**高分子量丙烯酸酯共聚物的制备及表征[[1]](#footnote-1)**

方江海，辛梅华，李明春\*，姚文杰，张艺

（华侨大学材料科学与工程学院，环境友好功能材料教育部工程中心，福建厦门 361021）

**摘 要：**以丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯腈为主要单体，甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯为功能单体，采用悬浮聚合法制备了高分子量和高转化率的丙烯酸酯共聚物。考察了引发剂种类和用量、聚合反应温度、分散剂类型和浓度以及介质pH值等因素对聚合反应转化率和聚合物分子量的影响，并用GPC、FTIR和TGA对产物进行表征。结果表明，选择0.66%的偶氮二异丁氰作引发剂，1.5%的自制无机-有机高分子（PVA混合物）作分散剂，pH7.5，65℃聚合反应6h，制得的共聚物重均分子量达6.86×106，涂层抗渗水水柱高度超过2000mm，热分解温度为320℃，单体转化率98.11%，聚合反应稳定，产品性状好。

**关键词：**丙烯酸酯共聚物；悬浮聚合；高分子量；转化率；抗渗水性

**中图分类号：**TQ 325.7 **文献标识码：**A **文章编号：**

**Synthesis and characterization of HMW acrylate copolymer**

FANG Jiang-hai, XIN Mei-hua, LI Ming-chun\*,

YAO Wen-jie, ZHANG Yi

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Engineering Research Center of Environment-Friendly Functional Materials, Ministry of Education, Xiamen, Fujian 361021)

**Abstract:** The acrylate copolymer of high molecular weight and high conversion rate was synthesized with butyl acrylate, ethyl acrylate and acrylonitrile as main monomers, hydroxyethyl methyacrylate and hydroxypropyl methyacrylate as functional monomers by suspension polymerization. The effects of the type and concentration of initiators, polymerization temperature, the kind and concentration of dispersing agents, and pH value on the final molecular weight of the copolymer and conversion rate of monomers were investigated. The final products were characterized by GPC, FTIR and TGA. The results showed that the weight-average molecular weight of copolymer could reach to 6.86×106, the final conversion rate was 98.11%, the thermal decomposition temperature was above 320℃ and water colunm height was above 2000mm at following conditions, the amounts of initiator AIBN and homemade inorganic-organic macromolecular dispersing agent (PVA mixture) were 0.66% and 1.5% respectively, and the temperature and time of the suspension polymerization were 65℃and 6h under pH7.5 of reaction media.

**Key words:** Arylate copolymer; suspension polymerization; high molecular weight; conversion rate；anti-static water-pressure

丙烯酸树脂具有成膜性好、室温稳定性和加工性能优异等特性，可应用于许多工业领域，因此有关丙烯酸树脂的改性及应用也日益受到关注。杜沛辉等[1]以甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯等为主要原料，采用种子乳液聚合法制备了含氟丙烯酸酯共聚物乳液，涂膜的表面性能优良。Raquel等[2]以甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯等为主要原料，微乳液半连续聚合法制备含有机硅分子链的丙烯酸酯共聚物。研究发现，制得的涂层疏水性、耐水性和热稳定性都有所提高，并且固化时间缩短。何晓娜等[3]采用种子乳液聚合法合成了核壳型丙烯酸树脂乳液，并在聚合过程中加入SiO2粉体改性，发现含SiO2粉体的丙烯酸树脂乳液稳定性提高、成膜性好、强度及耐腐蚀性提高。Jing 等[4]以FeSO4-H2O2作为氧化还原引发剂，以丙烯酸丁酯、苯乙烯和淀粉为原料，通过改变单体比例，制备高环压指数、高爆破强度和高接触角的接枝共聚薄膜。Jiang等[5]以丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯为单体，纳米级TiO2为改性剂，偶氮二异丁氰（AIBN）为引发剂，原位悬浮聚合制备具有光催化自洁功能的丙烯酸酯共聚物，有望用于棉织物的涂层。

化学改性确实是获得理想性能聚合物的重要方法，但分子量对聚合物的物理化学性能的影响也不容忽视。郭强[6]等制备高分子量的PMMA，利用该聚合物的高耐热性能，应用于HJ-73导弹续航药包覆层的制备，苏联导弹样品的分子量指标是，粘均分子量达到112万。麻冬[7]制备了不同分子量的丙烯酸树脂复鞣剂对复鞣坯革的增厚率、选择填充性和物理机械性能等的影响。结果发现，随着分子量的增加，坯革增厚率提高、选择填充性变好、抗张强度和撕裂强度提高。江红艳[8]等考虑到不同级别分子量萘磺酸甲醛缩合物（FDN）可能对水泥砂浆的压缩强度、弯曲强度和减水增强性能等物理化学性能有影响，用超滤法将FDN按分子量大小进行了超滤分级，然后考察分子量对水泥砂浆的影响。结果发现，高分子量FDN较低分子量更有利于改善水泥砂浆的性能，水泥的力学强度明显增加。

现有的抗渗水性织物涂层主要有：有机氟类、有机硅类、N-羟甲基化合物类等，其中，含氟丙烯酸酯树脂是目前抗渗水性涂层中最广泛应用的一种，但是这类含氟丙烯酸酯不仅价格昂贵、舒适性较差，而且它是全氟烷基长链聚丙烯酸酯类，人们发现这类物质会在生物体内或环境中产生分解代谢产物全氟辛烷磺酸（PFOS）和全氟辛酸（PFOA），两类物质对遗传、神经、内分泌和发育等都存在消极的影响，因此研发一款成本适中、友好环境型丙烯酸树脂抗渗水性涂层尤为重要。本文以丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯腈为共聚单体，少量甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯为功能单体，采用悬浮聚合法制备了高分子量丙烯酸酯共聚物，考察了反应条件对聚合反应转化率和聚合物分子量的影响。以期获得一种涂层用量少、抗渗水性优良的高分子量织物涂层用的丙烯酸树脂，满足应用领域对产品性能和经济成本的双重需求。

# 1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

丙烯酸丁酯（BA）、丙烯酸乙酯（EA）、丙烯腈（AN）、甲基丙烯酸羟乙酯（HEMA）和甲基丙烯酸羟丙酯（HPMA），工业级；分散剂（PVA混合物），自制；Mg(OH)2，偶氮二异丁氰（AIBN），过氧化二苯甲酰（BPO），*N,N*-二甲基苯胺（DMA）及NaHCO3均为AR，阿拉丁试剂。

NEXUSU 470型傅立叶变换红外光谱仪（美国Nicolet公司）；Universal V2.4F TA热分析仪（美国TA仪器有限公司）；Waters1515凝胶渗透色谱仪（美国Waters公司）；ISO-811型织物抗渗水性测试仪(上海罗众科技研究所)。

1.2 丙烯酸酯共聚物的制备

参考文献[9]并进行改进，在装有搅拌器、冷凝管、恒压滴液漏斗和氮气保护的250mL四口烧瓶中，按照表1配方，首先加入3/4的分散剂、NaHCO3调节pH、34%的引发剂和蒸馏水，水浴加热至62oC，搅拌混合30min（200r/min）。加入丙烯酸乙酯和60%的丙烯酸丁酯，剩余的40%丙烯酸丁酯与丙烯腈、甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯混合均匀于滴液漏斗中，匀速滴加反应（1d/2s）。提高搅拌速度反应1h（450r/min）后，再次加入26%的引发剂继续反应1h。升温至一定温度，滴加剩余的1/4分散剂[10]，再加入27%的引发剂反应1h后继续加入13%的引发剂反应3h。结束反应后加入少量95%乙醇，继续搅拌至室温，过滤，蒸馏水洗涤，真空干燥得丙烯酸酯共聚物。

表1 丙烯酸酯共聚物的制备配方

Tab.1 The synthetic recipe of acrylate copolymer

|  |  |
| --- | --- |
| 原料 | 用量/%(W/W) |
| 丙烯酸丁酯（BA） | 16.9 |
| 丙烯酸乙酯（EA） | 10.1 |
| 丙烯腈（AN） | 2.9 |
| 甲基丙烯酸羟乙酯（HEMA） | 0.32 |
| 甲基丙烯酸羟丙酯（HPMA） | 0.11 |
| 引发剂 | 0.22-1.76 |
| 悬浮分散剂 | 0.5-4.5 |
| NaHCO3 | 0.4 |
| 蒸馏水 | 65.8 |

1.3 单体转化率测定

 制得的丙烯酸酯共聚物真空干燥至恒重后，按下式计算最终转化率：

 转化率 = （m1/m2）×100%

式中m1 为共聚物的质量，m2为共聚单体的总质量。

1.4 丙烯酸酯共聚物的分子量测定

以四氢呋喃（THF）为溶剂，准确配制1mg/mL的丙烯酸酯共聚物溶液，磁力搅拌过夜,0.45um膜过滤后进行GPC分析。色谱柱为styragel@HR 2-4 THF 7.8×300mm Column，美国Waters公司；流动相为THF（1mL/min）；检测器为Waters 2414 Refractive Index Detector。聚苯乙烯（Part No:WATO11594, Manufactured for Waters Corporation )作标样测定聚合物的相对分子量。

1.5 丙烯酸酯共聚物的抗渗水性能分析

质量分数为15%的丙烯酸树脂溶液(企业生产常用质量分数30%树脂溶液)均匀涂布于尼龙织物，制备尼龙织物涂层。使用ISO-811型织物抗渗水性测试仪(上海罗众科技研究所)作为测试仪器，在织物一面连续增加水压，到织物另一面出现水渍时，测定水柱高度。测试时以织物承受的进水压来表示织物所遇到的阻力。在标准大气压条件下，试样的一面承受一个持续上升的水压，直到有三处漏水为止，并记录此时的水压，可以从试样的上面或下面施加压力。

# 2 结果与讨论

2.1 丙烯酸酯共聚物的聚合工艺优化

2.1.1引发剂种类对反应的影响

按照实验部分1.2的操作，固定引发剂用量为0.66%（对单体）、分散剂（PVA混合物）浓度为1.5%（对水）、pH7.5和 65℃条件下聚合反应6h（搅拌速度450r/min），考察引发剂种类对丙烯酸酯共聚物分子量和转化率的影响，结果见表2。

 由表2可见，三种引发体系合成的丙烯酸酯共聚物分子量大小为MBPO > MAIBN > MBPO-DMA。这是因为在相同温度条件下，BPO的半衰期比AIBN长，即AIBN的活化能较低，引发产生的活性中心较多，在总单体浓度不变的情况下，AIBN引发产生的每个活性中心获得的单体数量较BPO的少，BPO引发产生的活性自由基能够进行充分的链增长，故一般来说，BPO引发体系产物的分子量大于AIBN体系[11]。而BPO-DMA属于氧化还原引发剂，该引发体系活化能非常低，引发聚合速率高，产生的活性中心多，因而分子量减小。

由表2还可以看出，本实验三种引发体系合成共聚物的转化率大小为SAIBN > SBPO > SBPO-DMA。此外，实验发现AIBN引发体系得到的产物透明度好、基本没有结块，颗粒均匀，而BPO引发体系和BPO-DMA引发体系所得产物皆有一定程度的结块、颜色偏黄。综合考虑聚合物分子量和转化率以及产品质量，本实验选择偶氮二异丁氰为引发剂进行实验。

表2 引发剂种类对共聚物分子量及转化率的影响

Tab.2 The effects of initiator types on the molecular weight of the copolymer and conversion rate

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 引发剂 | 重均分子量‾MW  | 转化率/% |
| 偶氮二异丁氰（AIBN） | 6.86×106 | 98.11 |
| 过氧化苯甲酰（BPO） | 7.42×106 | 83.22 |
| 过氧化苯甲酰--*N,N*-二甲基苯胺（BPO-DMA） | 1.68×105 | 71.15 |

2.1.2 引发剂用量对反应的影响

选择偶氮二异丁氰（AIBN）作引发剂，按照上述方法（分散剂浓度为1.5%、pH7.5，聚合温度65℃）进行聚合反应，考察引发剂用量对丙烯酸酯共聚物分子量和转化率的影响，结果见图1和图2。

 

 图1 AIBN用量对聚合物分子量的影响 图2 AIBN用量对单体转化率的影

Fig.1The effects of amount of AIBN on MW Fig.2 The effects of amount of AIBN on conversion rate

由图1可见，随着引发剂AIBN用量增大，聚合物分子量下降。这是因为引发剂用量增加使活性自由基数量增加，在总单体浓度不变的情况下，每个活性自由基分配到的单体数量减少，动力学链长变短，聚合物的分子量下降。由图2可以看出，随着引发剂用量增大，单体转化率呈现先提高后降低的规律。引发剂用量在0.88%时的转化率达到最高，但此时的分子量相对较低。综合考虑分子量与转化率，本实验选择引发剂用量为0.66%。

2.1.3 分散剂类型对反应的影响

选择聚合反应温度为65℃，按照上述方法（0.66%偶氮二异丁氰作引发剂，分散剂浓度为1.5%、pH7.5）进行聚合反应，考察分散剂类型对丙烯酸酯共聚物分子量和转化率的影响，结果见表3。

表3 分散剂类型对共聚物分子量及转化率的影响

Tab.3 The effects of dispersing agents on the molecular weight of the copolymer and conversion rate

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 分散剂类型 | 重均分子量‾MW  | 转化率/% |
| Mg(OH)2 | 6.67×106 | 68.69 |
| PVA混合物（自制） | 6.86×106 | 98.11 |

由表3可见，分散剂类型对分子量大小影响不大，但无机-有机复合悬浮分散体系(PVA混合物)较Mg(OH)2悬浮分散体系转化率高,并且Mg(OH)2分散体系制得的共聚物产品全部结块无颗粒，这是因为分散剂的作用机理不同。不溶于水的无机粉末分散剂如碳酸镁、碳酸钙和氢氧化镁等的作用机理是细粉吸附在液滴表面，起机械隔离作用，在生产中因其分散效果不好，基本不单独使用；而高分子分散剂如聚乙烯醇、羟丙基纤维素等的作用机理是吸附在液滴表面形成一层保护膜，起保护胶体的作用，同时还使表面张力降低有利于液滴分散。因此本文选择无机-有机高分子分散体系。

2.1.4 分散剂用量对反应的影响

选择自制的无机-有机分散剂，按照上述方法（0.66%的偶氮二异丁氰作引发剂，反应温度65℃，pH7.5）进行聚合反应，考察分散剂用量对丙烯酸酯共聚物分子量和转化率的影响，结果见图3和图4。



图3 分散剂用量对聚合物分子量的影响

Fig.3 The effects of amount of dispersing agent on molecular weight



图4 分散剂用量对单体转化率的影响

Fig.4The effects of amount of dispersing agent on conversion rate

由图3可见，分散剂用量低于1.5%或高于4.5%时, 共聚物分子量较大,这可能是分散剂浓度过低或过高都会使分散性变差[13]的原因所致。由图4可见，单体的转化率随分散剂用量的增加，在一定范围内出现一段高转化率的平台，当分散剂用量超过3.5%后转化率急剧下降。综合考虑分子量和转化率两个因素，本文选择分散剂用量为1.5%。

2.1.5 介质pH值对反应的影响

选择1.5%的自制无机-有机分散剂，按照上述方法（0.66%偶氮二异丁氰作引发剂，65℃进行聚合反应），考察反应体系中不加碳酸氢钠（pH5.5）及加0.4%碳酸氢钠（pH7.5）对丙烯酸酯共聚物分子量和转化率的影响，结果见表4。

由表4可以看出，弱碱性条件下反应产物的分子量和转化率较弱酸性条件下反应高很多。本实验是以工业应用为主要研究目的，共聚单体都没有纯化处理，因此在单体中都会有一定的阻聚剂苯酚残留。苯酚属于分子型阻聚剂，弱碱条件下苯酚呈离子形态，失去了链转移阻聚作用，使分子量和转化率都提高。故本文选择弱碱性体系（pH7.5）进行实验。

表4 介质pH值对共聚物分子量及转化率的影响

Tab.4 The effects of the pH on the molecular weight of the copolymer and conversion rate

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| pH | 重均分子量‾MW  | 转化率/% |
| 5.5 | 5.47×106 | 89.20 |
| 7.5 | 6.86×106 | 98.11 |

2.1.6 聚合温度对反应的影响

选择0.66%偶氮二异丁氰作引发剂，按照上述方法（分散剂浓度为1.5%、pH7.5）进行聚合反应，考察聚合温度对丙烯酸酯共聚物分子量和转化率的影响，结果见表5。

表5 聚合温度对共聚物分子量及转化率的影响

Tab.5 The effects of the polymerization temperature on the molecular weight and conversion rate

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 聚合温度/℃ | 重均分子量‾MW  | 转化率/% |
| 65 | 6.86×106 | 98.11 |
| 75 | 2.18×106 | 83.40 |
| 85 | 1.75×106 | 70.49 |

 由表5可见，随着聚合反应温度的升高聚合物分子量下降，符合高分子聚合反应的一般规律。本实验结果还表明，随着反应温度的升高，单体的转化率下降[12]。本实验中还要注意共聚单体丙烯腈（AN）的沸点是77.3℃，温度太高单体会挥发导致转化率下降。另外，在55℃和60℃条件下反应6h完全没有固体颗粒产物出现，反应24h后转化率只70%左右，这说明在低温度下聚合反应速率太慢，不适用实际工业生产。故本实验选择65℃进行聚合反应。

2.2 丙烯酸酯共聚物的分子量测定

按照实验部分1.4的操作进行GPC分析，测定了优化条件下制得的丙烯酸酯共聚物的分子量分布见图5。张力等[14]在合成丙烯酸酯共聚物时，以GPC为测试手段，求得数均分子量‾Mn= 1.02×104，重均分子量‾Mw=2.84×104，以此为对比，由图5可求得产物的数均分子量‾Mn= 6.47×105，重均分子量‾Mw=6.86×106，尖峰分子量Mp=1.28×106。可以看出，本文所获得的丙烯酸酯共聚物的分子量远远超过张力所合成的丙烯酸酯共聚物。

图5 丙烯酸酯共聚物的GPC图

Fig.5 GPC of Acrylate copolymer

2.3 丙烯酸酯共聚物的抗渗水性测试

按照实验部分1.5的操作进行抗渗水性能分析，测定了优化条件下制得的丙烯酸酯共聚物的抗渗水性水柱高度，见表6。表6分别是优化条件下制得的丙烯酸酯共聚物、分子量较低的一种丙烯酸酯共聚物和仅仅以BA为单体的均聚物的重均分子量和所作织物涂层的水柱高度的数据表。从表6，可以看出，当丙烯酸酯共聚物组成单体相同时，分子量越大的丙烯酸酯共聚物涂层的抗渗水性能越好。美国军用标准中防水产品的耐水压最低要求为1395 mm水柱，日本自卫队雨衣的耐水压都在1400 mm水柱以上[16]。可见，优化条件下的丙烯酸酯共聚物所作织物涂层远远满足这样的标准。

表6 不同聚合物织物涂层的抗渗水性能

Tab.6 anti-static water-pressure of different polymeric fabric coating

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 高分子量丙烯酸树脂织物涂层 | 对比性丙烯酸树脂织物涂层 | BA均聚物织物涂层 |
| MW | 6.86×106 | 1.75×106 | 5.92×106 |
| 水柱高度/mm（平均值） | >2000 | 1306 | 506 |

注：ISO-811型织物抗渗水性测试仪(上海罗众科技研究所)的最大量程为2000mm。

2.4 丙烯酸酯共聚物的FTIR分析

 以THF为溶剂配制聚合物溶液，在KBr片上迅速成膜，测定其FTIR如图6所示。



图6 聚合物的FTIR图

Fig.6 FTIR of Acrylate copolymer

图中a是以丙烯酸丁酯（BA）为单体合成的均聚物的FTIR图，2957和2874cm-1是甲基、亚甲基的对称和不对称伸缩振动吸收峰，1737cm-1是酯的羰基吸收峰，1461和1384cm-1为丙烯酸丁酯的-CH2-弯曲振动和末端=CH2的面内弯曲振动吸收峰，1252和1173cm-1为丙烯酸丁酯的C-O-C吸收峰，947和840cm-1为丙烯酸丁酯的特征吸收峰。1630-1680cm-1范围内没有出现C=C的振动吸收峰，说明C=C都已聚合反应。由FTIR谱图说明产物为BA均聚物[3,15]。b是丙烯酸丁酯（BA）、丙烯酸乙酯（EA）和丙烯腈（AN）为共聚单体，甲基丙烯酸羟乙酯（HEMA）和甲基丙烯酸羟丙酯（HPMA）为功能单体合成的共聚物的FTIR图，与a相比，b在3400-3600cm-1范围的吸收峰明显变宽，这是由于HEMA和HPMA的羟基重叠所致[17]，并且在2240cm-1处出现新峰，这是AN单体的氰基峰[18]。 由丙烯酸酯共聚物的FTIR分析表明，硬单体AN、功能单体HEMA和HPMA以及软单体BA和EA有效地参与了共聚反应。

2.5 丙烯酸酯共聚物的TG分析

丙烯酸酯共聚物和丙烯酸丁酯（BA）均聚物的热重分析结果如图7所示。



图7 聚合物的TGA曲线

Fig.7 TGA of Acrylate copolymer

由图7可以看出，丙烯酸丁酯均聚物和共聚物分别在250℃和320℃开始失重。可见，丙烯腈和功能单体（甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯）的加入，能大大提高丙烯酸酯共聚物的耐热性。这是因为共聚物的支链存在极性基团-CN，并且功能单体中羟基的存在使分子链间形成氢键，热稳定性增加。

# 3 结 论

采用悬浮聚合法制备了以丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯腈为共聚单体，甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯为功能单体的丙烯酸酯共聚物，优化了制备条件。制得的共聚物重均分子量达6.86×106，转化率为98.11%，所作织物涂层的水柱高度超过2000mm，抗渗水性能优异，热分解温度高达320℃，耐热性能优良，产品外观性状好，为丙烯酸酯共聚物在高级化织物涂层的应用提供依据。关于丙烯酸酯共聚物的应用还在进一步研究。

参 考 文 献（References）：

[1] 杜沛辉，肖新颜，张会平，等. 自交联含氟丙烯酸酯共聚物乳液的制备[J]. 化工进展，2007，26(10)：1456-1461.

[2] Raquel Rodriguez, Peter J.McDonald, Joseph L.Keddie, et al. Correlation of Silicone Incorporation into Hybrid Acrylic Coatings with the Resulting Hydrophobic and Thermal Properties[J]. *Macromolecules,* 2008,41：8537-8546.

[3] 何晓娜，彭志勤，方小兵. 纳米SiO2粉体/聚丙烯酸酯复合涂层乳液的研究[J]. 化工进展，2010，29：246-250.

[4] Mou Jing, Li Xiao-rui, Wang Hai-hua, et al. Preparation, characterization, and water resistance of cationic acetylated starch-g-poly(styrene-butyl acrylate)surfactant-free emulsion[J]. *Starch/ Stärke*, 2012,64:826-834.

[5] Jiang Xue, Tian Xiu-zhi, Gu Jian, et al. Cotton fabric coated with nano TiO2-acrylate copolymer for photocatalytic self-cleaning by in-situ suspension polymerization[J]. *Applied Surface Science*, 2011:8451-8456.

[6] 郭强，朱贵春，张树清. 高分子量聚甲基丙烯酸甲酯合成研究[J]. 化学工程，1995, 23(2): 28-30.

[7] 麻冬. 系类分子量丙烯酸树脂复鞣剂的合成及应用研究[D]. 陕西：陕西科技大学，2012.

[8] 江红艳，秦延林，杜艳刚，等. 不同分子量萘磺酸甲醛缩合物对水泥砂浆性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程，2012, 28(2): 87-91.

[9] 张玉龙，刑德林. 丙烯酸酯胶黏剂[M]. 北京：化学工业出版社，2010.

[10] J.C.O.Villanova, E.Ayres, S.M.Carvalho, et al. Pharmaceutical acrylic beads obtained by suspension polymerization containing cellulose nanowhiskers as excipient for drug delivery[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences,* 2011,42:406-415.

[11] 陈莉，陆尔力，王闻宇，等. 温敏型聚偏氟乙烯膜材料的合成及表征[J]. 功能材料，2007，38(12)：1990-1992.

[12] 石红翠，贾金兰，郭晓勇，等. 聚氨酯-丙烯酸酯共聚物动力学的研究[J]. 聚氨酯工业，2012，27(5)：23-26.

[13] 卢寿慈. 工业悬浮液——性能，调制及加工[M]. 北京：化学工业出版社，2003（第一版）.

[14] 张力，廖尖，陈文森. 改性淀粉用丙烯酸酯共聚物的合成与研究[J]. 高分子材料科学与工程，2000，16(3)：82-84.

[15] Yang Wei, Chen Yi-chi, Han Dong-xiao, et al. Synthesis and characterization of the fluorinated acrylic latex: Effect of fluorine-containing surfactant on properties of the latex film[J]. *Journal of Fluorine Chemistry,*2013,149:8-12.

[16] 陈益人，陈小燕. 防水透湿织物耐静水压测试方法比较[J]. 上海纺织科技，2005, 33（8）：4-7.

[17] 甄颖朋，李坚，孙治丹. 端羟基聚丙烯酸丁酯的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程，2010，26(6)：75-78.

[18] M. Naraghi, S.N. Arshad, I. Chasiotis. Molecular orientation and mechanical property size effects in electrospun polyacrylonitrile nanofibers[J]. *Polymer,*2011,52:1612-1618.

1. 收稿日期：- - - - 年 - - 月 - - 日.

通信作者：方江海（1988－），男，硕士研究生，主要从事丙烯酸树脂材料的研究；通信方式：李明春，男，教授，博士生导师，E-mail: mcli@hqu.edu.cn，联系电话（13004886027），主要从事功能高分子材料研究。

基金项目**：**福建省自然科学基金（2011J01312和2012J01396） [↑](#footnote-ref-1)