基于特定性能高稳定化的丙烯酸酯无皂乳液的合成

林泳岐[1],魏 铭[1]*,邓国林[1],李明皓[1],严晨曦[1],黄 挺[2]

(1.武汉理工大学化学化工与生命科学学院,湖北 武汉 430070;2.立邦涂料(中国)有限公司,上海 201201)

摘 要:针对无皂乳液技术中高固含量与低黏度难以兼顾的问题,采用半连续种子乳液聚合法对乳胶粒与分子量进行协同调控,制备具有特定性能的丙烯酸酯无皂乳液。基于定制化合成的种子乳液,系统筛选可聚合乳化剂的复配体系,引入功能单体对乳液进行改性。结果表明:1.000 g的SR-10与0.015 g的RHODASURF 6530乳化剂复配体系效果最佳。此时,无皂乳液固含量为61.5%,黏度为132 mPa·s,凝胶率仅为0.8%,聚合过程稳定。添加1%的叔碳酸乙烯酯(VV-10)后,无皂乳液黏度降低至87 mPa·s,涂膜耐水性显著提高。研究得到的乳液具有清晰的核壳结构、适宜的粒径与分子量分布,产品耐热性好,兼具高固低黏特性与高稳定性。

关键词:无皂乳液;种子乳液;高固含量;低黏度;核壳结构

中图分类号:TQ316.33+4 **文献标志码**:A **文章编号**:1005-3360(2026)09-0007-07

DOI:10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.09.002

Synthesis of Soap-free Acrylate Emulsion with Specific Properties and High Stabilization

LIN Yongqi[1], WEI Ming[1]*, DENG Guolin[1], LI Minghao[1], YAN Chenxi[1], HUANG Ting[2]

(1. School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Nippon Paint (China) Co., Ltd., Shanghai 201201, China)

Abstract: To address the challenge of balancing high solid content and low viscosity in soap-free emulsion technology, a semi-continuous seed emulsion polymerization method was employed to synergistically regulate the latex particle size and molecular weight, thereby preparing a soap-free acrylate emulsion with specific properties. Based on a custom-synthesized seed emulsion, the compounding system of polymerizable emulsifiers was systematically screened, and functional monomers were introduced to modify the emulsion. The results indicated that the optimal emulsifier compounding system consisted of 1.000 g of SR-10 and 0.015 g of RHODASURF 6530. Under these conditions, the soap-free emulsion achieved a solid content of 61.5%, a viscosity of 132 mPa·s, and a coagulum content of only 0.8%, demonstrating a stable polymerization process. After the addition of 1% vinyl neodecanoate (VV-10), the emulsion viscosity decreased to 87 mPa·s, and the water resistance of the resulting film was significantly improved. The obtained emulsion exhibited a well-defined core-shell structure, appropriate particle size and molecular weight distribution, excellent heat resistance, and the combined advantages of high solid content, low viscosity, and high stability.

Keywords: Soap-free emulsion; Seed emulsion; High solid content; Low viscosity; Core-shell structure

传统涂料释放的挥发性有机化合物(VOC)是空气污染的主要来源之一,其环境风险引发了业界对绿色涂料技术的广泛关注[1]。水性树脂凭借VOC排放量低、以水替代有机溶剂的优势,从根本上改善涂料的环保性能和生态兼容性能,目前已成为涂料用主要成膜物的研究热点[2]。传统乳液聚合依赖外源乳化剂维持稳定,残留乳化剂不仅会引发二次环境污染问题,劣化漆膜性能,还会增加后续处理成本。近年来,无皂乳液聚合技术发展迅速,该技术通过使用可聚合型乳化剂严格限制或完全舍弃常规乳化剂,规避了乳化剂的不良影响,从而制备洁净的乳胶[3-6]。

固含量与黏度是水性树脂应用的关键性能参数。高固含量有助于提升涂膜性能,降低能耗,缩短施工时间,提

收稿日期Submitted date 2025-08-26;修回日期Revised date 2025-09-28;录用日期Accepted date 2025-10-29

*联系人,weiming1965@163.com

引用本文:林泳岐,魏铭,邓国林,等.基于特定性能高稳定化的丙烯酸酯无皂乳液的合成[J].塑料科技,2026,54(9):7-13.

Citation: LIN Y Q, WEI M, DENG G L, et al. Synthesis of soap-free acrylate emulsion with specific properties and high stabilization[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(9): 7-13.

升生产效率；合适的黏度赋予乳液良好的流变特性，满足多样化施工需求，简化操作流程，能够为乳液的改性提供空间[7-9]。然而，提高乳液聚合中的固含量通常会使黏度上升，降低其加工性能和储存稳定性[10-11]。而无皂乳液因缺乏乳化剂的稳定作用，极易在合成过程中出现暴聚等失控行为。因此，确保聚合过程稳定性已成为该领域亟待解决的核心问题之一[12]。叔碳酸乙烯酯(VV-10)因具有优秀的空间位阻结构，能够有效抑制酯基水解，改善乳液的耐候性与耐水性能，但同时也易导致乳化不均与体系增稠[13]。因此，在丙烯酸酯无皂乳液开发中，如何兼顾高固含量与低黏度，已成为保障工艺生产连续稳定所面临的关键挑战[12,14]。CHEN等[15]采用SR-10可聚合乳化剂对丙烯酸乳液进行聚合，研究发现合成乳胶的耐水与耐热性能得到显著提升。江泳等[16]采用半连续种子乳液聚合法成功制备具备特定性能的种子乳液。上述研究所制备的无皂乳液均无法同时兼具高固含量和低黏度。

本课题组前期研究的无皂乳液体系在实际生产中存在产品性能未彻底达标、过程不稳定等问题[17]。本研究以制备兼具高固低黏与高稳定性的无皂乳液为目标。首先，设计并合成具有特定性质的种子乳液，作为后续聚合的“基石”，实现对乳液聚合和微观结构的双重调控。其次，系统筛选出可聚合乳化剂的复配体系。最后，在此优化体系的基础上引入VV-10功能单体进行改性，获得综合性能优异的无皂乳液产品。

1 实验部分

1.1 主要原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸丁酯(BA)，化学纯，国药集团化学试剂有限公司；碳酸氢钠、过硫酸铵(APS)、氨水，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；VV-10，化学纯，瀚森化工有限公司；乳化剂，ER-30、SR-10，化学纯，艾迪科(中国)投资有限公司；乳化剂，AERSOL 501、RHODASURF 6530，化学纯，索尔维集团；去离子水，实验室自制。

1.2 仪器与设备

旋转黏度计，NDJ-8S，上海方瑞仪器有限公司；最低成膜温度仪(MFFT)，QMB-II，天津市精科联材料试验机有限公司；傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，IRTracer 100，日本岛津株式会社；激光粒度仪，Nano ZS90，英国马尔文公司；透射电子显微镜(TEM)，JEM-F200，日本电子株式会社；热重分析仪(TG)，METTLER TOLEDO-TGA2，瑞士梅特勒-托利多公司；凝胶渗透色谱仪(GPC)，Waters 1525，美国沃特世公司；场发射扫描电子显微镜(SEM)，ZEISS Sigma 360，德国蔡司公司。

1.3 样品制备

1.3.1 种子乳液的制备

称取1 g反应性乳化剂、0.015 g复配乳化剂、0.3 g $NaHCO_3$，溶于59 g水中，制得乳化剂溶液。称取计量的MMA、MAA、BA得到单体混合液(固定MAA质量为1 g，保证MMA与BA的质量比为1∶1)，将其滴入乳化剂溶液中，搅拌预乳化。取另一装有回流冷凝管、温度计和电动搅拌器的四口烧瓶，通入氮气，加入预乳化液，升温至78 ℃，采用蠕动泵滴加引发剂溶液，控制反应时间在1~3 h内，制得不同粒径的种子乳液。

1.3.2 丙烯酸酯无皂乳液的制备

预乳化液制备同上。取另一装有回流冷凝管、温度计和电动搅拌器的四口烧瓶，通入氮气，加入8 g预先制备的种子乳液，升温至78 ℃，采用蠕动泵滴加预乳化液和引发剂溶液，控制速度，在反应时间内完成加料。待四口烧瓶中无明显回流后，补加适量的引发剂溶液。之后将温度升至85 ℃，恒温反应1 h。反应结束后，待乳液冷却至40 ℃，用氨水将pH值调节至7~8，过滤得到最终乳液产物。

1.3.3 改性丙烯酸酯无皂乳液的制备

称取单体混合液和固定质量分数的VV-10单体，向VV-10单体中加入单体混合液至总质量固定，得到改性单体混合液。其余实验步骤同上，制得改性乳液。

1.4 性能测试与表征

粒径及Zeta电位：乳液用去离子水稀释，在25 ℃下测定Zeta电位及体积平均粒径。

TEM测试：将稀释后的乳液滴覆于碳支撑铜网上，室温下自然干燥，在200 kV加速电压下观察乳胶粒形貌。

固含量测试：按照GB/T 1725—2007测试，称取1.0~2.0 g乳液试样于恒重的玻璃皿中，置于120 ℃烘箱内干燥1 h，冷却至室温后称量。重复干燥至连续两次称量差值≤0.001 g视为恒重。平行测试3次，取平均值。固含量的计算公式为：

$$固含量=\frac{(m_1-m_0)}{(m-m_0)}\times 100\% \tag{1}$$

式(1)中：m_0为恒重后培养皿质量，g；m_1为恒重后样品与培养皿质量，g；m为恒重前样品与培养皿质量，g。

黏度测试：采用旋转黏度计，选择适配转子进行测试。测试前清洗转子并干燥，在恒温下测定乳液黏度。

凝胶率测试：收集聚合体系中的凝胶，经去离子水洗涤后转移至培养皿中，于20 ℃烘至恒重(质量变化≤0.001 g)。凝胶率的计算公式为：

$$凝胶率=\frac{(m_1-m_0)}{m}\times 100\% \tag{2}$$

式(2)中：m_0为恒重后培养皿质量，g；m_1为恒重后样品与培养皿质量，g；m为反应物总质量，g。

耐水性测试：采用浸水法观察涂膜泛白情况以及有无起泡脱落。按照GB/T 1733—1993进行耐水性测试，吸水率计算公式为：

$$吸水率=\frac{(m_1-m)}{m}\times 100\% \tag{3}$$

式(3)中：m为浸水前涂膜质量，g；m_1为浸水一段时间

后涂膜的质量，g。

MFFT测试：将乳液均匀涂布于仪器上进行测试，观察乳液对应的最低成膜温度。

FTIR测试：乳液成膜后进行FTIR测试，测试波数范围为3 500~500 cm^{-1}。

TG分析：将乳液制备成凝胶膜，在氮气气氛下进行TG测试，分析其TG曲线及微分热重(DTG)曲线。

GPC测试：将乳液制备成凝胶膜，使用四氢呋喃进行测试。

SEM测试：将稀释后的乳液经过喷金处理，自然干燥后，在场发射扫描电子显微镜下进行观察。

外观测试：乳液外观按照GB/T 11175—2021测试，将乳液置于洁净透明玻璃烧杯，在自然光背景下目视观察。将载玻片擦洗干净，取固定体积的乳液均匀涂布在载玻片表面，室温固化48 h。在自然光源下目视检查涂膜外观，记录气泡、颗粒物及平整度。

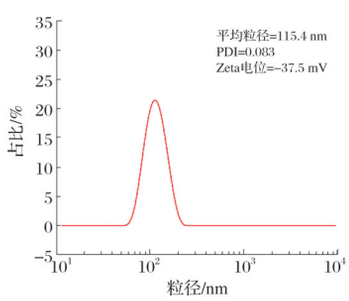
乳液稳定性测试：按照GB/T 11175—2021测定乳液的机械稳定性、稀释稳定性、钙离子稳定性及储存稳定性。

2 结果与讨论

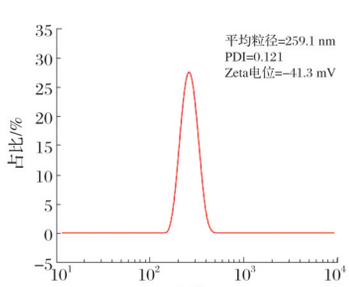
2.1 种子乳液的表征

2.1.1 粒径分析

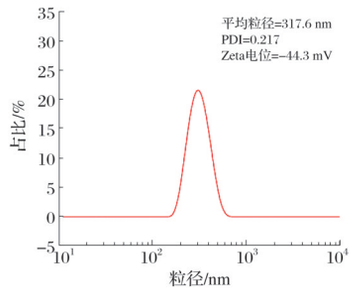
图1为不同时间下种子乳液的粒径分布、粒径和多分散性指数(PDI)。从图1a~图1c可以看出，反应1 h的种子乳液粒径分布和Zeta电位符合要求，体系稳定，产品乳液的粒径大小适中。从图1d可以看出，随着反应时间的延长，种子乳液的粒径及PDI均增大。这为实现产品乳液的高固低黏和高稳定化聚合提供参考[18]。因此，本研究选用反应1 h的种子乳液。



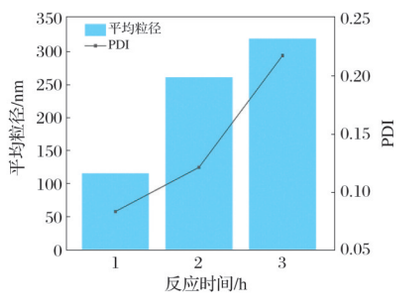
(a) 反应1 h种子乳液的粒径分布



(b) 反应2 h种子乳液的粒径分布



(c) 反应3 h种子乳液的粒径分布



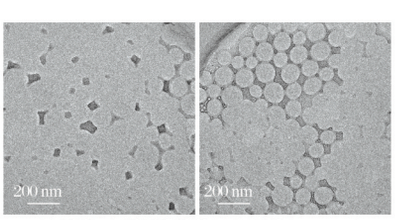
(d) 平均粒径及PDI

图1 不同时间下种子乳液的粒径分布、平均粒径和PDI

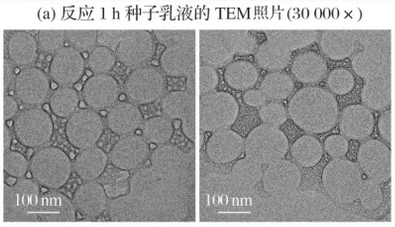
Fig.1 Particle size distribution, average particle size and PDI of seed emulsion at different times

2.1.2 TEM分析

图2为种子乳液的TEM照片。从图2可以看出，种子乳液形貌呈现规则球状，直径在100~150 nm之间，存在大小粒径堆积现象，为高固低黏无皂乳液的高稳定性合成奠定了基础。



(a) 反应1 h种子乳液的TEM照片(30 000×)



(b) 反应1 h种子乳液的TEM照片(50 000×)

图2 种子乳液的TEM照片

Fig.2 TEM images of seed emulsion

2.2 不同乳化剂复配体系对无皂乳液性能的影响

表1为不同乳化剂复配体系对无皂乳液性能的影响。图3为不同乳化剂复配体系对无皂乳液粒径分布的影响。从表1和图3可以看出，采用SR-10与RHODASURF 6530复配时，无皂乳液固含量最高为61.5%，黏度为132 mPa·s，凝胶率最低为0.8%，满足粒径要求。该复配体系聚合过程平稳，未发生爆聚，体系具有较高的稳定性。

表1 不同乳化剂复配体系对无皂乳液性能的影响

Tab.1 Effect of different emulsifier composite systems on properties of soap-free emulsion

乳化剂复配体系	固含量/%	黏度/(mPa·s)	凝胶率/%
ER-30+AEROSOL 501	58.3	113	1.1
ER-30+RHODASURF 6530	58.6	114	1.2
SR-10+AEROSOL 501	59.6	124	0.9
SR-10+RHODASURF 6530	61.5	132	0.8

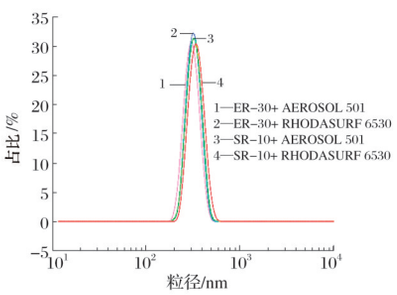


图3 不同乳化剂复配体系对无皂乳液粒径分布的影响

Fig.3 Effect of different emulsifier composite systems on particle size distribution of soap-free emulsion

2.3 VV-10含量对无皂乳液性能的影响

表2为VV-10含量对无皂乳液性能的影响。图4为不同VV-10含量下无皂乳液的乳液黏度、固含量与吸水率。图5为VV-10含量对无皂乳液粒径分布的影响。从表2和图4a可以看出，VV-10的含量对固含量影响不显著。当VV-10质量分数从0%升至2.0%时，黏度先明显下降，随后又急剧上升。从图4b可以看出，涂膜的吸水率在VV-10质量分数为1%时降低明显，之后提升效果不显著。从图5可以看出，随着VV-10含量的增加，粒径分布先变窄再变宽。当VV-10质量分数为1%时，乳液黏度降至87 mPa·s，凝胶率为0.9%，粒径合适，耐水性显著提升，实现了特定性能与稳定性的最佳平衡。

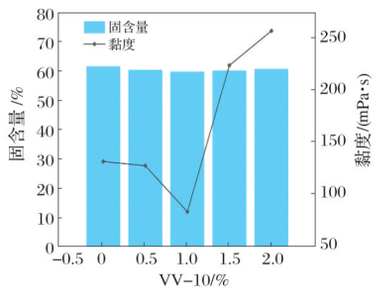
表2 VV-10含量对无皂乳液性能的影响

Tab.2 Effect of VV-10 content on properties of soap-free emulsion

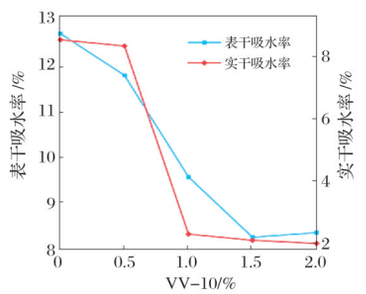
w_{VV-10}/%	固含量/%	黏度/(mPa·s)	凝胶率/%	表干吸水率/%	实干吸水率/%
0	61.5	132	0.8	12.7	8.6
0.5	60.3	128	0.8	11.8	8.4
1.0	59.7	87	0.9	9.6	2.3
1.5	60.1	224	1.4	8.3	2.1
2.0	60.6	257	1.9	8.4	2.0

2.4 优化后无皂乳液的产品性能测试与结构表征

将优化后未加VV-10的乳液标记为样品1，加入1% VV-10的乳液标记为样品2，对样品1和样品2进行测试与表征。



(a) VV-10含量对无皂乳液黏度和固含量的影响



(b) VV-10含量对无皂乳液吸水率的影响

图4 不同VV-10含量下无皂乳液的乳液黏度、固含量与吸水率

Fig.4 Emulsion viscosity, solid content and water absorption of soap-free emulsion with different VV-10 content

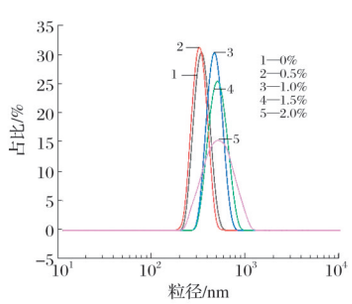


图5 VV-10含量对无皂乳液粒径分布的影响

Fig.5 Effect of VV-10 content on particle size distribution of soap-free emulsion

2.4.1 样品外观与性能

表3为外观与稳定性测试结果。表4为样品的基本性能。从表3中可以看出，加入1% VV-10后，样品2在维持高固低黏特性的基础上，乳液耐水性与初期耐水性均大幅提升。从表4中可以看出，不含VV-10的乳液固含量更高，各项指标均满足要求。样品2的黏度更低，最低成膜温度降低约3 ℃，涂膜外观和所有稳定性测试均达标。

2.4.2 FTIR分析

图6为无皂乳液胶膜的FTIR谱图。图7为可聚合乳化剂SR-10的分子结构。从图6可以看出，两者谱图特征相似，2 956、2 874 cm^{-1}处的吸收峰分别为甲基(—CH_3)和亚甲基(—CH_2—)的C—H伸缩振动；1 725 cm^{-1}处的强峰为羰基(—C=O—)的特征吸收，这些峰证实了丙烯酸酯结构的存在。1 449、1 386 cm^{-1}处的吸收峰分别对应—CH_3和—CH_2—的C—H弯曲振动。1 236 cm^{-1}处为S=O的不对称伸缩振动峰，842 cm^{-1}处为S—O伸缩振动峰，共同验

证了硫酸酯基团的存在；在1 143 cm^{-1}处观察到的强峰归属于醚键(C—O—C)的伸缩振动，754 cm^{-1}处为C—H的平面外弯曲振动峰。上述特征峰的出现表明可聚合乳化剂SR-10已完全参与共聚反应。此外，1 500~1 600 cm^{-1}范围内未检测到C=C键的特征吸收峰，说明体系内单体已充分聚合。

表3 外观与稳定性测试结果

Tab.3 Test results of appearance and stability

样品编号	乳液外观	涂膜外观	稳定性测试
1	均匀，乳白色，光泽度良好	无气泡，无粗粒子，表面光滑	乳液机械、储存、稀释、离子稳定性均合格
2	均匀，乳白色，泛明显蓝光，光泽度良好	无气泡，无粗粒子，表面光滑	乳液机械、储存、稀释、离子稳定性均合格

表4 样品的基本性能

Tab.4 Basic properties of samples

样品编号	固含量/%	黏度/(mPa·s)	凝胶率/%	最低成膜温度/℃	表干吸水率/%	实干吸水率/%
1	61.5	132	0.8	13.1	12.7	8.6
2	59.7	87	0.9	10.2	9.6	2.3

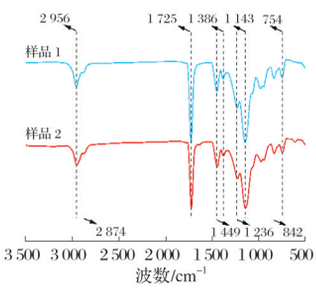


图6 无皂乳液胶膜的FTIR谱图

Fig.6 FTIR spectra of soap-free emulsion films

2.4.3 粒径及Zeta电位分析

合适的粒径和多分散性有助于小粒子填充大粒子间隙，提高堆积密度，进而显著提高固含量，降低黏度，改善成膜性能[19]。图8为无皂乳液的粒径分布、Zeta电位及粒径。从图8可以看出，样品的粒径大小适中，具有多分散性的特点。Zeta电位数据表明合成的乳液具有优秀的电荷稳定性，合成的无皂乳液抗团聚和沉降效果良好[20]。从图8c可以看出，VV-10的引入增大了无皂乳液的粒径，但大小粒径的差值与原无皂乳液接近，这是因为定制化的种子乳液对其粒径生长具有调控作用。

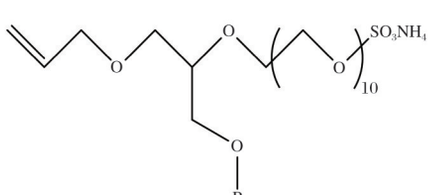


图7 可聚合乳化剂SR-10的分子结构

Fig.7 Molecular structure of polymerizable emulsifier SR-10

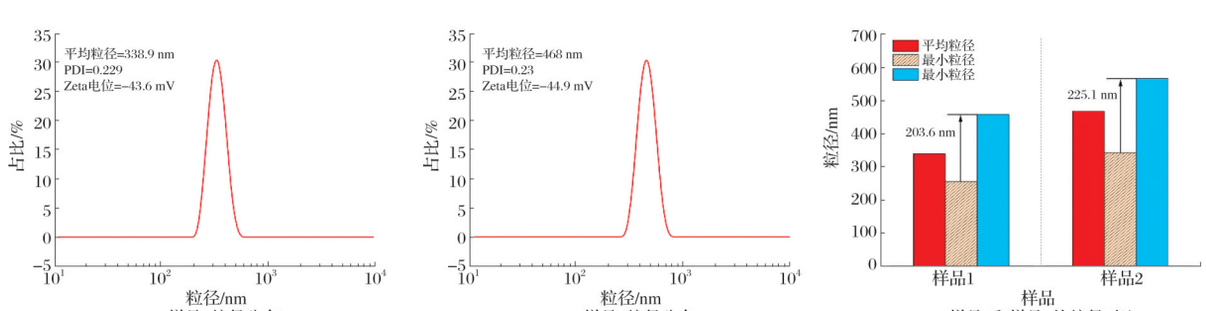


图8 无皂乳液的粒径分布、Zeta电位及粒径

Fig.8 Particle size distribution, zeta potential and particle size of soap-free emulsion

2.4.4 分子量分析

合适的分子量分布对实现乳液的高固低黏特性至关重要。表5为无皂乳液的分子量及PDI。图9为无皂乳液的分子量流出曲线及分布曲线。从图9可以看出，样品的分子量分布相对较宽，表明乳液中同时存在一定的高分子量和低分子量链段。高分子量链段可以为涂膜提供强度和耐久性，低分子量链段则可以提供流动性和加工性，有利于高固含量下黏度的控制。这种理想分子量分布是采用定制化种子乳液实现的，是无皂乳液获得高固低黏特性的原因之一。而VV-10的引入则调整分子量分布，进一步优化了产品的综合性能。

2.4.5 TG分析

图10为无皂乳液胶膜的TG和DTG曲线。从图10a可以看出，样品1主要失重率高达95.1%，符合无皂乳液纯聚合物特性。尖锐的分解峰和集中的分解温度，说明分子链结构均一性较好[21]。从图10b中可以看出，引入VV-10

后，拐点温度升高6 ℃，这表明分子链需要更高能量断裂。这归因于引入VV-10单体后，其空间位阻效应增强了分子链刚性和轻微交联结构[22]。样品2质量保留率仅为1.3%，接近完全分解，符合高纯度无皂乳液特征，主链结构更具线性，漆膜透明度、耐水性与耐候性更佳。样品的分解温度高于多数丙烯酸酯聚合物(通常350~380 ℃)，是由于体系中的高分子量组分增强热稳定性，形成一定的交联结构。这表明乳液成膜后耐热性能优异，纯净度高，未发生黄变或脆化。

表5 无皂乳液的分子量及PDI

Tab.5 Molecular weight AND PDI of soap-free emulsion

样品编号	数均分子量(M_n)/(g·mol^{-1})	重均分子量(M_w)/(g·mol^{-1})	峰位分子量(M_p)/(g·mol^{-1})	Z均分子量(M_Z)/(g·mol^{-1})	Z+1均分子量(M_{Z+1})/(g·mol^{-1})	PDI
1	13 741	408 393	229 158	1 122 571	2 088 176	2.97
2	174 184	356 734	296 144	649 549	995 995	2.05

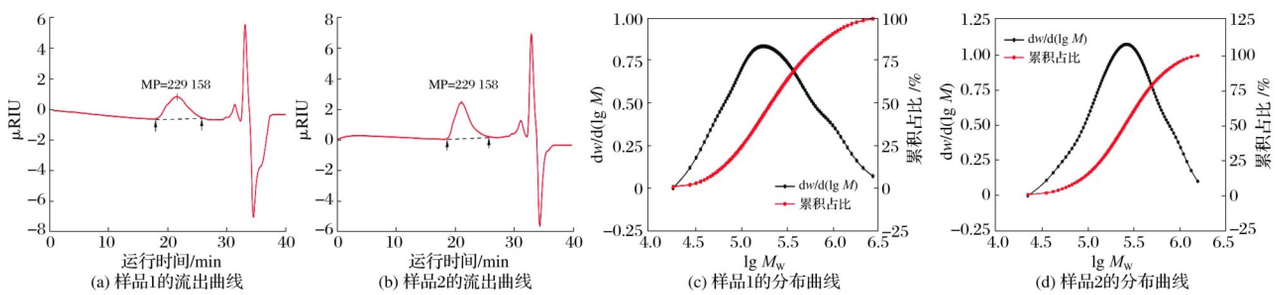


图9 无皂乳液的分子量流出曲线及分布曲线

Fig.9 Molecular weight elution curves and distribution curves of soap-free emulsion

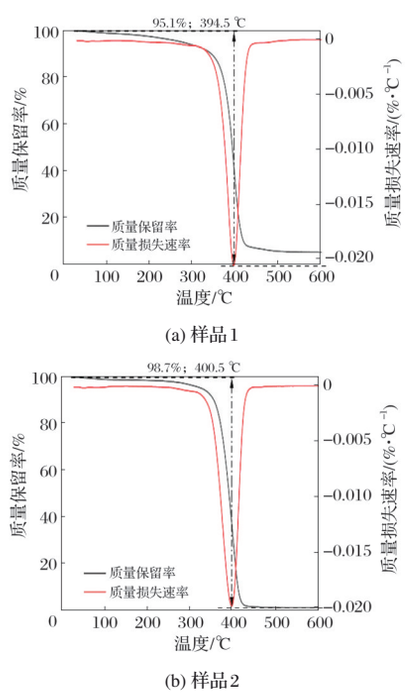


图10 无皂乳液胶膜的TG和DTG曲线

Fig.10 TG and DTG curves of soap-free emulsion films

2.4.6 SEM形貌分析

图11为无皂乳液的SEM照片。从图11可以看出，样品的乳胶粒均呈现典型的球形核壳结构，表面光滑，边界清晰。该结构的形成得益于种子乳液作为“模板”聚合的生长机制[23]。从图11b与图11d中可以看出，小粒径粒子可有效填充于大粒径粒子间的空隙，且样品2的乳胶粒堆积更加紧密。这种大小粒径堆积显著提升了乳胶粒的堆积密度，从微观层面解释了乳液实现高固含量与低黏度的核心机制[18]。对比两种样品发现，引入VV-10未破坏乳胶粒的球形完整性，在增大粒径的同时也未发生团聚，表明该种子乳液及乳化剂体系可有效稳定聚合过程，维持乳胶粒的分散性。

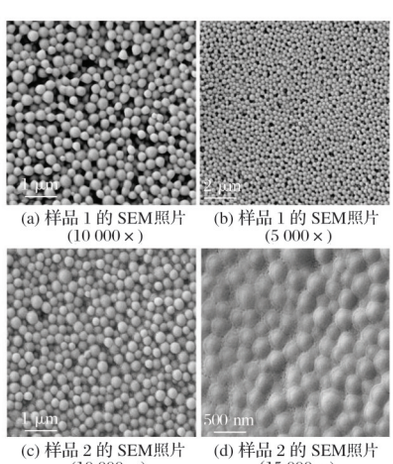


图11 无皂乳液的SEM照片

Fig.11 SEM images of soap-free emulsion

3 结论

本研究将自制定向种子乳液与复配乳化剂体系相结合，建立一种可精准调控无皂乳液聚合过程及产物结构的新策略。该方法通过种子乳液控制乳胶粒的初始成核，利用复配乳化剂的协同稳定作用有效抑制了高固含量下的黏度激增与凝胶现象，验证其在解决无皂乳液技术中高固含量与低黏度矛盾方面的可行性。以定制化种子乳液为

基础，用SR-10与RHODASURF 6530复配乳化剂体系，成功制备出固含量高达61.5%、黏度为132 mPa·s、凝胶率为0.8%的丙烯酸酯无皂乳液，聚合过程连续稳定。引入1% VV-10单体后，黏度降至87 mPa·s，综合性能更优。SEM结果显示，所得无皂乳液呈核壳结构球形乳胶粒形态，粒径与分子量分布均有利于高固低黏特性的实现。FTIR谱图证实乳化剂已参与聚合且反应完全。TG及稳定性测试结果表明，乳胶膜纯净，综合稳定性好。

参考文献

[1] 伍宽平, 张硕, 吕宏飞, 等. 零VOC、超高固含量、高附着与高耐蚀性快干水性环氧富锌涂料的制备与研究[J]. 中国涂料, 2024, 39(8): 33-39.

[2] 邵帅, 董磊, 纪宽, 等. 水性防污涂料的研究进展[J]. 化学通报(印刷版), 2023, 86(9): 1053-1059.

[3] GAO D G, CHANG R, LYU B, et al. Preparation of epoxy-acrylate copolymer/nano-silica via Pickering emulsion polymerization and its application as printing binder[J]. Applied Surface Science, 2018, 435: 195-202.

[4] BILGIN S, BAHRAEIAN S, LIEW M L, et al. Surfactant-free latexes as binders in paint applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 162: 106591.

[5] FAN L J, CHEN Y B, WU Y Y, et al. The features of vinyl chloride-vinyl acetate-maleamic acid ammonium salt soap-free emulsion polymerization under varied conditions[J]. Journal of Polymer Science, 2025, 63(14): 2924-2933.

[6] GUO Z H, ZHANG Z Y, CAO Y C, et al. One-step preparation of both micron and nanoparticles[J]. Polymers, 2024, 16(22): 3120.

[7] LIU Y H, LIU W Y, WEI S Q, et al. Preparation and application of the water-based acrylic self-polishing resin: Good storage stability, good film-forming matrix of marine antifouling coatings[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(25): e55532.

[8] TORRES ALADRO M G, GELINSKI E K, SHEIBAT-OTHMAN N, et al. Mass transfer in emulsion polymerization: High solids content latex and mixing effects[J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2025, 19(1): 2300064.

[9] ZENG D S, ZHANG C Y, CHEN H M, et al. Multifunctional copolymer dispersants in high solid content cathode slurries: From viscosity reduction to interfacial stabilization and improved lithium transport[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(47): 2507831.

[10] GENG S M, HU Y T, HONG X W, et al. Palm oil-based waterborne polyurethanes: Achieving high-solid and low-viscosity through bimodal particle design[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 519: 165490.

[11] MURALI S, AGIRRE A, TOMOVSKA R. Zwitterionic monomers as stabilizers for high solids content polymer colloids for high-performance coatings applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 173: 107196.

[12] 魏铭, 郭亚丽, 黄维, 等. 高固含量低黏度丙烯酸酯无皂乳液聚合的研究[J]. 现代涂料与涂装, 2012, 15(1): 6-9.

[13] MA G Y, WANG L, WANG X R, et al. Preparation and properties of poly(vinyl acetate) adhesive modified with vinyl versatate[J]. Molecules, 2023, 28(18): 6634.

[14] 相东旭, 黄建群, 何文栋. 高固含量低黏度聚合物乳液的研究进展[J]. 涂料工业, 2016, 46(11): 81-87.

[15] CHEN L J, GONG Z Q. Preparation and characterization of crosslinking polyacrylate latex prepared by soap-free emulsion polymerization[J]. Polymer Science, Series B, 2023, 65(6): 836-841.

[16] 江泳, 熊雄. 二元粒度分布高固含量聚偏二氯乙烯乳液研究[J]. 聚氯乙烯, 2023, 51(5): 1-4.

[17] 廖虎, 魏铭, 林泳岐, 等. 高固低黏丙烯酸酯无皂乳液的合成及性能研究[J]. 现代化工, 2025, 45(增刊1): 349-354.

[18] BAI Y, LUO X Y, HAN Y, et al. Facile synthesis of narrow particle size distribution, high solid content, cationic polymer latexes by macroemulsion polymerization-based particle coagulation mechanism [J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2020, 57(2): 116-122.

[19] DAI M M, ZHANG Y H, HE P X. Preparation and characterization of stable and high solid content St/BA emulsifier-free latexes in the presence of AMPS[J]. Polymer Bulletin, 2011, 67(1): 91-100.

[20] 付高位, 王定坤, 陈日清, 等. 反应型乳化剂对丙烯酸酯乳液聚合的影响研究[J]. 中国胶粘剂, 2021, 30(3): 1-6,18.

[21] CHEATWOOD L, COTE P, PERYGIN D. A Python analysis of mass loss related to thermogravimetric analysis of tetrachloroethylene-methyl methacrylate copolymers[J]. Chemical Data Collections, 2019, 24: 100304.

[22] ACQUAH C, DANQUAH M K, MOY C K S, et al. Thermogravimetric characterization of *ex situ* polymethacrylate (EDMA-*co*-GMA) monoliths [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2017, 95(7): 1345-1351.

[23] 李纯婷, 范文彬, 杜丽君. 种子乳液聚合制备SAN/PTFE复合粒子影响因素的研究[J]. 有机氟工业, 2024(4): 1-6.