

聚氨酯—丙烯酸酯复合乳液的制备方法

张洪涛

(湖北大学化学系, 武汉市, 430062)

摘要 系统地介绍了聚氨酯—丙烯酸酯 (PUA) 复合乳液的制备方法, 其中包括聚氨酯 (PU) 和聚丙烯酸酯 (PA) 共混交联法, 带不饱和双键的氨基甲酸酯单体和丙烯酸酯单体的乳液共聚合法, PU 作种子的复合乳液聚合方法等。

关键词 混合交联法 乳液共聚 复合乳液聚合 聚氨酯—聚丙烯酸酯

1 前言

聚丙烯酸酯 (PA) 乳液和聚氨酯 (PU) 乳液同其溶剂型产品相比, 具有价廉、安全、不燃、无毒、不污染环境等优点, 因而在涂料、胶粘剂、油墨、皮革、织物涂层剂等方面得到了广泛的应用。但是, 纯 PA 乳液存在的问题是: 强韧性、耐磨性、耐候性、耐水性, 耐化学药品性差; 而单一的 PU 乳液在稳定性、自增稠性、固含量、应用范围、膜的保光性方面也有一些不足的地方。PU 和 PA 在性质上有一定的互补作用, PUA 复合乳液能克服 PU 和 PA 乳液各自的缺点, 发挥各自的优势, 使乳液及胶膜的性能得到明显的改善。

近十年来, 国外对 PUA 复合乳液进行了较多的研究, 如美国、德国、日本等国都报道了用于涂料、胶粘剂等方面的 PUA 复合乳液。国内最近几年有少数研究者进行了制备 PUA 复合乳液的探索试验^[1~3]。研究结果发现, PUA 复合乳液兼有 PU 和 PA 两者的优点, 因此被誉为第三代水性聚氨酯。制备 PUA 复合乳液的方法, 有以下几种: (1)

PU 乳液和 PA 乳液共混交联法; (2) 合

成带双键的不饱和氨基甲酸酯单体和丙烯酸酯共聚法; (3) 用 PU 乳液作种子的复合乳液聚合法等。为了推动 PUA 复合乳液的开发, 探索一种适于商品化的、较简便的制备方法, 本文将近几年来国内外制备 PUA 乳液的各种方法予以系统地介绍。

2 共混交联反应法

共混交联反应法制备 PUA 复合乳液有两条工艺路线: (1) 乳液共混; (2) 溶液共混反应后, 再制乳液。

2.1 乳液共混法

该法首先是分别制备纯 PU 乳液和 PA 乳液, 然后在某一乳液中加入交联剂, 再将两者混合, 成膜时, 将 PU 和 PA 通过交联剂结合起来。PU 乳液通常采用聚醚二醇和多异氰酸酯在溶剂中预聚, 然后扩链, 引进羧基, 中和, 加水乳化蒸除溶剂, 得到阴离子自乳化聚氨酯乳液。PA 乳液是采用传统的乳液聚合方法, 制备混合丙烯酸酯的共聚物乳液。据文献介绍, 这种 PUA 复合乳液中 PA 含量一般不超过 20%, 其性能介于 PU 和 PA 之间。从制备过程来看, 步骤较多, 工艺复杂, 不够理想。

(收稿日期: 1995-11-01)

2.2 溶液共混法

首先制备含羧基及含羟基的聚丙烯酸酯溶液,再制备含游离的-NCO基团的聚氨酯预聚物溶液;然后将PU和PA溶液按一定比例混合进行反应,其中使-NCO/OH的比值小于1,以保证-NCO基团全部反应;最后一步是蒸馏混合体系中的大部分溶剂,再将其分散于含叔胺的水中进行中和并形成水分散体,进一步减压蒸馏脱除残余的溶剂,得到稳定的PUA乳液。

该方法虽然可制得PUA复合乳液,但工艺复杂,涉及反应较多,其中,一步控制不好将会影响产品的质量,特别是采用丙烯酸酯溶液聚合和高聚物活性基团之间的反应都有些不利因素,所以该方法也不适于大规模工业生产。

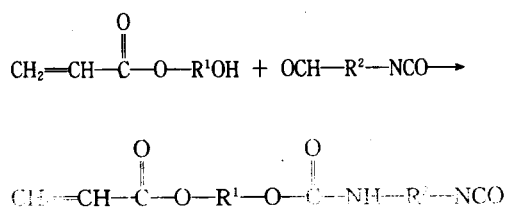
3 乳液共聚法

乳液共聚法制备PUA复合乳液是首先制备带不饱和双键的氨基甲酸酯单体,再和丙烯酸酯类单体进行乳液共聚合。该方法有两条途径:(1)用含羟基的丙烯酸和多异氰酸酯反应制备丙烯酸氨基甲酸酯单体;(2)先制备聚氨酯脲马来酸酐钠盐的水溶液,然后和丙烯酸酯类单体乳液共聚合。

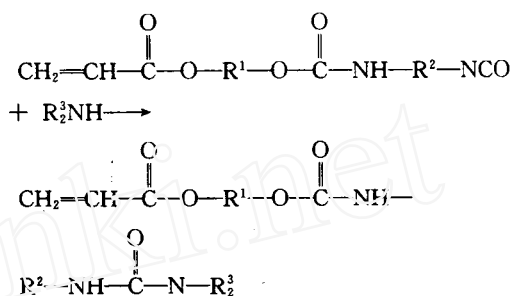
3.1 丙烯酸氨基甲酸酯单体法

该法是用含羟基的丙烯酸酯单体,如丙烯酸- α -羟乙基酯,丙烯酸- β -羟丙基酯等,和多异氰酸酯反应,剩余未反应的NCO基,用仲氨基化合物封端,结晶,提纯制得含氨基甲酸酯的丙烯酸酯单体,然后将该单体和丙烯酸酯单体进行乳液共聚合,得到PUA共聚物乳液。其反应过程可由如下反应式表示:

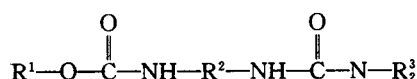
(1) 含羟基丙烯酸酯和二异氰酸酯反应



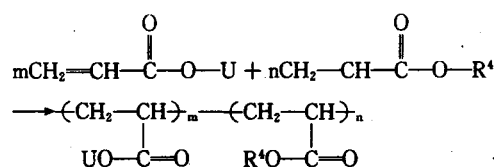
(2) 残余NCO的封端反应



其中用U表示



(3) 乳液共聚合反应



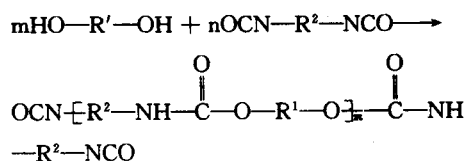
式中 R' 、 R^2 、 R^3 、 R^4 均代表烃基(下同)

用该法制备的PUA乳液和同样组分共混制得的PUA乳液相比较,在乳液的稳定性、膜的抗张强度及耐水耐溶剂性方面均显示了优势。

3.2 聚氨酯脲马来酸酐法

该法的过程是先用多元醇和多异氰酸酯制备聚氨酯预聚物,再用多胺类化合物扩链反应,生成聚氨酯聚脲,然后用马来酸酐反应得到聚氨酯聚脲马来酸酐化合物,用碱中和制成水溶性PU-U-MaNa单体,最后与丙烯酸酯单体乳液共聚得到PUA共聚乳液。制备过程可由如下一些反应式表示:

(1) 多元醇与多异氰酸酯聚合反应



其中 $m < n$

(2) 用二胺扩链反应

乳。但本方法制备过程较麻烦,即需要另加溶剂和脱溶剂的步骤。

4.2 用丙烯酸酯单体作溶剂制 PU

该方法同溶剂法类似,只是用惰性丙烯酸酯代替丙酮类溶剂,用多元醇、多异氰酸酯和二羟甲丙酸制得含羧基的聚氨酯—丙烯酸酯溶液,用叔胺(R_3N)中和,分散于水中,再用二胺扩链,便得到以水溶性聚氨酯为乳化剂的丙烯酸酯乳液,最后加入引发剂,加热使丙烯酸酯完全聚合得到 PUA 乳液。该方法免除了蒸馏除溶剂的步骤,工艺较简便,是制备 PUA 复合乳液的可行方法。

4.3 无溶剂法制备 PU 种子

该方法的制备过程是先将多元醇、多异氰酸酯和二羟甲基丙烯酸进行预聚,得到含羧基的聚氨酯预聚物,然后将其分散于含有三乙胺和联氨的水中进行中和及扩链,加入少量的乙烯类单体和氧化还原引发剂进行乳液聚合,接着再滴加较多的乙烯类混合单体继续聚合,最后得到 PUA 复合乳液。该方法虽工艺简单,但需要用毒性较大的联氨(NH_2-NH_2),所以有必要进一步改进。在国外文献中,还有可辐射交联的 PUA 乳液和用硅氧烷改性的 PUA 乳液等。

5 PUA 乳液的国外研制情况

由于 PUA 乳液兼有 PA 和 PU 两者的特性,可以制成性能优异的材料,广泛应用于涂料、胶粘剂、皮革、织物涂层剂等方面。现将国外的有关专利介绍如下:

1985 年欧洲一专利^[4]提出了水系聚氨酯—聚烯烃组分,可形成耐水、耐溶剂的膜,制成高弹性和高交联度的产品。

1987 年德国专利^[5]介绍了一种贮存稳定的辐射可固化的二异氰酸酯的聚氨酯—丙烯酸酯乳液涂料,可形成高光泽、室温下不粘的涂膜。将该乳液涂于钢板上,用光固化成 130 μ 厚的涂膜,其抗张强度为 37.5 ± 4 MPa,伸长率为 $8 \pm 4\%$ 。

1989 年,日本帝国化学工业公司申请的欧洲专利^[6]提出了一种乙烯基聚合物—聚氨酯水分散体,用作涂料材料,具有良好的抗水、抗溶剂性能。

1990 年,日本特许公开^[7]介绍了一种含改性硅氧烷的乙烯基—聚氨酯水分散体的制造方法。制成的乳液具有良好的稳定性,形成的涂膜耐水性好。

大日本油墨与化学公司 1993 年发表的两个特许公开^[8,9]提出了两种聚氨酯—丙烯酸酯水性涂料的制备。将该涂料涂于基材上,固化后可得到硬而光亮的涂层,人工老化 500 小时无龟裂现象。

还有日本公开特许提出了丙烯酸聚氨酯水乳胶漆^[10]和含嵌段丙烯酸聚氨酯水性涂料的制备及应用^[11]。

6 结语

如上所述,可用多种方法制备 PUA 乳液,且使用性能比单一的 PU 或 PA 乳液在不同程度上都得到改善。其中不同溶剂或用丙烯酸酯单体代替溶剂制 PU 预聚物,并于水中扩链及中和,再用乙烯基混合单体进行种子乳液聚合,工艺简便,适用范围广,是一条值得进一步研究开发的技术路线。

参考文献

- 1 朱弼中,李克友等. 皮革科学与工程, 1993; 3 (1)
- 2 傅兴荣,沈介发等. 聚氨酯工业, 1994, (1)
- 3 申永泰, 粘接, 1994, 15 (6)
- 4 EP 189945 (1985)
- 5 DE 3526016 (1987)
- 6 EP 309113 (1989)
- 7 JP 02—308801 (1990)
- 8 JP 05—186543 (1993)
- 9 JP 05—295078 (1993)
- 10 JP 05—320299 (1993)
- 11 JP 06—17000 (1994)

WH-906 Automobile Ceiling Adhesive and Its Application in Sticking of polyurethane Foam Composite Materials

This paper has introduced a kind of one-part water-based automobile ceiling adhesive. Applicability tests show ; It is not only necessary but also possible that this adhesive replace the organic dissolvent adhesive in sticking of polyurethane foam composite materials.

Keywords Water-based adhesive Automobile inner decorating Automobile adhesive polyurethane foam

High-Speed Tag Adhesives of Starch Base

Take starch as base material passage ; oxidation , esterification , cross-link , ligation , madulatory etc process. High-speed tag adhesives of one-shot production , and advance concept of like winking transmit , and preliminary given qualitative method.

Keywords Hish-speed tag adhesives of starch base Oxidation Esterification Cross-link Ligation Like winking transmit

Prepare and Application of Copolymer of Vinylacetate-Acrylicester

A emulsion copolymerization of vinyl acetate and acrylic ester was studied. By testing its function performaces and appling , we found that this copolymerization emulsion has good adhesive capacity and cold resistace. It was well used to cigarette industry , the speed of a motor vehicle was reached to 4000~8000 revolutions per minute.

Keywords Prepare Application Copolymerization Emulsion

The Progress of the Studies on Polyurthane Polyacrylate Composite Emulsion

The preparation methods of polyurethane-polycrylate (PUA) composite emulsion are systematically introduced in the article and it include mixing-crosslinking of PU and PA , emulsion copolymerization of urethane monomer having unsaturated double bound and acrylate monomer , composite emulsion polymerization using PU as seed etc.

Keywords Mixing-crosslinking Emulsion copolymerization Composite emulsion polymerization Polyurethane-acrylate

Influence of the Curing Procedure on the Wear Resistance of the AR—5 Adhesive Coating

The investigations on the curing procedure and thickness of adhesive coating to the wear resistance of AR—5 adhesive is carried out. It is obviously that some factors are very important to the wear resistance of the adhesive coating on the surface of construction steel components.

Keywords Curing procedare Coating thickness Wear resistance Adhesive