1 PUA复合乳胶的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectrum of PUA hybrid emulsions

2.2 复合乳胶的形态分析

PUA复合乳胶放大 20 000 倍的 TEM 照片如图 2 所示,该乳胶样品中 WPU 的含量为 17%, MMA 的含量为 85%, BA 的含量为 15%。

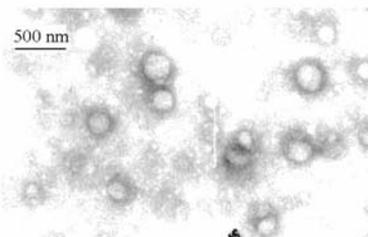


图2 PUA复合乳胶的透射电镜 (TEM) 照片

Fig.2 TEM photograph of PUA hybrid emulsions

由图2可以明显看出复合乳胶胶粒呈典型的核-壳结构,其中阴离子水性聚氨酯为外壳、聚丙烯酸酯为内核.从TEM照片可见,PUA复合乳胶的乳胶粒形态较规则,大多数呈球形,这是由乳胶粒的软硬度决定的^[3].由于WPU链为软组分,玻璃化温度较低,WPU乳胶粒易发生变形,而甲基丙烯酸甲酯的引入使乳胶粒成刚性,因此复合乳胶胶粒不易变形,保持为球形粒子.

2.3 WPU添加量对乳胶性能的影响

WPU添加量对乳胶及其涂膜性能的影响见表1.由表1可以看出,随着WPU添加量减少,乳胶外观变

得粗糙,粒径增大.这是因为在该复合乳胶中聚氨酯起乳化剂的作用,在一定的添加量范围内,WPU添加量越多,乳化效果越好,乳胶越细腻,致使其粒径减小,黏度增大.在该体系中,聚氨酯组分主要赋予涂膜的附着力,光泽度则由聚丙烯酸酯提供,故随着聚氨酯用量的减少,涂膜的附着力略有降低、光泽度增强.表明WPU在复合乳胶中的含量存在一个较佳值,此时每个乳胶粒子中含有一定量的WPU和丙烯酸酯共聚物,使其各自特性得以发挥,WPU用量过多或过少都不好.综合考虑,WPU在复合乳胶中的含量为17%时,性能较好,此时复合乳胶成膜后具有较高的附着力和光泽度.

表1 WPU添加量对乳胶及其涂膜性能的影响

Tab.1 The influence of WPU% on PUA hybrid emulsions

WPU/%	乳胶外观	粒径/nm	黏度/mPa·s	涂膜光泽度	涂膜附着力
23	淡蓝色、细腻	190.5	5.50	42.6	好
20	淡蓝色、细腻	199.7	4.85	58.5	好
17	淡蓝色、细腻	211.9	4.08	62.7	好
14	泛白、较粗糙	225.6	3.70	70.7	较好

注: MMA、BA的含量分别为85%和15%.

2.4 WPU添加量对玻璃化转变温度的影响

WPU添加量对复合乳胶玻璃化转变温度的影响见图3.由图3可以看出,随着WPU含量增加,复合乳胶的玻璃化转变温度呈下降趋势.导致复合乳胶玻璃化转变温度下降的原因主要是WPU为弹性体,其玻璃化转变温度较低.

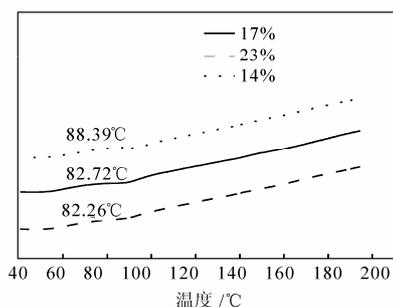


图3 PUA复合乳胶的DSC曲线

Fig.3 DSC plots of PUA hybrid emulsions

2.5 单体比对乳胶性能的影响

保持WPU含量为17%,改变单体MMA、BA的配比进行聚合,乳胶性能见表2.由表2可知,随着MMA含量增加,乳胶外观变得粗糙,平均粒径增大,黏度逐渐减小.这主要是因为MMA为硬单体,MMA含量的增加,分子链刚性增大柔性下降,导致分子链堆砌

较松散,因此乳胶粒径增大.乳胶粒径增大有利于剪切变形,所以乳胶的黏度下降.而涂膜的光泽度主要由硬单体MMA提供,故随着MMA含量增加,其光泽度增强.

表2 MMA的含量对乳胶性能的影响

Tab. 2 The influence of MMA% on PUA hybrid emulsions properties

MMA%	BA%	乳胶外观	粒径/mm	黏度/mPa·s	光泽度
90	10	泛白、粗糙	217.9	3.91	68.4
85	15	淡蓝色、细腻	211.9	4.08	66.7
80	20	淡蓝色、细腻	207.5	4.50	61.6
75	25	淡蓝色、细腻	200.6	6.30	59.7

2.6 WPU与小分子乳化剂对乳胶附着力和乳胶稳定性的影响

采用小分子乳化剂,在相同的合成工艺条件下制备聚丙烯酸酯乳胶,将该乳胶和WPU作为乳化剂制得的乳胶在附着力和稳定性方面进行对比.由表3可以明显看出,以WPU为乳化剂的乳胶其涂膜的附着力、电解质稳定性和机械稳定性优于用小分子乳化剂制备的乳胶.这是由于WPU分子内产生的内聚力和氢键作用使得WPU乳胶的黏接力较大,故它能提供复合乳胶涂膜较好的附着力.聚氨酯大分子作为乳化剂比小分子乳化剂制得的乳胶稳定性更好,这主要是

因为在与聚丙烯酸酯胶粒表面离子基团相互作用方面,小分子乳化剂较之聚氨酯大分子弱,胶粒表面离子基团的分布密度降低,使乳胶粒子表面双电层作用减弱,根据扩散双电层理论,乳胶的 δ 电位减小,离子间的排斥力减小,使其稳定性下降^[4].

表3 乳化剂种类对乳胶稳定性和涂膜附着力的影响

Tab. 3 The influence of various emulsifiers on the stability and adhesive force

乳化剂种类	涂膜附着力	电解质稳定性	机械稳定性
		/mL	/min
WPU	好	>65.0	12
小分子	较好	6.7	1

注:以上配比中单体 MMA 和 BA 的含量分别为 85% 和 15%. WPU 为乳化剂时, WPU 的用量为 17%; 小分子乳化剂用量为单体质量的 6%.

3 结 论

(1) TEM 照片表明该复合乳胶具有核-壳结构,其中阴离子聚氨酯为外壳、聚丙烯酸酯为内核.

(2) 在相同的工艺条件下, WPU 作为乳化剂,复合乳胶的稳定性和涂膜附着力优于用小分子乳化剂制

得的乳胶.

(3) 以 WPU 作为乳化剂时,随着 WPU 添加量增加,复合乳胶外观细腻,涂膜附着力增加,但涂膜光泽度下降.综合考虑,选取 WPU 含量 17% 为宜.

(4) WPU 含量为 17%, 改变 MMA 和 BA 的配比,结果表明,随着 MMA 用量增加,乳胶外观变差,但涂膜光泽度随之增加.综合考虑,单体中 MMA 和 BA 的含量分别为 85% 和 15% 时,乳胶的性能较佳.

参 考 文 献:

- [1] D Kukanja, J Golob, M Krajnc. The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions and comparison with physical blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000 (78): 67—80.
- [2] 鲁德平,熊传溪. 高分子乳化剂在丙烯酸酯乳胶共聚物中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16 (2): 26—28.
- [3] 蒋欣,刘治猛. 聚氨酯-丙烯酸酯乳胶的制备与性能[J]. 石油化工, 2003, 32 (7): 604—607.
- [4] 瞿金清,李佩妍,陈焕钦. 甲基丙烯酸甲酯与水性聚氨酯的共聚反应[J]. 华南理工大学学报, 2004, 32 (8): 54—57.

(上接第7页)

的用量会出现最佳值,使用过大时,水处理效果反而会下降,故在使用时要确定氢氧化镁浆料的最佳用量.通过自制与市售氢氧化镁两种浆料的对比,可以得出结论:用自制与市售的氢氧化镁浆料对钢铁厂酸洗废液进行中和试验,两者处理效果相当,浊度去除率分别为 86.3%、87.3%,色度去除率均为 88.4%, COD_{Cr} 去除率分别为 44.5%、48.5%, Cr(VI) 去除率均达到 100%,SS 去除率均为 88.0%,处理后的水质能够达到工业废水排放标准.两种浆料在浊度去除率、色度去除率、水中悬浮物含量去除率和 Cr(VI) 去除效果上并无太大差距,但是,由于市售的氢氧化镁浆料价格较高,而自制的氢氧化镁浆料是海水预处理的副产品,具有成本低的优势,因此,采用自制的氢氧化镁浆料处理钢铁厂酸洗废液在技术上是可行的,并具有较强的市场竞争力.

参 考 文 献:

- [1] 唐玉斌,陆柱,赵庆祥. 绿色水处理技术的研究与应用进展[J]. 水处理技术, 2002, 18 (1): 1—5.
- [2] 郭如新. 氢氧化镁在工业废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2002, 20 (2): 1—4.
- [3] 宋彦梅,衣守志. 氢氧化镁的生产及应用技术进展[J]. 盐湖盐与化工, 2006, 35 (2): 15—20.
- [4] C Henrist, J-P Mathieu, C Vogels, et al. Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution[J]. Elsevier, 2003, 249(5): 321—330.
- [5] 王烈. 天然氢氧化镁处理工业废水技术及前景展望[J]. 有色矿冶, 2005, 7 (21): 105—106.
- [6] 陆柱,蔡兰坤,陈中兴,等. 水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 12.