

有机硅改性磺酸型聚氨酯/丙烯酸酯复合乳液的制备

周亭亭 杨建军* 吴庆云 吴明元 张建安

(安徽大学化学化工学院, 安徽省绿色高分子重点实验室 合肥 230039)

摘 要 将磺酸型聚酯多元醇、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和三羟甲基丙烷(TMP)在无有机溶剂参与的情况下进行预缩聚,以硅烷偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)作为改性剂,加入双官能团单体甲基丙烯酸- β -羟乙酯(HEMA),得到含乙烯基和有机硅封端的聚氨酯作为种子乳液,然后与甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)混合单体共聚,合成了有机硅改性磺酸型聚氨酯/丙烯酸酯复合乳液。红外光谱的表征确定了有机硅改性磺酸型聚氨酯/丙烯酸酯复合乳液的化学结构;透射电子显微镜观察证实了此复合乳液具有明显的核壳结构;热重分析表明,经有机硅和丙烯酸酯改性后,胶膜的最大热失重温度提高了20℃,X射线衍射分析表明胶膜的结晶度降低,有利于提高膜的韧性。力学性能测试及吸水率测试结果表明,当有机硅含量为1.9%时,胶膜的拉伸强度最高达到25.03 MPa,断裂伸长率为328%,此时膜的吸水率最低。

关键词 聚酯多元醇,水性聚氨酯,丙烯酸酯,有机硅

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)02-0143-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20105

水性聚氨酯是一种环境友好型材料,但目前生产的阴离子水性聚氨酯大多数是羧酸型的,其亲水能力较差。而磺酸型水性聚氨酯(WPU),亲水能力较强,而且其制备无需中和,不产生挥发性胺,有利于环保^[1]。磺酸基团的引入有2种方式,一是通过扩链剂引入聚氨酯硬段,二是通过聚醚或者聚酯多元醇引入聚氨酯软段。前者已有报道,后者则几乎空白。磺酸基团位于聚氨酯软段,对硬段的规整性没有影响,其涂膜性能接近于溶剂型聚氨酯^[2]。但是涂膜的耐水性能不佳,导致其单独应用受到限制。而聚丙烯酸酯乳液具有较好的耐水性和耐候性,但是存在着力学性能差、耐磨性差以及“热粘冷脆”等弊端。聚氨酯-聚丙烯酸酯(PUA)复合乳液兼具二者的优势,被誉为“第三代水性聚氨酯”而备受关注^[3-4]。水性聚氨酯经有机硅交联改性后,涂膜的憎水性、表面富集性和低温柔顺等均可以得到明显改善。在增加其相对分子质量的同时也使网络结构更加密集,从而可增加其力学性能^[5-6]。本文采用自制的磺酸型聚酯多元醇合成了软段含磺酸基团的聚氨酯预聚体,以硅烷偶联剂KH550作为改性剂,以甲基丙烯酸羟乙酯作为封端剂,制备了含硅水性聚氨酯种子乳液,再与丙烯酸单体共聚制备了有机硅改性的磺酸型聚氨酯/丙烯酸酯复合乳液。

1 实验部分

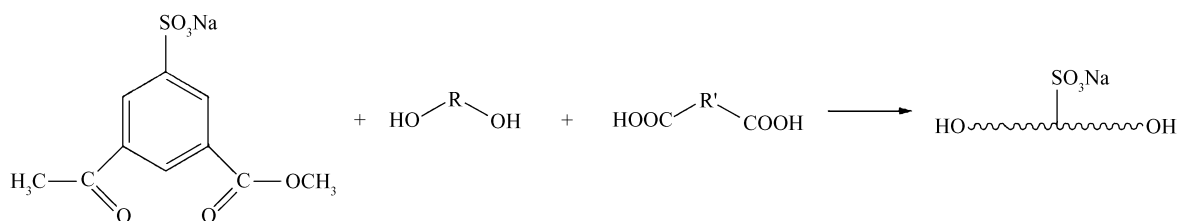
1.1 试剂和仪器

间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠(SIPM),己二酸(HA,纯度99%),新戊二醇(NPG,纯度98%),异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),丙烯酸丁酯(BA),甲基丙烯酸甲酯(MMA),甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),二月桂酸二异丁基锡(DBTDL),丙酮(AT),以上均为工业品;三羟甲基丙烷(TMP), γ -氨丙基三乙氧基硅烷(APTES),偶氮二异丁腈(AIBN),以上均为分析纯试剂,蒸馏水自制。NEXUS-870型傅里叶红外光谱仪(FTIR,美国Nicolet公司);Water-244-GPC型凝胶渗透色谱仪(美国Waters公司),THF作溶剂,标准聚苯乙烯作参比;K-7000型气相渗透分子量测定仪(VPO,德国KNAUER公司),DMF作溶剂,65℃下测定;JEM-2100型高分辨透射电子显微镜(日本电子株式会社),试样经磷钨酸染色;CMT6104型微机控制电子万能试验机(深圳市新三思材料检测有限公司),样品裁成哑铃型标准样条,拉伸速率为

250 mm/min;449F3 型同步热分析仪(德国耐驰公司),高纯 N_2 气保护,测试温度为 $35 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$;D/Max2550VB + /PC 型全自动 X 衍射仪(日本 Rigaku Corporation 公司),衍射角 2θ 范围为 $5^\circ \sim 40^\circ$ 。

1.2 有机硅改性磺酸型聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的制备

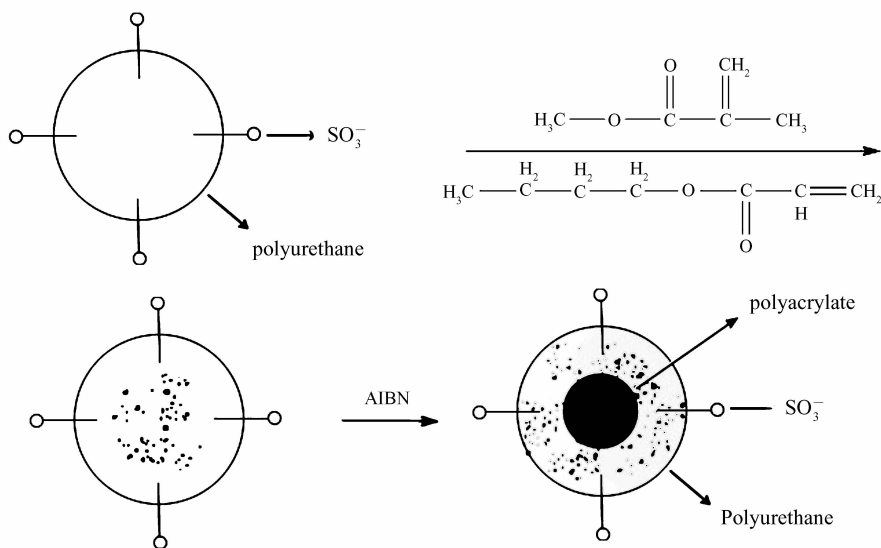
1.2.1 水溶性聚酯多元醇的合成 将 32.5 g NPG 和 15.00 g SIPM 加入装有回流冷凝管、温度计、搅拌器和 N_2 气入口管的四口反应瓶,在 N_2 气保护下升温,待 NPG 大量熔化后开始搅拌,继续缓慢升温至 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 进行酯交换反应 5 h 后,降温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$,加入 HA 和二甲基锡,再装分水器等反应瓶上,分别于 140 、 180 和 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温缩聚反应各 1 h,最后于 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 和 9.23 kPa 下减压去水 30 min。得产率为 89.9% 的水溶性聚酯多元醇,经 VPO 测定数均相对分子质量为 980,GPC 测定值 1248。反应式如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Reaction mechanism of sulfonated polyester polyol

1.2.2 含硅种子乳液的制备 在装有温度计和搅拌器的三口反应瓶中加入 11.2 g 上述聚酯多元醇,于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 和 200 Pa 真空脱水 45 min,降温至 $50\text{ }^\circ\text{C}$,加入 6.0 g IPDI 和 1.5 g TMP 及 0.1 g 催化剂 DBTDL,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 温和的搅拌下反应得水性聚氨酯预聚体,随即加入封端剂 1.04 g HEMA 和 0.8 g KH550,于 $70 \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 0.5 h,最后在高速搅拌 $2500\text{ r}/\text{min}$ 下加入 55 g 去离子水强烈剪切乳化分散,得到含有乙烯基和有机硅封端的水性聚氨酯种子乳液。

1.2.3 复合乳液及胶膜的制备 以含硅水性聚氨酯分散体作为种子乳液,加入混合丙烯酸酯单体 14.0 g BA、7.2 g MMA 和 0.25 g 引发剂 AIBN,保温 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 h 后,降温至 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 以下过滤出料,即得有机硅改性聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液。将之在室温涂布于聚四氟乙烯成膜板上,置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中 2 h 制成胶膜。整个制备过程如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 The scheme for the preparation of PUS-A core-shell structure

1.2.4 胶膜耐水性的测定 将胶膜准确称量后,浸入去离子水中,24 h 后取出,吸去表面游离的水分,称质量,按下式计算吸水率。

$$\text{吸水率} = [(m_2 - m_1) / m_1] \times 100\%$$

式中, m_1 为干燥胶膜的质量(g), m_2 为水溶胀后胶膜的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR

图1为聚酯多元醇(谱线a)与PUS-A复合乳液(谱线b)的红外光谱图。图1谱线a中 3498 cm^{-1} 处的宽峰为羟基的振动吸收峰, 1733 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的振动吸收峰, 1168 和 1055 cm^{-1} 处则为磺酸根的振动峰。从红外光谱图(谱线b)可以看出,在 3332 cm^{-1} 处为 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动峰, 1726 cm^{-1} 处为氨基酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1185 cm^{-1} 处为丙烯酸酯类吸收峰。而在 1635 cm^{-1} 附近并未出现 $\text{C}=\text{C}$ 双键的特征吸收峰,表明丙烯酸酯类单体反应较完全。 1080 cm^{-1} 处为KH-550水解缩合形成的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 伸缩振动吸收峰,表明硅烷偶联剂参与了共聚反应。

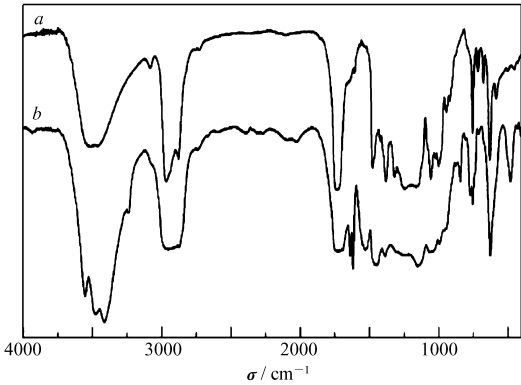


图1 Polyol(a)和PUS-A复合乳液(b)的红外光谱图
Fig.1 FT-IR spectra of polyester polyol(a) and PUS-A composite emulsion(b)

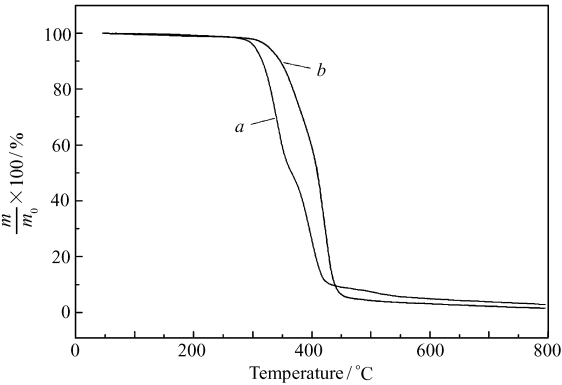


图2 WPU(a)与PUS-A(b)的热失重曲线
Fig.2 Thermo gravimetry curves of WPU (a) and PUS-A(b)

2.2 热稳定性

图2为WPU与PUS-A的热失重曲线。从图2可以看出,当质量损失5%时,所对应的温度分别303和326 $^{\circ}\text{C}$,曲线b较曲线a发生了明显右移。聚氨酯胶膜的热分解主要经历2个阶段:250~300 $^{\circ}\text{C}$ 为硬段的脲基和氨基甲酸酯的分解,350~400 $^{\circ}\text{C}$ 为软段的聚酯和硅氧烷的分解^[7]。PUS-A胶膜热稳定性的提高,一方面是HEMA接枝到了聚氨酯链上并和丙烯酸单体发生聚合,引入了MMA,增大了体系的交联程度,形成了网状结构。另一方面,KH550的加入不仅增加了体系的交联程度,而且在聚氨酯软段中引入了键能较大的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键,进一步提高了热稳定性。

2.3 透射电子显微镜观察

图3为PUS-A复合乳液的透射电子显微镜照片。从图3可以看出,乳胶粒呈球状分布,颗粒表面光滑,乳胶粒分布较为均匀,粒径约为100 nm。局部放大后可以明显看到颜色深浅不同的具有核壳结构的

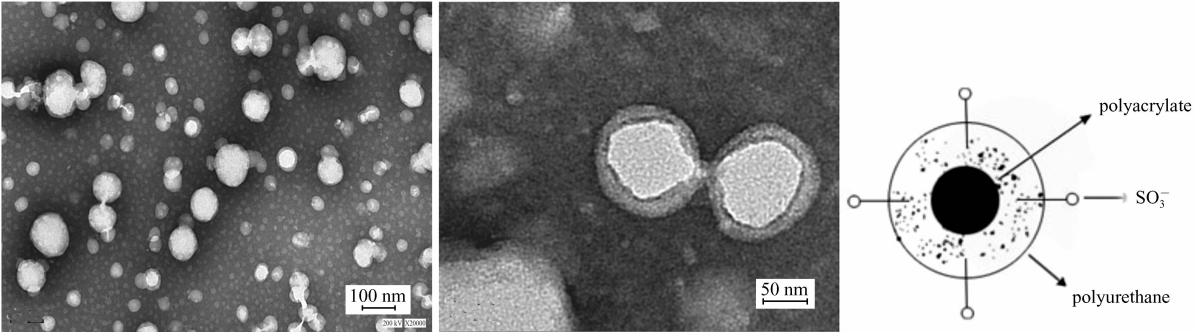


图3 PUS-A复合乳液的透射电子显微镜照片
Fig.3 Transmission electron microscope images of PUS-A

乳胶粒,其中聚氨酯为外壳,聚丙烯酸酯为内核。这说明在复合乳液的制备过程中,含双键封端的聚氨酯种子乳液与被包裹在聚氨酯微粒内核中的丙烯酸酯类单体通过引发剂作用已完成自由基聚合,这种壳层结构不仅增加了乳胶粒核壳间的相容性,而且提高了核壳当中丙烯酸酯与聚氨酯间的交联密度^[8]。

2.4 XRD 分析

图 4 为 WPU(a) 和 PUS-A(b) 的 X 射线衍射图。从图 4 可以看出,二者的衍射峰几乎均在 $2\theta = 19^\circ$ 处,曲线 a 的积分面积明显大于曲线 b 的积分面积,说明曲线 a 的结晶性较曲线 b 强。在聚氨酯材料中,结晶是由于氢键作用,使链段有序排列所致^[9]。由于经有机硅和丙烯酸酯改性后 PUS-A 中的聚氨酯发生了交联,形成了三维网状结构,破坏了原有链段的有序排列,导致其结晶性能降低,有利于提高胶膜的韧性。

2.5 胶膜的力学性能分析

从表 1 可以看出,PUS-A 型胶膜的拉伸强度均明显高于单纯使用丙烯酸酯改性的聚氨酯胶膜 PUA,随着 KH550 质量分数的增加,胶膜的拉伸强度先增大后减小,这是因为随着硅烷偶联剂的增加导致了聚氨酯结构中化学交联点的增加,提高了胶膜的机械性能。胶膜的断裂伸长率随着有机硅含量的增加而降低,胶膜硬度则明显增加,吸水率降低。这是由于有机硅氧烷具有较低的表面能,胶膜在干燥的过程中有机硅有向表面迁移的趋势,使得胶膜表层的交联度大大增加,从而提高了胶膜的耐水性能。然而,由于水性聚氨酯与有机硅的溶解度参数相差较大,当有机硅的含量超过某一定值后,就会出现相分离,导致胶膜发白,吸水率增加^[10]。

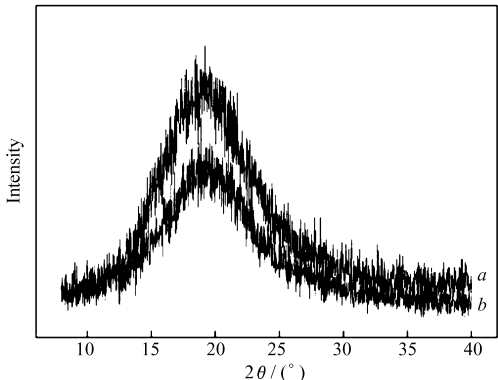


图 4 WPU(a) 和 PUS-A(b) 的 X 射线衍射图
Fig. 4 XRD patterns of WPU(a) and PUS-A(b)

表 1 有机硅含量对聚氨酯胶膜性能的影响

Table 1 Effect of the content of silicone on the performance of polyurethane film

$w(\text{silicone})/\%$	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Water absorption in 48 h/%
0	13.15	498	17.1
0.8	17.72	420	13.2
1.4	20.79	370	10.5
1.9	25.03	328	9.3
2.5	18.04	291	10.7

3 结 论

以硅烷偶联剂 KH550 作为改性剂、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)作为封端剂制得了低度交联的含硅水性聚氨酯分散体,以此为种子乳液,与丙烯酸混合单体自由基聚合得到具有核壳结构的含硅聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液。透射电子显微镜观察结果表明,乳胶粒呈球形分布,颗粒表面光滑,乳胶粒粒径为 100 nm 左右,分布较为均匀,聚氨酯和丙烯酸酯间形成了很好的核壳结构。TG 分析表明,加入有机硅和丙烯酸单体后,聚氨酯胶膜的耐热性能得到明显提高,XRD 表明,有机硅和丙烯酸酯的引入降低了乳胶膜结晶度,有利于提高胶膜的韧性。力学性能及吸水率测试结果表明,当有机硅含量为 1.9% 时,胶膜的拉伸强度最高达到 25.03 MPa,断裂伸长率为 328%,此时的吸水率最低。当有机硅含量继续增加时,胶膜的力学性能和耐水性均降低。

参 考 文 献

[1] Lee H T, Wu S Y, Jeng R J. Effects of Sulfonated Polyol on the Properties of the Resultant Aqueous Polyurethane Dispersions[J]. *Colloids Surf A*,2006,276:176-185.

- [2] Kim B K, Yang J S, Yoo S Mo, *et al.* Waterborne Polyurethanes Containing Ionic Groups in Soft Segments[J]. *Colloid Polym Sci*, 2003, **281**(5):461-468.
- [3] ZHANG Xiaolei, LI Haiyan, YANG Derui. Study on Polyurethane Emulsion Modified by Acrylic Resin and Silicone[J]. *China Leather*, 2003, **32**(23):5-11 (in Chinese).
张晓镭, 李海燕, 杨德瑞. 有机硅丙烯酸酯聚氨酯三元共聚乳液的研究[J]. *中国皮革*, 2003, **32**(23):5-11.
- [4] Mark F S, Steven P W, Benjamin L, *et al.* Poly(acrylate/siloxane) Hybrid Adhesives for Polymers with Low Surface Energy[J]. *Int J Adhes Adhes*, 2008, **28**(3):126-134.
- [5] SHEN Yiding, LIU Jingsong, LAI Xiaojuan. Synthesis and Properties of Waterborne Polyurethane Modified by Organic Silicon and Acrylic Ester[J]. *Fine Chem*, 2009, **26**(10):953-956 (in Chinese).
沈一丁, 刘敬松, 赖小娟. 有机硅/丙烯酸酯改性水性聚氨酯的合成及性能[J]. *精细化工*, 2009, **26**(10):953-956.
- [6] Bum P Ho, Ki Kim Choon, Moo Lee Young. Gas Separation Properties of Polysiloxane/Polyether Mixed Soft Segment Urethane Urea Membrane[J]. *J Membr Sci*, 2002, **204**(1):257-269.
- [7] Park H S, Kim S R. Preparation and Characterization of Weather Resistant Silicone-acrylic Resin Coatings[J]. *J Coat Technol*, 2003, **75**(936):55-64.
- [8] LIAO Yangfei, ZHANG Xudong. Synthesis of Polyurethane-Acrylate Core-Shell Hybrid Emulsion[J]. *Paint Coat Ind*, 2009, **39**(5):1-6 (in Chinese).
廖阳飞, 张旭东. A/U-g-A 型核壳聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的合成[J]. *涂料工业*, 2009, **39**(5):1-6.
- [9] YAN Junzhi, LI Xiaorui, LI Peizhi. Preparation of Solvent-free Cationic Silicone Modified Polyurethane/Polyacrylate Composite Emulsion[J]. *Fine Chem*, 2011, **28**(8):807-811 (in Chinese).
闫君芝, 李小瑞, 李培枝. 有机硅改性无溶剂阳离子型聚氨酯/丙烯酸酯复合乳液的制[J]. *精细化工*, 2011, **28**(8):807-811.
- [10] HU Jianqing, TU Weiping, XIA Zhengbin. Study on Synthesis of Aqueous Acrylic-Polyurethane Hybrid Dispersion Modified with Organosiloxane[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2004, **23**(5):536-540 (in Chinese).
胡剑青, 涂伟萍, 夏正斌. 有机硅改性丙烯酸聚氨酯杂合水分散体的合成研究[J]. *化工进展*, 2004, **23**(5):536-540.

Preparation of Silicone Modified Sulfonated Polyurethane/acrylic Composite Emulsion

ZHOU Tingting, YANG Jianjun*, WU Qingyun, WU Mingyuan, ZHANG Jianan
(Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials of Anhui Province, College of Chemistry and Chemical Engineering of Anhui University, Hefei 230039, China)

Abstract A prepolymer was prepared by reacting the obtained sulfonated polyester polyol with isophorone diisocyanate (IPDI) and trimethylolpropane (TMP). The seed emulsion containing vinyl and silicone was prepared by end-capping with bifunctional monomer β -hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and modification by silane coupling agent γ -aminopropyl triethoxysilane (KH550). The silicone modified sulfonated polyurethane/acrylic composite emulsion was obtained by mixing methyl methacrylate (MMA) and butyl acrylate (BA) monomers. The silicone modified sulfonated polyurethane/acrylic composite emulsion was characterized by infrared spectroscopy. The core-shell structure of the composite emulsion was confirmed by the transmission electron microscopy. Thermogravimetric analysis showed that an increase of 20 °C of the largest thermal mass loss temperature could be observed for the organic silicon and acrylic modified films. Meanwhile, the crystallinity was decreased as revealed by X-ray diffraction result, which could help to improve the toughness of the film. In addition, when the organic silicon content is 1.9%, the tensile strength of the film is up to 25.03 MPa, its elongation at break is 328%, and has the lowest water absorption.

Keywords polyester polyol, waterborne polyurethane, acrylates, silicone