

环氧树脂用量对水性聚氨酯胶膜结晶性能的影响*

夏正斌 李伟 宁蕾 孙雪娇

(华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要: 以异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、聚己二酸 1,4-丁二醇酯为主要原料, 1,4-丁二醇为小分子扩链剂, 乙二胺基乙磺酸钠为亲水性扩链剂, 环氧树脂 E-51 为改性剂, 合成了固含量为 50% 的环氧树脂改性磺酸盐型水性聚氨酯乳液, 并采用 FT-IR、XRD、SEM、AFM、DSC 和 DMA 方法考察环氧树脂用量对乳胶膜结晶性能的影响。结果表明: 随着环氧树脂用量的增多, XRD 谱图中 21.2° 和 24.3° 处的两个尖锐的谱峰高度明显变小, SEM 和 AFM 图中乳胶膜硬段和软段的相分离程度显著减弱, DSC 曲线上可以观察到清晰的胶膜熔融峰和结晶峰, 胶膜的结晶度减小, DMA 曲线上改性树脂软段的玻璃化温度有朝低温方向移动的趋势, 说明环氧树脂的加入降低了聚氨酯胶膜的结晶性能。

关键词: 磺酸盐; 水性聚氨酯; 环氧树脂; 结晶性能

中图分类号: TQ323.8; TQ630.62

doi: 10.3969/j.issn.1000-565X.2012.05.011

水性聚氨酯因其环境友好而被广泛应用于涂料^[1]、胶黏剂^[2-4]、油墨^[5]等领域。聚氨酯分子链中的软硬段具有热力学不相容性而产生了两相分离。当聚氨酯分子链规整性较好时, 这种微相分离的结果会导致软段之间的聚集作用逐渐增强而使得软段之间形成软段结晶微区, 同样, 硬段中氨基键之间的紧密堆砌也能形成硬段结晶微区。研究发现, 具有高结晶度的聚氨酯具有较好的初粘力。另外, 结晶速率高的水性聚氨酯干燥速率快, 在低温环境下成膜性良好, 黏结强度高、初粘力大^[6-7], 但这样的水性聚氨酯分子链为线性结构, 很少交联支化, 导致胶膜的耐化学品性和耐水性不好, 因此可以使用环氧树脂对其进行改性。对环氧改性水性聚氨酯的研究主要集中在环氧用量对胶膜黏结性能、力学性能和耐介质性能的影响等方面, Deka 等^[8]研究了环氧树脂对高支化聚氨酯胶膜的热稳定性、划痕硬度和耐冲击强度等的影响, 赖小娟等^[9]报道了环氧改性聚氨酯胶膜的力学性能, Fu 等^[10]探讨了不同种类环氧树

脂对基材的黏结性能; 而有关环氧改性对水性聚氨酯结晶性能的影响的研究鲜见报道。磺酸盐型亲水基团为强酸强碱盐, 具有较高的离子强度, 分子间的作用力更强^[11-12], 而且所制得的聚氨酯胶膜的初粘强度高、机械性能好。文中以异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 和六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 混合物为多异氰酸酯组分, 与聚酯多元醇反应, 再加入磺酸盐基团, 并以分子质量较小的环氧树脂 E-51 为改性剂, 用丙酮法成功合成了具有不同结晶度的环氧改性水性聚氨酯, 然后采用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM)、差示扫描量热法 (DSC) 和动态机械分析 (DMA) 方法考察环氧树脂用量对乳胶膜结晶性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料和试剂

六亚甲基二异氰酸酯, 工业级, 日本三菱化成工

收稿日期: 2011-06-15

* 基金项目: 广东省教育厅产学研结合示范基地项目 (cgzhzd0904)

作者简介: 夏正斌 (1968-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事精细化工和纳米电化学研究。E-mail: cezhbxia@scut.edu.cn

业公司; 异佛尔酮二异氰酸酯, 工业级, 日本三菱化成工业公司; 聚己二酸 1,4-丁二醇酯二醇 (PBA2000), 工业级, 南京金钟山化工有限公司; 丙酮, 工业级, 广州石油化工总厂; 50% (质量分数) 乙二胺基乙磺酸钠水溶液, 工业级, 台湾聚合公司; 乙二胺 (EDA), 分析纯, 上海市凌峰化学试剂有限公司; 二月桂酸二丁基锡 (DBTDL), 分析纯, 上海市凌峰化学试剂有限公司; 1,4-丁二醇 (BDO), 分析纯, 上海市凌峰化学试剂有限公司; 环氧树脂 E-51, 工业品, 中国石化巴陵石油化工公司。

1.2 水性聚氨酯乳液的合成工艺

将真空脱水后的 PBA2000 加入到四口烧瓶中, 边通氮气边加入计量的二异氰酸酯 (HDI/IPDI 固定) 然后加入计量的 BDO 和不同含量的环氧树脂, 升高温度至 75 °C 进行保温反应, 待体系中—NCO 含量达到理论值 (甲苯—二正丁胺法测定) 时, 降温加入 4% (质量分数) 的磺酸盐扩链剂, 反应 30 min 后加水分散, 再加入 EDA 扩链剂, 最后减压蒸馏脱除丙酮, 即得固含量为 50% 的环氧改性磺酸盐型水性聚氨酯。SWPU 为未加环氧改性的磺酸盐型水性聚氨酯, SWPU-EX 为环氧改性的磺酸盐型水性聚氨酯, X 表示环氧树脂的用量, 例如 SWPU-E1 表示环氧树脂用量为 1% 的水性聚氨酯。

1.3 性能测试

采用美国 Perkin Elmer 公司的 Perkin Elmer spectrum 2200 型傅里叶变换红外光谱仪测定聚氨酯的结构。

采用日本日立公司的 S-3700 型扫描电镜和中国本原纳米仪器公司的 CSPM—2003 原子力显微镜测定水性聚氨酯胶膜的表面形貌。AFM 测试条件为常温常压、轻敲模式。

采用英国 Instron5566 型电子拉力机并按照国标 GB/T 528—2009 测定聚氨酯胶膜的力学性能。

使用德国 Netzsch DSC204 型差示扫描量热分析仪测定聚氨酯胶膜的结晶特性。先进行第一次升温, 由室温加热到 200 °C 稳定 3 min, 消除热历史, 然后以 10 °C/min 降温到 -60 °C 稳定 5 min 后进行第二次升温, 以 10 °C/min 升温到 200 °C (N₂ 氛围)。

采用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪测定胶膜的结晶性能。实验条件如下: 铜靶; LynxExe 阵列探测器, 40 kV, 40 mA; 扫描步长为 0.04°; 扫描速度为 35.4 s/步, 角度范围为 4°~70°。

采用美国 TA Instruments 公司的 DMA 2980 动态机械分析仪测定聚氨酯胶膜的热机械性能。升温速率为 10 °C/min, 温度在 -100 ~ 100 °C 之间, 频率为 10 Hz。

2 结果与分析

2.1 红外分析

图 1 给出了 SWPU 和 SWPU-EX 的红外光谱图。在 2280 ~ 2270 cm⁻¹ 处没有出现—NCO 的吸收峰, 在 3375 cm⁻¹ 附近及 1535 cm⁻¹ 附近出现了 CO—NH 中—N—H 的变形振动峰, 在 1730 cm⁻¹ 处出现了一CO—NH—的—C=O 强伸缩振动峰, 这 3 个峰是聚氨酯结构中氨基甲酸酯的特征振动峰; 1074 cm⁻¹ 处为磺酸盐的特征吸收峰, 1297 cm⁻¹ 处有环氧树脂季碳原子的特征峰, 表明环氧树脂的羟基和环氧基团参与了反应, 生成了环氧改性的磺酸盐型水性聚氨酯。

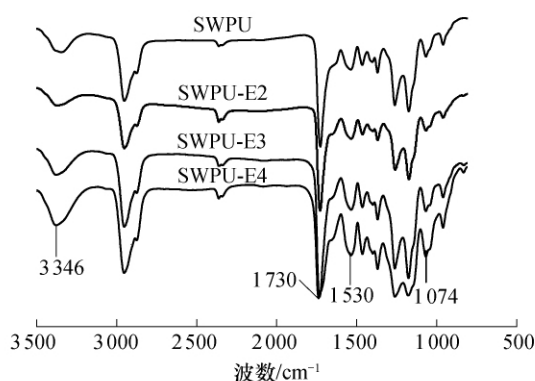


图 1 SWPU 和 SWPU-EX 的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of SWPU 和 SWPU-EX

氢键在水性聚氨酯胶膜结晶过程中起着决定性的作用。硬段之间的氢键能促进硬段的取向和有序排列, 有利于微相分离; 硬段和软段之间的氢键会使硬段混杂在软段之中, 影响微相分离^[13-15]。氨基甲酸酯中自由的—C=O 与—N—H 分别在红外光谱图 1730 和 3446 cm⁻¹ 左右处具有特征吸收峰, 氢键作用力的存在一般会使—N—H (质子给予体) 和—C=O (质子接受体) 的伸缩振动向低波数方向移动, 同时谱带变宽, 吸收度增大^[16], 但氨基甲酸酯中的—C=O 吸收峰位置没有发生变化, —N—H 的吸收峰朝低波数方向发生了偏移, 即从 3446 cm⁻¹ 偏移到 3300 cm⁻¹, 说明氨基甲酸酯中的—N—H 与软段中的质子接受体间形成了氢键, 即硬段与软段之间

形成了氢键,这使得软硬段相容性增加,影响微相分离,从而影响了软硬段的结晶性能。

2.2 结晶性能

在聚氨酯硬段相中,当硬段含量较高时可以部分结晶,形成结晶区和非结晶区;在软段相中,多元醇的分子质量较高,尤其是其结构规整时,也会部分形成晶区和非晶区。因此,水性聚氨酯的聚集态可能存在4相:软段相、硬段相、晶相和非晶相^[8-17]。一般选择结构规整、含亚甲基数多、分子质量较大的聚酯多元醇,制得的产品结晶性强,结晶速率高。

图2给出了SWPU和SWPU-EX的XRD谱图。SWPU和SWPU-EX有多个结晶衍射尖峰,表明所得产物SWPU和SWPU-EX有多种形式的结晶;所有衍射曲线在 2θ 为 21.2° 和 24.3° 处都出现两个结晶衍射峰,这与PBA2000结晶衍射曲线上的结晶峰相对应,因此可以推断 21.2° 和 24.3° 为聚氨酯中软段的结晶衍射峰;当加入环氧树脂后,结晶衍射峰所对应的位置没有变化,只是峰强度明显减弱,说明环氧树脂的加入对胶膜的结晶性能起到了抑制作用,其原因可能是环氧树脂加入后,分子链之间产生交联结构,破坏了链段的规整性,阻碍了分子间的紧密堆砌,使聚氨酯的软段结晶能力下降,而软段的浓度被作为硬段的环氧树脂稀释,从而减小了软段的结晶结构的浓度。

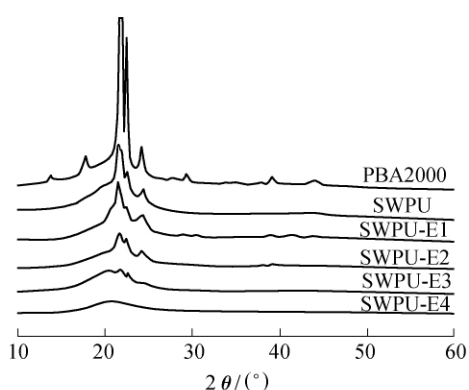


图2 SWPU和SWPU-EX的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of SWPU and SWPU-EX

2.3 热分析

聚合物分子链结晶的过程为大分子链段由无规则排列到紧密堆砌的过程^[18-19]。由DSC曲线的吸热或放热峰的位置可以判断材料的结晶状况^[20]。图3给出了PBA2000和聚氨酯胶膜的DSC曲线,表1给出了相应的DSC数据。通常,聚合物分子链越规整,

对称性越好,则其对应的结晶性能越好,结晶速率越快^[21]。由图3可知,原料PBA2000具有很高的结晶性能,其熔融峰和结晶峰都很尖,结晶速率快,这与其分子链中排列规整的 $-\text{CH}_2-$ 有关。相比于未改性的SWPU,环氧树脂改性后的胶膜熔融峰的峰强度随环氧树脂用量的增加而明显减弱,峰形随之变宽,而熔点温度 t_m 和峰面积随之变小(见图3(a));结晶峰的变化更明显,峰面积变小,结晶温度 t_p 明显降低,峰形略变宽(见图3(b))。从表1可知,胶膜的

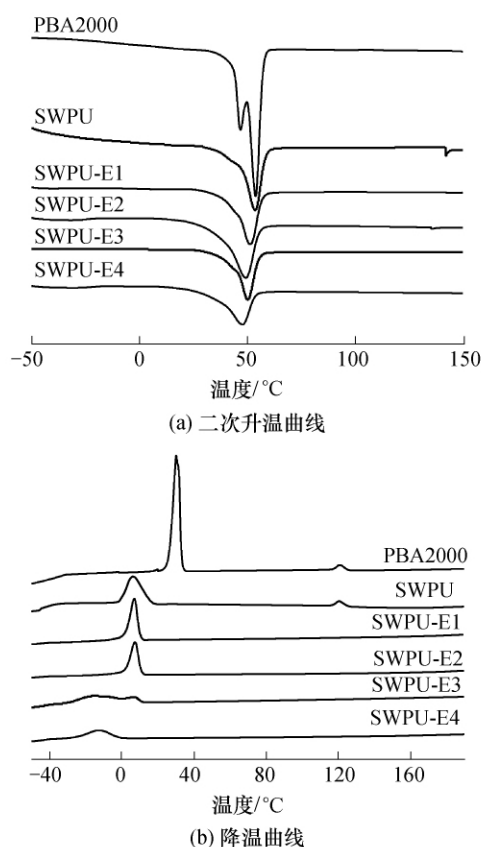


图3 SWPU和SWPU-EX的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of SWPU and SWPU-EX

表1 DSC的相关数据¹⁾

Table 1 Related data from DSC

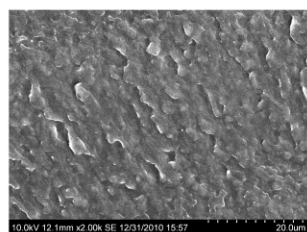
样品	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$t_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$t_p / ^\circ\text{C}$	$C / \%$
PBA2000	67.89	53.17	66.45	30.14	—
SWPU	43.90	53.47	40.58	6.28	64.61
SWPU-E1	42.65	51.25	36.08	6.92	62.82
SWPU-E2	40.65	49.16	32.90	7.32	59.88
SWPU-E3	40.07	50.15	27.17	-16.21	59.02
SWPU-E4	34.90	47.68	19.12	-13.55	51.41

1) 熔融峰的峰值温度为熔点温度 t_m ,结晶峰的峰值温度为结晶温度 t_p ,熔融峰和结晶峰的峰面积分别为熔融焓 ΔH_m 和结晶焓 ΔH_c ;相对结晶度 $C = \Delta H_m / \Delta H_{m0} \times 100\%$, ΔH_{m0} 和 ΔH_m 分别为PBA2000和聚氨酯胶膜的熔融焓。

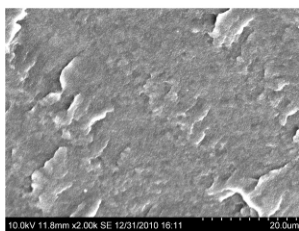
相对结晶度 C 随着环氧树脂含量的增加从 64.61% 减小到 51.41%。这些都说明了加入环氧树脂后, 聚氨酯分子链段的对称性和规整性被打乱, 使得胶膜的结晶能力逐渐减弱。

2.4 SEM 和 AFM 分析

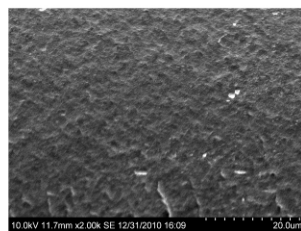
图 4 给出了聚氨酯胶膜横断面的 SEM 照片, 其中亮色区域为硬段结晶微区, 黑色连续相由软段组成。从图 4 可以看出, 未用环氧改性的 SWPU 胶膜的 SEM 图中, 亮色区域所占面积较大, 而加入环氧树脂后, 随着其用量的增加, 亮色区域所占面积逐渐减少。由此可推断: 加入环氧树脂后, 聚氨酯胶膜的相分离程度明显减弱。随着环氧树脂用量的增加, 软硬段的相容性增加, 相分离程度相应减少。这是由于体系中环氧链上的苯环可以与 SWPU 分子链中硬段和软段上的其它极性基团(如 $-N-H$ 和 $-C=O$) 通过 π 键形成极性-极性间的相互作用力, 从而增强了软硬段之间的相容性; 而环氧树脂的引入使得分子链中硬段含量增加, 从而导致氢键密度增加, 进而提高了体系中软硬段的相容性, 相分离程度降低。图 5 给出了用原子力显微镜(高度模式: X 、 Y 、 Z 方向上的测定范围分别为 $10\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ 和 $100\ \text{nm}$) 观察到的聚氨酯胶膜的表面形态, 其中颜色较深的部分由柔软性能好的软段组成, 颜色较浅的部分由硬段组成。由图 5 可以看出, 软硬两相非常均匀地结合在一起, 表明两者具有一定的相容性, 这进一步验证了 SEM 分析时所得出的“环氧树脂的加入增加了聚氨酯软硬段间的相容性”结论。



(a) SWPU



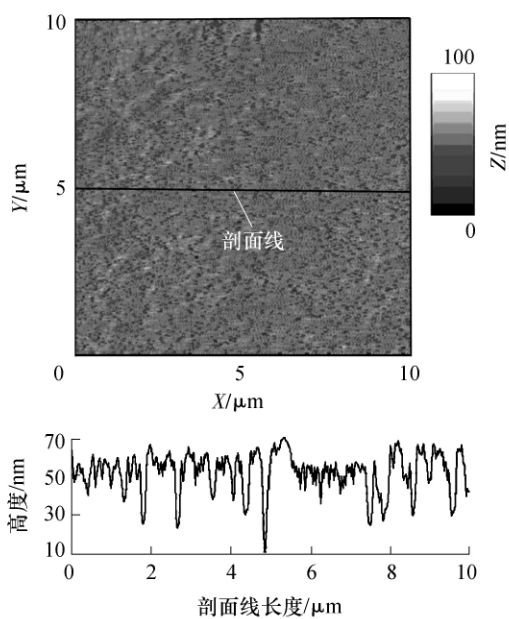
(b) SWPU-E1



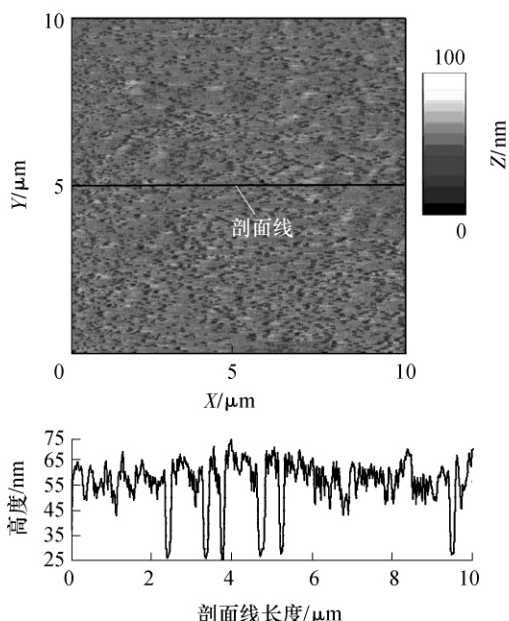
(c) SWPU-E4

图 4 SWPU、SWPU-E1 和 SWPU-E4 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of SWPU, SWPU-E1 and SWPU-E4



(a) SWPU



(b) SWPU-E2

图 5 SWPU 和 SWPU-E2 的 AFM 照片和剖面线

Fig. 5 AFM images and profile inspecting lines of SWPU and SWPU-E2

2.5 动态力学性能分析

图 6 给出了聚氨酯胶膜的 DMA 曲线。由图 6(a) 可以看出: 当温度低于 $-50\ ^\circ\text{C}$ 时, 胶膜的储存模量 E' 几乎不随温度而变化, 说明在较低温度下胶膜均处于玻璃态; 当温度超过 $-50\ ^\circ\text{C}$ 后, E' 均明显下降, 说明水性聚氨酯分子中的软段开始运动。由图 6(b) 可以看出, SWPU、SWPU-E1 和 SWPU-E4 分别在 -37.0 、 -38.9 和 $-42.8\ ^\circ\text{C}$ 处有一个很强的力学损

耗峰,但未出现肩峰,说明胶膜的软硬段的相容性均较好;随着环氧树脂的加入,软段的玻璃化温度(T_g)朝低温方向移动.这种增加了硬段的含量但降低了软段的玻璃化温度的现象,近年来已有相关文献报道^[2,22].文献[22]研究表明,结晶微区对相邻非结晶区域的阻碍作用会使得软段的 T_g 随结晶度增加而升高.由XRD和DSC的分析结果可知,环氧树脂的加入导致胶膜结晶能力减弱,故 T_g 也相应降低.此外,损耗因子($\tan\delta$)在60~70℃处剧增,可能是因为离子基团间的相互作用容易破坏硬段的有序结构,使胶膜分子链出现分子间相对滑移的温度更低.

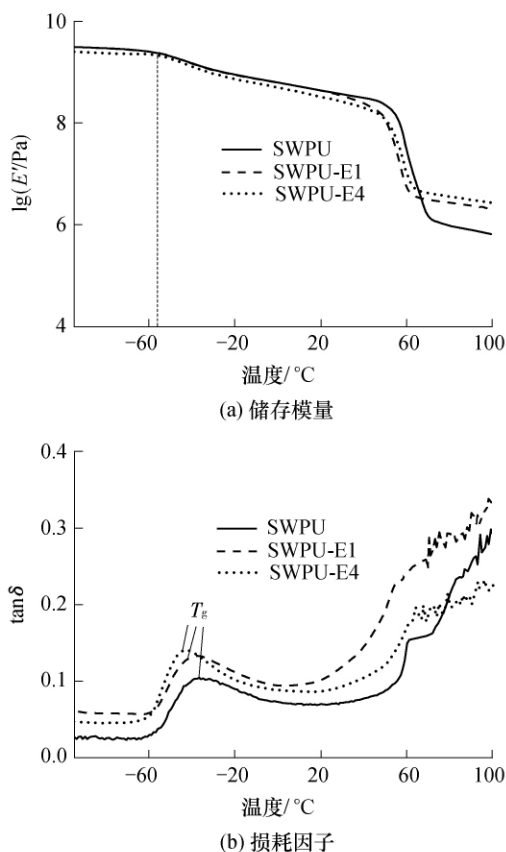


图6 聚氨酯胶膜储存模量、损耗因子与温度的关系

Fig. 6 Storage modulus and loss factor as a function of temperature for polyurethane films

2.6 力学性能分析

图7给出了以不同含量的环氧树脂制备的水性聚氨酯胶膜的应力-应变曲线.由曲线形状可知,胶膜均表现出晶态聚合物的特性,即其应力-应变曲线都有明显的转折.转折点之前,在应力作用下,软段结晶微区通过片晶的滑动和打开来吸收应变能;在转折点后,由于片晶被破坏,继续增加应力则主要

导致分子链的滑移和转动. Korley等^[23]认为软段结晶微区的形成会大幅增加聚氨酯胶膜的拉伸强度.由前面分析可知,随着环氧树脂用量的增加,软段结晶微区逐渐减少.从图7可以看出,随着环氧树脂用量的增加,胶膜的拉伸强度逐渐增大,造成这一矛盾可能是因为作为硬段的环氧树脂的加入抵消了软段结晶减弱所带来的拉伸强度的减小.

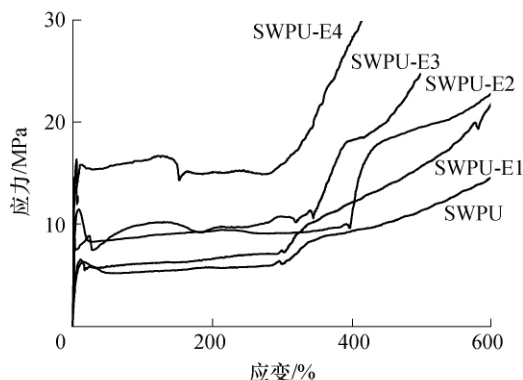


图7 SWPU和SWPU-EX的应力-应变曲线

Fig. 7 Stress-strain curves of SWPU and SWPU-EX

3 结语

通过改变环氧树脂的用量,用丙酮法成功合成一系列具有不同结晶度的环氧改性水性聚氨酯. FT-IR分析表明,环氧树脂的羟基和环氧基团全部参与反应,硬段与软段之间形成氢键; XRD、SEM、AFM、DSC、DMA等分析表明,随着环氧树脂用量的增加,分子链中硬段含量增加,从而导致氢键密度增加,进而提高了体系中软硬段的相容性,相分离程度减少,两相相容性增加,结晶性减弱.

参考文献:

- [1] Chattopadhyay D K, Raju K V S N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications [J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32 (3): 352-418.
- [2] Perez-Liminana M Angeles, Aran-Ais Francisca, Torro-Palau Ana M, et al. Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2005, 25(6): 507-517.
- [3] Rahman Mohammad M, Kim Han-Do. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amount of ionic groups (I) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(6): 5684-5691.

- [4] 黄洪, 谢筱薇, 傅和青, 等. 多重改性水性聚氨酯乳液的合成及性能 [J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2006, 34(8): 46-50.
Huang Hong, Xie Xiao-wei, Fu He-qing, et al. Synthesis and properties of waterborne polyurethane emulsion with multiple modification [J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2006, 34(8): 46-50.
- [5] Chang C J, Tzeng H Y. Preparation and properties of waterborne dual curable monomers and cured hybrid polymers for ink-jet applications [J]. Polymer, 2006, 47(26): 8536-8547.
- [6] Fernandez M, Landa M, Munoz M E, et al. Thermal and viscoelastic features of new nanocomposites based on a hot-melt adhesive polyurethane and multi-walled carbon nanotubes [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2010, 295(11): 1031-1041.
- [7] Xu Li-Chong, Runt James, Siedlecki Christopher A. Dynamics of hydrated polyurethane biomaterials: surface microphase restructuring, protein activity and platelet adhesion [J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(6): 1938-1947.
- [8] Deka Harekrishna, Karak Niranjana. Shape-memory property and characterization of epoxy resin-modified *Mesua ferrea* L. seed oil-based hyperbranched polyurethane [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(1): 106-115.
- [9] 赖小娟, 李小瑞, 王磊. 环氧改性水性聚氨酯乳液的制备及其膜性能 [J]. 高分子学报, 2009(11): 1107-1112.
Lai Xiao-juan, Li Xiao-rui, Wang Lei, et al. Synthesis and properties of waterborne polyurethanes modified by epoxy resin [J]. Acta Polymerica Sinica, 2009(11): 1107-1112.
- [10] Fu H, Huang H, Wang Q, et al. Properties of aqueous polyurethane dispersion modified by epoxide resin and their use as adhesive [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2009, 30(5): 634-638.
- [11] Lee Hsun-Tsing, Wu Sheng-Yen, Jeng Ru-Jong. Effects of sulfonated polyol on the properties of the resultant aqueous polyurethane dispersions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 276(1/2/3): 176-185.
- [12] Duan Y, Stammer S, Rhein S, et al. Aqueous anionic sulphonated polyurethane dispersion adhesive compositions—with good stability at low pH, long pot life, high green strength, good water resistance and good heat resistance: US 5608000 [P]. 1997-03-04.
- [13] McKiernan R L, Heintz A M, Hsu S L, et al. Influence of hydrogen bonding on the crystallization behavior of semicrystalline polyurethanes [J]. Macromolecules, 2002, 35(18): 6970-6974.
- [14] Wang G Q, Zhang C X, Guo X H, et al. FTIR and molecular mechanics studies of H-bonds in aliphatic polyurethane and polyamide-66 model molecules [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2008, 69(2): 407-412.
- [15] Biemond Gerard J E, Jan Feijen, Gaymans Reinoud J. Segmented block copolymers with monodisperse hard segments: the influence of H-bonding on various properties [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2009, 294(8): 492-501.
- [16] Brydson J A. Rubber materials [Z]. London: Elsevier Applied Science, 1982.
- [17] Chen N P, Chen Y L, Wang D N, et al. Interpenetrating polymer networks of polyurethane and vinyl ester resin for reactive injection molding process [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1992, 46(12): 2075-2080.
- [18] Begenir A, Michielsen S, Pourdeyhimi B. Crystallization behavior of elastomeric block copolymers: thermoplastic polyurethane and polyether-block-amide [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(3): 1246-1256.
- [19] Fernandez C E, Bermudez M, Versteegen R M, et al. Crystallization studies on linear aliphatic n-polyurethanes [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2009, 47(14): 1368-1380.
- [20] Zhu Y, Hu J L, Choi K F, et al. Crystallization and melting behavior of the crystalline soft segment in a shape-memory polyurethane ionomer [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(1): 599-609.
- [21] Xu G, Shi W F, Hu P, et al. Crystallization kinetics of polypropylene with hyperbranched polyurethane acrylate being used as a toughening agent [J]. European Polymer Journal, 2005, 41(8): 1828-1837.
- [22] Garrett J T, Xu R, Cho J, et al. Phase separation of diamine chain-extended poly(urethane) copolymers: FTIR spectroscopy and phase transitions [J]. Polymer, 2003, 44(9): 2711-2719.
- [23] Korley L, Pate B D, Thomas E L, et al. Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segmented polyurethanes [J]. Polymer, 2006, 47(9): 3073-3082.

Effects of Epoxy Resin Content on Crystallization Property of Cast Films of Waterborne Polyurethane

Xia Zheng-bin Li Wei Ning Lei Sun Xue-jiao

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

Abstract: In this paper, epoxy resin-modified sulphonated waterborne polyurethane emulsions with a solid content of 50% were synthesized, with isophorone diisocyanate, hexamethylene diisocyanate and polyethylene glycol adipate diol as the main raw materials, and with 1,4-butanediol, N-(2-aminoethyl)-amino ethane sulphonated sodium and epoxy resin E-51 respectively as the small-molecular chain extender, the hydrophilic chain extender and the modifier. Then, the influences of epoxy resin content on the crystallization property of the cast films were investigated by means of FT-IR, XRD, SEM, AFM, DSC and DMA. The results show that, with the increase of epoxy resin content, the two sharp diffraction peaks at 21.2° and 24.3° in XRD spectra are disrupted, the phase separation of the hard segment from the soft one of the cast films shown in SEM and AFM images is inhibited, distinct exothermic and endothermic peaks in DSC curve can be easily found, the relative crystallinity of the cast films decreases, and the glass transition temperature of the soft segment shown in DMA curves shifts to a lower value. All these above-mentioned statements indicate that the addition of epoxy resin weakens the crystallization of the cast films.

Key words: sulphonate; waterborne polyurethane; epoxy resin; crystallization property

(责任编辑: 许花桃)

(上接第 57 页)

Homogeneous Graft of Acrylic Acid onto Cellulose in Zinc Chloride Aqueous Solution

Ye Dai-yong Yao Lei

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

Abstract: The homogeneous graft copolymerization of acrylic acid (AA) and microcrystalline cellulose (MCC) was carried out, with potassium persulfate as the initiator and with 65% zinc chloride aqueous solution as the reaction medium. Then, the effects of initiator dosage, initiation time, grafting time and monomer dosage on the grafting ratio were discussed, and the characteristics of the MCC before and after the grafting were analyzed by means of FT-IR, XRD and TGA. The results show that, at a initiator-to-MCC mass ratio of 1:2, a monomer-to-MCC mass ratio of 5:1 and a initiation time of 10 min, the copolymerization at 60 °C for 8 h may result in a grafting ratio of 20.3%, that the size of the grafted copolymer shows a decreasing trend while the potential shows an increasing trend with the prolonging of grafting time, that acrylic acid successfully grafts onto MCC because there exists a C=O absorption peak at 1729 cm⁻¹ of the grafted copolymer, and that both the crystallinity and the thermal decomposition temperature of MCC decrease after the grafting.

Key words: microcrystalline cellulose; acrylic acid; homogeneous graft copolymerization; zinc chloride aqueous solution