

# KH560 改性醋丁纤维素水性乳液的制备与性能研究

闫海宁<sup>1</sup>, 苏秀霞<sup>1\*</sup>, 张 婧<sup>2</sup>, 尚青杨<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 咸阳职业技术学院, 陕西 咸阳 712000)

**摘要:**采用溶液聚合的方法引发醋酸丁酸纤维素(CAB)形成自由基,进而与丙烯酸(AA)、丙烯酸丁酯(BA)和 $\gamma$ -缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷(KH560)类单体接枝共聚合成 KH560 改性的醋丁纤维素水性乳液。考察了 KH560 质量分数和 AA 质量分数(占单体总质量)对涂层及其乳液各项性能的影响,并利用 X 射线衍射、动态机械分析和热重分析等测试方法对产物进行表征。结果表明,当  $w(\text{KH560})=7.5\%$ 、 $w(\text{AA})=26.8\%$  时,所得乳液呈乳白色且泛蓝光,单体转化率为 91.9%,平均粒径为 347 nm,能自然存放超过 3 个月,涂膜吸水率为 7.69%,抗拉强度为 13.6 MPa,撕裂伸长率为 306%,改性后的树脂综合了 CAB、丙烯酸酯和 KH560 的三重特性。

**关键词:**醋酸丁酸纤维素;KH560;接枝聚合;水性乳液

中图分类号:TQ352

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)06-0156-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.06.032

## Preparation and properties of KH560 modified cellulose butyl acetate aqueous emulsion

YAN Hai-ning<sup>1</sup>, SU Xiu-xia<sup>1\*</sup>, ZHANG Jing<sup>2</sup>, SHANG Qing-yang<sup>1</sup>

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology,

Xi'an 710021, China; 2.Xianyang Vocational Technical College, Xianyang 712000, China)

**Abstract:**The solution polymerization method is employed to initiate cellulose acetate butyrate (CAB) to form free radicals, which is then combined with acrylic acid (AA), butyl acrylate (BA) and  $\gamma$ -glycidoxy propyl trimethoxysilane (KH560) through monomer graft copolymerization to obtain KH560 modified cellulose butyl acetate aqueous emulsion. The effects of KH560 mass fraction and AA mass fraction (in total monomer mass) on the properties of the coating and its emulsion are investigated, and the products are characterized by X-ray diffraction, dynamic mechanical analysis and thermogravimetric analysis. The results show that when  $w(\text{KH560})=7.5\%$  and  $w(\text{AA})=26.8\%$ , the obtained emulsion is milky white and bluish, the monomer conversion rate is 91.9%, the average particle size is 347 nm, and the emulsion can be stored naturally for more than 3 months. The water absorption of the coating film is 7.69%, the tensile strength is 13.6 MPa, and the tear elongation is 306%. The modified resin combines triple characteristics of CAB, acrylate and KH560.

**Key words:**cellulose acetate butyrate; KH560; graft polymerization; aqueous emulsion

醋酸丁酸纤维素是以纤维素、醋酸和丁酸酐为基料经酯化反应而形成的热塑性高分子化合物<sup>[1]</sup>,作为添加剂广泛应用于涂料行业<sup>[2-3]</sup>。其可溶性范围广,能与多种合成树脂相溶,并且可以提高涂料耐黄变、耐冻裂性、缩短干燥时间<sup>[4-5]</sup>,是当代汽车、家具用漆和水性油墨等行业技术更新的重要组成部分<sup>[6]</sup>。由于醋丁纤维不溶于水,在使用过程中需要大量的有机溶剂溶解而导致 VOC 含量过高,造成严重的环境污染<sup>[7]</sup>。因此,制备绿色、环保的水性醋丁纤维乳液具有非常重要的意义。

KH560 具有可水解自聚交联、高模量、耐化学

性好等优点<sup>[8]</sup>,其链段中特有的 Si—O 键能(452 kJ/mol)远大于 C—O(345 kJ/mol)和 C—C(351 kJ/mol),结合得十分牢固稳定,这增强了其耐高温性<sup>[9]</sup>。同时,加入其会使纤维素分子发生一定程度的交联,所产生的范德华力对聚合物材料进行机械致密化,提高材料的耐水性、耐热性和力学性能等<sup>[10-11]</sup>。

笔者将水性醋丁纤维乳液的合成与改性同步进行,在乳液合成过程中加入 KH560 进行改性,并考察了 AA 及 KH560 质量分数对乳液及其涂膜性能的影响。并对其分散稳定性、对水的敏感性及涂膜

收稿日期:2021-06-22;修回日期:2022-03-30

基金项目:陕西省教育厅项目(21JK0971);陕西省科技厅项目(2022GY-170)

作者简介:闫海宁(1995-),男,硕士研究生,研究方向为天然高分子材料,1339488768@qq.com;苏秀霞(1964-),女,硕士,教授,研究方向为纤维素水性乳液的制备、无机纤维的软化增强及液晶生物传感器在生物检测中的应用,通讯联系人,suxiuxia@sust.edu.cn。

热稳定性进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

醋酸丁酸纤维素(CAB-381-0.5), 优级品, 美国伊士曼公司生产; 丙烯酸(AA, CP级)、乙二醇丁醚(AR), 国药集团化学试剂有限公司生产; 丙烯酸丁酯(BA), AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 过氧化苯甲酰(BPO), AR, 广州化学试剂厂生产; 三乙胺(TEA)、KH560, AR, 山东优索化工科技有限公司生产; 乙酸乙酯, AR, 天津市富宇精细化工有限公司生产。

AI-7000-NGD型伺服材料多功能高低温控制试验机, 高特威尔(东莞)有限公司生产; STA7200RV型热重分析仪, 日本株式会社日立高新技术科学生产; Nano-ZS型纳米粒度表面电位分析仪, 英国Malvern公司生产; JEM-2100型六硼化镧透射电子显微镜, 日本电子公司生产; Verios 460型高分辨场发射扫描电镜, 美国FEI公司生产; D8 Advance型原位X-射线衍射仪、27D-76275型傅里叶变换红外光谱仪, 德国Bruker公司生产。

### 1.2 KH560 改性醋丁纤维素水性高分子乳液及其胶膜的制备

#### 1.2.1 乳液的合成

将3.5 g 醋酸丁酸纤维素、14.0 g 乙酸乙酯和7.0 g 乙二醇丁醚置于带有恒压滴液漏斗、电动搅拌器和球形冷凝管的250 mL三口烧瓶中, 启动搅拌器在45℃下低速(300 r/min)搅拌20 min, 直至纤维素全部溶解(澄清透明状)。缓慢升温至75℃, 加入0.06 g 引发剂(BPO)并保温20 min(N<sub>2</sub>保护); 升温至85℃, 滴加3.6 g AA、1.82 g BA、1.01 g KH560、7 g 乙二醇丁醚和0.11 g BPO的均匀单体混合物(2 h内滴完), 保温1 h; 降温至80℃, 加入0.05 g BPO继续保温1 h; 降温到45℃以下, 用三乙胺将体系的pH中和至7~8之间; 搅拌40 min后滴加60 mL超纯水(30 min内滴完), 高速搅拌(3 500 r/min)1 h使产物完全分散。待反应结束后, 将此乳液进行减压蒸馏, 除去有机溶剂, 即得醋丁纤维素水性乳液。

#### 1.2.2 醋丁纤维素水性乳液的合成

合成步骤同1.2.1, 体系中不加KH560制备醋丁纤维素水性乳液。

#### 1.2.3 涂膜的制备<sup>[12]</sup>

为了后续测试要求, 涂膜的厚度须控制在1 mm

左右, 即将适量乳液倒入干净的聚四氟乙烯板中均匀铺展, 在室温下通风干燥24 h后置于恒温干燥箱中继续干燥12 h(温度设定为40℃), 取出涂膜, 放入干燥器中待测。

### 1.3 结构表征与性能测试

#### 1.3.1 贮藏稳定性分析<sup>[13]</sup>

参照GB/T 11175—2002, 将乳液盛入试样瓶内, 在室内放置90 d, 观察其外观变化(存放期间每隔3 d做1次记录, 室内平均温度控制在20℃左右)

#### 1.3.2 FT-IR 分析<sup>[14]</sup>

利用红外光谱仪对乳液结构进行表征, 波长范围为600~4 000 cm<sup>-1</sup>(氯化钠晶片法)。

#### 1.3.3 单体的转化率

本实验中, 单体转化率的计算式如下:

$$Y = [(M \times S - B) / W] \times 100\% \quad (1)$$

式中: Y为单体的转化率, %; M、B、W分别为总投料量、不挥发份质量和单体质量, g; S为树脂的固含量, %。

#### 1.3.4 乳液粒径及其分布

在测试前用超纯水将乳液稀释至800倍, 并超声0.5 h, 采用纳米粒度仪测试乳液的平均粒径及分布情况(测试温度为25℃)<sup>[15]</sup>。

#### 1.3.5 热重分析

温度范围为30~600℃, 升温速率设定为10℃/min, 每次样品质量固定在(6±0.1) mg, 气氛为N<sub>2</sub>。

#### 1.3.6 涂膜吸水率及耐乙醇性

准备质量各为W<sub>0</sub>的2块涂膜(2 cm×2 cm), 室温下分别放入装有水、乙醇的烧杯中浸泡24 h, 取出后擦干净表面残余液体并称量, 质量分别记为W<sub>1</sub>、W<sub>2</sub>; 则

$$\text{涂膜吸水率} = [(W_1 - W_0) / W_0] \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{溶胀度} = [(W_2 - W_0) / \rho_0 + W_0 / \rho_1] / W_0 / \rho_1 \quad (3)$$

式中: ρ<sub>0</sub>为乙醇密度; ρ<sub>1</sub>为膜密度<sup>[16]</sup>。

#### 1.3.7 力学性能测试

采用伺服材料多功能高低温控制试验机并依据GB/T 1040—2006中所述的方法对涂膜的抗拉强度和撕裂伸长率进行测试, 每个样品测3~5组数据取平均值(测试前将涂膜制成哑铃状样条, 拉伸速率设定为50 mm/min)。

#### 1.3.8 XRD 分析

利用X射线衍射仪对样品进行测试, 角度范围设定为5~60°。

### 1.3.9 乳液粒子微观形貌

利用透射电镜(TEM)进行观测(测试前将待测乳液用超纯水稀释,超声 0.5 h 并用质量分数为 2% 的磷钨酸染色剂对其染色)。

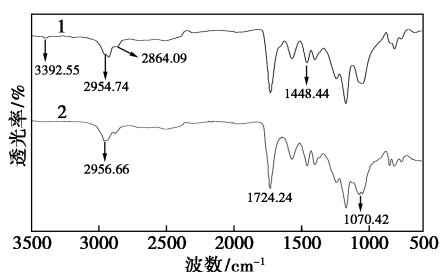
### 1.3.10 SEM 分析

为了能够直观地体现改性前后涂膜所发生的变化,用高分辨场发射电镜对喷金后涂膜的表面及断面形貌进行观察(加速电压为 2 kV)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 分析

KH560 改性前后乳液的 FT-IR 谱图如图 1 所示



1—改性前;2—改性后

图 1 改性前后水性醋丁纤维乳液的 FT-IR 曲线

从图 1 谱线 1 中可以看出,3 392.55  $\text{cm}^{-1}$  附近为 CAB 中—OH 的吸收峰,也可能是与 AA 未完全反应的—OH 的叠加。2 954.74、2 864.09  $\text{cm}^{-1}$  和 1 448.44  $\text{cm}^{-1}$  分别为—CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub> 和—CH 键的伸缩振动峰,在 1 580~1 650  $\text{cm}^{-1}$  和 3 000~3 100  $\text{cm}^{-1}$  (C=C 键)处都没有吸收峰,说明丙烯酸酯单体都参与了自由基共聚反应。从图 2 谱线 2 中可以看出,1 070  $\text{cm}^{-1}$  出现 Si—O 键的骨架振动峰<sup>[17]</sup>,说明共聚物分子中含有有机硅成分,在 913~916  $\text{cm}^{-1}$  范围内未出现环氧基的特征吸收峰,表明有机硅氧烷成功开环参与了接枝共聚反应。另外,3 392  $\text{cm}^{-1}$  附近的—OH 吸收峰消失或者减弱,说明 CAB 中更多的—OH 参与了反应或者 AA 反应更加完全,其余 1 724、2 956  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别是 C=O 键、CH<sub>2</sub> 键的特征吸收,这些均为丙烯酸聚合物的特征吸收<sup>[18]</sup>。

### 2.2 未改性水性 CAB 乳液稳定性及其涂膜水性、耐乙醇性分析

AA 质量分数对未改性水性 CAB 乳液性能的影响如表 1 所示。

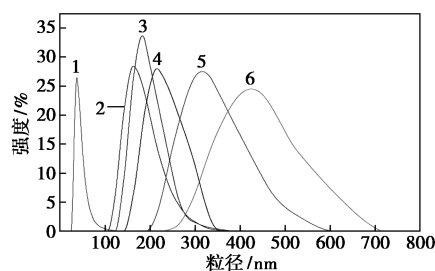
表 1 AA 质量分数对未改性水性 CAB 乳液性能的影响

$w(\text{AA})/\%$	外观	稳定性	吸水率/ %	乙醇溶胀率/ %
19.6	澄清、无蓝光	≤10 d 凝胶	13.5	10.3
23.2	米白色、微蓝光	≤40 d 凝胶	17.0	14.8
26.8	浅白色、泛蓝光	≥3 个月	21.3	17.6
30.4	乳白色、泛蓝光	≥4 个月	29.6	21.2
34.0	乳白色、蓝光足	≥4 个月	完全溶胀	—

由表 1 可知,亲水剂(AA)质量分数对乳液和涂膜的性能都有较大影响。当  $w(\text{AA})$  由 19.6% 增大至 34% 时,乳液外观由澄清、无蓝光到乳白色、蓝光强的变化趋势,乳液稳定性、涂膜吸水率和乙醇溶胀率也得到相应提升。另外,醋酸丁酸纤维素的活性点空间位阻较大,增加了引发丙烯酸共聚的困难,当羧基含量较低时醋丁纤维分子链上的接枝单体太少,导致中和成盐后水溶性差;随着亲水基团的数量增加,丙烯酸与醋丁纤维接枝程度相应提高,使得成盐水溶性良好,但是 AA 的质量分数不能一味增大,过高的质量分数促使分子链的亲水性直线上升,从而减少链与链之间的相互缠绕<sup>[19]</sup>,导致成膜密度下降,减弱了涂膜的耐水性及耐乙醇性。综合以上结果,丙烯酸的适宜质量分数为 26.8%。

### 2.3 KH560 质量分数对乳液粒径影响

保持 AA 质量分数不变,KH560 质量分数对乳液粒径分布的影响如图 2 所示。



1— $w(\text{KH560})=0\%$ ;2— $w(\text{KH560})=3.5\%$ ;  
3— $w(\text{KH560})=5.5\%$ ;4— $w(\text{KH560})=7.5\%$ ;  
5— $w(\text{KH560})=9.5\%$ ;6— $w(\text{KH560})=11.5\%$

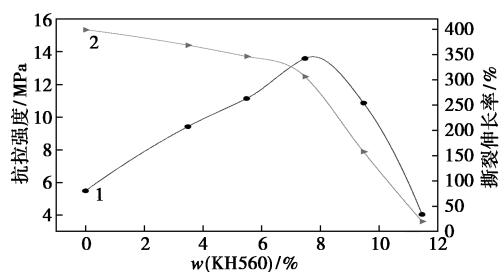
图 2 KH560 质量分数对乳液粒径分布的影响

由图 2 可知,随着 KH560 质量分数从 3.5% 增加至 11.5%,粒径分布曲线逐渐变宽,说明随着 KH560 质量分数的升高,粒径随之变大。当  $w(\text{KH560})=0\%$  时平均粒径最小(88.79 nm),分散系数  $PDI=0.066$ 。这是因为在形成水性分散体时,

憎水的醋丁纤维分子链被亲水性羧酸盐基团所包裹,使得乳液颗粒均匀地分散在水中,最终乳液颗粒数目增加,平均粒径相应减小<sup>[20]</sup>。但当 KH560 质量分数过高时,乳液粒径和分散系数同时增大,因为过多的硅氧烷基团与丙烯酸中的 COO<sup>-</sup> 基团反应会消耗掉部分亲水基团,同时硅烷偶联剂的交联作用使产物之间的网络结构增大,形成体积较大的分散相颗粒,仅靠剪切力不足以使其完全分散开来,因此乳液粒径相应变大,所以 KH560 的质量分数应控制在一个合理的范围。

#### 2.4 涂膜力学性能分析

当  $w(\text{AA}) = 26.8\%$  时, KH560 质量分数对涂膜机械性能的影响如图 3 所示。



1—抗拉强度;2—撕裂伸长率

图3 KH560 质量分数对涂膜机械性能的影响

从图 3 中可以看出,随着 KH560 的质量分数由 0 增至 7.5%,涂膜的抗拉强度也随之提高,超过 7.5% 后出现了断崖式下降。而涂膜的撕裂伸长率一直处于下降趋势,但在 KH560 的质量分数达到 7.5% 后同样进入了高速下滑区。一方面,少量的硅氧烷基团可以增加乳液粒子的交联度,使得各分子链间的距离和链长度缩短,减少了分子的形变;另一方面,在高聚物分子中引入离子基团增强了分子之间的作用力,这对提高涂膜性能有利,但是过多的硅氧烷参与反应会消耗掉大量的—COOH,造成乳化困难、无法均匀分散,抗拉强度反而降低。综合考虑, KH560 的质量分数为 7.5% 时涂膜的机械性能最佳,此时,抗拉强度为 13.6 MPa,撕裂伸长率为 306%。

#### 2.5 单体转化率的计算

树脂的单体转化率计算结果如表 2 所示。

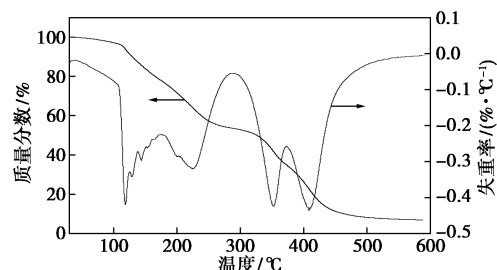
表 2 树脂的单体转化率

总投料质量/ g	不挥发份质量/ g	单体质量/ g	树脂固含量/ %	转化率/ %
10.04	3.61	6.54	95.8	91.9

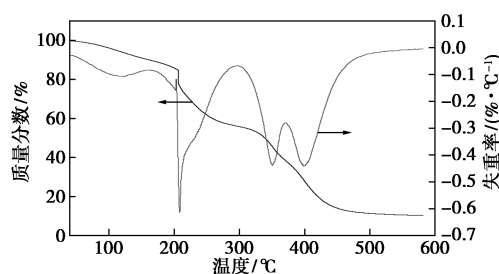
在最佳配比下,根据式(1)计算得出树脂的单体转化率为 91.9%。

#### 2.6 TGA 分析

改性前后水性 CAB 树脂的 TG-DTG 图如图 4 所示。



(a) 改性前



(b) 改性后

图4 改性前后水性 CAB 涂膜 TG-DTG 曲线

通常聚合物分子链上各基团的结构、相对分子质量和耐热性能决定其热稳定性。从图 4 可知,树脂含 KH560 前后的 TG 分析结果明显不同,未含硅树脂在 113°C 之前的分解是由于树脂在干燥过程中残留的水分和一些小分子物质的挥发所造成,含硅树脂的初始分解温度比未改性树脂升高约 95°C,在 207°C 左右开始出现大量分解,是由于丙烯酸树脂的断裂与分解。另外,在失重率 0.6% 以后,含硅样品的 TG 曲线位于未改性树脂的上方,同样失重率下其分解温度均比未改性样品高,且其热分解速率明显小于未改性树脂,说明含硅树脂质量保持率高于未含硅树脂,热稳定性也得到提高。从结构上分析认为,将 KH560 加成共聚到纤维素分子链上,促使乳液粒子内聚能的密度下降,分子链的柔软度增加;又因为共聚物中存在部分交联,在固化过程中可以提高树脂的交联程度,形成更为致密三维网状结构。总的效应表现为含硅树脂具有更高的耐热性和热稳定性,因此可以满足普通场所的使用要求。

#### 2.7 乳液的微观结构

水性醋丁纤维乳液是通过溶液聚合反应向 CAB 分子链中引入亲水基(—COOH)的一种 O/W

型高分子乳液,疏水的醋丁纤维分子链相互缠绕形成核状结构被亲水性的羧酸盐所包裹,从而在水中均匀稳定地分散,结构模型如图 5 所示。

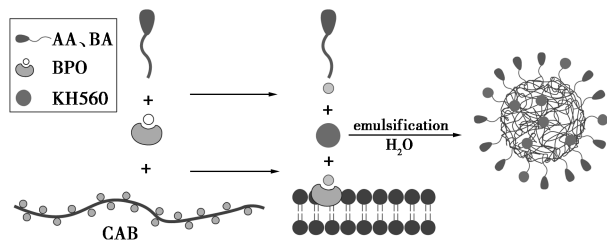
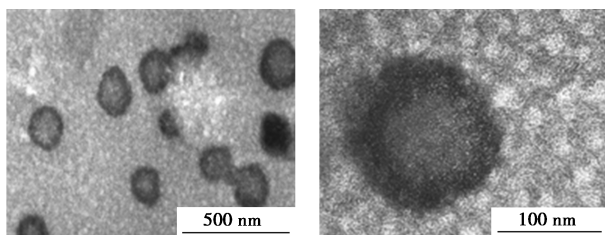


图 5 乳液粒子微观结构模型

最佳工艺条件下制备的乳液 TEM 图如图 6 所示。由图 6 中可以看出,该乳液颗粒呈球状核壳结构,粒径大小比较均匀,其中一部分的乳液粒子出现了连接及团聚现象,说明改性后乳液的交联度得到了提升;另一方面,其离子结构与图 5 的模型基本一致,进一步证明水性醋丁纤维乳液粒子为 O/W 型核壳结构。



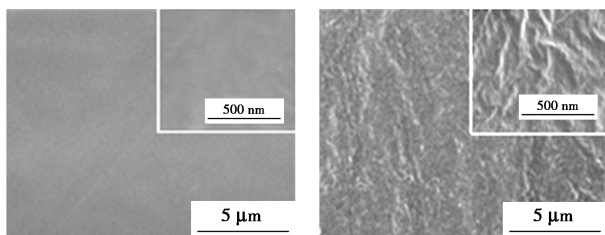
(a) 乳液粒子整体形貌

(b) 单个乳液粒子形貌

图 6 改性后乳液的 TEM 图

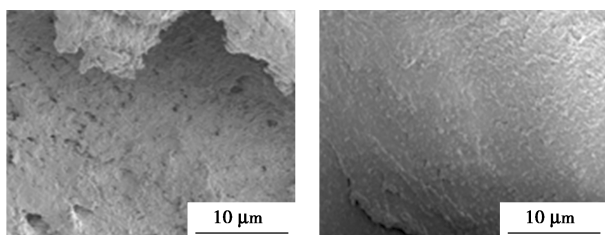
### 2.8 SEM 分析

改性前后涂膜的表面与断面形貌图如图 7 所示。



(a) 不含 KH560 表面

(b) 含 KH560 表面



(c) 不含 KH560 断面

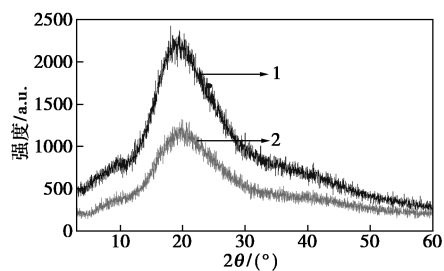
(d) 含 KH560 断面

图 7 涂膜的扫描电镜图

从图 7(a)、图 7(b)中可以看出,改性前后涂膜的表面形态在微米尺度上观察到两者都是平坦的,不存在预聚体。继续放大到纳米尺度下观察发现,含 KH560 涂膜表面有细微海岛结构,平整度不佳,而不含 KH560 的醋酸丁酸纤维素涂膜表面平整度依旧良好,这是由于未加 KH560 时较多的亲水基团连接在纤维素分子链上,使其均匀地分散在水中,从而形成粒径较小的乳液,所形成的薄膜表面光滑。由图 7(c)、图 7(d)可知,不含 KH560 涂膜断面存在诸多大小不一的孔洞且质地疏松,而含 KH560 涂膜断面比较细腻,分子排列紧凑,这是由于 KH560 的加入使得纤维素分子发生了一定程度的交联,从而提高了涂膜的耐水性。

### 2.9 涂膜的 XRD 分析

$w(\text{KH560}) = 7.5\%$ 、 $w(\text{AA}) = 26.8\%$  时涂膜的 XRD 谱图如图 8 所示。



1—无 KH560;2—含 KH560

图 8 改性前后涂膜的 XRD 图

从图 8 可知,未改性树脂在  $2\theta = 10^\circ$  和  $2\theta = 20^\circ$  附近有 2 个弥散峰,说明不含 KH560 的树脂链段具有一定的结晶性。而加入 KH560 后的树脂没有出现特别尖锐的峰,在  $2\theta = 20^\circ$  的峰明显减弱,宽泛的背景散射区域表示其无定形性质或非结晶结构<sup>[21-22]</sup>。这是因为部分 KH560 发生了水解形成 Si—OH 基团,在一定条件下与硅氧烷进行硅醇缩合形成了网络结构,使得分子链段从有序变得无序,从而导致分子的结晶性受到一定程度的破坏。

### 3 结论

(1) FT-IR、TEM 和 SEM 分析结果表明, KH560 参与了接枝聚合反应,在最佳配比下单体的转化率为 91.9%。

(2) 在实验过程中, KH560 和丙烯酸的质量分数是决定乳液和涂膜性能的关键因素,当两者的质量分别占单体总质量的 7.5% 和 26.8% 时,乳液的贮藏周期超过 3 个月,涂膜的抗拉强度为 13.6

MPa, 撕裂伸长率为 306%, 且乳液颗粒形状比较规则, 呈 O/W 型的核壳结构, 改善了以往水性醋丁纤维涂膜耐水性差的问题。

(3) 改性后的纤维素分子链在 KH560 的作用下发生了交联缠绕, 结晶度大幅度下降, 涂膜吸水率最低为 7.69%, 同时具有更好的热稳定性。但是表面形貌观察到有微海岛结构, 一定程度上限制了其应用范围, 因此还需对乳液做进一步的改性研究, 获得平整度好、耐水性更高的涂膜。

### 参考文献

- [1] 杨武, 鲁文杰, 赵磊. 增塑性光固化醋酸丁酸纤维素酯的合成与应用[J]. 广东化工, 2010, 37(4): 97-99.
  - [2] Wei Y Y, Luo Y W, Li B F, et al. Water-soluble UV curable urethane methyl acrylate coating: Preparation and properties[J]. Journal of Zhejiang University Science, 2004, 5(8): 906-911.
  - [3] Huang B W, Huang B F, Du G P, et al. Synthesis of a novel UV-curable prepolymer polypropyleneglycol diglycidyl ether diacrylate[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2008, 23(4): 495-498.
  - [4] Son W K, Ji H Y, Park W H. Antimicrobial cellulose acetate nanofibers containing silver nanoparticles[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65(4): 430-434.
  - [5] Ma S, Song G, Fe N N. Preparation and characterization of self-emulsified waterborne nitrocellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(1): 36-40.
  - [6] 柴多里, 张小翠, 崔庆飞. 微波辅助合成醋酸丁酸纤维素的研究[J]. 广州化工, 2011, 39(15): 92-94.
  - [7] Funke W. Problems and progress in organic coatings science and technology[J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 31(1-2): 5-9.
  - [8] Cai C, Xu Z, Niu X, et al. Preparation of water-tolerant UV-curable  $\text{Si}_x\text{O}_y(\text{OH})_z/\text{PA}$  aqueous dispersion films[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(43): 15124-15130.
  - [9] Ming Z, Zhang L, Wang N, et al. Miscibility and properties of blend membrane of waterborne polyurethane and carboxymethylchitin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 90(5): 1233-1241.
  - [10] Park H, Yang I, Wu J, et al. Synthesis of silicone-acrylic resins and their applications to superweatherable coatings[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 81(7): 1614-1623.
  - [11] Mese A, Guzel K G. Effect of storage duration on the hardness and tensile bond strength of silicone- and acrylic resin-based resilient denture liners to a processed denture base acrylic resin[J]. Journal of Prosthetic Dentistry, 2008, 99(2): 153-159.
  - [12] 徐文总, 张丙亮, 聂祝婷, 等. 含氟、硅丙烯酸酯改性水性聚氨酯乳液的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(5): 70-73.
  - [13] 苏秀霞, 张蓉, 张婧, 等. 聚丙烯酸接枝共聚水性硝化纤维的合成与性能[J]. 精细化工, 2019, 36(3): 38-44.
  - [14] 苏秀霞, 陈卓, 张鑫. 含氟丙烯酸酯改性水性硝化纤维乳液的制备及其性能[J]. 精细化工, 2017, 34(8): 942-948.
  - [15] 晏春苗. 氨基磺酸盐型水性醋酸纤维乳液的制备与性能[J]. 精细化工, 2019, 36(12): 2400-2405, 2430.
  - [16] 王艳皎. 室温自交联丙烯酸树脂乳液制备及涂膜性能[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012.
  - [17] Liu X J, Lin W W, Tao X L, et al. Preparation and properties of transparent coating for polyacrylates copolymer modified with organosilicon[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2006, 22: 211-213, 218.
  - [18] Yuan G, Zhou Y, Zhang X, et al. Synthesis and characteristics of graft copolymers of poly (butyl acrylate) and cellulose with ultrasonic processing as a material for oil absorption[J]. Bioresources, 2011, 7(1): 135-147.
  - [19] Bulacu M I. Molecular dynamics studies of entangled polymer chains[D]. City of Groningen: University of Groningen, 2008.
  - [20] Wu J, Chen D. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane based on aliphatic diamine sulphonate and liquefiable dimethylol propionic acid[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 118: 116-121.
  - [21] Bhat D K, Kumar M S. Biodegradability of PMMA blends with some cellulose derivatives[J]. Journal of Polymers & the Environment, 2006, 14(4): 385-392.
  - [22] Elizalde-Pena E A, Flores-Ramirez N, Luna-Barcenas G, et al. Synthesis and characterization of chitosan-g-glycidyl methacrylate with methyl methacrylate[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(9): 3963-3969. ■
- (上接第 155 页)
- [4] Wu Z H, Steel K M. Demineralization of a UK bituminous coal using HF and ferric ions[J]. Fuel, 2007, 86: 2194-2200.
  - [5] Hamamci C, Kahraman F, Dv Z M Z. Desulfurization of southeastern anatolian asphaltites by the meyers method[J]. Fuel Processing Technology, 1997, 50: 171-177.
  - [6] Ehsani, Mohammad R. Desulfurization of tabas coals using chemical reagents[J]. Chemical Engineering Department, 2006, 25(2): 652-659.
  - [7] Hamersma J W, Kraft M L, Koutsoukos E P, et al. Chemical removal of pyritic sulfur from coal[J]. Pollution Control and Energy Needs, 1974, 6: 69-79.
  - [8] Onganer Y, Kocakerim M M, Alkan M. A kinetic study of Meyers' desulphurization of asphaltite[J]. Fuel, 1989, 68(8): 1043-1047.
  - [9] Antonijević M M, Dimitrijević M, Janković Z. Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid[J]. Hydrometallurgy, 1997, 46(1): 71-83.
  - [10] Dimitrijević M, Antonijević M M, Dimitrijević V L. Investigation of the kinetics of pyrite oxidation by hydrogen peroxide in hydrochloric acid solutions[J]. Minerals Engineering, 1999, 12(2): 165-174.
  - [11] 刘松, 张明旭, 黄少飞. 微波氢氧化钠联合脱硫及机理分析[J]. 煤炭转化, 2016, 39(1): 92-96.
  - [12] 马岩.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  氧化脱除煤中无机硫的研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2014, 40(5): 24-28.
  - [13] 徐永亮, 荆国松, 王兰云, 等. 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐与双氧水用于煤脱硫试验研究[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2018, 37(6): 22-29.
  - [14] 刘志宏, 严晓晖, 蒋荣英, 等. 硝酸“催化”分解黄铁矿的动力学研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1993, (6): 760-765.
  - [15] Yang R T, Das S K, Tsai B M C. Coal demineralization using sodium hydroxide and acid solutions[J]. Fuel, 1985, 64: 735-742.
  - [16] Erşahan H, Boncukçuoğlu R, Kocakerim M M. Elemental sulfur formation in the Meyers coal desulfurization process[J]. Fuel, 1995, 74: 1682-1686. ■