

功能材料

聚丙烯酸接枝共聚水性硝化纤维的合成与性能

苏秀霞¹, 张蓉^{1*}, 张婧², 贺生卓¹

(1. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 咸阳职业技术学院, 陕西 咸阳 712000)

摘要: 以硝化纤维 (NC)、丙烯酸 (AA)、丙烯酸羟丙酯 (HEPA)、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 为主要原料, 采用自乳化法制备了聚丙烯酸接枝共聚水性硝化纤维 (PWNC) 乳液, 并进一步制成 PWNC 涂膜。采用 FTIR、表面水接触角测量仪、TEM、TGA 和 Zeta 电位测试了 PWNC 涂膜的化学结构、疏水性、胶粒形态、耐热性以及 PWNC 乳液的粒径大小; 考察了 AA 与 HEPA 物质的量比、偶氮二异丁腈 (AIBN) 质量分数、HDI 用量、单体聚合温度对 PWNC 乳液和涂膜的影响。结果表明: 当 $n(\text{AA}) : n(\text{HEPA}) = 3 : 1$, AIBN 质量分数为 0.8%、HDI 5.05 g、聚合温度为 80 °C 时, 乳液胶粒呈球形, 具有核壳结构。乳液粒子平均粒径和分散系数分别是 52 nm 和 0.021; 涂膜接触角增加至 118.9°, 相比于 NC 涂膜, PWNC 涂膜具有优异的耐水性。

关键词: 水性硝化纤维; 接枝共聚; 六亚甲基二异氰酸酯; 核壳结构; 耐水性; 功能材料

中图分类号: TQ630 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2019)03-0393-07

Synthesis and Properties of Waterborne Nitrocellulose Emulsion Modified with Polyacrylic Grafting Copolymerization

SU Xiu-xia¹, ZHANG Rong^{1*}, ZHANG Jing², HE Sheng-zhuo¹

(1. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Xianyang Vocational Technical College, Xianyang 712000, Shaanxi, China)

Abstract: A polyacrylic modified waterborne nitrocellulose (PWNC) emulsion was prepared by self-emulsification method with nitrocellulose (NC), acrylic acid (AA), hydroxypropyl acrylate (HEPA) and hexamethylene diisocyanate (HDI) as main raw materials. Then, the corresponding PWNC films were obtained. FTIR, contact angle measuring instrument, TEM, TGA and nano particle surface potential analyzer were used to characterize the chemical structure, hydrophobicity, particle morphology, thermal properties of PWNC films and the particle size of PWNC emulsions. The effects of molar ratio of AA to HEPA, the amount of azodiisobutyronitrile (AIBN), dosage of HDI and polymerization temperature on the properties of emulsion and film were also studied. The results showed that when $n(\text{AA}) : n(\text{HEPA})$ was 3 : 1, the mass fraction of AIBN was 0.8%, HDI dosage was 5.05 g and polymerization temperature was 80 °C, the prepared PWNC emulsion colloidal particles were spherical with core-shell structure. The average particle size and polydispersity index (PDI) were 52 nm and 0.021, respectively. The contact angle of PWNC film was 118.9°, which indicated that PWNC film had better water resistance than NC film.

Key words: waterborne nitrocellulose; grafting copolymerization; hexamethylene diisocyanate; core-shell structure; water resistance; functional materials

Foundation item: Industrialization Breeding Project of the Department of Education of Shaanxi Province (2012JC04)

硝化纤维, 是硝基涂料的主要成膜物质^[1-3]。传统的硝基涂料 VOC (挥发性有机化合物) 含量较高^[4-9],

使用这种涂料会给环境和人类都造成严重的危害^[10], 近几年, 随着环保力度加大以及绿色生产深入人心,

收稿日期: 2018-09-12; 定用日期: 2019-01-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180677

基金项目: 陕西省教育厅 2012 年产业化培育项目 (2012JC04)

作者简介: 苏秀霞 (1964—), 女, 教授, 研究生导师。联系人: 张蓉 (1991—), 女, 硕士生, E-mail: 261880181@qq.com。

以水为基本介质,具有气味少、不燃、无毒、节能、环保等优点的水性硝化纤维(WNC)乳液越来越受到人们的重视^[11]。现有的WNC乳液几乎都是以异氰酸酯与二羟甲基丙酸(DMPA)反应生成聚氨酯预聚体为亲水基,引入到硝化纤维分子上进行自乳化制成的乳液^[12]。本课题组曾通过IPDI与DMPA反应生成预聚物,将预聚物引入硝化纤维分子链上,从而在硝化纤维分子链上引入亲水基团,合成了WNC乳液。与传统硝基涂料相比,该乳液无毒,对人体危害小,环保,但乳液稳定性、耐水性、耐热性以及力学性能较差,严重限制了其适用范围。目前WNC乳液改性报道较多的是交联改性^[13-15]和共混改性^[16-17],很少有丙烯酸酯共聚改性的WNC乳液的研究。由于丙烯酸酯类单体,具有双键结构,经聚合反应生成丙烯酸酯类树脂,不仅具有很高的热稳定性,而且具有透明度高、色泽浅、光亮丰满、成膜性好、涂膜坚韧、优异的耐水性、耐候性、附着力高以及价格相对较低等优点。因此,采用丙烯酸树脂对WNC乳液进行改性能够取得很好的优势互补的效果。

本文通过分子设计调整,采用丙烯酸与丙烯酸羟丙酯共聚,通过六亚甲基二异氰酸酯(HDI)中的—NCO与预聚物中的—OH反应,将共聚产物引入到硝化纤维分子上,再通过引入的—COOH成盐,以此引入亲水基,此时得到的聚合物便可以自行在水中乳化,制备出PWNC乳液,改善现有乳液涂膜存在的稳定性、耐水性、耐热性和力学性能较差的问题,所制乳液融合了WNC乳液以及丙烯酸酯各自的优点,具有重要的研究意义与实用价值。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

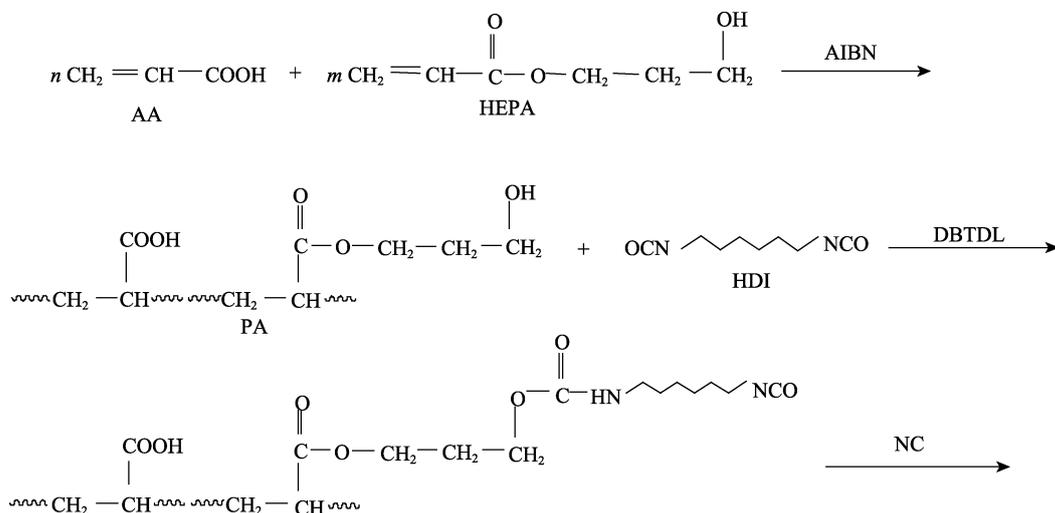
丙烯酸(AA)、丙烯酸羟丙酯(HEPA), AR,

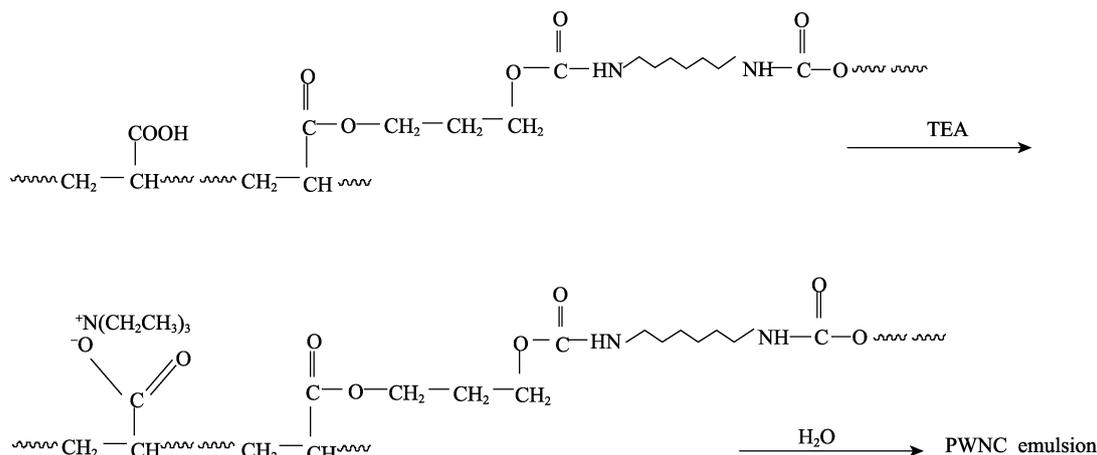
天津市天力化学试剂有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI), CP, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;二羟甲基丁酸(DMBA), AR, 麦克林试剂(上海)有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL), AR, 国药集团化学试剂有限公司;硝化纤维(NC), CP, 陕西兴平宝塔山涂料厂;丁酮(MEK), AR, 西安三浦精细化工厂;三乙胺(TEA), AR, 天津富宇精细化工有限公司;去离子水, 市售。

JJ-1A精密增力测速电动搅拌器,金坛市超韵实验仪器厂;VECTOR-22傅立叶变换红外光谱仪,德国Bruker公司;Nano-ZS纳米粒度表面电位分析仪,英国Malvern公司;Q600热重分析仪,美国TA公司;Q45扫描电子显微镜、F20透射电子显微镜,美国FEI公司;Easy Drop视频光学接触角测量仪,德国Kruss公司;XWW-20B电子万能试验机,承德金建检测仪器有限公司;RE-52CS旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂。

1.2 PWNC乳液的制备

首先,在装有搅拌器、冷凝管的四口烧瓶中,加入8.65 g (120 mmol) AA、5.21 g (40 mmol) HEPA,以质量分数为0.8%的AIBN作为引发剂,在80 °C下反应3 h,得到AA与HEPA的共聚产物(PA);其次,将5.05 g (30 mmol) HDI、催化剂DBTDL(两滴)依次加入到装有搅拌器、冷凝管的四口烧瓶中,在45 °C下反应1 h,然后边升温边加入经18 g (250 mmol) 丁酮溶解的3.6 g (7.1 mmol) NC,待温度上升至75 °C后反应2 h,再降温至40 °C,加入三乙胺12.14 g (120 mmol),反应40 min,再降温至25 °C,在3600 r/min速度下向体系中加入去离子水42 mL,搅拌30 min乳化,制得水性硝化纤维乳液;最后,将上述乳液减压蒸馏去除丁酮,即可得到PWNC乳液。合成路线如下所示:





1.3 PWNC 涂膜的制备

在聚四氟乙烯板中倒入约 25 g 上述乳液, 室温下放置 72 h, 然后置于 50 °C 的干燥烘箱中干燥 24 h 后取出, 待涂膜冷却到室温后, 即可得到厚度约为 1 mm 的涂膜, 将涂膜放入干燥器中以待后续使用。

1.4 乳液及涂膜性能表征

1.4.1 乳液的贮存稳定性

参照 GB/T 11175—2002^[8], 将乳液在室内放置 90 d, 存放期间最低温度 14 °C, 最高温度 27 °C, 平均温度 20 °C, 观察乳液外观发生的变化。

1.4.2 乳液粒径

采用纳米粒度电位分析仪, 在 25 °C 下测定胶束粒径及 PDI, 激光散射角为 90°。

1.4.3 乳液微观形貌

将样品稀释至固含量为 0.1%~0.2%, 取少量滴在铜网上, 沉积干燥 10 min, 再用质量分数为 0.1% 的磷钨酸染色 10 min, 采用透射电子显微镜 (TEM) 观测 HWNC 乳液粒子的微观形貌^[14]。

1.4.4 表面水接触角

采用接触角测量仪测量涂膜表面的高纯水的接触角。

1.4.5 红外光谱测试

采用傅里叶变换红外光谱仪, 分辨率 2 cm⁻¹, 在 4000~600 cm⁻¹ 内测定。将事先干燥的试样膜剪成细小碎屑, 用 KBr 压片法制样。

1.4.6 扫描电子显微镜

将制备的 NC 和 PWNC 涂膜粘在导电胶上, 再将样品进行表面喷金处理, 采用扫描电子显微镜 (SEM) 对样品表面进行检测分析。

1.4.7 涂膜热稳定性

在氮气保护下, 以 10 °C/min 的升温速率, 采用热重分析仪 (TGA) 在温度范围为 0~600 °C 内对 NC 和 PWNC 涂膜进行检测分析。

1.4.8 力学性能测试

拉伸强度在电子万能试验机上进行测定, 取厚

度均匀, 干净且无气泡的 PWNC 涂膜, 将样品膜充分干燥后裁剪成哑铃型试条, 拉伸速率为 10 mm/min, 每个样品测 3 个以上数据取平均值。

2 结果与讨论

2.1 AA 与 HEPA 物质的量比对乳液粒径的影响

将 AA 与 HEPA 共聚生成 PA, 将 PA 作为亲水单体引入到 NC 分子链上, 使其能够自乳化分散在水中。因此, 改变 AA 与 HEPA 的物质的量比会直接影响 PWNC 乳液的性能。以 1.2 节为基本配方, 改变 AA 的用量, 所制得的乳液的粒径如图 1 所示。

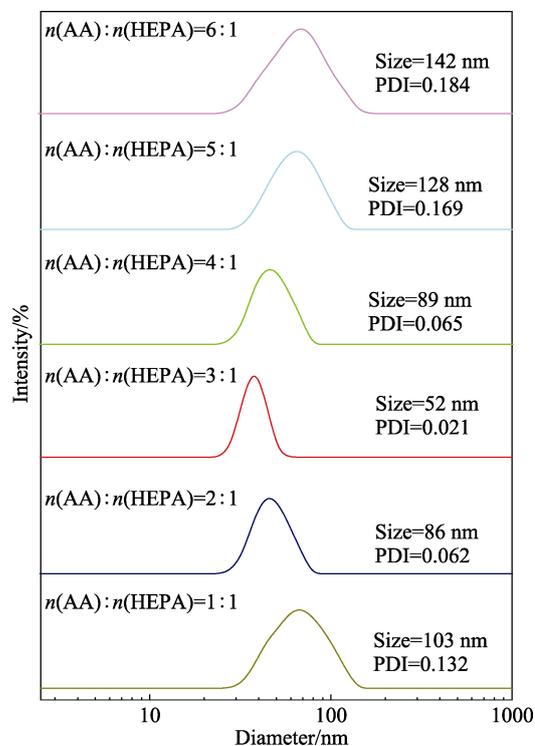


图 1 AA 与 HEPA 物质的量比对 PWNC 乳液粒径分布的影响

Fig. 1 Molar ratio of AA to HEPA on the particle size distribution of PWNC emulsion

如图 1 所示, 随着 AA 用量的不断增加, 乳液

粒径呈现出先减小后增大的趋势。这是因为随着 AA 的增加,体系中的—COOH 基团增多,从而接入到 NC 分子链上的亲水基团增多,乳液的水分散性增强,乳液粒径减小,但随着 AA 的继续增加,体系中的 AA 浓度增大,因为 AA 反应活性较高并且自身聚合速度非常快,所以体系中一部分 AA 自身聚合,只有少部分的 AA 剩余,从而有效接枝到 NC 分子链上的—COOH 亲水基团减少,所以乳液水分散性变差,粒径增大^[7]。由图中可知, PWNC 乳液的最小粒径为 52 nm, PDI 为 0.021 [$n(\text{AA}) : n(\text{HEPA})=3 : 1$]。

2.2 AIBN 用量对涂膜力学性能的影响

引发剂用量对聚合反应速率、是否反应完全以及产物分子量的影响至关重要,因此,它对乳液稳定性以及所成薄膜的性能有很大影响^[7]。以 1.2 节为基础合成配方,只改变 AIBN 占共聚产物(即 AA 与 HEPA)的质量分数,考察其对乳液及涂膜性能的影响,结果如图 2 所示。

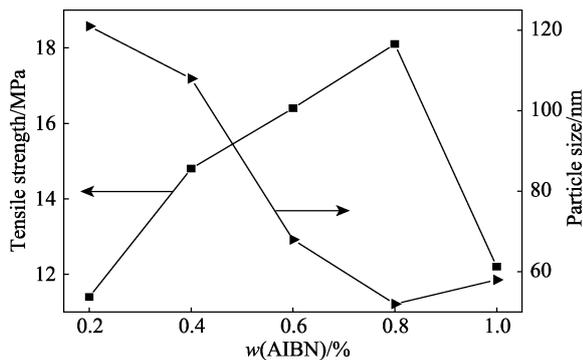


图 2 AIBN 质量分数对胶膜力学性能的影响

Fig. 2 Effect of mass fraction of AIBN on the mechanical properties of PWNC films

如图 2 所示,当 AIBN 的质量分数为 0.2% 时,乳液的粒径最大,这是因为体系中引发剂过少,所以自由基较少,只有少量单体发生了聚合反应,导致整个反应的转化率低,所以粒径最大;AIBN 的质量分数在 0.2%~0.8% 之间时,涂膜的拉伸强度逐渐增大,这是因为随着 AIBN 用量增多,体系中的自由基增多,整个反应的转化率变大,胶乳的粒径较小,乳液稳定,所以薄膜的力学性能增强。当 AIBN 质量分数大于 0.8% 时,体系中的引发剂过量,造成自由基增长速率过快,体系中瞬间胶粒过于集中,易产生凝胶^[7],所以乳液粒径增大,涂膜力学性能变差。综合考虑,本实验最适宜的 AIBN 质量分数为 0.8%。

2.3 HDI 用量对乳液涂膜性能的影响

以 1.2 节为基本配方,按表 1 所示只改变 HDI 的用量,所得乳液的性能如表 1 所示。

表 1 HDI 用量对乳液性能的影响

Table 1 The effect of content of HDI on emulsion properties

HDI/g	贮存稳定性	d_n/nm	PDI	乳液外观
3.36	分层	136.3	0.175	浅褐色
4.21	分层	110.4	0.129	黄色
5.05	稳定乳液	52.0	0.021	浅黄色
5.89	微分层	68.6	0.057	浅黄色
6.73	分层	93.2	0.069	黄色

由表 1 可知,随着 HDI 用量的改变,乳液的各种性能不断变化,这是由于当 HDI 质量从 3.36 g 增加到 5.05 g 时,体系中—NCO 增多,丙烯酸与丙烯酸羟丙酯共聚物与—NCO 反应的概率加大,接枝上去的亲水基团(—COOH)增多,故乳液的储存稳定性提高,粒径变小;当 HDI 质量大于 5.05 g 时,乳液中预聚后剩余的—NCO 基团越来越多,在后续加水乳化时会与水反应,生成脲键,而脲键是疏水性基团,所以生成的乳液粒径增大,贮存稳定性逐渐变差。所以, HDI 最适宜的质量为 5.05 g。

2.4 单体聚合温度对乳液涂膜性能的影响

不同聚合温度对乳液粒径及涂膜水接触角的影响见图 3。

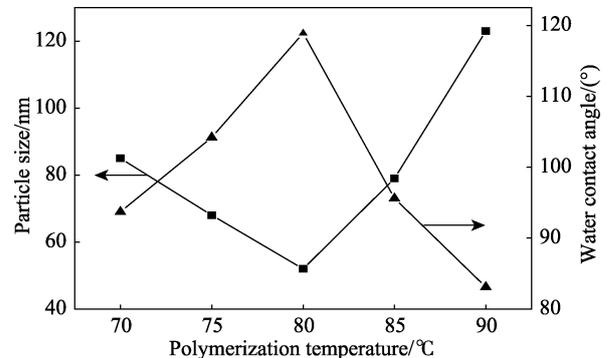


图 3 聚合温度对 PWNC 乳液粒径和涂膜水接触角的影响

Fig. 3 Effect of polymeric temperature on the particle size of PWNC emulsion and water contact angle of films

由图 3 可知,随着聚合温度升高,乳液的粒径先减小后增大,并且涂膜接触角呈现先升高后降低的趋势。这是因为随着反应温度升高,单体自由基生成速率加快,体系中自由基浓度增大,由自由基引发的聚合反应速率加快,得到的亲水性预聚体上,亲水基团增多,乳液能更好地分散在水中,所以乳液的粒径减小。但当聚合温度高于 80 °C 后,体系中自由基浓度过大,易发生凝胶及丙烯酸自聚现象,导致乳液粒径增大,成膜性能变差,涂膜接触角降低。所以,本实验单体聚合温度控制在 80 °C 较为合适。

综上, PWNC 乳液最佳合成条件如表 2 所示。

表 2 PWNC 乳液的最佳合成条件

AA/g	HEPA/g	HDI/g	NC/g	TEA/g	H ₂ O/g
8.65	5.21	5.05	3.60	12.14	42.00

2.5 FTIR 分析

NC 涂膜和最佳合成条件下所制备的 PWNC 涂膜的 FTIR 谱图见图 4。

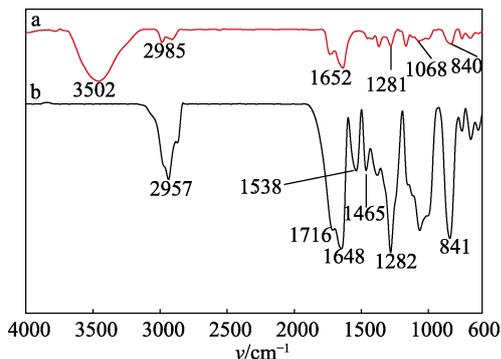


图 4 NC(a), PWNC(b)的红外光谱图
Fig.4 FTIR spectra of NC (a) and PWNC (b)

如图 4 所示, 曲线 a 中, 3502 cm⁻¹ 是硝化纤维分子中的—OH 吸收峰, 2985 cm⁻¹ 是—CH₂ 吸收峰, 1652 cm⁻¹ 是硝酸酯中 NO₂ 反式结构对称伸缩振动强吸收峰, 硝化棉还有以下特征峰: 1281 cm⁻¹ 硝酸酯中 NO₂ 对称伸缩振动强吸收峰, 1068 cm⁻¹ 醚键吸收峰, 840 cm⁻¹ 硝酸酯强吸收峰, 为 O—N 伸缩振动吸收。曲线 b 中, 1648、1282、841 cm⁻¹ 处为硝化纤维分子的特征吸收峰, 说明反应前后, 硝化纤维的分子骨架未被破坏, 仍然保持完整; 2957 cm⁻¹ 处为—CH₂ 伸缩振动吸收峰; 1716 cm⁻¹ 处为 C=O 基团的伸缩振动吸收峰, 1538 cm⁻¹ 处为 N—H 的弯曲振动吸收峰^[18], 这些特征峰的出现证明了氨基甲酸酯基 (—CO—NH) 的存在^[19], 同时在 2270~2280 cm⁻¹ 处未出现异氰酸酯基 (—NCO) 的特征吸收峰, 3500 cm⁻¹ 处未出现—OH 吸收峰, 说明 HDI 中的—NCO 与硝化纤维分子中的—OH 及共聚产物中的—OH 已反应完全。由此可知, 以 HDI 为中间媒介, 已将聚丙烯酸共聚物成功地引入到硝化纤维分子链上, 制得了 PWNC 乳液, 这与反应机理过程是一致的。

2.6 扫描电子显微镜和粒径分析

NC 和最佳合成条件下 PWNC 涂膜的表面形貌图见图 5。

从图 1 中可知, 当 n(AA) : n(HEPA)= 3 : 1 时, 乳液粒径分布图只有一个峰值, 平均粒径大小为 52 nm。PDI 为 0.021, 证明制成的 PWNC 乳液均匀分散在水中, 粒径分布均匀, 乳液稳定。并且乳液存放 90 d

后无沉淀也未分层, 乳液稳定存在。由图 5a 可见, 在 20 μm 下的 NC 涂膜表面较为粗糙同时存在凹凸不平的海岛结构。由图 5b 可知, 制得的 PWNC 乳液涂膜表面海岛结构几乎完全消失, 涂膜表面变得较为光滑且平整。造成这种结果的原因可能是: PWNC 乳液具有相对较小的平均粒径, 其粒子在水分散介质中具有良好的亲和力, 能够自主均匀地分散其中, 因而涂膜表面光滑平整。

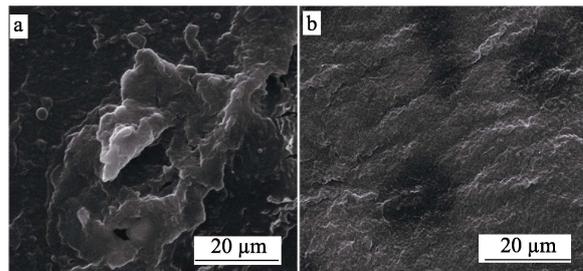


图 5 NC(a)和 PWNC(b)涂膜的扫描电镜图片
Fig. 5 SEM images of NC film (a) and PWNC film (b)

2.7 AFM 分析

为了进一步分析 PWNC 涂膜表面形貌以及粗糙度的变化, 采用 AFM 分别对 NC 涂膜和 PWNC 涂膜进行了测试分析, 其 AFM 如图 6 所示。

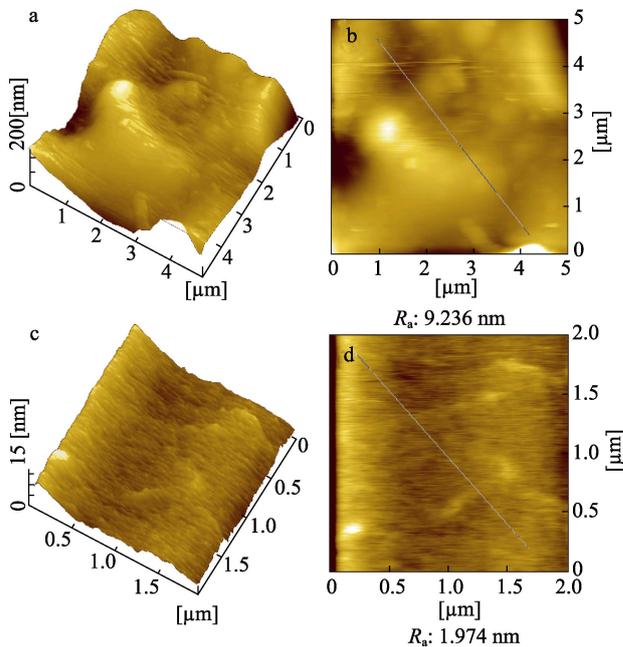


图 6 NC(a, b)、PWNC(c, d)的 AFM 谱图
Fig. 6 AFM images of NC(a, b) and PWNC(c, d)

如图 6 所示, 涂膜表面呈现出明暗分布。颜色相对较暗, 分布在“波谷”位置的是涂膜表面的最低点; 颜色相对较亮, 分布在“波峰”位置的是涂膜表面的最高点; 由于引入了具有亲水基团的共聚产物 PA, 与 HDI 形成预聚物, 预聚物引入到硝化纤维分子链上, 使硝化纤维分子链与链之间的相容

性增加,所以图 6c 的 PWNC 涂膜表面的明暗分布差异明显变小,表面凹凸不平的情况也明显改善。由图中数据可得,NC 涂膜表面最高点与最低点的距离为 200 nm,涂膜的平均粗糙度 (R_a) 为 9.236 nm;PWNC 涂膜表面最高点与最低点的距离为 15 nm,涂膜的平均粗糙度 (R_a) 为 1.974 nm,因此,PWNC 涂膜的表面平整度优于 NC 涂膜。

2.8 接触角分析

图 7 分别为 NC 涂膜、WNC 涂膜和最佳合成条件下制备的 PWNC 乳液涂膜的接触角检测结果。

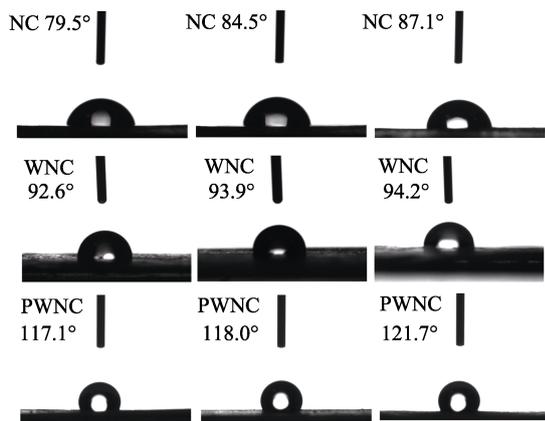


图 7 NC、WNC 和 PWNC 乳液涂膜的接触角检测结果
Fig. 7 Water contact angle test results for PWNC, WNC and NC films

如图 7 所示,NC、WNC 和 PWNC 涂膜的平均接触角分别为 83.7°、93.5°和 118.9°。表面水接触角的大小反映了材料的疏水性大小,PWNC 涂膜的接触角较 NC、WNC 涂膜有了明显的提升,结合 SEM 图片可以看出,NC 涂膜表面不平整,较为粗糙且具有凹凸不平的海岛结构,这就使得水分子容易渗入到涂膜内部,而 PWNC 涂膜表面平整且光滑,所以涂膜表面比较紧实,水分子不易渗入,并且 PWNC 涂膜已成功地将耐水性较好的—NHCOO—基团引入硝化纤维分子上,一定程度上也阻碍了水分子的进入,从而使涂膜的耐水性增强^[20]。

2.9 热重分析

NC 涂膜、WNC 涂膜以及最佳合成条件下的 PWNC 涂膜的 TGA 曲线见图 8。表 3 显示了 5%、10%、20%、50%和 80%不同质量损失下 NC、WNC 和 PWNC 薄膜的降解温度。

如图 8 所示,样品在升温过程中有两个不同热分解的阶段。在热分解第一阶段,3 种涂膜在 130℃ 以下时的失重率都很小,这可能是体系中的小分子和微量溶剂随着温度的升高而挥发的结果^[18]。在热分解第二阶段,当温度高于 130℃时,样品呈现出

了明显的质量损失趋势。这是因为 PWNC 是由软硬段交替合成,硝化纤维组成的软段部分的热稳定性较差,硝化纤维基体会发生 O—NO₂ 键断裂,聚合物中的大分子断裂成了小分子;与此同时,随着温度的继续升高,PWNC 中硬段开始分解,由于硬段的热稳定性比软段好,所以分解温度提高。

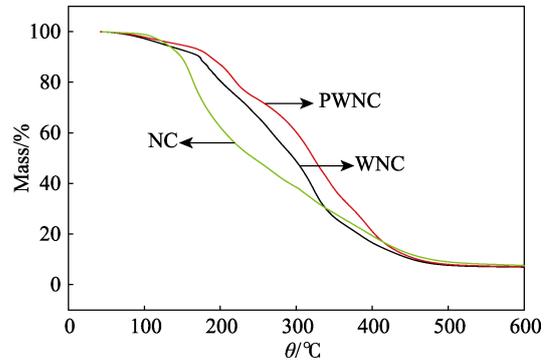


图 8 NC、WNC 和 PWNC 涂膜的热重分解曲线
Fig. 8 Thermogravimetric curves for NC, WNC and PWNC films

表 3 不同质量损失下 NC、WNC 和 PWNC 薄膜的降解温度

Table 3 Degradation temperature of NC, WNC and PWNC films at different weight losses

样品	$T_5/°C$	$T_{10}/°C$	$T_{20}/°C$	$T_{50}/°C$	$T_{80}/°C$
NC	129.61	148.65	164.78	244.09	396.52
WNC	125.11	172.37	201.71	296.82	382.10
PWNC	144.72	187.07	220.88	323.04	403.30

如表 3 所示,NC、WNC 和 PWNC 涂膜的 5% 质量损失下的温度分别为 129.61、125.11 和 144.72 °C。PWNC 涂膜比 NC 高 15.11 °C,比 WNC 高 19.61 °C,而在 50%质量损失下的温度分别为 244.09、296.82 和 323.04 °C, PWNC 涂膜比 NC 涂膜高 78.95 °C,比 WNC 涂膜高 26.22 °C。这表明,随着温度的升高,PWNC 涂膜表现出了更高的耐热性,PWNC 比 NC、WNC 涂膜具有更高的热稳定性。综上可得,PWNC 涂膜提高了涂膜的热稳定性。

2.10 TEM 分析

图 9 是最佳合成条件下 PWNC 乳液的 TEM 图片。如图 9 所示,PWNC 乳液是规则的圆球结构,粒径基本相同,比较均匀,而且具有明显的核壳结构。这种结构的成因是硝化纤维分子上引入了亲水性羧酸盐基团,亲水性的羧酸盐 $COO^-H^+N(CH_2CH_3)_3$ 覆盖在疏水性的硝化纤维分子上,形成亲水性的外壳结构,而疏水性的硝化纤维分子就组成了内核结构,从而使乳胶粒呈现出明显的核壳结构。

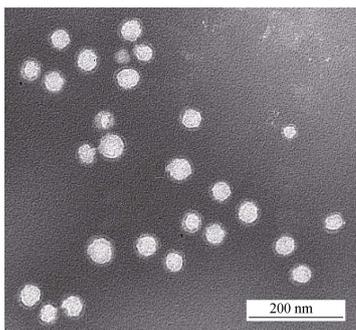


图9 PWNC乳液的TEM图像
Fig. 9 TEM image of PWNC emulsion

3 结论

(1) 采用自乳化法, 将 HDI 与 PA 生成的预聚物引入硝化纤维分子, 制备了稳定的具有核壳结构的 PWNC 乳液。FTIR 分析表明, 已将聚丙烯酸共聚物成功地引入到硝化纤维分子链上, 制备出目标乳液。

(2) 接触角检测结果显示, 接触角为 118.9° , 涂膜具有疏水性, 提高了以往 WNC 涂膜耐水性差的问题; 扫描电镜结果显示, PWNC 的表面光滑平整, 提高了 PWNC 涂膜的应用范围; 热重检测结果显示, PWNC 涂膜的热分解温度一直高于 NC、WNC 涂膜, 提高了硝化纤维涂膜的热稳定性。

(3) 制备的 PWNC 乳液, 促进了硝化纤维水性化发展, 解决溶剂型硝基涂料 VOC 含量高、污染严重的问题, 为绿色环保型涂料开发了新品种; PWNC 涂膜的疏水性, 可以使其用作疏水材料。

参考文献:

- [1] Gismatulina Y A, Budaeva V V, Sakovich G V. Nitrocellulose synthesis from miscanthus cellulose[J]. *Prepellants Explosives Pyrotechnics*, 2018, 43(1): 96-100.
- [2] Sovizi M R, Hajimirsadeghi S S, Naderizadeh B. Effect of particle size on thermal decomposition of nitrocellulose[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2/3): 1134-1139.
- [3] Klapotke, Thomas M, Abd E, *et al.* Higher performance and safer handling: new formulation based on 2, 2, 2-trinitroethyl-formate and nitrocellulose[J]. *Chempluschem*, 2018, 83(3): 128-131.
- [4] Fallah F, Khorasani M, Ebrahimi M. Factors affecting the properties of nitrocellulose emulsions: A comparative study[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 189(2): 267-272.
- [5] Duan H, Shao Z, Ming Z, *et al.* Preparation and properties of environmental-friendly coatings based on carboxymethyl cellulose nitrate ester & modified alkyd[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 137(10): 92-99.
- [6] Su X X, Zhao Q X, Zhang D, *et al.* Synthesis and membrane performance characterization of self-emulsified waterborne nitrocellulose dispersion modified with castor oil[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356(30): 610-614.
- [7] Ma S D, Guo Y, Song G L, *et al.* Preparation and properties of self-emulsifying nitrocellulose emulsion for coatings[J]. *Coating Industry*, 2011, 41(5): 10-14.
- [8] Zhao Q X, Su X X, Liu X W. Study on synthesis and properties of waterborne nitrocellulose emulsion modified by acrylic grafting copolymerization[J]. *Electroplating & Finishing*, 2015, 34(18): 1009-1014.
- [9] Jiang J L, Hui Y Y. Preparation and property of waterborne nitrocellulose emulsion modified by a ziridine crosslinker[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(8): 195-197.
- [10] Ghosh B, Gogoi S, Thakur S, *et al.* Bio-based waterborne polyurethane/carbon dot nanocomposite as a surface coating material[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 90(1): 324-330.
- [11] Aguirresarobe R H, Martin L L, Aramburu N, *et al.* Coumarin based light responsive healable waterborne polyurethanes[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 99(10): 314-321.
- [12] Fu C Q, Hu X Z, Yang Q. Preparation and properties of waterborne bio-based polyurethane/siloxane cross-linked films by an in situ sol-gel process[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 84(7): 18-27.
- [13] Jiang J L, Su X X, Hui Y Y, *et al.* Preparation and properties of KH560 modified waterborne nitrocellulose emulsion[J]. *Paint and Coatings Industry*, 2012, 42(2): 15-18.
- [14] Jiang J L, Hui Y Y. Preparation and property of waterborne nitrocellulose emulsion modified by aziridine crosslinker[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(8): 195-197.
- [15] Jiang J L, Su X X, Hui Y Y, *et al.* Study on waterborne nitrocellulose adhesive modified by epoxy resin[J]. *Modern Chemical Industry*, 2011, 31(10): 42-45.
- [16] Yang J J, Su X X, Su J N. Properties of waterborne nitrocellulose emulsion modified by polyvinyl alcohol[J]. *Electroplating and Finishing*, 2016, 35(18): 955-959.
- [17] Zhao X Y, Wang H R, Zhao P F, *et al.* Preparation and application of aqueous nitrocellulose solution modified by citric acid[J]. *China Plastics Industry*, 2016, 44(4): 133-137.
- [18] Zhang Q Y, Tang S Z, Liu X H. Influence of hyperbranched polyol on the mechanical property of HTPB polyurethane sealant[J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(11): 73-75.
- [19] Su X X, Chen Z, Zhang X. Preparation and properties of fluoroacrylate modified waterborne nitrocellulose emulsion[J]. *Fine Chemicals*. 2017, 34(8): 942-948.
- [20] Qin J Y, Wei X C, Deng N, *et al.* Study of UV-curable waterborne epoxy itaconic resin modified by organic fluorine[J]. *Paint and Coatings Industry*, 2017, 47(6): 51-56.