

## 碱溶性丙烯酸酯乳液性能影响因素研究

庄玉伟<sup>1</sup>, 陈宝元<sup>2</sup>, 刘志杰<sup>2</sup>, 王作堯<sup>1</sup>, 赵伟<sup>1</sup>, 张国宝<sup>1</sup>

(1.河南省科学院高新技术研究中心, 郑州 450002; 2.河南中包科技有限公司, 郑州 450002)

**摘要:** **目的** 为拓展丙烯酸酯乳液的应用领域, 探究聚合反应条件对碱溶性丙烯酸酯乳液性能的影响。**方法** 采用种子乳液聚合法合成碱溶性丙烯酸酯乳液, 按照单因素法研究了固含量、聚合温度和反应 pH 值对碱溶性丙烯酸酯乳液性能的影响, 利用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR)、高效液相色谱仪 (HPLC) 和热重差示扫描量热综合分析仪 (TG-DSC) 对乳液的结构和性能进行了表征。**结果** 研究表明, 通过控制聚合反应条件, 当聚合温度为 75 °C 时, 可以合成黏度为 10~14 mPa·s 的碱溶性丙烯酸酯乳液。**结论** 该丙烯酸酯乳液在包装用胶黏剂和功能性膜等方面有很好的应用前景。

**关键词:** 丙烯酸酯乳液; 乳液性能; 固含量; 聚合温度; 红外光谱

**中图分类号:** TQ433.436 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)13-0088-06

**DOI:** 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.13.011

## Factors Affecting the Properties of Alkali Soluble Acrylate Emulsion

ZHUANG Yu-wei<sup>1</sup>, CHEN Bao-yuan<sup>2</sup>, LIU Zhi-jie<sup>2</sup>, WANG Zuo-yao<sup>1</sup>, ZHAO Wei<sup>1</sup>, ZHANG Guo-bao<sup>1</sup>

(1. High & New Technology Research Center of Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China;

2. Henan Zhongbao Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450002, China)

**ABSTRACT:** The work aims to explore the effect of polymerization conditions on the properties of alkali soluble acrylate emulsion to expand the application field of acrylate emulsion. The alkali soluble acrylate emulsion was synthesized by seed emulsion polymerization. The effects of solid content, polymerization temperature and pH value of reaction system on the properties of alkali soluble acrylate emulsion were studied by single-factor method. The structure and properties of the emulsion were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), high performance liquid chromatography (HPLC) and thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetry (TG-DSC). According to the results, the alkali soluble acrylate emulsion with a viscosity of 10-14 mPa·s could be synthesized by controlling the polymerization conditions and setting the polymerization temperature at 75 °C. The acrylate emulsion has good application prospects in packaging adhesives and functional membranes.

**KEY WORDS:** acrylate emulsion; emulsion properties; solid content; polymerization temperature; FT-IR

丙烯酸酯乳液主要由甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯单体加入一定助剂, 通过乳液聚合共聚而成。丙烯酸酯乳液的合成方法主要有种子乳液聚合<sup>[1]</sup>、反相乳液聚合<sup>[2]</sup>、沉淀聚合<sup>[3]</sup>、核/壳乳液聚合<sup>[4]</sup>、无皂乳液聚合<sup>[5]</sup>、辐照乳液聚合<sup>[6]</sup>等, 其中种子乳液聚合由于反应过程易控制、生产安全、乳液稳定且性能优异

而备受青睐。丙烯酸酯类聚合物乳液具有原料来源广、耐候性强、力学性能优异、初黏性好、干燥速度快、连续成膜、乳液稳定和环境友好等特点<sup>[7-8]</sup>, 广泛用于包装工程、胶黏剂、印染、涂料、功能性膜和医用高分子等领域<sup>[9-10]</sup>。随着环保要求的提高, 绿色、低成本、高性能丙烯酸酯乳液成为重点研究对象。

收稿日期: 2021-10-28

基金项目: 河南省科学院基本科研业务费科研项目 (200602020); 河南省科学院助推科技成果转化项目 (220202016)

作者简介: 庄玉伟 (1981—), 男, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为高分子化学。

笔者研究了以甲基丙烯酸 (MAA)、乙酸乙烯酯 (VAC)、丙烯酸丁酯 (BA) 和丙烯酸-2-乙基己酯 (2-EHA) 为主要单体, 制备丙烯酸酯乳液型标签胶黏剂的工艺<sup>[11]</sup>。乳液性能是丙烯酸酯乳液工业化应用的前提, 因此有关乳液表征及性能研究是科研工作者的重点关注对象。红外光谱具有高度特征性、扫描速度快、样品用量少、灵敏度高、应用广泛等特点, 主要用于化合物鉴定及物质结构表征<sup>[12]</sup>。差示扫描量热法具有灵敏度高、试样微量化和操作简便等优点, 成为研究物质热分解行为的重要手段<sup>[13]</sup>。

该研究考察碱溶性丙烯酸酯乳液合成工艺中体系固含量、聚合温度和体系 pH 值对乳液性能的影响, 并对影响因素进行探究, 以期为碱溶性丙烯酸酯乳液在包装材料、膜材料中的功能化应用提供参考依据。

## 1 试验

### 1.1 试剂和仪器

主要材料: 甲基丙烯酸, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 乙酸乙烯酯, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 丙烯酸丁酯, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 丙烯酸-2-乙基己酯, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 烯丙基聚乙氧基磺酸盐, 工业级, 北京欧彩特科技有限公司; 壬基酚聚氧乙烯 (10) 醚, 工业级, 江苏省海安石油化工厂; 过硫酸胺, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 水溶性低分子有机脲化合物, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水, 自制。

主要仪器: 高速分散乳化机, 上海昂尼仪器仪表有限公司, AD500S-H; 电子天平, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司, JA5003; 旋转式黏度计, 上海精密科学仪器有限公司, NDJ-7; 雷磁 pH 计, 上海仪电科学仪器股份有限公司, PHS-3C; 真空干燥箱, 北京科伟永兴仪器有限公司, DZF-1AS; 高低温拉力试验机, 广东科建仪器有限公司, KJ-1067; 最低成膜温度测试仪, 广东科建仪器有限公司, DM-TJ; 冰箱, 青岛海尔股份有限公司, BCD-195KA; 冻干机, 北京博医康试验仪器有限公司, FD-1A-50; 高效液相色谱仪, 美国沃特世, Waters 2414; 傅里叶变换红外光谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司, iS50; 热重差示扫描量热综合分析仪 (TG), 德国耐驰集团, STA449C; 热重差示扫描量热综合分析仪 (DSC), 德国耐驰集团, 204F1。

### 1.2 试验制备

称取一定量复合乳化剂及一定比例去离子水, 加入到反应器中高速乳化 (标记为乳液 M), 保存待用; 反应单体 MAA、VAC、BA 和 2-EHA 按比例准确称量后, 加入到反应器中高速乳化 (标记为乳液 N),

保存待用; 配置定量的过硫酸铵溶液 (标记为溶液 P), 保存待用。将乳液 M、质量分数为 15% 的乳液 N 和质量分数为 20% 的乳液 P 加入到四口反应瓶中, 搅拌加热至 60 °C, 将剩余质量分数的乳液 N、质量分数为 70% 的乳液 P 分别用分液漏斗加到上述反应瓶中, 保温反应 1.5 h, 加入适量链转移剂, 升温至 75 °C, 加入质量分数为 10% 的乳液 P, 熟化反应 0.5 h, 自然冷却至 40 °C 以下, 过滤出料, 得到乳白色均相聚合物乳液, 即为碱溶性丙烯酸酯乳液。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 固含量测定

碱溶性丙烯酸酯乳液的固含量, 按照 GB/T 11175—2021 标准方法进行测试。

### 1.3.2 黏度测试

碱溶性丙烯酸酯乳液的黏度, 采用旋转式黏度计, 按照 GB/T 11175—2021 标准方法进行测试。

### 1.3.3 pH 值测试

碱溶性丙烯酸酯乳液的 pH 值, 采用酸度计, 按照 GB/T 11175—2021 标准方法进行测试。

### 1.3.4 碱脱时间测试

将碱溶性丙烯酸酯乳液倒入聚四氟乙烯盘中, 25 °C 自然晾干成膜 72 h, 放入质量分数为 2.5% 的氢氧化钠溶液, 在温度为 (85±2) °C 中浸泡, 记录乳胶膜的脱落时间。

### 1.3.5 180° 剥离强度测试

碱溶性丙烯酸酯乳液的 180° 剥离强度按照 GB/T 2792—2014 标准方法进行测试。

### 1.3.6 单体转化率测试

称取一定量乳液样品, 放入表面皿中, 一并置于 (105±2) °C 的干燥箱中干燥至恒质量。

单体转化率按照式 (1) 计算。

$$C = \frac{(m_1 - m_0)}{(m_2 - m_0)} \quad (1)$$

式中:  $C$  为单体转化率, %;  $m_0$  为表面皿的质量, g;  $m_1$  为表面皿和试样干燥后的总质量, g;  $m_2$  为表面皿和试样干燥前的总质量, g。

### 1.3.7 分子量测试

采用高效液相色谱仪测试聚合物的相对分子量。Waters 2414 型高效液相色谱仪, 示差检测器。色谱柱为 HR 5E THF (长为 300 mm, 内径为 7.5 mm, 粒径为 10 μm) 双柱串联, 分离范围为 1 000 ~ 1 000 000, 窄分布聚苯乙烯 (PS) 标准样品 (HP); 四氢呋喃 (THF), 分析纯, 使用前须经脱气, 滤膜过滤。将样品溶于流动相, 配成 1.5 mg/mL 的溶液, 过滤后进样。进样量为 10 μL, 流速为 1.0 mL/min, 柱温为

30 °C。标样混合后分为3组进样。

### 1.3.8 FTIR 表征

采用 FT-IR 法进行测定。设定光谱范围为 400 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ ，分辨率为 4.0  $\text{cm}^{-1}$ ，扫描次数为 15 次。样品置于干燥箱中纯化后，均匀地涂在 KRS-5 片上。

### 1.3.9 热性能表征

前处理：样品经冻干机冷冻干燥。热重分析 (TG)：称取试样 10.0 mg 于三氧化二铝坩埚中，升温速率为 10 K/min，氮气气氛，开始温度为室温，终止温度为 700 °C。示差扫描量热 (DSC) 分析：称取试样 10.0 mg 于铝坩埚中，升温速率为 10 K/min，氮气气氛，开始温度为 -40 °C，终止温度为 250 °C。

## 2 结果与分析

### 2.1 碱溶性丙烯酸酯乳液主要技术性能指标

碱溶性丙烯酸酯乳液的主要技术性能指标见表 1。

### 2.2 体系固含量对乳液性能的影响

乳液聚合体系的固含量对丙烯酸酯乳液的性能有重要影响。在聚合温度为 75 °C 和反应体系 pH=3.5 的条件下，考察固含量对丙烯酸酯乳液性能的影响，结果见表 2。

由表 2 可知，在体系固含量为 15% ~ 30% 内，随着固含量的增大，体系中总水分减少，单位体积内乳胶粒数目增多，乳液的黏度呈曲线增大趋势，相反单

体转化率随固含量增大则略有降低，但变化不大，碱脱时间也呈曲线增长趋势；固含量为 25% ~ 30% 时乳液稳定性好，固含量继续增大，由于单体转化率降低，体系中有单体残留，因而丙烯酸酯乳液的稳定性有所下降（略有分层）。综合成本和性能等因素，该反应体系固含量以 25% 左右为宜。

### 2.3 聚合温度对乳液性能的影响

温度是乳液聚合反应的重要工艺条件之一，聚合温度对反应速率、单体转换率、乳液粒径和聚合体系的稳定性都有重要影响。在体系固含量为 25% 和反应体系 pH=3.5 的条件下，考察了聚合温度对丙烯酸酯乳液性能的影响，结果见表 3。

由表 3 可知，当聚合温度为 60 °C 时，反应时间较长，单体转化率偏低，仅为 66.7%，部分单体未参与反应，聚合物乳液粒径大小不均匀，乳液黏度较小，且乳液不稳定、略有分层。随着温度升高，分子运动加速，自由基浓度增加，单体的活性增大，链引发和链生长速度加快，单体转化率增大，聚合物乳液粒径趋于均匀，乳液黏度增大；当聚合温度为 75 °C 时，反应平稳，单体转化率达 98.2%，此时合成乳液稳定性好；聚合温度继续升高至 80 °C 以上，分子运动加剧，引发剂的分解速率过快，反应激烈，单体转化率增加不明显，乳液粒径大且不均匀，乳液稳定性变差，甚至部分发生爆聚转变为凝胶，这与李雪妍<sup>[14]</sup>的研究基本一致。综上，该乳液聚合反应温度以 75 °C 左右为宜。

表 1 碱溶性丙烯酸酯乳液主要理化性能指标

Tab.1 Main physicochemical properties of alkali soluble acrylate emulsion

外观	固含量/%	黏度/(mPa·s)	pH 值	碱脱时间/min	180°剥离强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	最低成膜温度/°C
乳白色均相	23.0 ~ 26.0	10 ~ 14	3.3 ~ 3.6	18 ~ 22	0.3 ~ 0.6	32

表 2 体系固含量对乳液性能的影响

Tab.2 Effect of solid content on emulsion properties

固含量/%	黏度/(mPa·s)	单体转化率/%	碱脱时间/min	乳液外观
15	4.5	99.2	10	乳白 (泛蓝光)
20	10	98.9	16	乳白
25	12	98.7	20	乳白均相
30	16	96.1	22	乳白均相
35	22	93.4	25	乳白 (略分层)

表 3 聚合温度对乳液性能的影响

Tab.3 Effects of polymerization temperature on emulsion properties

聚合温度/°C	黏度/(mPa·s)	单体转化率/%	碱脱时间/min	乳液外观
60	7.6	66.7	16	乳白 (略分层)
65	11.0	87.3	19	乳白均相
75	13.0	98.2	21	乳白均相
80	17.0	98.8	24	乳白 (略凝胶)
90	—	—	—	大部分凝胶

## 2.4 反应体系 pH 值对乳液性能的影响

反应体系 pH 值对乳液聚合反应过程及乳液的性能有重要影响。在体系固含量为 25.0% 和聚合温度为 75 °C 条件下, 考察反应体系 pH 值对丙烯酸酯乳液性能的影响, 结果见表 4。

表 4 反应体系 pH 值对乳液性能的影响  
Tab.4 Effects of pH value of reaction system on emulsion properties

pH 值	黏度/(mPa·s)	碱脱时间/min	乳液外观
2.5	4.2	27	乳白(略分层)
3.0	9.6	22	乳白
3.5	13.0	19	乳白均相
4.0	19.0	15	乳白均相
4.5	35.0	12	乳白均相

由表 4 可知, 反应体系 pH 值为 2.5 时, 由于甲基丙烯酸单体比例过大, 反应结束后仍有部分未反应的甲基丙烯酸残留, 因而反应体系 pH 值为强酸性, 乳液黏度仅为 4.2 mPa·s, 黏度偏小, 且甲基丙烯酸为亲水性单体, 因此碱脱时间长, 乳液略分层, 稳定性差; 随着甲基丙烯酸单体比例降低, 反应体系 pH 值变大, 各单体配比适当, 单体反应完全, 丙烯酸酯乳液的黏度也随之增大, 碱脱时间变短, 乳液稳定性变好, 但丙烯酸酯乳液的耐水性也越来越差。综上, 该反应体系 pH 值以 3.5 左右为宜。

## 2.5 聚合物的相对分子质量及分子质量分布

聚合物的相对分子质量及分子质量分布是影响聚合物性能的因素之一。通常用数均相对分子质量  $M_n$ 、重均相对分子质量  $M_w$  和多分散性 (PDI) 表征聚合物的分子质量。引发剂用量对聚合物的相对分子质量和分子质量分布有很大影响<sup>[15]</sup>。在体系固含量为 25.0%、聚合温度为 75 °C、反应体系 pH=3.5 条件下, 考察引发剂用量对聚合物相对分子质量的影响, 结果见表 5。

表 5 引发剂用量对聚合物相对分子质量及其分布的影响  
Tab.5 Effects of initiator content on molecular weight and distribution of polymer

引发剂质量分数/%	$M_n/10^4$	$M_w/10^4$	PDI 值
0.06	2.94	12.67	4.31
0.12	4.33	23.47	5.42
0.2	5.70	32.21	5.65
0.3	5.29	29.04	5.49
0.4	4.82	25.69	5.33

由表 5 可知, 随着引发剂质量分数的增加, 聚合物的相对分子质量先增大后减小。当引发剂质量分数为 0.06% 时, 由于引发剂质量分数较少, 单体转化率偏低, 聚合反应不充分, 聚合物的相对分子质量较小。增加引发剂质量分数, 反应体系中自由基增多, 反应速率加快, 聚合物的相对分子质量增大。引发剂质量分数为 0.2% 时, 聚合物的相对分子质量最大, 数均相对分子质量为 5.70 万, 重均相对分子质量为 32.21 万。引发剂质量分数继续增加, 链终止速率增大, 相对分子质量反而降低。

## 2.6 乳液的 FTIR 分析

碱溶性丙烯酸酯乳液的红外光谱图见图 1。

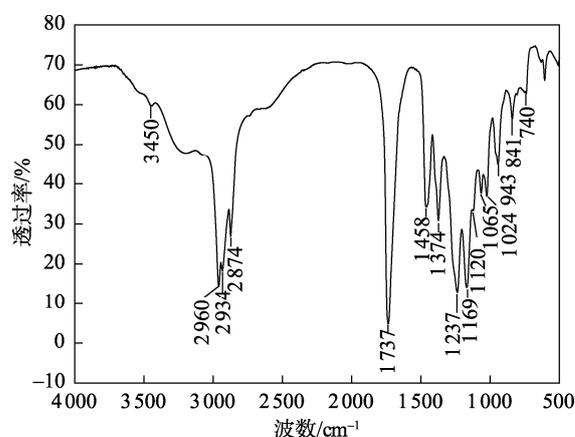


图 1 乳液的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectrum of emulsion

由图 1 可知, 碱溶性丙烯酸酯乳液的红外光谱吸收峰归属<sup>[16-17]</sup>: 3 450  $\text{cm}^{-1}$  处是 O—H 的伸缩振动吸收峰, 2 960  $\text{cm}^{-1}$  处是  $-\text{CH}_3$  的反对称伸缩振动吸收峰, 2 934  $\text{cm}^{-1}$  处是  $-\text{CH}_2$  的伸缩振动吸收峰, 2 874  $\text{cm}^{-1}$  处是  $-\text{CH}_3$  的对称伸缩振动吸收峰, 1 737  $\text{cm}^{-1}$  处是  $-\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动吸收峰, 1 458  $\text{cm}^{-1}$  处是  $-\text{CH}_2$  的面内变形振动吸收峰和  $-\text{CH}_3$  的反对称变形振动吸收峰的叠加, 1 374  $\text{cm}^{-1}$  处是  $-\text{CH}_3$  对称变形振动吸收峰, 1 237  $\text{cm}^{-1}$  处和 1 120  $\text{cm}^{-1}$  处是酯基中  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的反对称伸缩振动吸收峰, 1 169  $\text{cm}^{-1}$  处是  $-\text{CH}_2$  的面外摇摆振动吸收峰, 1 065  $\text{cm}^{-1}$  和 1 024  $\text{cm}^{-1}$  处是  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的对称伸缩振动吸收峰, 943  $\text{cm}^{-1}$  处是  $-\text{CH}_3$  摇摆振动吸收峰和 O—H 面外变形振动吸收峰的叠加, 841  $\text{cm}^{-1}$  处和 740  $\text{cm}^{-1}$  处是  $-\text{CH}_2$  的面内摇摆振动吸收峰; 另外, 1 680 ~ 1 620  $\text{cm}^{-1}$  范围内没有出现  $-\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动吸收峰, 表明该聚合反应已基本完全<sup>[18]</sup>。综上可知, 反应单体均参与了聚合反应, 且聚合物中甲基、亚甲基、酯基、羰基等红外特征吸收峰明显, 说明预期的丙烯酸酯乳液被成功合成。

## 2.7 聚合物的 TG、DSC 分析

在氮气氛围保护下, 聚合物在 $-40 \sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 DSC 曲线见图 2。聚合物在 $25 \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 TG 曲线见图 3。

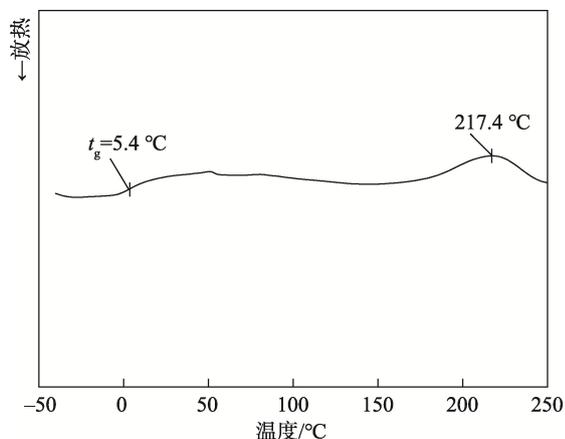


图 2 聚合物的 DSC 曲线  
Fig.2 DSC curve of polymer

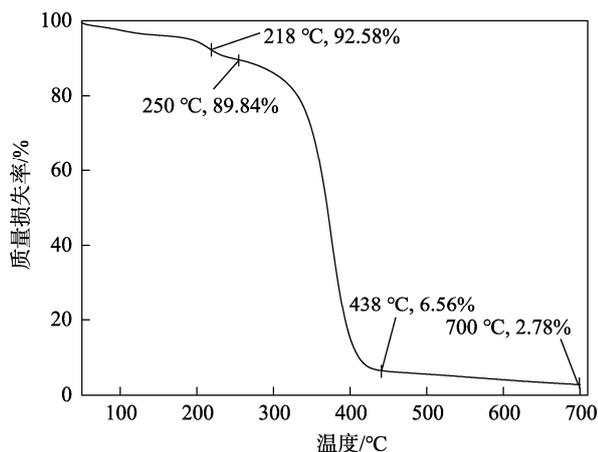


图 3 聚合物的 TG 曲线  
Fig.3 TG curve of polymer

由图 2 曲线可知, 聚合物的玻璃化转变温度为 $5.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 熔融温度为 $217.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由图 3 曲线可知, 温度为 $218\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 聚合物开始分解, 这与图 2 中熔融温度二者数值几乎一致; 此时聚合物的质量损失率为 $7.42\%$ , 聚合物失去的质量并不是由聚合物结构主链的断裂引起的, 而是样品中残存水分子及小分子挥发所致。升温至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 聚合物的剩余质量为 $89.84\%$ ; 随着温度继续升高, 聚合物的质量呈直线式下降, 在 $438\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 聚合物的剩余质量为 $6.56\%$ ; 该温度区间的质量损失主要是聚合物结构主链中 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ 键等断裂、分解所致, 且分解速度很快。温度再升高, 分解速度变缓慢, 热质量损失基本达到平衡, 仅剩下少量灰分; 在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 聚合物的剩余质量为 $2.78\%$ 。烯丙基聚乙氧基磺酸盐为反应性乳化剂, 其结构中含有烯丙基基团, 可

能与反应单体中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键等基团发生交联反应, 链转移剂水溶性低分子有机脲也具有适度交联作用, 会增加聚合物乳液的稳定性, 从而提高聚合物的耐热性能。

## 3 结语

1) 以甲基丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸-2-乙基己酯为反应单体, 在体系固含量为 $25.0\%$ 、聚合温度为 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和反应体系 pH 值为 $3.5$ 的反应条件下, 可以合成黏度为 $10 \sim 14\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的碱性丙烯酸酯乳液。

2) 采用 FT-IR 对产物的结构进行了表征, 结果表明聚合物被成功合成, 且聚合反应基本完全。

3) 聚合物的熔融温度为 $217.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 该聚合物有较好的耐热性。该乳液有望用于使用温度 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的包装用胶黏剂和功能性膜等相关领域中。

## 参考文献:

- [1] LIU C, TRIPATHI A K, GAO W, et al. Crosslinking in Semi-Batch Seeded Emulsion Polymerization: Effect of Linear and Non-Linear Monomer Feeding Rate Profiles on Gel Formation[J]. *Polymers*, 2021, 13(4): 596.
- [2] NECHAEV A I, VORONINA N S, VALTSIFER V A, et al. Stability of the Dispersed System in Inverse Emulsion Polymerization of Ionic Acrylate Monomers[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2021, 299(7): 1127-1138.
- [3] VAN A G A, VINGERHOEDS M H, WIJK R A. Textural Perception of Liquid Emulsions: Role of Oil Content, Oil Viscosity and Emulsion Viscosity[J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(4): 789-796.
- [4] GUO S, WANG X, GAO Z, et al. Easy Fabrication of Poly(Butyl Acrylate)/Silicon Dioxide Core-Shell Composite Microspheres through Ultrasonically Initiated Encapsulation Emulsion Polymerization[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 48: 19-29.
- [5] PARK J J, KIM Y, LEE C, et al. Morphological Analysis of PSMA/PEI Core-Shell Nanoparticles Synthesized by Soap-Free Emulsion Polymerization[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(8): 1958-1970.
- [6] 邱桂花, 夏和生, 王琪. 超声辐照乳液聚合研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(2): 39-42.  
QIU Gui-hua, XIA He-sheng, WANG Qi. Advances in Ultrasonically Initiated Emulsion Polymerization[J]. *Polymeric Materials Science & Engineering*, 2003, 19(2): 39-42.
- [7] 付高位, 张永贺, 张祖新, 等. 交联单体对丙烯酸酯

- 乳液聚合影响及应用研究[J]. 化学世界, 2020, 61(10): 705-712.
- FU Gao-wei, ZHANG Yong-he, ZHANG Zu-xin, et al. The Effect and the Application Research of Crosslinking Monomers on Acrylate Emulsion Polymerization[J]. Chemical World, 2020, 61(10): 705-712.
- [8] 杨凤敏, 张志彬, 门明燃, 等. 苯乙烯-马来酸酐共聚物作乳化剂合成丙烯酸酯乳胶的研究[J]. 涂料工业, 2020, 50(8): 15-20.
- YANG Feng-min, ZHANG Zhi-bin, MEN Ming-ran, et al. Synthesis of Polyacrylate Latex with SMA Copolymer as Emulsifier[J]. Paint & Coatings Industry, 2020, 50(8): 15-20.
- [9] 张仓硕, 刘立柱, 张笑瑞, 等. 高羟基水性丙烯酸酯乳液及其防腐蚀涂料的制备及性能[J]. 材料保护, 2020, 53(4): 103-110.
- ZHANG Cang-shuo, LIU Li-zhu, ZHANG Xiao-rui, et al. Preparation and Performance of High Hydroxyl Waterborne Acrylate Emulsion and Its Anticorrosive Coating[J]. Materials Protection, 2020, 53(4): 103-110.
- [10] HUANG K, LIU Y L, WU D F. Synthesis and Characterization of Polyacrylate Modified by Polysiloxane Latexes and Films[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(1): 1774-1779.
- [11] 庄玉伟, 陈宝元, 刘志杰, 等. 塑料瓶用新型标签黏合剂的合成与性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2021, 30(2): 40-43.
- ZHUANG Yu-wei, CHEN Bao-yuan, LIU Zhi-jie, et al. Study on Synthesis and Performance of New Label Adhesive for Plastic Bottle[J]. China Adhesives, 2021, 30(2): 40-43.
- [12] 王燕波. 近红外及中红外光谱分析技术用于表征人血清白蛋白和免疫球蛋白 G 结构变化的研究[D]. 济南: 山东大学, 2018: 10-13.
- WANG Yan-bo. Near-Infrared and Mid-Infrared Spectroscopy for the Study of Structural Changes in Human Serum Albumin and Immunoglobulin G[D]. Jinan: Shandong University, 2018: 10-13.
- [13] SANTOS M T, GERBAUD V, ROUX G. Comparison of Predicted and Experimental DSC Curves for Vegetable Oils[J]. Thermochimica Acta, 2012, 545: 96-102.
- [14] 李雪妍. 叔碳酸乙烯酯共聚胶黏剂的合成及其应用研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2019: 30-31.
- LI Xue-yan. Synthesis and Application of Vinyl Versate Copolymer Adhesive[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2019: 30-31.
- [15] 王杨勇, 胡剑青, 郑智贤, 等. 软包装用耐水丙烯酸酯胶黏剂乳液的合成研究[J]. 包装工程, 2011, 32(15): 74-78.
- WANG Yang-yong, HU Jian-qing, ZHENG Zhi-xian, et al. Synthesis of Acrylic Adhesive Emulsion with Waterproof Property for Soft Packaging Sealing[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(15): 74-78.
- [16] SOCRATES G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts[M]. Great Britain: John Wiley & Sons Ltd, 3rd Edition, 2001: 99-106.
- [17] 柯以侃, 董蕙茹. 分析化学手册(第三分册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 928-1114.
- KE Yi-kan, DONG Hui-ru. Handbook of Analytical Chemistry (Volume III) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 928-1114.
- [18] SOCRATES G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts[M]. Proteomics, 2005, 108: 1-347.

责任编辑: 曾钰婵