



有机硅接枝链长对聚丙烯酸酯/有机颜料纳米复合乳胶膜性能的影响

何依倩, 张佳文, 蔡 英, 易玲敏

(浙江理工大学, a. 纺织科学与工程学院(国际丝绸学院); b. 生态染整技术教育部工程研究中心; c. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 通过细乳液聚合法制备一系列不同接枝链长的甲基丙烯酰氧基聚二甲基硅氧烷(PDMS-MA)改性的聚丙烯酸酯/有机颜料复合胶乳, 探究有机硅接枝链长对聚合物/有机颜料复合乳胶膜性能的影响。利用动态激光光散射仪(DLS)对有机硅改性聚丙烯酸酯/有机颜料复合胶乳的粒径进行测试表征, 采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、X射线光子能谱(XPS)、热重分析(TGA)、接触角及应力拉伸分析等对有机硅改性聚丙烯酸酯/有机颜料复合乳胶膜进行性能测试。结果表明: 与长链有机硅接枝复合体系相比, 短链有机硅接枝复合乳胶粒的粒径为 129 nm, PDI 分布为 0.12, 分散稳定性较好; 硅元素在胶膜表面富集得更均匀, 胶膜表面水接触角能达到 114.0°, 耐水性更好; 另外, 短链体系下复合乳胶膜的热稳定性和机械性能得到了显著改善。该研究获得了有机硅接枝链长对聚丙烯酸酯/有机颜料复合乳胶膜性能的影响规律, 为织物染色涂层整理提供了参考依据。

关键词: 有机颜料; 细乳液聚合; 甲基丙烯酰氧基聚二甲基硅氧烷(PDMS-MA); 接枝共聚物; 机械性能
中图分类号: TQ325.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851(2021)11-0773-07

Effect of chain length of grafted silicone on properties of polyacrylate/organic pigment nanocomposite latex films

HE Yiqian, ZHANG Jiawen, CAI Ying, YI Lingmin

(a. College of Textile Science and Engineering (International Institute of Silk);
b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education;
c. Key Laboratory of Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to investigate the effect of chain length of grafted silicone on the properties of polymer/organic pigment composite latex film, a series of polymer/organic pigment composite latex films modified by methacryloxy polydimethylsiloxane (PDMS-MA) with different chain lengths of grafted silicone were prepared by means of miniemulsion polymerization. The particle size of the silicone-modified polyacrylate/organic pigment composite latex was characterized by dynamic light scattering (DLS). Moreover, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analyses (TGA), contact angle and tensile stress analysis were used to detect the properties of the silicone-modified polyacrylate/organic pigment composite latex film. The results show that in comparison to the long chain silicone-grafted composite system, the short chain silicone-grafted composite latex has a particle size of 129 nm, with a PDI distribution of 0.12 and higher dispersion

stability. The element silicon is enriched more uniformly on the surface of the latex film and the water contact angle on the surface is up to 114.0°, with better water resistance. Besides, the thermal stability and mechanical properties of the composite latex film in the short chain system are significantly improved. This study obtains the influence rule of the chain length of grafted silicone on the properties of polyacrylate/organic pigment composite latex film, which provides a reference for the dyeing and coating finish of fabrics.

Key words: organic pigment; miniemulsion polymerization; methacryloxy polydimethylsiloxane (PDMS-MA); graft copolymers; mechanical behavior

0 引言

有机颜料因具有颜色丰富、通用性好、色泽度饱和等优点,在涂料、纺织等行业中得到广泛应用^[1-3],但有机颜料分散稳定性差一直是制约其应用的主要因素^[4]。通过细乳液聚合的方法对有机颜料进行表面包覆改性^[5-7],从而改善有机颜料在成膜过程中的聚并倾向^[8],最终可实现有机颜料的分散稳定。其中,聚丙烯酸酯因具有优异的黏结性和透明性等特点,可提高有机颜料与基材表面的黏合性,同时保证有机颜料的显色效果,故在有机颜料的包覆改性中使用较多。然而,聚丙烯酸酯由于其化学结构特性,易引起成膜后涂层耐水性不佳和对温度较为敏感等问题^[9]。

有机硅材料因具有低表面张力、链段柔性好等优点。以其改性聚合物,能同时提升改性聚合物胶膜的弹性及拒水性能^[10]。因此,可借助有机硅接枝改性聚丙烯酸酯/有机颜料复合粒子获得柔软性佳、耐水性好的复合乳胶膜,进而提高有机颜料的实际使用价值^[11-13]。有机硅接枝共聚物的性能主要取决于有机硅的组成结构和链长^[14]。然而,有机硅接枝链长对聚丙烯酸酯/有机颜料复合乳胶膜性能的影响目前尚不明确,对其开展研究很有必要。

鉴于此,本文运用细乳液聚合的方法,以有机颜料粒子为核,以甲基丙烯酰氧基聚二甲基硅氧烷(PDMS-MA)作为改性剂,通过 PDMS-MA 与苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)的共聚,在有机颜料表面引入聚硅氧烷链段,制备得到有机硅改性聚丙烯酸酯/有机颜料复合胶乳,以探究不同有机硅接枝链长对聚丙烯酸酯/有机颜料复合乳胶膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

有机颜料 BGS(P.B 15:3,工业级,广州美丹钛白颜料有限公司),苯乙烯(St,AR,上海安耐吉化学

有限公司),丙烯酸丁酯(BA,AR,上海安耐吉化学有限公司),有机硅甲基丙烯酰氧基聚二甲基硅氧烷(PDMS-MA,哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司,化学结构式如图 1 所示,其中长链 PDMS-MA 缩写为 174D-X,聚合度 $n=55$;短链 PDMS-MA 缩写为 2475,聚合度 $n=15$),烯丙氧基壬基酚聚氧乙烯醚硫酸铵(DNS-86,广东双剑精细化工有限公司),正十六烷(HD,安耐吉化学),过硫酸钾(KPS,杭州米克化工仪器有限公司),pH 缓冲液(实验室自制),四氢呋喃(THF,色谱级,广东双剑精细化工有限公司),去离子水(电导率为 1.31 $\mu\text{S}/\text{cm}$,实验室自制)。

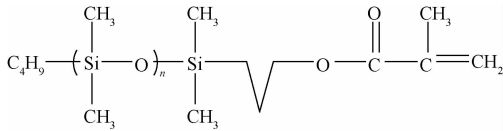


图 1 PDMS-MA 的分子结构式

Zetasizer Nano-Z 型动态激光光散射仪(英国 Malvern 公司),JEM-1010 型透射电镜(日本 JEOL 公司),Nicolet 型 FTIR 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司),EasyDrop 型视频接触角张力仪(德国克鲁斯公司),PYRIS-1 型热重分析仪(美国铂金-埃尔默公司),Instron 3367 型万能材料试验机(美国 ITW 集团应斯特朗公司)。

1.2 复合乳液的制备

称取定量 St、BA、HD 及 PDMS-MA,混合均匀后作为有机相。取颜料分散液、溶有 DNS-86 的去离子水及 pH 缓冲液,震荡 15 min 后,所得混合物作为连续相。有机相与连续相混合后经高速剪切 20 min,得到颜料/单体分散液,将该分散液转移到超声波细胞粉碎机中,冰浴下超声 20 min(设置功率为 99%)。将该混合液转移到三颈圆底烧瓶中,在 75℃下,以 350 r/min 速度搅拌 30 min,将溶有定量 KPS 的水溶液在 2 h 内缓慢滴加至烧瓶中,继续保温 4 h,得到所需乳液。具体实验配方如表 1 所示。

表 1 实验用量配方

样品编号	BGS/g	St/g	BA/g	HD/g	DNS-86/g	pH 缓冲剂/g	引发剂/g	去离子水 /g	有机硅/g
R1	0.50	2.50	2.50	0.28	0.28	0.20	0.20	65.00	0
R2	0.50	2.50	2.50	0.29	0.29	0.21	0.21	65.00	0.26 (174D)
R3	0.50	2.50	2.50	0.30	0.30	0.22	0.22	65.00	0.56 (174D)
R4	0.50	2.50	2.50	0.32	0.32	0.24	0.24	65.00	0.88 (174D)
R5	0.50	2.50	2.50	0.32	0.32	0.24	0.24	65.00	0.88 (2475)
R6	0.00	2.50	2.50	0.32	0.32	0.24	0.24	65.00	0.88 (174D)
R7	0.50	—	—	—	—	—	—	—	—

1.3 复合乳胶膜的制备

取适量制备完成的复合乳液,倒入聚四氟乙烯模具中,置于室温条件下放置 12 h,得到复合乳胶膜。

1.4 测试与表征

1.4.1 复合胶乳的粒径及粒径分布

采用动态激光光散射仪(DLS)对复合乳胶粒进行粒径测试。将待测复合乳液稀释到千分之一,在室温下重复测试 3 次取平均值,测试其粒径及粒度分布曲线。

1.4.2 复合胶乳的形貌表征

通过透射电镜(TEM)对复合乳胶进行形貌表征。取适量制备完成的复合胶乳粒子,用去离子水稀释一定倍数后,将稀释样品滴于铜网上,自然晾干,后置于样品台上观察粒子形态。设置加速电压为 80 kV,电子束流小于 10 mA。

1.4.3 单体的转化率

采用称重法测量单体转化率,聚合反应结束后,从烧瓶中取出部分反应后产物,在室温下静置达室温温度后,于 60 ℃真空干燥箱中处理 24 h,根据式(1)计算单体转化率:

$$C/\% = \frac{S - (W_1 + W_2 + W_3)}{W_m} \times 100 \quad (1)$$

其中:S 为固含值,g;W₁、W₂、W₃、W_m 分别为乳化剂、引发剂、缓冲剂和所有单体的重量分数。

1.4.4 复合乳胶膜的结构测试

采用 FTIR 红外光谱仪对复合乳胶膜进行表面结构分析。取干燥后的复合乳胶膜,采用 ATR 的测试方法,进行特征结构基团表征,测试范围为 400~4000 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数为 32。

1.4.5 复合胶膜的表面元素组成表征

利用 X 射线光电子能谱仪(XPS)表征复合乳胶膜的表面元素组成情况。取干燥后的复合乳胶膜,溶解稀释在 THF 溶液中,通过旋涂的方式滴涂在干净的硅片表面,经室温干燥一夜后,进行测试,所用 X 射线光源为 Al 靶,其结合能为 1486.6 eV,以 C—C、C—H 键中碳的结合能 284.8 eV 为标准对荷电效应

产生的峰位偏移进行校正,分析掠射角为 90 ℃。

1.4.6 复合乳胶膜的润湿性能测试

采用视频接触角张力仪对复合乳胶膜进行表面水接触角测试。取聚合完成的复合乳胶悬滴于玻璃板上,后置于恒温恒湿箱中成膜,成膜温度为 50 ℃、湿度为 65%,成膜时间为 24 h。设置平头针每次滴下的液滴体积为 3 μL,分别测试 5 次以上液滴在复合胶膜表面不同位点的接触角,误差值小于 3.0°,计算平均值,得到复合胶膜的表面润湿能。

1.4.7 复合乳胶膜的热稳定性测试

采用热重分析仪(TGA)对复合胶膜进行热力学稳定性测试,在氮气环境下,温度测试范围 30~800 ℃,温度上升速率为 10 ℃/min。

1.4.8 复合乳胶膜的力学性能表征

采用万能材料试验机测试复合胶膜的机械性能,按照《塑料拉伸性能试验方法》(GB/T 1040—2006),对复合乳胶膜进行测试,拉伸速率值为 50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 复合胶乳的粒径分布及单体转化率分析

采用细乳液聚合的方法,制备了 6 种不同有机硅接枝链长及含量的复合胶乳,其乳胶粒平均粒径分布及单体转化率如表 2 及图 1 所示。样品的平均粒径在 100~200 nm 之间,PDI 值分布在 0.2~0.3 范围内(见表 2),从样品的粒径分布(见图 2)可以看到,复合乳胶粒粒径分布较窄,且呈单峰分布。随着长链有机硅 174D 量的增高,样品 R1、R2、R3 和 R4 平均粒径不断变大,峰值强度逐渐变宽,这是由于通过接枝引入的聚硅氧烷,其本身带有的低表面张力,会改变细乳化液滴的表面张力^[15],进而影响复合乳胶粒的平均粒径。对比样品 R4 和 R6 可以发现,加入的有机颜料粒子后,复合乳胶粒的平均粒径显著增大,这主要是因为颜料粒子加入后,超声细化时复合乳液体系内液滴的黏度变大,使得单体液滴相反抗超声撕裂能力明显增强,细化为小液滴的难度增

大。同时,与 R4 相比,R5 粒径较小,且分布较窄,表明短链有机硅接枝下的复合体系降低了有机颜料粒子的聚集倾向,分散稳定性较好;另外,从表 2 可以看到,体系单体转化率均在 90% 以上,说明该聚合体系单体反应完全。

表 2 样品的粒径分布及单体转化率

样品编号	PDMS-MA 占单体的含量	粒径/nm	PDI	转化率/%
R1	0%(174D)	123.20	0.12	96.40
R2	5%(174D)	118.10	0.23	95.00
R3	10%(174D)	123.40	0.24	93.50
R4	15%(174D)	121.00	0.26	95.60
R5	15%(2475)	129.80	0.12	99.00
R6	15%(174D 且无颜料)	85.50	0.11	92.50
R7	0%(仅 P.B 15:3)	—	—	—

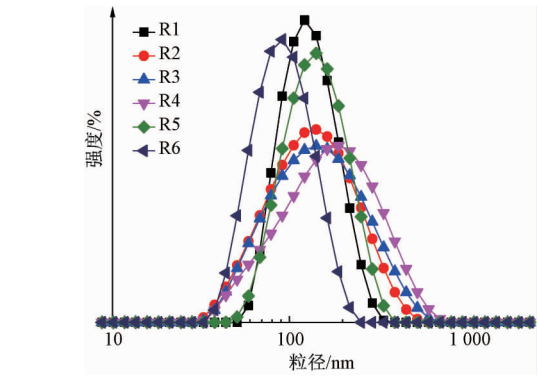


图 2 复合乳胶粒的粒径及粒径分布

2.2 复合胶膜的形貌分析

为了探究复合胶膜的表面形貌,对其宏观形貌及微观形貌进行了表征,结果如图 3 所示。由不同链长的复合胶膜的宏观图片(图 3(a)和(b))可以看到,制备得到的复合胶乳具有均匀的成膜层;从图 3 (c)的 TEM 照片可以看到,短链下复合乳胶粒的表面形貌呈现出清晰的核壳型球状结构,粒子粒径在 120 nm 左右,这与上述粒径测试结果相符。

2.3 复合乳胶膜的性能分析

2.3.1 复合乳胶膜的表面化学组成

图 4 为不同有机硅接枝链长及含量的复合乳胶膜的红外光谱图。由图 4 可知,曲线 R1、R4、R5、R6 在 1637 cm^{-1} 处代表 $\text{C}=\text{C}$ 键的峰消失,在 1730 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动峰,同时, 2862 cm^{-1} 和 2966 cm^{-1} 附近有较强的饱和 $-\text{CH}_2$ 以及 $-\text{CH}_3$ 键的非对称和对称伸缩特征吸收峰,这表明带有酯基的聚丙烯酸酯和聚硅氧烷成功接枝到有机颜料表面。与 R1 相比, R4、R5、R6 在 1064 cm^{-1} 处峰值明显更强,这是由于有机硅中

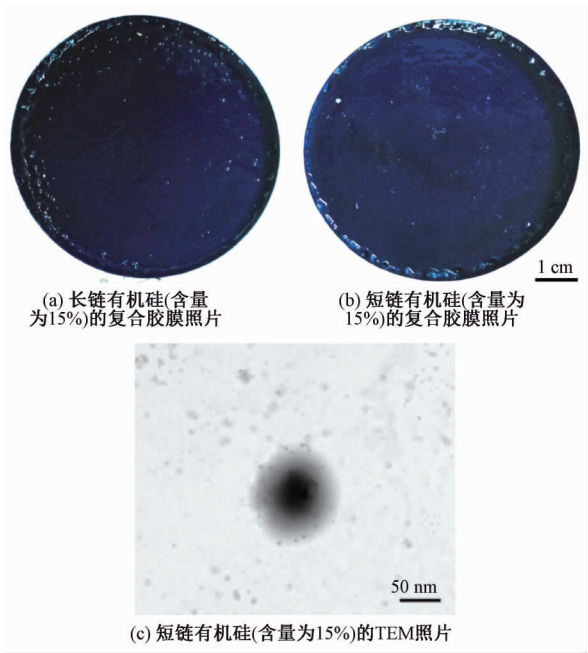


图 3 复合胶膜的形貌照片

$\text{Si}-\text{O}$ 键和酯基中 $-\text{COO}-$ 的存在,同时,从 R4、R5、R6 可以观察到明显的伸缩 $\text{Si}-\text{C}$ 振动峰 (767 cm^{-1} 和 806 cm^{-1}),表明有机硅已完全接枝到聚丙烯酸酯上且无水解。

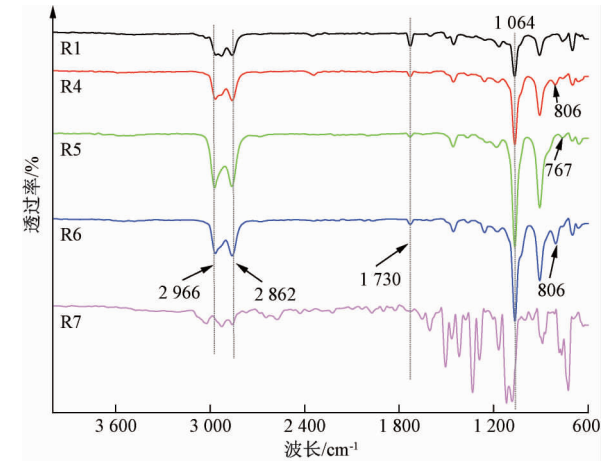


图 4 复合乳胶粒的红外光谱图

通过 XPS 测试手段进一步研究不同有机硅接枝链长及含量的复合乳胶膜表面元素组成,结果如图 5 及表 3 所示。当 PDMS-MA 添加量为 0 时,R1 在 101 eV 处的 Si 2p 原子浓度为 0.16%,而当 PDMS-MA 添加量为 15% 时,R4、R5、R6 在 101 eV 处的 Si 2p 原子浓度分别增加到 14.40%、9.34% 和 21.54%,表明聚硅氧烷成功接枝到聚丙烯酸酯表面。

聚硅氧烷接枝链长对聚合物表面硅元素含量具有一定的影响。R5 在 101 eV 处的 Si 2p 原子浓度为 9.34%,而 R4 在 101 eV 处的 Si 2p 原子浓度增加了 5.06%,表明长链接枝下的聚合物表面硅元素

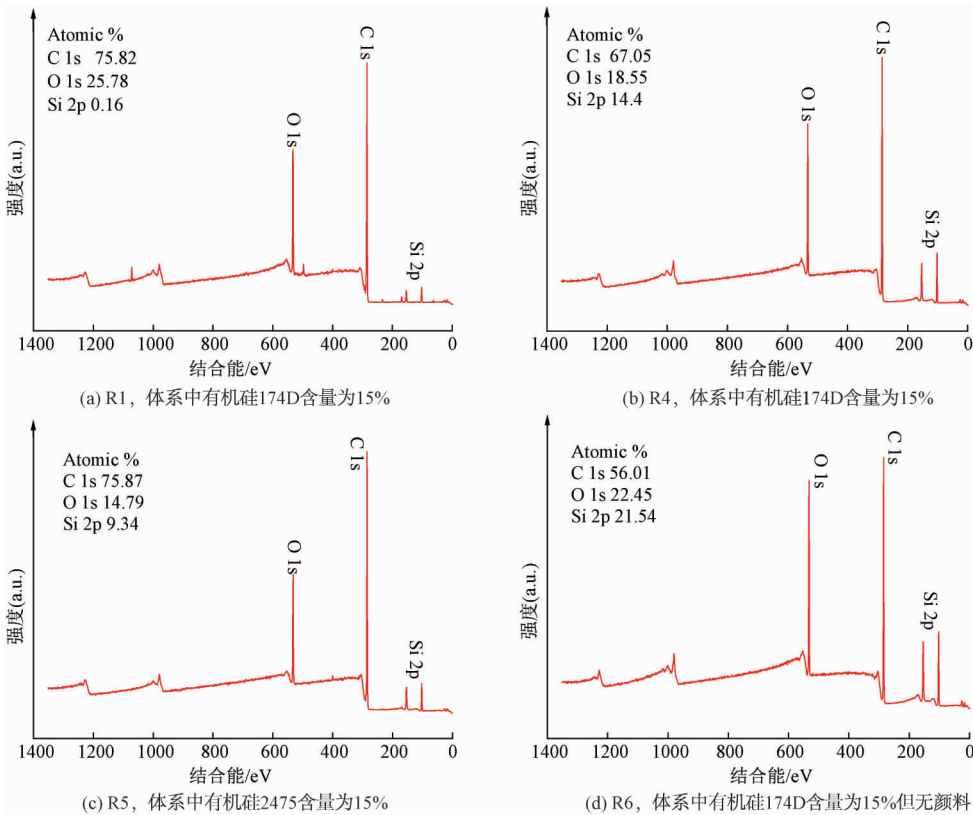


图 5 复合乳胶粒的 XPS 能谱图

富集程度更高。有机颜料的存在对聚合物表面硅元素富集程度的影响显著,与 R6 相比,相同有机硅含量下,含有颜料粒子的 R4 在 101 eV 处的 Si 2p 原子浓度减少了 7.10%,由于有机硅分子量较大、疏水性强,容易集中在液滴内部,而当丙烯酸酯单体引发聚合时,有机颜料容易被黏度逐渐增大的聚丙烯酸酯相排挤到有 PDMS-MA 相中。即颜料粒子会对 PDMS-MA 产生一定的增溶作用,从而会抑制 PDMS-MA 向表面迁移富集^[16]。

表 3 各组分复合胶膜的原子浓度

样品 编号	原子浓度/%		
	C 1s	O 1s	Si 2p
R1	74.04	25.78	0.16
R4	87.05	18.55	14.40
R5	75.87	14.79	9.34
R6	56.01	22.45	21.54

2.3.2 复合乳胶膜的润湿性能

图 6 为不同有机硅接枝链长及含量的复合乳胶膜的表面接触角。由图 6 可知,在 PDMS-MA 含量不断增加的情况下,R1、R2、R3、R4 胶膜表面接触角亦逐渐增大,这是因为 PDMS-MA 的加入会使复合乳胶膜表面硅元素含量增高,进而提高了胶膜表面的拒水性能。另外,与 R4 相比,R5 胶膜表面接

触角增加了 5.0°,这是因为 R5 接枝的短链 PDMS-MA,其链段在运动过程中受限程度较低,自由度较高,从而使 PDMS-MA 取向于复合胶膜表层迁移富集的阻力越小,由此可以进一步表明,短链有机硅接枝下的复合体系表面硅元素往往富集得较为均匀;与样品 R4 相比,R6 接触角有所降低,这主要是由于颜料粒子的存在可以在胶膜中起到一定的增容作用,抑制了 PDMS-MA 向胶膜表面的迁移富集^[17],这与上述 XPS 测试结果相符。

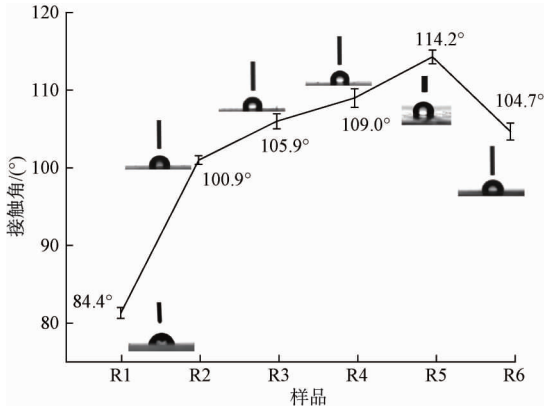


图 6 不同复合胶膜表面的水接触角变化情况

2.3.3 复合乳胶膜的热稳定性

图 7 为不同有机硅接枝链长及含量的复合乳胶膜的 TGA 曲线。在 142~274 °C 范围内,R7 几乎

未发生失重,而R1、R4、R5和R6均有5%失重率,主要为复合乳胶膜中聚合物本身物理水分的挥发,这是因为聚合物结构中亲水性羧酸基团的存在,提高了胶膜的持水性。原始有机颜料R7在520~655℃有74%的失重损失,这对应于有机颜料粒子本身的热分解,而曲线R1、R4、R5、R6在此温度范围内失重率极小,表明有机硅改性聚合物在颜料粒子表面的包覆效率较高。曲线R1、R4、R5、R6在274~520℃的热重损失来源于颜料粒子表面聚合物的热降解,同时,在该温度范围内,R4的重量损失为83%,R5失重率较小,为74%,这可能是因为短链有机硅能均匀接枝在聚合物表面,增加了复合体系的热稳定性。另外,曲线R1、R4在457~582℃,有2%失重率差,这是由R4表面接枝的聚硅氧烷热分解作用导致。

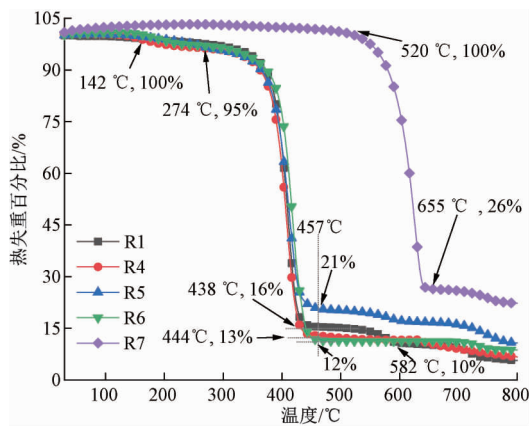


图7 复合乳胶膜的TGA曲线

2.3.4 复合乳胶膜的力学性能

为研究不同有机硅接枝链长及含量对复合乳胶膜机械性能的影响,对复合胶膜进行了力学性能测试,结果如图8所示。从图8可观察到,R1复合胶膜表现出硬而脆的特点,随着PDMS-MA含量的不断增加,复合胶膜R3、R4、R5的断裂伸长率不断增大但断裂强度随之降低,这可能是因PDMS-MA含量较多时,PDMS-MA在复合胶膜表面分相行为更为显著,导致力学缺陷更为明显^[18-19],同时,断裂伸长率的变大也是源于PDMS-MA接枝柔性链的作用。对比R4、R6发现,有机颜料的存在加剧了PDMS-MA与聚丙烯酸酯复合胶膜表面的分相行为,进而影响着复合胶膜的内部结构,降低了聚丙烯酸酯分子链间的相互作用力,提高了其分子链间的滑动作用,胶膜表面增塑作用凸显,进而降低了胶膜的力学性能^[20]。R4与R5相比,R5断裂强度更大,为 1.1×10^3 kPa,断裂伸长率为360%左右,这是因

为同等质量下的PDMS-MA,样品R4中长链PDMS-MA双键活性点含量较低,致使长链接枝复合胶膜内交联作用减弱^[21],断裂强度因此下降,但是长链有机硅接枝组分的存在使复合胶膜具有较大的断裂伸长率,这可能会导致复合胶膜发黏,因此短链有机硅接枝下的复合胶膜相较于长链接枝下的复合胶膜力学性能更好。

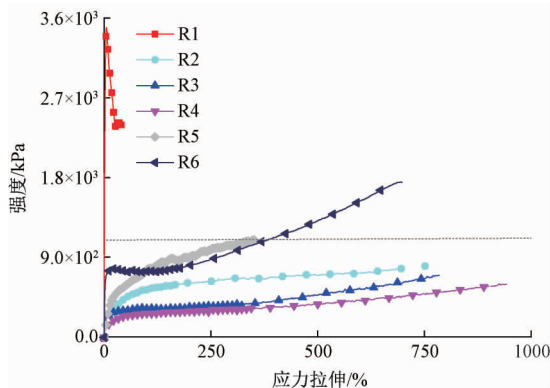


图8 复合乳胶膜的强度随应力拉伸变化的曲线

3 结论

本文通过引入聚硅氧烷PDMS-MA与丙烯酸酯/有机颜料复合物进行共聚,制备得到一系列不同接枝链长及含量的有机硅改性聚丙烯酸酯/有机颜料复合胶乳。研究了有机硅接枝链长及含量对复合胶乳基本性能和复合乳胶膜表面水接触角、热力学稳定性及力学性能的影响。所得主要结论有:

a) 通过细乳液聚合的方法,成功制备了粒径在120~130 nm左右、PDI分布在0.1~0.3范围内,分散较为稳定的有机硅改性聚丙烯酸酯/有机颜料复合胶乳。其中短链有机硅接枝复合体系分散稳定性更好,单体转化率达99%以上,体系反应更完全。

b) 对比复合胶膜表面水接触角发现,短链有机硅接枝复合体系中硅元素能在胶膜表面富集得更均匀,表面接触角更大,可达114.2°左右,耐水性更好。

c) 研究热力学行为可以发现,有机硅改性聚合物壳层在热分解的温度范围(274~456℃)内,长链体系和短链体系的重量损失分别为82.90%及73.56%,表明短链有机硅更能均匀地接枝在聚合物/有机颜料复合粒子的表面,显著增加了复合乳胶膜的热力学稳定性。

d) 研究有机硅改性聚丙烯酸酯/有机颜料复合乳胶膜机械性能可以发现,短链有机硅接枝复合胶膜相较于长链有机硅接枝复合胶膜而言,断裂强度

较大,为 1.1×10^3 kPa,断裂伸长率较小,为 360%,获得了较好的力学性能。

参考文献:

- [1] Hao L Y, Wang R, Fang K J, et al. Utilizing cellulase as dispersant to prepare stable nano-pigment suspension and investigating its coloring performance on cotton fabrics[J]. *Advanced Powder Technology*, 2016, 27 (1): 164-170.
- [2] Haroun A A, Diab H A, Hakeim O A. Cellulosic fabrics printing with multifunctional encapsulated phthalocyanine pigment blue using phase separation method[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 146: 102-108.
- [3] Jiang S, Wang Y L, Sheng D, et al. Examination of the dyeing properties of pigment printing fabrics in a water-ethanol mixed solvent [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 153: 364-370.
- [4] Lin L. Mechanisms of pigment dispersion[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2003, 32(2): 78-88.
- [5] Ding Y Y, Ye M Q, Han A J, et al. Preparation and characterization of encapsulated C.I. pigment yellow 12 via ball-milling and mini-emulsion polymerization [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 117: 69-75.
- [6] Zhang K, Ye M Q, Han A J, et al. Preparation and properties of styrene-butyl acrylate resin co-encapsulated pigment red 48: 2 and oxidized polyethylene wax composite nanoparticles[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(38): 49150.
- [7] Li M, Zhang L P, Peng H Y, et al. Preparation of fluorescent pigment latex and its application on binder-free printing of cotton fabrics[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(6): 45826.
- [8] Hakeim O A, Fan Q G, Kim Y K. Encapsulation of Pigment Red 122 into UV-curable resins via a mini-emulsion technique[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2010, 39(1): 3-8.
- [9] Zhang J F, Li X F, Shi X H, et al. Synthesis of core-shell acrylic-polyurethane hybrid latex as binder of aqueous pigment inks for digital inkjet printing [J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2012, 22(1): 71-78.
- [10] 李伟翔, 易玲敏, 钟申洁, 等. 有机硅型杂化乳液的制备及其在棉织物防水整理中的应用[J]. *现代纺织技术*, 2020, 28(4): 78-83.
- [11] Eduok U, Faye O, Szpunar J. Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 111: 124-163.
- [12] Lei W W, Sun Y F, Huang B, et al. Synthesis and application of polyurethane-modified silicone as finishing agent for cotton fabric [J]. *Fibers and Polymers*, 2018, 19(5): 1024-1031.
- [13] Pukale D D, Bansode A S, Pinjari D V, et al. Development of nanoemulsion of silicone oil and pine oil using binary surfactant system for textile finishing [J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2017, 20 (5): 1061-1073.
- [14] Tian B Z, Zhang X W, Fan H. Synthesis of polyethylene-g-polydimethylsiloxane graft copolymers by copolymerization of ethylene with polydimethylsiloxane macromonomer [J]. *European Polymer Journal*, 2019, 118: 578-585.
- [15] Paiphansiri U, Reyes Y, Hoffmann-Richter C, et al. Soft core-hard shell silicone hybrid nanoparticles synthesized by miniemulsion polymerization; effect of silicone content and crosslinking on latex film properties[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2011, 64(8): 1054.
- [16] Du M, Wu Q, Zuo M, et al. Filler effects on the phase separation behavior of poly (methyl methacrylate)/poly (styrene-co-acrylonitrile) binary polymer blends [J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(9): 2721-2729.
- [17] Taguet A, Cassagnau P, Lopez-Cuesta J M. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano) fillers in polymer blends[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(8): 1526-1563.
- [18] Mamiya T, Katsurahara T, Oshikubo H. Film properties of silicone modified non-aqueous acrylic polymer dispersion[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2002, 45(2/3): 219-224.
- [19] 陈权胜, 吴明华, 张奇鹏, 等. 双端乙烯基聚硅氧烷改性聚丙烯酸酯胶膜的性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(11): 80-85.
- [20] Liang J Y, He L, Li W D, et al. Synthesis and analysis of properties of a new core-shell silicon-containing fluoroacrylate latex[J]. *Polymer International*, 2009, 58(11): 1283-1290.
- [21] Zou M X, Wang S J, Zhang Z C, et al. Preparation and characterization of polysiloxane-poly (butyl acrylate-styrene) composite latices and their film properties[J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(11): 2602-2613.

(责任编辑:刘国金)