

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20180481

丙烯酸酯用量对溶胀-嵌段型水性聚氨酯性能的影响

杨东杰¹, 施一鸣², 单国荣¹⁽¹⁾ 化学工程联合国家重点实验室, 浙江大学化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310027;⁽²⁾ 杭华油墨股份有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要: 以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯(BA)为单体, 通过巯基乙醇链转移自由基无规共聚合成端羟基聚丙烯酸酯(PA-OH), 采用嵌段共聚法将 PA-OH 与水性聚氨酯(WPU)嵌段, 通过预聚体分散法制得聚丙烯酸酯嵌段水性聚氨酯乳液(WPUA), 进而通过乳液聚合法制备了一系列以 MMA/BA 为单体的聚丙烯酸酯嵌段-溶胀水性聚氨酯复合乳液(WPUA-PA), 结果表明 WPUA-PA 中丙烯酸酯量最多可达到 WPUA 的 240%, 当丙烯酸酯量为 WPUA 的 120%时 WPUA-PA 的性能最佳, 此时乳液平均粒径为 68 nm、粒径分布指数为 0.174, 胶膜拉伸强度为 13.88 MPa、断裂伸长率为 558.3%、吸水率为 4.94%, 且具有优异的乳液稳定性。

关键词: 水性聚氨酯; 端羟基聚丙烯酸酯; 嵌段聚合物; 乳液聚合

中图分类号: TQ 436.5

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2018) 11—4856—06

Effect of acrylate amount on properties of swelling-block waterborne polyurethane

YANG Dongjie¹, SHI Yiming², SHAN Guorong¹

⁽¹⁾State Key Laboratory of Chemical Engineering, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China; ⁽²⁾Hanghua Ink Co., Ltd., Hangzhou 310018, Zhejiang, China)

Abstract: Hydroxyl-terminated polyacrylate (PA-OH) was synthesized by free radical copolymerization of methyl methacrylate (MMA) and *n*-butyl acrylate (BA) using mercaptoethanol as chain transfer. PA-OH was blocked with waterborne polyurethane (WPU) by block polymerization, and then prepared polyacrylate block waterborne polyurethane emulsion (WPUA) by prepolymer dispersion. A series of polyacrylate swelling-block waterborne polyurethane composite emulsions with MMA/BA as the monomer were prepared by emulsion polymerization. The results showed that the dosage of acrylates in WPUA-PA can reach 240% of WPUA. WPUA-PA has the best performance when the dosage of acrylates is 120% of WPUA. The average emulsion particle size is 68 nm, the particle distribution index is 0.174, the tensile strength of the film is 13.88 MPa, the elongation at break is 558.3%, the water absorption is 4.94%, and the emulsion stability is excellent.

Key words: waterborne polyurethanes; hydroxy-terminated polyacrylate; block polymer; emulsion polymerization

引 言

聚氨酯材料综合性能优异, 在众多基材上具有优异的附着力且通过结构调整可适应不同的应用要

求, 因此被广泛应用于胶黏剂、涂料、橡胶、印刷油墨、皮革涂饰剂中^[1-6]。常见的水性聚氨酯大多为阴离子型, 一般用 2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)作为亲水性单体与二异氰酸酯反应, 然后用叔胺中和后在

2018-05-07 收到初稿, 2018-07-20 收到修改稿。

联系人: 单国荣。第一作者: 杨东杰 (1993—), 男, 硕士研究生。

Received date: 2018-05-07.

Corresponding author: Prof. SHAN Guorong, shangr@zju.edu.cn

水中分散。该方法的优点是：分散过程不需要强剪切力，粒子较小且分散体稳定性好，成膜后对水的敏感度低且有较好的耐非极性溶剂性^[7-8]。为使 WPU 具有良好的稳定性必须加入足够的亲水性单体，但亲水基团的引入会导致干燥的 WPU 胶膜表现出较差的耐水性、成膜性以及柔韧性等，且成本较高，实际应用受到了限制。丙烯酸酯类聚合物具有优异的耐老化性、耐水性、相容性，且成本低廉，被广泛应用于工业领域，但存在热粘和冷脆的缺点^[9]。近年来采用丙烯酸酯对 WPU 进行化学改性的研究较多^[10-23]，水性聚氨酯与聚丙烯酸酯的复合乳液可以同时具有聚氨酯的优良黏结性、柔韧性以及聚丙烯酸酯的耐老化性、耐水性，且能降低成本，拓宽应用范围。通常改性方法有：乳液聚合法、嵌段聚合法、互穿聚合物网络法以及以上多种方式复合改性^[24-27]。

本文综合采用嵌段聚合法和乳液聚合法对水性聚氨酯进行丙烯酸酯两步改性。首先，在水性聚氨酯预聚体合成过程后期加入自制的端羟基聚丙烯酸酯(PA-OH)与含异氰酸根的 WPU 链段嵌段聚合并封端，并在水中分散成 WPUA 乳液；然后将丙烯酸酯单体溶胀到 WPUA 乳液中，加入乳化剂、引发剂进行乳液聚合，得到具有反向核壳结构的 WPUA-PA 复合乳液。系统研究了 PA-OH 与 WPU 嵌段聚合以及 MMA/BA 与 WPUA 乳液聚合的反应条件，并对乳液聚合中不同丙烯酸酯用量制得的 WPUA-PA 复合乳液的性能进行了对比。

1 实验部分

1.1 主要原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚丙二醇(PPG, $M_n=2000$)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)、三羟甲基丙烷(TMP)均为分析纯，购自阿拉丁试剂有限公司。1,4-丁二醇(BDO)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、三乙胺(TEA)、丙酮均为分析纯，购自国药化学试剂有限公司。甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯(BA)均为化学纯，购自国药化学试剂有限公司，使用前用 5% 的 NaOH 溶液洗涤三次，再用去离子水洗涤三次，用无水 $MgSO_4$ 干燥 12 h 后减压蒸馏，低温保存备用。十二烷基硫酸钠(SDS)、过硫酸钾(KPS)、偶氮二异丁腈(AIBN)均为化学纯，购自国药化学试剂有限公司，使用前均重结晶精制，低温保存备用。

聚丙二醇、2,2-二羟甲基丙酸、1,4-丁二醇、三

羟甲基丙烷均在 100℃ 下真空干燥 12 h 后使用，丙酮、三乙胺经 4 Å 型分子筛干燥 24 h 后使用。

1.2 端羟基聚丙烯酸酯(PA-OH)的合成

将计量的丙酮、MMA、BA、巯基乙醇以及 AIBN 引发剂加入装有回流冷凝管、温度计和机械搅拌装置的三口玻璃夹套釜中，通氮排氧，升温至 70℃，反应 10 h，冷却后得淡黄色产物。

1.3 水性聚氨酯乳液(WPU)的合成

同上三口玻璃夹套反应釜中加入计量的 PPG 和 DMPA，升温至 60℃，搅拌溶解后加入 IPDI 以及催化剂 DBTDL[0.1%(质量)]，升温至 70℃ 反应 3 h，然后加入 BDO、TMP 反应 1 h，扩链反应完成后加入适量丙酮降温至 40℃。再加入与 DMPA 等物质的量的 TEA，高速剪切乳化，蒸出体系中的丙酮，得到 WPU 乳液。

1.4 水性聚氨酯-聚丙烯酸酯嵌段共聚型乳液(WPUA)的合成

同 1.3 节，再加入上述 PA-OH 以及催化剂 DBTDL[0.1%(质量)]，保温反应 3 h 后降温至 40℃，加入与 DMPA 等物质的量的 TEA，高速剪切乳化，蒸出体系中的丙酮，得到嵌段型 WPUA 乳液。

1.5 溶胀型 WPUA-PA 复合乳液的合成

在同上三口玻璃夹套反应釜中加入上述 WPUA 乳液以及计量的 MMA、BA 单体，搅拌使单体溶胀，加入 KPS 引发剂水溶液[KPS 总量为 0.6%(质量)]，然后升温至 70℃ 反应 3 h，得到 WPUA-PA 复合乳液。表 1 为 WPUA-PA 乳液聚合时 WPUA 与 PA(MMA/BA)的用量比。

表 1 WPUA-PA 复合乳液配方

Table 1 WPUA-PA composite emulsion formula

Emulsion	WPUA:PA/(g:g)	(PA/WPUA)/%
a	5:0	0
b	5:3	60
c	5:6	120
d	5:9	180
e	5:12	240

1.6 WPUA、WPUA-PA 胶膜的制备

将乳液倒入聚四氟乙烯培养皿中成膜，室温放置 48 h，75℃ 鼓风烘箱中 6 h，最后在 60℃ 真空烘箱中 12 h，冷却后取下胶膜放入干燥皿中储存，胶膜厚度约 0.5 mm。

1.7 测试仪器与表征方法

利用英国马尔文公司 Zetasizer 3000 HSA 纳米激光粒度仪进行 Z 均粒径(Z-Ave)及粒度分布指数

(PDI)测试, 测试温度 25℃。

采用 Bruker Avance 500M 超导核磁共振仪(^1H NMR)和 NicolettiS50 傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征分子结构, 以 CDCl_3 为溶剂, 测试温度为 25℃。

将胶膜切成标准拉伸样条, 采用 UTM2503 万能材料试验机, 按国标 GB1040.2—2006 测定胶膜的力学性能, 拉伸速率 $50\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 测试温度 25℃。

采用美国 TA 公司的 TA Q800 型动态热机械分析仪进行玻璃化温度(T_g)测试, 测试温度 $-80\sim 150^\circ\text{C}$, 升温速率 $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 频率 1 Hz。

采用美国 TA 公司的 TA Q500 热重分析仪在氮气氛围下测试胶膜的热失重行为, 升温速率为 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温范围 $20\sim 500^\circ\text{C}$ 。

采用 Waters 公司的凝胶渗透色谱仪进行 PA-OH 相对分子质量检测, 配制约 0.3% (质量分数) 的 PA-OH 四氢呋喃溶液, 色谱柱由 PL 50、30、10 型 3 柱串联, 以窄分布的聚苯乙烯为标样, 流动相为四氢呋喃, 流速 $1.0\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量 $50\text{ }\mu\text{l}$, 柱温 30°C 。

将胶膜裁剪成 $3\text{ cm}\times 3\text{ cm}$, 称量初始质量 m_1 , 在 25°C 去离子水中浸泡 24 h, 取出后迅速用滤纸擦干表面水分, 称量得 m_2 , 每个样品测试 3 次, 取平均值, 吸水率由以下公式计算得到。

$$\text{吸水率} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 PA-OH 及 WPUA 的结构与表征

对提纯后的端羟基型聚丙烯酸酯(PA-OH)进行结构表征。图 1 为 PA-OH 的红外光谱图, 3442 cm^{-1} 处出现明显的羟基伸缩振动吸收峰, $2500\sim 2590\text{ cm}^{-1}$ 处无 S—H 特征吸收峰, 说明巯基乙醇分子通过链转移反应链接至 PA 分子链上, 1732 和 1166 cm^{-1} 为丙烯酸酯的特征峰。图 2 为 PA-OH 的 ^1H NMR 谱图, PA-OH 末端两个亚甲基上质子($\sim\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$)的共振峰均裂分为两重峰, 出现在 $3.72/3.71$ 和 $2.70/2.69$, MMA 中的 OCH_3 和 BA 中的 OCH_2 的质子共振峰出现在 4.04 和 3.58 。综合上述 ^1H NMR、IR 分析, 确认得到 PA-OH, 再结合凝胶渗透色谱检测其相对分子质量为 1800。

为了确认 PA-OH 通过共聚反应嵌段到 WPU 分子链上, 对嵌段共聚产物 WPUA 进行结构表征。图 2 为 PA-OH、WPU 与 WPUA 的 ^1H NMR 谱图, PA-

OH 分子链末端与端羟基相连的两个亚甲基质子共振峰出现在 2.70 和 3.71 处, 对比 WPU 与 WPUA 的谱图, 在 WPUA 谱图中出现了 2.70 和 3.64 两个新的质子共振峰, 分析归属于原 PA-OH 末端两个亚甲基上的质子, 对比 WPU 谱图这两个质子共振峰均没有出现。

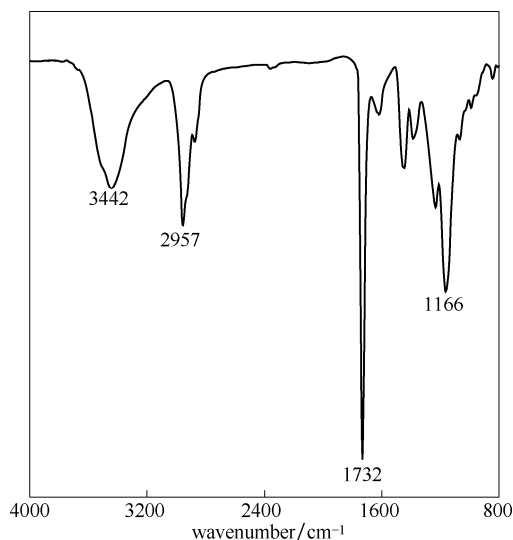


图 1 PA-OH 的红外光谱图

Fig.1 IR spectrum of PA-OH

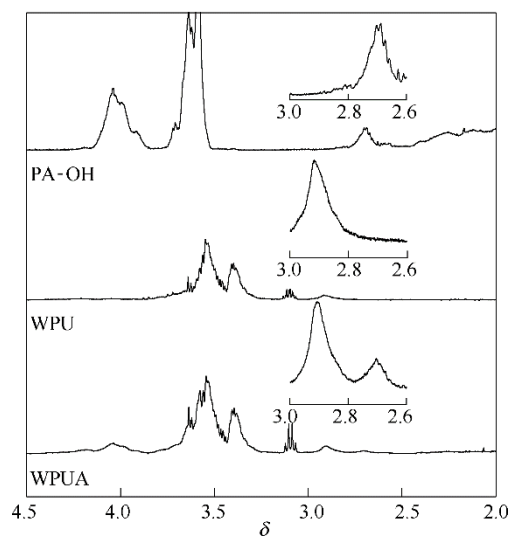


图 2 PA-OH、WPU 和 WPUA 的 ^1H NMR 谱图

Fig.2 ^1H NMR spectra of PA-OH, WPU and WPUA

2.2 WPUA 乳液及 WPUA-PA 复合乳液的粒径

表 2 为不同 PA-OH 用量与 WPU 嵌段聚合得到 WPUA 乳液的粒径大小及粒径分布。随 PA-OH 嵌段量从 0 提升至 40%, WPUA 乳液 Z 均粒径 ($Z\text{-Ave}$) 逐渐减小。PA-OH 分子链疏水性强于 PPG, 使得 WPUA 在水性体系中收缩蜷曲程度更大, 导致乳液粒径降低。由于较大的乳液粒径不利于后续乳

液聚合的稳定性, 较小的乳液粒径会使得后续乳液聚合可溶胀的丙烯酸酯单体量受到限制。因此在嵌段量为 20% 时, WPUA 乳液粒径大小适宜且粒径分布指数 (PDI) 最小, 在后续实验中采用嵌段量为 20% 的 WPUA 乳液进行乳液聚合。

表 2 不同 PA-OH 用量的 WPUA 乳液粒径

Table 2 Particle size of WPUA emulsions with different PA-OH dosage

PA-OH/(%mass)	Z-Ave/nm	PDI
0	80.55	0.131
10	45.27	0.183
20	42.57	0.095
30	31.94	0.114
40	38.61	0.173

将 MMA/BA 单体溶胀进入 WPUA 乳液粒子中并聚合, 得到 PA 为核、WPUA 为壳^[28]的 WPUA-PA 复合乳液。

图 3 为不同 PA 用量 WPUA-PA 复合乳液的粒径分布。随 PA 用量的增加, WPUA-PA 复合乳液外观上由透明泛蓝光变为乳白泛蓝光; 由纳米激光粒度仪测得的乳液平均粒径和分布指数也随 PA 用量增大呈增加的趋势。随着 PA 用量的增加, WPUA-PA 的核层结构不断增大, 为保持原有核壳结构, 壳层的 WPUA 不断变薄变大, 表现出乳液平均粒径的不断增大。同时, 由于体系的 DMPA 含量相同, PA 含量增加会使体系的亲水/疏水比降低, 导致不稳定的乳胶粒子产生, 最终表现为 WPUA-PA 复合乳液

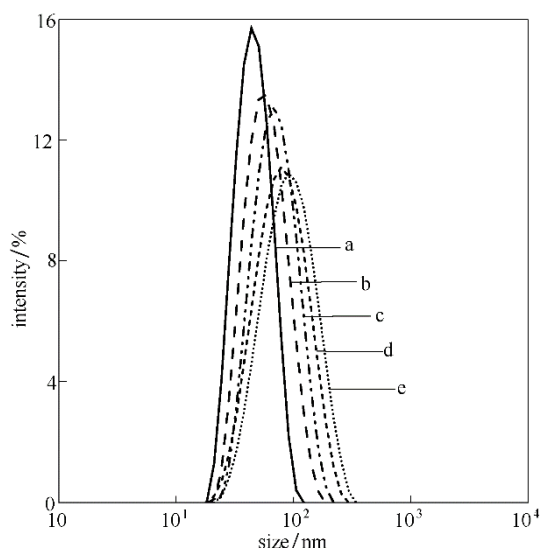


图 3 不同 PA 用量 WPUA-PA 复合乳液粒径

Fig.3 Particle size of WPUA-PA hybrid emulsion with different PA dosage

的粒径分布指数增大。

2.3 WPUA-PA 复合乳液胶膜力学性能

表 3 为不同 PA 用量 WPUA-PA 复合乳液胶膜力学性能数据, 通过核壳结构将 PA 的力学强度与 WPUA 的柔韧性结合起来。随 PA 用量的增加, WPUA-PA 胶膜的拉伸强度和杨氏模量均呈先增加后降低的趋势, 而断裂伸长率则有一定程度的下降。在 PA 用量为 WPUA 的 60%, WPUA-PA 胶膜与 WPUA 胶膜的力学性能基本一致, 说明 PA 用量较少时, 主要体现 WPUA 的性能, 此时 WPUA-PA 还能保持原有的力学性能; 当 PA 用量继续增加到 WPUA 的 120% 时, WPUA-PA 胶膜的拉伸强度和杨氏模量分别达到最高的 13.88 MPa 和 67.58 MPa, 断裂伸长率为 558.3%, 说明当 PA 与 WPUA 两者用量接近, 即核与壳体积比相近时, 利于将两者的优异性能综合体现, 此时 WPUA-PA 胶膜的力学性能有较大的提升; 而当 PA 含量继续提高到 WPUA 的 180%、240% 时, 拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率均有明显降低。

2.4 WPUA-PA 复合乳液胶膜耐水性及接触角

表 3 为不同 PA 用量 WPUA-PA 胶膜的吸水率和接触角数据。耐水性能测试是聚合物被水溶胀的过程, PA 疏水性强, 不易被水溶胀, 而 WPUA 含有亲水单体, 容易被水溶胀。不含 PA 的 WPUA 胶膜吸水率为 4.60%; 当 PA 用量为 WPUA 的 60% 时, 即 PA 加入量较少时, WPUA-PA 胶膜的吸水量为 6.10%, 与 WPUA 胶膜吸水率相比有明显增加, 少量的 PA 溶胀聚合在 WPUA 中会使乳胶粒子的致密性降低, 导致其耐水性降低; 而当 PA 用量继续增加时, 核壳结构的疏水性不断提升, 胶膜的吸水率不断降低, PA 用量为 WPUA 的 120%~80% 时, WPUA-PA 胶膜吸水率与 WPUA 接近; 当 PA 用量为 WPUA 的 240% 时, 吸水率达到最低 4.17%。综合上述分析, 当 PA 用量达到一定值后, PA 的加入量越大, 胶膜的耐水性越好。随 PA 用量的增加, WPUA-PA 胶膜与水接触角呈线性增加, 当 PA 用量为 WPUA 的 60% 时, WPUA-PA 胶膜表现出亲水性, 而 PA 用量为 WPUA 的 120% 及以上时, WPUA-PA 胶膜则表现出疏水性。由于接触角测试只针对 WPUA-PA 膜表面的短时性能, 因此, 少量 PA 时乳胶粒子致密性降低不会影响接触角的变化, 而体系的 DMPA 含量相同, PA 含量增加会使体系的亲水/疏水比降低, 导致胶膜表面疏水性不断增加。

2.5 WPUA-PA 复合乳液胶膜 DTG 分析

图 4 为不同 PA 用量 WPUA-PA 胶膜的热失重曲线。由于氨基甲酸酯键的分解温度约为 200℃, 因此, 聚氨酯材料表现出相对较差的热稳定性^[29], 而聚丙烯酸酯的热稳定性优于 WPU^[30], 其初始分解温度为 270℃, 最大分解速率在 400℃左右。由图 5 可知, WPUA 的初始分解温度为 220℃, 主要有 338℃和 402℃处两个降解峰。与纯 WPUA 相比, WPUA-PA 在 338℃处的失重速率随 PA 含量增加而降低, 在 410℃处的失重速率随 PA 含量提升而提升, 且最大热分解速率温度由 402℃提升至 410℃, 体现了 PA 组分对 WPUA 热性能的提升作用。

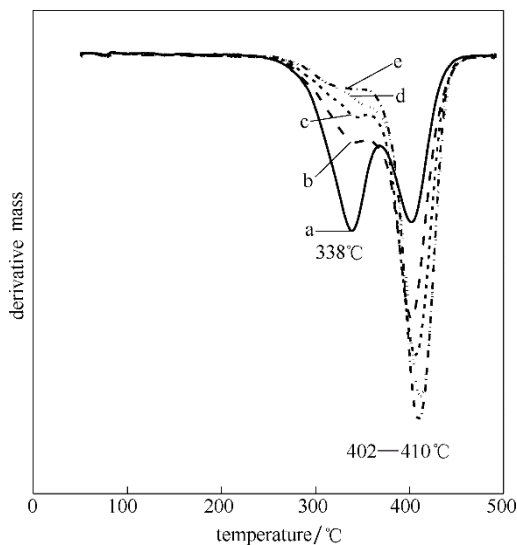


图 4 不同 PA 用量 WPUA-PA 胶膜 DTG 曲线
Fig.4 DTG curves of WPUA-PA film with different PA dosage

表 3 为评价复合乳液热分解行为的关键数据: 5%分解温度($T_{5\%}$)、50%分解温度($T_{50\%}$)和最大热失重速率温度($T_{\max}$)。随 PA 含量的提升, $T_{5\%}$ 、 $T_{50\%}$ 、 $T_{\max}$ 分别提高了 11、45.3、9℃。体系中 PA 含量的提升可显著提高 WPUA 的热稳定性。

2.6 WPUA-PA 复合乳液胶膜 DMA 分析

图 5 为不同 PA 用量的 WPUA-PA 胶膜的 DMA

曲线。通常, 聚氨酯链段中存在软硬段微相分离, 因此存在软段玻璃化温度($T_{g-\text{soft}}$)和硬段玻璃化温度($T_{g-\text{hard}}$)。由图可知, 80℃的峰属于 WPUA 中的 $T_{g-\text{hard}}$, 而 28℃的峰属于 PA 的玻璃化温度($T_{g-\text{PA}}$)。当 PA 用量较少时, 主要体现出 WPUA 的 $T_{g-\text{hard}}$, 当 PA 用量远大于 WPUA 用量时, 主要体现出 PA 的 $T_{g-\text{PA}}$, 因此, 随着 PA 用量的增加, $T_{g-\text{PA}}$ 峰逐渐增强, 而 $T_{g-\text{hard}}$ 峰逐渐往低温移动, 不断减弱直至与 $T_{g-\text{PA}}$ 重合。当 PA 用量为 WPUA 的 120%, 即两者比例相接近时, $T_{g-\text{PA}}$ 与 $T_{g-\text{hard}}$ 两峰相接并且峰面积比相近, 此时既能体现 PA 的增强作用也能保留 WPUA 的优异性能。

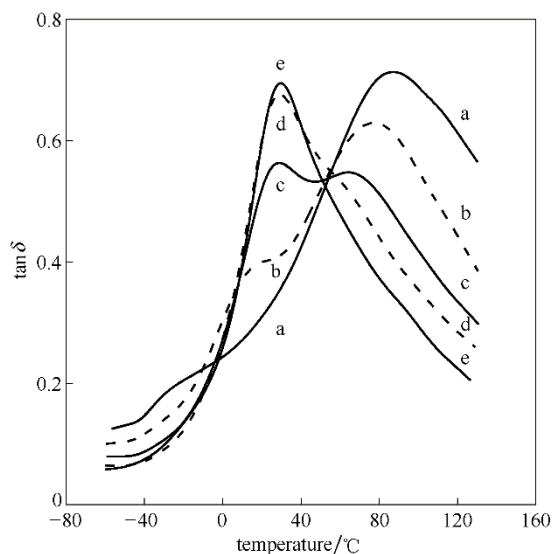


图 5 不同 PA 用量 WPUA-PA 胶膜 DMA 曲线
Fig.5 DMA curves of WPUA-PA film with different PA dosage

3 结 论

(1) PA-OH 嵌段量为 20%时, WPUA 乳液平均粒径为 42 nm、粒径分布指数为 0.095, 适宜后续乳液聚合。

(2) 以 MMA/BA 为单体, 与 20%PA-OH 嵌段量的 WPUA 乳液复合, 可以制得低分布指数、小粒

表 3 不同 PA 用量 WPUA-PA 胶膜的性能

Table 3 Performance of WPUA films with different PA dosage

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Young's modulus/MPa	Water absorption/%	Water contact angle/(°)	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$
a	11.60	636.3	44.11	4.60	83.0	297.8	359.7	402.0
b	11.98	655.5	53.25	6.10	88.0	293.7	390.0	401.8
c	13.88	558.3	67.58	4.94	92.6	298.7	397.9	406.7
d	11.44	518.0	63.48	4.52	93.9	311.4	404.5	410.8
e	11.42	546.8	59.83	4.17	101.7	308.8	405.0	411.0

径的 WPUA-PA 复合乳液。

(3) WPUA-PA 复合乳液中丙烯酸酯的量最多可达 WPUA 的 240%, 当丙烯酸酯量为 WPUA 的 120% 时, WPUA-PA 性能最佳, 此时乳液 Z 均粒径为 68 nm、粒径分布指数为 0.174, 胶膜拉伸强度为 13.88 MPa、杨氏模量为 67.58 MPa、断裂伸长率为 558.3%、吸水率为 4.94%, 且具有优异的乳液稳定性。

References

- [1] ZHOU X, LI Y, FANG C Q, *et al.* Recent advances in synthesis of waterborne polyurethane and their application in water-based ink: a review[J]. *J. Mater. Sci. Tech.*, 2015, **31**(7): 708-722.
- [2] LEI L, XIA Z B, OU C B, *et al.* Effects of crosslinking on adhesion behavior of waterborne polyurethane ink binder[J]. *Prog. Org. Coat.*, 2015, **88**: 155-163.
- [3] WU D M, QIU F X, XU H P, *et al.* Preparation, characterization, and properties of environmentally friendly waterborne poly(urethane acrylate)/silica hybrids[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, **119**(3): 1683-1695.
- [4] GURUNATHAN T, MOHANTY S, NAYAK S K. Isocyanate terminated castor oil-based polyurethane prepolymer: synthesis and characterization[J]. *Prog. Org. Coat.*, 2015, **80**(1): 39-48.
- [5] PARK D H, OH J K, KIM S B, *et al.* Synthesis and characterization of sulfonated polyol-based waterborne polyurethane-polyacrylate hybrid emulsions[J]. *Macromol. Res.*, 2013, **21**(11): 1247-1253.
- [6] LEE J M, KIM J S, CHEONG I W, *et al.* Synthesis, characterization, and mechanical property of poly(urethane-glycidyl methacrylate-methyl methacrylate) hybrid polymers[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, **121**(6): 3111-3121.
- [7] ZHU G Q. Properties of polyurethane-poly(2,2,3,3-tetrafluoropropyl acrylate) triblock copolymer aqueous dispersion and its film cast from the dispersion[J]. *Fibers Polym.*, 2007, **8**(3): 243-248.
- [8] HIROSE M, ZHOU J H, NAGAI K. The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions[J]. *Prog. Org. Coat.*, 2000, **38**(1): 27-34.
- [9] UDAGAMA R, DEGRANDI-CONTRAIRE E, CRETON C, *et al.* Synthesis of acrylic-polyurethane hybrid latexes by miniemulsion polymerization and their pressure-sensitive adhesive applications[J]. *Macromolecules*, 2011, **44**(8): 2632-2642.
- [10] SULTAN M, ISLAM A, GULL N, *et al.* Structural variation in soft segment of waterborne polyurethane acrylate nanoemulsions[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, **132**(12): 1-10.
- [11] LEE S W, LEE Y H, PARK H, *et al.* Effect of total acrylic/fluorinated acrylic monomer contents on the properties of waterborne polyurethane/acrylic hybrid emulsions[J]. *Macromol. Res.*, 2013, **21**(6): 709-718.
- [12] PERUZZO P J, ANBINDER P S, PARDINI O R, *et al.* Waterborne polyurethane/acrylate: comparison of hybrid and blend systems[J]. *Prog. Org. Coat.*, 2011, **72**(3): 429-437.
- [13] GUO Y H, LI S C, WANG G S, *et al.* Waterborne polyurethane/poly(*n*-butyl acrylate-styrene) hybrid emulsions: particle formation, film properties, and application[J]. *Prog. Org. Coat.*, 2012, **74**(1): 248-256.
- [14] WANG X R, SHEN Y D, LAI X J. Micromorphology and mechanism of polyurethane/polyacrylate membranes modified with epoxide group[J]. *Prog. Org. Coat.*, 2014, **77**(1): 268-276.
- [15] WANG C, LI X R, DU B, *et al.* Preparation and properties of a novel waterborne fluorinated polyurethane-acrylate hybrid emulsion[J]. *Colloid Polym. Sci.*, 2014, **292**(3): 579-587.
- [16] WANG X R, SHEN Y D, LAI X J, *et al.* Micromorphology and thermal properties of polyurethane/polyacrylate soap-free emulsion in the presence of functional monomers[J]. *J. Polym. Res.*, 2014, **21**(3): 1-8.
- [17] MA G Y, SHEN Y D, GAO R M, *et al.* Micromorphology and adhesive properties of sulfonated polyurethane/polyacrylate emulsions prepared by surfactant-free polymerization[J]. *J. Polym. Res.*, 2017, **24**(3): 1-11.
- [18] FEI G, YAN T, WANG H, *et al.* Micromorphology, phase behavior, and properties of environmental, multi-cross-linked polyurethane/polyacrylate microemulsions based on *in situ* surfactant-free polymerization[J]. *Colloid Polym. Sci.*, 2017, **295**(10): 1743-1755.
- [19] YUAN C D, WANG J P, CUI M T, *et al.* Aqueous PUA emulsion prepared by dispersing polyurethane prepolymer in polyacrylate emulsion[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016, **133**(11): 1-9.
- [20] LI X R, WANG X R, SHEN Y D, *et al.* Synthesis and characterization of self-crosslinked polyurethane/polyacrylate composite emulsion based on carbonyl-hydrazide reaction[J]. *J. Polym. Res.*, 2013, **20**(11): 1-9.
- [21] YI T F, MA G Z, HOU C Y, *et al.* Polyurethane-acrylic hybrid emulsions with high acrylic/polyurethane ratios: synthesis, characterization, and properties[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016, **134**(8): 44488.
- [22] DEGRANDI-CONTRAIRE E, UDAGAMA R, MCKENNA T, *et al.* Influence of composition on the morphology of polyurethane/acrylic latex particles and adhesive films[J]. *Int. J. Adh. Adh.*, 2014, **50**(4): 176-182.
- [23] HWANG H D, KIM H J. Enhanced thermal and surface properties of waterborne UV-curable polycarbonate-based polyurethane (meth)acrylate dispersion by incorporation of polydimethylsiloxane[J]. *React. Funct. Polym.*, 2011, **71**(6): 655-665.
- [24] 黄毅萍, 许戈文. 水性聚氨酯及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 6-7.
- [25] HUANG Y P, XU G W. Waterborne Polyurethane and Its Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015: 6-7.
- [26] XU W, AN Q F, HAO L F, *et al.* Synthesis and characterization of self-crosslinking fluorinated polyacrylate soap-free latices with core-shell structure[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **268**(3): 373-380.
- [27] WANG L, SHEN Y D, LAI X J, *et al.* Synthesis and properties of crosslinked waterborne polyurethane[J]. *J. Polym. Res.*, 2011, **18**(3): 469-476.
- [28] LAI X J, SHEN Y D, WANG L. Preparation and properties of self-crosslinkable polyurethane/silane hybrid emulsion[J]. *J. Polym. Res.*, 2011, **18**(6): 2425-2433.
- [29] CHAI S L, JIN M M, TAN H M. Comparative study between core-shell and interpenetrating network structure polyurethane/polyacrylate composite emulsions[J]. *Eur. Polym. J.*, 2008, **44**(10): 3306-3313.
- [30] GUO A, CHO Y, PETROVIĆ Z S. Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols[J]. *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.*, 2000, **38**(21): 3900-3910.
- [31] WANG Y Q, LI Y P, ZHANG R Y, *et al.* Synthesis and characterization of nanosilica/polyacrylate composite latex[J]. *Polym. Comp.*, 2006, **27**(3): 282-288.