

自成膜聚丙烯酸酯胶体的制备及其性能研究

杨 帅, 宋雨方, 钟炜锋, 虞灿义, 杨聪颖, 龚立昊, 张洪吉

(江南大学 化学与材料工程学院/合成与生物胶体教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸(MAA)为单体,以双丙酮丙烯酰胺(DAAM)为交联单体,以己二酸二酰肼(ADH)为交联剂,合成了具有硬核软壳结构的水性聚丙烯酸酯胶体。通过调节玻璃化转变温度(T_g),使乳液在室温下不添加成膜助剂就可以自成膜。探究了DAAM-ADH交联体系对乳胶膜性能的影响,DSC和TGA分析结果表明交联后乳胶膜的 T_g 和热稳定性高于未交联的薄膜;当DAAM在核与壳中的质量比为1:2时,综合性能优于其单独分布在核或壳中;随着DAAM质量分数的增加,吸水率从18.99%降低至4.38%,凝胶分数从79.30%提高至90.84%;当 $n(\text{ADH})/n(\text{DAAM})$ 为1.25时,吸水率最低,凝胶分数最大。

关键词: 室温自交联; 零成膜助剂; 水性聚丙烯酸酯; 酮肼交联

中图分类号: TQ322.4

文献标志码: A

doi:10.12422/j.issn.1672-6952.2023.03.001

Preparation and Properties of Self-Forming Film Polyacrylate Colloids

Yang Shuai, Song Yufang, Zhong Weifeng, Yu Canyi, Yang Congying, Gong Lihao, Zhang Hongji

(School of Chemistry and Materials Engineering/Key Laboratory of Synthesis and Biological Colloid, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi Jiangsu 214122, China)

Abstract: A waterborne polyacrylate colloid with hard core and soft shell structure was synthesized with methyl methacrylate (MMA), styrene (St), butyl acrylate (BA), methacrylic acid (MAA) as monomers, diacetone acrylamide (DAAM) as crosslinking monomer and adipic acid dihydrazide (ADH) as crosslinking agent. By adjusting the glass transition temperature (T_g), the emulsion can be self-forming film without adding film forming additive at room temperature. The influence of DAAM-ADH crosslinking system on the properties of latex films was investigated. DSC and TGA analysis showed that the T_g and thermal stability of crosslinked latex films are higher than those of uncrosslinked films. When the mass ratio of DAAM in core-shell is 1:2, the comprehensive performance of latex films is better than that distributed in core or shell alone. With the increase of DAAM content, the water absorption decreased from 18.99% to 4.38%, and the Gel Fraction increased from 79.30% to 90.84%. When the molar ratio of ADH/DAAM is 1.25, the water absorption reaches the lowest and the Gel Fraction reaches the maximum.

Keywords: Room temperature self-crosslinking; Zero film forming additive; Waterborne polyacrylate; Ketone hydrazine crosslinking

聚丙烯酸酯单体具有来源广泛、价格低廉、工艺简单、漆膜透明度高、耐腐蚀性优异等特点,因此常作为涂料主要成膜物质广泛应用于汽车、金属、建筑、木材、油墨等领域^[1-4]。传统溶剂型聚丙烯酸酯涂料在生产和使用过程中释放大量的挥发性有机化合物(VOC),会对环境和人体健康造成严重危害,且各国相继出台了各种限制VOC排放的文件^[5],因此已逐渐向水性聚丙烯酸酯转型。水性聚丙烯酸酯以水

为分散介质,极大地降低了VOC排放量。但是,水性聚丙烯酸酯由于引入了亲水性基团,具有较高的吸水性,且本身具有“高温发黏低温变脆”的缺点^[6],因此限制了水性聚丙烯酸酯的应用。

目前,提高水性聚丙烯酸酯性能最常用的方法是引入带有活性基团的单体对水性聚丙烯酸酯进行交联改性。例如,通过酮肼交联改性^[7]、乙酰乙氧基交联改性^[8]、硅氧烷交联改性^[9]等,形成三维网

收稿日期:2022-07-12 修回日期:2022-08-11

基金项目:国家自然科学基金项目(21504031)。

作者简介:杨帅(1998-),男,硕士研究生,从事水性聚丙烯酸酯方面的研究;E-mail:6200612102@stu.jiangnan.edu.cn。

通信联系人:张洪吉(1982-),男,博士,副教授,从事水性高分子材料方面的研究;E-mail:hongjizhang@jiangnan.edu.cn。

状结构,赋予漆膜优异的性能。交联改性根据其固化温度分为室温交联和高温交联。高温交联改性在体系的固化温度达到 110 °C 以上时,官能团之间才发生交联反应^[10]。相比之下,室温交联改性具有耗能低、应用范围广等优点。马小龙^[11]将乙酰乙酰胺引入水性聚丙烯酸酯中,探究了 AAEM 与乙二胺(EDA)室温交联体系对漆膜性能的影响。结果表明,AAEM 与 EDA 交联后不能有效地降低乳胶膜的吸水率,且 AAEM 易水解,不能长期存储。袁东明等^[12]采用自由基聚合的方法,将双丙酮丙烯酰胺(DAAM)引入水性聚丙烯酸酯分散体中,探究了 DAAM 与己二酸二酰肼(ADH)交联体系对乳胶膜的影响。结果表明,乳胶膜的吸水率随 DAAM 质量的增加先降低后升高。DAAM 为亲水性单体,且 DAAM 与 ADH 反应生成亲水性的 C=N,但水抑制反应的进行,使其在乳液中保持良好的稳定性。同时,为保证漆膜具有优异的力学性能和抗粘连性,通常设计较高的玻璃化转变温度(T_g),但 T_g 过高会提高最低成膜温度,使乳胶粒难以形变,最终形成粉末或砂砾状。因此,在成膜过程中加入成膜助剂(醇酯十二、二丙二醇丁醚等),降低乳液的最低成膜温度^[13]。杨立滨等^[14]研究了成膜助剂对乳液成膜的影响。结果表明,成膜助剂在保持漆膜硬度和抗粘连性的同时,会降低漆膜的耐水性。成膜助剂的添加不仅会挥发释放 VOC,还残留在乳胶膜中发生聚结,影响漆膜性能^[15-16]。

本文采用种子乳液聚合方法合成具有硬核软壳结构的水性聚丙烯酸酯胶体,在不添加成膜助剂的情况下,使乳液在室温下具有良好的成膜效果,并保持乳胶膜的硬度和抗粘连性;在核壳中均引入 DAAM 以提高漆膜性能,并研究 DAAM-ADH 交联体系对乳胶膜的性能影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)、丙烯酸正丁酯(BA)、过硫酸铵(APS),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;双丙酮丙烯酰胺(DAAM)、己二酸二酰肼(ADH)、十二烷基硫酸钠(K12)、叔丁基过氧化氢、甲醛次硫酸氢钠,工业级,江苏天音化工有限公司;氨水、四氢呋喃、甲基丙烯酸(MAA),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

BHJ200-S 机械搅拌器,常州市新析仪器有限公司;Nicolet 6700 全反射傅里叶红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司;ZetaPALS 纳米粒度分析仪,美国布鲁克海文仪器公司;S-4800 场发射扫描电子显

微镜,日本日立株式会社;JEM-2100plus 透射式电子显微镜,日本电子株式会社;204 F1 差示扫描量热仪,德国耐驰仪器制造有限公司;TGA/1100SF 热重分析仪,梅特勒-托利多集团;SPX-80B 生化培养箱,上海坤天实验仪器有限公司;Waters THF 高效液相色谱仪,美国沃特世科技有限公司;VHX-1000C 超景深三维显微镜,基恩士(香港)有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 乳液合成过程 将去离子水、乳化剂加入烧瓶中,搅拌均匀后依次加入 St、BA、DAAM、MAA,搅拌 30 min 得到预乳液,静置 20 min 不分层后待用。向装有蛇形冷凝管、搅拌装置的四口烧瓶中加入去离子水和乳化剂,搅拌升温至 90.0 °C,再依次加入氨水、质量分数为 10% 的预乳液和引发剂;待出现蓝光后,调节温度为 84.0~86.0 °C,在 60 min 内同时滴加剩余的预乳液和引发剂并保温 30 min。开始保温时,将去离子水和乳化剂加入烧瓶,搅拌均匀后,依次加入 MMA、BA、MAA、DAAM 进行第二段预乳化,保温结束后,在 90 min 内滴加第二段预乳液和引发剂并保温 60 min;降温至 75.0 °C,在 30 min 内滴加氧化剂和还原剂并保温 30 min,使单体充分反应;降温至 50.0 °C,加入氨水使乳液呈弱碱性并搅拌 20 min;继续降温至 45.0 °C,加入 ADH 水溶液充分搅拌 40 min,加入去离子水调节固体质量分数为 40% 左右,冷却过滤出料。

1.2.2 乳胶膜的制备 用涂膜器将乳液均匀地涂抹在玻璃片上,放置在 25.0 °C 的生化培养箱中成膜 7 d。

1.3 测试与表征

1.3.1 FTIR 分析 将单体和乳胶膜用全反射傅里叶红外光谱仪进行 FTIR 分析。

1.3.2 TES 和 SEM 分析 将乳液离心清洗三次,经超纯水稀释后,分别滴在铜网及硅片上进行 TEM 和 SEM 分析。

1.3.3 DSC 分析 取室温成膜 7 d 后的乳胶膜 5~10 mg,以 10.0 °C/min 的升温速率,将温度从 -40.0 °C 升至 80.0 °C,进行 DSC 分析。

1.3.4 TGA 分析 取室温成膜 7 d 后的乳胶膜 5~10 mg,以 10.0 °C/min 的升温速率,将温度从 50.0 °C 升至 500.0 °C,进行 TGA 分析。

1.3.5 耐污性测试 用水性彩笔涂抹在薄膜表面,测试水性颜料在薄膜上的停留时间。

1.3.6 固体质量分数及单体转化率计算 称取 1 g 乳液在 120.0 °C 烘箱中放置 2 h 直至恒重,取出称重并计算固体质量分数及单体转化率:

$$\omega = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$S = \frac{\omega}{\omega_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, ω 为乳液中固体质量分数, %; m_0 为皿的质量, g; m_1 为烘干前乳液和皿的总质量, g; m_2 为烘干后乳液和皿的总质量, g; ω_0 为乳液中理论固体质量分数; S 为单体转化率, %。

1.3.7 粒径和分散度测试 用去离子水将乳液稀释至透明状, 再用纳米粒度仪测试粒径和分散度。在温度为 25.0 °C 的条件下, 单次测试时间为 2 min, 测试三次。

1.3.8 耐水性考察 将乳胶膜浸泡在去离子水中, 观察乳胶膜发白时间。

1.3.9 GPC 测试 将 10 mg 未交联的乳胶膜完全溶解在 1 mL 四氢呋喃中, 过滤后用凝胶色谱仪测量其相对分子质量。

1.3.10 吸水率计算 将乳胶膜浸泡在水中 24 h 后, 用滤纸擦干表面水分, 称重乳胶膜浸泡前后的质量, 计算吸水率:

$$A = \frac{m_3 - m_4}{m_4} \times 100\% \quad (3)$$

式中, A 为吸水率, %; m_3 为浸泡后乳胶膜的质量, g; m_4 为浸泡前乳胶膜的质量, g。

1.3.11 凝胶分数 将乳胶膜在四氢呋喃中浸泡 7 d, 取出后在烘箱中烘干并称重, 计算凝胶分数:

$$G = \frac{m_5}{m_6} \times 100\% \quad (4)$$

式中, G 为凝胶分数, %; m_5 为浸泡后乳胶膜的质量, g; m_6 为浸泡前乳胶膜的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 T_g 对室温成膜效果的影响

T_g 与最低成膜温度密切相关。成膜助剂的作用是在室温成膜过程中使乳胶粒子溶胀, 降低 T_g , 使乳胶粒子在表面张力、毛细管力等作用下形变成膜, 从而降低乳液的最低成膜温度。通过设计硬核软壳的结构, 在不添加成膜助剂的条件下, 就可以在室温下自成膜。在保持核的 T_g 不变的情况下, 通过设计壳的 T_g 研究其对乳液自成膜效果的影响。通过改变软硬单体的配比, 使乳胶粒壳的理论 T_g 分别为 0、-8.0、-15.0 °C, 核的 T_g 保持 25.0 °C 不变, 绘制了不同壳层 T_g 下的 DSC 曲线, 结果见图 1。采用超景深三维显微镜对乳胶膜的表面形态进行了观察, 结果见图 2。

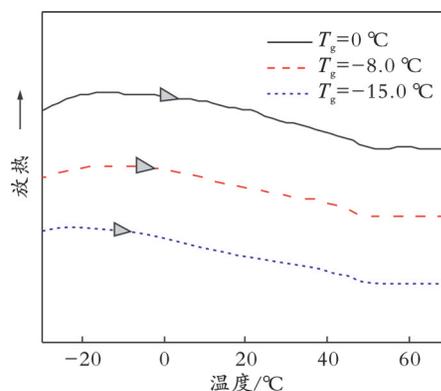


图1 不同壳层 T_g 下的 DSC 曲线

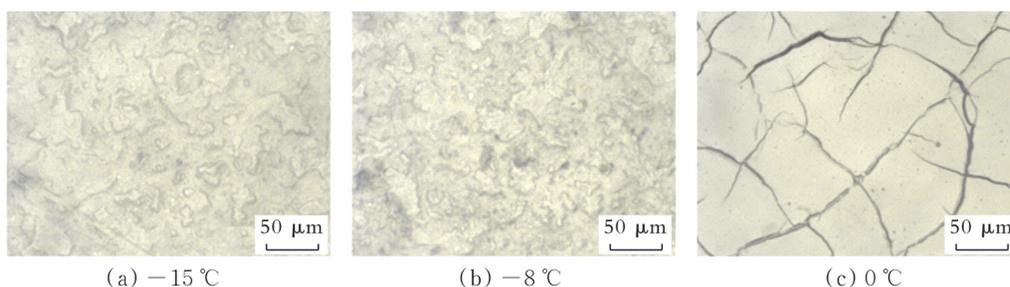


图2 不同壳层 T_g 下的乳胶膜表面形态

从图 1 和图 2 可以看出, 当壳的 $T_g \leq -8.0$ °C 时, 乳液在室温下具有良好的成膜效果, 乳胶膜连续均一; 在 $T_g = 0$ °C 时, 乳胶膜表面遍布大小不一的纵横裂纹, 没有达到室温成膜的效果; $T_g = -15.0$ °C 时乳液具有良好的成膜效果, 但由于其 T_g 过低, 很大程度上降低了乳胶膜的初期抗粘连性。因此, 当核的 $T_g = 25.0$ °C、壳的 $T_g = -8.0$ °C 时, 综合性能最佳, 后续的研究均在此基础上完成。

2.2 DAAM 在核与壳中质量比的影响

乳液在成膜过程中会发生乳胶粒的堆积变形

及 DAAM 与 ADH 的交联反应, DAAM 为亲水性单体, 交联生成的 C=N 也具有亲水性, 因此 DAAM 在核与壳中质量比对乳胶膜的吸水率和凝胶分数也会产生影响。在 DAAM 质量分数为 4%、 $n(\text{ADH})/n(\text{DAAM}) = 1.00$ 的条件下, 考察了 DAAM 在核与壳中质量比对乳胶膜吸水率和凝胶分数的影响, 结果见图 3。

从图 3 可以看出, 当 DAAM 全部分布在壳上时, 乳胶膜的吸水率为 9.69%, 凝胶分数为 89.42%; 当 DAAM 全部分布在核上时, 乳胶膜的吸水率为

4.53%，凝胶分数为 69.23%。这是因为壳上 DAAM 的 C=O 更容易与 ADH 反应交联，但 DAAM 与 ADH 生成的 C=N 具有亲水性，而核上的 DAAM 由于空间位阻限制 C=O 和 -NHNH₂ 的反应，降低交联密度。这也说明乳胶粒上 DAAM 的

C=O 与 ADH 的 -NHNH₂ 的反应是非均相反应。将 DAAM 分布在乳胶粒的核与壳中，且在核与壳中的质量比为 1:2 时，乳胶膜的吸水率和凝胶分数均可以达到优异的效果。因此，后续的实验均按 DAAM 在核与壳上的质量比为 1:2 进行。

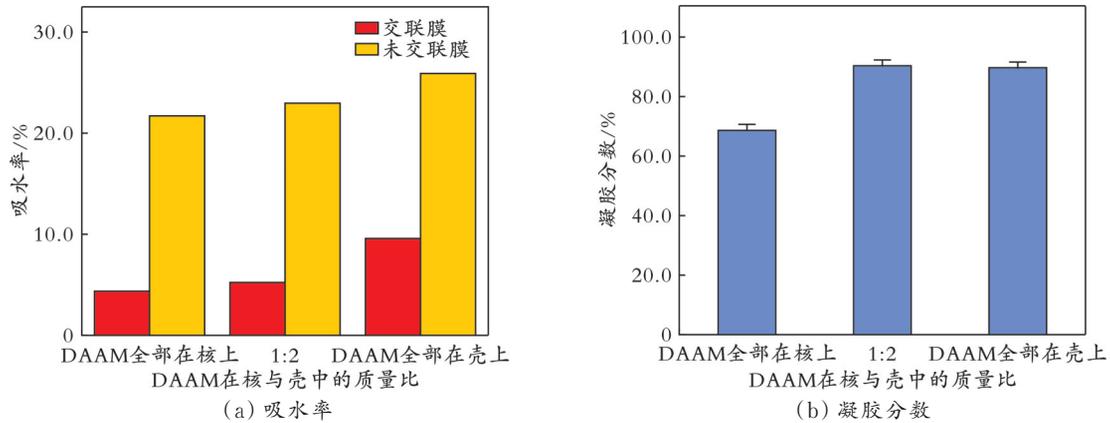


图3 DAAM在核与壳中的质量比对吸水率和凝胶分数的影响

2.3 DAAM质量分数的影响

在 DAAM 在核与壳中的质量比为 1:2, $n(\text{ADH})/n(\text{DAAM})=1.00$ 的条件下,考察了 DAAM 质量分数对乳液性能的影响,结果见表 1。由表 1 可知,当

DAAM 质量分数不断增加,聚丙烯酸酯乳液的平均粒径变化不大,但分散度变化较为明显,当 DAAM 质量分数分别为 1% 和 4% 时,分散度最低;数均分子量和耐水性随 DAAM 质量分数的增加而不断提高。

表 1 DAAM 质量分数对乳液性能的影响

$w(\text{DAAM})/\%$	$w(\text{固体})/\%$	转化率/%	平均粒径/nm	分散度	耐水性/h	$M_n \times 10^{-4}$
1	37.70	96.99	52.7	0.062	4	8.00
2	38.48	98.21	58.6	0.111	4	9.38
3	38.40	96.87	57.3	0.092	5	9.18
4	38.94	97.08	60.4	0.062	6	10.22
5	39.15	96.48	59.6	0.083	12	10.57

图4为不同DAAM质量分数的乳液的DSC曲线。

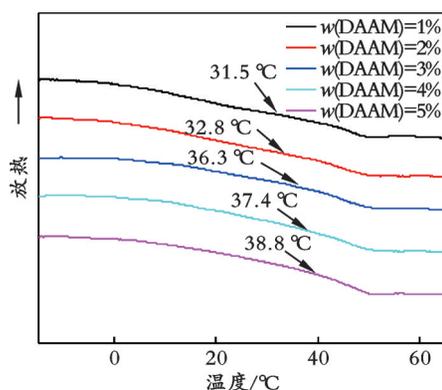


图4 不同 DAAM 质量分数的乳液的 DSC 曲线

从图 4 可以看出,当 DAAM 质量分数从 1% 增加到 5% 时, T_g 不断升高。这是由于 DAAM 的 $T_g=86.7^\circ\text{C}$, 根据 DOX 方程可知, T_g 随着 DAAM 质量分数的增加而增加;同时,当 DAAM 质量分数的增加

时, ADH 的量保持不变,成膜过程中有更多的活性基团参与反应,提高乳胶膜的交联程度,限制链段的自由运动,因此 T_g 不断提高。

分别测定了不同 DAAM 质量分数乳胶膜的吸水率和凝胶分数,结果见图 5。

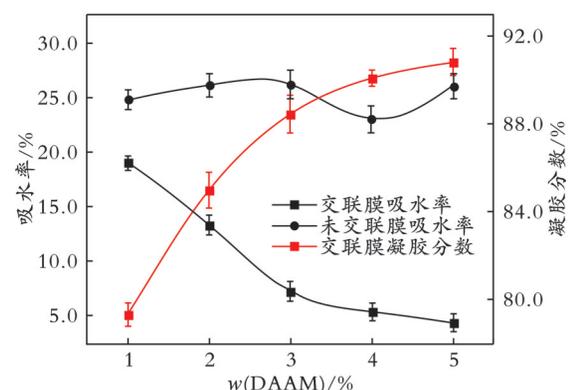


图5 DAAM 质量分数对吸水率和凝胶分数的影响

从图5可以看出,随着DAAM质量分数从1%增加到5%,凝胶分数从79.30%增加到90.84%;随着DAAM质量分数的增加,未交联乳胶膜的吸水率变化不大,维持在25.00%左右;交联后乳胶膜的吸水率比未交联的明显下降,这是由于交联单体的增加使其交联密度增加,形成三维结构的致密乳胶膜,可以更好地阻挡水分的浸入。

2.4 $n(\text{ADH})/n(\text{DAAM})$ 对吸水率和凝胶分数的影响

DAAM-ADH交联体系是通过DAAM上的酮羰基与ADH上的酰肼键反应形成C=N实现的。ADH上带有两个酰肼键,理论上1 mol ADH可以与2 mol DAAM反应,从而形成三维交联网络结构。但是,由于在核壳结构中均引入DAAM,在成膜阶段,DAAM上的C=O空间位阻影响其与酰肼键的交联反应,从而降低交联密度,影响乳胶膜性能。在DAAM质量分数为4%的条件下,考察了 $n(\text{ADH})/n(\text{DAAM})$ 对吸水率和凝胶分数的影响,结果见图6。

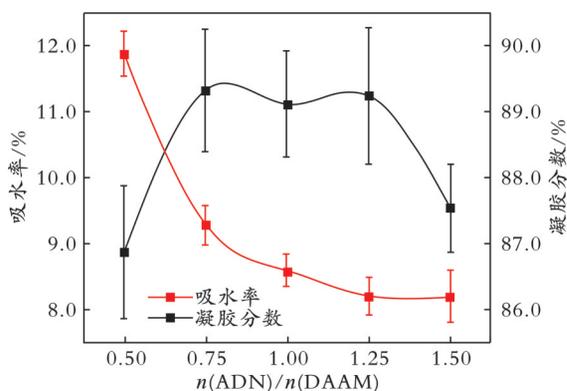


图6 $n(\text{ADH})/n(\text{DAAM})$ 对吸水率和凝胶分数的影响

从图6可以看出,在DAAM物质的量保持不变的情况下,随着ADH物质的量的增加,吸水率逐渐降低,当 $n(\text{ADH})/n(\text{DAAM})=1.25$ 时,吸水率降到最低(8.2%);当 $n(\text{ADH})/n(\text{DAAM})$ 增加至0.75~1.25时,凝胶分数基本保持稳定,但当 $n(\text{ADH})/n(\text{DAAM})$ 大于1.25时,过多的ADH不再参与反应,并作为自由分子游离在乳液中,影响成膜效果,使凝胶分数明显降低。因此,最佳 $n(\text{ADH})/n(\text{DAAM})=1.25$ 。

2.5 红外分析

图7为交联膜、未交联膜、DAAM和ADH的红外谱图。从图7可以看出,DAAM在 1628 cm^{-1} 处出现吸收峰,这是DAAM的C=C吸收峰,而在交联膜和未交联膜中未出现,说明聚丙烯酸酯乳液中成功引入了DAAM;ADH在 3285 、 3312 cm^{-1} 处出现 $-\text{NH}_2$ 的吸收峰,在交联膜的红外光谱中未出现,

但在未交联膜的红外光谱中出现,交联膜在 1635 cm^{-1} 处出现C=N吸收峰,说明ADH与DAAM已在聚丙烯酸酯乳液成膜过程中发生交联。

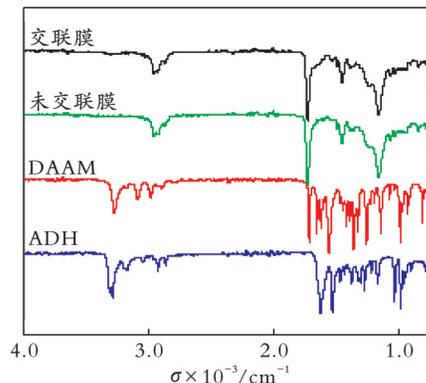


图7 交联膜、未交联膜、DAAM和ADH的红外谱图

2.6 乳液形态表征

图8为聚丙烯酸酯乳液的TEM和SEM图。从图8(a)可以看出,颗粒的形态呈球状且具有清晰的核壳结构,这也表明成功合成了具有核壳结构的聚丙烯酸酯微球。从图8(b)可以看出,乳液的颗粒也呈现球状,与TEM吻合,粒径与纳米粒度仪测量的结果(见表1)无太大差别,粒径的分散度为宽分布分散。

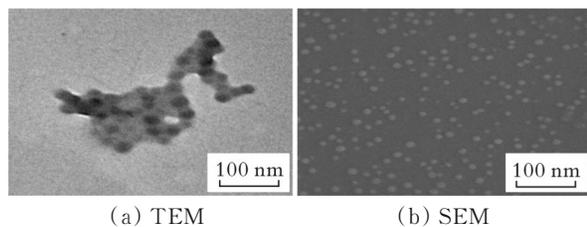


图8 聚丙烯酸酯乳液的TEM和SEM图

2.7 DSC和TGA分析

图9为交联膜和未交联膜成膜7 d后的DSC和TGA曲线。从图9(a)可以看出,未交联膜具有两个 T_g ,说明合成的聚丙烯酸酯乳液具有核壳结构,并与理论 T_g 相差不大;两个 T_g 峰值的阶梯曲线并不明显,这是因为乳液的核壳结构相差不大,形成相对均质的乳胶膜;加入交联单体后, T_g 提高了 $10.9\text{ }^\circ\text{C}$,这是由于DAAM与ADH在成膜阶段发生反应,形成三维网络结构,束缚了分子链段的运动。从图9(b)可以看出,交联膜的热稳定性高于未交联膜,这是由于DAAM与ADH在室温成膜过程中反应生成C=N,分解C=N则需要更高的键能和温度,故其热分解温度提高。

2.8 耐污性测试

在DAAM质量分数为5%、 $n(\text{ADH})/n(\text{DAAM})=1.00$ 的条件下,用水性彩笔在薄膜上涂抹不同颜料,经过不同时间后测试薄膜的耐污性能,结果见图

10。从图 10 可以看出,经过 1、3、6、12 h 后交联膜的颜料可以擦掉,而未交联膜在 6 h 后就无法擦掉,这是由于经过交联后的乳胶膜可以阻挡水性颜料的侵入,从而赋予乳胶膜良好的耐污性能。但是,漆膜对蓝色水性彩笔的耐污性能较弱(见图 10(b)中 12 h),这可能是由于蓝色颜料含有金属离子,会与漆膜的一COOH 产生配位作用,导致蓝色颜料残留在漆膜表面。

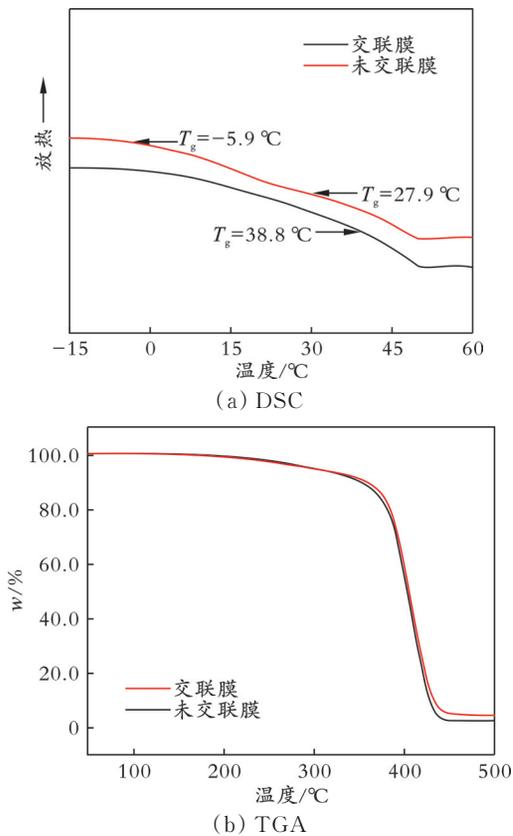


图 9 交联膜和未交联膜成膜 7 d 后的 DSC 和 TGA 曲线

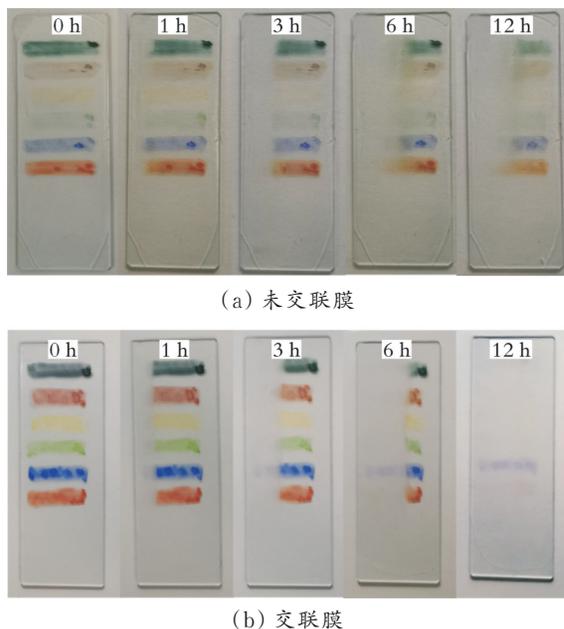


图 10 未交联膜和交联膜的耐污性测试结果

2.9 成膜过程分析

乳液成膜是将乳液均匀地涂抹在器皿上,随着水分的挥发,粒子之间堆叠形变从而形成均一的乳胶膜。乳液成膜通常分为三个阶段:水分挥发,乳液浓缩,乳胶粒整齐排列;在毛细管力、表面张力、重力、范德华力等作用下,粒子形变,界面模糊;聚合物链扩散,形成连续均一的乳胶膜^[17]。图 11 为乳胶膜形成过程的失重率及不同成膜时间下的吸水率和凝胶分数。

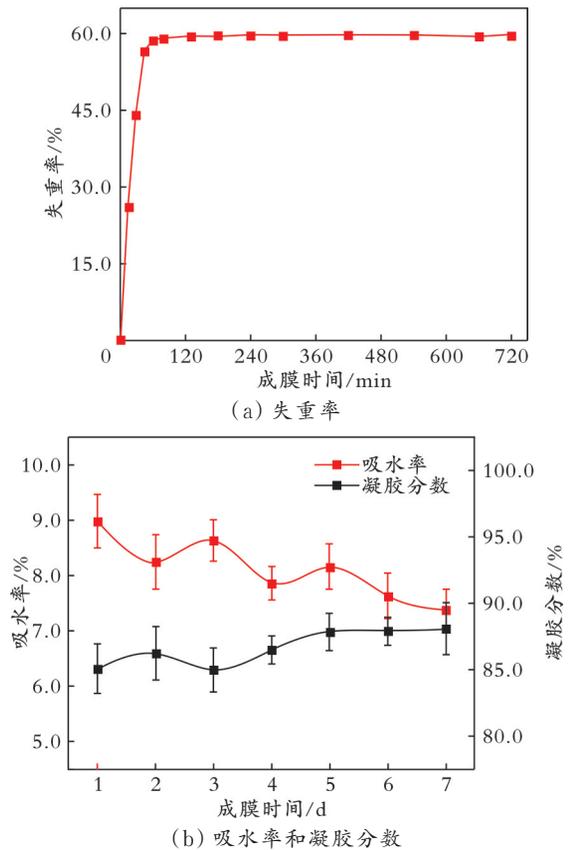


图 11 乳胶膜形成过程的失重率及不同成膜时间下的吸水率和凝胶分数

从图 11(a)可以看出,乳液涂抹在基材上 60 min 后,失重率趋向平稳,与所测定的固体质量分数(见表 1)相对应。含有交联反应的乳液成膜过程会更加复杂,除了上述的过程,还包括聚合物官能团之间的交联反应过程。在自成膜过程中,乳胶粒子的排列堆积和聚合物的扩散为官能团之间的反应提供良好的条件。从图 11(b)可以看出,随着成膜时间的不断延长,吸水率随之降低,凝胶分数随之升高,这是由于官能团之间的不断反应,交联程度不断提高,乳胶膜的致密性也随之得到进一步的提升;乳胶膜的成膜速率较快,成膜 1 d 的凝胶分数为 85.1%,吸水率为 9.0%,且吸水率和凝胶分数随成膜时间的增加变化不大。

3 结 论

(1)采用半连续种子乳液聚合方法成功制备了具有核壳结构的室温自交联水性聚丙烯酸酯胶体。

(2)通过粒子设计,硬核软壳结构的乳胶粒子在室温下表现出较好的自成膜性及初期抗粘连性,能够有效避免成膜助剂的使用,降低VOC的排放,

减少对环境的污染和对人类身体的危害。

(3)DAAM-ADH室温交联体系的引入,使水性聚丙烯酸酯乳胶膜在室温下成膜后具有优异的凝胶分数和较低的吸水率,耐污性、热分解温度均得到提高,在室内建筑、木器家具等涂料领域具有广泛的应用价值。

参 考 文 献

- [1] Zhang S F, He Y F, Wang R M, et al. Preparation of emulsifier-free acrylate cross-linkable copolymer emulsion and application in coatings for controlling indoor humidity[J]. Iranian Polymer Journal, 2013, 22:447-456.
- [2] Sumit P, Prakash M. Insights into the preparation of water-based acrylic interior decorative paint: tuning binder's properties by self-crosslinking of allyl acetoacetate-hexamethylenediamine[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 126:142-149.
- [3] Pi H P, Wang W X, Wen X F, et al. Synthesis and characterization of low-temperature self-crosslinkable acrylic emulsion for PE film ink[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 81:66-71.
- [4] Fang C, Lin Z X. Effect of propyleneimine external cross-linker on the properties of acrylate latex pressure sensitive adhesives[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2015, 61:1-7.
- [5] Jiao C Y, Li S, Qian S, et al. Advances in Waterborne acrylic resins: Synthesis principle, modification strategies, and their applications[J]. ACS Omega, 2021, 6(4):2443-2449.
- [6] 高静雅,杨清萍,卿宁,等.核壳结构丙烯酸酯聚合乳液的研究进展[J].材料导报,2015,29(11):144-148.
- [7] Wang R M, Wang J F, Wang X W, et al. Preparation of acrylate-based copolymer emulsion and its humidity controlling mechanism in interior wall coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71:369-375.
- [8] 李兰,崔熙,俞其洪,等.自交联型水性聚丙烯酸酯分散体的制备及其性能[J].辽宁石油化工大学学报,2021,41(1):1-7.
- [9] Zhang Y F, Miao L, Yang C C, et al. Synthesis of ambient temperature self-crosslinking VTES-based core-shell polyacrylate emulsion via modified micro-emulsion polymerization process[J]. Polymer Bulletin, 2013, 70(5):1631-1645.
- [10] 廉芒芬.自交联丙烯酸酯乳液合成及其成膜时的自交联反应研究[D].北京:北京化工大学,2018.
- [11] 马小龙.乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯/乙二胺体系对室温自交联苯丙乳液性能的影响[J].涂料工业,2018,48(7):6-12.
- [12] 袁东明,贾永高,杨天朝,等.室温自交联水性丙烯酸树脂分散体的制备与性能研究[J].涂层与防护,2019,40(7):35-39.
- [13] Zohrehvand S, Nijenhuis K T. Film formation from monodisperse acrylic latices 4. The role of coalescing agents in the film formation process[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2005, 283:1305-1312.
- [14] 杨立滨,张伟健,方海虹,等.水性丙烯酸直接涂覆金属涂料的早期耐水性研究[J].涂料工业,2022,52(2):14-19.
- [15] 季兴宏.水性涂料中成膜助剂的应用与发展方向[J].现代涂料与涂装,2021,24(2):6-8.
- [16] 骆益鸣,丁翔,黄阳卫,等.水性涂料成膜助剂的发展趋势[J].浙江化工,2018,49(10):29-31.
- [17] Routh A F, Russel W B. Deformation mechanisms during latex film formation: Experimental evidence[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(20):4302-4308.

(编辑 宋官龙)