

# 室温自交联乳液交联反应类型研发进展

任芳, 陈晓农\*, 夏宇正, 石淑先

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京, 100029)

**摘要:** 对近年来室温自交联乳液这一研究领域进行了综合论述, 按照不同的交联反应类型, 主要介绍了国内外室温自交联乳液体系的特点、交联机制、研发状况及存在问题。

**关键词:** 聚合物乳液, 室温自交联, 交联类型, 反应机理, 研究进展

\* 通讯联系人, Email: chenxn@mail.buct.edu.cn

## 1 引言

随着人们对环境与健康意识的日益增强, 传统的有机溶剂型涂料因污染严重、能耗高等缺点而逐渐为新型水性涂料所取代。以丙烯酸酯为基本原料制备的水性涂料, 由于其明显的环境保护优越性及众多优良的使用性能而受到越来越多的关注。

同时, 为了改善涂膜的物理机械性能, 乳液成膜干燥后形成交联结构已成普遍要求, 通过交联使涂膜具有良好的耐水、耐热、耐酸碱性、耐污性及机械强度。为此, 要求乳液须具有交联活性。常温交联体系一般为双组分体系, 双组分体系使用极为不方便, 交联剂必须在施工时加入, 操作难度大, 各批次之间的质量难以一致, 而且使用期较短暂。高温交联体系可以获得单组分包装, 但是采用高温交联会使其应用领域受到很大限制, 且高温能耗也是一个必须考虑的经济因素。因此, 在反应型乳液产品中, 室温自交联乳液产品因使用方便、节能、污染少、用途广泛而成为水基涂料的研发热点, 出现了大量报道和专利。这类自固化乳液是潜固化单组分包装的乳液, 湿态时乳胶粒处于分散状态, 不发生反应, 施用后因水分挥发、乳胶粒融合成膜, 不同活性基团相互接触而反应生成交联固化的聚合物膜。这种乳液的主要优点是施用前无需添加额外成分、无需现场调配、固化时无需加热, 极大地扩展了其应用范围。

但是由于种种原因, 特别是贮存稳定性欠佳的问题, 使得目前真正具有适用价值的室温自交联乳液产品为数甚少<sup>[1]</sup>。因此, 研发具有高贮存稳定性的新型室温自交联乳液有着迫切的社会需求。近年, 建筑、装修、家具等行业迅速发展, 涂料和粘合剂消耗量猛增, 开发环保型室温自交联乳液涂料和粘合剂具有重大现实意义。

## 2 国内外现状及发展趋势

本文按不同的交联反应类型, 重点介绍近年来国内外室温自交联乳液体系的特点、研发状况和存在

问题。

## 2.1 物理交联型<sup>[2]</sup>

通过二价或多价金属离子与分子链羧酸侧基的离子键交联, 或通过分子链间的氢键交联。常用方法是将不饱和羧酸或含螯合基团的单体引入共聚乳液体系中, 再按一定当量比在该共聚乳液中加入稳定的金属离子配合物或金属氧化物, 构成离子交联性乳液。这种乳液的涂膜不耐酸碱, 耐水耐有机溶剂性能不佳。具有配位能力的高价金属盐类螯合交联亦有报道, 但因此类交联体系不稳定、与乳液的相容性差等问题, 使其应用受到诸多限制。

## 2.2 羰基/多胺(或联氨)交联型<sup>[3-7]</sup>

此体系由带羰基侧基的丙烯酸酯共聚乳液与多胺化合物、或带胺侧基的聚合物乳液、或带联氨端基的聚氨酯乳液混合制得。成膜时羰基与多胺(或联氨)反应生成亚胺(或脞)交联键, 其反应方程如 Fig.1 所示。

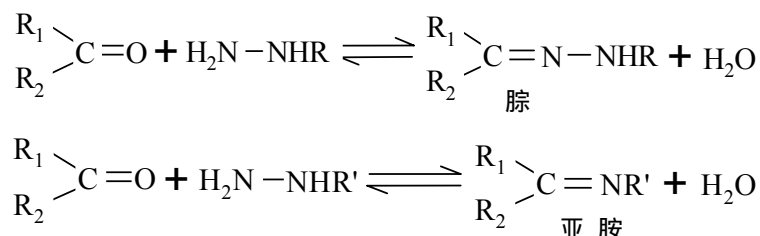


Fig.1. Reaction of carbonyl group with hydrazine

典型的含羰基功能单体是二丙酮丙烯酰胺(diacetone acrylamide), 其结构见 Fig.2, 通过它与其它单体共聚, 可制得具有反应性的乳液聚合物。由于两种功能基团反应活性均很高, 此类自固化单组分乳液的贮存稳定性不是太好。为解决此问题, Eastman 公司采用可挥发的酸与胺基反应(生成质子化的胺)将其保护起来, 乳液干燥成膜时, 酸逐步挥发使交联得以实现<sup>[4]</sup>。这种方法衍生的问题是挥发的酸可能对某些基材有腐蚀作用。另外, 亚胺和脞在受热或酸性条件下会发生逆反应而解交联, 涂膜的耐热耐酸性欠佳。在国内, 唐黎明等曾将此交联体系应用于室温固化丙烯酸酯涂料(溶剂型)<sup>[5]</sup>。

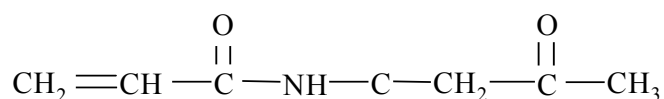


Fig.2. Structure of diacetone acrylamide

活泼羰基与酰肼基团的交联体系也是近年来的热点研究方向之一, 利用含有活泼羰基(如酮基或醛基)的化合物与活性适中的酰肼基团( $-NHNH_2$ )在酸性催化条件下发生脱水反应, 也可实现涂料的室温交联固化。酰肼基可通过小分子交联剂或聚合物的酰肼化反应引入, 活泼羰基则一般由可聚合的官能性单体提供。例如, 采用二丙酮丙烯酰胺作为功能性共聚单体在丙烯酸乳液分子中引入羰基, 羰基可以在常温酸催化下与酰肼脱水缩合 (Fig.3)。该体系一般在储存时用氨水调节乳液为碱性, 密封保存时体系可保持稳定, 使用时氨随水挥发, 体系 pH 值下降呈酸性, 交联反应得以发生, 即可得到高交联度的膜。涂膜室温干燥时间需 2h, 具有良好的耐水性、耐洗刷性和耐冻融性<sup>[6]</sup>。成时亮等分别合成了用酰肼

基封端的聚氨酯乳液和带酮羰基侧链的聚丙烯酸酯乳液, 二者混合复配成可室温交联乳液, 并且可在室温下储存较长时间。但是, 由于功能单体的价格较贵, 成本高, 使其应用受到一定的限制<sup>[7]</sup>。

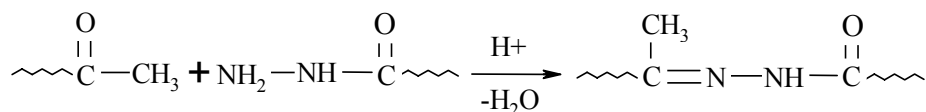


Fig.3. Reaction of carbonyl group with hydrazide

### 2.3 乙酰乙酸基(acac)/多胺(或联氨)交联型<sup>[8-10]</sup>

此类乳液与上述第 2.2 类相似, 但交联键是烯胺(enamine)结构, 它由乙酰乙酸基上的亚甲基活泼氢和乙酰羰基与胺(或联氨)脱水形成 (Fig.4)。典型的含乙酰乙酸基结构的功能单体是乙酰乙酸基乙基丙烯酸酯(acetoacetoxyethyl acrylate)。该体系自固化活性非常高, 也因此导致干燥成膜时, 乳胶粒表面很快发生交联, 而乳胶粒内部难有交联机会<sup>[8]</sup>。乙酰乙酸结构较易水解, 使得乳液的贮存期只有几个月。

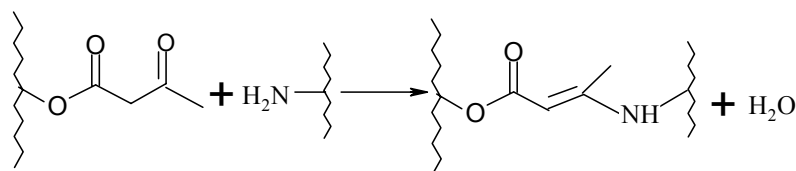


Fig.4. Reaction of acetoacetate with an amine

朱杨荣等人在合成丙烯酸类乳液中引入功能性单体乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯 (acetoacetoxyethyl methacrylate), 使聚合物链上带有酮羰基, 然后加入  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 交联剂, 制得室温自交联杂化硅丙乳液。该硅丙乳胶膜的耐水性、耐老化性、硬度及拉伸强度都得到了显著提高, 但未确切说明该体系的稳定贮存时间<sup>[10]</sup>。

### 2.4 迈克尔加成(Michael Addition)反应交联型<sup>[11,12]</sup>

此体系由带亚甲基活泼氢侧基的丙烯酸酯共聚乳液与带  $\alpha,\beta$  不饱和碳碳双键侧基的聚合物乳液混合制得, 如 Fig.5 所示。由于迈克尔反应是碱催化下活泼氢对  $\alpha,\beta$  不饱和碳碳双键的加成, 体系中还必须加入强碱, 如氢氧化钠、季铵碱。而不饱和碳碳双键侧基是双丙烯酸酯(diacrylate)共聚时未聚合的残余双键, 所得乳液实际上是预交联的乳液。由于强碱的存在, 丙烯酸酯结构单元很可能发生水解, 该自交联乳液的贮存期只有 1 个月。

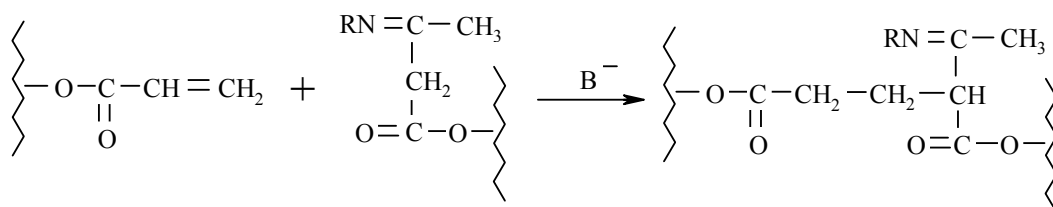


Fig.5. The Michael-addition reaction

### 2.5 硅氧烷水解缩合交联型<sup>[13-15]</sup>

此乳液体系是由带三烷氧基硅的单体与丙烯酸酯单体共聚得到的,其水相加有碱催化剂。早期(1970年代)所用功能单体是乙烯基三甲氧基硅。成膜时硅氧烷水解缩合形成 Si-O-Si 交联键,其形成过程见图.6。此体系的最大问题是在聚合和贮存期间硅氧烷过早发生水解交联,造成活性成分的损失和乳胶粒凝聚,使该类涂料的活化期和贮存期较短。近年,有报道通过细乳液聚合法制备大粒径乳胶粒以减少硅氧烷与水相接触来抑制水解<sup>[14]</sup>。增大烷氧基的烷基体积,利用空间位阻效应也可抑制水解,如采用乙烯基三异丙基氧基硅。但是,硅氧烷在干燥成膜之前的水解问题尚未从根本上解决。

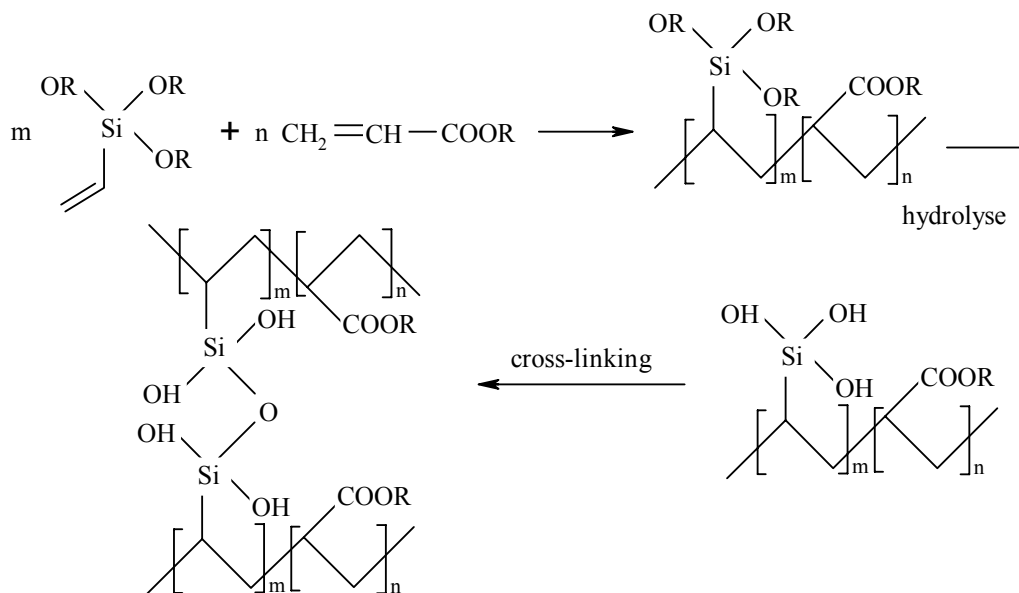


Fig.6. Schematic representation of alkoxy silane-based cross-linking mechanism

### 2.6 1,3-氧,氮杂-2-环戊烯(PO)/羧酸交联型<sup>[16-21]</sup>

此乳液由Dow化学公司于1983年首先开发,它由带PO侧基的丙烯酸酯共聚乳液与带羧酸侧基的聚合物乳液混合制得。成膜时,PO与羧酸形成酰胺-酯交联键(Fig.7),所使用的功能单体是2-异丙烯基-2-1,3-氧,氮杂-2-环戊烯(2-isopropenyl-2-oxazoline, IPO)。但是由于IPO易水解,聚合稳定性和贮存稳定性不好。Rasoul等发现苯环取代基可改善PO的耐水解性能,进而合成了2[4-(2-1,3-氧,氮杂-2-环戊烯基)苯氧基]-乙基甲基丙烯酸酯(2[4-(2-oxazoliny)phenoxy]-ethyl methacrylate, OPEM)用于替换IPO,并获得基于OPEM的室温自固化乳液的专利<sup>[20]</sup>。但该专利未提供乳液贮存期信息。

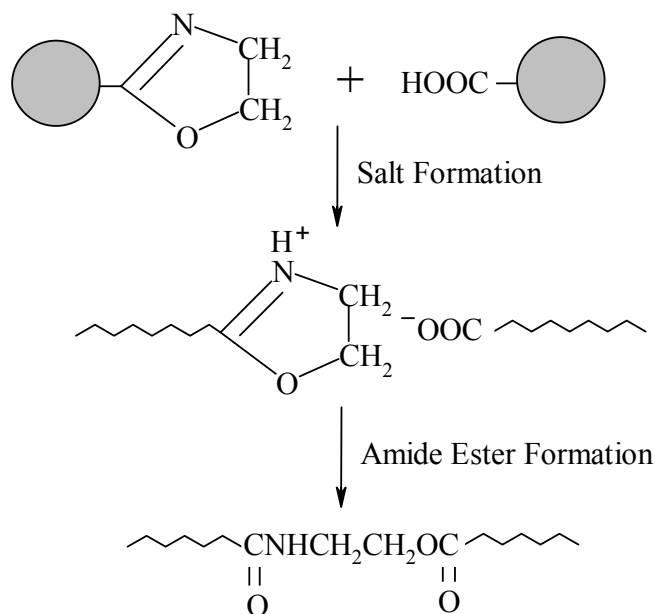


Fig.7. Reaction between oxazoline and carboxylic groups

Lee 分别制备了 IPO 与丙烯酸丁酯(BA)共聚乳液以及丙烯酸(AA)与 BA 共聚乳液, 聚合过程中含 IPO 共聚乳液 pH 值需控制在 8-9, 含羧基的共聚乳液 pH 值则调节到 3-4, 以保证乳液混合时的稳定性及室温下的交联成膜。此外, 二者的共混乳液在酸性催化剂存在下也可实现室温交联<sup>[21]</sup>。但是聚合功能单体制备困难、价格高制约了此交联类型的应用。

## 2.7 异氰酸酯(NCO)/胺交联型<sup>[22,23]</sup>

1990 年代, 美国 Cytec 公司开发了一种可加成聚合的异氰酸酯单体, 二甲基间-异丙烯基苄基异氰酸酯(dimethyl meta-isopropenyl benzyl isocyanate, TMI)。TMI 的异氰酸酯基团受到相邻的两个甲基保护, 因此在水中相对较稳定, 不会过早发生水解。在 TMI 与丙烯酸酯的乳液聚合中, 为了减少 TMI 含量、降低成本并且延长贮存期, 可以采取外加固化剂的方法, 如胺基封端的聚丁二烯螯合物, 该体系所得乳液可在 50℃ 下储存 30 天不变质。He 等用 TMI 与丙烯酸酯单体的共聚乳液和胺基封端的聚丁二烯乳液混合得到一种新型自固化乳液。其成膜交联是基于 NCO 侧基与胺基端基的反应 (Fig.8)。两类具反应活性的基团分别存在于不同的乳胶粒中, 随着水分的蒸发, 乳胶粒得以互相接触反应, 实现涂膜固化。尽管 TMI 中与 NCO 相邻的二个甲基提高了 NCO 在水中的稳定性, 所得自固化乳液的贮存性能仍然不佳, 30 天约有 10% 的 NCO 水解。

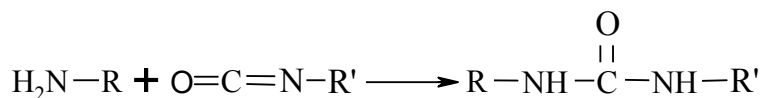


Fig.8. Reaction of isocyanate with an amine

## 2.8 环氧交联型<sup>[24-30]</sup>

此乳液由含甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的丙烯酸酯共聚乳液与含活泼氢侧基(羧酸, 羟基, 胺基)的丙烯酸酯共聚乳液混合得到, 其固化是由环氧基团与含活泼氢侧基反应交联而成, Fig.9 为环氧基团

与胺基的反应。据美国专利报道该乳液贮存期可达 1 年以上, 但室温成膜固化活性偏低(需要 10 天)<sup>[25]</sup>。日本专利也报道了类似的乳液, 室温成膜固化时间为七天<sup>[26]</sup>。欧洲专利则报道了以乙酰基乙基甲基丙烯酸酯、GMA 和丙烯酸为功能单体的乳液<sup>[27]</sup>, 此乳液在偏酸性条件下(pH=5.2) 贮存, 涂膜前用氨水将 pH 调至 7.5, 并添加季铵碱进一步调至 9.0。虽然此乳液的交联活性因季铵碱的催化作用而有所提高, 但涂膜前的调制步骤使该乳液已偏离传统意义上的自交联固化概念。

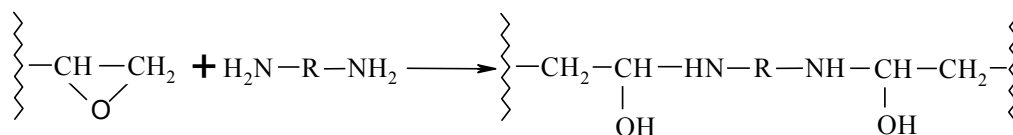


Fig.9. Reaction of epoxy group with an amine

在国内也有报道关于环氧交联型自固化丙烯酸酯乳液的研究, 余樟清等报道了含有环氧基、羧基和氨基的单组分多层核壳型室温自交联乳液, 40℃贮存期可达 30 天<sup>[28]</sup>。李华平等也开展了类似研究, 他们使用自制的功能单体和交联剂, 并重点考察了乳化剂类型和用量对聚合和乳液性能的影响<sup>[29]</sup>。曹建国等用马来酸酐和乙二胺合成了含有双键的伯胺化合物 (UPA), 并将其与丙烯酸酯进行乳液共聚, 再与乙二醇二缩水甘油醚水乳液复合形成室温固化涂料。所得复合乳液涂膜的拉伸强度明显提高, 但是该体系需在室温下放置两周方可自然干燥成膜, 周期较长, 且未报道乳液的贮存稳定性<sup>[30]</sup>。

## 2.9 N-羟烷基丙烯酰胺 (NAM) 交联型<sup>[31-33]</sup>

该体系通过乳液中 NAM 与丙烯酸(AA)单元之间的反应实现交联, 同时 NAM 也可以单独作为交联体系, 其涂膜固化过程中发生的交联反应如 Fig.10 所示。所需交联温度较高(一般在 80℃以上), 而且 NAM 和 AA 均为水溶性单体, 聚合过程不易控制。近年, 国内出现了利用此类交联反应制备自交联乳液的若干报道, 如丙烯酸酯乳液<sup>[31]</sup>、含氟聚合物乳液<sup>[32]</sup>及醋酸乙烯共聚乳液<sup>[33]</sup>, 但其涂膜室温固化后凝胶含量不高(低于 75%)<sup>[31]</sup>或未测定凝胶含量<sup>[32,33]</sup>。

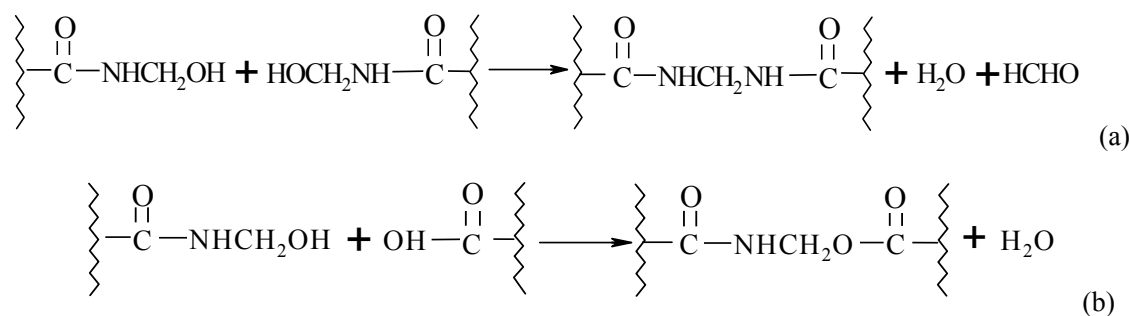


Fig.10 Reaction between (a) NAM and NAM, (b) NAM and AA

吴胜华等以常用丙烯酸酯及功能单体丙烯酸羟丙酯(HPA)、丙烯酰胺(AM)和 AA 构成复合单体体系, 合成了室温自交联丙烯酸乳液, 并探讨了聚合工艺及功能单体 AA 含量对乳胶粒粒径、乳液粘度和乳胶膜耐水性、交联度之间的影响<sup>[31]</sup>。秦总根等在树脂中引入含氟单体(FMA)和自交联单体(NMA)制成自交联含氟乳液, 并通过对影响乳液聚合稳定性的主要因素的研究, 得到了较稳定的自交联含氟乳液, 不仅降低了成本, 而且赋予含氟聚合物优异的性能<sup>[32]</sup>。刘玉梅等采用氧化-还原引发体系在室温下合成白乳

胶, 并采用在保护胶体的甲醛化及丙烯酸类单体共聚的基础上加入 NMA 作为交联单体, 得到了粘结性能和使用性能功能优异且生产成本低的白乳胶, 常温密封放置 3 个月不变质<sup>[33]</sup>。

### 2.10 季铵化反应交联型<sup>[34]</sup>

此乳液是由二种乳液混合制得, 一种是丙烯酸酯与少量氯甲基化苯乙烯(CMSt)的共聚乳液, 另一种是丙烯酸酯与少量 2-二甲基胺基乙基丙烯酸酯(DMAEA)的共聚乳液。通过以上两种反应型共聚乳液的混合破乳制备颗粒状热可逆交联聚合物, 从而获得新型的室温自交联乳液。此混合乳液在湿态时二种功能基团(活性氯和胺基)分别位于不同乳胶粒内, 不发生化学反应, 室温干燥成膜时乳胶粒互相融合, 二种功能基团发生季铵化反应而使涂膜交联固化, 涂膜的凝胶化可在室温下于 2 天内完成, 其反应原理如图.11 所示。

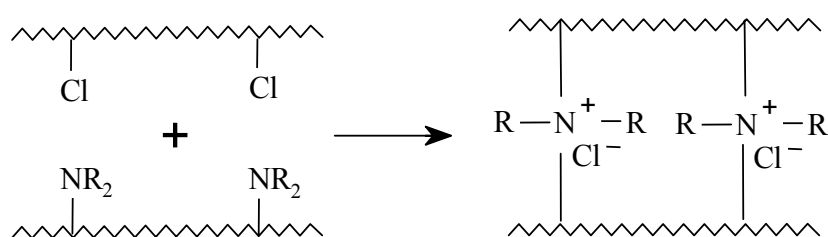


Fig.11. Quaternization between chlorine-functional and amine-functional polymers

由于氯侧基和胺基很稳定, 贮存时不会发生水解, 同时乳胶粒表面吸附的离子型乳化剂提供了电荷排斥作用, 使得湿态时二种功能乳胶粒之间无接触机会, 此混合乳液具有极好的贮存稳定性。乳液贮存 4 年, 无絮凝现象出现, 而且乳液胶体特性和交联活性几乎没有变化。可见, 该乳液的贮存稳定性显著好于文献报道的自固化乳液(贮存期多在 1 年以下)。该体系的缺点是功能单体 CMSt 毒性大、价格昂贵, 要达到实用目标, 需以其它适宜含氯单体替代 CMSt。至于该乳液的涂膜力学性能, 迄今尚无研究报道。

## 3 展望

室温交联技术的开发, 为乳胶涂料的发展带来新的生机。具有实用价值的室温自交联乳液应具备低温交联活性高, 聚合阶段和贮存阶段稳定性好, 功能单体易得、价格适宜、毒性较低等条件。纵观文献报道, 绝大多数体系存在着交联活性基团不够稳定、贮存期偏短的突出问题, 导致: (i)在乳液合成阶段部分功能基团即已失效, 或已产生交联, 引起乳胶粒凝并, 危害聚合稳定性和可控性; (ii)在乳液贮存阶段功能基团逐步失效, 使涂膜交联密度下降; (iii)在贮存阶段逐步交联, 引起乳液絮凝并且影响成膜性能。因此, 大多数体系的贮存期偏短。

提高室温交联活性和改善贮存稳定性似有抵触, 通过聚合工艺的改进可在一定程度上缓解这一矛盾。例如, 通过细乳液聚合制备大粒径乳胶粒以减少功能基团与水相接触来抑制聚合和贮存期间功能基的水解<sup>[14]</sup>; 通过分步加料的方法使功能单体聚合形成乳胶粒内核, 减少功能基团与水接触的机会。这些方法实质上都是借助乳胶粒型态的控制达到目的。由于成膜时交联反应依赖乳胶粒的融合和聚合物分子链向相邻乳胶粒的迁移, 将功能基团包埋在乳胶粒内部会减少其参与交联的机会<sup>[35]</sup>。研究适宜的交

联反应新类型和适宜的新单体才是解决问题的根本途径, 这也是近期国际室温自交联乳液研究的重点。

## 参考文献

- [1] 唐黎明, 阚成友, 杜奕等. 中国涂料, 2000, (4):23
- [2] A. R. Marrion. Chemistry and Physics of Coatings, 1994, 10:103
- [3] Yoshihiro Okamoto, Yoshiki Hasegawa, Fumio Yoshino. Progress in Organic Coatings, 1996, 29:175
- [4] USP 6262169, 2001
- [5] 唐黎明, 郭伟, 刘德山等. 石油化工, 1996, 25(9):617
- [6] 马祥梅, 王斌. 化学建材, 2005, 21(6):12
- [7] 成时亮, 刘德辉, 张婷. 化工进展, 2005, 24(1): 61
- [8] J. A. Pieter, Lydia van Dalen. Progress in Organic Coatings, 1996, 27:73
- [9] USP 5998543, 1999
- [10] 朱杨荣, 张继德, 杨欢等. 材料科学与工程学报, 2006, 24(2):244
- [11] Walter Schubert. Progress in Organic Coatings, 1993, 22:357
- [12] USP 5643977, 1997
- [13] USP 5322890, 1994
- [14] Ioan Marcu, Eric S. Daniels, Cornel Hagiopol et al. Macromolecules, 2003, 36:328
- [15] 范德勤, 孙争光, 朱杰等. 有机硅材料, 2003, 17(1):5
- [16] USP 4474923, 1984
- [17] USP 4644032, 1987
- [18] USP 4508869, 1985
- [19] USP 5990226, 1999
- [20] USP 6084023, 2000
- [21] Do Ik Lee. Polymer, 2005, 46:1290
- [22] S. Mohammed, E. S. Daniels, A. Klein et al. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66:1869
- [23] Y. He, E. S. Daniels, A. Klein. Appl Polym Sci, 1997, 64:1143
- [24] Young-jun Park, Jung-Hyun Kim. Polymer Engineering and Science, 1998, 38(6):884
- [25] USP 5225460, 1993
- [26] JP 05105799, 1993
- [27] EP 653469, 1995
- [28] 余樟清, 潘祖仁等. (a) 中国胶粘剂, 1999, 8(3):34; (b) 高校化学学报, 1999, 20(6):978; (c) 功能高分子学报, 2001, 14(4):456
- [29] 李华平, 阚成友. 化学建材, 2001, 17(3):13
- [30] 曹建国, 袁才登, 王艳君等. 丙烯酸化工与应用, 2004, 17(3):20



- 
- [31] 吴胜华, 姚伯龙, 陈明清等. 江南大学学报, 2003, 2(3):293
- [32] 秦总根, 涂伟萍, 夏正斌等. 高校化学工程学报, 2004, 18(6):782
- [33] 刘玉梅, 宗成中, 王冰. 中国胶粘剂, 2005, 14(7):9
- [34] (a) X. Chen, E. Ruckenstein, J. Polym. Sci., Polym. Chem, 2000, 38:4373; (b) E. Ruckenstein, X. Chen, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 2001, 39:389; (c) X. Chen, R. Pelton, E. Ruckenstein. J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005, 43: 2598; (d) E. Ruckenstein, X. Chen, Macromolecules, 2000, 33:8992
- [35] Young-jun Park, Jung-Hyun Kim. Physiochemical and Engineering Aspects, 1999, 153:583