

丙烯酸系列化学品

## 硅烷偶联剂改性核壳丙烯酸酯乳液的合成

丁帅帅<sup>1,2</sup>, 程相林<sup>1\*</sup>, 亓子怡<sup>1</sup>, 王小平<sup>3</sup>

(1. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001; 2. 南通高盟新材料有限公司, 江苏 南通 226407; 3. 北京高盟新材料股份有限公司, 北京 102502)

**摘要:** 为了解决传统丙烯酸乳液“热黏冷脆”的问题, 以甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、苯乙烯 (St) 和丙烯酸丁酯 (BA) 为主单体, 硅烷偶联剂为改性单体, 制备了软核硬壳粒子的核壳结构丙烯酸酯乳液。设计结构, 探究交联单体对乳液性能的影响。采用 FTIR、TG、DSC 对其进行表征, 测试了乳液的粒径。结果表明, 当  $w(\text{St})=15.0\%$  (以核层和壳层所有单体的质量为基准, 下同), 核层与壳层的理论玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 分别为  $-10.0$  和  $30.0$  °C, 核层交联单体乙烯基三乙氧基硅烷 (A-151) 和壳层交联单体  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (A-174) 的质量分数分别为 3.0% 和 2.0% 时, 乳液的稳定性和成膜性较好。与未加交联单体的均相粒子结构相比, 核壳结构聚合物的最大热黏温度提高 90 °C, 吸水率降低 10.77%, 缓解了水墨涂层的高温回黏问题, 提高了涂膜的耐水性和耐热性。

**关键词:** 水性油墨连接料; 丙烯酸酯乳液; 硅烷偶联剂; 核壳结构; 丙烯酸系列化学品

**中图分类号:** TQ316.334 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 07-1615-10

## Synthesis of silane coupling agents modified core-shell acrylate emulsions

DING Shuaishuai<sup>1,2</sup>, CHENG Xianglin<sup>1\*</sup>, QI Ziyi<sup>1</sup>, WANG Xiaoping<sup>3</sup>

(1. School of Chemical Engineering of Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China; 2. Nantong Comens New Materials Co., Ltd., Nantong 226407, Jiangsu, China; 3. Beijing Comens New Materials Co., Ltd., Beijing 102502, China)

**Abstract:** In order to solve the problem of "viscous when heated while brittle when cooled" with traditional acrylic emulsion, core-shell structure acrylate emulsions with soft core and hard shell particles were prepared from main monomers of methyl methacrylate (MMA), styrene (St) and butyl acrylate (BA) and modifying monomers of silane coupling agents, and characterized by FTIR, TG and DSC. The influence of crosslinked monomers on the properties of emulsion was investigated. The particle size of the emulsion was tested. The results showed that the emulsion exhibited better stability and film formation ability when the mass fraction of styrene was 15.0% (based on the mass of all monomers in the core and shell layers, the same below), the theoretical glass transition temperature ( $T_g$ ) of the core layer and the shell layer were  $-10.0$  °C and  $30.0$  °C respectively, and the mass fraction of cross-linked monomer vinyltriethoxysilane (A-151) in core layer and gamma-methacryloxy propyl trimethoxysilane (A-174) in shell layer was 3.0% and 2.0%, respectively. Compared with those of the homogeneous particle structure without crosslinked monomer, the maximum thermal adhesion temperature of the core-shell structure polymer was increased by 90 °C, the water absorption was reduced by 10.77%, which alleviated the high-temperature adhesion problem of ink coatings while improved the water and heat resistance of the coating film.

**Key words:** water-based ink binder; acrylate emulsions; silane coupling agents; core-shell structure; acrylic series chemicals

因挥发性有机物 (VOCs) 排放, 传统溶剂型油墨面临升级转型的压力, 环保型水性油墨已成为未

收稿日期: 2023-06-11; 定用日期: 2023-08-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230470

作者简介: 丁帅帅 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: 1790428751@qq.com. 联系人: 程相林 (1975—), 男, 副教授, E-mail: cxl8817@163.com.

来油墨发展的方向<sup>[1]</sup>。连接料是水性油墨的重要部分。丙烯酸酯作为水性油墨连接料,具有附着力大、颜色浅、透明度高、光泽度好等优点<sup>[2]</sup>,但因其聚合物主要为线型分子,对温度变化较为敏感,存在耐溶剂差、耐水性差、耐热性差和高温回黏等问题<sup>[3]</sup>。此外,市场上的油墨水性化不彻底,含有乙醇或乙酸乙酯等助溶剂以及烷基酚聚氧乙烯醚系列乳化剂。因此,高性能和绿色环保的专用水性油墨连接料还需进一步的研究。

改性技术<sup>[4]</sup>和粒子设计<sup>[5]</sup>的不断发展极大地拓宽了丙烯酸酯的应用。硅烷偶联剂水解后脱水缩合,可将丙烯酸线型分子连接成紧密的三维网状结构<sup>[6]</sup>,而且硅氧键的键能远大于碳碳键和碳氧键,极大地提高了树脂的耐热性、耐候性、耐溶剂性和耐磨损性<sup>[7]</sup>。核壳结构中的硬核软壳可以提高涂膜的柔韧性、附着力<sup>[8]</sup>和耐水性<sup>[9]</sup>等;软核硬壳可以提高涂膜的硬度和耐热性,在一定程度上改善了油墨的热黏连<sup>[10-11]</sup>。但关于聚合单体苯乙烯提高水墨涂层的耐水性以及硅烷偶联剂改性软核硬壳结构解决水墨涂层高温回黏的研究鲜有报道。如何将改性技术与粒子设计相结合,研究不同核壳结构对乳液性能的影响,合成耐水耐热的聚合物仍然是乳液领域研究的热点。

本文拟以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和苯乙烯(St)为硬单体、丙烯酸丁酯(BA)为软单体、硅烷偶联剂为改性单体,与反应型乳化剂和环保型非离子乳化剂进行复配,采用半连续种子乳液聚合来合成核壳结构聚丙烯酸酯乳液。设计核内交联轻微,壳层交联程度较高的软核硬壳结构,硬壳可缓解聚合物涂膜的高温回黏,软壳可降低聚合物的玻璃化转变温度( $T_g$ ),有利于乳液室温成膜。核内产生交联,有助于形成正向核壳结构<sup>[12]</sup>,壳层较大程度的交联可提高涂膜的耐热性和耐水性以及缓解高温回黏<sup>[13]</sup>。以期乳液可室温成膜,解决水性油墨涂层的高温回黏性问题,制备出耐水耐热的专用环保型水性油墨连接料。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

MMA(分析纯)、苯乙烯(St,分析纯)、丙烯酸丁酯(BA,分析纯)、CaCl<sub>2</sub>(分析纯)、丙酮(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O,分析纯)、乙烯基三乙氧基硅烷(A-151,工业级)、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(A-174,工业级)、乙烯基三甲氧基硅烷(A-171,工业级)、双丙酮丙烯酰胺(DAAM,工业级)、己二酸二酰肼(ADH,工业级)、1-烯丙氧基-3-(4-壬基苯酚)-2-

丙醇聚氧乙烯(10)醚硫酸铵(DNS-86,工业级),上海麦克林生化科技股份有限公司;(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(APS)、NaHCO<sub>3</sub>,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;烷基酚聚氧乙烯醚(LCN-287),工业级,深圳市祥润新材料有限公司;pH调节剂AMP-95,工业级,北京美亚华成贸易有限公司。

Frontier型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国Perkin Elmer仪器有限公司;STA449C型热重分析仪(TG)、STA449C型差示扫描量热仪(DSC),德国Netzsch公司;Zetasizer Nano ZS90型纳米粒度及Zeta电位分析仪,英国马尔文仪器有限公司;HT7800型透射电子显微镜(TEM),日本Hitachi公司;BK-1568S光泽度仪,四川毕克科技有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 核壳丙烯酸酯乳液的合成

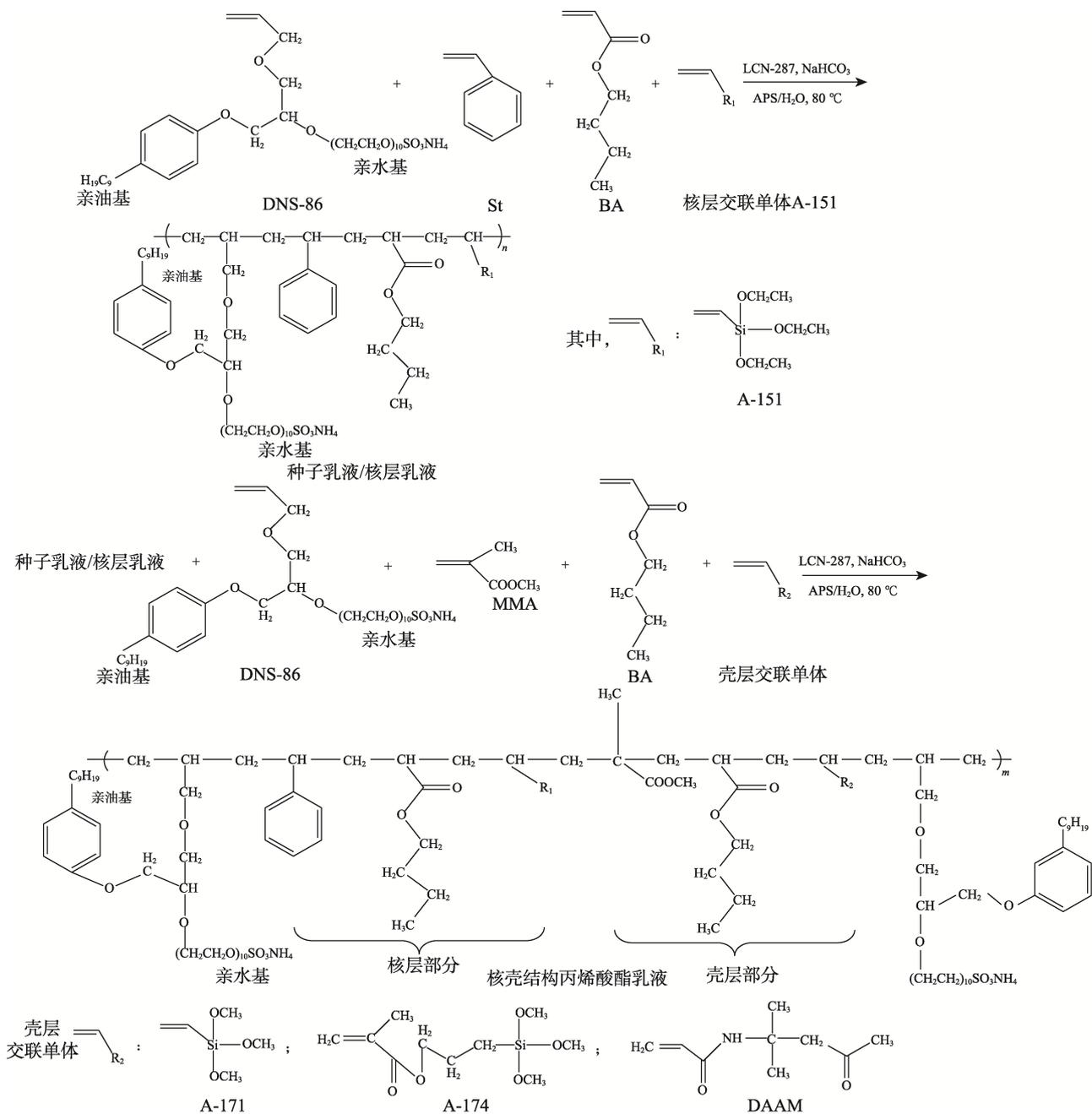
以硬度、保光性、耐紫外线性耐溶剂性较优的MMA和耐湿性及耐水性较优的St为硬单体,以柔韧性、附着力和伸长率较优的BA为软单体,室温交联程度较小的硅烷偶联剂A-151为核层的交联单体,以室温交联程度强的硅烷偶联剂A-174为壳层交联单体。

具体合成过程为:向三口烧瓶中加入1.5g复合乳化剂〔 $m(\text{DNS-86}) : m(\text{LCN-287}) = 2 : 1$ 〕和15.0g去离子水,以150 r/min的速率搅拌,并升高温度至40℃,使乳化剂完全溶解,随后提高搅拌速率为400 r/min,当产生较多气泡时,将乳化剂溶液用于核壳单体的乳化(核层部分6.6g,壳层部分9.9g),并分别缓慢滴加核(壳)层的主单体和交联单体混合物〔核层:7.5g(0.072 mol)St、11.0g(0.086 mol)BA、1.5g(0.0079 mol)A-151;壳层:17.8g(0.177 mol)MMA、11.2g(0.087 mol)BA、1.0g(0.004 mol)A-174〕,继续搅拌30 min,得到乳白色、均匀稳定的预乳化液备用。其中,St质量分数(以核层和壳层所有单体的质量为基准,下同)为15.0%,A-151和A-174的质量分数为3.0%和2.0%。

在装有温度计、电动搅拌器和回流冷凝管的四口烧瓶内,加入0.1g NaHCO<sub>3</sub>和5.0g去离子水作为缓冲剂打底,随后加入约体积总量1/10核层单体的预乳化液。调整转速为200 r/min,均匀升温到80℃。加入引发剂溶液总质量的1/3(0.19g APS、21g去离子水),随即降低转速为150 r/min,引发聚合反应,此阶段为种子乳液聚合阶段。出现蓝光后,反应15 min,保持反应温度80℃,匀速滴加剩余的核层预乳化液和剩余引发剂溶液质量的2/5。控制预乳化液在1 h内滴完,引发剂溶液在预乳化

液滴完后 5 min 内滴完, 此阶段为核层乳液聚合阶段。滴完后保温反应 1 h, 继续滴加壳层预乳液和全部剩余引发剂, 控制壳层预乳液在 1 h 内滴完, 壳层引发剂溶液在预乳液滴完后 10 min 内滴完, 此阶段为壳层乳液聚合阶段。滴加结束, 调整温度

和转速保温反应 1.5 h。反应结束, 关闭水浴锅, 保持转速稳定, 自然冷却至室温, 用 pH 调节剂 AMP-95 调节乳液 pH 至 8~9, 用 100 目金属滤网过滤, 即得理论固含量为 50% 的核壳结构丙烯酸酯乳液, 合成路线如下所示。



壳层无交联单体丙烯酸酯乳液的配方为〔核层: 7.5 g (0.072 mol) St、11.0 g (0.086 mol) BA、1.5 g (0.0079 mol) A-151; 壳层: 18.3 g (0.18 mol) MMA、11.7 g (0.091 mol) BA〕; 壳层 1.0% DAAM/ADH 丙烯酸酯乳液的配方为〔核层: 7.5 g (0.072 mol) St、11.0 g (0.086 mol) BA、1.5 g (0.0079 mol) A-151; 壳层: 18.1 g (0.18 mol) MMA、11.4 g (0.089 mol) BA、0.5 g (0.0030 mol) DAAM、0.5 g (0.0029 mol)

ADH〕; 壳层 2.0% DAAM/ADH 丙烯酸酯乳液的配方为〔核层: 7.5 g (0.072 mol) St、11.0 g (0.086 mol) BA、1.5 g (0.0079 mol) A-151; 壳层: 17.8 g (0.18 mol) MMA、11.2 g (0.087 mol) BA、1.0 g (0.0059 mol) DAAM、1.0 g (0.0057 mol) ADH〕; 壳层 3.0% DAAM/ADH 丙烯酸酯乳液的配方为〔核层: 7.5 g (0.072 mol) St、11.0 g (0.086 mol) BA、1.5 g (0.0079 mol) A-151; 壳层: 17.6 g (0.18 mol) MMA、

10.9 g (0.085 mol) BA、1.5 g (0.0089 mol) DAAM、1.5 g (0.0086 mol) ADH]; 壳层 1.0% A-171 丙烯酸酯乳液的配方为[核层: 7.5 g (0.072 mol) St、11.0 g (0.086 mol) BA、1.5 g (0.0079 mol) A-151; 壳层: 18.1 g (0.18 mol) MMA、11.4 g (0.089 mol) BA、0.5 g (0.0034 mol) A-171]; 壳层 2.0% A-171 丙烯酸酯乳液的配方为[核层: 7.5 g (0.072 mol) St、11.0 g (0.086 mol) BA、1.5 g (0.0079 mol) A-151; 壳层: 17.8 g (0.18 mol) MMA、11.2 g (0.087 mol) BA、1.0 g (0.0067 mol) A-171]; 壳层 3.0% A-171 丙烯酸酯乳液的配方为[核层: 7.5 g (0.072 mol) St、11.0 g (0.086 mol) BA、1.5 g (0.0079 mol) A-151; 壳层: 17.6 g (0.18 mol) MMA、11.2 g (0.087 mol) BA、1.5 g (0.01 mol) A-171], 以上核壳丙烯酸酯乳液合成方法同上, 仅配方略有改变, 其中 ADH 在聚合物乳液调节完 pH 后加入。

未改性均相粒子丙烯酸酯乳液的合成方法为: 向三口烧瓶中加入 1.5 g 复合乳化剂 [ $m(\text{DNS-86}) : m(\text{LCN-287}) = 2 : 1$ ] 和 15.0 g 去离子水, 以 150 r/min 的速率搅拌, 并升高至 40 °C 使乳化剂完全溶解, 随后提高搅拌速率为 400 r/min, 当产生较多气泡时, 加入均相丙烯酸酯单体混合物 [7.5 g (0.072 mol) St、24.2 g (0.189 mol) BA、18.3 g (0.183 mol) MMA], 继续搅拌 30 min, 得到乳白色、均匀稳定的预乳化液。在装有温度计、电动搅拌器和回流冷凝管的四口烧瓶内, 加入 0.1 g  $\text{NaHCO}_3$  和 5.0 g 去离子水作为缓冲剂打底, 随后加入约体积总量 1/10 的预乳化液。调整转速为 200 r/min, 均匀升温到 80 °C。加入引发剂溶液总质量的 1/3 (0.19 g APS、21 g 去离子水), 随即降低转速为 150 r/min, 引发聚合反应。出现蓝光后, 反应 15 min, 保持反应温度 80 °C, 匀速滴加剩余的预乳化液和剩余引发剂溶液, 控制预乳化液再 2 h 内滴完, 引发剂溶液在预乳化液滴完后 10 min 内滴完。滴加结束, 调整温度和转速保温反应 1.5 h。反应结束, 关闭水浴锅, 保持转速稳定, 自然冷却至室温, 用 pH 调节剂 AMP-95 调节乳液 pH 至 8~9, 用 100 目金属滤网过滤, 得到理论固含量为 50% 的非核壳均相丙烯酸酯乳液。

### 1.2.2 乳胶膜的制备

在长 6.0 cm, 宽 4.5 cm, 高 2.0 cm, 凹槽厚度 2 mm 的聚四氟乙烯模具上均匀涂覆一定量的乳液, 保证乳液中没有杂质和气泡产生, 其厚度约为 2 mm, 置于恒温 (温度 25 °C) 中 24 h 后取出, 得到厚度均匀的乳胶膜。

丙烯酸酯乳液成膜过程如图 1 所示。

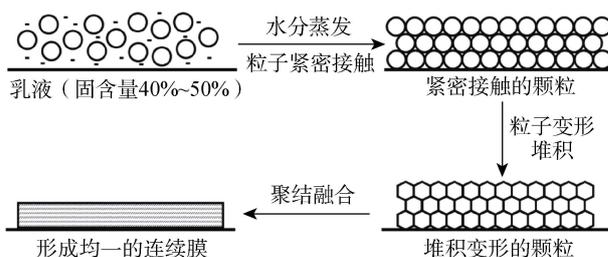


图 1 乳液成膜过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of film forming process of emulsion

## 1.3 表征方法和性能测试

### 1.3.1 乳液外观检测

乳液外观参照 GB/T 1721—2008 进行检测, 观察丙烯酸酯乳液的外观, 如蓝相状态、均匀程度以及流动性等。

### 1.3.2 乳液凝胶率的测定

乳液的聚合稳定性可用凝胶率 ( $G$ , %) 评价。设定单体总质量 ( $m_2$ , g), 反应结束后, 收集烧瓶内壁和搅拌轴上以及乳液过滤的残余凝胶固体, 置于 60 °C 烘箱中烘至恒重 ( $m_1$ , g)。根据式 (1) 进行计算:

$$G / \% = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (1)$$

### 1.3.3 乳液固含量的测定

乳液固含量参照 GB 1725—1979 进行测定。用减量法在已称重 ( $m_0$ , g) 的板上称取 1.5000~2.0000 g 乳液样品 ( $m_1$ , g) 并置于烘箱中, 每隔相同的时间段取出称重, 直到两次的差值 < 0.01 g。冷却至室温后, 再次称得其质量 ( $m_2$ , g), 平行实验测试两个样品。固含量 ( $W$ , %) 根据式 (2) 进行计算:

$$W / \% = \frac{m_2 - m_0}{m_1} \times 100 \quad (2)$$

不挥发组分 (乳化剂、引发剂、缓冲剂) 的固含量也据此方法测定。

### 1.3.4 单体转化率的测定

单体转化率根据式 (3) 进行计算:

$$\varphi / \% = \frac{m_1 \times W - m_3}{m_2} \times 100 \quad (3)$$

式中:  $\varphi$  为单体转化率, %;  $m_1$  为投料总质量, g;  $W$  为乳液固含量, %;  $m_2$  为单体总质量, g;  $m_3$  为不挥发组分质量, g。

### 1.3.5 $\text{Ca}^{2+}$ 稳定性的测定

参照 GB/T 20623—2006 进行测定, 将  $\text{CaCl}_2$  水溶液滴加到丙烯酸酯乳液中, 随后在室温干燥器中静置 48 h 后, 观察是否有沉淀、分层和破乳等现象。按照无沉淀、分层和破乳的  $\text{CaCl}_2$  水溶液最高质量分数为乳液的最大  $\text{Ca}^{2+}$  稳定性。

### 1.3.6 乳胶膜交联度的测定

将质量为  $m_0$  (g) 的乳胶膜包裹于滤纸包中, 然后放置于装满丙酮的广口瓶中, 在室温下放置 24 h 后, 取出乳胶膜烘干后称重, 为  $m_1$  (g), 根据式 (4) 计算乳胶膜的交联度 ( $C$ , %):

$$C/\% = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (4)$$

### 1.3.7 乳胶膜吸水率的测定

称取乳胶膜 [质量为  $m_1$  (g)], 完全浸入去离子水中, 24 h 后取出乳胶膜, 用滤纸吸干其表面的水分, 称其质量, 为  $m_2$  (g), 乳胶膜的吸水率 ( $D$ , %) 根据式 (5) 进行计算:

$$D/\% = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (5)$$

### 1.3.8 乳胶膜回黏性测定

参照 GB/T 1762—1980 进行测定。将乳胶膜在 25 °C 下干燥 24 h 后, 将滤纸片光面朝下置于乳胶膜表面的中间位置, 放入调温调湿箱, 将预热后的 400 g 砝码放在滤纸片的正中, 不同温度下热处理 10 min, 迅速垂直拿走砝码, 取出样板, 在其背面用食指轻轻敲几下, 滤纸是否能自由落下或者放大镜观察滤纸纤维是否被黏附在涂层上, 记录下未发生黏连的最高温度 ( $\theta$ )。

### 1.3.9 乳液粒径测定

将制备的丙烯酸酯乳液样品稀释至无色透明, 超声 5 min 后, 使用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测量乳液的粒径及多分散指数 (PDI)。

### 1.3.10 FTIR 测试

采用傅里叶变换红外光谱仪, 选择衰减全反射 (ATR) 测试模式, 对制备好的乳胶膜进行测试, 扫描范围 4000~600  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.3.11 热稳定性测试

采用热重分析仪进行测定。测试在  $\text{N}_2$  氛围中进行, 升温范围为 40~800 °C, 升温速率为 10 °C/min。

### 1.3.12 $T_g$ 计算

$T_g$  是高聚物高弹态与玻璃态之间的转变温度, 是分子链段能运动的最低温度, 与分子链的柔性有直接关系。分子链柔性越大,  $T_g$  越低; 分子链刚性越大,  $T_g$  越高。 $T_g$  越大, 乳液在室温下越难成膜。通过 Fox 公式<sup>[14]</sup>计算理论  $T_g$ , 如式 (6) 所示:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{w_i}{T_{gi}} \quad (6)$$

式中:  $w_1 \dots w_i$  为不同单体的质量分数, %;  $T_{g1} \dots T_{gi}$  为不同单体均聚物的玻璃化转变温度, K;  $T_g$  为共聚物的玻璃化转变温度, K。

### 1.3.13 $T_g$ 测定

采用差示扫描量热仪测定乳胶膜的实际  $T_g$ ,

测量时要保证其在  $\text{N}_2$  氛围中,  $\text{N}_2$  的流量设定为 20 mL/min, 测温范围为 -20~120 °C, 升温速率为 10 °C/min。

### 1.3.14 乳液胶粒形貌测定

采用 TEM 进行乳液微观形貌的测定, 将乳液用去离子水稀释成质量分数为 5% 的溶液, 超声 20 min 进行分散, 然后浸涂在铜网上, 室温干燥后用质量分数为 2% 的磷钨酸 (PTA) 溶液染色, 再用 TEM 观察乳液胶粒的结构形貌。

### 1.3.15 乳胶膜的光老化处理

参照 GB/T 16422.3—2014, 使用 280~315 nm 范围内的紫外波长, 灯管功率 40 W, 辐照 0.99  $\text{W}/\text{m}^2$  的荧光紫外灯, 将乳胶膜与灯管平行放置, 距离  $\leq 20$  cm, 并对其持续照射。

### 1.3.16 乳胶膜光泽度测定

参照 GB/T 9754—2007, 将乳液均匀涂膜在平整的马口铁片上, 待其干燥后用光泽度仪测量涂膜的 60° 光泽度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 St 对乳液性能的影响

MMA 和 St 同为  $T_g$  较高的硬单体, 可以赋予涂层较高的使用温度、耐磨性和耐溶剂性等。文献[4-6]中硬单体大多选择 MMA, 而对 St 的研究相对较少。本研究设定核层的理论  $T_g$  为 -10.0 °C, 壳层的理论  $T_g$  为 30.0 °C,  $m(\text{核层}):m(\text{壳层})=2:3$ , 主单体为 St、MMA 和 BA, 核层交联单体为 1.5 g A-151; 壳层交联单体为 1.0 g A-174。改变 St 的质量分数, 设定在 0~25% 范围, 考察 St 对乳液性能的影响结果, 如表 1 所示。乳胶膜均在 60 °C 下放置 48 h。

表 1 St 质量分数对乳胶膜性能的影响  
Table 1 Effect of St mass fraction on properties of latex films

w(St)/%	吸水率/%	乳胶膜外观	乳胶膜发黄情况
0	7.7	轻微龟裂	无
5.0	7.3	成膜完好	无
10.0	6.7	成膜完好	无
15.0	6.4	成膜完好	无
20.0	6.2	成膜完好	轻微发黄
25.0	6.2	成膜完好	发黄
30.0	6.1	成膜完好	发黄

注: 以上乳液的凝胶率均 < 1%, 乳液的外观和  $\text{Ca}^{2+}$  稳定性均合格, 下同。

由表 1 可知, 核单体引入 St 可以降低乳胶膜的吸水率, 当 St 质量分数 < 20% 时, St 质量分数越高, 乳胶膜吸水率越低, 耐水性越好; 当 St 质量分数

>20%时,其吸水率的变化不大。St 的耐水性和耐湿性较好,对比课题组前聚合体系中硬单体全为 MMA<sup>[15]</sup>,此乳胶膜的耐水性有所提高。

但 St 中含有不饱和双键,在较高温度和光照下,不饱和双键会发生氧化反应,导致聚合物分子链发生断裂和降解,最终导致乳胶膜发黄变暗,影响乳胶膜的透明度和光泽度。

光老化时间对乳胶膜光泽度的影响如表 2 所示。

表 2 光老化时间对乳胶膜光泽度的影响

Table 2 Effect of photoaging time on glossiness of latex films

光老化时间/h	乳胶膜 60°光泽度/%
0	85.3
24	83.2
48	78.9
72	76.9
96	76.5
120	76.3

注: St 的质量分数为 15.0%。

由表 2 可知,随着光老化时间的增加,乳胶膜在光老化处理后 60°光泽度逐渐下降。在光老化时间 ≥72 h 后,光泽度几乎不发生变化。

因此,综合经济方面和乳液性能方面考虑,选用质量分数 15.0%的 St 作为核层单体参与聚合,此条件下乳胶膜的透明度和光泽度较好。

### 2.2 理论 $T_g$ 对乳液性能的影响

选用核层单体为 St 7.5 g (0.072 mol)、BA 11.0 g (0.086 mol)、交联单体 A-151 1.5 g (0.0079 mol);壳层主单体为 MMA 17.8 g (0.177 mol) 和 BA 11.2 g (0.087 mol),交联单体 A-174 1.0 g (0.004 mol)。已知水性油墨用丙烯酸酯乳液的  $T_g$  一般在 -20~20 °C<sup>[16]</sup>。初设核层的理论  $T_g$  为 -10.0 °C,壳层的理论  $T_g$  为 45.0 °C。通过调整 MMA 和 BA 的质量比来改变壳层的理论  $T_g$ ,乳液在室温 (25 °C) 下进行成膜,结果见表 3。

表 3 不同  $T_g$  对乳液成膜性的影响

Table 3 Effect of different  $T_g$  on film forming property of emulsion

壳层理论 $T_g$ /°C	核壳理论 $T_g$ /°C	成膜性
45.0	20.5	乳胶膜龟裂
40.0	17.9	乳胶膜龟裂
35.0	15.3	乳胶膜龟裂
30.0	12.6	乳胶膜完整
25.0	9.9	乳胶膜完整
20.0	7.2	乳胶膜较软
15.0	4.5	乳胶膜较软

如表 3 所示,乳液凝胶率 <1%,其聚合稳定性较好。当壳层的理论  $T_g$  >30.0 °C,乳胶膜在室温下

龟裂,  $T_g$  越大,龟裂程度越大。因为丙烯酸酯核层与壳层发生交联,实际的  $T_g$  要高出理论  $T_g$ ,实际的  $T_g$  过大,分子链摆动困难,乳胶膜较脆且易发生龟裂。但树脂的  $T_g$  越大,乳胶膜硬度越大,在较高温度下越不易发黏,因此壳层的理论  $T_g$  设定为 30.0 °C 较好。

综上所述,壳层的理论  $T_g$  为 30.0 °C,核壳结构的理论  $T_g$  为 12.6 °C 时,乳液成膜较好。

### 2.3 核层交联单体对乳液性能的影响

设定核层的理论  $T_g$  为 -10.0 °C,壳层的理论  $T_g$  为 30.0 °C,考察核层交联单体 A-151 质量分数对乳液性能的影响。乳胶膜性能均是乳液在 25 °C 下自干 24 h 后进行测定的,结果见表 4。

表 4 核层 A-151 质量分数对乳液性能的影响

Table 4 Effect of core layer A-151 mass fraction on properties of emulsions

w(A-151)/%	成膜性	凝胶率/%	单体转化率/%
0	完好	0.32	92.52
1.5	完好	0.47	93.52
3.0	完好	0.72	94.84
4.5	完好	0.82	93.75
6.0	龟裂	1.34	93.82

注: St 的质量分数固定为 15.0%,核层单体总质量固定为 20.0 g,壳层交联单体 A-174 质量分数为 2.0%。

由表 4 可知,当 A-151 质量分数为 3.0% 时,单体转化率较高,凝胶率 <1%,乳液聚合稳定性较好。当 A-151 质量分数 >4.5% 时,在室温下乳胶膜发生龟裂,过量的 A-151 与丙烯酸酯聚合物之间的相容性变差,在成膜时因内应力增大导致乳胶膜发生龟裂<sup>[5]</sup>。

A-151 质量分数对乳胶膜交联度和吸水率的影响如图 2 所示。

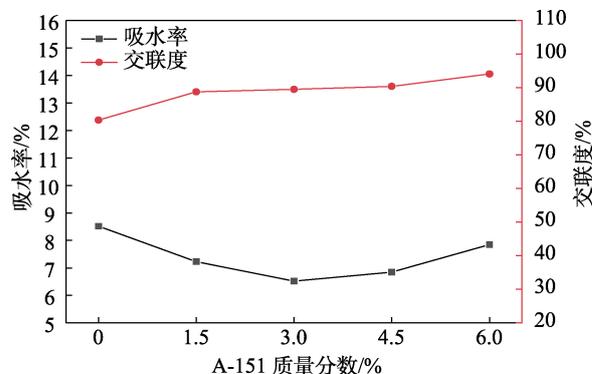


图 2 A-151 质量分数对乳胶膜交联度和吸水率的影响

Fig. 2 Effect of A-151 mass fraction on crosslinking degree and water absorption of latex films

由图 2 可知,随着 A-151 质量分数的增加,交联度有所增加,但总体增加不大,而吸水率则是先

减小后增大, 当 A-151 质量分数为 3.0% 时, 吸水率最低, 为 6.5%。A-151 在室温下交联程度较小, 乳胶膜的交联度主要是因为壳层交联单体在室温下具有较大的交联程度, 因此其交联度随 A-151 质量分数变化不大, 吸水率先减小后增大, 核内添加交联单体可以提高核壳间的交联度, 提高乳胶膜的致密性, 降低其吸水率。但 A-151 过量时, 硅烷偶联剂与丙烯酸酯聚合物之间的相容性变差, 乳胶膜的致密性下降, 吸水率增大。

因此, 当核层交联剂 A-151 质量分数为 3.0% 时, 乳液的单体转化率较高, 凝胶率较低, 成膜性好。乳胶膜的吸水率较低, 耐水性较好。

#### 2.4 壳层交联单体对乳液性能的影响

目前, 丙烯酸酯乳液作为水性油墨连接料, 其常见的室温交联的体系有硅烷偶联剂 (A-151、A-174 等) 和 DAAM/ADH 体系<sup>[17]</sup>。

设定核、壳层的理论  $T_g$  分别为  $-10.0$  和  $30.0$  °C, 核层单体为 St 7.5 g (0.072 mol)、BA 11.0 g (0.086 mol)、交联单体 A-151 1.5 g (0.0079 mol); 壳层选用室温交联程度较大的硅烷偶联剂 A-171、A-174 和 DAAM/ADH, 交联单体的质量分数为 1.0%、2.0%、3.0% [壳层其他单体为  $(17.8 \pm 0.25)$  g MMA、 $(11.2 \pm 0.25)$  g BA], 对比壳层无添加交联单体核壳聚合物和未改性的均相粒子结构聚合物, 考察 4 种交联单体对核壳结构的乳液性能的影响, 结果见表 5。

表 5 壳层交联单体对核壳乳液性能的影响

Table 5 Effect of shell crosslinked monomer on properties of core-shell emulsion

壳层交联单体	凝胶率/%	单体转化率/%
0	0.39	94.14
1.0% A-171	0.52	95.01
2.0% A-171	0.72	94.31
3.0% A-171	2.34	92.20
1.0% A-174	0.27	95.34
2.0% A-174	0.36	95.74
3.0% A-174	1.73	93.01
1.0% DAAM/ADH	0.38	95.85
2.0% DAAM/ADH	0.56	95.04
3.0% DAAM/ADH	1.40	93.84

注: 表中百分数为质量分数, 下同。

由表 5 可见, 当各壳层交联单体质量分数  $>2.0\%$  时, 乳液凝胶率较大, 乳液聚合稳定性和单体转化率下降。当各壳层交联单体质量分数  $<3.0\%$  时, 其乳液的外观和钙离子稳定性等均合格。

壳层交联单体对乳胶膜交联度和吸水率的影响见图 3。

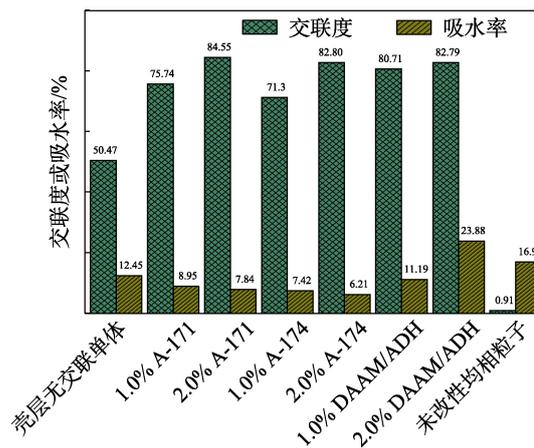


图 3 壳层交联单体对乳胶膜交联度和吸水率的影响  
Fig. 3 Effect of shell crosslinked monomers on crosslinking degree and water absorption of latex films

如图 3 所示, DAAM/ADH 体系, 虽交联度较大, 但是耐水性较低。DAAM/ADH 体系交联活性较大, 在室温下能达到较大程度的交联, 但 DAAM 有较强的吸水性, 侧链可伸向水中, 主要分布在乳胶颗粒的表面, 形成较厚的水化层, DAAM 用量越高, 其耐水性越差<sup>[18]</sup>。硅烷偶联剂 A-171 和 A-174 在相同添加量下, A-174 的聚合稳定性较好, 吸水率较低。A-174 的分子链相对较长, 因此, 在乳液聚合过程中, 核壳层间的交联单体进行反应, 在核壳乳胶粒中形成更加稳固和紧密的三维网状结构, 因此乳胶膜的吸水率较低。

由表 5 和图 3 可见, 当壳层交联单体为 A-174, 其质量分数为 2.0%, 乳胶膜的吸水率最低, 为 6.21%, 与未改性的均相粒子的吸水率 16.98% 相比, 降低 10.77%, 单体转化率高达 95.74%, 凝胶率较低 (0.36%), 乳胶膜的耐水性较好。

#### 2.5 聚合物高温回黏性分析

表 6 为各种乳胶膜的高温黏连情况, 其中, 未改性的均相粒子未添加任何交联单体, A-174 和 A-151 改性均相粒子只添加了对应的有机硅单体, 其余改性核壳结构粒子的核层统一添加 A-151 单体, 质量分数为 3.0%, 仅壳层单体有所改变。

表 6 丙烯酸酯乳胶膜的高温黏连情况

Table 6 Adhesion situation of acrylic coatings at high temperature

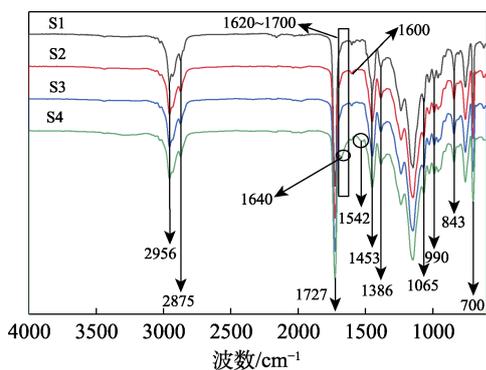
乳胶膜类型	成膜性	$\theta/^\circ\text{C}$
未改性均相粒子结构	乳胶膜较软	80
壳层无交联单体核壳结构	乳胶膜较软	100
A-174 改性均相粒子结构	乳胶膜完整	140
A-171 改性均相粒子结构	乳胶膜完整	150
壳层 A-174 改性核壳结构	乳胶膜完整	170
壳层 A-171 改性核壳结构	乳胶膜完整	160
壳层 DAAM/ADH 改性核壳结构	乳胶膜完整	150

由表 6 可知,加入交联单体的核壳丙烯酸酯的最高热黏温度(A-174 改性核壳结构)比未加入交联单体的均相粒子结构(80 °C)最大提高 90 °C,交联单体将聚合物分子由链状连接变为网状结构,降低了树脂对温度变化的敏感度,而“软核硬壳”结构中的硬壳更能缓解涂层的高温回黏性。

综上所述,硅烷偶联剂 A-174 改性的核壳结构较大程度上缓解乳胶膜的高温回黏性问题。

### 2.6 FTIR 分析

为了证明核壳丙烯酸酯乳液成功合成,对其进行了 FTIR 测试,结果见图 4。



S1—壳层无交联单体的丙烯酸酯; S2—壳层交联单体为 A-171 的丙烯酸酯; S3—壳层交联单体为 A-174 的丙烯酸酯; S4—壳层交联单体为 1.0% DAAM/ADH 的丙烯酸酯

图 4 样品的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of samples

由图 4 可以发现, S1~S4 均具有交联基团 Si—O—Si, 由于主单体基本相同, 因此特征峰的位置大致相同。4 个样品在 2956 和 2875  $\text{cm}^{-1}$  处均出现甲基和亚甲基的特征吸收峰, 1727  $\text{cm}^{-1}$  处均出现羰基的吸收峰。1453 和 1386  $\text{cm}^{-1}$  处为 MMA 的特征吸收峰。在 1065  $\text{cm}^{-1}$  处, 丙烯酸酯中的 C—O—C 键与硅烷偶联剂水解缩合形成的 Si—O—Si 键吸收峰重叠, 990  $\text{cm}^{-1}$  处为 BA 的特征吸收峰, 843  $\text{cm}^{-1}$  处 BA 的特征吸收峰与硅烷偶联剂中的 Si—C 键吸收峰重叠<sup>[7]</sup>, 1600 和 700  $\text{cm}^{-1}$  处为 St 的特征吸收峰。S4 在 1500~1750  $\text{cm}^{-1}$  处出现与 S1、S2、S3 不同的特征峰, 1542  $\text{cm}^{-1}$  处为酰胺的 N—H 弯曲振动峰。与 S1 相比, 酰胺的 N—H 振动说明 DAAM 与 MMA 和 BA 发生共聚, 特征吸收峰 1640  $\text{cm}^{-1}$  处为 C=N (脞) 伸缩振动吸收峰, 意味着发生酮脞交联<sup>[17,19]</sup>, 1620~1700  $\text{cm}^{-1}$  处没有出现碳碳双键(C=C)吸收峰, 说明交联单体和反应型乳化剂均基本参与了聚合反应。

### 2.7 乳液粒径分析

核壳结构乳液由 3 个合成阶段, 分别是种子乳液聚合阶段、核层乳液聚合阶段、壳层乳液聚合阶

段, 表 7 为 3 个阶段的粒径变化。

表 7 乳液粒径变化过程

Table 7 Emulsion particle size change process

乳液类型	Z-Average <sup>①</sup> /nm	PDI <sup>②</sup>	Peak1 <sup>③</sup> /nm	D50 <sup>④</sup> /nm
种子	185.50	0.498	47.01	65.30
核层	86.39	0.309	62.02	75.10
核壳	91.98	0.101	85.03	96.10

①代表乳液的平均粒径; ②代表聚合物相对分子质量的分布情况, PDI 越大则相对分子质量分布越宽, PDI 越小则相对分子质量越均匀; ③代表粒径分布最高点对应的粒径; ④代表粒度分布占比达到 50% 时对应的粒径。

如表 7 所示, 测定种子乳液与核层乳液的平均粒径过大, 且 PDI 远>0.1。在种子乳液和核层乳液聚合体系中, 理论上乳液的平均粒径不能真实反映出聚合体系中乳胶粒的粒径大小。种子乳液是一次性加料, 反应剧烈, 生成粒径较大的聚合物分子, 核层聚合阶段不断的长大, 因而种子乳液和核层乳液中含有少量较大颗粒, 动态光散射的计算原理会导致平均粒径有误。因此, 选择 Peak1 或 D50 近似看成平均粒径。对于种子乳液和核层乳液, 本文选择 Peak1 作为乳液的平均粒径。

核壳乳液的平均粒径为 91.98 nm, PDI 为 0.101, 平均粒径较小, 且粒径分布相对均匀。造成这种现象的主要原因是, 在种子和核层乳液阶段中粒径较大的颗粒, 在反应结束后会生成可被 100 目滤网过滤的大颗粒。因此, 经过滤后的核壳结构乳液粒径大小分布均匀, 平均粒径可以真实反映出此时乳液的粒径大小。

图 5 为 3 个合成阶段乳液的粒径分布。

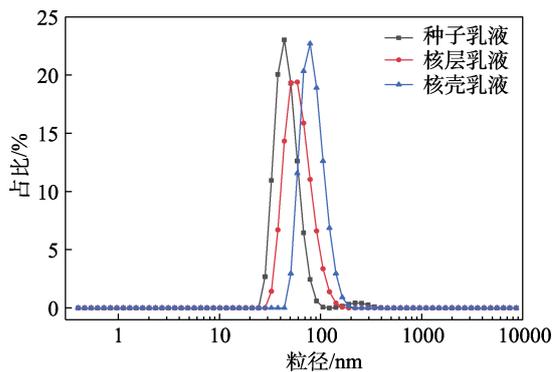


图 5 乳液的粒径分布曲线

Fig. 5 Particle size distribution curves of emulsions

由图 5 可知, 种子、核层与核壳乳液粒径分别集中分布在 50、60 和 90 nm 左右, 3 个合成阶段的平均粒径在聚合过程中不断变大, 且粒径分布越来越集中。

因此, 选择粒径分布最高点对应的粒径近似看作乳液的平均粒径, 种子、核层和核壳乳液的平均粒径分别为 47.01、62.02 和 85.03 nm。乳液在聚合

过程中, 核壳结构乳液的乳胶粒在不断长大。

## 2.8 热稳定性分析

图 6 为不同交联单体的核壳结构乳胶膜热重分析曲线, 除了无交联单体均相粒子外, 其余核壳丙烯酸酯乳胶膜均设定核层添加 A-151 单体, 质量分数为 3.0%。本研究选择交联度较高的乳胶膜进行热稳定性分析, 乳液均在 25 °C 下自干 24 h, 以样品质量损失 5% 时的温度为热分解温度。

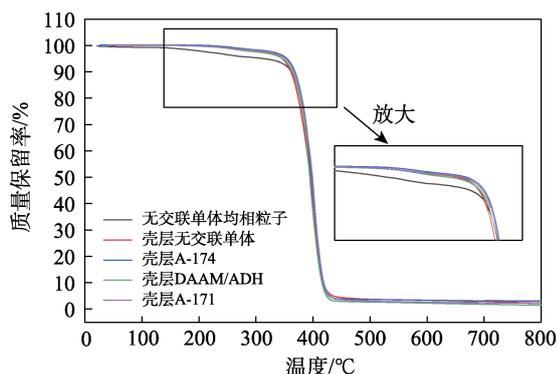


图 6 样品的热重分析

Fig. 6 Thermogravimetric analysis of samples

如图 6 所示, 无交联单体均相粒子结构乳胶膜的热分解温度为 313.6 °C; 壳层无交联单体乳胶膜热分解温度为 346.2 °C; 壳层添加 A-174 的乳胶膜热分解温度为 354.5 °C; 壳层添加 DAAM/ADH 的乳胶膜热分解温度为 346.6 °C; 壳层添加 A-171 的乳胶膜热分解温度为 351.7 °C。

乳胶膜的热分解温度越高, 其耐热性越好。交联单体将线型结构的丙烯酸酯连接成高温下更稳定的三维网状结构, 而且 A-174 改性的核壳丙烯酸酯的热分解温度最高 (354.5 °C), 与未加交联单体的均相粒子相比提高 40.9 °C, 其耐热性最好。

## 2.9 DSC 分析

图 7 为核壳乳液乳胶膜的 DSC 曲线。其中核层交联单体为 A-151, 质量分数为 3.0%, 壳层交联单体为 A-174, 质量分数为 2.0%。

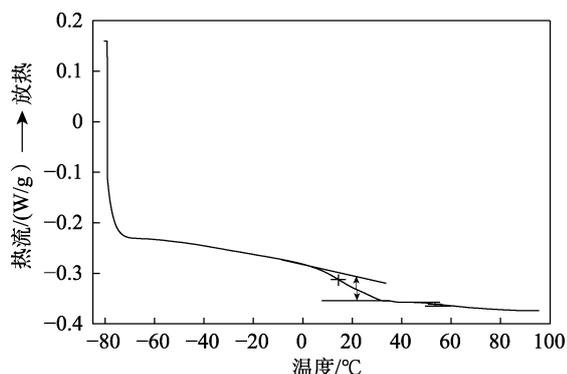


图 7 核壳乳液乳胶膜的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curve of core-shell latex film

由图 7 可知, 对比非核壳丙烯酸酯乳液的均相粒子结构只有一个拐点<sup>[15]</sup>, 图 7 出现两个拐点, 分别为 14.4 °C 和 52.0 °C, 说明合成的乳液具有两个  $T_g$ , 达到了软核硬壳设计要求。核壳结构乳液的两个  $T_g$  均高于设计值, 第二个  $T_g$  对应的拐点相对较小。

原因如下: (1) 硅烷偶联剂的分子体积大, 内聚能密度低, 虽具有较低的  $T_g$ , 但少许的单体使聚合物的  $T_g$  有所增加; (2) 核层与壳层交联单体不仅在本层发生交联, 而且在核壳间也发生交联, 导致核层与壳层  $T_g$  大幅度增加; (3) 聚合物的核层和壳层之间的  $T_g$  相差较大时, 伴随着乳液成膜,  $T_g$  较低的核层高分子链向  $T_g$  较高的壳层发生渗透迁移<sup>[20]</sup>, 第二个  $T_g$  对应的拐点较小。

## 2.10 形貌分析

图 8 为 2.9 节中核壳乳液的 TEM 图。

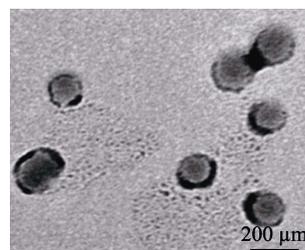


图 8 核壳丙烯酸酯乳液的 TEM 图

Fig. 8 TEM image of core shell acrylate emulsion

由图 8 可知, 当磷钨酸样对核壳丙烯酸酯乳液进行染色后, 由于体系核壳层的电子云密度各不相同, 从而导致在 TEM 下核壳的电子透过率不同<sup>[21]</sup>。核层以 St、BA 为主单体的聚合物, 电子云密度较低, 颜色较亮。壳层以 MMA、BA 为主单体的聚合物, 电子云密度较高, 颜色较暗。两者之间对比, 表现出明显的核壳结构。

## 3 结论

(1) 制备室温自交联软核硬壳的丙烯酸酯乳液, 设定核层理论  $T_g$  为 -10.0 °C, 壳层理论  $T_g$  为 30.0 °C, 核层单体 St 质量分数为 15.0%, 核层交联单体 A-151 的质量分数为 3.0%, 壳层交联单体为质量分数 2.0% 的 A-174。

(2) 硅烷偶联剂改性核壳结构聚合物的最大热黏温度比未加入交联单体均相粒子结构高 90 °C, 很大程度上缓解了乳胶膜的高温回黏性。改性后乳胶膜吸水率降低 10.77%, 乳胶膜的耐热性和耐水性得到提高。

(3) 乳液合成过程中的粒径分析, 种子阶段 (47.01 nm)、核层阶段 (62.02 nm) 以及核壳阶段 (85.03 nm) 的乳胶粒随着乳液聚合不断长大。经 DSC 分析聚合物具有两个  $T_g$ , 分别为 14.4 和 52.0 °C。经

TEM 分析,可观察出明显的核壳结构。因此,该结构达到“软核硬壳”的设计要求。

### 参考文献:

- [1] GAO G F (高国凤), CHAO J L (晁季蕾), ZHU F Q (褚夫强), *et al.* Research progress of environment-friendly ink[J]. Green Packaging (绿色包装), 2020, (6): 64-66.
- [2] GU C H (顾晨辉). Study on synthesis and properties of water-based ink binder resin[J]. Modern Chemical Research (当代化工研究), 2020, 24: 28-29.
- [3] GAO J Y (高静雅), YANG Q P (杨清萍), QIN N (卿宁), *et al.* Progress in synthesis of core-shell structured acrylates emulsion[J]. Materials Reports (材料导报), 2015, 29(11): 144-148.
- [4] ZHAO T T (赵甜甜), GAO X H (高晓辉), LI Y F (李玉峰), *et al.* Properties of water-repellency and anti-UV of GO/fluorine-silicon acrylate composite emulsion finishing agent[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(5): 1044-1053.
- [5] REN P F (任鹏飞), WANG Q Y (王琦研), WU Y F (吴一帆), *et al.* Preparation of a core-shell type organosilicon modified acrylate emulsion[J]. Leather and Chemicals (皮革与化工), 2021, 38(5): 13-17, 44.
- [6] YANG T L (杨统林), QIU Z M (邱祖民), XIAO J J (肖建军), *et al.* Preparation and properties of core-shell acrylate emulsion modified by silane[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2018, 38(11): 87-91.
- [7] SHI X L (石晓林), GOU K Z (缙可贞), XIE H J (谢濠江), *et al.* Preparation and study of core-shell acrylic resin modified by polysiloxane[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2021, 49(7): 69-72, 77.
- [8] WANG W X (王卫宪). Synthesis, characterization and applications of low-temperature self-crosslinking acrylate emulsion[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2015.
- [9] ZHANG L (张琳). Synthesis and properties of water-based ink binder resin[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2010.
- [10] YAN J F (闫继芳), WANG Q (王琪), HUANG B Q (黄蓓青), *et al.* Synthesis and application of self-crosslinkable polyacrylate emulsion for water-based ink[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(4): 764-770.
- [11] DU Y (杜颖). Synthesis and properties of polyacrylate emulsion for gravure ink[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2019.
- [12] CAO T Y (曹同玉), LIU Q P (刘庆普), HU J S (胡金生). Principle properties and applications of polymer emulsion synthesis [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2007, 486.
- [13] BAO Y (鲍艳), WU X Y (吴喜元), MA J Z (马建中). Research progress of core-shell polyacrylate latex particles and its latex[J]. Journal of Functional Polymers (功能高分子学报), 2012, 25(1): 100-108.
- [14] DESJUMANX D M, BOUSFIELD D W, GLATTER T P, *et al.* The influence of latex type and concentration on ink gloss dynamics[J]. Progress in Organic Coatings, 2000, 38(2): 89-95.
- [15] DING S S (丁帅帅), CHENG X L (程相林), XU G J (徐国杰), *et al.* Synthesis and properties of acrylate emulsion modified by silane coupling agent[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2023, 52(3): 656-661.
- [16] BIAN Y (卞喻). Preparation of crosslinked modified acrylate emulsion and its application in gravure water-based ink[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology (湖南工业大学), 2013.
- [17] CHEN J (陈佳). Synthesis and characterization research of keto-hydrazine crosslinking core-shell structure acrylate emulsion[D]. Xi'an: Shanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2013.
- [18] TALE N V, JAGTAP R N. Synthesis of diacetone acrylamide monomer and the film properties of its copolymers[J]. Iranian Polymer Journal, 2010, 19(10): 801-810.
- [19] MA X M (马祥梅), WANG W S (王武生). Study on ambient cross-linkable acrylic emulsion[J]. China Leather (中国皮革), 2003(15): 27-28, 30.
- [20] CHEN J (陈佳), QIANG X H (强西怀). Synthesis and characterization research of keto-hydrazine crosslinking core-shell structure acrylate emulsion[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2012, 29(12): 1212-1216.
- [21] GUAN T T (管涛涛), MA G Z (马国章), HOU C Y (侯彩英), *et al.* Preparation and properties of waterborne epoxy modified polyurethane/acrylic hybrids emulsions[J]. Thermosetting Resin (热固性树脂), 2015, 30(5): 40-44.
- [22] ZHANG L (张琳), WANG Q (王琪), HUANG B Q (黄蓓青), *et al.* Synthesis and application of self-crosslinkable polyacrylate emulsion for water-based ink[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(4): 764-770.
- [23] DU Y (杜颖). Synthesis and properties of polyacrylate emulsion for gravure ink[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2019.
- [24] CAO T Y (曹同玉), LIU Q P (刘庆普), HU J S (胡金生). Principle properties and applications of polymer emulsion synthesis [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2007, 486.
- [25] FU Y X (符玉霞), GUO X (郭欣), WEI Y B (魏亚博), *et al.* Study on carboxymethylation modification and antioxidant activity of polysaccharides from *Zizyphus jujuba*[J]. Science and Technology of Food Industry (食品工业科技), 2022, 43(17): 104-113.
- [26] ZHANG Y P (张艳萍), YU Y Z (俞远志), ZHANG H (张虹). Analysis of monosaccharides in *Radix Rehmanniae* by GC[J]. China Journal of Chinese Materia Medica (中国中药杂志), 2009, 34(4): 419-422.
- [27] FANG Y (方瑶), MAO X H (毛旭虎). Culture skill and experience of RAW264.7[J]. Progress in Modern Biomedicine (现代生物医学进展), 2012, 12(22): 4358-4359.
- [28] WANG Y (王妍). Structural characterization and immunomodulatory activity of *Codonopsis* polysaccharide CPC[D]. Taiyuan: Shanxi Medical University (山西医科大学), 2021.
- [29] NIU Q C (牛庆川), LI Y L (李银莉), LI Y P (李玉萍). Research progress on their biological activities of carboxymethylation of natural polysaccharides[J]. Natural Product Research and Development (天然产物研究与开发), 2019(31): 170-174, 183.
- [30] ZHU Y W (朱雅雯), WANG Y (王洋), XIAO H (肖航), *et al.* Preparation of non-extractable polyphenols from *Kumquat* and its immunomodulatory effect in RAW264.7 macrophage cells[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(5): 973-980.

(上接第 1549 页)