

# 聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的制备方法

张旭东<sup>1,2</sup> 瞿金清<sup>1</sup> 陈焕钦<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>华南理工大学化工所 广州 510641 <sup>2</sup>湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

**摘 要** 由聚氨酯(PU)乳液和聚丙烯酸酯(PA)乳液复合形成的新乳液包括物理共混聚氨酯/聚丙烯酸酯(PU/PA)复合乳液和化学共聚聚氨酯-丙烯酸酯(PUA)复合乳液, 其中 PUA 复合乳液又可分为非交联型、合成交联型、自交联型和互穿网络型四种体系。本文较全面地综述了它们的制备方法及其特点, 指出交联型 PUA 复合乳液既具有良好的性能又较易制造, 具有广阔的工业应用前景, 将成为 PUA 复合乳液研究开发的重点。

**关键词** 聚氨酯-丙烯酸酯 复合乳液 分散体 制备

## Preparation of Polyurethane-acrylate Hybrid Emulsions

Zhang Xudong<sup>1,2</sup>, Qu Jinqing<sup>1</sup>, Chen Huanqin<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> South China University of Technology, Guangzhou, 510641 <sup>2</sup> Hunan University, Changsha 410082)

**Abstract** New emulsions formed by polyurethane (PU) emulsions and polyacrylate (PA) emulsions are classified as blend polyurethane/polyacrylate (PU/PA) composite emulsions and copolymerized polyurethane-acrylate (PUA) hybrid emulsions. PUA hybrid emulsions are divided further into four types, which are noncrossing emulsions, crossing emulsions during synthesis, crossing emulsions during film formation and interpenetrating polymer network emulsions. Preparation methods and their characteristics of PU/PA emulsion and PUA emulsions are introduced roundly. It is pointed out that the research and development of PUA hybrid emulsions would be focused on crossing PUA emulsions which are exhibiting good future of industrial applications because they can be made stably and have favorable properties.

**Key words** Polyurethane-acrylate, Hybrid emulsion, Dispersions, Preparation

聚氨酯(PU)乳液和聚丙烯酸酯(PA)乳液是目前水性涂料中的两种最主要基料, 但其性能不如相应的溶剂型树脂的。人们在开发高性能水性涂料的过程中试图将 PU 和 PA 这两类性能具有良好互补性的乳液复合, 以期得到新的高性能乳液, 从而开拓新的市场。近十多年来, 国内外学者对其研究十分重视, 文献报道逐年增多, 已有产品推向市场。

复合 PU 和 PA 乳液的方法有物理共混法和化学共聚法, 制备的复合乳液分别称为 PU/PA 复合乳液和 PUA 复合乳液。

### 1 物理共混 PU/PA 复合乳液

树脂共混技术是改善树脂性能的一种简单而有效的方法。物理共混 PU/PA 复合乳液, 由分别制得的纯 PU 乳液和纯 PA 乳液通过机械混合而成。这种复合乳液在一定程度上兼具 PU 乳液

张旭东 男, 46 岁, 博士, 副研究员, 现从事乳液及水性涂料研究。

2002-11-11 收稿, 2003-04-01 修回

和 PA 乳液的性能, 但远小于按“混合物规则”预计的性能<sup>[1]</sup>。新近发展的物理共混体系由可交联的高分子量 PA 乳液和 PU 乳液组成<sup>[2,3]</sup>, 交联基于室温下酮羰基和胍基的反应。其 PA 乳液用常规乳液聚合方法制备, 只是在聚合时加入一种含酮基的单体——二丙酮丙烯酰胺。在制备 PU 乳液时加入胍作为一种扩链剂。这种含酮官能团的 PA 乳液与含胍官能团的 PU 乳液室温下机械混合形成的单罐装物理共混型 PU/PA 复合乳液, 由于有水作为交联反应的抑制剂, 在 50°C 下贮存 3 个月没有任何变化, 可室温固化, 其涂膜表现出良好的耐溶剂性、耐磨性, 低温弹性和高温柔韧性, 可用于地面涂料和纸张及织物的表面光洁剂。

## 2 化学共聚 PUA 复合乳液

化学共聚 PUA 复合乳液是将乙烯基单体加入 PU 单体、PU 预聚物或 PU 乳液中进行自由基聚合而制备, PU 与 PA 在分子水平上紧密缠绕在一起或发生交联, 一般形成以亲水性 PU 为壳、疏水性 PA 为核的核-壳结构的乳胶粒, 因而具有比物理共混物更加优异的性能。根据其化学结构, 可将 PUA 复合乳液分成非交联、合成交联、自交联和互穿网络四种体系。

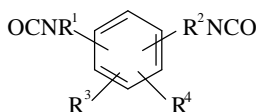
### 2.1 非交联 PUA 复合乳液

非交联型 PUA 复合乳液在合成和成膜过程中 PU 与 PA 不发生化学交联, 通常由种子乳液聚合法制备。制备过程分为两步: (1)制备 PU 种子乳液: 先由二异氰酸酯、聚酯(或聚醚)二元醇、醇扩链剂和含离子基团的亲水性物质在有机溶剂中反应, 然后叔胺中和形成异氰酸酯基封端的亲水的 PU 预聚体, 再在剧烈搅拌下加水自乳化, 二胺扩链得到 PU 种子乳液。(2)PU 种子乳液聚合: 在 PU 种子乳液中加入乙烯基单体和引发剂, 进行自由基乳液聚合, 减压蒸馏脱溶剂后得到 PUA 复合乳液。



其中 R 为烃基。

此类 PUA 复合乳液中, PU 与 PA 两种聚合物分子紧密交织, 涂膜的机械性能比相同组分的物理共混物的有明显提高<sup>[4]</sup>。为了提高涂膜的耐水性, Natesh 等<sup>[5]</sup>在制备时采用两类二异氰酸酯合成 PU 预聚体, 一类是常规的, 另一类含有如下结构:



其中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和 R<sup>4</sup>可以相同或不相同, R<sup>1</sup>和 R<sup>2</sup>是含碳原子数大于 6 的亚烷基, R<sup>3</sup>和 R<sup>4</sup>是 H 或烷基。长链亚烷基使预聚体的疏水性增大, 因此涂膜的耐水性提高。在制备 PU 预聚体时, 加入丁醇, 使其与异氰酸酯基反应形成含脲基甲酸酯基团的预聚体, 由此制备的 PUA 复合乳液涂膜具有优异的耐有色液体(如红葡萄酒、咖啡、芥末酱等)性能, 可用作木器家具涂料<sup>[6]</sup>。在制备非交联型 PUA 复合乳液时, 可以通过选用适当的扩链剂来实现 PU 的支化。在水分散前用含有三个羟基的多元醇, 如三羟甲基丙烷, 可制备支链的 PU 预聚体。Swarp 等<sup>[7]</sup>提出在水分散后用三个伯氨基的胺扩链得到支链的 PU 乳液, 由此制备的 PUA 复合乳液既能提高涂膜的光泽度, 又能克服二元胺扩链的乳液涂膜易变色的缺点。Kim 等<sup>[8]</sup>最近的研究表明, 在非交联体系中存在 PU 与 PA 的接枝, 接枝效率随硬段含量增加而增加, 认为 PU 主链的硬段可能是主

要的接枝部位。

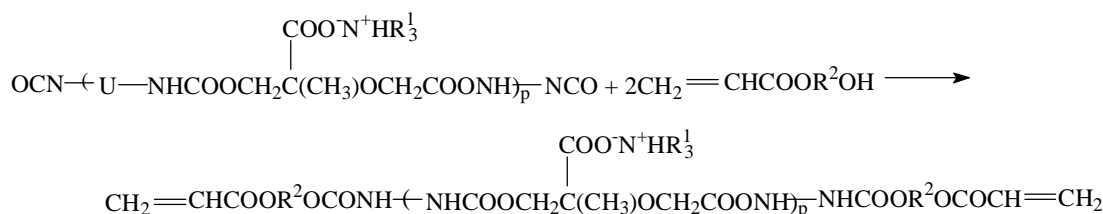
## 2.2 合成交联 PUA 复合乳液

合成交联 PUA 复合乳液是在合成过程中 PU 与 PA 发生交联。可以是在 PU 上引入烯键，也可以是在 PA 上引入羟基。分为封端法、马来酸酐酰化法和双预聚体法，分述如下。

2.2.1 封端法 利用带羟基和烯键双官能团物质作为 PU 与 PA 连接的桥梁，其羟基与异氰酸酯的-NCO 基团反应形成烯键封端的 PU 预聚体，预聚体中的烯键通过自聚和与乙烯基单体共聚，使 PU 内、PU 与 PA 之间发生交联。

(1) 制备烯键封端的 PU 乳液：

由丙烯酸羟基酯对 PU 预聚体封端，加水自乳化得到。



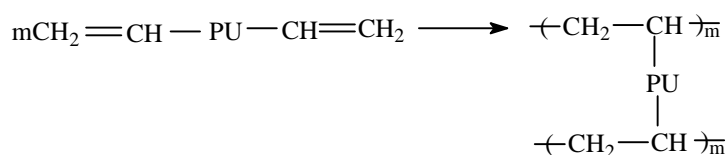
其中 U 表示  $\left(\text{R}^3-\text{NHCOOR}^4-\text{O}\right)_n\text{CO}-\text{NHR}^3-$ 。

上述产物简计为  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{PU}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

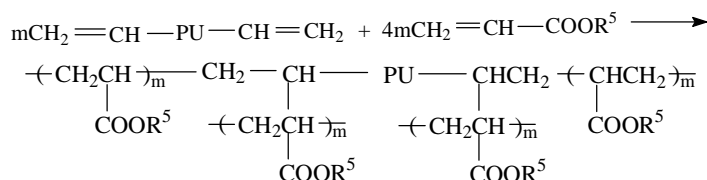
(2) 制备 PUA 复合乳液

在烯键封端的 PU 乳液中加入乙烯基单体和引发剂，自由基乳液聚合得到 PUA 复合乳液。

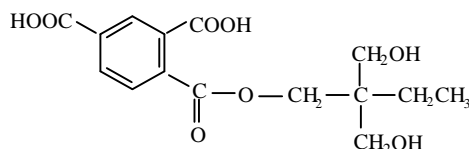
其中包括，(i) 含烯键 PU 的自聚：



(ii) 含烯键 PU 与乙烯基单体的共聚：



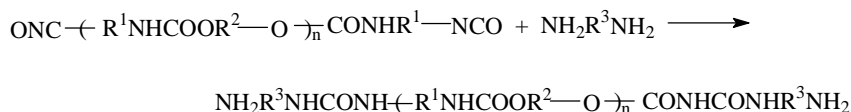
在聚氨酯组分链端引入乙烯基，能有效地改进丙烯酸和聚氨酯组分间的相容性，其胶粒粒径比未引入乙烯基的小得多，涂膜均匀透明，对非极性底材具有良好的附着性<sup>[9]</sup>。另外，Oshita 等<sup>[10]</sup>只对部分-NCO 端基封闭，形成的 PU 预聚体水分散时发生胺扩链反应得到聚氨酯脲，可提高涂膜的耐水性；为了使乳液稳定，采用具有如下分子结构的亲水性物质：



该物质极易水分散，使 PUA 复合树脂能稳定而均匀地转化成水分散体。在配制涂料时，颜

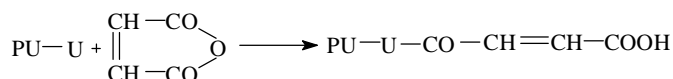
料易于在水中分散, 从而形成高光泽涂膜。

2.2.2 马来酸酐酰化法 在有机溶剂中, 异氰酸酯与聚多元醇聚加成反应后用胺扩链, 然后通过马来酸酐的酰化反应在 PU 上引入烯键, 中和分散后, 再与乙烯基单体乳液共聚<sup>[11]</sup>。(1)胺扩链:



简计为 PU-U。

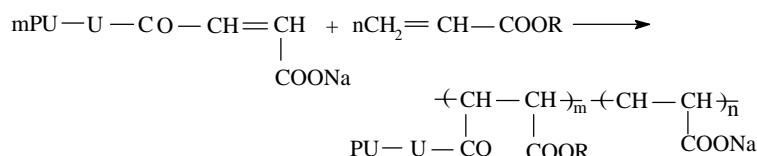
(2) 酰化反应:



(3) 碱中和:

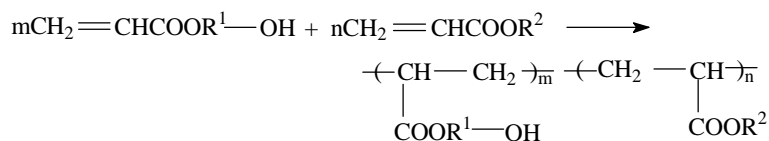


(4) 乳液共聚:

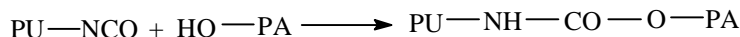


该法与封端法比较, 活性单体便宜, 毒性小。据称, 该复合乳液比同组分的物理共混物有更好的冻融稳定性, 涂膜具有更好的耐水、耐氨水、耐盐酸、耐溶剂性及较高的拉伸强度。

2.2.3 双预聚体法 该法先利用双官能团物质的烯键与其它乙烯基单体自由基溶液共聚, 合成带-OH 基团的 PA 预聚体, 再利用其-OH 与可水分散的 PU 预聚体的-NCO 端基反应得到 PUA 复合树脂, 最后水分散转化为 PUA 复合乳液<sup>[12,13]</sup>。(1) 制备 PA-OH 预聚体:



(2) 合成 PUA 复合树脂:



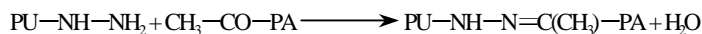
该法可避免封端法中 PU 上的烯键在预聚阶段可能发生的聚合, 易于得到稳定的复合乳液。此类 PUA 复合乳液特别适用于生产水性汽车底漆, 对外层亮光漆具有很好的附着力, 涂膜具有优异的抗石击性。

## 2.3 自交联 PUA 复合乳液

自交联 PUA 复合乳液制备的涂料施工时(后), 随着水分的蒸发而发生化学交联, 分为室温自交联和加热自交联。室温自交联有肟-酮交联、羧基-环氧基交联和乙酰乙酸基-氨基交联三种体系, 其共同点是在制备过程中, 分别在 PU 和 PA 上接上可交联基团, 这类基团以水为抑制剂, 所以贮存稳定, 干燥成膜时, 随着水的挥发而发生缩合反应。加热自交联是采用封闭剂对-NCO 基团封闭, 使用时加热使被封闭的-NCO 基团解封, 与另一分子链上的-OH 或-COOH 等活泼氢

反应而自行交联,因而也称为封端型自交联体系。

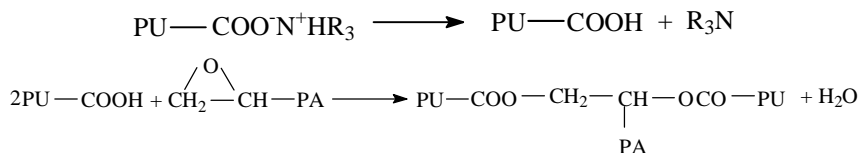
2.3.1 脍-酮交联 采用化学共聚方法,在 PU 上引入脍基,在 PA 上引入酮基,构成脍-酮自交联体系。Yang 等<sup>[14]</sup>在制备 PU 预聚体时用己二酸二酰脍扩链,形成 PU-NH-NH<sub>2</sub>,利用二丙酮丙酮酰胺中的烯键与其它乙烯基单体中的烯键自由基共聚合,形成 PA-CO-CH<sub>3</sub>。乳液成膜时发生如下自交联反应:



此类 PUA 复合乳液膜的机械性能明显提高,对用于食品包装的聚烯烃膜的附着强度大大增加<sup>[15]</sup>。

2.3.2 羧基-环氧基交联 在 PA 中引入环氧基团,与 PU 中的羧基构成羧基-环氧基自交联体系<sup>[16]</sup>。PU 预聚体中的羧酸官能团用叔胺中和转化为季胺羧酸盐: PU-COO<sup>-</sup>N<sup>+</sup>HR<sub>3</sub>,含烯键和环氧基双官能团物质(如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯)中的烯键与其它乙烯基单体

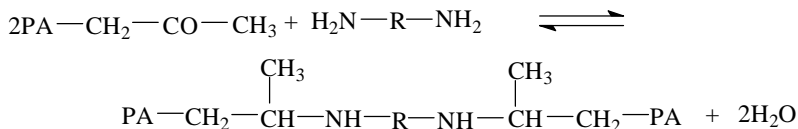
自由基共聚,形成具有环氧侧基的聚丙烯酸酯:  $\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\text{CH}}\text{-PA}$ 。在 PUA 复合乳液中, PU-COO<sup>-</sup>N<sup>+</sup>HR<sub>3</sub> 与  $\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\text{CH}}\text{-PA}$  共存。由于羧基胺基团位于油水界面而环氧基团隐蔽在油相内部,使两者相遇的机会减少,因而乳液贮存稳定。成膜时,中和胺与水分挥发,季胺羧酸盐分解,新生的羧基与环氧基发生交联反应。即



加入水溶性的催化剂如氢氧化四甲胺,可以加速羧基与环氧基之间的交联<sup>[17]</sup>。此类 PUA 复合乳液用作涂料基料可应用于木材、金属、玻璃、织物、皮革、纸张、塑料等多种底材,可在室温到 150°C 温度范围内固化,涂层具有良好的耐溶剂性、防腐耐磨性、光泽和弹性。

2.3.3 乙酰乙酸基-氨基交联 在 PA 中引入乙酰乙酸基,并在乳液中加入多胺,乙酰乙酸基与氨基构成自交联体系<sup>[18]</sup>。先用常规方法制备 PU 种子乳液,然后加入含乙酰乙酸基和烯键的甲

基丙烯酸乙酰乙酸酯( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-C(=O)-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-C(=O)-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3$ )和其它乙烯基单体进行乳液共聚,共聚完成后再加入二亚乙基三胺便得到此类 PUA 复合乳液。该乳液中含有三种主要组分: PU、带乙酰乙酸基的聚丙烯酸酯和多胺。成膜时水分挥发,PA 部分发生如下交联:



此类 PUA 复合乳液可室温交联,最适宜用作木材和塑料涂料的基料。

2.3.4 封端型自交联 许美萱等<sup>[19]</sup>用丙酮肟半封闭 PU 预聚体合成了此类 PUA 复合乳液。由 TDI、聚酯(或聚醚)二元醇制备 PU 预聚体,用丙酮肟(AO)半封端得到半封闭 PU 预聚体: OCN-PU-NHCOOA, (其中 A 代表 NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 由丙烯酸酯共聚单体溶液聚合制备聚丙烯酸酯溶

液： $\text{O}=\overset{\text{PA}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ ；将两者偶联，加水自乳化得到具有分子结构为

$$\text{O}=\overset{\text{PA}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{PU}-\text{NHCOOA}$$

的 PUA 复合乳液。其聚丙烯酸酯部分带有羧基，中和成盐后能起自乳化作用，使乳胶粒稳定，涂膜耐水性能优异。由于剩余的-NCO 基团被封闭并处于乳胶粒内部疏水聚合物链段中，而含活泼氢的-OH 或-COOH 则处在乳胶粒外层亲水链上。因此该乳液具有很好的贮存稳定性，粒径分布比较均一。

卢凤纪等<sup>[20]</sup>利用 TDI 中 2 位与 4 位的-NCO 基团活性差异较大的特点，分别选用苯酚、甲酚、丁醇、异丙醇、环己酮肟等作为封闭剂，先对 TDI 在低温下进行 4 位封闭，再在 2 位引入丙烯酸羟乙酯，然后与丙烯酸酯共聚得到稳定的封闭型 PUA 复合乳液，该乳液具有合成和成膜双重交联体系。

#### 2.4 互穿网络 PUA 复合乳液

在制备 PU 预聚体时，以聚醚三元醇、三羟甲基丙烷等多元醇为交联剂，可以制备 PU 为网络状聚合物的 PUA 复合乳液。陈义芳<sup>[21]</sup>以丙烯酸酯单体混合液为溶剂，先由聚醚二元醇、三元醇、TDI 等制备聚氨酯/丙烯酸酯单体混合液，然后在水中将这种混合液在乳化剂、引发剂等助剂存在下进行乳液聚合。该法不用有机溶剂，不引入离子基团，工艺简单，制备的 PUA 复合乳液稳定，涂膜具有良好的耐水性和耐污染性。若在制备 PU 时加入三羟甲基丙烷单烯丙醚(trimethylolpropane monoallylether)，利用其烯键，还可得到 PU 与 PA 发生交联的互穿网络 PUA 复合乳液<sup>[23]</sup>。

Vijayanfran 等<sup>[22]</sup>则制备了 PA 形成网络状交联聚合物的另一类 PUA 复合乳液。首先本体聚合制备 PU 预聚体，然后用溶液聚合法引入羧基，再加入乙烯基单体，其中含用作 PA 交联剂的双烯键单体如己二醇二丙烯酸酯，形成含羧基的 PU/乙烯基单体混合物，中和后分散于水中，最后加入引发剂进行乳液聚合。据称，该复合乳液涂膜具有良好的耐溶剂性、耐腐蚀性、耐磨性、光泽和弹性，特别适用于作金属、塑料、木材和纸张涂料的基料。

### 3 结论

综上所述，物理共混不需要进行复杂的树脂设计，不失为改善乳液性能的一种简单而有一定效果的方法。化学共聚 PUA 复合乳液性能比纯 PU 和 PA 乳液性能按“混合物规则”预计的性能好得多，这与其乳胶粒具有核-壳复相结构有关。因为一方面，核和壳紧密缠结在一起，微相结构相容性好；另一方面，核-壳结构的乳液成膜时，膜表面富含壳组分，涂膜更多地表现出壳层的性质。根据实际应用需要，可分别制备以 PA 为核、PU 为壳和以 PU 为核、PA 为壳的复合乳液，前者涂膜更多地表现出接近于 PU 的性能，如附着力强、弹性好、耐磨耐化学品性佳等，后者涂膜则更多地表现出近似于 PA 的性能，如良好的耐候性、保光保色性等。一般说来，在化学共聚 PUA 复合乳液中，互穿网络型性能最佳，交联型次之，非交联型相对较差。但目前互穿网络型 PUA 复合乳液制备困难，极易结胶；合成交联型 PUA 复合乳液往往交联密度有限，过大的交联密度难得到稳定的乳液；提供自交联基团的原料大多价格贵、毒性大。目前，见于市场的 PUA 复合乳液主要是非交联型的，硬度、耐水性和光泽等性能还难以与溶剂型 PUA 的

媲美, 交联型的研究大多仍处于实验室阶段, 而互穿网络型的研究还鲜见报道。笔者认为, 探索新的工艺路线和配方, 增加非交联型的品种和用途, 实现交联型的工业化生产, 将成为今后一个时期研发 PUA 复合乳液的重点。

#### 参考文献

- [1] C R Hegedus, K A Kloiber. J. Coat. Technol., 1996, 68 (860): 39~48.
- [2] Y Okamoto, Y Hasegawa, F Yoshino. Prog. Org. Coat. 1996, (29): 175~182.
- [3] Y Nakayama. Prog. Org. Coat., 1998, 33 (2):108~116.
- [4] P Loewrigkeit, K A Van Dyk. USP: 4644030, Feb. 17, 1987.
- [5] A Natesh, S Swarup, M E Rosenberger et al. USP: 5739194, April 14, 1998.
- [6] C Irle, H Blum, M Brahm et al. USP: 6197874, March 6, 2001.
- [7] S Swarup, A Natesh, N E Fortuna et al. USP: 5854332. Dec. 29, 1998.
- [8] I H Kim, J S Shin, I W Cheong et al. Colloids and Surfaces A, 2002, (207): 169~176.
- [9] M Hirose, J Zhou, K Nagai. Pro. Org. Coat., 2000, (38):27~34.
- [10] S Oshita, K Iwaizumi, I Sugiyama et al. USP: 5652291, Jul. 29, 1997.
- [11] 傅荣兴, 沈介发, 巫森鑫 等. 聚氨酯工业, 1994, (1): 22~25,45.
- [12] J Dobert, B Vogt-Birnbrich, A Gobel et al. USP: 6001924, Dec. 14, 1999.
- [13] 申永泰. 粘接, 1994, 15(6):14~16.
- [14] S Yang, G Petschke. USP: 6239209, May 29, 2001
- [15] M Hirose, J Zhou, F Kadowaki. Prog. Org. Coat., 1997, (31): 157~169.
- [16] C F Tien, C L Mao, J M Snyder et al. USP: 5977215, Nov. 2, 1999.
- [17] D Lum, P Patel. USP: 5916960, June 29, 1999.
- [18] C Irle, H Blum, W Kremer et al. USP: 6063861, May 16, 2000
- [19] 许美萱, 张绍林. 合成树脂及塑料, 1992,9(4): 12~15.
- [20] 卢凤纪, 张延红. 聚氨酯-丙烯酸酯结构型自交联水乳液的研制. 聚合物乳液通讯, 1995, (12): 23~28.
- [21] 陈义芳. 聚氨酯工业, 1999, 14(3): 10~11.
- [22] B R Vijayendran, R Derby, B A Gruber. USP: 5173526, Feb. 22, 1992.
- [23] H Kagerer, H U Moritz, H P Rink et al. J. Coat. Technol., 2002,174(927): 63~67.