

环氧树脂改性水性硝化纤维胶黏剂的研究

蒋吉磊, 苏秀霞, 惠媛媛, 李仲谨

(陕西科技大学教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:以硝化纤维(NC)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二羟甲基丙酸(DMPA)等为主要原料,制得自乳化型水性硝化纤维乳液,再加入环氧树脂E-44,环氧基与羧基反应制备出环氧树脂改性的水性硝化纤维胶黏剂乳液。通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、透射电子显微镜(TEM)、热失重分析(TGA)法等测试手段,研究了环氧树脂E-44和DMPA的含量对胶黏剂性能的影响。结果表明,当 ω (环氧树脂E-44)=5%、 ω (DMPA)=3.5%时,环氧树脂改性水性硝化纤维胶黏剂的耐水性、耐热性和柔韧性优异,粘接强度可达7.7 N/mm。

关键词:水性硝化纤维;环氧树脂;改性;胶黏剂;性能

中图分类号:TQ433.3+3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)10-0042-04

Study on waterborne nitrocellulose adhesive modified by epoxy resin

JIANG Ji-lei, SU Xiu-xia, HUI Yuan-yuan, LI Zhong-jin

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Self-emulsified waterborne nitrocellulose emulsion is prepared with nitrocellulose (NC), isophorone diisocyanate (IPDI) and dimethylol propionic acid (DMPA) as main materials, and then reacted with epoxy resin E-44. Waterborne nitrocellulose adhesive emulsion modified by epoxy resin is synthesized through the reaction between epoxy group and carboxyl. The effect of E-44 and DMPA content on the properties of adhesive is investigated by FT-IR, TEM, TGA and other testing means. The results show that when the mass fraction of E-44 and DMPA are 5% and 3.5% respectively, the water resistance, thermal stability and flexibility of waterborne nitrocellulose adhesive modified by epoxy resin behave outstanding performance with 7.7 N/mm of bonding strength.

Key words: waterborne nitrocellulose; epoxy resin; modification; adhesive; property

水性硝化纤维(WNC)是以水作为分散介质,在硝化纤维分子链中引入亲水基团的热力学稳定的硝化纤维水分散体,因其具有环保、不易燃、无毒等优异性能而被广泛应用于胶黏剂、皮革、涂料、纺织业等领域^[1-4]。目前胶黏剂产品以溶剂型为主,随着人们健康环保意识的不断增强及各国环保法规的不断确立,环保型的水性胶黏剂研究引起了广大科研工作者的广泛关注。水性硝化纤维胶黏剂保留了溶剂型胶黏剂的大部分优点,但由于引入了亲水基团,它的耐水性能较差,热稳定性也不理想,并且粘接强度较溶剂型的要差,因而必须进行适当的改性以改善其性能。环氧树脂的加入会使硝化纤维分子产生一定程度的交联,对硝化纤维乳液的稳定性及其胶膜的耐水性及力学性能等有较大影响^[5-6]。

笔者首次采用环氧树脂E-44对水性硝化纤维乳液进行改性,制备出了环氧树脂改性水性硝化纤维胶黏剂乳液。考察了DMPA含量、环氧树脂E-44含量对水性硝化纤维胶黏剂性能的影响。改性后的

胶黏剂具有很好的粘接效果,耐水性、耐热性及力学性能显著提高。

1 实验部分

1.1 主要试剂

环氧树脂E-44,工业级,广东东风化工实业有限公司生产;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业级,新会皮革化工厂生产;二羟甲基丙酸(DMPA),工业级,山东省淄博润顺化工有限公司生产;硝化纤维(NC),北方硝化棉股份有限公司生产;N-甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯,山东省淄博润顺化工有限公司生产;三乙胺(TEA),化学纯,上海久亿化学试剂有限公司生产;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),化学纯,江苏雅克化工有限公司生产;去离子水,自制。

1.2 实验原料的制备

1.2.1 环氧改性水性硝化纤维胶黏剂乳液的合成

在氮气保护下,在装有搅拌器和冷凝回流管的四口烧瓶中分别加入一定质量经NMP溶解的

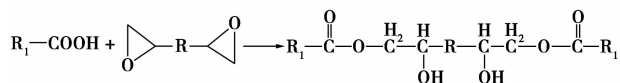
收稿日期:2011-06-29

基金项目:陕西省教育厅专项科研项目(11JK0827)

作者简介:蒋吉磊(1984-),男,硕士生;苏秀霞(1964-),女,硕士,教授,主要从事高分子材料改性方面的研究,通讯联系人, suxiuxia@sust.edu.cn。

DMPA、经脱水处理的 IPDI 和 DBTDL,于 44℃ 下恒温反应 1.5 h;再加入适量的经丁酮溶解的 NC,升温至 75℃ 后,恒温反应 2.5 h;降温至 40℃,加入与 DMPA 等物质的量的 TEA 中和反应 40 min;冷却至 20℃,在高速搅拌下加入去离子水乳化,高速搅拌 30 min 后制得稳定的水性硝化纤维乳液。

将上述乳液加热至 50℃,搅拌条件下加入一定质量的环氧树脂 E-44,保温反应 1 h 便制得所要的环氧改性水性硝化纤维胶黏剂乳液。其化学反应式为:



1.2.2 胶膜的制备

将合成的一系列乳液分别倒入聚四氟乙烯板中流延成膜,室温下放置 72 h,再放入干燥烘箱中于 50℃ 下干燥 24 h 后取出,待冷却后将膜取下制得厚度约 1 mm 的胶膜,放入干燥器中待用。

1.3 结构表征与性能测试

按照 GB/T 6753.3—1986 标准测定乳液的贮存稳定性;采用傅里叶变换红外光谱仪进行 FT-IR 分析;采用透射电子显微镜观察乳液粒子的形貌;采用热失重分析仪对样品进行 TGA 分析。

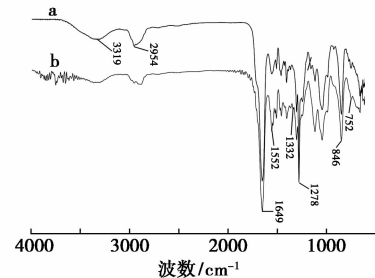
胶膜耐水性的测定是将胶膜裁剪成 2 cm × 2 cm 的小方块,称其质量,记为 W_0 ,放在水中浸泡 24 h,取出后擦净表面液体,称质量,记为 W_1 ,则可计算其在水中的吸水率,即吸水率 = $[(W_1 - W_0) / W_0] \times 100\%$ 。

胶膜力学性能测试是以橡胶和皮革为基材,采用承德市金建检测仪器有限公司 XWW-20B 万能试验机,根据 GB/T 2791—1995 测定 T 型剥离强度;按 GB/T 1040—1992 测量胶膜的拉伸强度、断裂伸长率,拉伸速率为 100 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

水性硝化纤维改性前后的 FT-IR 分析如图 1 所示。



a—未改性 WNC; b—环氧改性 WNC

图 1 改性前后 WNC 的 FT-IR 曲线

由图 1 中曲线 a 可知:3 319 cm^{-1} 和 2 954 cm^{-1} 处分别为—NH—、—CH₂—的伸缩振动峰,1 649 cm^{-1} 处为氨基酯基中的—C=O 伸缩振动峰,846 cm^{-1} 处为硝酸酯的吸收峰,1 278 cm^{-1} 处为氨基酯基中 C—O—C 的伸缩振动峰,1 552 cm^{-1} 处是—OH 与—NCO 反应生成的氨基甲酸酯键的吸收峰,同时 2 280 ~ 2 270 cm^{-1} 之间未出现 IPDI 中的—NCO 的特征峰,说明—NCO 与—OH 反应完毕,生成了氨基甲酸酯基。与图 1 曲线 a 相比,图 1 曲线 b 中 1 332 cm^{-1} 处出现了环氧季碳原子的特征峰;914 cm^{-1} 处未出现环氧基的特征峰,说明环氧树脂中的环氧基发生开环反应。环氧基的反应活性高容易发生开环反应,在一定条件下,含活性氢的化合物可以使其开环,在三乙胺的作用下,环氧基可能发生催化开环反应^[7-8]。FT-IR 分析表明:环氧树脂 E-44 中的环氧基全部参与了反应,生成了环氧改性水性硝化纤维。

(上接第 41 页)

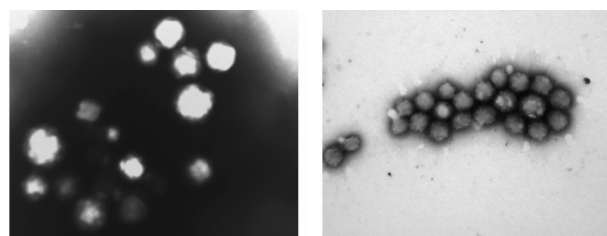
- [6] Shan Jiahui, Liu Xiaoqin, Sun Linbing, *et al.* Cu-Ce Bimetal ion-exchanged Y zeolites for selective adsorption of thiophenic sulfur[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22: 3955 - 3959.
- [7] Lemos F, Lopes J M, Ram a-Ribeiro F, *et al.* Influence of cerium on the catalytic properties of ZSM-20 zeolite in the cracking of *n*-heptane; comparison with rare earth Y zeolites[J]. *Applied Catalysis*, 1989, 49(1): 175 - 181.
- [8] Puente De La G, Sedran U. Conversion of methylcyclopentane on rare earth exchanged Y zeolite FCC catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 144(1/2): 147 - 158.
- [9] 居沈贵, 刘晓勤, 马正飞, 等. 稀土元素对 CO 配合吸附剂结构

及性能的影响[J]. *天然气化工*, 2000, 25(2): 22 - 25.

- [10] 廖慧明, 居沈贵. 稀土元素对 Cu⁺-13X 分子筛吸附 2,5-二甲基噻吩和苯并噻吩的影响[J]. *石油化工*, 2011, 40(2): 207 - 211.
- [11] 王长泰, 林诚. 固定床透过曲线的预测[J]. *化工学报*, 1986, 37(2): 183 - 192.
- [12] Kennedy L J, Vijaya J J, Sekaran G, *et al.* Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of *m*-cresol onto micro- and mesoporous carbon[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 149: 134 - 143.
- [13] Hernandez-Maldonado A J, Yang F H, Qi G S, *et al.* Desulfurization of transportation fuels by π -complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2005, 56: 111 - 126. ■

2.2 TEM 分析

水性硝化纤维改性前后的 TEM 分析如图 2 所示。



(a) 未改性 WNC 乳液
($\times 50\ 000$)

(b) 环氧改性 WNC 乳液
($\times 50\ 000$)

图 2 改性前后 WNC 乳液的 TEM 照片

图 2(a)、图 2(b) 分别显示了环氧改性前后 WNC 乳液粒子的形貌。由图 2 可以看出, 改性前乳液粒子在乳液中分散分布, 而改性后的乳液粒子在乳液中呈聚集态分布。环氧改性后 WNC 乳液粒子外形规则, 呈刚性球体, 粒径分布较均匀, 说明环氧改性提高了水性硝化纤维分子的交联度。

2.3 未改性 WNC 乳液稳定性及其胶膜耐水性分析

DMPA 含量对未改性 WNC 乳液稳定性及其胶膜耐水性的影响见表 1。

表 1 DMPA 含量对未改性 WNC 乳液稳定性及其胶膜耐水性的影响

$\omega(\text{DMPA})/\%$	乳液外观	乳液稳定性/d	胶膜吸水率/%
2.5	深黄色、无蓝光	15(沉淀)	14.3
3.0	黄色、微蓝光	42(微量沉淀)	15.9
3.5	浅黄色、泛蓝光	90(无沉淀)	17.0
4.0	浅黄色、泛蓝光	90(无沉淀)	25.5
4.5	浅黄色、泛蓝光	90(无沉淀)	28.7
5.0	浅黄色、泛蓝光	90(无沉淀)	32.3

由表 1 可知, 亲水扩链剂(DMPA)对乳液的外观、稳定性及其胶膜的吸水率都有较大的影响。当 $\omega(\text{DMPA})$ 由 2.5% 增大至 5.0% 时, 乳液外观呈现由深黄色无蓝光到浅黄色泛蓝光的变化趋势, 乳液稳定性得到提高, 胶膜的吸水率由 14.3% 逐渐增大到 32.3%。水性硝化纤维之所以能稳定地分散于水中, 是因为其疏水的分子链向内收缩, 而 $-\text{COO}^-$ 基团分布在乳胶粒表面, 由于乳液粒子的布朗运动以及粒子表面形成的双电层使得水合离子能够在水中形成热力学稳定状态^[9]。DMPA 含量越高, 硝化纤维成盐后与水形成水合离子的稳定性就越高。亲水单体用量的增加一方面使得硝化纤维更容易乳化, 同时水合离子的双电层厚度增加, 与水分子的相互作用增强。但是 DMPA 的含量也不能太高, 由于 $-\text{COOH}$ 为亲水基团, 其含量的增加又势必会增强硝化纤维分子链的亲水性, 降低其耐水性。亲水

性的增强会减少分子链间的相互缠绕, 降低分子的交联度, 使水容易渗透进胶膜, 从而减弱胶膜的耐水性。综合考虑稳定性和耐水性两方面的因素, 认为 $\omega(\text{DMPA}) = 3.5\%$ 较好。

2.4 环氧改性 WNC 乳液稳定性及其胶膜耐水性分析

环氧树脂 E-44 含量对改性 WNC 乳液稳定性及其胶膜耐水性的影响见表 2。

表 2 E-44 含量对改性 WNC 乳液稳定性及其胶膜耐水性的影响

$\omega(\text{环氧树脂 E-44})/\%$	乳液外观	乳液稳定性/d	胶膜吸水率/%
0	浅黄色、泛蓝光	90(无沉淀)	17.0
1	浅黄色、泛蓝光	79(微量沉淀)	13.9
3	黄色、泛蓝光	73(微量沉淀)	11.3
5	黄色、泛蓝光	60(微量沉淀)	9.4
7	黄色、无蓝光	32(沉淀)	8.8
9	深黄色、无蓝光	15(沉淀)	8.2

注: $\omega(\text{DMPA}) = 3.5\%$ 。

由表 2 可以看出, 当 $\omega(\text{DMPA}) = 3.5\%$ 时, 随着改性剂环氧树脂 E-44 含量的增加, 乳液的稳定性有所降低, 胶膜的吸水率明显变小, 疏水性增强。当 $\omega(\text{环氧树脂 E-44})$ 由 0 达到 5% 时, 乳液具有良好的稳定性, 胶膜的吸水率由 17.0% 减小到 9.4%, 耐水性能得到明显改善; 当 $\omega(\text{环氧树脂 E-44}) > 5\%$ 时, 乳液的稳定性不佳, 胶膜的吸水率变化也不再明显。环氧树脂 E-44 中的环氧基团与 WNC 分子中的 $-\text{COO}^-$ 基团反应, 会消耗掉部分亲水基团, 影响乳液的稳定性, 同时反应增加了整个体系的交联密度, 使水分子难以渗入胶膜, 从而提高了胶膜的耐水性能。作为一种胶黏剂产品, 稳定性和耐水性是其必备的性能, 所以环氧树脂 E-44 的用量应控制在一个合理的范围。

2.5 剥离强度及胶膜力学性能分析

环氧树脂 E-44 含量对剥离强度及胶膜的力学性能的影响见表 3。

表 3 环氧树脂 E-44 含量对剥离强度及胶膜的力学性能的影响

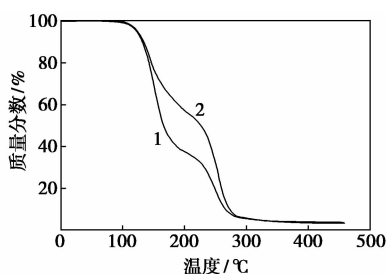
$\omega(\text{环氧树脂 E-44})/\%$	剥离强度/ $\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
0	2.1	10.8	782.3
1	4.0	12.4	678.5
3	6.6	13.9	540.9
5	7.7	15.6	495.5
7	8.1	16.1	430.6
9	8.4	16.6	376.3

注: $\omega(\text{DMPA}) = 3.5\%$ 。

表3数据显示出当 $\omega(\text{DMPA}) = 3.5\%$ 时,不同质量分数的环氧树脂E-44对剥离强度和胶膜的力学性能的影响趋势。随着环氧树脂E-44质量分数由0增加到9%,T型剥离强度由2.1 N/mm逐渐增大到8.4 N/mm;胶膜的拉伸强度由10.8 MPa增强到16.6 MPa;而断裂伸长率则由782.3%下降到376.3%。胶黏剂的T型剥离强度与内聚强度密切相关。环氧树脂E-44与WNC反应增加了体系的交联密度,内聚强度随交联密度的增加而增大,因此剥离强度逐渐增强,胶黏剂的粘接强度逐渐增强。同时交联密度的增加使交联间距和交联分子长度变短,分子变形性降低,因此胶膜的拉伸强度增强。环氧树脂E-44为硬单体,硬段比例越高,硬度越大,断裂伸长率越小,而断裂伸长率的降低会使胶膜的柔韧性有所下降。当环氧树脂E-44的质量分数高于5%后,胶膜的断裂伸长率较低,柔韧性较差,不适宜作橡胶、皮革等柔韧性要求较高材料的胶黏剂。当环氧树脂E-44质量分数为5%时,剥离强度较大,胶黏剂的粘接效果较好,胶膜的强度大,断裂伸长率为495.5%,仍具有很好的柔韧性。因此认为 $\omega(\text{环氧树脂E-44}) = 5\%$ 较为合适。

2.6 TGA 分析

环氧改性前后硝化纤维胶膜的TG曲线如图3所示。



1—WNC;2—EWNC

图3 胶膜的热失重曲线

(注:WNC为未改性的水性硝化纤维胶膜, $\omega(\text{DMPA}) = 3.5\%$, $\omega(\text{环氧树脂E-44}) = 0\%$;EWNC为环氧改性的水性硝化纤维胶膜, $\omega(\text{DMPA}) = 3.5\%$, $\omega(\text{环氧树脂E-44}) = 5\%$)

由图3可以看出,WNC和EWNC在温度120°C以下时的失重率都极小,可能是体系中的小分子和微量溶剂挥发的结果。在120~280°C内,EWNC热分解温度比WNC的高。由此可知,EWNC的热稳定性优于WNC。一般来说,聚合物的热稳定性取决于它的结构、相对分子质量和分子链中各基团的耐热性^[10]。通过环氧树脂E-44与WNC反应使聚合

物相对分子质量提高,同时增加了体系的交联度,这些均有利于热稳定性的提高。

3 结论

(1)红外光谱分析证明水性硝化纤维分子中的羧基与环氧树脂E-44分子中的环氧基发生了化学反应,成功制备了环氧改性水性硝化纤维;TEM分析表明,改性提高了水性硝化纤维分子的交联度。

(2)DMPA含量对水性硝化纤维乳液的稳定性及其胶膜的耐水性有较大影响。随着DMPA质量分数的增大,乳液稳定性逐渐增强,而胶膜耐水性却逐渐减弱。综合考虑,DMPA质量分数应为3.5%。

(3)环氧树脂E-44质量分数对水性硝化纤维胶黏剂的耐水性、热性能及力学性能有很大影响。随环氧树脂E-44质量分数的增加,水性硝化纤维胶黏剂的耐水性、耐热性及力学性能得到提高。当DMPA质量分数为3.5%、环氧树脂E-44质量分数为5%时,乳液具有优良的稳定性,胶膜的吸水率为9.4%,剥离强度为7.7 N/mm,拉伸强度为15.6 MPa,断裂伸长率为495.5%,此时胶黏剂具有优异的粘接效果和力学性能,同时保持了良好的柔韧性。

参考文献

- [1] Lerner Yu N. Processes in adhesive monolayers with dry friction [J]. Russian Engineering Research, 2008, 28(4): 324-329.
- [2] Dement'eva L A, Serezhenkov A A, Bocharova L I, et al. Adhesive composite materials based on glass and carbon fillers [J]. Polymer Science Series D, 2009, 2(3): 157-159.
- [3] 曾朝霞,包汇川,傅和青. 改性水性硝化纤维素乳液研究 [J]. 涂料工业, 2007, 37(2): 33-35.
- [4] 陈日清,莫亚莉,金立维,等. 一种硝基纤维素丙烯酸酯杂化乳液的制备及其聚合物性能分析 [J]. 现代化工, 2008, 28(S2): 248-215.
- [5] 李小瑞,魏军凤,李刚辉. 水性环氧树脂改性聚乙烯亚胺的制备及其对纸张的增强作用 [J]. 现代化工, 2008, 28(8): 42-45.
- [6] 张孝阿,张军营. 非异氰酸酯聚氨酯-环氧树脂涂膜的制备及性能研究 [J]. 精细化工, 2010, 27(7): 639-641.
- [7] Yin L T, Hu C Y, Chang C H. A single layer nitrocellulose substrate for fabricating protein chips [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 130(1): 374-378.
- [8] El-Diwani G, El-Ibiari N N, Hawash S I. Treatment of hazardous wastewater contaminated by nitrocellulose [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167, (1/2/3): 830-834.
- [9] 赵文涛,郑水蓉,张聪莉. 环氧树脂改性水性聚氨酯乳液的研究 [J]. 中国胶粘剂, 2010, 19(2): 38-41.
- [10] 刘敬松,沈一丁,赖晓娟. 丙烯酸酯改性水性聚氨酯胶黏剂的制备及性能 [J]. 化工进展, 2010, 29(4): 699-703. ■