

可聚合乳化剂对水性双组分涂料用聚丙烯酸酯乳液性能的影响*

李忠军¹, 瞿金清², 周昭程³

(1 广东食品药品职业学院化妆品科学系, 广东广州 510520; 2 华南理工大学化工学院, 广东广州 510640; 3 广东省生产许可证审查服务中心, 广东广州 510630)

摘要: 以丙烯酸-β-羟丙酯(HPA)为羟基单体,采用种子乳液聚合工艺合成了羟值为99.0mg KOH/g的聚丙烯酸酯乳液,配制水性双组份聚氨酯丙烯酸酯涂料(2K-WPU)。比较了常规乳化剂和可聚合型乳化剂对聚丙烯酸酯乳液性能的影响。研究发现:采用可聚合型乳化剂制备的聚丙烯酸酯乳液对固化剂和成膜助剂的容忍度高,其配制的水性双组份涂料的涂膜外观好、光泽高、涂层致密无表面缺陷,具有优异的耐化学品性能。涂膜 TGA 分析表明采用可聚合乳化剂体系制备的 2K-WPU 涂膜具有较高的热稳定性。

关键词: 聚丙烯酸酯乳液,反应性乳化剂,水性双组份聚氨酯涂料

中图分类号: TQ 630

DOI:10.16584/j.cnki.issn1671-5381.2016.03.001

Effects of the Polymerizable Emulsifiers on the Properties of Hydroxy Polyacrylate Emulsion for Two Component Waterborne Polyurethane Coatings

LI Zhong-jun¹, QU Jing-qing², ZHOU Zhao-cheng³

(1 Guangdong food and drug vocational college cosmetics science, Guangzhou 510520, Guangdong, China; 2 South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 3 Production license review service center of Guangdong province, Guangzhou 510630, Guangdong, China)

Abstract: Hydroxyl polyacrylate emulsions (HPAE) with 99.0mgKOH/g of hydroxyl value for two component waterborne polyurethane coatings (2K-WPU) were synthesized by seeded emulsion polymerization with β-hydroxypropyl acrylate (HPA) as a hydroxy monomer. The effects of polymerizable emulsifiers and conventional emulsifier on the properties of latexes and 2K-WPU film performances were compared. It was found that the HPAE with polymerizable emulsifiers display higher tolerance to the harders and co-solvent than those of conventional emulsifier, therefore its 2K-WPU film possess excellent appearance, high gloss, good compact and flat, and also exhibit excellent chemical-resistance properties. TGA curves indicated the thermal stability of 2K-WPU film with polymerizable emulsifier systems was better than that of conventional emulsifier system.

Key words: polyacrylate latexes, polymerizable emulsifier, two component waterborne polyurethane

随着各国环保法规的健全和环保意识的提高,传统溶剂型涂料中挥发性有机化合物(VOC)和有害空气污染物(HAP)的排放愈来愈受到限制^[1],水性涂料受到人们高度关注。水性双组份聚氨酯涂料(2K-WPU)是一种性能与环保兼备的高品质涂

料,在汽车、高档木器家具、金属防腐和工业防护等领域具有广阔的应用前景,是水性涂料研究的热点^[2-3]。

2K-WPU由亲水改性含-NCO的多异氰酸酯固化剂和含-OH的水性聚多元醇组成。聚丙烯酸酯乳

* 基金项目: 广东省省部产学研结合重大专项项目(2012A090300004)

通讯作者: 瞿金清, 博士, 教授, 主要从事精细化工的研究工作; E-mail: cejqqu@scut.edu.cn; Tel: 020-87110247

液多元醇因其羟基当量大^[4]、配制双组份涂料所需的多异氰酸酯用量小、涂膜表干速度快等特点广泛用作 2K-WPU 的羟基树脂。目前聚丙烯酸酯乳液对聚氨酯固化剂和成膜助剂的容忍度小,即向羟基聚丙烯酸酯乳液中添加固化剂和成膜助剂时往往会引起聚丙烯酸酯乳液破乳,羟基聚丙烯酸酯乳液对固化剂的乳化能力差,使配制的 2K-WPU 涂膜外观不好、光泽较低。另外,羟基聚丙烯酸酯乳液中含有的乳化剂会残留在 2K-WPU 涂膜中,迁移到涂膜表面降低涂膜的耐化学介质性能,这些都限制了 2K-WPU 涂料的推广应用。

乳液聚合中乳化剂吸附于单体珠滴和乳胶粒表面,使聚合物乳液保持稳定,还直接影响着聚合反应速率、聚合物相对分子质量、乳胶粒子大小和分布以及乳液黏度等^[5]。传统的非聚合型乳化剂在聚合物成膜后会扩散到涂膜表面,降低涂膜的耐水性、耐化学腐蚀性等。可聚合型乳化剂能克服非聚合型乳化剂引起的涂膜缺陷^[6]。本文采用环保型可聚合型乳化剂(阴离子型和非离子型)合成羟基聚丙烯酸酯乳液,用于制备双组份水性聚氨酯涂膜,研究可聚合型乳化剂对乳液聚合的稳定性及涂膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA),丙烯酸正丁酯(BA),丙烯酸-β-羟丙酯(HPA)和甲基丙烯酸(MAA),工业品,日本旭化成化学公司;十二烷基硫酸钠(SDS)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、N,N-二甲基乙醇胺(DMEA)和过硫酸钾(KPS),化学纯,广东西陇化工股份有限公司;可聚合型阴离子乳化剂 ADEKA RE-SOAP SR-10(以下简称 SR-10)和可聚合型非离子乳化剂 ADEKA REASOAP ER-30(以下简称 ER-30),化学纯,日本株式会社;非离子琼脂,化学纯,Dow 化学公司;亲水改性脂肪族多异氰酸酯固化剂(Bayhydur XP 2655,HDI 多聚体),拜耳公司。

1.2 羟基聚丙烯酸酯乳液(HPAE)的合成

在装有温度计、冷凝管、搅拌桨和恒压滴液漏斗的四口烧瓶中加入复合乳化剂、碳酸氢钠、去离子水和 MMA、BA、HPA、MAA 组成的单体混合液(1),快速搅拌 20min 后制备单体预乳化液。保留 1/4 的预乳化液作为种子乳液,升温至 80℃,并加入适量的 KPS 水溶液,当种子乳液呈蓝相后继续保温

20min,1.5h 内滴完剩余的单体预乳化液,稳定 30min;并在 2h 内滴加完配方量的 MMA、BA、HPA 和适量的复合乳化剂组成的单体预乳化液(2)。全部单体加完后,升温至 85℃,补加适量引发剂,再聚合 2h 后降温至 50℃中和,当 pH 值为 8 左右时过滤出料。乳液聚合过程控制适当的引发剂浓度和混合单体的滴加速度,保证乳液聚合稳定。丙烯酸聚合物的玻璃转化温度为 15℃,羟值约为 99.0mgKOH/g。改变乳化剂种类制备不同羟基聚丙烯酸酯乳液(HPAE),研究其聚合稳定性及与固化剂配漆的涂膜性能。

1.3 分析与测试

1.3.1 单体转化率测试

乳液聚合反应的单体转化率由称重法测定。

1.3.2 聚合稳定性测试

乳液聚合稳定性用式(1)凝胶率(C%)来表示,乳液聚合完成出料时用 240 目的滤网过滤,将滤渣干燥至恒重,称其质量为 m_1 ,聚合加入的总单体量为 m_0 。

$$C\% = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.3 粒度分析

采用英国 Malvern 仪器有限公司的马尔文纳米粒度分析仪(ZS Nano S)对乳液粒径分布进行测试,测量范围:0.6nm~6000nm。

1.3.4 钙离子稳定性

将聚丙烯酸酯乳液与 5% CaCl₂溶液混合(1:5, v/v)摇匀,静置 48h 后观察。若无凝胶和分层,则耐钙离子稳定性通过;若有分层或出现凝胶,则耐钙离子稳定性不通过。

1.3.5 粘度测试

按照 GB/T 1723-1993 方法检测涂料粘度,测试温度 25℃。

1.3.6 50℃贮存稳定性

将试样置于 50℃的恒温箱中 30 天,室温下放置 3h,观察有无分层,是否产生粗粒子,考查乳液的加速贮存稳定性。

1.3.7 涂膜耐介质性能测试

干燥薄膜制成尺寸为 60mm×60mm×1mm 的试样,分别将涂膜试样置于去离子水中浸泡 96h 或 95%的乙醇溶液中浸泡 24h^[7],擦干表面水或乙醇后分别按式(2)和式(3)测定胶膜的吸介质率($W_{A/E}\%$)和在介质中的失重率($W_{X/Y}\%$)。

$$W_{A/E}\% = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100\% \quad (2)$$

$$W_{X/Y} \% = \frac{W_0 - W_2}{W_0} \times 100\% \quad (3)$$

其中: W_0 、 W_1 和 W_2 依次为胶膜的初始质量、擦干表面介质后的质量以及充分干燥脱除介质后的质量。 W_A 和 W_E 分别为胶膜吸水率和吸乙醇率; W_X 和 W_Y 分别为胶膜在水中和乙醇中的失重率。

1.3.8 涂膜交联度测试

初始质量为 W_3 的干燥涂膜用滤纸包覆好,在索氏(soxhlet)抽提器中用四氢呋喃(THF)连续抽提24h,干燥后得到涂膜质量为 W_4 ,按公式(4)计算交联度,连续进行三次并行测试后取其平均值作为最终结果^[8]。

$$Cr = \frac{W_4}{W_3} \times 100\% \quad (4)$$

1.3.9 涂膜性能测试

采用天津市材料试验机厂的QBY摆杆式漆膜硬度计,根据GB/T 1730-93测试涂膜硬度。采用60°角WGG60-E4型光泽度计,依据HG/T 3828-2006测试涂膜光泽。

1.3.10 热重分析(TGA)

采用德国耐驰公司NETZSCH STA 499C热重分析仪对涂膜进行热失重分析,测温范围:25℃~600℃;样品用氮气保护,升温速率:10℃·min⁻¹。

1.3.11 原子力显微镜观察

采用CSPM-2003原子力显微镜(AFM)对涂膜表面的微观结构进行表征。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂体系对羟基聚丙烯酸酯性能影响

采用预乳化和种子乳液聚合工艺,乳化剂浓度占单体总质量的4.0%,阴/非离子乳化剂的质量比为2:3,研究乳化剂体系对聚丙烯酸酯乳液性能的影响,结果见表1。

在乳化剂添加量较低(2%)情况下,用可聚合型乳化剂进行乳液聚合,聚合稳定性差;而普通乳化体系可以得到外观呈乳白透明稳定的聚合物乳液。当乳化剂添加量为4.0%(如表1所示),可聚合型乳化剂体系的聚合稳定性提高,乳液聚合单体的转化率和聚合稳定性仍低于普通乳化剂体系;将SDS与ER-30复合使用后,乳液的转化率和聚合稳定性均降低;将SR-10与非离子琼脂混合使用后,反应凝胶率仅为0.04%,转化率达到98.3%,可见可聚合型的SR-10比SDS更有利于聚合稳定性;而对于非离子乳化剂,非离子琼脂要优于ER-30。采用可聚合型乳化剂SR-10/ER-30时,乳液耐阳离子稳定性达到最佳,在5%的钙离子溶液中乳液仍保持稳定。从表1还发现,可聚合型乳化剂能有效地改善聚丙烯酸乳液的贮存稳定性,因为可聚合型乳化剂能化学键合到聚合物链上,不会迁移到水中而降低乳液的贮存稳定性。

表1 乳化剂体系对HPAE性能的影响

Table 1 Effects of emulsifier systems on the properties of HPAE

性能	乳化剂体系			
	SR-10/ER-30	SDS/非离子琼脂	SDS/ER-30	SR-10/非离子琼脂
乳液外观	乳白透明	乳白透明	蓝色透明	蓝色透明
固含量/%	43.9	44.5	41.7	44.2
转化率/%	97.5	98.8	92.6	98.3
平均粒径/nm	137	180	103	128
多分散指数	0.078	0.114	0.016	0.034
粘度/s	18	15	28	21
凝胶率/%	0.21	0.12	0.22	0.04
5%钙离子稳定性	通过	凝固	凝固	凝固
50℃贮存稳定性	无分层	结皮,分层	无分层	无分层

2.2 乳化剂体系对2K-WPU涂膜性能的影响

将2.1制得的聚丙烯酸酯乳液与聚氨酯固化剂配制水性双组份涂料,考查乳化体系对涂膜性能的影响,结果如表2所示。

在搅拌的情况下将消泡剂、润湿剂加入到

HPAE中,然后添加成膜助剂,采用非聚合型乳化剂制备的HPAE会出现少量的絮状物。进一步将聚氨酯固化剂缓慢的加入到HPAE中,采用非聚合型乳化剂制备的HPAE会出现超过5%的絮状物,表明HPAE破乳,对聚氨酯固化剂和成膜助剂的容忍度

不高。我们尝试将固化剂用成膜助剂先稀释,然后缓慢添加到 HPAE 体系中,会降低絮状物的含量。只有采用可聚合乳化剂制备 HPAE,才能提高其对固化剂和成膜助剂的容忍度,在配制 2K-WPU 时不会出现絮状物。涂膜性能测试表明(表 2): SR -

10/ER - 30 乳化体系制得的双组份涂膜光泽高,外观好,涂膜的吸水率和吸醇率最低,分别为 6.79% 和 74.12%。涂膜的交联度最高达 93%;两种类型的乳化剂复配使用时,涂膜的交联密度降低,耐水性下降。因此可聚合乳化剂可提高 2K-WPU 的涂膜性能。

表 2 乳化剂体系对 2K-WPU 性能的影响

Table 2 Effects of emulsifier systems on the properties of 2K-WPU films

乳化剂体系	SDS/非离子琼脂	SR - 10/ER - 30	SDS/ER - 30	SR - 10/非离子琼脂
$W_A / \%$	7.14	6.79	9.52	8.86
$W_X / \%$	3.45	2.49	2.35	4.82
$W_E / \%$	85.23	74.12	74.03	100
$W_Y / \%$	7.37	6.11	6.20	7.06
$C_r / \%$	92	93	90	91
Gloss / %	90	94	90	89
Hardness	0.66	0.68	0.67	0.63
耐水性(24h)	不通过	通过	不通过	不通过
沸水性(15min)	通过	通过	不通过	不通过

2.3 乳化剂体系对 2K-WPU 涂膜外观的影响

采用 AFM 分别对不同乳化剂体系制得的 2K-

WPU 涂层进行表面结构分析,结果如图 1 所示。

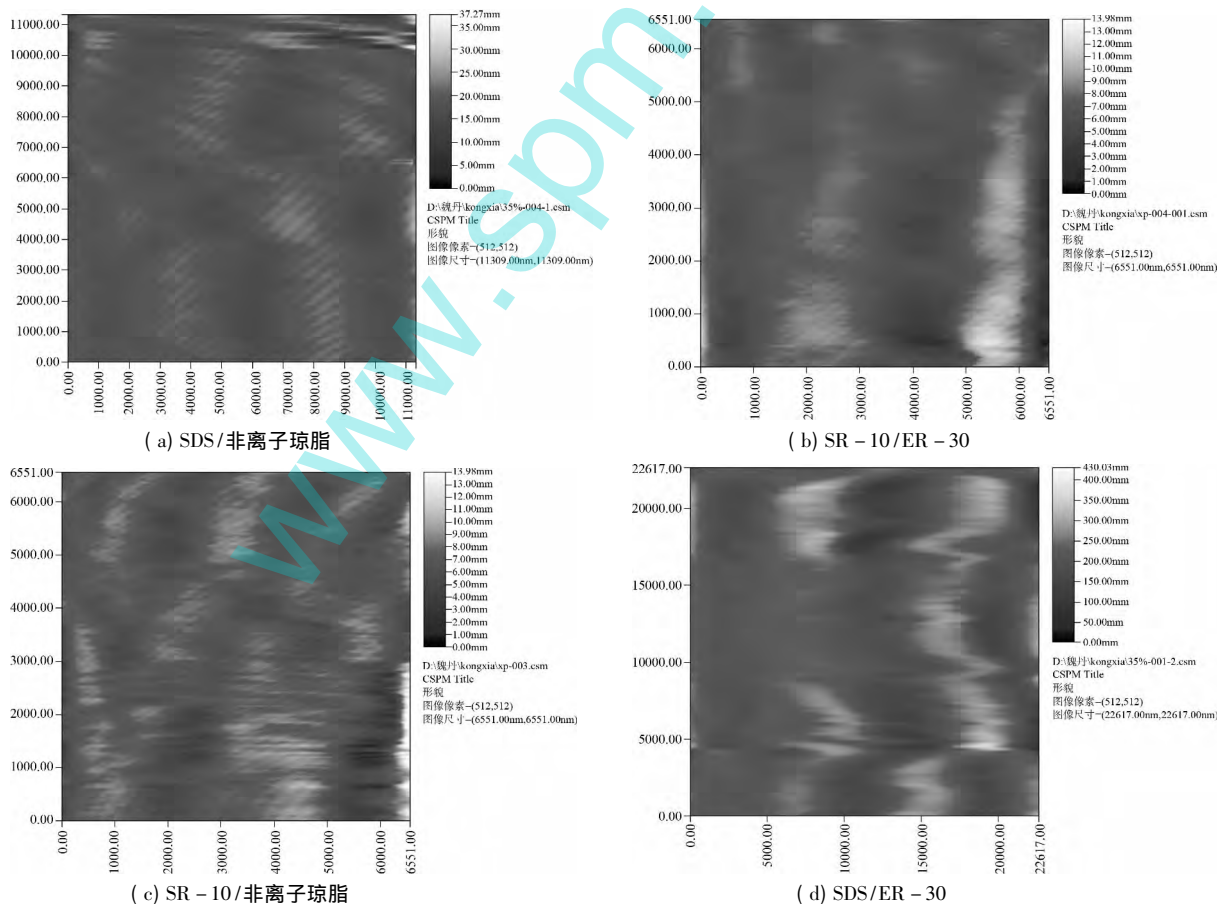


图 1 乳化剂体系对水性双组份聚氨酯涂膜外观的影响

Fig. 1 Effects of emulsifier system on the appearance of 2K-WPU films

图1表明,可聚合型乳化体系SR-10/ER-30制得的涂膜平整致密,无表面缺陷,非聚合型乳化体系SDS/非离子琼脂制得的涂膜虽然致密,但平整度较差。两种类型的乳化剂复配使用时涂膜平整度和致密度均不好,从而可能引起涂膜耐介质性能下降。

2.4 热失重分析

不同乳化剂体系制得的聚丙烯酸酯乳液配制2K-WPU涂料,室温干燥7天后进行涂膜的热失重分析,实验结果如图2所示。

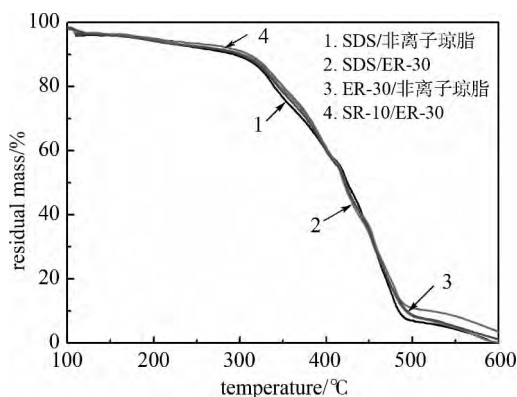


图2 水性双组份聚氨酯涂膜的热重曲线
Fig. 2 TGA curves of films of 2K-WPU

由图2可以看到,四种乳化剂体系下涂膜的热稳定性相差不大,初始失重温度仅有细微差别。曲线1为非聚合型乳化体系下涂膜的初始失重温度为182°C,曲线4为可聚合型乳化体系下涂膜的初始失重温度为200°C,曲线3为SDS/ER-30乳化剂体系涂膜的初始失重温度为188°C。可见用可聚合型乳化剂制备的聚丙烯酸酯乳液配制水性双组份聚氨酯涂料,能提高涂膜的耐热性。原因在于可聚合型乳化剂参与聚合反应链接到聚合物链上,成膜过程中不会发生迁移和挥发,从而保证涂膜良好热稳定性。

3 结论

采用种子乳液聚合工艺合成了用于2K-WPU的HPAE,研究了乳化剂体系对HPAE及2K-WPU涂膜性能的影响,结果表明:

(1) 非聚合型乳化体系制得的HPAE聚合稳定性好,粒径小且分布均匀,但耐钙离子稳定性差,高温贮存容易结皮和分层;而可聚合型乳化体系制得的HPAE耐钙离子和热贮存稳定性均好。

(2) 可聚合型乳化剂体系制得的HPAE配制的2K-WPU涂膜的耐介质性能比相应的非可聚合型乳化剂体系好。

(3) AFM显示可聚合型乳化剂体系制得的HPAE配制的2K-WPU涂膜平整致密,无表面缺陷;两种类型的乳化剂复配使用时涂膜的平整度和致密度不好。

(4) 可聚合型乳化体系制备2K-WPU涂膜的耐热性优于相应的非可聚合型乳化剂体系。

参考文献

- [1] Ingo A, Sascha T, Peter K, et al. Characterization of coating systems by scanning acoustic microscopy: Debonding, blistering and surface topology [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 64 (2/3): 112-119.
- [2] Melchior M, Kobusch C, Jurgens E, et al. Recent developments in aqueous two-component polyurethane (2K-PUR) coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2000, 40(1-4): 99-109.
- [3] Tama T, Ito S. Preparation and reactions of hydrophilic isocyanate micelles dispersed in water [J]. *Colloid & Polymer Science*, 2005, 283(7): 731-737.
- [4] 瞿金清, 黎永津, 陈焕钦. 水性双组分聚氨酯涂料的研究进展 [J]. *涂料工业*, 2002(11): 34-39.
- [5] 黄宏志, 沈玲, 熊娟婷, 等. 可聚合乳化剂对丙烯酸乳液性能的影响 [J]. *涂料工业*, 2006, 36(12): 28-30.
- [6] 陈金莲, 瞿金清, 陈焕钦. 新型可聚合乳化剂及其在乳液聚合中应用 [J]. *中国胶黏剂*, 2005, 14(3): 46-49.
- [7] Liu X, Zhang C, Xiong T, et al. Rheological and curing behavior of aqueous ambient self-crosslinkable polyacrylate emulsion [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106: 1448-1455.
- [8] Lai J Z, Ling H J, Chen G N, et al. New self-curable aqueous-based polyurethane system by an isophorone diisocyanate/uretidione aziridiny derivative process [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94(2): 845-859.