

阳离子型聚丙烯酸酯乳液的研究进展

徐丽丽, 马凤国

(青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:阳离子型聚丙烯酸酯乳液作为一种新型聚合物乳液,因带有正电荷的特点而适用于较多行业。主要讲述了阳离子型聚丙烯酸酯乳液近来在国内外的研究,及对乳液有较大影响的乳化体系及功能性单体,简要概括了聚合机理,并简述了其应用及展望。

关键词:阳离子型聚丙烯酸酯乳液; 乳化体系; 功能性单体; 聚合机理

中图分类号: TQ630.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)12-0045-05

Progress of cationic polyacrylate emulsion

XU Li-li, MA Feng-guo

(Key Laboratory of Rubber-Plastics (QUST), Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: As a new type of polymer, cationic polyacrylate emulsion is applied in various fields due to its positive charge feature. The development of cationic polyacrylate emulsion at home and abroad is introduced. The emulsification systems and the functional monomers which greatly affect the resulting cationic polyacrylate emulsion are presented. The polymerization principle is also described. Finally, the development prospect is proposed.

Key words: cationic polyacrylate emulsion; emulsification system; functional monomer; mechanism of polymerization

20世纪50年代,有报道利用含季铵盐基团的单体制得阳离子型聚合物乳液,60年代后开始逐渐发展。由于阳离子型乳液聚合物自身或胶粒带有正电荷,而大多数的织物纤维、纤维素纤维、废水污染物、纸张等表面带有负电荷,两者中和使其具有很好的结合性与黏附性,除此之外,阳离子型聚丙烯酸酯乳液还具有防腐、杀菌、抗静电的作用,从而在皮革、废水处理、造纸、涂料、织物整理^[1-4]等领域有广泛应用。然而,阳离子型聚丙烯酸酯乳液较非离子及阴离子型乳液发展较为缓慢,主要原因为固含量设计较高,会严重影响乳液的稳定性;对于阳离子型乳液聚合,乳化体系及引发体系要求较为苛刻,搭配得当才能制得稳定乳液。目前,大多数的阳离子乳液固含量偏低,使得乳液的丰满度受到影响^[5],因而不能得到广泛应用,阻碍了其发展。所以,当前最棘手的问题是如何制得高固含量、高稳定性的阳离子乳液。

对于合成阳离子型聚丙烯酸酯乳液主要有3种方式:一是加入阳离子乳化剂合成,此种乳液乳胶粒带有正电荷;二是用非离子型乳化剂,加入含铵盐类阳离子或氨基基团的乙烯基单体进行反应,此种乳液中聚合物带有正电荷;三是在阳离子型乳化剂存在的条件下,加入阳离子单体反应,乳液中乳胶粒及聚合物皆带有正电荷。本文中主要从乳化体系及功能性单体2个方面来探讨阳离子乳液的进展,并就其聚合机理及应用做简要概述。

1 乳化体系

乳化剂是乳液聚合体系中的重要组分,对乳液聚合的动力学有显著影响,并且会对聚合物的表面性能、耐水性能、电性能及光性能等有很大影响。所以选择对聚合物乳液体系既有着有效的稳定作用,又不影响聚合反应的乳化剂对制备稳定乳液有重要意义。阳离子型聚合物乳液中常用的乳化体系主要包括脂肪胺类阳离子型乳化剂、可聚合型阳离子乳化剂及复配乳化体系。

1.1 脂肪胺类季铵盐阳离子型乳化剂

阳离子型乳化剂是指分子在溶于水后发生电离,亲水基端带有正电荷,且大部分是含氮阳离子,还有较少一些是含硫或磷阳离子,亲油基端则一般为长链烃基。脂肪胺类阳离子型乳化剂为弱酸盐,适合在酸性条件下使用,在碱性环境中胺会游离出来使其失去活性,所以使用条件受到限制。而季铵盐类在酸性或碱性的介质中都会溶解,并且解离为带有正电荷的离子,所以在合成阳离子乳液中占有重要地位,应用广泛,用量较大。

Kong等^[6]在合成苯乙烯与丙烯酸丁酯共聚的阳离子乳液时,使用了季铵盐类乳化剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),并就其用量探讨了对一次投料及半连续投料方式合成乳液的影响。对于一次投料,聚合速率在前90 min明显增大,之后趋于平缓。

对于半连续投料,由于处于单体饥饿状态,聚合速率一直趋于增长。且随着 CTAB 量的增多,此 2 种方式合成的乳液粒径都会有所减小, ζ 电势稍有增大,并发现 ζ 电势与乳液固含量呈正比关系。Yang^[7] 利用阳离子乳化剂 1631 即十六烷基三甲基氯化铵与非离子型乳化剂 AEO-9 及含氟乳化剂 FSA 复配使用,找到最佳含量配分别为 1.75%、1.25%、0.08% 时,合成了转化率为 92.5%,粒径为 142 nm,成膜后与水的接触角达到 94.0° 的阳离子型含氟丙烯酸酯乳液。

1.2 可聚合型阳离子乳化剂

可聚合型阳离子乳化剂不仅具有亲水亲油结构,还具有双键结构,能够参与聚合反应,解决了乳化剂乳液后续处理的难题。而且可聚合型乳化剂是通过化学键连接到聚合物表面上,因而乳化剂不会迁移导致凝聚,使乳液稳定性提高,并且乳胶膜的耐水性相应提高。

Xu 等^[8] 在合成阳离子型含氟丙烯酸酯乳液时,利用了一种新型阳离子可聚合乳化剂马来酸双酯十八烷基聚(乙烯氧基)20 醚-乙烯三甲基氯化铵(R303),结构如图 1 所示。R303 中的醚基为亲水性基团,可以促进其在乳胶粒表面形成厚水层,抑制凝胶的产生,提高转化率;此外,R303 赋予乳胶粒表面带有正电荷的双电层,乳液电解液稳定性。当 R303 的含量较少时,胶束少,成核乳胶粒少,单体液滴不稳定易聚结,导致产生分布宽且粒径较大乳液;随着 R303 含量增多,胶束量增多,成核乳胶粒增多,得到分布窄粒径小的乳液。

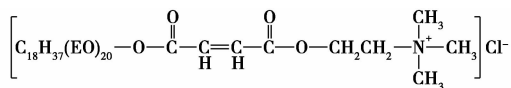


图 1 R303 的结构式

Jin 等^[9] 利用甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和溴化十六烷的亲核反应合成了可聚合阳离子乳化剂甲基丙烯酰氧乙基十六烷基三甲基溴化铵(DMHB),结构如图 2 所示。由于 DMHB 可以与单体发生共聚,并且可以防止迁移,对于聚合速率及聚合物分子量无负面影响,所以提高乳液稳定性。同时探索了其用量对阳离子乳液制备的影响。随着 DMHB 含量的增大,乳液平均粒径减小,粒径分布更加均匀, ζ 电势和表面电荷密度皆增大,进一步提高了乳液稳定性。

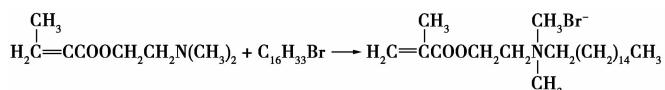


图 2 合成 DMHB 反应式

1.3 阳/非离子型乳化剂复配

就阳离子型聚丙烯酸酯乳液的制备而言,阳离子型乳化剂是其乳化体系中尤为重要的一部分,若单独使用阳离子型乳化剂较易凝聚,而非离子型乳化剂耐电解质性好,可与阳离子型乳化剂产生协同作用,从而发挥其乳化性能,制得稳定乳液。

郭能民等^[10] 在制备核壳型阳离子丙烯酸酯硬挺剂时,发现单独采用离子型乳化剂会使乳胶粒表面带有一层同质电荷,使得乳胶粒表面的乳化剂离子间产生很大静电斥力,从而降低了乳胶粒表面与乳化剂的结合度,致使乳液不稳定。而采用离子型和非离子型乳化剂复配使用,由于非离子型乳化剂具有静电屏蔽的作用,且 2 类乳化剂交替吸附在乳胶粒表面,增大乳化剂离子间距离,从而使乳胶粒表面的静电张力大大减小,乳胶粒表面与乳化剂的结合度有较大提升,最终制得稳定乳液。Xu 等^[11] 采用种子乳液聚合,利用 DFMA(甲基丙烯酸十二氟庚酯)/BA/DM(甲基丙烯酸二甲胺乙酯)/HpA(2-羟丙基丙烯酸酯)聚合制得一种新型的阳离子含氟聚丙烯酸酯乳液,使用了复合乳化剂阳离子型乳化剂十八烷基三甲基氯化铵(1831)和非离子乳化剂脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9),并且其配比为 1831/AEO-9 = 1/2,实验表明,该产品具有均匀的球形核壳结构,平均粒径为 126 nm。于跃等^[12] 以 BA/MMA/DM(甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)/DMC(甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵)为单体,当阳离子型乳化剂十六烷基三甲基氯化铵(1631)和一种非离子乳化剂复配使用,乳化剂最佳用量为质量分数 2.5% 时,制得稳定的阳离子丙烯酸酯乳液。这说明乳化剂用量过低,不足以包裹液滴,易产生较粗粒径且形成凝胶;用量过多,则产生过多胶束,体系黏度升高难以排热,最终导致乳液不稳定,所以合成乳液时要探索乳化剂最佳用量。

2 功能性单体

在制备阳离子型聚丙烯酸酯乳液时,常常加入一些功能性单体,如具有亲水性的共聚单体、两亲性聚合物、具有表面活性的单体^[13-14] 等,以赋予乳液一定的强度及附着力功能等。在阳离子型丙烯酸酯乳液的制备过程中主要包含 2 种功能性单体,带有正电荷的阳离子性单体和带有特殊结构的功能性单体。

2.1 阳离子性单体

阳离子单体具有活性基团,是制备阳离子型乳液较为常见且用量较多的单体。目前应用较多的主

要有铵盐类阳离子单体、叔铵盐类阳离子性乙烯基单体。未添加阳离子型单体制得的乳液,其表面电荷主要是靠乳化剂吸附在乳胶粒表面,无化学键连接易解吸。而添加阳离子型单体的乳液具有活性与其他单体共聚,从而赋予乳液较好稳定性,使得乳液稳定性大大提高。

2.1.1 铵盐类阳离子单体

一般常用铵盐类阳离子单体主要有以下几种:二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)、甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵(MBDAC)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、二乙基二烯丙基氯化铵(DEDAC)、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)、甲基丙烯酰氧乙基二甲基丁基溴化铵(DMB)、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(AETMAC)、乙烯基苄基三甲基氯化铵(VBTMAC)、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(MATMAC)等。

Li^[15]探索了不同含量的阳离子单体 DMDAAC 对含氟丙烯酸酯乳液影响。最终发现,随着其含量的增加,粒径存在最小值。而 zeta 电位一直趋于增加;当其质量分数 < 2.5% 时粒径呈单峰分布, > 2.5% 时为双峰分布。Wang 等^[16]利用 DMC 为阳离子单体制得具有核壳结构的含氟苯丙乳液。随着 DMC 用量增多,水溶性阳离子单体浓度增大,成核速率变快,粒子数目增多,以乙醇作为共溶剂,种子半连续乳液聚合方式制得了稳定、粒径小、具有核壳结构的阳离子型含氟苯丙乳液。通过调节 DMC 及乙醇的不同含量得出结论:当 DMC 质量分数为 6.0%、乙醇质量分数为 7.5% 时,可以得到稳定乳液。Wang 等^[17]运用一种新的合成方法制备了阳离子型氟碳无皂乳液,着重介绍了不同含量的阳离子型单体 DMC 对乳液的影响。其中 DMC 的加入使分子链上的亲水链段以强共价键相连,避免了一般乳化剂在乳液聚合中易迁移的现象,而且减少了聚合物与水相界面间的吉布斯自由能,赋予乳液高固含量、耐温性、耐有机溶剂、耐无机盐等性能。随 DMC 含量的增大,乳液稳定性提高,可能原因是随着 DMC 含量增大,预聚物有更好的乳化性能,而且乳液聚合生成的共聚物因含有大量 DMC,所以有强的静电排斥作用,使乳液稳定性提高。当 DMC 用量多时乳液粒径会相应减小,这是因为亲水性单体 DMC 用量越大,均相成核越多,产生更多乳胶粒,此外,更多的 DMC 加入到含氟丙烯酸酯分子中,提高了相容性,使乳液粒径减小。Jose 等^[18]研究发现, MATMAC 与 VBTMAC 2 种阳离子单体在与苯乙烯进行

共聚时,相对来说,较疏水的 VBTMAC 会随着其含量的增加使乳液的转化率提高且反应速率加快;而具有亲水性的 MATMAC 在质量分数 < 1% (相对于苯乙烯所占比重)时会表现出相同的规律,但当质量分数高至 2% 时,因产生凝胶而使得转化率及反应速率都降低。虽然都属于季铵盐类单体,但因为 MATMAC 亲水性强,易在水中均聚,不易与胶粒吸附,最终导致乳液稳定性降低,而 VBTMAC 与苯乙烯有更好的亲和力,所以 VBTMAC 更适宜与苯乙烯共聚合成稳定乳液。

2.1.2 叔氨类阳离子性乙烯基单体

氨类阳离子性乙烯基单体主要有甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DM)、甲基丙烯酸二乙胺基乙酯(DEAEMA)、甲基丙烯酸-2-叔丁基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙胺基-2-羟基丙酯、丙烯酸二甲氨基乙酯(DA)、丙烯酸二乙胺基乙酯等。

Xu 等^[19]通过无皂乳液聚合制得阳离子型含氟丙烯酸酯乳液,原料单体中除甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯外,还加入了功能性单体甲基丙烯酸十二氟庚酯(DFMA)及阳离子单体 DM 制得了稳定乳液。Zhu 等^[20]在合成阳离子型苯丙乳液时,利用无皂乳液聚合,以 DM 为功能性单体,PVA-0588 为乳液聚合助剂及分散剂合成稳定苯丙乳液。硫酸二甲酯季铵化剂的加入是使聚合物季铵化的关键因素,也是获得阳离子型乳液的重要转折点。其中,对于季铵化剂量,不同的加入量会产生不同的季铵化速率,速率越大,得到乳液的粒径越小,分布越窄。主要原因是在自由基聚合时,具有叔胺基团的 DM 会无规则分布在高分子链上,在水中形成胶粒,基团与溶剂的亲合力不同,在季铵化剂作用下,叔胺基团与醋酸中和形成季铵盐聚集到胶粒表面,从而增加了聚合物的自乳化能力及正电性,聚合物粒径变小,增大粒子间排斥力,促进乳液稳定。

2.2 特殊功能性单体

根据阳离子型丙烯酸酯乳液不同应用,对乳液成膜后的不同性能,如疏水疏油性、黏附性、拉伸强度、黏度等有不同要求,这需要通过加入不同结构的功能性单体,如甲基丙烯酸十二氟庚酯(DFMA)、2-羟乙基丙烯酸酯(HEA)、丙烯酸羟丙酯(HpA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、烯丙基缩水甘油醚(AGE)、N-羟甲基丙烯酰胺(N-MAM)、环氧类单体等。

Yang 等^[21]合成了水溶性阳离子含氟丙烯酸酯乳液,以苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸十八酯为基础单体,以 DMC、2-(全氟辛基)乙基丙烯酸酯(FEA)

为功能性单体,由 KPS 引发,经无皂乳液聚合制得。随着 FEA 含量增多,乳液成膜后对水及二碘甲烷的接触角皆增大,表面自由能减小,这说明 FEA 赋予膜较好的疏水疏油性能,原因是全氟烷基基团排列整齐,在基底表面形成低表面能、类液晶结构。而膜的低表面自由能很大程度上取决于排列在膜表面的一CF₃基团。Xu 等^[22]研究了不同含量的亲水性单体 HEA 对阳离子型 P(VAc-BA-HEA)三元共聚乳液的影响。随着 HEA 含量的增加,聚合物 T_g 降低,且每条 DSC 曲线都只有一个 T_g,这说明得到了无规共聚物;乳液粒径逐渐增大,分布逐渐变宽,由单峰分散趋向于双峰分布,这主要是由于 HEA 亲水性大,随着其含量的增多,亲水基团—OH 皆伸展到乳胶粒表面,使得乳胶粒间氢键作用增强,乳胶粒上的水化层变厚,导致粒径变大,当 HEA 质量分数 >10% 时,出现双峰分布,且大粒径较小粒径乳胶粒占的比例大;乳液黏度呈增大趋势,这主要是粒径变大后,表面面积增大,粒子间相互作用增大,阻碍流动,且—OH 增多,氢键作用增大,整体使得黏度增大。Yan 等^[23]以苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA)为基础单体,通过加入阳离子性单体 DM 和功能性单体环氧氯丙烷(ECH),聚合反应生成具有季铵盐基团的聚合物。通过调节聚合物含量进一步反应制得了一系列具有纤维交联结构的阳离子乳液。

3 阳离子乳液的应用

3.1 纸张表面施胶

纸张表面施胶剂原理是阳离子型施胶剂带有正电荷,纸张纤维带有负电荷,两者相互吸附,而分子的疏水段则会伸向表面形成疏水膜,也可能与纸张纤维相互作用形成共价键,或在纸张表面形成自交联的网络结构,从而提高纸张的耐水性能。Liu 等^[24]将自制阳离子型丙烯酸酯乳液作为表面施胶剂处理纸张表面,当乳液粒径较小、黏度在 100 ~ 135 mPa·s,正电荷密度在 0.09 ~ 0.12 mmol/g 时,施胶纸的可印染性明显提高。乳液用量越大,纸张可印染性越高,但用量过多导致涂层黏度高,影响了印染操作性,而阳离子型丙烯酸酯乳液只上 1 层涂层便可达到较好效果,不但节省了乳液用量,而且解决了印染的可操作性。Xu 等^[25]通过探索不同含量的引发剂 APS 及功能性单体松香的最佳用量,以 St、MMA、BA、DM 利用无皂乳液聚合制得苯丙乳液,用其作为表面施胶剂涂覆到纸张表面,发现当 APS

用量为质量分数 0.5%、松香用量为质量分数 0.2% 时,乳液粒径为 100 nm,分布窄,应用效果较佳,成膜性能好,且纸张表面电荷密度高,耐水性高。Ma 等^[26]利用无皂乳液聚合制得阳离子聚甲基丙烯酸酯乳液,并与石油树脂结合,作为表面施胶剂共同应用到漂白麦草纸浆和木质纸浆。实验表明,当合成施胶剂的用量为质量分数 0.2% 时,用漂白麦草纸浆制得的手抄纸施胶度及白度分别提高了 33% 和 5.2%,用木质纸浆制得的手抄纸施胶度及白度分别提高了 37% 及 4.2%。

3.2 涂料

阳离子型丙烯酸酯类带正电荷,与木材中的酯基、羟基等官能团产生相互作用,而广泛应用于装潢涂装领域。Yoshihiro 等^[27]分别用可水解的碱性阳离子型乳化剂和非水解的阳离子型乳化剂制得苯乙烯与甲基丙烯酸丁酯共聚物及苯乙烯与丙烯酸丁酯共聚物乳液,并用此乳液作为水溶性炭黑涂料的分散剂和黏合剂。将炭黑分散到乳液中并涂覆到用稀释的碳酸钠水溶液预处理的滤纸上,富含苯乙烯的刚性共聚物乳液容易分散苯乙烯但固定在纸表面上的颜料较少。相反,富含甲基丙烯酸丁酯及丙烯酸的软共聚物会增加其黏附性。并且含有可水解乳化剂的乳液较含非水解乳化剂乳液黏附性更高,所以对于含可水解乳化剂乳液在配有合适含量的苯乙烯时会有较高的涂覆性、迅速黏合、快速干燥、减少掉色、优异黏附牢度等等。Meng 等^[28]探索了阳离子型单体 DMC 对 VAc-BA 共聚物的影响,研究发现,DMC 含量不同对乳液及其膜性能有较大影响,通过调节 DMC 含量,乳液粒径及电动电势会在一定范围内有所变动,且随 DMC 含量增大,乳液抗菌性能显著提高,所以乳液具有抗菌涂料的潜在应用价值。

3.3 织物处理

由于棉纤维表面存在很多—OH,使纤维表面呈负电性,带有正电荷的乳胶粒子在棉纤维表面的附着力较强,从而可提高对织物的整理效果。所以阳离子型聚合物可以用来处理织物。Xu 等^[4]合成了具有核壳结构、平均粒径为 125 nm 的阳离子型含氟丙烯酸酯乳液,作为整理剂,用其处理棉织物,用场发射扫描电子显微镜表征显示,其表面与未处理棉织物对比更加光滑,效果显著。

3.4 药物载体

近年来应用阳离子型乳液来作药物载体越来越广泛,特别是应用可降解的阳离子型乳液,例如带有阳离子基团的乳胶粒可以连接到质子 DNA 表面并

且使其转染至细胞系外。Philippe 等^[29] 在外用眼科药物传递方面做出了新突破,主要是找到了合适的阳离子单体,即氯化十六烷基二甲基苄基铵 (CKC),并制得水包油纳米乳液,得到了很好的应用价值。以往药物中最常用的阳离子型单体为氯化苯甲铵 (BAK),其存在有毒性、不稳定、监管问题等缺点,从而使其使用受到限制。CKC 不仅没有以上缺点,而且制得的产品能够有效地提高角膜前停留时间,并改善了在带负电的眼表面细胞上的扩散性能。

4 发展前景

由于阳离子乳液在很多方面具有阴离子及非离子型乳液不可比拟的优点,在诸多领域有着不可替代的应用,所以在未来有着广阔的应用前景,但由于其体系不稳定,所以探索合适阳离子单体、乳化体系及引发体系是必不可少的,而提高阳离子乳液的稳定性及固含量是今后研究的重点。

参考文献

- [1] 朗盛(无锡)化工有限公司. 一种乳液制备方法及皮革护理乳液、其用途:CN,201210016204[P]. 2012-07-11.
- [2] Li J L, Liu Q X, Xu W C, *et al.* Effect of cationic polyacrylate emulsion properties on paper coating properties[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 380:156-159.
- [3] Xu W, An Q F, Hao L F, *et al.* Synthesis of cationic core-shell fluorine-containing polyacrylate soap-free latex and Its application on cotton substrate[J]. *Fibers and Polymer*, 2013, 14(6):895-903.
- [4] Li Q X, Lv Y B, Li J L, *et al.* Research on polymerization processes of cationic polyacrylate emulsion and its optimization[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 311/312/313:1190-1194.
- [5] Wu W, Liu G J, Zhang G X, *et al.* Polymerization stability of high-solid cationic styrene-acrylic emulsion [J]. *Shanghai Coatings*, 2009, 47(7):7-9.
- [6] Kong X Z, Zhu X L, Jiang X B, *et al.* Surfactant concentration effects on the microemulsion polymerization of vinyl acetate [J]. *Polymer*, 2005, 46:2900-2907.
- [7] Yang Q H. The study on the synthesis of polyfluoroacrylate[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 395/396:351-354.
- [8] Xu W, An Q F, Hao L F, *et al.* Synthesis and properties of cationic fluorinated polyacrylate soap-free latex[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2013, 50:670-677.
- [9] Jin L Q, Liu Z L, Xu Q H, *et al.* Preparation of soap-free cationic emulsion using polymerizable surfactant [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99:1111-1116.
- [10] 郭能民, 安秋风, 熊进, 等. 核壳型阳离子丙烯酸酯硬挺剂的制备[J]. *印染助剂*, 2012, 29(4):25-28.
- [11] Xu W, An Q F, Hao L, *et al.* Synthesis, film morphology, and performance of cationic fluorinated polyacrylate emulsion with core-shell structure[J]. *Appl Polym Sci*, 2012, 125:2376-2383.
- [12] 于跃, 张正超, 袁庆, 等. 一种稳定的阳离子丙烯酸酯乳液的合成[J]. *皮革与化工*, 2010, 27(5):1-3, 7.
- [13] Ma Y H, Chen Y F, Sun X H, *et al.* Study on synthesis of cationic polymethyl acrylate emulsion [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 476/477/478:2328-2331.
- [14] Li G H, Li N, Wang C, *et al.* Synthesis and properties of the cationic fluorocarbon emulsifier-free latex in a new micellar system [J]. *Colloid Polym Sci*, 2014, 292:123-131.
- [15] Li J C. Effect of cationic monomer on properties of fluorinated acrylate latex [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2011, 23:736-740.
- [16] Wang X W, Xu G L, Pi P H, *et al.* Preparation and characterization of soap-free cationic fluorinated poly-styrene-acrylate latex with core-shell structure [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2012, 51:734-738.
- [17] Wang C, Li X R, Du B, *et al.* Effect of cationic monomer on properties of cationic fluorocarbon emulsifier-free emulsion [J]. *Polym Res*, 2013, 20:94.
- [18] Jose Ramos, Jacqueline Forcada. The role of cationic monomers in emulsion polymerization [J]. *European Polymer Journal*, 2010, 46:1106-1110.
- [19] Xu W, An Q F, Hao L F, *et al.* Synthesis and characterization of cationic fluorinated polyacrylate soap-free latexes with core-shell structure [J]. *Polym Res*, 2013, 20(2):1-10.
- [20] Zhu X M, Cheng G H, Liu H Z. Preparation and characterization of cationic emulsion of styrene and acrylate [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2011, 55/56/57:1886-1891.
- [21] Yang X W, Shen Y D, Li P Z. Preparation and water/oil repellency properties of waterborne cationic perfluorinated polyacrylate [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 602/603/604:643-647.
- [22] Xu M, Peng G, Wang B, *et al.* The influence of 2-hydroxyethyl acrylate on the properties of cationic poly(VAc-BA-HEA) terpolymer latexes [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2013, 52:1323-1329.
- [23] Yan X H, Ji Y X, He T. Synthesis of fiber crosslinking cationic latex and its effect on surface properties of paper [J]. *Progress in Organic Coating*, 2013, 76:11-16.
- [24] Liu Q X, Xu W C, Yin Y N. Study on cationic polyacrylate emulsion to paper printing performance [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2012, 200:282-286.
- [25] Xu J F, Hu H R, Cui H. Preparation and characterization of styrene acrylate emulsion (SAE) surface Sizing agent with rosin as functional monomer [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 236/237/238:1457-1462.
- [26] Ma Y S, Chen Y F, Sun X H, *et al.* Application study of cationic polymethyl acrylate emulsion as papermaking sizing agent [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 479/480/481:504-507.
- [27] Yoshihiro Ito, Kaori Ozaki, Ryosuke Maezawa. Hydrolyzable-emulsifier-containing polymer latices as dispersants and binders for waterborne carbon black paint [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(6):3869-3873.
- [28] Meng X, Liang L P, Liu B L, *et al.* Influence of 2-Methylacryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride on the properties of cationic poly(vinyl acetate-butyl Acrylate-DMC) copolymer emulsions [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2013, 50, 185-192.
- [29] Philippe Daull, Frédéric Lallemand, Jean-Sébastien Garrigue. Benefits of cetalkonium chloride cationic oil-in-water nanoemulsions for topical ophthalmic drug delivery [J]. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2014, 66(4):531-541. ■