

聚硅氧烷聚丙烯酸酯改性聚氨酯三元复合乳液中 偶联剂丙烯酸羟乙酯的作用*

姜绪宝 朱晓丽 孔祥正**

(济南大学化学化工学院 济南 250022)

摘 要 用异佛尔酮二异氰酸酯与仲羟基封端的聚硅氧烷(PMTS)反应在 PMTS 分子链端引入异氰酸酯基团,然后将其与聚丙二醇反应制得聚硅氧烷改性聚氨酯(PSU)预聚体,最后加入丙烯酸酯单体(AC)通过乳液聚合制备了非偶联型聚硅氧烷聚丙烯酸酯改性聚氨酯(PSU-AC)三元复合乳液.在 PSU 与 AC 聚合时加入丙烯酸羟乙酯(HEA)作为偶联剂在二者之间建立化学键联,制备了偶联型三元复合乳液(PSU-H-AC).对两系列三元复合乳液及其胶膜性能的表征结果显示,偶联型 PSU-H-AC 乳液的乳胶粒尺寸较小,粒径分布更均一.偶联型三元乳液的表面张力明显高于非偶联型乳液.偶联剂 HEA 的使用对抑制憎水性 PAC 与亲水性 PU 之间的相分离有显著作用,使其形成相结构均一的乳胶膜,耐水性有明显提高. PMTS 的使用也可提高乳胶膜的憎水性,但只有当其分子量在 2000 以下,其用量不低于 5.0 wt% 时,乳胶膜的耐水性才有明显的提高.

关键词 聚氨酯改性, 丙烯酸酯, 羟烷基聚硅氧烷, 丙烯酸羟乙酯, 三元复合乳液

水性聚氨酯(WPU)以水作介质,具有不燃、无污染、易加工、节能等优点.随着环保法规和意识的加强,WPU 的开发和应用已成为研究的热点^[1,2].但与溶剂型聚氨酯相比,WPU 胶膜的耐水性、耐溶剂性和力学性能还是不足.为提高水性聚氨酯的性能,常用聚丙烯酸酯和聚硅氧烷对其进行改性^[3~5].

聚硅氧烷具有表面张力低、热稳定性高、耐候性和耐水性好等性能,用其对聚氨酯(PU)改性可望得到性能优异的材料.但由于聚硅氧烷与聚氨酯性能相差较大,简单共混所制备的材料性能难以有根本改变^[6].将二者共聚所得材料的性能比简单共混有所改进,目前报道的研究大都使用羟基硅油对 PU 进行共聚改性^[7~9].但羟基硅油中羟基直接与硅相连,易发生环化反应而失去官能度和反应性,且反应后形成的是 Si—O—C 结构,其耐水解性差,多不稳定.若用羟烷基封端的聚硅氧烷,其与聚氨酯共聚后形成的是 Si—C—O 键,可提高改性产物的水解稳定性^[10~12].

聚硅氧烷对 PU 改性的一个现实问题是其成本较高.用聚丙烯酸酯(PAC)对 PU 进行改性可将 PU 树脂优良的弹性、耐磨性、低温柔性与 PAC 的光稳定性、抗水性及耐腐蚀性相结合,同时也可

降低材料的成本^[13,14].但聚硅氧烷的一些优异性能不可能完全由 PAC 替代.有鉴于此,本文旨在制备聚硅氧烷-聚丙烯酸酯-聚氨酯三元复合乳液,以探讨获得高性能改性 PU 的可能性.

依据 PU 和 PAC 之间有无化学键存在可以将改性聚氨酯分为偶联型和非偶联型^[4].非偶联型改性 PU 系指其和 PAC 之间无化学键联,因此二者仍可发生相分离,所得材料难以达到预期性能.相比之下,偶联型改性 PU 系指在 PU 链上连上一种既可与 PU 上的异氰酸酯基团反应亦可与对 PU 进行改性的物质(如 PAC)进行化学反应的所谓偶联剂,在 PU 与对其改性材料之间建立化学键,以阻止或者抑制二者之间发生相分离^[3,13,15,16].在使用聚丙烯酸酯对 PU 改性时,丙烯酸羟乙(丙)酯或甲基丙烯酸羟乙(丙)酯皆可作为偶联剂使用,其中的羟基可与聚氨酯上的异氰酸酯基反应,而双键可与丙烯酸酯发生共聚.

此前的工作中^[17],我们先将异佛尔酮二异氰酸酯与双(3-(1-甲氧基-2-羟基丙氧基)丙基)封端的聚硅氧烷(PMTS)反应形成预聚物,再用含双羟基的甲基丙烯酸甘油酯为偶联剂在聚氨酯和丙烯酸酯间建立化学键,制备了偶联型聚硅氧烷丙烯酸酯改性聚氨酯三元复合乳液,相同条件下

* 2010-11-11 收稿,2010-12-06 修稿;国家自然科学基金(基金号 20874040)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xzkong@ujn.edu.cn
doi: 10.3724/SP.J.1105.2011.10322

不使用偶联剂制备了非偶联型 PSU-AC 三元复合乳液. 比较了二者乳液及胶膜的性能, 考察了 PMTS 分子量及其用量等对乳液和胶膜性能的影响. 本工作以丙烯酸羟乙酯(HEA)为偶联剂制备偶联型聚硅氧烷聚丙烯酸酯改性聚氨酯(PSU-H-AC)复合乳液, 比较了 PSU-H-AC 与 PSU-AC 三元复合乳液及胶膜的性能, 考察了 PMTS 分子量和用量等对三元复合乳液及胶膜性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和二羟甲基丙烯酸(DMPA), 工业品, 山东圣光集团; 聚丙二醇(DL1 和 DL2, 分子量分别为 1000 和 2000), 工业品, 山东东大集团, 用前先在 120℃ 下减压干燥 2 h; 二月桂酸二丁基锡(DBTDL, 化学纯)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯), 天津广成化学试剂有限公司; 丙烯酸羟乙酯(HEA), 工业品, 乐泰化工; 对羟基苯甲醚(MEHQ), 化学纯, 国药集团化学有限公司; 三乙胺(TEA)和甲苯, 分析纯, 天津申泰化学试剂有限公司; 正丁胺(BAM)和二正丁胺, 分析纯, 天津福晨化学试剂厂; 无水乙醇, 分析纯, 天津秋竹科技开发有限公司; 丙烯酸丁酯(BA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA), 工业品, 天骄化工; 2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN), 化学纯, 上海试四赫维化工有限公司; 二次蒸馏水及实验使用的不同分子量的聚双(3-(1-甲氧基-2-羟基丙氧基)丙基)四甲基二硅氧烷(PMTS), 实验室自制^[5].

1.2 三元复合乳液的制备

制备含 5.0 wt% PMTS 的非偶联型聚硅氧烷聚丙烯酸酯聚氨酯(PSU-AC)三元复合乳液时先将 5.49 g (3.53 mmol) 分子量为 1556 的 PMTS 与 41.36 g (186.31 mmol) IPDI 和催化剂 DBTDL 加入到一装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的 500 mL 三口瓶中, 搅拌均匀升温至 85℃ 反应 0.5 h 后降至室温, 把 20.00 g (20.00 mmol) 的 DL1 和 35.16 g (17.58 mmol) 的 DL2 加入到三口瓶中, 升温至 85℃ 反应 1 h. 降温至 40℃ 把含有 7.78 g (58.06 mmol) DMPA 的 23.78 g DMF 溶液加入到三口瓶中, 使聚合体系中 NCO/OH 的摩尔比达到 1.88, 再升温至 85℃ 继续反应 1 h. 取样测定残余 NCO 的含量并计算需加入的封端剂正丁胺的

量(与体系中残余 NCO 等量). 待体系温度降至室温后, 加入所需正丁胺, 升温至 60℃ 后反应 1 h, 降至室温后加入 BA (53.42 g)、MMA (53.42 g) 和 TMPTA (2.18 g) 丙烯酸酯混合单体及引发剂 AIBN (2.18 g), 搅拌 20 min 后加入 5.86 g 的 TEA 成盐, 35℃ 反应 15 min 后将体系加入到装有 557.80 g 二次蒸馏水的 1 L 密闭反应釜中在 1200 r/min 转速下分散 40 min, 然后将分散后的混合体系升温至 75℃ 在 230 r/min 转速下反应 6 h 即得 PSU-AC 三元复合乳液. 改变 PMTS 的分子量或者其含量制备非偶联型三元复合乳液时, DL1 量恒定, 通过调节 DL2 的量保持制备不同乳液时 PSU 预聚体中的 NCO/OH 恒值. 按照上述步骤不加 PMTS 制备了非偶联型 PU-AC 二元乳液.

制备偶联型 PSU-H-AC 三元复合乳液的步骤与非偶联型 PSU-AC 的基本相同, 只是 DMPA 与预聚体反应 1 h 且测定残余 NCO 的含量后, 将封端剂正丁胺完全由偶联剂 HEA 取代, 控制 HEA 的量使其羟基与体系残余 NCO 的比(即 OH/NCO)为 1.5. 加入偶联剂 HEA (含 0.7 wt% 的 MEHQ)后, 升温至 75℃ 反应 4 h. 然后加入 AC 混合单体、AIBN 及 TEA 并进行分散, 最后将 AC 混合单体聚合即得偶联型 PSU-H-AC 三元复合乳液. 改变 PMTS 的分子量或者其含量制备了一系列偶联型三元复合乳液. 按照上述步骤不加 PMTS 制备了偶联型 PU-H-AC 二元乳液.

1.3 表征

使用瑞士 Metrohm 公司 808 型 Titrandro 滴定仪, 采用二正丁胺法测定 PSU 预聚体中残余 NCO 含量^[18]. 采用英国 Malvern 公司 Nano-Zeta Sizer 动态激光光散射仪, 在乳液固含量 0.05 wt% 下测定乳胶粒径及其分布(PDI). 用上海中晨公司的 JK99B 型全自动表面张力仪在 22.0℃ 测定乳液的表面张力, 所用铂金环的直径为 20.1 mm. 使用 2# 转子在 60 r/min 转速下通过 Brookfield DV-Ⅱ + Pro 型旋转黏度计 22.0℃ 下测试乳液的黏度. 将乳液稀释至固含量为 0.05 wt%, 用日本电子公司 JEM-100CXII 型透射电子显微镜(TEM)观察乳胶粒的形貌. 采用索氏提取器测定偶联型 PSU-H-AC 胶膜的交联度并由此计算丙烯酸酯聚合物在 PSU 上的接枝率^[19]. 将乳液均匀涂覆在载玻片上, 在 50℃ 下干燥后用德国 Dataphysics OCA40 型接触角仪测定胶膜与水的接触角, 每个样品测定 8 次后取平均值. 将胶膜在液氮中冷冻后折断, 用日本 Hitachi S-

2500 扫描电子显微镜 (SEM) 观察胶膜的断面形态. 胶膜吸水率和经水浸泡后胶膜的失重率测试时将质量为 M_0 的胶膜放入自来水中浸泡 72 h 后取出, 用滤纸吸去表面的水后称重 (M_1), 再于 85℃ 烘干 4 h, 干燥后的胶膜质量为 M_2 , 由此计算胶膜吸水率和浸水后胶膜的失重率.

$$\text{吸水率} = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{失重率} = \frac{M_0 - M_2}{M_0} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 不同 PMTS 分子量时所得聚硅氧烷-聚丙烯酸酯-聚氨酯三元复合乳液的性能

如前述, 保持 NCO/OH 的摩尔比在 1.88, 固

定 PMTS 占 PSU 预聚物的 5.0 wt%, 向 PSU 预聚体中加入封端剂正丁胺后再加入 AC 单体聚合制备了非偶联型 PSU-AC 三元复合乳液; 加入偶联剂 HEA 替代正丁胺, 反应后再加入 AC 单体制备了偶联型 PSU-H-AC 三元复合乳液. 对两系列乳液性能进行了表征, 结果分别列于表 1 和表 2. 所得偶联型及非偶联型三元复合乳液都具有很好的稳定性, 放置半年后未发生可见变化. 由表 1 可见, 不含 PMTS 的非偶联型 PU-AC (表 1 首行) 乳液的乳胶粒粒径为 120.3 nm, 对应的含 PMTS 的非偶联 PSU-AC 三元系列乳液的乳胶粒粒径都有所减小, 但乳胶粒粒径与使用的 PMTS 的分子量之间没有明显关系, 使用不同分子量 PMTS 制备的乳液的乳胶粒直径在 110 ~ 117 nm 之间波动.

Table 1 Properties of tricomponent PSU-AC latexes prepared using PMTS of different molecular weight

Sample	PMTS molecular weight	Solids (%)	Particle size (nm)	PDI	Surface tension (mN/m)	Viscosity (mPa·s)
PU-AC ^a	N/A	29.21	120.3	0.172	36.63	18.0
PSU-AC1	1149	29.09	114.5	0.190	30.70	18.0
PSU-AC2	1556	29.00	110.9	0.197	30.29	19.3
PSU-AC3	2027	29.06	116.9	0.228	28.34	18.7
PSU-AC4	2572	29.82	114.8	0.210	27.40	20.0
PSU-AC5	3095	28.94	115.7	0.257	25.52	19.3
PSU-AC6	5088	29.56	109.7	0.201	25.24	18.7
PSU-AC7	5988	29.92	109.5	0.197	25.50	18.0

^a Without PMTS, PU-AC binary hybrid latex obtained with AC monomers polymerized in the presence of PU prepolymers and without coupling agent

Table 2 Properties of tricomponent PSU-H-AC latexes prepared using PMTS of different molecular weight and HEA as coupling agent

Sample	PMTS molecular weight	Solids (%)	Particle size (nm)	PDI	Surface tension (mN/m)	Viscosity (mPa·s)
PU-H-AC ^a	N/A	29.16	85.05	0.096	41.90	25.3
PSU-H-AC1	1149	29.24	80.30	0.083	41.31	25.3
PSU-H-AC2	1556	29.17	76.62	0.081	41.36	26.7
PSU-H-AC3	2027	29.14	79.16	0.098	41.49	25.3
PSU-H-AC4	2572	28.76	79.80	0.130	41.40	26.0
PSU-H-AC5	3095	29.30	83.51	0.132	41.65	25.3
PSU-H-AC6	5088	29.08	83.96	0.157	40.99	26.3
PSU-H-AC7	5988	29.87	84.67	0.173	41.07	25.3

^a PU-H-AC binary hybrid latex prepared with AC monomers polymerized in the presence of HEA-reacted PU prepolymers without PMTS

本文粒径系由光散射粒径仪测得的乳胶粒的水合粒径^[20], 乳胶粒表面亲水基团向水相的扩散会使该粒径大于由 TEM 测得的聚合物干态粒径. 表 1 非偶联型乳液中不含 PMTS 的试样 PU-AC 中乳胶粒粒径 (120.3 nm) 大于所有含 PMTS 的三元乳液, 这应该是由 PMTS 的憎水性远高于 PU, PMTS 与 PU 预聚体之间产生化学键可在一定程

度上抑制部分 PU 链段向水相的扩张. 表 2 中偶联型乳液中不含 PMTS 的试样 PU-H-AC 中乳胶粒粒径 (85.05 nm) 同样大于含 PMTS 的三元乳液, 但此时 PMTS 的存在导致粒径变小的程度略小于非偶联型乳液. 显然, 偶联剂的使用在 PAC 与 PU 之间建立了化学键, 亲水性 PU 向水相的扩散受到 PAC 链段的钳制, 使 PMTS 对水化乳胶粒

尺寸的影响减弱.对比表 1 和表 2 中的粒径数据可知,无论是否使用 PMTS,使用偶联剂 HEA 的乳液的乳胶粒都明显小于对应的非偶联型乳液.丙烯酸酯聚合物(PAC)亲水性远低于 PU,HEA 加入后在二者之间建立化学键合,加入 PAC 对光散射测试的乳胶粒粒径的影响应该与加入 PMTS 时一致,即使乳胶粒变小.此外,非偶联型 PSU-AC 中的 PSU 与 PAC 间无化学键合,二者相容性差,易发生相分离^[13, 21],AC 单体聚合中或聚合后可能形成独立的乳胶粒,这会导致非偶联型三元复合乳液的乳胶粒分布较宽.表 1 和表 2 的乳胶粒粒径分布(PDI)清楚显示,偶联型乳液的粒径分布明显低于非偶联型乳液,与上述解析一致.图 1 给出的 TEM 图片可为以上结论提供进一步支持.图 1(a)为不含 PMTS 的非偶联型二元乳液 PU-AC 的图片,图 1(b)为含 5 wt% PMTS (分子

量 2027,表 1,PSU-AC3)的非偶联型三元乳液的 TEM 照片,二者乳胶粒尺寸都大小不一,呈多分散性;与此形成明显对比,使用 HEA 制备的不含 PMTS 的二元乳液 PU-H-AC (图 1(c))及含 5 wt% PMTS (分子量 2027,表 2,PSU-H-AC3)的偶联型三元复合乳液(图 1(d))的胶粒分布明显窄于非偶联型乳液.

我们对非偶联型 PSU-AC 及偶联型 PSU-H-AC 三元复合乳液最终聚合物中 PSU 与 PAC 的接枝率进行过测试^[20].非偶联型复合乳液中 PSU 与 PAC 的接枝率接近于零,而偶联型复合乳液中 PSU 与 PAC 的接枝率为 90%.这为本文关于偶联剂的加入可以抑制 PU 链段向水相的扩张,使测得的乳胶粒的表观粒径变小的结果解释提供了有力支持.

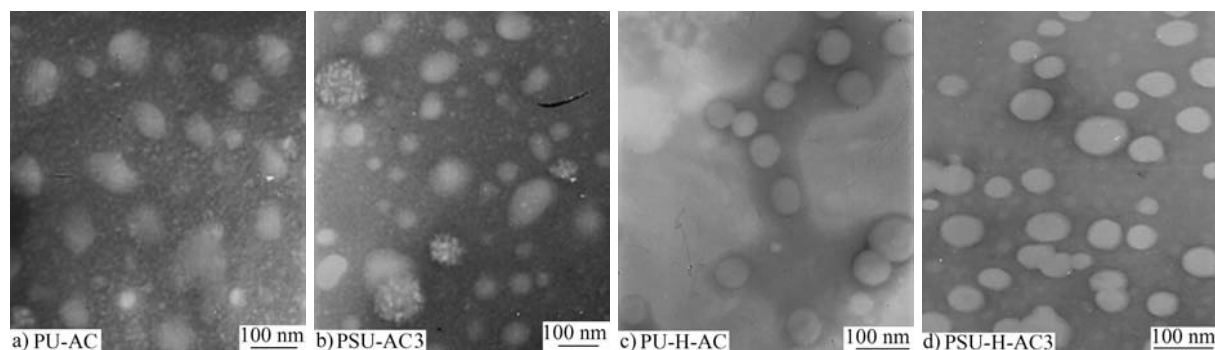


Fig. 1 TEM micrographs of latex particles in hybrid latexes prepared with or without PMTS and HEA

表 1 中表面张力数据显示,不含 PMTS 的非偶联型 PU-AC 二元复合乳液的表面张力为 36.63 mN/m,含 PMTS 的非偶联型三元复合乳液的表面张力都明显下降,尤其是当 PMTS 的分子量大于 2572 后更为明显.我们认为乳液表面张力下降可缘于以下 3 种情况:水相中可溶物的增加;在乳胶粒体系相同的情况下表面层亲水性链段向水相的进一步伸展;或者是在乳液固含量相同的条件下,乳胶粒比表面变大,向水相中扩散呈伸展状态的聚合物水溶性端基增加.相对于不含 PMTS 的二元复合乳液,表 1 中含 PMTS 的非偶联型三元复合乳液 PSU-AC 的表面张力降低应该可归于最后一种情况,即在含 PMTS 的 PU 预聚体(PSU)进行 AC 单体的聚合时产生了更多的小尺寸乳胶粒,体系中乳胶粒比表面变大.制备不含 PMTS 的非偶联型 PU-AC 二元乳液时的预乳液是将成分均一的含羧基的(源于 DMPA)PU 预聚体与 AC

单体高速搅拌而成,一般认为可形成 AC 单体在内核 PU 预聚体在外层的预聚体乳胶粒,经聚合后形成具有核壳结构的 PAC/PU 乳胶粒^[13, 20].加入 PMTS 后使原本均一的 PU 预聚物实际上以 2 种形式存在:一种是含有 PMTS 的 PSU 预聚体,一种是不含或含 PMTS 链段极少的性能和无 PMTS 的纯 PU 基本一致的 PU 预聚体.这是因为表 1 和表 2 中所有三元复合乳液的预聚体只含有 5 wt% 的 PMTS.如用摩尔量来表示,在 PMTS 分子量最低的 PSU-AC1 试样中,PMTS 在所有含羟基反应物(PMTS,DL1 和 DL2)中的含量约为 11 mol%,而在 PMTS 分子量最高的 PSU-AC7 试样中 PMTS 在所有含羟基反应物中含量仅为 2.3 mol%.显然,如此低量的 PMTS 不会均匀分布在所有 PSU 预聚体中,尤其是当使用高分子量 PMTS 时.鉴于 PMTS 与 PU 链段的不相容性,向 AC 单体和 PSU 预聚物混合物中加水制备预乳液时,依照预聚体

的组成应该会形成 2 类含 AC 乳胶粒:富含 PMTS 的以及不含 PMTS 的预聚物乳胶粒. 鉴于含 PMTS 的 PU 预聚体(即 PSU)量较少及 PMTS 与纯 PU 链段的不相容性,富含 PMTS 的 PSU 预聚体形成的乳胶粒在尺寸及数量上都应该远小于由纯 PU 形成的乳胶粒,此类乳胶粒中的 PMTS 链段由于其憎水性必然会处于胶粒内层,而乳胶粒外层与不含 PMTS 的乳胶粒应该没有本质差别,主要由亲水性的 PU 链段构成. 按照这种乳胶粒形成机理,含 PMTS 的乳液中会形成更多乳胶粒,粒径分布会变宽,乳液的表面张力会下降. 表 1 中的粒径分布系数 PDI 表明含 PMTS 的乳液中粒径分布都有增加,表面张力都有下降,为此提供了有力支持. 此外,对比图 1(b)与图 1(a)的 TEM 图片也可看出含 PMTS 的乳液确实存在更多小尺寸粒子. 表 1 中使用不同分子量的 PMTS 制备的乳液表面张力随 PMTS 分子量的增大在逐渐下降也对以上机理提供了支持. 因为 PMTS 分子量越大,所形成 PSU 预聚体的性能与纯 PU 差别越大,单独形成胶粒的可能性更高,由此产生的乳胶粒会更小,对乳胶粒比表面的增加会更明显.

表 2 中偶联型三元乳液的表面张力都明显高于表 1 中非偶联型乳液,表明偶联型乳液中由于 PU 与 PAC 之间化学键联的存在,抑制了乳胶粒表面亲水性分子链段向水相的伸展,与偶联剂对乳胶粒子的水化粒径的影响机理一致. 表 1 和表 2 最后一列给出了各乳液的表观黏度. 偶联型三元乳液的黏度明显高于对应的非偶联型乳液,这应该是由前者的乳胶粒都明显小于后者所致.

2.2 偶联剂及 PMTS 分子量对乳胶膜结构的影响

将含量为 5 wt% 但不同分子量 PMTS 制备的偶联型及非偶联型乳胶膜在液氮中冷冻一段时间后折断,用 SEM 观察了复合乳胶膜断面的形貌. 图 2 给出了部分图片,其中上部的 3 张图片为非偶联型胶膜,下部 3 张为偶联型胶膜. 该图显示,不含 PMTS 的非偶联型 PU-AC 胶膜断面大部分为较光滑的连续区域,局部出现片状及颗粒状聚集区. 由于 PU 与 PAC 相容性较差,二者之间且无化学键存在,聚合过程中单独成核的 PAC 乳胶粒甚至聚合完成后外层包裹有 PU 分子链的 PAC 在成膜过程中都可以产生聚集形成微元分离区域. 此外,PMTS 与 PAC 相比较,前者与 PU 的相容性更差. 除去 PMTS 两端的(1-甲氧基-2-羟基丙氧

基)丙基基团($M_n = 294$)^[5],可以计算分子量为 5988 的 PMTS 中二甲基硅氧烷的聚合度约为 77. 鉴于 PMTS 是通过两终端的羟基与异氰酸酯基团发生反应,即 PMTS 与 PU 化学键联的两点之间有一个由 77 个二甲基硅氧基团组成的柔性链段. 由于 PU 与聚硅氧烷的不相容性,如此大的聚硅氧烷柔性链段应该可以聚集在 PU 中形成微元分离区域. PMTS 分子量的增大应会加剧此类微元分离区域的形成. 图 2 上部使用不同分子量的 PMTS 制备的乳胶膜的 3 张图片与此设想一致. 与无偶联剂试样形成鲜明对比,图 2 下部 3 张图片与上面图片的不同之处仅仅是下部三试样在制备中使用了偶联剂 HEA. 对比上下两组图片,下部偶联型乳胶膜断面结构明显比上部非偶联型的均匀一致,充分表明偶联剂的使用有效地防止了 PAC 与 PU 之间的相分离. 当使用的 PMTS 分子量高于 2572 时(表 2,试样 PSU-H-AC4),如 PSU-H-AC7 中所用 PMTS 分子量为 5988,胶膜断面出现了少许凹陷及颗粒状聚集区. 如上叙及,这应该是由此时 PMTS 分子量较高,部分 PMTS 柔性链在成膜过程中形成相分离区所致. HEA 的加入只在 PU 与 PAC 之间建立化学键联,抑制二者的相分离,对于长链段 PMTS 与 PU 的相容性不会有改变.

2.3 偶联剂及 PMTS 对三元复合乳胶膜的吸水率及水接触角的影响

将偶联型与非偶联型三元复合乳液的胶膜在水中浸泡 72 h,观察胶膜吸水后的状态,测定了其吸水率,结果见表 3. 实验发现,表 1 中给出的原本透明的非偶联型乳胶膜在水中浸泡 12 h 后胶膜开始变白,原本清澈的水相略显微白浑浊,随浸泡时间延长浑浊更明显,似有溶出物在水相. 为此,将浸泡 72 h 后的非偶联型胶膜自水中取出并干燥 4 h 后称重,将胶膜质量的减少量与原胶膜质量之比定义为胶膜的失重率列于表 3. 可见非偶联型胶膜经水浸泡后都有一定失重,其中不含 PMTS 的二元非偶联型胶膜 PU-AC 的失重率最高(7.5%),含 PMTS 后胶膜的失重变小,尤其是当 PMTS 分子量大于 2027 后,该系列非偶联三元 PSU-AC 胶膜的失重从之前的高于 6% 降至 4.3% 以下. 与非偶联型胶膜形成鲜明对比,加入 HEA 制备的偶联型胶膜经水浸 72 h 后都无失重,对应的吸水率都明显降低. 不含 PMTS 时 PU-H-AC 胶膜的吸水率为 19.7%,加入 PMTS 后形成的偶联

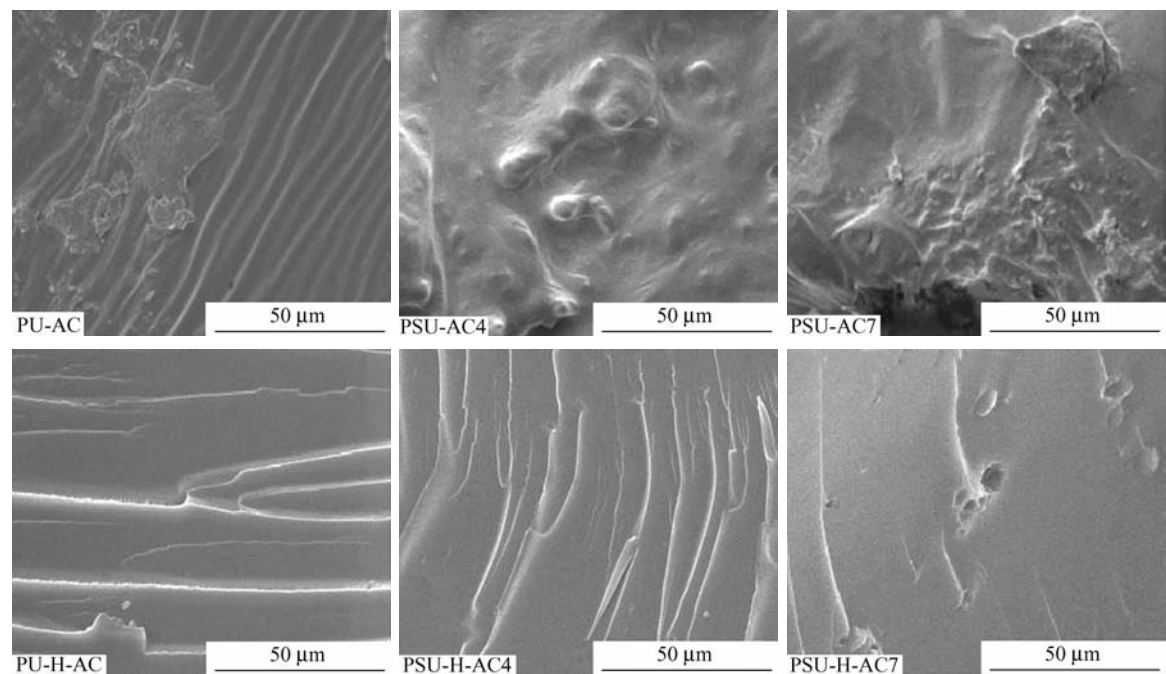


Fig. 2 Effects of polysiloxane PMTS and coupling agent HEA on the morphology of the latex films

Table 3 Water absorptions of tricomponent latex films prepared using PMTS of different molecular weight with (PSU-H-AC) and without (PSU-AC) coupling agent HEA

PMTS molecular weight		N/A	1149	1556	2027	2572	3095	5088	5988
PSU-AC	Water absorption (%)	18.3	16.0	14.1	14.1	19.3	20.0	17.8	18.0
	Weight loss (%)	7.5	6.4	6.2	6.9	4.3	3.4	3.0	3.6
	Film appearance	Whitening at 12 h immersion, water becoming turbid							
PSU-H-AC	Water absorption (%)	19.7	10.0	12.5	11.4	12.1	12.1	11.7	12.5
	Film appearance	Whitening at 24 h	Transparent at 15 days				Whitening after 10 days		

型三元复合胶膜的吸水率迅速降低至 12.5% 之下. 以上结果都表明偶联型胶膜中 PMTS 的存在使胶膜的耐水性得到提高.

此外,所有非偶联型乳胶膜浸水 12 h 时开始泛白;而偶联型乳胶膜,由于亲水性 PU 低聚物与憎水性 PAC 产生键联,胶膜的耐水性明显增强. 除不含 PMTS 的试样 24 h 开始泛白之外,PMTS 分子量高于 2027 的 4 个试样浸水 10 天后开始泛白,最为明显的是 PMTS 分子量不高于 2072 的 3 个 PSU-H-AC 三元复合乳胶膜,经水浸泡 15 天后仍保持透明. 这表明分子量较高 PMTS 改性的乳胶膜耐水性变差. 我们认为当使用较高分子量的 PMTS 时,与 PU 及 PAC 相容性较差且分子链较长的柔性链在胶膜中形成微相分离区,即 PMTS 此时在体系中变得区域性富集,致使大部分不含 PMTS 的区域憎水性变差. 这与图 2 下部给出的含 PMTS 的偶联型乳胶膜的 SEM 图片显示的结果一致.

将乳液均匀涂覆在载玻片上,干燥后测定了胶膜与水的接触角,结果见表 4. 将含 PMTS 与不含 PMTS 的乳胶膜与水的接触角进行对比,表中数据显示无论是偶联型还是非偶联型乳胶膜,PMTS 的加入可明显增大所得三元复合胶膜与水的接触角,说明 PMTS 的加入提高了胶膜的憎水性. 将偶联型与非偶联型乳胶膜进行比较,结果显示含 PMTS 的非偶联型乳胶膜的接触角的增加高于对应的偶联型胶膜. 前期研究表明^[22, 23],如果对 PU 改性的有机硅聚合物没有和 PU 产生有效键联,由于有机硅聚合物的憎水性明显高于 PU,一般会在成膜过程中在胶膜表面富集,即本实验中非偶联三元复合乳液中的 PMTS 会在胶膜表面形成富集层,依此可较易理解表 4 中含 PMTS 的非偶联型胶膜与水的接触角的增加高于偶联型乳胶膜. 另外,观察非偶联型三元乳胶膜与水的接触角,可见其随 PMTS 的分子量增加而规律性增大,这与前面阐明的 PMTS 分子量增加更易使 PMTS

发生相分离一致,因此更有利于 PMTS 在乳胶膜表面的富集. 与非偶联型乳胶膜的结果不同,偶联型乳胶膜与水的接触角在 PMTS 分子量低于 2572 时虽高于对应的不含 PMTS 的 PU-H-AC,但并不随 PMTS 分子量的增加发生可见的变化,这表明偶联剂的使用限制了 PMTS 在聚合物中的扩散,抑制了成膜过程中有机硅向胶膜表面层的富集;但是当 PMTS 分子量高于 2572 时,所得三元复合

胶膜与水的接触角明显变大,这与 2.2 节对胶膜结构的讨论应该归于同样原因,即此时 PMTS 分子量较高,其中硅柔性链已具有一定长度,鉴于有机硅与 PU 相容性较差,即便其分子链两端都与 PU 键联,其柔性链亦具有相当的可扩散性,比低分子量 PMTS 更易在乳胶膜表面形成富硅微元区,致使胶膜与水的接触角有所增加.

Table 4 Water contact angle of latex films prepared using PMTS of different molecular weight with (PSU-H-AC) and without HEA (PSU-AC) as coupling agent

PMTS molecular weight		N/A	1149	1556	2027	2572	3095	5088	5988
Water contact angle (°)	PSU-AC	83.3	92.3	92.5	92.8	93.2	92.2	93.5	93.2
	PSU-H-AC	82.6	91.3	91.2	91.6	90.1	92.2	93.0	93.5

2.4 PMTS 的用量对偶联型 PSU-H-AC 复合乳液及乳胶膜结构与性能的影响

以上实验表明在 PAC 改性 PU 的偶联型乳液聚合物中通过共聚方法加入 PMTS 可改善乳胶膜的耐水性,但所使用 PMTS 分子量不宜高于 2072. 为此我们固定 PMTS 的分子量为 1149 和 1556,探讨了 PMTS 用量对偶联型 PSU-H-AC 复合乳液性能的影响. 鉴于 2 个不同分子量所得结果极为相似,表 5 仅给出了用分子量为 1556 的 PMTS 制备的乳液的相关性能. 该表显示不含 PMTS 的偶联型二元乳液 PU-H-AC 的乳胶粒尺寸为 85.05 nm,加入 PMTS 后乳胶粒粒径变小. 这与表 2 加入 PMTS 后乳胶粒粒径变小的结果类似,也可以基

于同样的乳胶粒形成机理给予理解,即 PMTS 加入后抑制了亲水性的 PU 链段向水相的扩张. PMTS 用量从 2.5 wt% 变化到 12.5 wt%,所有 PSU-H-AC 复合乳液乳胶粒的粒径分布无明显变化,都分布较窄. 乳液的表面张力和黏度同样基本保持恒值. 这表明使用低分子量 PMTS 可降低有机硅聚合物两端与 PU 键联点之间的链段长度,有效抑制了由于长链段有机硅与 PU 之间无键联点可团聚而产生的相分离. 用 TEM 对表 5 中试样也进行了观察,结果显示不同 PMTS 制备的本系列偶联型乳胶粒皆为球形,与图 1(c) 和图 1(d) 给出的 TEM 照片中乳胶粒形态一致.

Table 5 Properties of tricomponent PSU-H-AC latexes prepared with different level of PMTS of molecular weight 1556

Sample	PMTS level ^a (wt%)	Solids (%)	Particle size (nm)	PDI	Surface tension (mN/m)	Viscosity (mPa·s)
PU-H-AC	N/A	29.16	85.05	0.096	41.90	25.3
PSU-H-AC8	2.5	29.87	78.89	0.076	41.31	27.3
PSU-H-AC2	5.0	29.17	76.62	0.081	41.36	26.7
PSU-H-AC9	7.5	29.20	80.45	0.086	41.05	26.0
PSU-H-AC10	10.0	29.17	75.91	0.084	41.47	27.0
PSU-H-AC11	12.5	29.43	75.03	0.093	41.46	27.3

^a Weight percentage of PMTS based on PSU prepolymers

图 3 给出了 PMTS 在 PSU 预聚物中为 7.5 wt% (表 5, PSU-H-AC9) 和 10 wt% (PSU-H-AC10) 的乳胶膜断面的 SEM 图片. 结合图 2 中 SEM 图,可见所得胶膜的致密度较高,结构均一,未发现图 2 中高分子量 PMTS 观察到的凹陷及块状聚集等结构缺陷. 需要强调的是,图 2 中试样 PMTS 含量皆为 5 wt%,低于图 3 中两试样的 7.5

wt% 和 10.0 wt%. 这再次证实使用低分子量的 PMTS 可有效避免体系发生相分离.

表 6 给出了分子量为 1556 的 PMTS 不同用量时三元复合乳胶膜的 72 h 吸水率及其与水的接触角. 表中数据表明,偶联型三元复合乳液中键联上少量 (2.5 wt%) PMTS 即可明显降低乳胶膜的吸水率,增加其与水的接触角. 此外,将不同

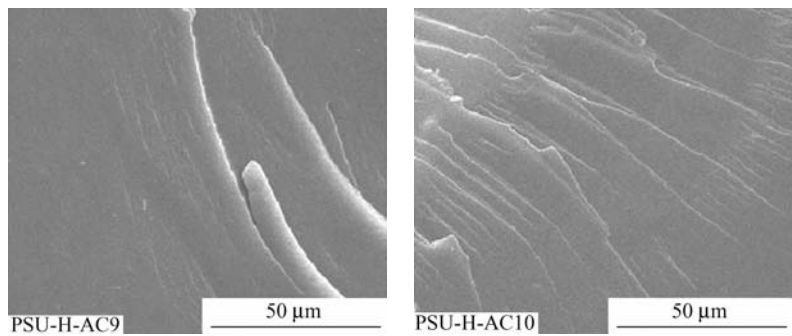


Fig. 3 SEM micrographs of fractured section of PSU-H-AC latex films prepared using 7.5 wt% (left) and 10.0 wt% (right) PMTS of molecular weight 1556

Table 6 Water absorption at 72 h immersion and contact angle of latex films prepared using PMTS of molecular weight 1556 and HEA

PMTS level (wt%)	0	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5
Water absorption (%)	19.7	12.0	12.5	12.1	13.6	13.2
Water contact angle (°)	82.6	89.2	91.5	92.1	93.2	93.6

PMTS 用量的试样之间进行对比,可见胶膜与水的接触角随着 PMTS 用量的增加而规律性变大,似乎表明胶膜的疏水性增强.但胶膜吸水率并不随 PMTS 用量的增加而下降,所有含 PMTS 试样的吸水率在 12% ~ 14% 之间,无规律性波动.需要说明的是,实验中观察到 PMTS 用量为 2.5 wt% 的胶膜经水浸 36 h 后变白,而 PMTS 用量大于 5.0 wt% 的乳胶膜水浸 15 天后仍保持完全透明.这表明,尽管吸水率表征未能体现出 PMTS 用量的增加对胶膜性能的影响,但从其它方面(如与水的接触角或者胶膜透明度)胶膜的耐水性则可见变化.如前叙及,胶膜中的 PMTS 在乳液成膜过程中有表面富集,尤其是当 PMTS 分子量较高、柔性链较长时.胶膜与水的接触角表征的是与水接触后短时间内乳胶膜的表面性能,PMTS 的表面富集显然可以很好的解释水接触角随 PMTS 分子量增加而变大的结果.相比之下,胶膜的吸水率表征的是胶膜长时间水浸后的本体性能,该值不随 PMTS 含量明显变化表明整个胶膜本体经 72 h

水浸后的所能容纳的水含量没有明显差别.

3 结论

本文同时使用聚丙烯酸酯和聚硅氧烷对聚氨酯进行改性,制备过程中分别通过使用和不用偶联剂制得偶联型和非偶联型三元复合乳液.考察了 PMTS 的分子量和用量对复合乳液及胶膜性能的影响.结果表明,相比于非偶联型复合乳液,以 HEA 为偶联剂的 PSU-H-AC 三元复合乳液的乳胶粒粒径较小,粒径分布较窄;偶联型三元复合乳液的表面张力和黏度明显比非偶联型乳液的高.PMTS 的分子量和用量对偶联型 PSU-H-AC 乳液的表面张力和黏度的影响不明显.加入 PMTS 使胶膜与水的接触角明显增大.对 PU 改性的 PMTS 分子量宜控制在 2027 以下,在此范围内偶联型三元复合乳胶膜的耐水性有明显提高.使用分子量低于 2000 的 PMTS 时,其含量不低于 5.0% 时才可以表现出明显的抗水性.

REFERENCES

- 1 Velankar S, Cooper S L. *Macromolecules*, 2000, 33: 382 ~ 394
- 2 Zhang Zhiguo(张志国), Jiang Xubao(姜绪宝), Zhu Xiaoli(朱晓丽), Kong Xiangzheng(孔祥正). *Journal of University of Jinan* (济南大学学报), 2010, 24(4): 359 ~ 363
- 3 Jiang X, Kong X Z, Zhu X, Zhang Z, Zhang Z G. *Macromol Chem Phys*, 2010, 211: 2201 ~ 2210
- 4 Zhang H T, Guan R, Yin Z H, Lin L L. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82: 941 ~ 947
- 5 Zhu X, Zhang M, Zhang Q, Feng S, Kong X Z. *Eur Polym J*, 2005, 41: 1993 ~ 2001
- 6 Kozakiewicz J. *Prog Org Coat*, 1996, 27: 123 ~ 131
- 7 Bulacovschi V, Stanciu A, Rusu I, Căilean A, Ungureanu F. *Polym Degrad Stab*, 1998, 60: 487 ~ 491
- 8 Ioan S, Grigorescu G, Stanciu A. *Polymer*, 2001, 42: 3633 ~ 3639
- 9 Yen M S, Tsai P Y, Hong P D. *Colloids Surf A*, 2006, 279: 1 ~ 9
- 10 Sheth J P, Aneja A, Wilkes G L, Yilgor E, Atilla G E, Yilgor I, Beyer F L. *Polymer*, 2004, 45: 6919 ~ 6932
- 11 Chuang F S, Tsen W C, Shu Y C. *Polym Degrad Stab*, 2004, 84: 69 ~ 77
- 12 Majumdar P, Webster D C. *Polymer*, 2007, 48: 7499 ~ 7509
- 13 Hirose M, Zhou J, Nagai K. *Prog Org Coat*, 2000, 38: 27 ~ 34
- 14 Okamoto Y, Hasegawa Y, Yoshino F. *Prog Org Coat*, 1996, 29: 175 ~ 182
- 15 Zhu X, Jiang X, Zhang Z, Kong X Z. *Prog Org Coat*, 2008, 62: 251 ~ 257
- 16 Bai C Y, Zhang X Y, Dai J B, Li W H. *Prog Org Coat*, 2006, 55: 291 ~ 295
- 17 Jiang Xubao(姜绪宝), Zhu Xiaoli(朱晓丽), Zhang Zhao(张召), Kong Xiangzheng(孔祥正). *Acta Chim Sinica* (化学学报), 2011, 69: 1115 ~ 1125
- 18 Son S H, Lee H J, Kim J H. *Colloids Surface A*, 1998, 133: 295 ~ 301
- 19 Zhu Xiaoli(朱晓丽), Jiang Xubao(姜绪宝), Zhang Zhiguo(张志国), Kong Xiangzheng(孔祥正). *Acta Chim Sinica* (化学学报), 2009, 67: 850 ~ 856
- 20 Jiang Xubao(姜绪宝), Zhu Xiaoli(朱晓丽), Zhang Zhao(张召), Kong Xiangzheng(孔祥正), Tan Yebang(谭业邦). *Acta Polymeria Sinica* (高分子学报), 2011, (4): 409 ~ 420
- 21 Dong A, Feng S, Sun D. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199: 2635 ~ 2640
- 22 Zhu X, Jiang X, Zhang Z G, Kong X Z. *Chinese J Polym Sci*, 2011, 29(2): 259 ~ 266
- 23 Fan Q L, Fang J L, Chen Q M, Yu X H. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74: 2552 ~ 2558

IMPACTS OF HYDROXYETHYL ACRYLATE AS COUPLING AGENT IN TRICOMPONENT HYBRID LATEXES OF POLYSILOXANE-POLYACRYLICS-POLYURETHANE

JIANG Xubao, ZHU Xiaoli, KONG Xiangzheng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022)

Abstract Isophorone diisocyanate was first reacted with bis (3-(1-methoxy-2-hydroxypropoxy) propyl) terminated polysiloxanes (PMTS) to attach cyanate groups to polysiloxane chain terminals, followed by reaction of these cyanate-containing polysiloxanes with poly (propylene glycol) to get polysiloxanes modified polyurethane prepolymers (PSU). Hydroxyethyl acrylate (HEA) was then used as coupling agent to react with the PSU to introduce vinyl groups in order to conduct graft-polymerization with acrylics in the subsequent step to finally get polysiloxane-polyacrylic modified polyurethane (PSU-H-AC) ternary grafting hybrid latexes. Non-grafting polysiloxane-polyacrylic-polyurethane (PSU-AC) ternary hybrid latexes were also prepared under the same experimental conditions without HEA used. Results revealed that, regardless of use of HEA, the particle size of the ternary latexes was decreased when PMTS was used. This decrease was more pronounced with a narrower size distribution in PAC grafted ternary latexes than that observed in the latexes without HEA, *i. e.* PSU-AC series. Higher surface tension in the PAC grafted ternary latexes was also detected as compared with the corresponding ternary latexes without grafting between PU and PAC. Examination of the latex film morphology on the intersection by SEM showed that homogeneous latex films without any phase separation were obtained from the ternary latexes when HEA was used, while aggregates and defaults were observed in the ternary films without HEA. Both measurements of water absorption of the films and of contact angle of water on surface of the films indicated that water resistance was significantly enhanced by PAC grafting on PU through incorporation of HEA during the preparation of the ternary latexes. Employment of PMTS of different molecular weight in the latex preparation and property characterization demonstrated that, to achieve an optimum for the performance of the ternary latex films, molecular weight of PMTS should be limited to 2000 and its content should be not less than 5 wt% in PMTS-PU prepolymers.

Keywords Polyurethane modification, Acrylic monomers, Hydroxyalkyl polysiloxane, Hydroxyethyl acrylate, Tricomponent hybrid latex