

丙烯酸系列化学品

高固含量 UV 固化水性 PUA 的制备及性能

李菁熠^{1,2}, 李小瑞^{1*}, 朱科², 沈一丁¹, 王海花¹

(1. 陕西科技大学 化学化工学院, 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 渭南师范学院 化学与材料学院, 陕西 渭南 714099)

摘要: 以聚乙二醇 600 双丙烯酸酯 (PEG600DA) 作为可聚合非离子乳化剂, 制得了高固含量 (树脂占乳液质量的 54%) 紫外光固化水性聚氨酯丙烯酸酯乳液 (PWPUA)。通过 FTIR 对聚合物结构进行了表征, 采用 DLS、TSI、TGA、DSC 和万能试验机考察了 PEG600DA 质量分数对乳液粒径分布、乳液稳定性、胶膜热性能及力学性能的影响。结果表明: 随 PEG600DA 质量分数的增加, 乳液粒径及稳定性先降低后增大; 同时乳胶膜的软段玻璃化转变温度 (T_{gs}) 上升, 硬段玻璃化转变温度 (T_{gh}) 下降。当 $w(\text{PEG600DA})=6.09\%$ 时, 乳液粒径为 31.86 nm 且粒径分布为单峰; TSI 值最小, 稳定性最佳; 乳胶膜拉伸强度最大为 27.82 MPa。当 $w(\text{PEG600DA})=8.87\%$ 时, 乳胶膜最高降解温度最大 ($T_{max}=396.483\text{ }^{\circ}\text{C}$), 热稳定性最佳。

关键词: UV 固化; 聚氨酯丙烯酸酯; 聚乙二醇 600 双丙烯酸酯; 示差扫描量热法; 力学性能; 丙烯酸系列化学品
中图分类号: TQ63 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)09-1615-06

Preparation and Properties of High Solid Content UV-curing Waterborne Polyurethane Acrylate

LI Jing-yi^{1,2}, LI Xiao-rui^{1*}, ZHU Ke², SHEN Yi-ding¹, WANG Hai-hua¹

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. College of Chemistry and Material, Weinan Normal University, Weinan 714099, Shaanxi, China)

Abstract: A series of high solid content (54%) UV-curable waterborne polyurethane-polyacrylate emulsion (PWPUA) were synthesized by using polyethylene glycol 600 diacrylate (PEG600DA) as polymerizable nonionic emulsifier. The structure of polymer was characterized by FTIR. The effects of mass fraction of PEG600DA on the particle size distribution and stability of PWPUA emulsion, and the thermal properties and mechanical properties of emulsion films were characterized by DLS, TSI, TGA, DSC and universal testing machine. The results showed that with the increase of the mass fraction of PEG600DA, the particle size and stability of emulsion initially decreased and then increased. At the same time, the soft segment glass transition temperature (T_{gs}) of film increased, and hard segment glass transition temperature (T_{gh}) decreased. When the mass fraction of PEG600DA was 6.09%, the particle size of the obtained emulsion was 31.86 nm, its particle size distribution exhibited a single peak. The emulsion had the best stability, and the corresponding film showed the largest tensile strength of 27.82 MPa. However, the emulsion film containing 8.87% mass fraction of PEG600DA presented the optimal thermal stability and the highest degradation temperature ($T_{max}=396.483\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Key words: UV curing; polyurethane/polyacrylate; polyethylene glycol 600 diacrylate; DSC; mechanical property; series of acrylic chemicals

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (21505089, 21544011); Research Program of Education Department of Shaanxi Province (17JK0270)

收稿日期: 2017-08-20; 定用日期: 2018-01-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170680

基金项目: 国家自然科学基金 (21505089, 21544011); 陕西省教育厅科研计划项目 (17JK0270)

作者简介: 李菁熠 (1989—), 女, 博士生。联系人: 李小瑞 (1958—), 女, 教授, 博士生导师, 电话: 15829198807, E-mail: xrli@sust.edu.cn。

水性 UV 固化涂料结合了水性树脂和传统光固化技术的优点, 已成为 21 世纪的绿色产业研究热点。其中 UV 固化聚氨酯丙烯酸酯乳液作为水性 UV 固化树脂中最具代表性的一类, 具有高效、节能、环保及适用性广泛和性能优异等优点^[1-2], 广泛应用于涂层、粘合剂及油墨等领域^[3-4]。光固化水性聚氨酯丙烯酸酯乳液根据亲水基团的不同主要分为磺酸盐和羧酸盐型, 两者间主要差异在于磺酸盐型聚氨酯丙烯酸酯乳液固含量高于羧酸盐型^[5], 但耐水性较差^[6]。传统的 UV 固化聚氨酯丙烯酸酯乳液具有固含量低 (<40%) 的缺点^[7], 其改善的方法主要通过引入聚合物离子含量或引入小分子乳化剂来提高聚合物的亲水性, 但此类树脂具有干燥速度慢、小分子乳化剂向表面迁移等原因造成的胶膜光泽度低、强度差等弊端^[8-9]。而聚乙二醇 600 双丙烯酸酯 (PEG600DA) 具有的亲水性聚氧乙基, 可作为聚氨酯分散乳化剂改善聚合物分散性以提高乳液固含量; 同时其端位的丙烯酸酯基团, 可与不饱和树脂发生光化学聚合, 提高胶膜交联密度和物理性能^[10]。

结合课题组前期研究成果^[11-13], 以 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})=1.3$, $w(\text{PETA})=10.38\%$ 的乳液为基础, 以二羟甲基丁酸 (DMBA) 作为亲水扩链剂, 采用先中和后聚合方法制备出季戊四醇三丙烯酸酯 (PETA) 封端的聚氨酯预聚体, 然后将聚乙二醇 600 双丙烯酸酯 (PEG600DA) 作为可聚合非离子乳化剂引入到乳液中, 制得质量分数为 54% 的 PWPUA 乳液, 考察加入 PEG600DA 含量对乳液及固化后胶膜性能的影响。以期解决传统 UV 固化水性聚氨酯在干燥速度、表面物性及强度方面的缺陷, 为 UV 固化水性聚氨酯的研发提供新思路。

1 实验部分

1.1 主要试剂

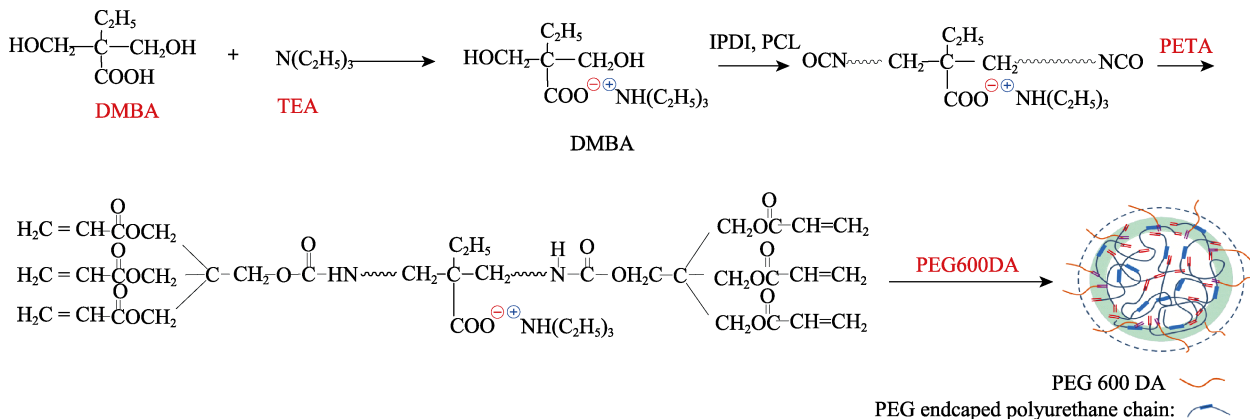
聚己内酯二元醇 (PCL, $M_n=1000$), 工业级, 日本大赛璐工业株式会社; 异佛尔酮二异氰酸酯

(IPDI), 工业级, 德国拜耳公司; 2,2-二羟甲基丁酸 (DMBA), 工业级, 江西南城红都化工科技开发有限公司; 三乙胺 (TEA) 和丙酮, 分析纯, 天津化学试剂厂; 季戊四醇三丙烯酸酯 (PETA), 工业级, 广州谛科复合材料技术有限公司; 聚乙二醇 600 双丙烯酸酯 (PEG600DA)、2-羟基-2-甲基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-1-丙酮 (光引发剂 2959), 工业级, 日本良制化学公司; 二月桂酸二丁基锡 (DBTDL), 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂。

其中, 二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)、三乙胺 (TEA) 和丙酮, 在使用前用 4A 分子筛脱水处理两周。4A 分子筛在使用前于 350 °C 马弗炉里干燥 8 h, 冷却至 200 °C 左右放入干燥器, 冷却后使用。聚己内酯二元醇 (PCL) 在 110~120 °C, 真空度 0.09 MPa 下脱水 3 h。

1.2 PWPUA 乳液的合成

称取 8 g (53.99 mmol) 脱水后的亲水扩链剂 DMBA 和一定量的丙酮一并加入到装有温度计、搅拌器、冷凝回流管和通氮导管的四口烧瓶中, 氮气保护, 在 50 °C 下搅拌至 DMBA 完全溶解后, 缓慢滴加过量三乙胺 (7.4 g, 73.12 mmol), 继续反应 2 h, 得到羧酸铵盐型 DMBA 中间体, 然后加入 IPDI (29 g, 130.46 mmol) 和 PCL (32 g, 32 mmol), 升温至 80 °C, 反应 3 h 后降温至 60 °C 然后加入 PETA (8 g, 26.84 mmol) 和 DBTDL (0.08 g, 0.127 mmol), 反应 2 h 左右, 采用二正丁胺滴定法测定当 NCO 摩尔分数到达理论值时, 加入定量丙酮 (20 g, 344.35 mmol) 降低预聚体黏度, 在高速搅拌下缓慢加入溶解有 PEG600DA 的去离子水溶液对聚氨酯预聚体进行分散, 然后 40 °C 保温搅拌 1 h, 置于旋转蒸发仪中, 在 45 °C 和 0.09 MPa 的条件下减压蒸馏 2 h, 除去丙酮, 制得系列光固化水性聚氨酯-丙烯酸酯乳液。乳液合成工艺如下所示。



根据 PEG600DA 质量分数的不同将乳液命名为

PWPUA-x, 具体配方见表 1, 其中, PEG600DA 的

质量分数按下式计算:

$$w(\text{PEG600DA})/\% = m(\text{PEG600DA})/[m(\text{PEG600DA}) + m(\text{DMBA}) + m(\text{IPDI}) + m(\text{PCL}) + m(\text{PETA})] \times 100$$

表1 PWP UA 乳液组分及物性

Table 1 Composition and properties of PWP UA emulsions

| 样品 | w (PEG600DA) /% | 乳液外观 | 储存稳定性 |
|---------|-----------------|-------|-------|
| PWP UA0 | 0 | 蓝色半透明 | 无沉淀 |
| PWP UA1 | 3.14 | 蓝色半透明 | 无沉淀 |
| PWP UA2 | 6.09 | 蓝色半透明 | 无沉淀 |
| PWP UA3 | 8.87 | 蓝色半透明 | 无沉淀 |
| PWP UA4 | 10.87 | 蓝光乳白色 | 沉淀 |

1.3 乳胶膜制备

准确称取 20 g 的 PWP UA 乳液, 加入水溶性光引发剂 2959 [w (2959)=3%], 溶解后倒入聚四氟乙烯模板上, 室温静置 3 d, 自然风干后, 将干燥的涂膜, 通过紫外光固化机照射 40 s (功率 3 kW, 主波长 254 nm), 然后对相关性能进行测试。

1.4 结构表征

1.4.1 储存稳定性

将制备乳液静止 6 个月, 采用 SC-3610 低速离心机 (安徽中科中佳科学仪器有限公司) 在 3000 r/min 转速下离心 10 min, 观测乳液是否有沉淀产生, 评价乳液储存稳定性^[14]。

1.4.2 红外光谱表征

采用 VECTOR-22 型傅立叶变换红外光谱仪 (德国 Bruker 公司) 对单体及光固化前后胶膜^[11]进行测试。扫描范围: 4000~600 cm⁻¹。

1.4.3 胶体稳定性

采用 Turbiscan, MA2000 型垂直扫描宏观分析仪 (法国 Formulation 公司) 对乳液的稳定性进行研究。采用近红外光 ($\lambda = 880 \text{ nm}$) 对样品进行测试, 通过计算透射光和反射光对样品稳定性进行分析^[15]。

1.4.4 乳胶粒粒径及分布

采用 Zetasizer Nano-ZS 型动态激光光散射仪 (英国 Malvern 公司) 测定乳胶粒粒径大小及粒径分布^[13]。

1.4.5 胶膜热稳定性测定

采用 TG-209 F1 型热失重分析仪 (德国 Netzsch 公司) 对干燥后的涂膜进行热失重测试。在氮气的保护下进行, 升温速率为 10 °C/min, 温度测试范围为 40~600 °C^[12]。

1.4.6 玻璃化温度测定

采用 DSC-Q2000 示差扫描量热仪 (美国 TA 公司) 对聚合物玻璃化温度进行测试, 在氮气的保护下进行, 升温速率为 10 °C/min, 温度测试范围为 20~180 °C^[12]。

1.4.7 力学性能

采用 XWW-20B 万能试验机 (承德建德检测仪器有限公司) 按国家标准塑料拉伸性能测试方法^[16]对胶膜的拉伸强度和断裂伸长率进行测试。

2 结果与讨论

2.1 红外

PEG600DA 和 PWP UA3 乳胶膜固化前后的红外光谱见图 1。

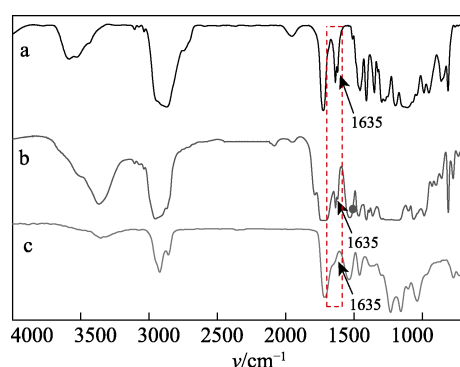


图1 PEG600DA (a)、胶膜 UV 固化前 (b) 及固化后 (c) 的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of PEG600DA (a), films before UV-cured (b) and after UV-cured (c)

由图 1 可见, 曲线 a 在 1120 和 2874 cm⁻¹ 出现了醚连接键 (—CH₂CH₂O—) 和 —CH₂— 的特征吸收峰, 在 1725 cm⁻¹ 处有羰基 (C=O) 吸收峰, 1635 cm⁻¹ 处出现了不饱和 (C=C) 伸缩振动峰。而固化前胶膜 (曲线 b) 在 3353 和 1530 cm⁻¹ 附近出现的峰是氨基甲酸酯中 N—H 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 在 1719 cm⁻¹ 附近出现的峰为氨基酯基中 C=O 的伸缩振动吸收峰, 在 1231 和 1151 cm⁻¹ 处的峰为氨基酯基中的 C—O—C 的不对称伸缩振动吸收峰, 以上这些都是典型的聚氨酯吸收峰^[12], 说明 —NCO 和 —OH 反应生成了聚氨酯, 同时, 2270 cm⁻¹ 处 —NCO 吸收峰消失, 说明体系中的 —NCO 完全参与了反应, 同时在 1635 cm⁻¹ 处出现了不饱和 (C=C) 伸缩振动峰; 而 UV 固化后胶膜 (曲线 c) 的 C=C 特征吸收峰消失, 说明 UV 固化后双键聚合完全^[11,13]。

2.2 乳液粒径

PEG600DA 质量分数对乳液粒径及其分布指数的影响的关系曲线见图 2。

如图所示, 随 PEG600DA 质量分数从 0 增加到 10.87%, 乳液粒径呈现先降低后增加的趋势, 当 PEG600DA 质量分数 $\geq 8.87\%$ 时, 乳胶粒分布表现为双峰, 出现了少量大于 1000 nm 的颗粒。乳液粒径出现以上特征的原因主要是: PEG600DA 结构中的聚乙二醇结构具有非离子表面活性剂特征, 当

PEG600DA 质量分数较低时, 可与聚氨酯主链上的羧酸铵所形成的阴离子表面活性剂形成阴-非复合体系, 提高了乳液的表面活性和乳化性能; 而当 PEG600DA 质量分数过高时, 协同效应下降, 所以乳化性能降低, 乳液粒径增大^[17], 当 $w(\text{PEG600DA}) = 6.09\%$ 时, 乳液粒径为 31.86 nm, 且粒径分布为单峰。

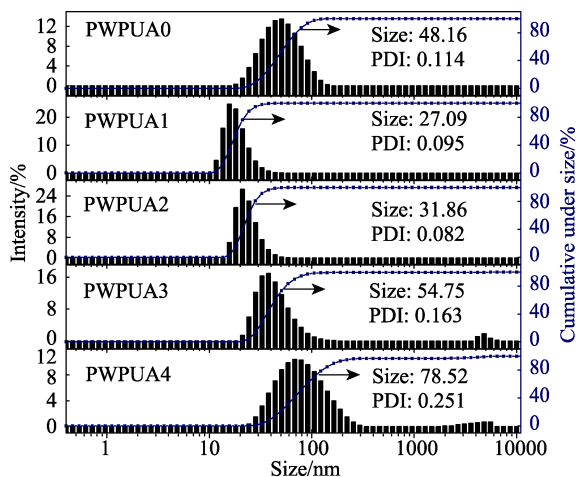
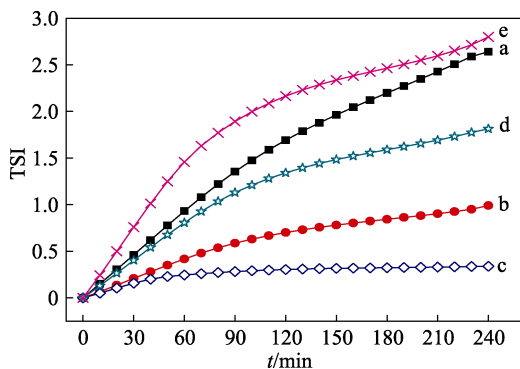


图 2 PEG600DA 质量分数对乳液粒径的影响

Fig. 2 Effects of mass fraction of PEG600DA on the particle size of emulsions

2.3 乳液稳定性

垂直扫描宏观分析仪测试 PEG600DA 质量分数对乳液 TSI 影响的关系曲线见图 3。



a—PWPUA0; b—PWPUA1; c—PWPUA2; d—PWPUA3; e—PWPUA4
图 3 PEG600DA 质量分数对乳液分散稳定指数 TSI 的影响
Fig. 3 Effects of mass fraction of PEG600DA on the TSI values of emulsions

随测试时间的延长, 所有试样的 TSI 值曲线表现为先增加后平缓的趋势, 说明乳液自然老化到某一特定时间后, 乳液状态将趋于稳定。另外, 在 240 min 的测试过程中, TSI 值关系表现为 $\text{PWPUA2} < \text{PWPUA1} < \text{PWPUA3} < \text{PWPUA0} < \text{PWPUA4}$, 即随 PEG600DA 质量分数的增加, 乳液稳定性呈现先减小后增加的趋势^[18]。造成乳液稳定性下降的主要原因是由于过多的 PEG600DA 与羧酸铵型聚氨酯链段协同效应下降, 导致 PEG600DA 在体系中形成了沉降。对比表

1 乳液外观与离心稳定性可以看出, 随 PEG600DA 质量分数增加乳液外观由蓝色半透明转变为蓝色透明至白色, 这与乳液粒径变化 (图 2) 相一致^[19]; 当 $w(\text{PEG600DA}) = 10.87\%$, 在离心管底部出现了少量沉淀。以上分析表明, 当 $w(\text{PEG600DA}) = 6.09\%$ 时, TSI 最小, 乳液稳定性最佳。

2.4 热失重分析

图 4 反映了 PEG600DA 质量分数对乳胶膜热稳定性的影响。表 2 列出了质量损失 5% ($T_{5\%}$), 30% ($T_{30\%}$) 和 50% ($T_{50\%}$) 时的温度以及最高降解温度 (T_{max})。

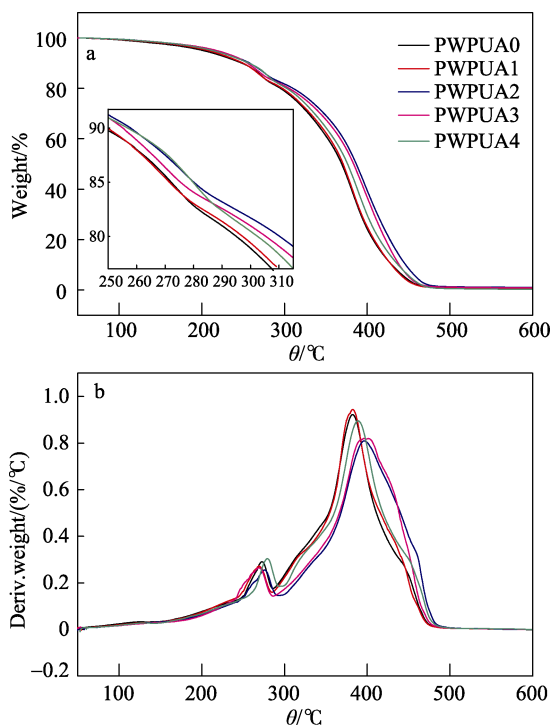


图 4 PWPUA 胶膜的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of PWPUA films

表 2 不同热失重率时胶膜的热分解温度

Table 2 Decomposition temperature of films at different thermo-gravimetric rates

| 样品 | $T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{30\%}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$ |
|--------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| PWPUA0 | 201.313 | 328.915 | 369.119 | 382.156 |
| PWPUA1 | 207.015 | 331.225 | 370.842 | 382.383 |
| PWPUA2 | 214.211 | 347.719 | 386.666 | 395.887 |
| PWPUA3 | 217.637 | 343.246 | 383.444 | 396.483 |
| PWPUA4 | 212.631 | 336.173 | 376.125 | 389.080 |

由图 4 可知, 随 PEG600DA 质量分数的增加, 胶膜热分解温度表现为先增大, 后减小。由表 2 可知, 随 PEG600DA 质量分数增加, 最高降解温度先增大后减小, PWPUA3 的最高降解温度最大, 胶膜的热稳定性最高, 分解率为 5%、30% 和 50% 的热分解温度分别提高了 16.324、14.331、14.325 °C。这

主要是由于 PEG600DA 含量增加, 交联密度提高, 所以热稳定性增强; 而 PWP UA4 热稳定性下降是由于过多的 PEG600DA 降低了乳液的稳定性, 聚合物微相分离加重, 所以热分解温度降低。结合 DTG 曲线(图 4b), 聚合物胶膜出现了两个明显的热分解峰, 位于 270~300 °C 归于软段的热分解, 可以看出随着 PEG600DA 用量增加, 此分解段温度提高。在 350~400 °C 之间出现的热损失峰归于光固化双键交联和其他化学交联, 此分解温度表现为随 PEG600DA 质量分数增加先增大后减小^[20]。

2.5 DSC 测试

玻璃化转变是非结晶聚合物材料由高黏态向玻璃化转变的内在特质。采用差示扫描量热仪对聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 进行测定^[21], 结果如图 5 所示。

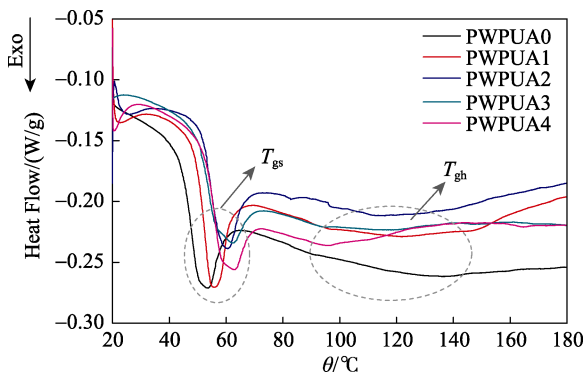


图 5 PWP UA 胶膜的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of PWP UA films

由图 5 可以看出, 所有胶膜的 DSC 曲线表现出两个玻璃化转变温度: T_{gs} 和 T_{gh} 分别为软、硬段玻璃化转变温度^[12]。随 PEG600DA 质量分数的增加, T_{gs} 从 53.18 °C 提高到 62.61 °C, 这是由于胶膜 UV 作用下, 双键固化形成交联网络导致 T_{gs} 提高。而 T_{gh} 下降的主要是由于 IPDI 和 DMBA 等硬段含量的降低导致 T_{gh} 减小。此外, 所有胶膜的 T_{gs} 和 T_{gh} 均高于室温, 说明聚合物脆性高于韧性, 适合水性涂料等领域。

2.6 应力应变

图 6 显示了拉伸性能中拉伸强度和断裂伸长率的平均值及其标准偏差。

由图 6 可以看出, 随着 PEG600DA 质量分数的增加, PWP UA 胶膜的抗拉强度呈现先增加后逐渐降低的趋势, 而断裂伸长率持续降低, 当 $w(\text{PEG600DA})=6.09\%$ 时, 胶膜拉伸强度最大为 27.82 MPa。拉伸强度先增加后降低的原因如下: 当 PEG600DA 质量分数低于 6.09% 时, 体系交联密度增大, 同时其极性分子结构增强了分子间作用力和内聚能, 所以拉伸

强度增强; 当 PEG600DA 质量分数高于 6.09% 时, 过度交联导致分子链的自由移动性下降使力学性能下降^[22]。断裂伸长率的降低是由于 PEG600DA 的交联作用, 提高了聚合物的交联密度, 限制了分子链段的自由移动, 所以, 断裂伸长率相应地降低^[9,13]。

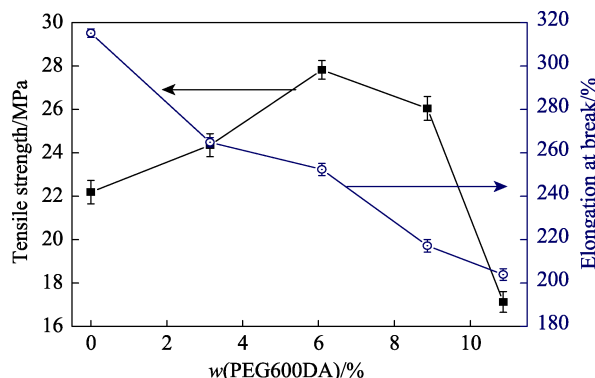


图 6 PEG600DA 质量分数对胶膜力学性能的影响
Fig. 6 Effects of mass fraction of PEG600DA on the mechanical properties of PWP UA films

3 结论

以 PEG600DA 作为可 UV 聚合乳化剂, 制备得到稳定的高固含量 (54%) PWP UA 乳液, 并用红外光谱证明了所合成的 PWP UA 与设计结构相符。DLS 和 TSI 结果表明: 当 $w(\text{PEG600DA})=6.09\%$ 时, 乳液粒径低至 31.86 nm, 并表现出最佳的胶体稳定性; DSC 结果表明: 随 PEG600DA 质量分数的增加乳胶漆膜的软段玻璃化转变温度 T_{gs} 上升, 硬段玻璃化转变温度 T_{gh} 下降。研究了 PEG600DA 质量分数对胶膜热稳定性及力学性能的影响, 结果表明: $w(\text{PEG600DA})=8.87\%$ 时, 最高降解温度达到了 396.483 °C, 热稳定性最佳; 当 $w(\text{PEG600DA})=6.09\%$ 时, 胶膜拉伸强度最大。综上分析, 采用此工艺制备得 UV 固化聚氨酯丙烯酸酯纳米乳液适用于水性涂料领域。

参考文献:

- [1] Lin X F, Zhang S Y, Qian J. Synthesis and properties of a novel UV-curable waterborne hyperbranched polyurethane [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2014, 11(3): 319-328.
- [2] Dai Y T, Qiu F X, Xu J C, et al. Preparation and properties of UV-curable waterborne graphene oxide/polyurethane-acrylate composites [J]. Plastics, Rubber and Composites, 2014, 43(2): 54-62.
- [3] Xu J C, Rong X S, Chi T C, et al. Preparation, characterization of UV-curable waterborne polyurethane-acrylate and the application in metal iron surface protection [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(5): 3142-3152.
- [4] Wang L (王磊), Lai X J (赖小娟), Ma S Y (马少云), et al. Preparation of UV curable waterborne polyurethane and its application in coatings [J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology (陕西科技大学学报), 2013, 31(3): 60-63, 67.
- [5] Jiang L (姜丽), Xu T T (许甜甜), Ye J G (叶锦刚). Synthesis and

- research of novel sulfonate based waterborne polyurethane [J]. Paint and Coating Industry (涂料工业), 2012, 42(11): 4-7, 12.
- [6] Zhong K (钟凯), Liu R W (刘若望), Zhai L L (翟兰兰), *et al.* Properties of waterborne polyurethane containing carboxylic/sulfonic groups[J]. Leather Science and Engineering (皮革科学与工程), 2012, 22(5): 46-49.
- [7] Jiu Y B, Zeng X M, Ji J H, *et al.* Properties of high solid content UV curable waterborne polyurethane dispersions with different C=C content[J]. Advanced Materials Research, 2012, 535-537: 1158-1162.
- [8] Chen L J, Wu F Q. BA-MMA-POMA copolymer latexes prepared by using HMPS polymerizable emulsifier [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(2): 819-826.
- [9] Jung D H, Kim E Y, Kang Y S, *et al.* High solid and high performance UV cured waterborne polyurethanes [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 370 (1/2/3): 58-63.
- [10] Liang S S, Li J, Man J, *et al.* Mass transfer induced multi-step phase separation in emulsion droplets: toward self-assembly multilayered emulsions and onion-like microspheres [J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2016, 32(31): 7882-7887.
- [11] Fei G Q, Yan T, Wang H H, *et al.* Micromorphology, phase behavior, and properties of environmental, multi-cross-linked polyurethane/polyacrylate microemulsions based on in situ surfactant-free polymerization[J]. Colloid & Polymer Science, 2017, 295 (10): 1743-1755.
- [12] Li K B, Shen Y D, Fei G Q, *et al.* Preparation and properties of castor oil/pentaerythritoltriacylate-based UV curable waterborne polyurethane acrylate[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 78(2): 147-154.
- [13] Li J Y (李菁熠), Li X R (李小瑞), Wang H H (王海波), *et al.* Preparation of UV curable polyurethane-acrylate emulsion and its strengthening effect for paper [J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2013, 44 (17): 2574-2577.
- [14] Lai X J (赖晓娟), Song P Y (宋沛艳), Wang L (王磊). Effects of GMA on properties of waterborne polyurethane /polyacrylate varnish[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2016, 33(8): 939-945.
- [15] Zhu K, Li X R, Wang H H, *et al.* Electrochemical and anti-corrosion behaviors of water dispersible graphene/acrylic modified alkyd resin latex composites coated carbon steel[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 134: 44445-44456.
- [16] National committee on standardization of information and documentation (全国信息与文献标准化技术委员会). Plastics-Determination of tensile properties-Part 1: General principles(塑料拉伸性能试验方法): GB/T1040.1—2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2006.
- [17] Zhang X Y (张心亚), Tu W P (涂伟萍), Yang Z R (杨卓如), *et al.* Influence of emulsifying agent on stability of polymeric latex in emulsion polymerization[J]. Adhesion (粘接), 2002, 23 (3): 16-18.
- [18] Tieleman M, Roose P, Groote P D, *et al.* Colloidal stability of surfactant-free radiation curable polyurethane dispersions [J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 55(2): 128-136.
- [19] Mohammed A B, Jessica D R, Vanesa G P, *et al.* Characterization of polyurethane adhesives containing nanosilicas of different particle size[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2011, 31(2): 97-103.
- [20] Jin H, Yoon S S, Kim S C. Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks from polyurethane and poly(ethylene glycol) diacrylate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(2): 805-812.
- [21] Chintankumar J P, Vijay M. Air-drying bio-based polyurethane dispersion from cardanol: Synthesis and characterization of coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(5): 997-1006.
- [22] Mohamed H A, Badran B M, Rabie A M, *et al.* Synthesis and characterization of aqueous (polyurethane/aromatic polyamide sulfone) copolymer dispersions from castor oil[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(5): 965-974.

(上接第 1614 页)

- [10] Nie Huarong (聂华荣), Liu Mingzhu (柳明珠). Preparation and bio-degradation properties of hydrogel from sodium carboxymethylcellulose[J]. Journal of Functional Polymers (功能高分子学报), 2003, 16(4): 553-556.
- [11] Bao Y, Ma J, Li N. Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly(AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel[J]. Carbohydr Polym, 2011, 84(1): 76-82.
- [12] Bao Y, Ma J, Sun Y. Swelling behaviors of organic/inorganic composites based on various cellulose derivatives and inorganic particles[J]. Carbohydr Polym, 2012, 88(2): 589-595.
- [13] Ferfera-Harrar H, Aouaz N, Dairi N. Environmental-sensitive chitosan-g-polyacrylamide/carboxymethylcellulose superabsorbent composites for waste water purification I: synthesis and properties[J]. Polym Bull, 2016, 73(3): 815-840.
- [14] Sadeghi M, Hosseinzadeh H. Synthesis and super-swelling behavior of carboxymethylcellulose-poly (sodium acrylate-co-acrylamide) hydrogel[J]. J Appl Polym Sci, 2010, 108(2): 1142-1151.
- [15] Wang Z, Ning A, Xie P. Synthesis and swelling behaviors of carboxymethyl cellulose-based superabsorbent resin hybridized with graphene oxide[J]. Carbohydr Polym, 2017, 157: 48-56.
- [16] Pourjavadi A, Ghasemzadeh H, Mojahedi F, *et al.* Swelling properties of CMC-g-Poly (AAM-co-AMPS) superabsorbent hydrogel[J]. J Appl Polym Sci, 2010, 113(6): 3442-3449.
- [17] Wang W B, Xu J X, Wang A Q. A pH-, salt- and solvent-responsive carboxymethylcellulose-g-poly (sodium acrylate)/medical stone superabsorbent composite with enhanced swelling and responsive properties[J]. Express Poly Lett, 2011, 5(5): 385-400.
- [18] Zhang S M, Hu S Q, Zhao H X. Studies on Interaction of hydrophobically modified polyacrylamide of a new family with cationic gemini surfactant[J]. J Disper Sci Technol, 2009, 30(9): 1355-1362.
- [19] Wang C, Li X, Li P, *et al.* Preparation and self-assembly properties of silicone-modified hydrophobically associating polyacrylamide[J]. J Polym Res, 2013, 20(7): 147-156.
- [20] Jiang Liding (江立鼎), Gao Baojiao (高保娇), Lei Haibo (雷海波). Microstructure of macromolecular chains and hydrophobic association properties for copolymers of surface-active monomer NaAMC₁₄S and acrylamide[J]. Acta Polym Sin (高分子学报), 2007, (5): 485-490.
- [21] Yu Yaming (于亚明), Gao Baojiao (高保娇), Wang Ruixin (王蕊欣). Synthesis of surface active monomer NaAMC₁₄S and research of its micellar behavior[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer (胶体与聚合物), 2005, 23(4): 26-29.
- [22] Liu Kangkai (刘慷慨), Gao Baojiao (高保娇), Guo Haopeng (郭浩鹏). Synthesis and micellar behavior of cation-type surface active monomer NaAMC₁₄S[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer (胶体与聚合物), 2006, 24(3): 10-13.
- [23] Zhang Tailiang (张太亮), Fan Kaixin (范开鑫), Liu Wanqin (刘婉琴), *et al.* Synthesis and properties of P(AA/AM/APEG)/nanosio₂ composite high absorbent resins[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2017, 34(2): 145-151.
- [24] Nan Penglin (南鹏林), Zhang Weilei (张维磊), Zhao Yansheng (赵彦生), *et al.* Synthesis and properties of modified Poly (aspartic acid)/Poly (acrylic acid)/carboxymethyl cellulose composite superabsorbent resins[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2017, 34(7): 751-759.
- [25] Li A, Wang, Chen J. Studies on poly (acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composite. I. synthesis and characterization[J]. J Appl Polym Sci, 2004, 92(3): 1596-1603.
- [26] Zhu Z Q, Sun H X, Li G X, *et al.* Preparation of polyacrylamide/graphite oxide superabsorbent nanocomposites with salt tolerance and slow release properties[J]. J Appl Polym Sci, 2013, 129(4): 2328-2334.
- [27] Huang Xiaoliu (黄晓柳). Synthesis and study of salt-tolerant superabsorbent resin[D]. Wuhan: Hubei University (湖北大学), 2012: 20-21.