

研究论文

影响阴离子聚丙烯酸羟基树脂包覆 HDI 缩二脲
乳胶粒粒径的因素周新华¹, 涂伟萍², 胡剑青², 崔英德¹(¹ 仲恺农业技术学院化学与化工系, 广东 广州 510225; ² 华南理工大学化学工程研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 采用转相法制备了阴离子聚丙烯酸羟基树脂包覆 HDI 缩二脲乳胶粒. 用 TEM 观察了包覆乳胶粒形态结构, 分析了影响包覆乳胶粒粒径的影响因素. 结果表明, 乳胶粒呈现明显的核-壳结构, HDI 缩二脲被聚丙烯酸羟基树脂包覆. 聚丙烯酸羟基树脂分子量越大、溶剂极性越强, 乳胶粒粒径越小. 增加苯乙烯用量, 乳胶粒粒径随之先减小后增加, 苯乙烯质量分数为 10% 时粒径最小. 乳胶粒粒径随羟基含量的增加而增大. 当羟值为 60 mg KOH · g⁻¹ 时, 乳胶粒粒径随着丙烯酸含量的增加而减小; 当羟值在 90 mg KOH · g⁻¹ 以上时, 降低丙烯酸含量有利于乳液粒径的减小. 降低聚丙烯酸链间的氢键作用力, 增加羟基和 HDI 缩二脲间的氢键作用力, 能获得粒径小而均匀的包覆粒子.

关键词: 聚丙烯酸羟基树脂; 双组分水性聚氨酯; HDI 缩二脲; 包覆乳胶粒

中图分类号: TQ 320.6

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2006) 01-0180-06

Factors influencing HDI biuret particle size coated
by anionic polyacrylic hydroxyl resinZHOU Xinhua¹, TU Weiping², HU Jianqing², CUI Yingde¹

(¹ Department of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture
and Technology, Guangzhou 510225, Guangdong, China;

² Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: HDI biuret particle coated by anionic polyacrylic hydroxyl resin was prepared by using phase-inversion technique. The morphology of composite particle was investigated by TEM. The effects of molecule mass of polyacrylic resin, the nature of solvent, styrene (ST) content, hydroxyl value and acid value on composite particle size (D) were discussed. The result indicated that composite particle had a clear core-shell structure, with hydrophobic HDI biuret as core and acrylic resin as shell. D decreased with the increase of M_n . Using methyl amyl ketone as solvent, composite particles had bimodal particle size distribution; while using methoxypropyl acetate as solvent, composite particles had a single small particle size distribution. With the increase of ST content, D decreased first, and then increased. D reached minimum when ST content in initial monomers was 10%. D increased with the increase of hydroxyl value (HV). When HV was 60 mg KOH · g⁻¹, D decreased with the increase of acid value. While HV was above 90 mg KOH · g⁻¹, D increased with the increase of acid value. It was concluded that a small composite particle with narrow distribution could be obtained, by decreasing the hydrogen bond force among acrylic hydroxyl chains and increasing the hydrogen bond force between acrylic hydroxyl chain and HDI biuret.

Key words: polyacrylic hydroxyl resin; two-component waterborne polyurethane; HDI biuret; coated emulsion particle

引言

由聚丙烯酸羟基树脂和多异氰酸酯组成的溶剂型双组分聚氨酯性能优异、装饰性好,被广泛应用于汽车涂料、胶粘剂和皮革、织物处理剂等领域。随着世界环保法规的日益严格,20 世纪 90 年代中期以来,双组分水性聚氨酯体系成了人们的研究热点^[1]。憎水型多异氰酸酯难于在水中分散,添加溶剂降低固化剂黏度并采用强烈分散设备^[2,3],能强迫固化剂在水性聚丙烯酸树脂中的分散,但同时也提高了体系 VOCs,且乳液稳定性差。采用特殊的喷涂装备^[4],可提高固化剂在水中分散的稳定性,但使用不便,应用受到限制。使用非离子^[5]或阴离子^[6,7]对固化剂进行亲水改性,可制得水可分散型多异氰酸酯,但存在耐水性和交联密度降低的缺点。另一种方法是将聚丙烯酸羟基树脂和憎水性固化剂混合,搅拌并加水稀释,使体系由 W/O 转相为 O/W,憎水性固化剂被羟基树脂包裹而稳定分散于水中。Lay 等^[8]以四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯与三羟甲基丙烷加成为固化剂,研究了聚丙烯酸羟基树脂对双组分聚氨酯涂膜性能的影响,Flori 等^[9]研究了该体系粒径分布对涂膜性能的影响,但以四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯加成为固化剂时,涂膜膜脆,常温干燥速度慢,且价格较贵。本文以原料易得的 HDI 缩二脲为固化剂,用阴离子聚丙烯酸羟基树脂对其包覆而使之分散于水中。研究了影响阴离子聚丙烯酸羟基树脂包覆 HDI 缩二脲乳胶粒粒径的因素,并对其包覆机理进行分析,旨在将憎水性的 HDI 缩二脲不经特殊分散而直接应用于双组分水性聚氨酯涂料中。

1 实验

1.1 实验试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、丙烯酸丁酯(BA)、苯乙烯(ST)、丙烯酸(AA)、丙二醇甲醚乙酸酯(MPA)、甲基戊基酮(MAK)、二叔丁基过氧化物(DTBP)均为工业级,进口分装;二甲基乙醇胺(DMEA)、正十二硫醇(DDM)为分析纯,广州市光华化学试剂公司提供;HDI 缩二脲,工业级,德国拜耳公司产品。

1.2 阴离子聚丙烯酸羟基树脂的合成及包覆乳胶粒的制备

将溶剂投入装有搅拌桨、冷凝管的 500 ml 四

口瓶中,升温至回流温度,然后将丙烯酸酯类单体、正十二硫醇和二叔丁基过氧化物的混合物装入恒压漏斗,在 2~4 h 内滴入四口瓶,滴加完毕后补加少量二叔丁基过氧化物并保温 2 h,随后降温至 60℃加入二甲基乙醇胺,即得阴离子聚丙烯酸羟基树脂。

将 10 份阴离子聚丙烯酸羟基树脂加入混合器,然后加入 4 份 HDI 缩二脲,经手搅拌,随后不断加入蒸馏水稀释,即得阴离子聚丙烯酸羟基树脂包覆 HDI 缩二脲乳液。

1.3 性能测试

粒径分析:将乳液用去离子水稀释至一定浓度后,采用 ZS Nano S 型纳米粒度分析仪测试 Z 均粒径。

TEM 分析:以磷钨酸对稀释后的乳液进行染色后,在 JEM-100CX II 型透射电镜上观察并拍片。

GPC 分析:树脂分子量应用凝胶渗透色谱仪(Hewlett Packard 1100)测定,分离柱 PLGEL 10 μ MIXED* B $\times$ 3 高交联球形聚苯乙烯-二乙烯苯的聚合物柱;流动相:四氢呋喃(THF),流速为 1.0 ml $\cdot$ min⁻¹。

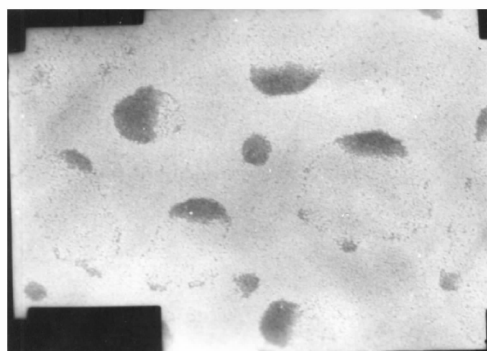
2 结果与讨论

2.1 包覆乳胶粒形态结构

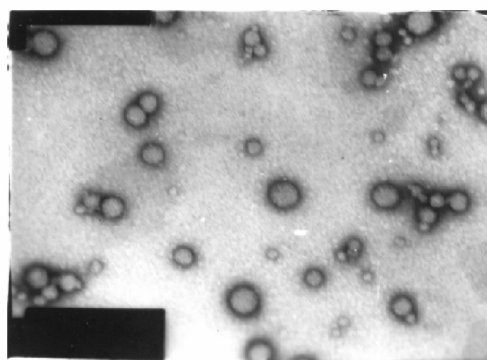
图 1(a) 是聚丙烯酸羟基树脂直接用水稀释得到的乳胶粒透射电镜照片。从图 1(a) 可见,外形不规则的聚丙烯酸羟基树脂乳胶粒分深色和浅色两部分,其中深色部分为磷钨酸染色的聚丙烯酸羟基树脂相,该多相结构表明聚丙烯酸羟基树脂乳胶粒中含有相当量的水,发生了不完全相转化。这是因为聚丙烯酸羟基树脂中含有大量的亲水性羟基基团,在加水稀释转相时,分布在羟基富集区的水未来得及转相,而被包埋在乳胶粒中,乳胶粒由聚丙烯酸羟基树脂富集相和水富集相两部分组成。图 1(b) 是在聚丙烯酸羟基树脂中加入 HDI 缩二脲,而后用水稀释的乳胶粒外形。该乳胶粒呈规则球形,且具有明显的核-壳结构,浅色部分的核为憎水性 HDI 缩二脲,壳为亲水性强的聚丙烯酸羟基树脂,HDI 缩二脲被聚丙烯酸羟基树脂包覆而分散于水中。

2.2 包覆 HDI 缩二脲乳胶粒粒径的影响因素

2.2.1 聚丙烯酸羟基树脂分子量对粒径的影响



(a) polyacrylic hydroxyl emulsion particle (×80000)



(b) composite emulsion particle (×80000)

Fig. 1 TEM photos of polyacrylic hydroxyl emulsion particle and composite emulsion particle

高羟基含量聚丙烯酸树脂分子链间存在大量氢键作用力,通过分子链重排会形成氢键富集区。低黏度 HDI 缩二脲加入聚丙烯酸羟基树脂后,存在溶剂并在搅拌作用下,两者能均匀分散,但由于极性的差异,混合物会发生 HDI 缩二脲相和高羟基聚丙烯酸树脂相间的微相分离。两者间的微相分离越严重,经水稀释后聚丙烯酸羟基树脂对 HDI 缩二脲的包覆效果越差,得到包覆乳胶粒粒径越大。聚丙烯酸羟基树脂分子量对包覆乳胶粒粒径影响如图 2 所示。从图 2 可知,聚丙烯酸羟基树脂分子量越大,包覆乳胶粒粒径越小,聚丙烯酸羟基树脂对 HDI 缩二脲的包覆效果越好。这是因为,聚丙烯酸羟基树脂分子量越大,聚丙烯酸树脂分子链自身因氢键而发生重排的阻力也越大,氢键富集程度越低,加入 HDI 缩二脲后, HDI 缩二脲和聚丙烯酸树脂分子链间的氢键力越大,两相间发生微相分离的程度越低,经水稀释后,聚丙烯酸羟基树脂对 HDI 缩二脲包覆效果越好,乳胶粒粒径越小。

2.2.2 溶剂极性对粒径的影响 溶剂对聚丙烯酸

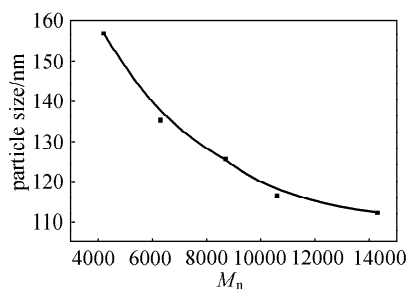
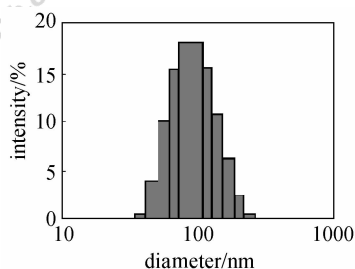


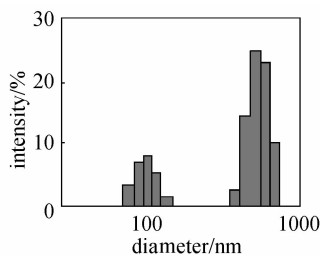
Fig. 2 Effect of molecular mass on particle size

羟基树脂的溶解性及黏度起着调节、平衡的作用,对于聚丙烯酸羟基树脂-HDI 缩二脲混合体系而言,溶剂还影响着两者的相容性和水溶性。本文以沸点相近的甲基戊基酮 (147~153℃) 和丙二醇甲醚乙酸酯 (140~150℃) 为溶剂 (20℃下每 100 g 水中的溶解度分别为 0.5 g 和 20.0 g),考察了溶剂极性对包覆乳胶粒粒径的影响,见图 3。从图 3 可以看出,使用具有适当水溶性的丙二醇甲醚乙酸酯作溶剂,能有助于聚丙烯酸羟基树脂对 HDI 缩二脲的乳化,得到的乳液外观呈水白色,粒径为 97.12 nm,粒径分布窄。而采用水溶性差的甲基戊基酮作溶剂,乳液外观为乳白色,粒径呈双峰分布,其中少量被乳化的 HDI 缩二脲粒子在 70~150 nm 分布,大部分 HDI 缩二脲在水稀释过程中聚集、分相,而呈大颗粒聚集态分散在水中,放置数十分钟后即发生沉降。这是因为溶剂的极性决定了聚丙烯酸羟基树脂分子链的伸展程度和聚集态。极性溶剂丙二醇甲醚乙酸酯的醚基可与聚丙烯酸羟基树脂分子链的羟基作用,减弱聚丙烯酸羟基树脂分子链间羟基产生的氢键作用力,使聚丙烯酸羟基树脂分子链在溶剂中有较大的伸展,加入 HDI 缩二脲时, HDI 缩二脲极易进入链段氢键聚集区,提高两相的混溶性,加水分散后,聚丙烯酸羟基树脂就能充分乳化 HDI 缩二脲,得到的包覆乳胶粒粒径小,粒径分布窄。

2.2.3 苯乙烯用量对粒径的影响 聚苯乙烯的玻璃化温度 T_g 与聚甲基丙烯酸甲酯的相近,为 100℃,从共聚物膜硬度来考虑,苯乙烯完全可取代甲基丙烯酸甲酯。按化学基团贡献法得到苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的色散溶解度参数 $\delta_d/J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$ 、极性溶解度参数 $\delta_p/J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$ 、氢键溶解度参数 $\delta_h/J^{1/2} \cdot cm^{-3/2}$ 分别为 20.578、1.271、0 和 17.46、5.983、9.245^[10],苯乙烯分子间不存在氢键作用力。本文将苯乙烯部分取代甲基丙烯酸甲



(a) particle distribution with MPA



(b) particle distribution with MAK

Fig. 3 Effect of solvent on particle distribution

酯，参与丙烯酸酯类单体共聚合，目的在于减少分子链上酯基的数量，以减弱聚丙烯酸羟基树脂分子链间的氢键作用力，结果如图 4 所示。从图 4 可知，随着苯乙烯用量的增大，包覆乳胶粒先减小后增加，苯乙烯用量在 10% 左右得到的包覆乳胶粒粒径最小，即表明此时聚丙烯酸羟基树脂对 HDI 缩二脲的包裹效果最佳。这是因为苯乙烯用量在 10% 以下时，随着苯乙烯用量的增加，甲基丙烯酸甲酯用量减少，聚丙烯酸羟基树脂分子间的氢键作用力降低，同时悬挂于侧链的苯环对聚丙烯酸羟基树脂分子间的氢键形成产生了空间位阻，降低了聚丙烯酸羟基树脂分子间的氢键作用力。此时，加入的低黏度小分子 HDI 缩二脲，可通过—NH—和聚丙烯酸羟基树脂的羰基产生的氢键，增加两相的相容性，从而提高了聚丙烯酸羟基树脂对 HDI 缩二脲的乳化能力。当苯乙烯质量分数增加到 10% 以上时，大量苯环的存在不但降低了聚丙烯酸羟基树脂的羰基浓度，而且使 HDI 缩二脲和聚丙烯酸羟基树脂分子链间形成氢键作用力的阻力增加，两相相容性变坏，聚丙烯酸羟基树脂对 HDI 缩二脲包覆效果变差，从而导致包覆乳胶粒粒径变大。

2.2.4 聚丙烯酸树脂亲水基团含量对粒径的影响 固定聚丙烯酸羟基树脂的玻璃化温度及中和度不变，考察了亲水基团含量对包覆乳胶粒粒径的影响（表 1）。从表 1 可见，聚丙烯酸树脂羟基含量增加，包覆乳胶粒粒径随之增加。丙烯酸含量对包覆

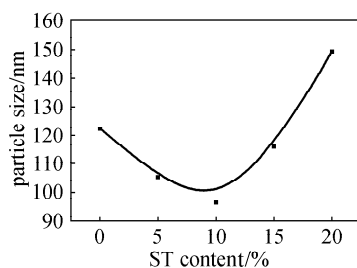


Fig. 4 Effect of ST content on particle size

乳胶粒粒径的影响表现得较为复杂：当羟值为 60 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ 时，包覆乳胶粒随着丙烯酸含量的增加而减小；当羟值在 90 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上时，降低丙烯酸含量有利于包覆乳胶粒粒径的减小。这是因为 HDI 缩二脲被聚丙烯酸羟基树脂包覆而得以分散，可将聚丙烯酸羟基树脂看作高分子乳化剂，聚丙烯酸羟基树脂的 HLB_1 值和 HDI 缩二脲的 HLB_2 值越接近，前者对后者的包覆效果越好，HDI 缩二脲在水中分散越稳定。根据 Hensen 理论，—OH 和 —COOH 的偶极力分量基团贡献值 $F_{\text{pi}}/J^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} \cdot \text{mol}$ 、氢键力分量基团贡献值 $E_{\text{hi}}/J \cdot \text{mol}^{-1}$ 分别为 500、20000 和 420、10000^[11]，—OH 和 —COOH 属强极性基团，聚丙烯酸羟基树脂的亲水性是羟基和羧酸盐的贡献之和。低羟值（60 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ ）时， HLB_1 值较小，随着羧酸盐浓度的增加， HLB_1 值增大，聚丙烯酸羟基树脂水溶性增加，乳胶粒在水中分散效果增强，包覆乳胶粒变小。高羟值（90 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上）时， HLB_1 值较大，聚丙烯酸羟基树脂已具有足够的水溶性，此时羧酸盐含量增加， HLB_1 值增大， HLB_1 值和 HLB_2 值偏离变大，表现为乳胶粒包覆效果变差，包覆乳胶粒粒径变大。

Table 1 Effect of hydrophilicity of acrylic resin on particle size

Hydroxyl value / $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$	T_g / $^{\circ}\text{C}$	Neutral / %	Acid value / $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$	Particle size / nm
60	0	85	40	104.2
			50	93.3
90	0	85	30	96.6
			40	123.2
120	0	85	20	122.3
			30	137.0
			40	158.3

2.3 阴离子聚丙烯酸羟基树脂包覆 HDI 缩二脲乳胶粒因素的包覆机理

离聚体是聚合物非极性主链上悬挂少量盐基呈

两亲性质的聚合物,盐基的亲水性起表面活性剂的作用。对于离聚体在有机溶剂中的聚集态结构,人们提出了许多模型,包括微离子点阵模型、各向同性模型和两相结构模型。对于本体系的聚丙烯酸羟基树脂而言,聚合物分子链之间存在大量的氢键作用力,如羟基之间、羟基和酯基之间等。用二甲基乙醇胺中和后的阴离子聚丙烯酸羟基树脂为离聚体溶液,离聚体在有机溶剂中含离子链段和反离子通过库仑力作用会形成一种链段微离子点阵^[10]。因此,阴离子聚丙烯酸羟基树脂中存在微离子点阵富集区、氢键富集区和非极性富集区,其示意图见图 5。

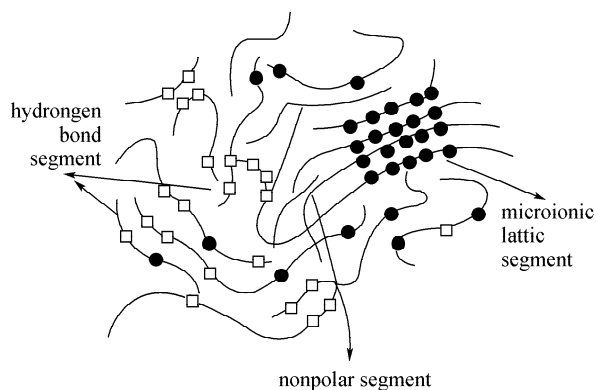


Fig. 5 Schematic diagram of anionic polyacrylic hydroxyl resin

对于离聚体的水稀释过程^[12],在加水稀释的最初阶段,水进入微离子点阵富集区,导致微离子点阵解聚集,同时引起疏水链段部分的迅速聚集,随着水的不断加入,疏水链段不断聚集开始形成分散相颗粒,而水形成连续相,最终得到离聚体水乳液。

在阴离子聚丙烯酸羟基树脂中加入 HDI 缩二脲后,憎水性 HDI 缩二脲主要分布在非极性区,少量 HDI 缩二脲通过氢键作用力分散在氢键富集区。HDI 缩二脲在氢键富集区分散的数量越大,其在聚丙烯酸羟基树脂中分散的越均匀,水稀释后得到的包覆乳胶粒粒径越小,粒径分布越均匀。在该混合体系中,存在羟基和聚丙烯酸链酯基、羟基和缩二脲分子酯基间两种相互竞争的氢键作用力,羟基和聚丙烯酸链酯基氢键作用力越大,羟基和缩二脲分子酯基间形成的氢键力越弱;相反,羟基和缩二脲分子酯基间形成的氢键力则越强。羟基和 HDI 缩二脲间的氢键数目越多,则 HDI 缩二脲和聚丙烯酸羟基树脂的相容性越好, HDI 缩二脲越

不易发生聚集、分相,水分散后的包覆乳胶粒粒径也越小。

按照上述对包覆粒子形成过程分析,对包覆乳胶粒粒径影响因素的结果可解释为:聚丙烯酸羟基树脂分子量越大,聚丙烯酸分子链间形成氢键的位阻也越大,加入分子量相对较小的 HDI 缩二脲后, HDI 缩二脲和聚丙烯酸分子链间的氢键力越大,得到包覆乳胶粒粒径越小;强极性溶剂丙二醇甲醚乙酸酯含有大量羰基,它能嵌入聚丙烯酸羟基树脂氢键富集区,减弱聚丙烯酸分子链间的氢键作用力,有利于 HDI 缩二脲和聚丙烯酸分子链间氢键的形成;以苯乙烯代替甲基丙烯酸甲酯能降低聚丙烯酸酯分子链间的氢键作用力,从而相应增加了 HDI 缩二脲和羟基之间的氢键力;随羟基含量的增加,聚丙烯酸树脂氢键富集区密度增加, HDI 缩二脲在非极性区大量发生聚集、分相,加水后导致包覆乳胶粒粒径变大。

3 结 论

(1) TEM 分析表明,阴离子聚丙烯酸羟基树脂包覆 HDI 缩二脲乳胶粒具有明显的核-壳结构。

(2) 聚丙烯酸羟基树脂分子量越大,包覆乳胶粒粒径越小。

(3) 以甲基戊基酮为溶剂,包覆乳胶粒粒径大且呈双峰分布,而用强极性的丙二醇甲醚乙酸酯作溶剂,得到的包覆乳胶粒粒径小,粒径分布窄。

(4) 增加苯乙烯用量,乳胶粒粒径随之先减小后增加,苯乙烯质量分数为 10% 时包覆效果最好。

(5) 包覆乳胶粒粒径随羟基含量的增加而增大;当羟值为 $60 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,包裹乳胶粒粒径随着丙烯酸含量的增加而减小;当羟值在 $90 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上时,降低丙烯酸含量有利于乳胶粒粒径的减小。

References

- [1] Wicks Z W Jr, Wicks D A, Rosthauser J W. Two package waterborne urethane systems. *Progress in Organic Coatings*, 2002, **44**: 161-183
- [2] Reiff H. US, 5258452. 1993-11-02
- [3] Dell W, Kubitz W, Liebsch D. US, 4994541. 1991-

- 02-19
- [4] Kahl L, Bock M. Waterborne two-component PU clear coats for automotive coatings; development of raw materials and mixing technology. In: Proceeding of 3rd Nurnberg Congress. Nurnburg, Germany, 1995: 13-15
- [5] Renk C A, Schwartz A J. Fast drying, ultra low volatile org. compd. (VOC), two-component waterborne polyurethane coatings for the wood industry. In: Proceedings of the Waterborne High-solids Powder Coating Symposium. New Orleans, LA, 1995: 266-276
- [6] Mosbach J, Laas H J, Kubitza W. US, 5098983. 1992-03-24
- [7] Aberle H Karl. US, 5583176. 1996-12-10
- [8] Lay D A, Flori D E, Quinn R J. Optimization of acrylic polyols for low VOC two-component water reducible polyurethane coatings using tertiary polyisocyanate crosslinkers. *Progress in Organic Coatings*, 1999, **35**: 109-116
- [9] Flori D E, Ley D A, Quinn R J. Effect of particle size distribution on the performance of two-component water-reducible acrylic polyurethane coatings using tertiary polyisocyanate crosslinkers. *Journal of Coatings Technology*, 2000, **902** (72): 63-69
- [10] Liao Bing (廖兵), Cong Guangmin (丛广民), Huang Yuhui (黄玉惠), Zhao Shulu (赵树录). Studies on waterborne emulsion of ionomer—the characterization of phase inversion of lightly sulfonated polystyrene during emulsification process. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1997, **3**: 300-306
- [11] Xia Zhengbin (夏正斌), Tu Weiping (涂伟萍), Yang Zhuoru (杨卓如), Chen Huanqin (陈焕钦). Application of solubility parameters in the development of high performance acrylic-urethane coatings. *Journal Chemical Engineer of Chinese Universities* (高校化学工程学报), 2001, **15** (1): 88-92
- [12] Yang Z Z, Xu Y Z, Zhao D L, Xu M. Preparation of waterborne dispersions of epoxy resin by the phase-inversion emulsification technique. *Colloid. Polym. Sci.*, 2000, **278**: 1103-1108