

文章编号: 1000-1190(2008) 01-0072-05

# 核壳型丙烯酸聚氨酯乳液的固化与涂膜性能

易 英<sup>1\*</sup>, 叶发银<sup>1</sup>, 黄 畴<sup>1</sup>, 官建国<sup>2</sup>, 杨 梅<sup>1</sup>, 胡丽红<sup>1</sup>

(1. 武汉理工大学 化学工程学院, 武汉 430070;

2. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

**摘 要:** 制备了低交联度的核壳型丙烯酸聚氨酯乳液. 采用双酚 A 型环氧树脂(E-44)和三羟甲基丙烷三(3-丙烯亚胺)丙酸酯(TMPTA-MAZ)作为乳液的固化剂, 研究了核壳型丙烯酸聚氨酯乳液的固化与涂膜性能. 研究表明: E-44 和 TMPTA-MAZ 均可作为核壳型丙烯酸聚氨酯乳液的固化剂. 两种不同类型的固化剂均能使乳液室温成膜, 涂膜均一透明. TMPTA-MAZ 比 E-44 更适合作为核壳型丙烯酸聚氨酯乳液的固化剂. 当加入适量的固化剂时, 涂膜的耐水、耐溶剂性以及力学性能都有很大程度的提高.

**关键词:** 丙烯酸聚氨酯; 核壳乳液; 氮丙啶; 固化

中图分类号: O632.5

文献标识码: A

以水为分散介质的水性聚氨酯(WPU)成为近年来聚氨酯树脂(PUR)研究开发的方向<sup>[1-2]</sup>. 水性聚氨酯具有良好的性能, 如优良的耐寒性、弹性以及软硬度受温度影响较小等优点, 但水性聚氨酯涂膜耐水性不好, 机械强度不及丙烯酸酯涂料; 丙烯酸酯涂料的涂膜虽然具有机械强度高、耐老化、耐磨性和耐水性好等优点, 但存在高温时粘稠低温时变脆的缺点<sup>[3-4]</sup>. 将水性丙烯酸酯和聚氨酯复合, 能够克服各自的缺点, 做到扬长避短, 使涂膜性能得到明显的改善. 复合乳液通过核壳聚合<sup>[5]</sup>、互穿网络<sup>[6-7]</sup>等手段, 将聚氨酯引入丙烯酸酯乳液中, 得到不同形态的非均相乳液, 从而赋予核、壳及相区的不同功能, 获得一般无规共聚物、机械共混物难以具有的优异性能.

M. Hirose 等<sup>[8]</sup>制备的酮肟交联型核壳丙烯酸聚氨酯乳液, 核区为双丙酮丙烯酰胺与常规丙烯酸类单体的无规共聚物, 壳层为以异佛尔酮二异氰酸酯、线型聚二元醇、二羟甲基丙酸、己二酸二酰肼等为原料, 采用阴离子自乳化法制备的酰肼基封端的线型聚氨酯树脂. 利用壳层树脂的酰肼基和芯核树脂的酮基之间的酮-肼反应, 该反应室温下就可进行, 但交联反应完全往往需要 7 d 以上, 并且交联度较低, 涂膜耐水、耐溶剂性能不佳, 涂膜的力学

性能仍有待提高.

目前, 提高涂膜耐水性有以下方法: (1) 提高涂膜交联度, 使水分子的渗入和扩散的难度变大, 从而提高涂膜耐水性<sup>[9]</sup>; (2) 采用反应性基团, 在成膜阶段同容易和水结合的羧基反应甚至交联, 降低涂膜中亲水基团的含量<sup>[10]</sup>; (3) 在聚氨酯分子中引入有机硅和含氟链段, 降低涂膜的表面张力, 增大涂膜与水的接触角, 从而减弱水分子的渗入与扩散<sup>[11-13]</sup>.

Kan-Nan Chen 等人<sup>[14]</sup>将氮丙啶固化剂应用于非自交联型的聚氨酯水分散体系, 氮丙啶能和羧基、羟基等含活性氢的基团反应, 同时使树脂分子链之间交联, 提高涂膜的耐水性和力学性能. 环氧基能同羧基或酰肼基反应, 消耗亲水基团, 提高涂膜交联度. 将环氧树脂或氮丙啶固化剂用于核壳型丙烯酸聚氨酯乳液的固化未见文献报道.

本文制备了酮肟交联核壳型丙烯酸聚氨酯乳液, 采用双酚 A 型环氧树脂(E-44)和三羟甲基丙烷三(3-丙烯亚胺)丙酸酯(TMPTA-MAZ)作为乳液的固化剂, 研究了核壳型丙烯酸聚氨酯乳液的固化行为与涂膜性能. 研究结果将对氮丙啶固化剂的实际应用有较重要的指导意义.

收稿日期: 2007-08-30.

基金项目: 国家“863”资助项目(2006A A03Z46).

\* 通讯联系人. E-mail: yying630@163.com.

# 1 实验研究

## 1.1 原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 德国 H urls 公司, 工业级; 二羟甲基丙酸(DMPA), 天津市港龙化工有限公司; 聚酯二元醇( $Mn=2000$ , 羟值 53~56 mg KOH/g), 烟台华大化学工业有限公司; 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 双丙酮丙烯酰胺(DAAM), 己二酸二酞肼(ADH), 苯乙烯(St), 丙烯酸丁酯(BA), 三乙胺(TEA), 30% 过氧化氢水溶液, 国药集团化学试剂有限公司; 双酚 A 型环氧树脂(E-44), 岳阳石化总厂; 三羟甲基丙烷三(3-丙烯亚胺)丙酸酯(TMPTA-MAZ), 武汉强龙化工新材料有限公司. 聚酯二元醇在真空干燥箱中(80℃)脱水 4 h; 二羟甲基丙酸在使用前干燥.

## 1.2 核壳型丙烯酸聚氨酯乳液的合成

核壳型丙烯酸聚氨酯乳液(C/S PUA) 仿照文献[8] 合成.  $n_{NCO}/n_{OH}$  为 1.48: 1, 30% 双氧水作引

## 1.3 交联体系的制备与成膜

体系一: 将计算量的 E-44 加热到 60℃ 熔化, 丙烯酸聚氨酯乳液加热至 60℃, 将 E-44 滴入, 搅拌均匀.

体系二: 将计算量的 TMPTA-MAZ, 常温下加入丙烯酸聚氨酯乳液中, 搅拌均匀.

乳胶膜的制备: 将乳液涂于四氟乙烯板上, 室温流延成膜.

## 1.4 分析与测试

目测观察乳液及涂膜的颜色和透明度, 固含量按 GB1725-79 测定.

乳液机械稳定性: 室温下台式离心机(TGL-16C) 中以 4 000 r/min 运转 10 min, 立即观察乳液是否有分层聚沉的情况.

乳液黏度: 室温条件下(25℃), 采用 Brookfield RVDL-II 粘度仪, 4# 转子, 转速 100 r/min.

乳胶粒子形貌结构: 10 mL 双蒸水中加入 1~2 滴乳液, 用磷钨酸染色后滴在铜网上, 干燥后用 JEM-100CX 型透射电镜进行观测.

红外光谱: 将胶膜进行索氏洗脱(丙酮为溶剂) 15 h 后, 60℃ 烘干, 用 Nicolet FTIR Spectrometer 170SX 型红外测试仪检测.

拉伸强度和薄膜断裂伸长率: 采用 CMT6503 型拉力试验机(深圳新三思材料检测有限公司) 上测定, 按照国标 GB/T 1175-2002 进行.

涂膜吸水率、吸甲苯率的测定: 将干燥的涂膜

称重( $W_0$ ), 分别在水和甲苯中浸泡 24 h, 取出后吸干膜表面液体, 称重(分别为  $W_1$  和  $W_2$ ), 分别按下式计算在水中的吸水率和在甲苯中的吸甲苯率:

吸水率= ( $W_1 - W_0$ ) /  $W_0 \times 100\%$ ,

吸甲苯率= ( $W_2 - W_0$ ) /  $W_0 \times 100\%$ .

交联度: 将干燥的涂膜称重  $W_3$ , 然后以四氢呋喃为溶剂, 用索氏提取器洗脱 15 h 后取出, 烘干溶剂, 再次称重  $W_4$ , 以下式计算交联度:

交联度% =  $W_4 / W_3 \times 100\%$ .

# 2 结果与讨论

## 2.1 乳液性质及涂膜外观

C/S PUA 乳液的性质见表 1.

表 1 C/S PUA 乳液的基本性能  
Tab. 1 Properties of C/S PUA emulsion

检测项目	指标
乳液外观	泛蓝光乳白色乳液
固含量/%	35.3
粘度/(mPa·s)	162.6
机械稳定性	不分层

C/S PUA 乳液的涂膜透明, 并呈现漂亮蓝光, 这说明 C/S PUA 乳液中的丙烯酸树脂成分和聚氨酯树脂成分有很好的相容性. 环氧树脂以及三官能团固化剂固化后的涂膜透明性仍较好, 说明以上两种固化剂能使乳液在常温下均匀成膜.

## 2.2 乳液 TEM 照片分析

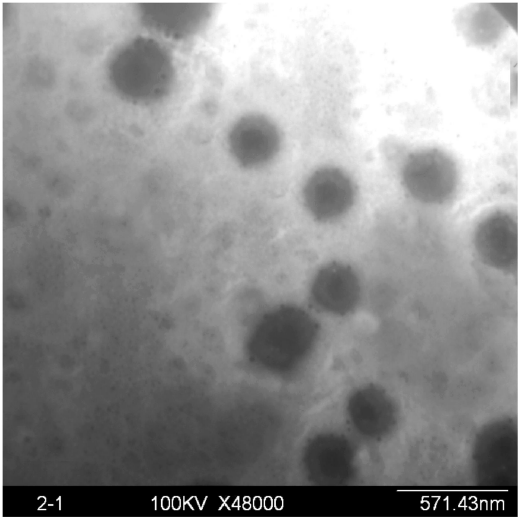


图 1 C/S PUA 乳液粒子的 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of C/S PUA emulsion particles

图 1 是 C/S PUA 乳液粒子的 TEM 照片. 可以看出, 核壳粒子的粒径在 200~350 nm 之间. 阴离子聚氨酯为外壳、丙烯酸树脂为内核的核壳结构清晰可见, 说明在 C/S PUA 乳液制备过程中, 聚

氨基酯分子链上的亲水基团在微粒外壳上形成双电层,成为稳定胶束;丙烯酸类单体被“增溶”在胶束内部,在引发剂作用下聚合成高聚物.

2.3 红外光谱分析

由图 2(a)可知,1 520~ 1 550 cm<sup>-1</sup>处为氨基甲酸酯基团的吸收峰<sup>[15]</sup>.在不添加 E-44 的 C/S PUA 胶膜的红外光谱中,1 638 cm<sup>-1</sup>处出现了 > C= N- (腙)的吸收峰,说明 DAAM 中的羰基的确与 PU 链端的酰肼发生了交联反应,示意图如图 3(a).这与文献[8]的结果是一致的.在 E-44 固化的 C/S PUA 胶膜的红外光谱中,没有出现环氧基团的特征峰(910 cm<sup>-1</sup>),说明计算量的 E-44 全部参与交联反应,示意图如图 3(b)和图 3(c).

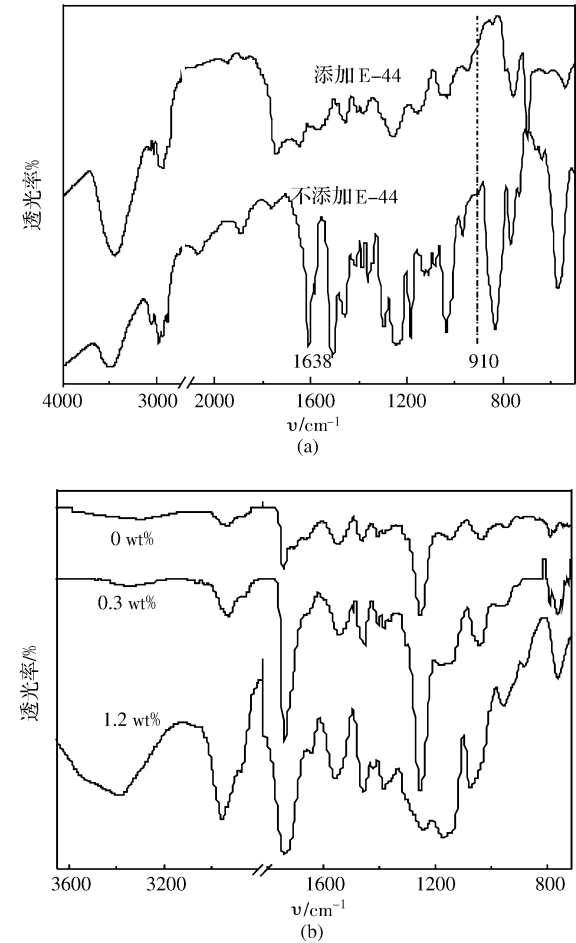


图 2 (a)添加 E-44 与不加 E-44 固化的乳液薄膜红外光谱  
(b)不同用量 TMPTA-MAZ 固化的乳液薄膜红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of films formed by emulsion  
(a)curing with & without E-44 addition,  
(b) curing with different TMPTA-MAZ content

由图 2(b)可知, TMPTA-MAZ 的加入量的不同,树脂的结构不同.在 1250~ 1290 cm<sup>-1</sup>范围内,为酯键吸收峰,示意图如图 3(d).

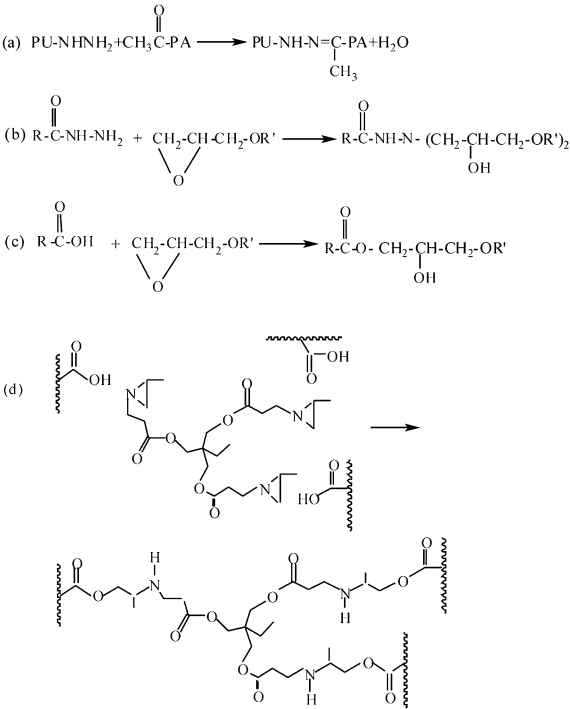


图 3 (a) 酮肼交联; (b) 环氧-胺交联;  
(c) 环氧-羧基交联; (d) 氮丙啶-羧基交联

Fig. 3 (a) crosslinking of ketone-hydrazide groups;  
(b) crosslinking of epoxy-amine groups;  
(c) crosslinking of epoxy-carboxyl groups;  
(d) crosslinking of aziridine-carboxyl groups

2.4 交联度对涂膜耐介质性的影响

从图 4 可以看出,没有添加固化剂的乳液胶膜的交联度为 2%,当固化剂的用量在 0.3wt% 以下时,交联度低于 10%,此后,随着固化剂用量的增加,交联度迅速增长.如当固化剂的用量为 1.0wt% 左右时,交联度可达到 60%;继续增加固化剂的用量,交联度增长缓慢,当固化剂 TMPTA-MAZ 的用量为 2.4wt% 时,交联度为 82%.

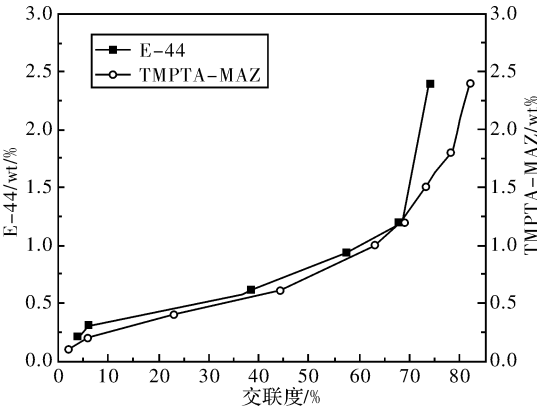


图 4 固化剂加入量的变化对交联度的影响  
Fig. 4 Effect of different curing agent contents on degree of crosslinking

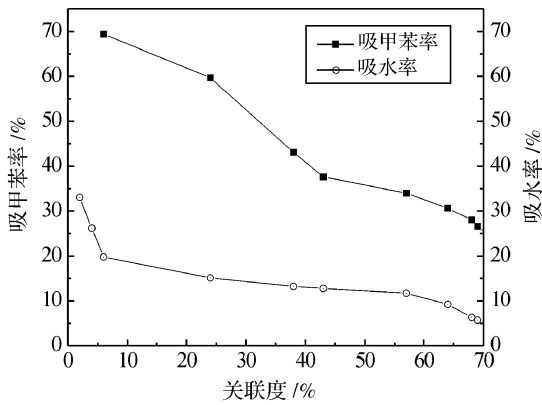


图 5 交联度对涂膜吸水率、吸甲苯率的影响

Fig.5 Effect of degree of crosslinking on water and toluene uptake of the films

图 5 为吸水率、吸甲苯率随交联度变化曲线。在低交联度下,随着交联度的增加,吸水率下降较快,之后,吸水率的下降趋势减缓。固化剂 TMPTA-MAZ 消耗亲水性的羧基,形成交联网络,涂膜吸水率降低。从图 5 还可以看出,交联度越大,吸甲苯率越小。胶膜的溶胀度规律表明,在实际应用中,根据不同的需要,选择固化剂的合适用量,能够获得耐介质性良好的涂膜。

2.5 交联度对乳液涂膜的力学性能的影响

由图 6、图 7 可以可知,随着交联度的增加,胶膜的力学性能逐渐提高。交联度低于 30% 时,断裂伸长率缓慢降低,弹性模量逐渐增加,并且屈服点明显。交联度超过 43% 时,断裂伸长率急剧降低,弹性模量迅速升高。因此,可以根据力学性能随交联度的变化规律,对于不同的乳液用途,选择合适的固化剂添加量,获得良好的涂膜。

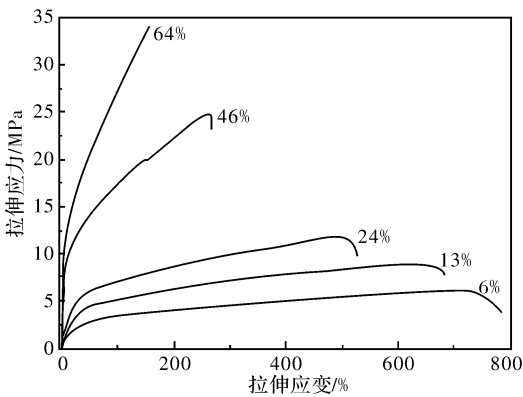


图 6 E-44 作固化剂的应力-应变曲线

Fig.6 Tensile stress versus strain curves of film samples cured with E-44

2.6 两种固化剂性能的比较

本文采用 E-44 和 TMPTA-MAZ 作为核壳型

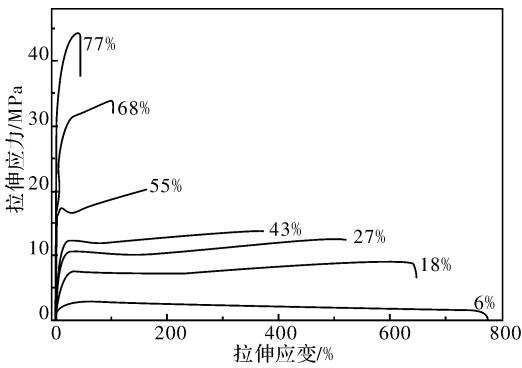


图 7 TMPTA-MAZ 作固化剂的应力-应变曲线

Fig.7 Tensile stress versus strain curves of film samples cured with TMPTA-MAZ

丙烯酸聚氨酯乳液的固化剂。E-44 是分子量为 420 ~ 500 的油溶性树脂,在乳液中借助乳液的乳化性质分散,为双官能度固化剂,主要依靠酰肼基团与环氧基团交联;TMPTA-MAZ 为水溶性三官能团固化剂,主要依靠羧基与氮丙啶基团交联。从结构上看,TMPTA-MAZ 的固化性能应好于 E-44。当加入树脂量 1.0% 的 E-44 和 TMPTA-MAZ 时,交联度分别为 57% 和 68%,吸甲苯率分别为 34% 和 28%,并且 TMPTA-MAZ 固化的涂膜的力学性能优于 E-44 固化的涂膜。总的来说,TMPTA-MAZ 比 E-44 更适合作为核壳型丙烯酸聚氨酯乳液的固化剂。

3 结论

(1) 环氧树脂 E-44 和三羟甲基丙烷三(3-丙烯亚胺)丙酸酯(TMPTA-MAZ)均可以作为核壳型丙烯酸聚氨酯乳液的固化剂。研究表明,TMPTA-MAZ 比 E-44 更适合作为核壳型丙烯酸聚氨酯乳液的固化剂。

(2) 酮肼交联核壳型丙烯酸聚氨酯乳液可作为室温交联型水性涂料的基料,两种不同类型的固化剂均能使乳液室温成膜,当加入合适用量的固化剂的时候,涂膜的耐水、耐溶剂性及力学性能都有很大程度的提高。

参考文献:

[1] Zeno W W, Jr D A, Wicks J W . Two package waterborne urethane systems [J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 44: 161-183.

[2] Li Chienyu, Li Yuanhau, Hsieh Kuohuang, et al. High-molecular-weight polyurethanes prepared by one-step miniemulsion polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107: 840-845.

[ 3 ] Hourston D J, Williams G, Satguru R, et al. A structure-property study of IPDI-based polyurethane anionomers [ J ]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, **67**: 1 437-1 448.

[ 4 ] Urka ebenik, Matja Krajnc. Properties of acrylie-polyurethane hybrid emulsions synthesized by the semibatch emulsion copolymerization of acrylates using different polyurethane particles [ J ]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2005, **43**( 18 ): 4 050-4 069.

[ 5 ] 游 波, 武利民, 李 丹, 等. 缩聚物/加聚物复合胶乳的制备科学⑤. 核壳结构聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的合成与表征[ J ]. 高分子材料科学与工程, 2003, **19**( 2 ): 84-87.

[ 6 ] 胡国文, 沈慧芳, 杨清峰, 等. 聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的合成与表征[ J ]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2007, **35**( 6 ): 64-70.

[ 7 ] Olga G, Olga S, Alexander B, et al. Effect of specific interactions on structure-property relationships of thermoplastic IPNs based on polyurethane and styrene-co-acrylic acid ionomers [ J ]. Macromolecular Symposia, 2007, **254**( 1 ): 233-239.

[ 8 ] Kadowak H M. The structure and properties of core-shell type acrylie polyurethane hybrid aqueous emulsions[ J ]. Progress in Organic Coating, 1997, **31**: 157-169.

[ 9 ] Yasuharu N. Curing of paint films with film-penetrative crosslinker at ambient temperature [ J ]. Progress in Organic Coatings, 1997, **31**: 105-112.

[ 10 ] Soucek M D, Teng G. Synthesis and characterization of cycloaliphatic diepoxide crosslinkable core-shell latexes [ J ]. Polymer, 2001, **42**: 2 849-2 862.

[ 11 ] 李文波, 王金伟, 杨 槐. 有机硅改性聚氨酯涂料的研究与应用[ J ]. 中国涂料, 2005, **20**( 2 ): 17-42.

[ 12 ] 侯孟华, 刘伟区, 陈精华. 有机硅改性水性聚氨酯乳液的研制[ J ]. 聚氨酯工业, 2005, **20**( 1 ): 30-33.

[ 13 ] 王云普, 高敬民, 岳 斌, 等. 含羟基叔氟微乳液的合成及水性双组分聚氨酯清漆的制备[ J ]. 涂料工业, 2005, **35**( 10 ): 24-28.

[ 14 ] Lai Jianzei, Chen Paojan, Yeh Jentaut, et al. A cross self-curing system for an aqueous-based PU hybrid [ J ]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, **97**: 550-558.

[ 15 ] Dong Anjie, Wan Tong, Feng Shiyong, et al. IR spectra studies of core-shell type waterborne polyacrylate-polyurethane microemulsions [ J ]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1999, **37**: 2 642-2 650.

Studies on curing and film properties of core/ shell  
acrylie-polyurethane emulsion

YI Ying<sup>1</sup>, YE Fayin<sup>1</sup>, HUANG Chou<sup>1</sup>, GUAN Jianguo<sup>2</sup>, YANG Mei<sup>1</sup>, HU Lihong<sup>1</sup>

( 1. School of Chemical Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070;

2. State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,  
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

**Abstract:** The low degree of crosslinking acrylic polyurethane core-shell emulsion was prepared. Studies were focus on the curing process and coating performance of the core-shell emulsion by using bisphenol A epoxy resin ( E-44 ) and trimethylolpropane tri( 3-propylene imine ) propionate ( TMPTA-MAZ ) as curing agents respectively. The results showed that E-44 and TMPTA-MAZ both can be used as curing agents for the core-shell emulsion. They can cure the emulsion to transparent film at room temperature. Moreover, as a curing agent, TMPTA-MAZ was more suitable than E-44. When adding proper amount of curing agents, the coating properties such as water resistance, solvent resistance and mechanical properties was to a large extent improved.

**Key words:** acrylie-polyurethane; core/shell emulsion; aziridine; curing