

水性油墨用纯丙乳液的合成 及在 BOPP 薄膜上的附着牢度

闫继芳¹ 彭辰晨¹ 王 琪¹ 徐英杰² 黄蓓青² 魏先福^{1,2*}

(1.南京林业大学,南京 210037;2.北京印刷学院,北京 102600)

摘 要 以甲基丙烯酸甲酯(MMA)为硬单体,丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸丁酯(nBA)、丙烯酸异辛酯(2-EHA)为软单体,甲基丙烯酸(MAA)为功能单体,过硫酸铵(APS)为引发剂,碳酸氢钠(NaHCO_3)为缓冲剂,十二烷基硫酸钠(SDS)、脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9)为乳化剂,采用半连续种子乳液聚合方法合成软单体不同的水性聚丙烯酸酯乳液。利用衰减全反射-傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)、核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)、热重分析(TG)、动态热机械分析(DMA)和 X 射线衍射仪(XRD)表征水性聚丙烯酸酯乳液的结构和热性能。用表面张力仪和接触角仪测试乳液的表面张力以及在双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜上的接触角,计算乳液与 BOPP 薄膜之间的附着功和界面张力。结果表明:合成的水性聚丙烯酸酯为无定形共聚物,具有良好的热稳定性,乳液与 BOPP 薄膜之间的附着牢度与附着功成正比,乳液在 BOPP 薄膜上的附着牢度为 $\text{P(MMA-2-EHA-MAA)} > \text{P(MMA-nBA-MAA)} > \text{P(MMA-EA-MAA)}$ 。所以 2-EHA 做软单体合成的聚合物与聚丙烯的分子间作用力更大。

关键词 水性聚丙烯酸酯乳液,软单体,附着,附着功,界面张力,双向拉伸聚丙烯薄膜

Synthesis of polyacrylate emulsion for water-based ink and its adhesion behavior on BOPP film

Yan Jifang¹ Peng Chenchen¹ Wang Qi¹ Xu Yingjie² Huang Beiqing² Wei Xianfu^{1,2}

(1.Nanjing Forestry University,Nanjing 210037;
2.Beijing Institute of Graphic Communication,Beijing 102600)

Abstract A series of waterborne polyacrylate emulsion with different soft segment were synthesized by semi-continuous emulsion polymerization technology using methyl methacrylate (MMA) as hard monomer,ethyl acrylate (EA),n-butyl acrylate (nBA) and 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA) as soft monomers,methylacrylic acid (MAA) as functional monomer,ammonium persulfate (APS) as initiator,sodium bicarbonate (NaHCO_3) as buffer agent,sodium dodecyl sulfate (SDS) and AEO-9 as emulsifier. Attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR),proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$),thermogravimetric analysis (TG),dynamic thermomechanical analysis (DMA) and X-ray diffractometer (XRD) measurements were utilized to characterize the bulk structures and thermal properties of polyacrylate emulsion.Tensiometer and contact angle meter measurements were utilized to test the surface tension of polyacrylate emulsion and contact angle on BOPP film,and calculated the work of adhesion and interfacial tension between emulsions and BOPP film.The results showed that the polyacrylate synthesized was an amorphous copolymer with good thermal stability.The adhesion of emulsion on BOPP film was proportional to the work of adhesion,the adhesion was in the order of $\text{P (MMA-2-EHA-MAA)} > \text{P (MMA-nBA-MAA)} > \text{P(MMA-EA-MAA)}$.Therefore,the intermolecular force between polymer with 2-EHA as soft segment and polypropylene was greater.

Key words waterborne polyacrylate emulsion, soft segment, adhesion, work of adhesion, interfacial tension, BOPP film

基金项目:绿色印刷与出版技术 2011 协同创新中心-绿色印刷与包装安全领域(04190117029/001)

作者简介:闫继芳(1985-),女,博士研究生,研究方向为水性油墨及水性树脂。

联系人:魏先福(1963-),男,教授,博士生导师,研究方向为先进油墨与流变学。

水性油墨由于安全无毒、环境友好将代替溶剂型油墨用于食品、药品的包装印刷。双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜是一种非常重要的软包装材料。但是由于 BOPP 薄膜表面的低极性和低表面能,造成水性油墨在 BOPP 薄膜上的附着牢度很差,故其在 BOPP 薄膜上的应用非常困难。根据目前的技术和工艺,为提高水性油墨在 BOPP 薄膜上的附着,主要采用 3 种方法。第一种方法是 BOPP 薄膜的表面预处理,表面预处理方法研究得比较多,技术也比较成熟,包括物理法和化学法。化学法如化学腐蚀、接枝等^[1-3],物理方法如等离子体、电晕、火焰、辐射等^[4-9]。表面预处理可在 BOPP 薄膜表面生成极性官能团,消除表面的污染物,增加表面积,目的是提高表面能(提高润湿性)和基材与涂层之间的分子间作用力。但表面预处理对提高水性油墨在 BOPP 薄膜上的附着牢度有限。第二种方法是在油墨中添加附着力促进剂,包括溶剂型氯化聚烯烃类和水性无氯聚烯烃类附着力促进剂^[10-13]。溶剂型氯化聚烯烃价格贵且对环境不友好,无氯聚烯烃附着力促进剂环境友好,但价格更贵,与水性丙烯酸酯树脂或聚氨酯树脂的混溶性差,效果不显著。第三种方法是油墨中的成膜树脂。油墨与承印物之间产生的附着力主要来源于油墨中成膜树脂与基材之间的作用力,所以成膜树脂的种类、组成、结构等对其在塑料薄膜上的附着有较大的影响。

Lei 等^[14-15]研究了水性聚氨酯树脂的交联度对其在聚酯薄膜上附着牢度的影响;Pi 等^[16-17]研究了低温自交联丙烯酸乳液制备的水性油墨在聚乙烯(PE)薄膜上的附着牢度;Chen 等^[18]研究了酮肼交联水性丙烯酸酯在 PE、聚丙烯(PP)薄膜上的附着牢度。与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜、PE 薄膜相比,水性油墨在 BOPP 薄膜上更难附着,聚丙烯酸酯乳液是水性油墨中常用的成膜树脂,丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸异辛酯(2-EHA)是丙烯酸酯共聚常用的软单体,有足够的冷流动性,易于润湿被粘物表面,能较快地填补粘附表面的参差不齐,具有较好的初粘力和剥离强度,对聚丙烯酸酯乳液的附着性能有重要的影响。本研究采用半连续种子乳液聚合技术合成软单体不同的聚丙烯酸酯乳液,研究共聚物的组成——软单体对 BOPP 薄膜的附着影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、EA、BA、2-EHA、甲

基丙烯酸(MAA)、过硫酸铵(APS)、十二烷基硫酸钠(SDS)、碳酸氢钠(NaHCO_3)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9),巴斯夫(中国)有限公司;去离子水,自制; $35\mu\text{m}$ BOPP 薄膜,雄县卓佳兴旺包装制品有限公司; $3^\#$ 丝棒。英国 RK PrintCoat Instruments Ltd。

衰减全反射-傅里叶变换红外光谱分析仪(ATR-FTIR, Nicolet iS50 型),美国 ThermoFisher 公司;AVANCE III 600MHz 核磁共振光谱分析仪($^1\text{H-NMR}$),德国 Bruker 公司;TG 209 F3 Tarsus 热重分析仪(TG),德国 Netzsch 公司;Q800 动态热机械分析仪,美国 TA 公司;D8 advance X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司;K100 表面张力仪,德国 Kruss 公司;DSA 100 视频接触角仪,德国 Kruss 公司。

1.2 聚丙烯酸酯乳液的聚合

在装配有温度计、搅拌装置、回流冷凝管的 5 口圆底瓶中加入 0.6g 复合乳化剂 [$m(\text{SDS}):m(\text{AEO-9})=1:5$]、0.1g NaHCO_3 、一定量去离子水、20%混合单体,在 N_2 气氛下,40℃以搅拌速度 400r/min 乳化 30min,然后将搅拌速度降至 300r/min,接着加热上述单体混合物,加热至 76℃时加入 30%引发剂水溶液,至冷凝管无回流。然后滴加剩余的单体混合物和引发剂水溶液,1.5h 滴加完毕,升温至 85℃保温 2h,然后降温至 40℃以下,加入氨水,调节 pH 到 8~9,搅拌 15min,停止搅拌,用 200 目筛过滤即得到聚丙烯酸酯乳液。表 1 为制备水性丙烯酸酯乳液配方。

表 1 水性聚丙烯酸酯乳液配方

样品	MMA/ g	EA/ g	BA/ g	2-EHA/ g	MAA/ g
P(MMA-EA-MAA)	7	13	0	0	0.2
P(MMA-nBA-MAA)	7	0	13	0	0.2
P(MMA-2-EHA-MAA)	7	0	0	13	0.2

1.3 聚丙烯酸酯乳液膜的制备

在 5cm×5cm 的聚四氟乙烯凹槽中加入合成的乳液,常温干燥 7 天,然后放入真空干燥箱中 80℃烘干 24h,放入干燥器中储存备用。

1.4 水性聚丙烯酸酯乳液的表征

采用 ATR-FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 分析聚丙烯酸酯共聚物的组成及结构;采用 TG、动态热机械分析仪和 XRD 表征样品的热稳定性、玻璃化转变温度及结晶行为。

采用表面张力仪和视频接触角仪测试聚丙烯酸酯乳液的表面张力和在 BOPP 薄膜上的接触角,计算乳液与薄膜之间的附着功。

BOPP 薄膜的表面自由能利用 Owens-Wendt 方法计算,水、二碘甲烷在 BOPP 薄膜上的接触角用视频接触角仪测试。固体表面自由能(γ_s)由极性分量(γ_s^p)和色散分量(γ_s^d)组成;液体表面张力(γ_L)由极性分量(γ_L^p)和色散分量(γ_L^d)组成。表 2 为所测液体的表面自由能。

表 2 液体的表面自由能

液体名称	表面自由能/(mJ·m ⁻²)		
	γ_L	γ_L^p	γ_L^d
水	72.8	51.0	21.8
二碘甲烷	50.8	50.8	0

在水、二碘甲烷表面张力、极性分量和色散分量已知的条件下,通过测试可得水和二碘甲烷在 BOPP 薄膜上的接触角,根据方程(1)、(2)计算得到 BOPP 薄膜的表面自由能。

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d\gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p\gamma_L^p} \quad (1)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2)$$

式中, θ 为液体在 BOPP 薄膜上的接触角, (°)。

采用划格法测试聚丙烯酸酯乳液在 BOPP 薄膜上的附着力(DIN EN ISO 2409)。涂层附着力按照 ISO 0—5 等级划分,其中 0 意味着交叉切割区域不受影响(附着力极好),5 意味着交叉切割区域的涂层被完全去除(附着力很差)。

2 结果与讨论

2.1 ATR-FTIR 分析

采用 ATR-FTIR 分析聚丙烯酸酯的化学结构。图 1 是聚丙烯酸酯膜的 ATR-FTIR 谱图,表 3 是聚合物的红外特征吸收峰及对应的官能团。从图中可以看出,不同软单体合成的聚丙烯酸酯膜的 ATR-FTIR 光谱非常相似。1735cm⁻¹处的强吸收峰是由羰基(C=O)伸缩振动引起的,同时 1235,1160cm⁻¹处的吸收峰是由 C—O—C 伸缩振动引起的,说明所有的样品中都含有酯基(COO)^[19]。一般情况下,—CH₃ 和—CH₂ 的 C—H 的不对称伸缩振动吸收峰分别为 2960,2930cm⁻¹,而 P(MMA-EA-MAA)的 ATR-FTIR 光谱中,—CH₃ 和—CH₂ 的 C—H 不对称伸缩振动向高波数方向迁移,这是由 EA 中氧原子的诱导效应引起的。739cm⁻¹处的吸收峰是由 nBA 中侧基—CH₂ 的 C—H 振动引起的,

728cm⁻¹处的吸收峰是由 2-EHA 中侧基—CH₂ 的 C—H 振动引起的。

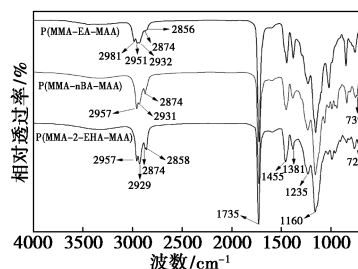


图 1 聚丙烯酸酯膜的 ATR-FTIR 谱图

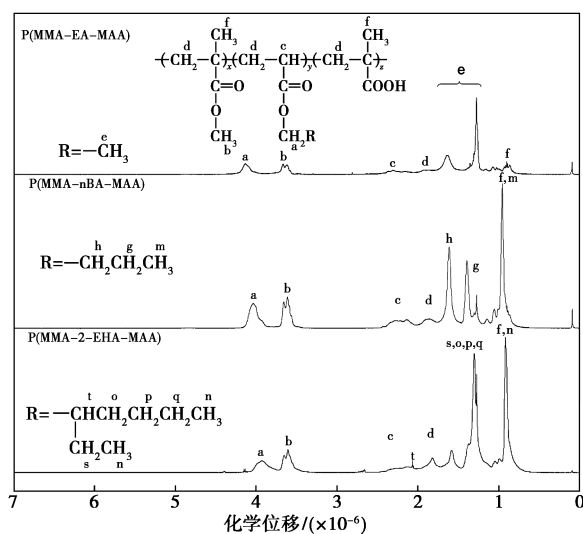
表 3 聚丙烯酸酯膜的红外特征吸收峰及对应的官能团

波数/cm ⁻¹	归属	归属基团
3200~3600	st O—H	MAA
2981,2951,2957	st(asym)C—H	—CH ₃
2932,2931,2929	st(asym)C—H	—CH ₂
2874	st(sym)C—H	—CH ₃
2856,2858	st(sym)C—H	—CH ₂
1735	st C=O	MMA,EA,BA,2-EHA,MAA
1455	δ C—H	—CH ₂
1381	δ C—H	—CH ₃
1235,1160	st C—O—C	MMA,EA,BA,2-EHA
739	—(CH ₂) _n —(n=3)	BA
728	—(CH ₂) _n —(n≥4)	2-EHA

注:st 代表伸缩振动; δ 代表弯曲振动;sym 代表对称振动;asym 代表不对称振动。

2.2 ¹H-NMR 表征

图 2 是聚丙烯酸酯的结构及相应的 ¹H-NMR 谱图。由于 MMA 和 EA 侧基不同,所以能够表征 MMA 与 EA 共聚的是 EA 侧链上与酯基相连的—CH₂—上的特征 H 质子峰和 MMA 侧链上与酯基相连的—CH₃ 上的特征 H 质子峰,其化学位移分别为 4.13(a 峰)和 3.60(b 峰)^[20];主链上重复单元—CH—、—CH₂—、—CH₃—上的 H 质子峰化学位移分别为 2.2(c 峰)、1.88(d 峰)、0.89(f 峰)^[21]。同理,在 P(MMA-nBA-MAA)^[22] 和 P(MMA-2-EHA-MAA)^[23] 的 ¹H-NMR 谱图上也可观察到以上基团的 H 质子峰,同时在 P(MMA-2-EHA-MAA)的 ¹H-NMR 谱图上也观察到 2-EHA 侧链上—CH—上的 H 质子峰(t 峰)。通过 ATR-FTIR 和 ¹H-NMR 分析,说明 MMA/EA、MMA/nBA、MMA/2-EHA 形成无规共聚物。

图2 聚丙烯酸酯的结构和¹H-NMR谱图

2.3 聚丙烯酸酯膜的热学性能

图3是聚丙烯酸酯膜的TG曲线,表4是其热分解数据。 $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 分别代表质量损失5%和10%时的温度。 T_{onset} 是外推起始分解温度,常采用此点的温度表示材料的热稳定性。 $T_{inflection}$ 、 T_{end} 分别是最大热失重速率峰值温度和终止分解温度。聚合物的热稳定性与高分子链的结构密切相关,聚合物的键能越大,则热稳定性越好;碳链高分子侧基的体积越小,则热稳定性越好。3个样品主链结构相似,侧基大小依次为P(MMA-2-EHA-MAA)、P(MMA-nBA-MAA)、P(MMA-EA-MAA),故热稳定性依次提高。从表4可以看出,样品的 T_{onset} 从高到低依次为P(MMA-EA-MAA)(371.0℃) > P(MMA-nBA-MAA)(363.4℃) > P(MMA-2-EHA-MAA)(359.1℃),这与理论分析一致。从

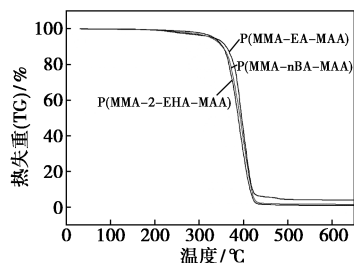


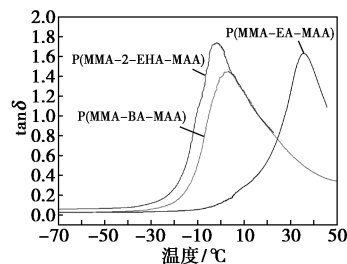
图3 聚丙烯酸酯膜的TG曲线

表4 样品的分解温度

样品	$T_{5\%}$ / ℃	$T_{10\%}$ / ℃	T_{onset} / ℃	$T_{inflection}$ / ℃	T_{end} / ℃
P(MMA-EA-MAA)	333.6	361.0	371.0	404.0	481.5
P(MMA-nBA-MAA)	327.3	352.2	363.4	400.7	439.2
P(MMA-2-EHA-MAA)	334.2	353.4	359.1	393.4	436.3

图3可以看出,样品具有良好的热稳定性,且当质量损失超过10%,其热稳定性随侧基体积的增大而变差。

图4是不同软单体合成的聚丙烯酸酯膜损耗因子($\tan\delta$)-温度(T)曲线,玻璃化转变温度用 $\tan\delta$ - T 曲线上的峰值表征。从图中可以看出,每一个样品只出现一个明显的峰,说明3个样品都只有一个玻璃化转变温度。用fox方程估算样品的玻璃化转变温度,估算结果为 $T_g P(MMA-2-EHA-MAA) < T_g P(MMA-nBA-MAA) < T_g P(MMA-EA-MAA)$,与测试结果一致。 $\tan\delta$ 峰的高度和宽度分别代表聚合物膜的均匀性和交联密度^[24],从图中可知,样品 $\tan\delta$ 峰的宽度依次增大,顺序为P(MMA-EA-MAA)、P(MMA-nBA-MAA)、P(MMA-2-EHA-MAA),说明样品的交联度依次增加。

图4 聚丙烯酸酯膜的 $\tan\delta$ - T 曲线

2.4 XRD分析

图5是聚丙烯酸酯膜的XRD谱图。从图中可以看出:3个样品的衍射图形类似,在衍射角 2θ 等于18.5°附近和 2θ 小于18.5°时,出现了大而宽的衍射峰(主衍射峰);在 2θ 等于41.2°附近出现小而宽的衍射峰,该衍射峰是共聚物中软链段的特征衍射峰。18.5°附近的衍射峰是由非键原子的范德瓦尔斯折叠形成的无定形光晕,而不是结晶峰^[25];小于18.5°的衍射峰是非晶态聚合物中经常出现的,且衍射峰的位置随着软链段中侧基的增加而减小。在EA共聚物中, 2θ 为3.6°和5.7°处有微弱的结晶峰,是因为EA中侧基较小,链段更容易运动,形成局部规整性。从附着力的测试结果可知,聚合物的结晶

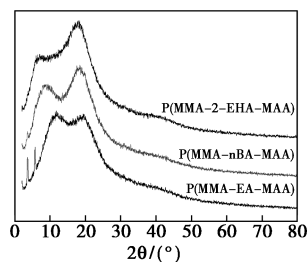


图5 聚丙烯酸酯膜的XRD谱图

性能对附着性能可能起反作用。

2.5 聚丙烯酸酯乳液的附着性能

成膜树脂在 BOPP 薄膜表面的润湿在平衡状态时满足 Young 方程[见式(3)],将单位面积的两相胶接处分开并形成两个独立的新的表面所需要的功为附着功[见式(4)],附着功与附着力成正比,成膜树脂在 BOPP 薄膜上有好的附着牢度需满足附着功大,界面张力小,附着功越大界面结合越牢,界面张力越小,粘附界面越稳定。把式(3)代入式(4),可得 Young-Dupré 方程[见式(5)],已知成膜树脂的表面张力和在 BOPP 薄膜上的接触角,用式(5)可简单快速估算附着功。

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (3)$$

$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (4)$$

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos\theta) \quad (5)$$

式中, W_a 为附着功, mJ/m^2 ; γ_s 为固体表面能, mJ/m^2 ; γ_L 为液体表面张力, mN/m ; γ_{SL} 为液固界面张力, mJ/m^2 。

表 5 是聚丙烯酸酯乳液的界面性能和在 BOPP 薄膜表面的附着牢度。由表 5 可知,不同软单体合成的聚合物在 BOPP 薄膜上的附着牢度不同,附着牢度与附着功成正比,附着功大,界面张力小,附着牢度好,附着力从大到小依次为 $P(\text{MMA-2-EHA-MAA}) > P(\text{MMA-nBA-MAA}) > P(\text{MMA-EA-MAA})$,且 $P(\text{MMA-EA-MAA})$ 完全无附着。说明聚丙烯酸酯乳液在 BOPP 薄膜上的附着与聚合物的组成有关,而且 2-EHA 做软单体合成的水性聚丙烯酸酯乳液更适合于 BOPP 薄膜。

表 5 聚丙烯酸酯乳液的附着牢度

项目	P(MMA-EA-MAA)	P(MMA-nBA-MAA)	P(MMA-2-EHA-MAA)
基材表面能/ $(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	37.3	37.3	37.3
表面张力/ $(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	25.0	29.7	39.2
接触角/ $(^\circ)$	76.1	67.9	59.0
附着功/ $(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	31.0	40.9	59.4
界面张力/ $(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	31.3	26.1	17.1
附着牢度/等级	5	4	3

3 结论

通过半连续种子乳液聚合方法成功合成不同软单体的水性聚丙烯酸酯乳液,合成的水性聚丙烯酸酯聚合物为无规共聚物,具有良好的热稳定性;软单体侧链越短,聚合物局部规整性越好,越不利于附着

牢度的提高;乳液与 BOPP 薄膜之间附着功越大,界面张力越小,界面越稳定,附着牢度越好,3 种软单体合成的乳液在 BOPP 薄膜上的附着力为 $P(\text{MMA-2-EHA-MAA}) > P(\text{MMA-nBA-MAA}) > P(\text{MMA-EA-MAA})$,所以 2-EHA 作软单体合成的乳液与 PP 分子间或原子间相互作用更大。

参考文献

- [1] Popelka A, Novak I, Krupa I. Polyolefin adhesion modifications[J]. Polyolefin Compounds and Materials, 2016; 201-230.
- [2] Kaneko H, Saito J, Kawahara N, et al. Synthesis and characterization of polypropylene-based polymer hybrids linking poly(methyl methacrylate) and poly(2-hydroxyethyl methacrylate)[J]. Polymer, 2008, 49(21): 4576-4584.
- [3] Robin J J, Boyer C, Boutevin B, et al. Synthesis and properties of polyolefin graft copolymers by a grafting "onto" reactive process[J]. Polymer, 2008, 49(21): 4519-4528.
- [4] Nuntapichedkul B, Tantayanon S, Laohasurayotin K. Practical approach in surface modification of biaxially oriented polypropylene films for gravure printability[J]. Applied Surface Science, 2014, 314: 331-340.
- [5] Ku J H, Jung I H, Rhee K Y, et al. Atmospheric pressure plasma treatment of polypropylene to improve the bonding strength of polypropylene/aluminum composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 45(1): 1282-1287.
- [6] Endinas N, Abenojar J, Martinez M A. Development of improved polypropylene adhesive bonding by abrasion and atmospheric plasma surface modifications [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2012, 33: 1-6.
- [7] Pandiyaraj K, Selvarajan V, Deshmukh R, et al. Modification of surface properties of polypropylene (PP) film using DC glow discharge air plasma[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(7): 3965-3971.
- [8] Strobel M, Jones V, Lyons C S, et al. A comparison of corona-treated and flame-treated polypropylene films[J]. Plasmas and Polymers, 2003, 8(1): 61-95.
- [9] Mirabedini S M, Rahimi H, Hamedifar S, et al. Microwave irradiation of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2004, 24(2): 163-170.
- [10] Clemens R J, Batts G N, Lawnczak J E, et al. How do chlorinated poly(olefins) promote adhesion of coatings to poly(propylene)? [J]. Progress in Organic Coatings, 1994, 24(1/2/3/4): 43-54.
- [11] Ryntz R A. The effects of thermoplastic poly(olefin) (TPO) morphology on subsequent paintability and thermal shock performance[J]. Progress in Organic Coatings, 1996, 27(1/2/3/4): 241-254.

- [12] Williams K A, Germinario L T, Eagan R. Properties of chlorinated and non-chlorinated polyolefin adhesion promoters and blends for TPO substrates[J]. Paint and Coating Industry, 2003, 19(11): 56-75.
- [13] Lawniczak J E, Williams K A, Germinario L T. Characterization of adhesion performance of topcoats and adhesion promoters on TPO substrates[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2005, 2(5): 399-405.
- [14] Lei L, Xia Z B, Ou C B, et al. Effects of crosslinking on adhesion behavior of waterborne polyurethane ink binder[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 88: 155-163.
- [15] Lei L, Zhong L, Lin X Q, et al. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersions with different chain extenders for potential application in waterborne ink[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 253: 518-525.
- [16] Pi P H, 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.
- [17] Pi P H, Chen X, Wen X F, et al. Preparation and characterization of ambient-temperature self-crosslinkable water-soluble acrylic resin for PE film ink[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2016, 13(1): 73-80.
- [18] Chen X, Xue C X, Pi-Hui P I, et al. Preparation of ambient temperature self-crosslinking waterborne acrylate resin for PE and PP film ink[J]. Electroplating & Finishing, 2015.
- [19] Tomic N Z, Veljovic D D, Trifkovic K, et al. Numerical and experimental approach to testing the adhesive properties of modified polymer blend based on EVA/PMMA as coatings for optical fibers[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2017, 73: 80-91.
- [20] Zhou Z, Xiao Y, Gao X, et al. Investigation of the chain structure of PEMA by NMR[J]. Acta Polymerica Sinica, 1992(3): 321-327.
- [21] Saindane P, Jagtap R N. RAFT copolymerization of amphiphilic poly (ethyl acrylate-*b*-acrylic acid) as wetting and dispersing agents for water borne coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 79: 106-114.
- [22] Erolam O A, Suvanto S, Pakkanen T T. Influence of compositions and polymerization processes on morphologies, molar mass distributions, and phase structures of *n*-Butyl acrylate-methyl methacrylate copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(7).
- [23] Haloi D J, Ata S, Singha N K, et al. Acrylic AB and ABA block copolymers based on poly(2-ethylhexyl acrylate) (PEHA) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) via ATRP[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(8): 4200-4207.
- [24] Ranman M M, Kim E Y, Lim K T, et al. Morphology and properties of waterborne polyurethane/CNT nanocomposite adhesives with various carboxyl acid salt groups[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2009, 23(6): 839-850.
- [25] Ingale R P, Jagtap R N, Adivarekar R V. Effect of molecular weight on performance properties of pressure-sensitive adhesive of poly (2-ethylhexyl acrylate) synthesized by RAFT-mediated miniemulsion polymerization[J]. Journal of Adhesion, 2016, 92(3): 236-256.

收稿日期: 2018-01-12

修稿日期: 2018-04-28

(上接第 126 页)

- [5] 胡久平. 氢氧化镁阻燃剂[J]. 氯碱工业, 2016, 52(9): 33-34.
- [6] Qin Z, Li D, Li Q, et al. Effect of nano-aluminum hydroxide on mechanical properties, flame retardancy and combustion behavior of intumescent flame retarded polypropylene[J]. Materials & Design, 2016, 89: 988-995.
- [7] 严淑芬. 金属氢氧化物阻燃剂/聚丙烯研究进展[J]. 化工新型材料, 2009, 37(5): 15-16.
- [8] 王爱丽, 阳慕华, 李佳佳. 工业氢氧化镁的表面改性研究[J]. 应用化工, 2014, 43(7): 1234-1236.
- [9] 武海虹, 路绍琰, 张文燕, 等. 氢氧化镁包覆改性研究进展[J]. 应用化工, 2016, 45(6): 1175-1177.
- [10] 白俊红, 刘有智, 申红艳, 等. 超重力制备改性超细氢氧化镁的研究进展[J]. 无机盐工业, 2014, 46(5): 10-12.
- [11] Xu Z S, Yan L, Chen L. Synergistic flame retardant effects between aluminum hydroxide and halogen-free flame retardants in high density polyethylene composites[J]. Procedia Engineering, 2016, 135: 630-635.
- [12] 李又兵, 史文, 盛旭敏, 等. 密胺树脂包覆氢氧化镁及其阻燃硅橡胶的研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(3): 181-183.
- [13] 王艳飞, 杨爽, 吕会超, 等. 油酸湿法表面改性氢氧化铝阻燃剂的正交优化[J]. 河南师范大学学报(自然版), 2015, 43(6): 90-93.
- [14] 骆冬冬, 俞科静, 钱坤, 等. 改性氢氧化铝的制备及其对整体中空复合材料阻燃性能的影响研究[J]. 材料导报, 2012, 26(S1): 337-340.
- [15] 姬连敏, 李丽娟, 陈大福, 等. 硬脂酸湿法表面改性氢氧化镁阻燃剂的研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(9): 13-16.
- [16] Xu M H, Ma J L, Qian M X, et al. Surface modification of nano-Al₂O₃ with stearic acid[J]. Key Engineering Materials, 2016, 703: 246-250.
- [17] 黄伟壮, 马栋杰. 硅烷偶联剂表面处理氢氧化铝在覆铜板中的应用研究[J]. 印制电路信息, 2011, 19(6): 33-36.
- [18] Liu S, Ma X, Luan Y, et al. Property of acrylic composite anti-fouling coatings based on nano-TiO₂ modified with KH-570[J]. Paint & Coatings Industry, 2015, 45(7): 14-18.

收稿日期: 2017-04-14

修稿日期: 2017-06-07