

研究论文

新型 TMPLA 水性聚氨酯分散体的合成及助成膜性能

徐雪¹, 钟尚富¹, 朱延安², 瞿金清¹

(¹华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640; ²嘉宝莉化工集团股份有限公司, 广东 江门 529085)

摘要: 合成了新型扩链剂三羟甲基丙烷月桂酸单酯 (TMPLA) 并制备聚氨酯水分散体 (n-PUD), 取代小分子成膜助剂辅助高玻璃化温度 (T_g) 聚丙烯酸酯乳液 (PA) 成膜, 以制备高性能超低挥发性有机化合物 (VOC) 含量水性木器涂料。研究了软/硬段质量比、NCO/OH 及 TMPLA/BDO 摩尔比对 n-PUD 助成膜性能的影响。结果表明: 随软/硬段质量比和 NCO/OH 摩尔比降低, PUD 的助成膜能力增强; TMPLA 引入能显著提高 n-PUD 的助成膜能力, 优选 TMPLA/BDO 摩尔比 4/2, NCO/OH 摩尔比 1.3, 软/硬段质量比 55/45 时, n-PUD/PA 按质量比 25/75 复配乳液在不加成膜助剂条件下能够在 5℃ 形成连续透明成膜, 制备的水性木器涂料 VOC 含量低至 30 g · L⁻¹。

关键词: 合成; 助成膜性能; 水性聚氨酯分散体; 聚合; 最低成膜温度; 粒度分布; 水性木器涂料

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20151719

中图分类号: TQ 630.4

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2016) 05—2124—07

Synthesis and film-forming performance of novel polyurethane aqueous dispersions

XU Xue¹, ZHONG Shangfu¹, ZHU Yan'an², QU Jinqing¹

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China;

²Carpoly Chemical Group Co. Ltd., Jiangmen 529085, Guangdong, China)

Abstract: The novel diol chain-extender trimethylol propane monolaurate (TMPLA) was synthesized to prepare novel polyurethane aqueous dispersions (n-PUD), which was used as a coalescent to assist the film forming of high T_g polyacrylate emulsion. Effects of NCO/OH molar ratio, soft/hard segment contents and molar ratio of TMPLA/BDO on assistant-film-forming performance of n-PUD were studied. It was found that the assistant-film-forming ability of PUD was increased with decreasing of NCO/OH molar ratio and hard segment proportions. PUDs modified with TMPLA displayed good assistant-film-forming ability. The optimized conditions to prepare assistant-film-forming n-PUD were as follows: molar ratios of TMPLA/BDO and NCO/OH were 4/2 and 1.3, respectively, mass ratio of soft/hard segment was 55/45, and then the blended latex with $m(\text{PUD})/m(\text{PA}) = 25/75$ can form a continuous transparent film at 5℃ without coalescent with a VOC content as low as 30 g · L⁻¹.

Key words: synthesis; assistant-film-forming performance; polyurethane aqueous dispersions; polymerization; minimum film forming temperature; particle size distribution; wood paints

2015-11-16 收到初稿, 2015-12-29 收到修改稿。

联系人: 瞿金清。第一作者: 徐雪 (1993—), 女, 硕士研究生。

基金项目: 广东省自然科学基金项目 (2015A030313205); 广东省省级科技计划项目 (2015A010105010); 广东省省部产学研结合重大专项项目 (2012A090300004)。

Received date: 2015-11-16.

Corresponding author: Prof. QU Jinqing, cejqqu@scut.edu.cn

Foundation item: supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province (2015A030313205).

引言

水性木器涂料常用高玻璃转化温度(T_g)的聚丙烯酸酯乳液(PA)为成膜物,需加5%~15%的有机小分子溶剂辅助成膜,使涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量居高不下,难以满足环保法规日益严格的要求^[1]。通常,采用活性成膜助剂、核壳聚合物乳液和软/硬聚合物乳液复配技术来降低涂料最低成膜温度(MFT)和VOC含量^[2-5]。Emmons发现甲基丙烯酸双环戊二烯氧基乙酯(DPOMA)类活性成膜助剂,能在钴催化剂作用下参与成膜,但其助成膜能力不足,还会降低乳液及涂料的贮存稳定性^[6]。现有能在5℃或以下成膜的核壳结构PA,其涂膜硬度不高,而采用乳液复配技术降低水性涂料VOC含量成为研究热点^[7-12]。本课题组^[13]前期制备小粒径PA辅助高 T_g ($T_g=66^\circ\text{C}$)的PA成膜,在添加量为35%(质量分数)时,能使复混乳液在5℃下成膜,且漆膜性能满足水性木器漆使用要求。

聚氨酯水分散体(PUD)的软段玻璃化温度低至零下60℃,赋予其优异的低温成膜性能。同时,改变PUD憎水和亲水链段的比例和结构,可调控PUD成膜性及与其他树脂的相容性^[14-16]。本文合成含长支链的新型二元醇扩链剂三羟甲基丙烷月桂酸单酯(TMPLA)制备新型聚氨酯水分散体(n-PUD),在PUD侧链引入柔性脂肪长链,提高PUD对高 T_g 的PA的增塑能力,同时增加PUD与PA的相容性,发现n-PUD对高 T_g 的PA具有优异助成膜能力,制备水性木器涂料的VOC含量低至 $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),德固萨-赫斯公司;聚醚二醇(N220, $M_n=2000$),江苏钟山化工有限公司;1,4-丁二醇(BDO)和二羟基甲基丙酸(DMPA),瑞士Perstorp公司;三羟基甲基丙烷(TMP),吉林石化公司;*N*-乙基吡咯烷酮(NEP),上海中一化工有限公司;三乙胺(TEA),广州试剂厂;乙二胺(EDA)和丙酮(BT),二甲苯(DMB),广州石化;月桂酸(LA),广州共信化工;聚丙烯酸酯乳液HG4809(PA1, MFT=66℃, 平均粒径129 nm)和小分子成膜助剂二丙二醇丁醚(DPnB)为广东嘉宝莉化工集团提供。以上原料皆为工业级,直接使用。

1.2 新型二元醇扩链剂的合成

在装有电动搅拌器和温度计的干燥四口烧瓶

中加入计量的TMP、LA和适量二甲苯,在搅拌下30 min内升温至180℃,加入催化剂回流反应4~5 h,采用GB/T 601—1998测定酸值,待酸值达到理论值后停止反应,抽真空除去溶剂,得到新型二元醇扩链剂(TMPLA)。将其由硅胶柱分离(洗脱剂为二氯甲烷:甲醇=20:1),收集单酯化组分,经旋转蒸发仪脱除溶剂得到目标产物,其产率为88.3%。

1.3 助成膜 n-PUD 的合成

先将N220真空脱水处理,加入到装有温度计、搅拌器和回流冷凝器的1000 ml的四口烧瓶中,封闭加料口,然后加入计量的IPDI,在75℃反应2~3 h,取样测定反应物中NCO的含量,接近理论值(二正丁胺法)时降温至70℃,滴加TMPLA进行扩链反应1 h,再将定量DMPA和TMP加入反应釜中,反应至NCO含量接近理论值,得到聚氨酯预聚体,反应过程中加入适量丙酮调节黏度,将预聚体冷却至40~50℃转移至分散桶,加TEA中和3 min,高速搅拌下加水乳化,再加入适量EDA扩链,最后真空脱去丙酮得到具有助成膜作用的新型聚氨酯水分散体(n-PUD)。并采用类似方法合成不同TMPLA/BDO比例的PUD。

1.4 分析与测试

1.4.1 FT-IR 红外分析 采用美国PERKIN ELMER公司Spectrum 2000傅里叶红外光谱仪,测定涂膜中基团特征峰的变化,测量范围:400~4000 cm^{-1} ,采用膜反射法测定。

1.4.2 核磁共振(NMR)分析 采用德国Bruker公司AVANCE 400型核磁共振光谱仪进行测试,所用溶剂为氘代二甲基亚砜。

1.4.3 乳液粒径测试 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:0.6~6000 nm,温度:25℃。

1.4.4 聚合物乳液低温成膜性测试 按GB/T 9267—88要求的方法在BGD 451最低成膜温度测试仪上测试MFT,其中PUD/PA1质量比为15/85,比较MFT数值来判断n-PUD的助成膜能力。

低温成膜性能:先将不同比例的PUD与PA共混,将共混物和玻璃板预先置于5℃条件下至少16 h,取出后用150 μm 湿膜制备器在玻璃板上制膜,然后置于5℃控温箱内干燥24 h,观察涂膜是否有开裂、发白和粉化等现象。改变PUD添加量,直到共混物在5℃能形成平整透明薄膜,记录共混乳液中最小PUD质量分数 $w(\text{PUD})$,作为PUD助成

膜能力判断依据。

1.4.5 胶膜耐介质性能测试 干燥薄膜制成尺寸为 $60\text{ mm} \times 60\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的试样, 分别将胶膜置于去离子水中浸泡 8 d 或 95% 的乙醇溶液中浸泡 24 h, 擦干表面水或乙醇后分别按式 (1) 和式 (2) 测定胶膜的吸介质率 ($W_{A/E}$, %) 和耐介质失重率 ($W_{X/Y}$, %)。

$$W_{A/E} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$W_{X/Y} = \frac{W_0 - W_2}{W_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, W_0 、 W_1 和 W_2 分别为胶膜的初始质量、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。

1.4.6 透射电镜 (TEM) 分析 将复配漆液样品稀释一定倍数, 加入少量磷钨酸溶液进行染色, 然后浸涂在铜网上, 用 JEM-1010 透射电镜观察乳胶粒的微观形态并拍照。

1.4.7 扫描电镜 (SEM) 分析 采用 Hitachi (日立) S-3700N 扫描电子显微镜观察复配涂膜外观形貌并拍照, 背散射电子分辨率: 4.0 nm (低真空: 6 Pa , 30 kV); 放大倍率: $5 \sim 300000$ 倍。

1.4.8 其他性能测试 乳液黏度测试采用 Brookfield RVF 型旋转黏度计, 依照 ASTM D2196—1986 进行测定; 固体质量分数的测定: 按 GB/T 1725—1979 (1989) 进行; 涂膜光泽度采用科仕佳光电仪器研究所 WGG60-E4 型光泽度仪, 根据 GB 49873.6—85 测试; 涂膜硬度采用天津市材料试验机厂的 QBY 摆杆式涂膜硬度计, 根据 GB/T 1730—93 测试; 耐水性和耐乙醇泛白性测试按照 GB/T 4893.1—2005 测试; 涂膜表干、实干时间按 GB/T 1728—1979 进行; 铅笔硬度按 GB 6379—2006 进行; 涂料 VOC 含量测定按行业标准 HJ/T 201—2005 中的气相色谱法测试。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 中谱线 a 为 TMPLA 红外谱图, 在 3428 cm^{-1} 的宽峰为羟基的特征吸收峰, 1713 cm^{-1} 为酯键的特征峰, 说明发生了酯化反应; 谱线 b 对应为以 TMPLA 为扩链剂合成的 n-PUD 的红外谱图, 由图中可以看出, 在 3336 cm^{-1} 和 1548 cm^{-1} 出现了 —NH 的特征吸收峰, 其中羟基峰消失, 说明 TMPLA 已经成功引入到聚氨酯链段。表明合成得到了预期的 n-PUD 结构。

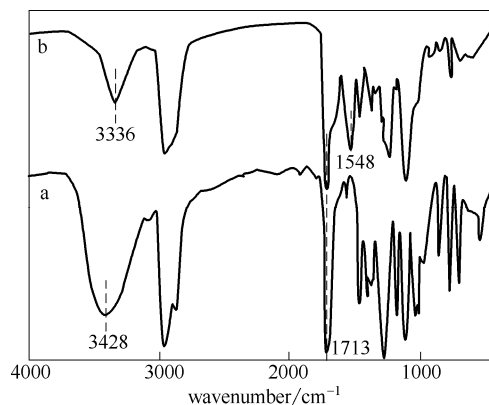


图 1 TMPLA 与 n-PUD 的红外谱图

Fig.1 FT-IR spectra of TMPLA and n-PUD

2.2 TMPLA 核磁共振分析

TMPLA 的 ^1H NMR 与 ^{13}C NMR 谱图如图 2 和图 3 所示。由图 2 氢谱可见, 与季碳原子相连的 9 和 11 位置 H 的化学位移不同, 说明 TMP 上的羟基与月桂酸 LA 发生了反应, 生成了酯基。图 3 碳谱也证明了这一反应的发生, 产物的结构与预期设计的目标产物相一致, 表明合成得到了预期的新型二元醇扩链剂 TMPLA。

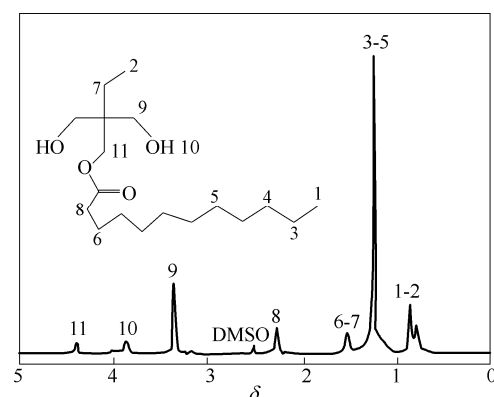


图 2 TMPLA 的 ^1H NMR 谱图

Fig.2 ^1H NMR spectra of TMPLA

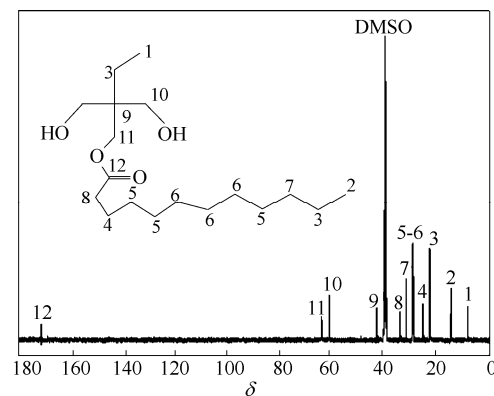


图 3 TMPLA 的 ^{13}C NMR 谱图

Fig.3 ^{13}C NMR spectra of TMPLA

2.3 影响 n-PUD 助成膜能力因素探讨

2.3.1 NCO/OH 摩尔比对 n-PUD 助成膜性能的影响 选用软段/硬段比例为 50/50(即 N220 为 50%), DMPA 用量为 5%, 按照 1.3 节工艺合成助成膜 n-PUD, 考察 NCO/OH 摩尔比对 n-PUD 性能的影响, 实验结果列于表 1。

表 1 NCO/OH 摩尔比对 n-PUD 性能的影响

Table 1 Influence of NCO/OH molar ratio on properties of n-PUD

$n_{\text{(NCO)}/n_{\text{(OH)}}$	Viscosity /mPa · s	Particle size/nm	MFT/°C	w(n-PUD)/%
1.1	20	68	30.2	30
1.3	210	53	31.0	35
1.5	170	55	31.2	35
1.7	880	78	34.3	40
1.9	1410	104	35.8	50

由表 1 可见, 当 NCO/OH 摩尔小于 1.1 时, 制备的预聚体黏度相对较大, 乳化困难, 粒径较大; 随 NCO/OH 摩尔比增大, 聚氨酯预聚物残留的 NCO 基含量增大, 乳化时与水及乙二胺反应生成的刚性脲键结构增多, 脲键形成三维氢键作用力比氨基甲酸酯键大, 聚合物氢键作用增强, 预聚体黏度相对较小, 分散较容易, n-PUD 粒径减小。但 NCO/OH 摩尔比超过 1.7 时, 过量 NCO 与水或乙二胺反应生成交联结构增多, 导致乳化困难, 分散体粒径变大, 外观变差。

表 1 表明复配乳液的 MFT 随 NCO/OH 摩尔比的减小而降低。当 NCO/OH 摩尔比由 1.9 降低至 1.5 时, 复配乳液的 MFT 由 35.8°C 降低至 31.2°C, 表明 n-PUD 的助成膜能力提高。这是因为随 NCO/OH 摩尔比增大, 聚氨酯预聚物残留的 NCO 基含量增大, 分子链中脲键单元增加, 不利于分子链的自由扩散运动与乳胶粒变形, 所以助成膜能力下降。另外, n-PUD 粒径随 NCO/OH 摩尔比降低而减小, 小粒径的 n-PUD 更易于填充在高 T_g 胶粒缝隙间, 提高其助成膜能力。表 1 还说明随 NCO/OH 比例增大, PA1 成膜所需最小 n-PUD 添加量增加, PUD 的助成膜能力下降。因此, NCO/OH 摩尔比选 1.3~1.5 为宜。

2.3.2 软段/硬段质量比对 n-PUD 助成膜性能的影响 选用 NCO/OH 摩尔比为 1.3, DMPA 用量为 5%, 按照 1.3 节工艺合成助成膜 n-PUD, 考察软段/硬段质量比对 n-PUD 性能的影响律, 这里 PUD 软段指聚醚 N220, 硬段指除聚醚之外部分, 实验结果列于表 2。

表 2 软段/硬段比例对 n-PUD 性能的影响

Table 2 Influence of proportion of soft /hard segment on properties of n-PUD

$m_{\text{(soft)}/m_{\text{(hard)}}$	Viscosity /mPa · s	Particle size /nm	MFT/°C	w(n-PUD)/%
45/55	50	92	32.5	40
50/50	212	83	30.9	35
55/45	247	72	29.9	30
60/40	316	70	29.5	30
65/35	419	63	28.9	30

由表 2 可知, 随软段比例提高, PUD 的平均粒径逐渐减小, 黏度呈增大趋势。随软段比例增加, 预聚体中 NCO 含量降低, 在分散阶段与水及乙二胺反应生成的脲键交联结构减少, 氢键作用减弱, 有利于乳化分散; 此外, 随软段含量增大, 分子链段变柔软, 在高剪切作用下容易被剪切成更小的颗粒, 因此粒径逐渐变小, 外观变好。但粒径越小, 粒子数目越多, 粒子比表面积增加, 相应地, 颗粒表面水化层体积随之增加, 因而黏度增大。

表 2 还表明复配乳液 MFT 随软段/硬段质量比增大呈降低趋势。当软段/硬段质量比由 45/55 升高至 55/45 时, 复配乳液的 MFT 由 32.5°C 降低至 29.9°C, 表明 PUD 的助成膜能力提高。因为随聚氨酯分子链中聚醚链段含量增加, 聚醚分子链柔顺性较好, 有利于链段的自由扩散和乳胶粒变形融合, 所以助成膜性能提高; 其次, PA 主链均由 C—C 单键组成, 分子链极性小, 而聚醚分子链的极性也比较小, 软段比例的提高有利于提高 n-PUD 与 PA1 的相容性, 进而提高 n-PUD 的助成膜性能; 最后, n-PUD 粒径的减小也有利于助成膜作用的提高。但是当软段比例过高制备助成膜 n-PUD 对复配涂膜硬度降低明显。因此, 软段/硬段质量比选 55/45 为宜。

2.3.3 TMPLA/BDO 摩尔比对 n-PUD 助成膜性能的影响 选用 NCO/OH 摩尔比为 1.3, 软段/硬段比例为 55/45, 改变 TMPLA/BDO 摩尔比, 按照 1.3 节工艺合成助成膜 n-PUD, 考察其对 n-PUD 性能的影响, 实验结果列于表 3。

由表 3 可见, 随 TMPLA/BDO 摩尔比的增大, n-PUD 平均粒径增大。当 TMPLA/BDO 摩尔比为 3/3 或 4/2 时, n-PUD/PA1 按固体分比 25/75 复配时能够在 5°C 条件下形成连续透明的涂膜, 说明引入 TMPLA 后 n-PUD 助成膜能力明显提高, 因 TMPLA 含有—C₁₁H₂₃ 长碳链侧基, 赋予 PUD 链段优异柔顺性, 易扩散填充到 PA 胶粒缝隙, 增塑并辅助 PA 成

表 3 TMPLA/BDO 摩尔比对 n-PUD 性能的影响

Table 3 Influence of TMPLA/BDO molar ratio on properties of n-PUD

$n_{\text{TMPLA}}/n_{\text{BDO}}$	Viscosity /mPa · s	Particle size/nm	MFT/°C	$w(\text{n-PUD})/\%$
0/2	247	60	29.9	30
2/4	200	75	27.8	30
3/3	178	84	24.9	25
4/2	155	90	24.0	25
5/0	120	140	24.3	30

膜；过多的 TMPLA 使得 PUD 亲水性下降，胶粒直径增大会降低助成膜能力；曾尝试引入油酸侧链，助成膜效果不如月桂酸。可能因为 TMPLA 引入到 PUD 链上，改变 PUD 对 PA 的增塑能力、亲水/油平衡和与 PA 的相容性，TMPLA 添加量过多或引入脂肪链过长皆不利于 PUD 助成膜能力的提高。结合表 3 中 MFT 数据说明 TMPLA/BDO 摩尔比由 0/2 增至 4/2 时，复配乳液 MFT 由 29.9°C 降至 24.0°C，验证了 TMPLA 对 n-PUD 助成膜能力的明显提高作用。TMPLA/BDO 最佳摩尔比选为 4/2。

2.4 助成膜 n-PUD 添加量对 MFT 的影响

以最佳配方参数： $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1.3$ ， $m_{\text{（软段）}}/m_{\text{（硬段）}} = 55/45$ ， $n_{\text{TMPLA}}/n_{\text{BDO}} = 4/2$ 合成的 n-PUD 与 PA1 按不同固体分比例复配，测试复配乳液的 MFT 数据，考察助成膜 n-PUD 添加量对复配乳液 MFT 的影响规律，如图 4 所示。

由图 4 可见，当 n-PUD/PA1 质量比由 0/100 增加到 25/75 时，复配乳液的 MFT 由 66°C 降至 4.5°C，能够在 5°C 条件下形成连续透明的涂膜，继续增加

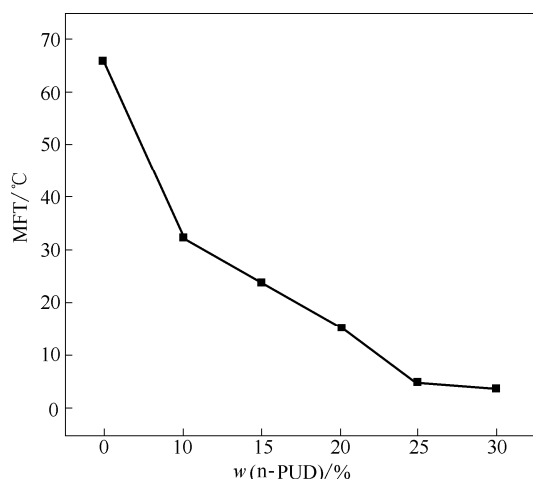


图 4 助成膜 n-PUD 添加量对复配乳液 MFT 的影响

Fig.4 Effects of assistant-film-forming n-PUD dosages on MFT of latex blends

n-PUD 用量时，复配乳液 MFT 下降不明显。这是因为当 n-PUD 添加量较少时，复配乳液中高 MFT 的 PA1 占主导，此时 PA1 为连续相，助成膜 n-PUD 为分散相，成膜温度较高；当 n-PUD 添加量逐渐接近 25% 时，可能是 PUD 已充分填充 PA1 乳胶粒缝隙，能充分发挥助成膜性能，降低复配体系 MFT 至 5°C 以下；当继续增大 n-PUD 的用量时复配乳液的 MFT 降低不明显。

2.5 复配乳胶粒径分布

以最佳配方参数合成的新型助成膜 n-PUD 与 PA1 按质量比 25/75 复配，测定复配前后乳液的粒径分布如图 5 所示。由图 5 可见，复配前后乳液粒径均为单峰分布，与复配前 n-PUD 和 PA1 相比较，复配后乳液的粒径分布变宽，复配后平均粒径为 113 nm，介于复配前 n-PUD (51 nm) 和 PA1 (129 nm) 之间，这说明复配乳液相容性好，能够稳定存在于同一体系中。

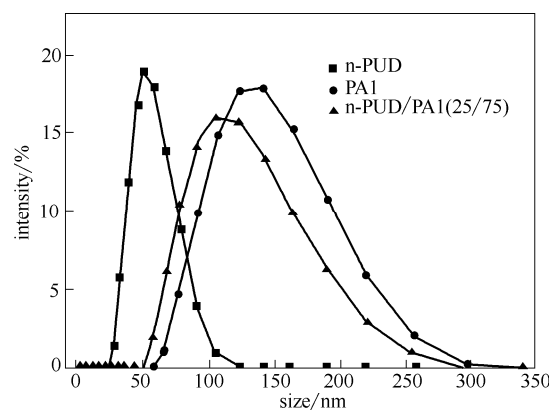


图 5 复配乳液粒径分布

Fig.5 Particle size distributions of latex blends

2.6 复配乳胶粒子形态及成膜微观结构

以最佳配方参数合成的新型助成膜 n-PUD 与 PA1 按质量比 25/75 混合均匀后，用 JEM-1010 透射电镜观察乳胶粒的微观形态并拍照，结果如图 6 所示。由图 6 可见，复配乳液乳胶粒子分布均匀，没有团聚现象，这说明复配乳液能够稳定存在于同一体系中；此外，由图中可以看出小粒径 n-PUD 分布在大粒径高 T_g 的 PA1 之间，因此，随着水分的挥发，颗粒之间相互靠近，n-PUD 填充在 PA1 颗粒周围的缝隙中形成连续相进而帮助其成膜。

将 PA1（添加 8%DPnB 小分子成膜助剂）与复配乳液（n-PUD/PA1 质量比为 25/75）在室温条件下制成涂膜，采用 Hitachi S-3700N 扫描电子显微镜观察它们外观形貌并拍照，如图 7 所示。由涂膜外

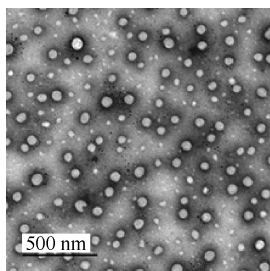
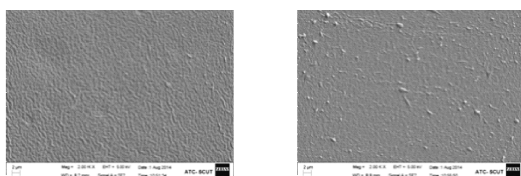


图6 复配乳液乳胶粒子 TEM 图

Fig.6 TEM image of latex blends



(a) pure PA1 film

(b) latex blend film

图7 涂膜的 SEM 图

Fig.7 SEM images of films

观形貌 SEM 图对比发现纯 PA1 与复配乳液均能够形成平整致密的涂膜, 有利于涂膜耐水性、耐化学品性等性能的提高。

2.7 涂膜性能测试

最佳配方的助成膜 PUD 合成参数为: $n_{(\text{NCO})}/n_{(\text{OH})} = 1.3$, $m_{(\text{软段})}/m_{(\text{硬段})} = 55/45$, $n_{(\text{TMPLA})}/n_{(\text{BDO})} = 4/2$, 将该配方参数下合成的 PUD 与 PA1 按质量比 25/75 复配, 测定复配乳液涂膜性能, 并与 PA1 乳液添加成膜助剂后的涂膜性能进行比较, 实验结果列于表 4。

表4 复配乳液的涂膜性能

Table 4 Properties of blended latex films

Property	PA1	$m(\text{PUD})/m(\text{PA1})=25/75$
w(DPnB)/%	8	0
tack free time/min	12	13
actual drying time/h	≤ 24	≤ 24
water absorption/%	7.8	7.1
alcohol absorption/%	16.5	20.0
pencil hardness	H-HB	B
gloss (60°)	72	84
VOC/ g · L ⁻¹	120	30

表4表明制备的 n-PUD 可以取代成膜助剂辅助常规高 T_g 的聚丙烯酸酯乳液成膜, 能大大降低水性涂料的 VOC, 虽稍微降低涂膜的硬度, 但复配乳液涂膜仍能满足水性木器涂料的使用要求。

3 结 论

合成了含长支链的新型二元醇扩链剂 TMPLA,

通过预聚体分散法合成新型水性聚氨酯分散体 (n-PUD)。研究得出以下结论。

(1) 随软/硬段质量比和 NCO/OH 摩尔比降低, PUD 的助成膜能力增强。

(2) TMPLA 改性对 n-PUD 的助成膜能力有明显提高作用。当 TMPLA/BDO 摩尔比为 4/2 时, 合成的 n-PUD 与 PA1 按质量比 25/75 复配时能够在 5 °C 下形成连续透明的涂膜。

(3) 获得较佳配方参数为: $n_{(\text{NCO})}/n_{(\text{OH})} = 1.3$, $m_{(\text{软段})}/m_{(\text{硬段})} = 55/45$, $n_{(\text{TMPLA})}/n_{(\text{BDO})} = 4/2$ 。制备的涂料的 VOC 含量低至 30 g · L⁻¹, 表明合成 PUD 可取代小分子成膜助剂, 制备超低 VOC 含量水性木器涂料。

符 号 说 明

W_A ——胶膜的吸水率, %

W_E ——胶膜的吸乙醇率, %

W_X ——胶膜在水中的失重率, %

W_Y ——胶膜在乙醇中的失重率, %

W_0 ——胶膜的初始质量, g

W_1 ——胶膜擦干表面介质后的质量, g

W_2 ——胶膜充分干燥脱除介质后的质量, g

W_3 ——干燥胶膜的初始质量, g

W_4 ——THF 抽取干燥后的胶膜质量, g

References

- [1] FASANO D M, FITZWATER S J, LAU W, *et al.* Diffusion of oligomers in latex systems—a route to low volatile organic compound (VOC) coatings [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2010, **88** (6): 500-513. DOI: 10.1139/V10-021.
- [2] GOIKOETXEA M, REYES Y, DE LAS HERAS ALARCON C M. Transformation of waterborne hybrid polymer particles into films: morphology development and modeling [J]. *Polymer*, 2012, **53** (5): 1098-1108. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.01.021.
- [3] 林美娜, 李晓, 张卫英, 等. 室温交联聚丙烯酸酯乳胶膜的制备及其渗透性能 [J]. *化工学报*, 2012, **63** (7): 2279-2284. DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2012.07.042.
- LIN M N, LI X, ZHANG W Y, *et al.* Preparation and permeability of ambient crosslinking polyacrylate latex film [J]. *CIESC Journal*, 2012, **63** (7): 2279-2284. DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2012.07.042.
- [4] YE Q, ZHAI L F, FAN N N, *et al.* Influence of emulsifiers on acrylate latex blends [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2013, **34** (6): 859-869. DOI: 10.1080/01932691.2011.648495.
- [5] WINNIK M A, FENG J R. Latex blends: an approach to zero VOC coatings [J]. *Journal of Coatings Technology*, 1996, **68** (852): 39-50.
- [6] 蒋硕健, 张斌, 李明谦. DCP(M)A、DPO(M)A 的性能特点与应用 [J]. *中国涂料*, 2005, **20** (3): 49-52. DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2005.03.020.
- JIANG S J, ZHANG B, LI M Q. Characteristics and uses of bicyclo

- pentenyl methacrylate and bicyclo pentenyl ethoxy ester [J]. *China Coatings*, 2005, **20** (3): 49-52. DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2005.03.020.
- [7] 穆锐, 朱凤凤. 核-壳苯丙微乳液最低成膜温度的研究 [J]. *化学与黏合*, 2010, **32** (1): 20-22, 27. DOI: 10.3969/j.issn.1001-0017.2010.01.006.
- MU R, ZHU F F. Study on minimum film forming temperature of core-shell styrene-acrylate microemulsion [J]. *Chemistry and Adhesion*, 2010, **32** (1): 20-22, 27. DOI: 10.3969/j.issn.1001-0017.2010.01.006.
- [8] SINGH K B, DEOGHARE G, TIRUMKUDULU M S. Cracking in soft-hard latex blends: theory and experiments [J]. *Langmuir*, 2009, **25** (2): 751-760. DOI: 10.1021/la802857q.
- [9] ELREBII M, MABROUK A B, BOUFI S. Synthesis and properties of hybrid alkyd-acrylic dispersions and their use in VOC-free waterborne coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, **77** (4): 757-764. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2013.12.016.
- [10] HASANZADEH I, MAHDAVIAN A R, SALEHI-MOBARAKEH H. Particle size and shell composition as effective parameters on MFFT for acrylic core-shell particles prepared via seeded emulsion polymerization [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, **77** (11): 1874-1882. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.06.018.
- [11] GEURTS J, OVERBEEK J B A. New waterborne acrylic binders for zero VOC paints [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2008, **5** (1): 57-63. DOI: 10.1007/s11998-007-9036-x.
- [12] SOLEIMANI M, HALEY J C, MAJONIS D, *et al.* Smart polymer nanoparticles designed for environmentally compliant coatings [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133** (29): 11299-11307. DOI: 10.1021/ja203080p.
- [13] 钟尚富, 朱延安, 瞿金清. 小粒径聚丙烯酸酯乳液的合成及助成膜性能 [J]. *精细化工*, 2014, **31** (10): 1275-1278.
- ZHONG S F, ZHU Y A, QU J Q. Synthesis and assistant-film-forming performance of polyacrylate emulsion [J]. *Fine Chemicals*, 2014, **31** (10): 1275-1278.
- [14] UDAGAMA R, DEGRANDI-CONTRAIRE E, *et al.* Synthesis of acrylic-polyurethane hybrid latexes by miniemulsion polymerization and their pressure-sensitive adhesive applications [J]. *Macromolecules*, 2011, **44** (8): 2632-2642. DOI: 10.1021/ma200073d.
- [15] 燕民翔, 朱延安, 瞿金清. 新型 TMPPs/非离子型水性聚氨酯的合成与性能 [J]. *化工学报*, 2014, **65** (6): 2393-2399. DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.06.060.
- YAN M X, ZHU Y A, QU J Q. Synthesis and properties of novel TMPPs/non-ionic waterborne polyurethane [J]. *CIESC Journal*, 2014, **65** (6): 2393-2399. DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.06.060.
- [16] 孙东成, 陈巧. 含有磺酸基/羧基高固含量聚氨酯分散体的合成与表征 [J]. *化工学报*, 2010, **61** (3): 778-783.
- SUN D C, CHEN Q. Synthesis and characterization of high solid content polyurethane dispersion containing carboxylic and sulfonic groups [J]. *CIESC Journal*, 2010, **61** (3): 778-783.