

含氟丙烯酸酯共聚物乳液的制备与性能研究

芦春燕, 曹国荣

(北京印刷学院, 北京 102600)

摘要: **目的** 确定含氟丙烯酸酯共聚物乳液的最佳配方, 研究其涂膜表面的疏水疏油性、热力学稳定性等性能。 **方法** 以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)为原料, 丙烯酸十三氟辛酯(PFOA)为含氟单体, 过硫酸铵(APS)为引发剂, 烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)和十二烷基磺酸钠(SDS)为复合乳化剂, 去离子水为分散介质, 采用半连续种子乳液聚合法制备核壳型含氟丙烯酸酯共聚物乳液。通过CA, FTIR, DSC, TG和AFM等仪器, 对共聚物涂膜的疏水疏油性、热力学性能及表面化学成分进行表征。 **结果** 当乳化剂(OP-10与SDS的质量比为2:1)的质量分数为3%、引发剂(APS)的质量分数为0.6%、丙烯酸十三氟辛酯(PFOA)的质量分数为9%时, 单体转化率最高、凝胶率最低, 涂膜对水和十六烷的接触角分别为114°和85°。 **结论** 合成的乳液具有良好的疏水疏油性和热力学稳定性等性能, 适合油墨罐内壁涂料等产品。

关键词: 含氟丙烯酸酯; 共聚物; 乳液; 核壳型; 疏水疏油性

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)23-0074-05

Preparation and Performance of Fluorinated Acrylate Copolymer Emulsion

LU Chun-yan, CAO Guo-rong

(Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

ABSTRACT: Objective To identify the best formula of fluorinated acrylate copolymer emulsion, and investigate the performance parameters such as hydro-oleophobic and thermodynamic properties. **Methods** A series of fluorinated acrylate copolymer latex with core-shell structure were synthesized by semi-continuous seeded emulsion polymerization method using methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA) and acrylic acid (AA) as the raw material, PFOA as the fluorinated acrylate monomer, ammonium persulfate (APS) as the initiator, sodium dodecyl sulfate (SDS) and polyoxyethylene octyl phenyl ether (OP-10) as the complex emulsifier and taking water as the dispersion medium. The hydro-oleophobic and thermodynamic properties as well as the surface chemical components were characterized by contact angle goniometer (CA), fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry analysis (TG) and atomic force microscopy (AFM), respectively. **Results** The results showed that when the dosage of emulsifier was 3%, the initiator content was 0.6%, and the mass fraction of fluorinated monomer was 9%, the monomer conversion was the highest and the gel rate was the lowest, while the water contact angle and hexadecane contact angle reached 104° and 71°, respectively. **Conclusion** The emulsion shows good performance including hydro-oleophobic and thermodynamic properties, and is therefore suitable as inner wall coating of the ink tank and other products.

KEY WORDS: fluorinated acrylate; copolymer; emulsion; core-shell; hydro-oleophobic property

收稿日期: 2014-06-05

作者简介: 芦春燕(1987—), 女, 山东人, 北京印刷学院硕士生, 主攻含氟丙烯酸酯共聚物乳液的制备与性能研究。

当前,在低碳经济的推动下,绿色包装已成为包装行业的发展方向。在绿色包装印刷中,油墨的消耗量极大,在企业储存、运输及使用油墨时,会残留很多油墨在油墨罐的内壁,从而大大增加了油墨的消耗量,尤其是溶剂性油墨释放挥发性有机物(VOC),与绿色印刷的宗旨背道而驰。因此,开发一种新型疏油的聚合物薄膜涂布于油墨罐内壁,能有效减少溶剂性油墨残留。

丙烯酸涂料具有诸如颜色浅、来源广、成本低、品种多、用途广、耐候性能优异、制造技术越来越成熟和良好的成膜性等特点,但其疏水疏油性、热力学稳定性等尚有待提高^[1-4]。氟原子具有最大电负性、半径小,具有高氧化性、高电离能等特性,这种特性使得C—F键键能高(485 kJ/mol),结构比碳氢结构稳定得多^[5-6]。通过在丙烯酸酯聚合物中引入含氟基团进行改性,可得到含氟丙烯酸酯共聚物。含氟丙烯酸酯共聚物乳液既保留了丙烯酸酯乳液良好的成膜性和附着力,又在一定程度上具有含氟聚合物的优良性能,表现出疏水、疏油、防污的表面特性,还能提高共聚物的热稳定性和化学惰性^[7-9]。研究采用核壳乳液聚合技术合成含氟丙烯酸酯共聚物乳液,并对其表面性能进行研究,为合成低表面能涂层材料提供理论参考。

1 实验

1.1 原料

原料:丙烯酸十三氟辛酯(PFOA),工业级,大于95%,北京百灵威科技有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)和丙烯酸(AA),分析纯,天津市光复精细化工研究院;过硫酸铵(APS)、烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)和十二烷基磺酸钠(SDS),分析纯,天津市光复精细化工研究院;碳酸氢钠(NaHCO_3)、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),分析纯,北京化工厂。

1.2 仪器

仪器:红外光谱仪(FTIR-8400,日本岛津公司)、差示扫描量热仪(DSC-200PC,德国耐驰公司)、热重分析仪(TG-209,德国耐驰公司)、接触角测试仪(DSA100,德国KRUSS)、原子力显微镜(INSC-090,美国维易科精密仪器有限公司)、电动搅拌机

(HD2015W,上海司乐仪器有限公司)、电热恒温水浴锅(DZKW-D-2,北京市永光明医疗仪器有限公司)、电热鼓风干燥箱(DHG-9013A,上海一恒科学仪器有限公司)、电子分析天平(AL204-IC,梅特勒-托利多仪器有限公司)。

1.3 含氟丙烯酸共聚物核壳乳液的制备

1.3.1 核层乳液的制备

1) 核单体预乳液的制备。在广口瓶中依次加入4.83 g去离子水、单体(MMA 5.51 g, BA 4.40 g, AA 0.1 g)、1/4(质量比)乳化剂水溶液,超声乳化3次,每次1 min,得到核单体预乳液。

2) 种子乳液制备。在装有电动搅拌器、氮气保护装置、冷凝管和恒压滴液漏斗的四口烧瓶中加入复合乳化剂水溶液(质量比1:2),搅拌至60℃时加入核单体预乳液(质量比1:2)、引发剂水溶液(质量比1:3),碳酸氢钠缓冲溶液打底,通入氮气并加热、搅拌,继续升温至75℃,待体系出现蓝色荧光后,开始用滴液漏斗同时滴加剩余的核单体预乳液和引发剂水溶液(质量比1:3)(转速220 r/min,温度75℃),滴加时间为1 h。滴加完毕后,升温到80℃,保温反应40 min,得到种子乳液。

1.3.2 核壳乳液聚合

1) 壳单体预乳液的制备。在广口瓶中依次加入9.67 g去离子水、单体(MMA 5.51 g, BA 4.40 g, AA 0.1 g)、乳化剂(质量比1:4),含氟单体,超声乳化3次,每次1 min,得到壳单体预乳液。

2) 核壳型乳液的制备。向装有种子乳液的四口烧瓶中,通过恒压漏斗同时滴加壳单体预乳液,剩余引发剂水溶液(质量比1:3)(转速180 r/min,温度80℃),滴加时间为2.5~3 h。滴加完毕后,升温至85℃,保温反应1 h。反应结束降至室温,用氨水调节pH至7~8,过滤出料,得到核壳型乳液。实验配方见表1(均为质量比)。

1.4 涂膜制备

取76 mm × 25 mm × 1 mm的载玻片,分别在蒸馏水与丙酮溶剂中超声波清洗10 min,自然晾干。将含氟丙烯酸酯共聚物乳液稀释10倍,将稀释后的乳液涂覆在载玻片表面,放于电热鼓风干燥箱(105℃)中干燥2~3 h,直至载玻片恒重,烘干成膜。

表1 实验配方

Tab.1 Recipes for synthesizing fluorinated acrylate copolymer emulsion

| | | g | | | | | |
|----|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| 核层 | MMA | 5.51 | 5.51 | 5.51 | 5.51 | 5.51 | 5.51 |
| | BA | 4.40 | 4.40 | 4.40 | 4.40 | 4.40 | 4.40 |
| | AA | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | H ₂ O | 22.83 | 22.83 | 22.83 | 22.83 | 22.83 | 22.83 |
| | APS | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 |
| | NaHCO ₃ | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| | OP-10 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | SDS | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | PFOA | 0 | 0.93 | 1.92 | 2.98 | 4.10 | 5.30 |
| | MMA | 11.01 | 11.01 | 11.01 | 11.01 | 11.01 | 11.01 |
| 壳层 | BA | 8.80 | 8.80 | 8.80 | 8.80 | 8.80 | 8.80 |
| | AA | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | APS | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 |
| | H ₂ O | 47.17 | 47.17 | 47.17 | 47.17 | 47.17 | 47.17 |
| | OP-10 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| | SDS | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |

2 结果与讨论

2.1 含氟单体用量对乳液性能的影响

不同含氟单体用量(质量分数)对乳液性能的影响见表2。从表2中可以看出,随着含氟单体质量分数的增加,固含量和转化率先增加后减小,凝胶率和吸水率先减小后增大。这是因为反应体系中随着单体质量分数的增加,活性分子的有效碰撞几率增大,反应速率相应加快,因而单体转化率提高^[10]。然而,继续增加含氟单体的质量分数时,所形成的聚合物的疏水疏油性使得体系中含氟单体的自由运动受到限制,反应速率相应减慢,导致转化率下降^[11]。当丙烯酸十三氟辛酯的质量分数为9%时,单体转化率最高(86.77%),凝胶率最低(3.18%),此时固含量为28.48%,吸水率为4.5%。

2.2 接触角分析

不同含氟单体用量(质量分数)的丙烯酸酯共聚物乳液涂膜对表面接触角的影响见表3,共聚物涂膜表面液体接触角的大小反映了液体在涂膜表面的润

表2 不同含氟单体用量对乳液性能的影响

Tab.2 Effects of the PFOA content on emulsion properties

| 含氟单体质量分数 | 凝胶率 | 固含量 | 转化率 | 吸水率 |
|----------|------|-------|-------|-----|
| 0 | 3.57 | 27.94 | 85.25 | 8.1 |
| 3 | 3.40 | 27.96 | 85.85 | 6.7 |
| 6 | 3.25 | 28.30 | 86.28 | 5.2 |
| 9 | 3.18 | 28.48 | 86.77 | 4.5 |
| 12 | 3.23 | 28.40 | 86.25 | 5.0 |
| 15 | 3.46 | 28.27 | 85.91 | 5.6 |

湿情况^[12]。由表3可以看出,随着含氟单体质量分数的增加,对液体的接触角逐渐增大,当含氟单体的质量分数为9%时,继续增加其质量分数,共聚物涂膜对液体的接触角不再增大。这是由于聚合物成膜过程中壳层中氟元素优先向外表面迁移,造成氟元素在涂膜表面富集,由于含氟基团表面能较低,因此涂膜的表面能降低,导致接触角增大,疏水性提高^[13]。如果继续增加含氟单体的质量分数,则其效果不再有明显的增强。

表3 不同含氟单体用量丙烯酸酯共聚物涂膜对表面接触角的影响

Tab.3 The water and hexadecane contact angle of the emulsion films with different actyflon-G06C content

| 氟单体质量分数/% | 水接触角/(°) | 十六烷接触角/(°) |
|-----------|----------|------------|
| 0 | 51 | 41 |
| 3 | 86 | 59 |
| 6 | 104 | 72 |
| 9 | 114 | 85 |
| 12 | 107 | 75 |
| 15 | 96 | 68 |

2.3 红外谱图分析 FT-IR

丙烯酸酯共聚物和含氟丙烯酸酯共聚物的红外光谱图见图1。由图1可看出,在2956和2870 cm⁻¹处的峰为-CH₃的特征吸收峰,在1731 cm⁻¹处为羰基C=O的伸缩振动吸收峰,在1162和1158 cm⁻¹处为酯键C—O—CO的特征吸收峰,在1640和810 cm⁻¹附近的C=C双键特征峰消失,说明单体MMA,BA,AA均发生了聚合。图1中谱线b除了上述特征峰外,在658 cm⁻¹附近出现了-CF₃中C—F键的特征吸收峰,在1158 cm⁻¹处,由于C—F键的诱导效应使酯键C—O—CO的特征吸收峰发生蓝移,说明聚合物中存在含氟基团,表明含氟单体参加了共聚反应。

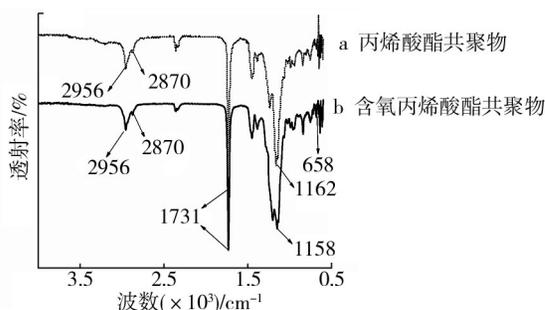


图1 丙烯酸酯共聚物和含氟丙烯酸酯共聚物的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of the emulsion films

2.4 热分析 TG

含氟丙烯酸酯共聚物与不含氟的丙烯酸酯共聚物的TG曲线测试图见图2。从图2中可以看出,在200℃以前,热失重曲线基本重叠,体系的失重都比较小,这可能是体系中游离水、结合水的蒸发,以及有机小分子的分解而引起的。当温度超过250℃时,体系中含氟碳链等基团开始分解,到440℃时大分子中的有机基团基本分解完成,体系重量趋于恒定。但在250℃以后,含氟丙烯酸酯共聚物要比不含氟丙烯酸酯共聚物缓慢得多,说明丙烯酸酯共聚物中引入含氟基团以后,涂膜分解速率减小,大大提高了共聚物的耐热性能^[4]。这是因为C—F键有着较强的键能(485 kJ/mol),引入氟元素后C—C键键能比碳氢化合物中的C—C键能增大很多。

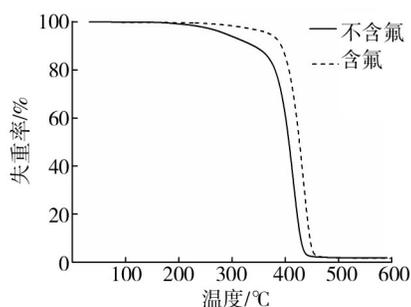


图2 丙烯酸酯共聚物和含氟丙烯酸酯共聚物的TG测试

Fig.2 TG curves of emulsion films with different amount of actyflon-G06C

2.5 DSC 测试

含氟单体质量分数为9%的含氟丙烯酸酯共聚物涂膜的DSC曲线见图3。从图3中可以看出,含氟丙烯酸酯共聚物出现2个玻璃化温度,这是由于乳液在成膜过程中,壳相和核相分离,壳层聚合物的玻璃化

温度为55℃,核层聚合物的玻璃化温度为1.8℃,由此说明制备的含氟丙烯酸酯共聚物具有核壳结构,然而从宏观上看,共聚物的涂膜是透明的,说明壳层和核层的分离只是一种微观分离^[15]。

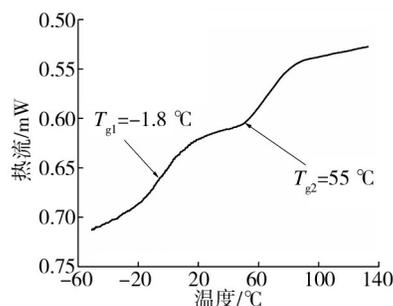


图3 含氟丙烯酸酯共聚物的DSC测试

Fig.3 DSC curves of the fluorine-containing acrylate copolymer film

2.6 粒径分布

含氟丙烯酸酯共聚物乳液的粒径分布见图4。由图4可以看出,种子乳液的平均粒径为82 nm,核壳乳液的平均粒径为130 nm,他们粒径分布相似、均一、集中,说明该乳液形成了良好的核壳结构。此外,保持乳液粒径尺寸的适当宽度,有助于提高乳液的光泽度、流动性及机械性能。

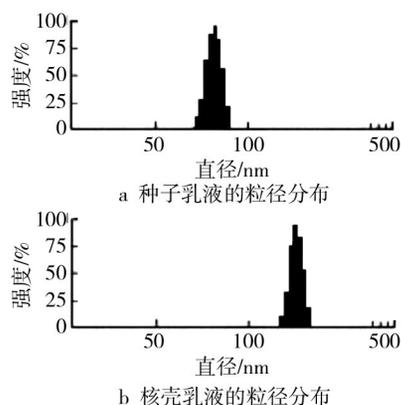


图4 含氟丙烯酸酯共聚物乳液的粒度分布

Fig.4 Particle size distribution graph of fluorinated acrylate copolymer emulsion

2.7 AFM 测试

不同含氟单体用量(质量分数)的含氟丙烯酸酯共聚物涂膜的表面粗糙程度分析见图5。从图5中可以看出,当不添加含氟单体时,涂层表面较平坦,不存在明显的粗糙结构,当含氟单体质量分数较低时,涂

层出现不规则的突起,但分布不均匀^[6]。含氟单体的质量分数从0到9%,涂层表面的粗糙结构不断增强,且分布逐渐均匀,但继续增加含氟单体的质量分数,表面粗糙度反而降低,Rq值反而减小,这是因为含氟单体的加入对表面粗糙度有一定影响,涂膜的表面形态与含氟单体的添加量紧密相关,当含氟单体的添加量超过9%时,继续增加含氟单体的用量,其作用效果不再有明显的增强。

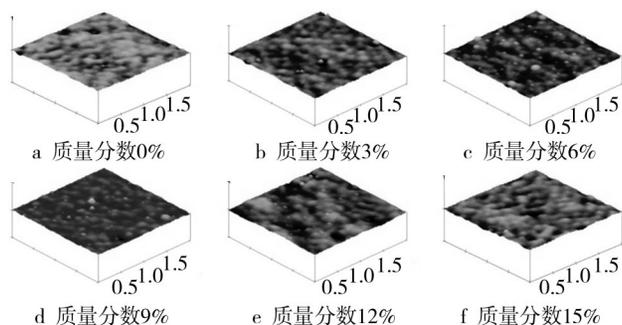


图5 含氟丙烯酸酯共聚物的AFM测试

Fig.5 AFM test of fluorinated acrylate copolymer

3 结语

1) 采用半连续种子乳液聚合法制得的含氟丙烯酸酯共聚物乳液具有核壳结构,核壳乳液乳胶粒的平均粒径为130 nm,分布均一、集中。

2) 当乳化剂(OP-10与SDS的质量比为2:1)质量分数为3%,引发剂(APS)质量分数为0.6%,与未添加含氟单体时,涂膜对水、十六烷的接触角分别为51°和41°。相比,含氟单体质量分数为9%时,涂膜对水的接触角为114°,对十六烷的接触角为85°,具有优异的疏水疏油和热力学稳定性能,适合用于油墨罐内壁涂层等产品。

参考文献:

[1] LU De-ping, XIONG Ping-ting, CHEN Pei-zhi, et al. Preparation of Acrylic Copolymer Late Modified by Fluorine, Silicon, and Oxy Resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(1): 181—187.

[2] LU Yong-shang, XIA Ying, RICHARD C. Larock Surfactant-free Core-shell Hybrid Latexes from Soybean Oil-based Waterborne Polyurethanes and Poly (Styrene-butyl Acrylate) [J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(4): 336—342.

[3] NAGHASH H J, REZA M D. Synthesis and Characterization

of new Polysiloxane Bearing Vinyllic Function and Its Application for the Preparation of Poly (Silicone-co-acrylate)/Montmorillonite Nanocomposite Emulsion[J]. Progress In Organic Coatings, 2011, 70(1): 32—38.

- [4] 徐小刚,何路,杜鹃,等.核壳型PVPS改性丙烯酸酯乳液的制备及表征[J].东华大学学报,2014,40(3):293—299.
XU Xiao-gang, HE Lu, DU Juan, et al. Preparation and Characterization of Core-shell PVPS Modified Acrylate Emulsion[J]. Journal of Donghua University, 2014, 40(3): 293—299.
- [5] HE Ling, LIANG Jun-yan, ZHAO Xiang, et al. Preparation and Comparative Evaluation of Well-defined Fluorinated Acrylic Copolymer Latex and Solution for Ancient Stone Protection[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 69(4): 352—358.
- [6] XIAO Xin-yan, WANG Ye. Emulsion Copolymerization of Fluorinated Acrylate in the Presence of a Polymerizable Emulsifier[J]. Colloids and Surfaces A, 2009, 348(1): 151—156.
- [7] CHEN Lei, ZHAO Yu-rong, DENG Mao, et al. Surface Properties and Chain Structure of Fluorinated Acrylate Copolymers Prepared by Emulsion Polymerization[J]. Polymer Bulletin, 2010, 64(1): 81—97.
- [8] IRANPOUR R, ZHAO Ji, WANG Ai-jie, et al. Study on Emulsion Polymerization of Fluorinated Acrylate and Its Application[J]. Advanced Materials Research, 2012, 518: 619—622
- [9] LI Xue-feng, ZHANG Jing-fang, ZHOU Xing-ping, et al. Synthesis of Core-shell Fluoroacrylate Copolymer Latex via Emulsion Polymerization and Its Application in Ink-jet Ink [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126(1), 110—115.
- [10] CHEN Li-jun, SHI Hong-xin, WU Hong-ke, et al. Preparation and Characterization of a Novel fluorinated Acrylate Resin [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2010, 131(6): 731—737
- [11] XIE Kong-liang, HOU Ai-qin, SHI Ya-qi. Synthesis of Fluorine-containing Acrylate Copolymer and Application as Resins on Dyed Polyester Microfiber Fabric[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(3): 1778—1782.
- [12] LI Jian-tao, SU Zhi-kui, LI Qian. Preparation and Properties of Fluorinated Acrylate Copolymer Emulsion[J]. Paint & Coatings Industry, 2011, 41(9): 50—53.
- [13] HA J W, PARK I J, LEE S B. Hydrophobicity and Sliding Behavior of Liquid Droplets on the Fluorinated Latex Films[J].

(下转第133页)

0.22 μm 的聚偏氟乙烯微孔滤膜对品红UV喷墨墨水进行抽滤。实验结果表明,先后选用2种不同孔径的滤膜对墨水进行分层抽滤,大大提升了抽滤速度,抽滤后墨水中颜料粒子的粒径明显减小,全部集中在0.15 μm 以下,90%颜料粒径在0.11 μm 以下,比单独使用孔径为0.22 μm 滤膜抽滤速度快,效果好。墨水黏度和表面张力变化不明显,光固化时间没有变化,说明分层抽滤对品红UV喷墨墨水的其他性能影响不大。

参考文献:

- [1] BENARD F, MAILHOT B, MALLEGOL J, et al. Photoageing of an Electron Beam Cured Polyurethane Acrylate Resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(6): 1122—1130.
- [2] JANCOVICOVA V, KINDERNARY J, JAKUBIKOVA Z, et al. Influence of Photoinitiator and Curing Conditions on Polymerization Kinetics and Gloss of UV-cured Coatings[J]. *Chemical Papers*, 2007, 61(5): 383—390.
- [3] 肖忠良, 巫桂英, 史燕, 等. UV油墨的制备与性能优化[J]. *精细化工中间体*, 2009, 39(3): 61—64.
XIAO Zhong-liang, WU Gui-ying, SHI Yan, et al. Preparation and Properties Optimization of UV Printing Ink[J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2009, 39(3): 61—64.
- [4] LEE S H, KIM H G, KIM S S. Organic-inorganic Hard Coating Layer Formation on Plastic Substrate by UV Curing Process[J]. *Macromolecular Research*, 2010, 18(1): 40—46.
- [5] FRANCO F, MONICA P, CLAUDIA U. Water and Oil-repellent Coatings of Perfluoro-polyacrylate Resins on Cotton Fibers: UV Curing in Comparison with Thermal Polymerization[J]. *Fibers and Polymers*, 2012, 13(20): 191—198.
- [6] 程瑞鑫. UV固化技术发展历程及未来趋势[J]. *包装世界*, 2009(2): 22.
CHENG Rui-xin. The Development Process and Future Trends of UV Curing Technology[J]. *Packaging World*, 2009(2): 22.
- [7] 李萌. 浅谈喷墨打印技术[J]. *今日印刷*, 2007(10): 59—60.
LI Meng. Discussion on Inkjet Printing Technology[J]. *Print Today*, 2007(10): 59—60.
- [8] 潘海良. UV喷墨油墨中试关键技术研究[D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2012.
PAN Hai-liang. Research on Pilot Key Technology of UV Curable Inkjet Ink[D]. Qufu: Qufu Normal University, 2012.
- [9] 张海清. 用于PE基材的UV固化油墨的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
ZHANG Hai-qing. The Study of UV-curable Inks Used on Polyethylene Substrate[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008.
- [10] ISHIBASHI M, HOTTA Y, USHIROGOCHI T, et al. Photocurable Inkjet Ink for Printing on Metallic and Plastic Substrates [C]// 6th International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, 2007: 301—304.
- [11] 陆迪. 喷墨打印墨水的研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2008.
LU Di. Study on the Ink-jet Printing Ink[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2008.
- [12] 刘迎沛. 紫外光固化喷墨墨水的配方研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
LIU Ying-pei. Study on UV Inkjet Ink Formula[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013.
- [13] 魏先福, 王娜, 黄蓓青, 等. 颜料分散性对UV喷墨油墨流变学性能的影响[J]. *中国印刷与包装研究*, 2009, 1(1): 87—91.
WEI Xian-fu, WANG Na, HUANG Bei-qing, et al. Study on the Effect of Pigment Dispersion on UV-curable Inkjet Ink Rheological Property[J]. *China Printing and Packaging Study*, 2009, 1(1): 87—91.
- [14] 杨建. 黄色陶瓷墨水的制备[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
YANG Jian. Development of Yellow Ceramic Inks[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [15] 田培娟. 密度测量与专色[J]. *印刷世界*, 2011(2): 10—12.
TIAN Pei-juan. Color Density Measurement and Spot Color [J]. *Print World*, 2011(2): 10—12.
- (上接第78页)
- Macromolecules, 2005, 38(3): 736—744.
- [14] LIANG Jun-yan, HE Ling, ZHENG Yuan-suo. Synthesis and Property Investigation of Three Core-shell Fluoroacrylate Copolymer Latexes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112(3): 1615—1621.
- [15] ZHANG Chao-can, CHEN Yan-jun. Investigation of Fluorinated Polyacrylate Latex with Core-shell structure[J]. *Polymer International*, 2005, 54(7): 1027—1033.
- [16] XIONG Ping-ting, LU De-ping, CHEN Pei-zhi, et al. Preparation and Surface Properties of Latexes with Fluorine Enriched in the Shell by Silicon Monomer Crosslinking Original Research Article[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(5): 2117—2116.