

改性水性丙烯酸酯胶黏剂的研究进展

庄玉伟¹, 王作堯¹, 陈宝元², 高煜¹, 刘志杰², 张国宝¹

(1.河南省科学院高新技术研究中心, 郑州 450002; 2.河南绿澳化工科技有限公司, 郑州 450002)

摘要: **目的** 综述近年来水性丙烯酸酯胶黏剂改性方法和合成技术的国内外研究进展, 以期为水性丙烯酸酯胶黏剂的进一步研究及在包装材料领域的应用提供参考。**方法** 介绍丙烯酸酯胶黏剂的组成, 综述水性丙烯酸酯胶黏剂的主要改性方法, 阐述种子乳液聚合、反相乳液聚合、核壳乳液聚合、微乳液聚合、细乳液聚合、无皂乳液聚合、超声辐照乳液聚合、乳液互穿聚合物网络和 Pickering 乳液聚合等技术合成不同种类和性能丙烯酸酯胶黏剂的相关研究, 概述丙烯酸酯胶黏剂在包装、纺织等领域的具体用途。**结论** 对水性丙烯酸酯胶黏剂的未来趋势和研究前景进行了展望, 将多重改性方法有机结合, 开发高性能水性丙烯酸酯胶黏剂, 合成并应用新型生物基胶黏剂、特种功能性胶黏剂、低成本绿色水性丙烯酸酯胶黏剂。

关键词: 水性丙烯酸酯; 胶黏剂; 改性; 应用; 包装

中图分类号: TQ436⁺ 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)09-0170-13

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.09.021

Research Progress on Modified Waterborne Acrylate Adhesive

ZHUANG Yu-wei¹, WANG Zuo-yao¹, CHEN Bao-yuan², GAO Yu¹, LIU Zhi-jie², ZHANG Guo-bao¹

(1. High & New Technology Research Center of Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China;

2. Henan Lvao Chemical Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT: The work aims to review the research progress of modification methods and synthesis technology of waterborne acrylate adhesive in China and abroad in recent years in order to provide reference for the further research of waterborne acrylate adhesive and its application in the field of packaging materials. The composition of acrylate adhesive was introduced, the main modification methods of waterborne acrylate adhesive were reviewed in detail, and the related research on the synthesis of different kinds and properties of acrylate adhesive by seed emulsion polymerization, inverse emulsion polymerization, core-shell emulsion polymerization, microemulsion polymerization, miniemulsion polymerization, soap free emulsion polymerization, ultrasonic irradiation emulsion polymerization, emulsion interpenetrating polymer network and Pickering emulsion polymerization technology were described and the specific applications of acrylate adhesive in packaging, textile and other fields were summarized. Finally, the future trend and research development of waterborne acrylate adhesives are prospected. Multiple modification methods are combined organically to develop high-performance waterborne acrylate adhesives, so as to realize the synthesis and application of new bio based adhesives, special functional adhesives, and low-cost green waterborne acrylate adhesives.

KEY WORDS: waterborne acrylate; adhesive; modification; application; packaging

收稿日期: 2022-07-04

基金项目: 河南省重点研发与推广专项 (232102231062); 河南省科学院助推科技成果转化项目 (220202016); 河南省科学院基本科研费项目 (230602015)

作者简介: 庄玉伟 (1981—), 男, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为高分子化学。

胶黏剂是以黏料为主料, 并加入固化剂、促进剂和填料等助剂制备而成的材料, 具有良好的黏接性能, 它是一种可以把同种或不同种材料牢固地连接在一起的物质^[1], 在工业、民用、医疗、航空和军事等领域有着巨大的作用。水性胶黏剂是以天然高分子或合成高分子为黏料, 以水为溶剂或分散剂, 取代有毒有害有机溶剂制备成的环境友好型胶黏剂。水性胶黏剂已成为当前胶黏剂的发展趋势, 其中水性丙烯酸酯胶黏剂是用量较大的种类之一, 广泛用于包装、涂料、汽车、建筑、医疗、航天等领域^[2]。丙烯酸酯胶黏剂指以丙烯酸酯单体为主体材料, 并与不饱和烯烃类单体共聚而成, 再加入适量助剂制备而成的黏附性物质。丙烯酸酯是丙烯酸及其同系物酯类的总称, 其化学通式为 $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{COOR}_2$, 其分子结构中含有碳碳双键和羧基及其他官能团, 能与其他单体发生共聚等反应。作为丙烯酸酯胶黏剂的主要成分, 丙烯酸酯共聚物的组成对其黏接性能的影响最为明显。丙烯酸酯胶黏剂的原料来源广泛、制备工艺简便、干燥成膜迅速、无毒、价格低廉, 且具有优良的抗氧化性、耐候性和耐水性等。丙烯酸酯胶黏剂的黏接面广, 可用于金属、塑料、橡胶、玻璃、木材、纸张等材料的黏接。文中从水性丙烯酸酯胶黏剂的组成、改性方法、聚合技术和应用领域等方面, 综述近年来国内外的研究报道, 并对其发展趋势作出展望, 以期对新型改性水性丙烯酸酯胶黏剂的研究与应用提供参考。

1 丙烯酸酯胶黏剂的组成

1.1 单体

丙烯酸系单体一般有 3 种: 软单体、硬单体和功能单体。软单体的玻璃化温度较低 (t_g 为 $-20 \sim -70^\circ\text{C}$), 主要起到黏附作用。常用的软单体包括丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯和甲基丙烯酸异丁酯等。硬单体的玻璃化温度较高, 可有效提高胶黏剂的内聚力和使用温度。常用的硬单体包括丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸正丁酯、苯乙烯、丙烯腈和丙烯酰胺等。功能单体指含有羧基、羟基、环氧基或酰胺等极性基团的烯类单体, 能显著增强胶黏剂的黏接强度。常用的功能单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸-2-羟乙酯、甲基丙烯酸双环戊烯酯、羟甲基丙烯酸酯等。

1.2 乳化剂

传统乳化剂包括脂肪醇聚氧乙烯醚、失水山梨醇油酸酯聚氧乙烯醚、辛基酚聚氧乙烯基醚、十二烷基硫酸钠等。反应性乳化剂分子结构中含有双键、羧基、羟基、磺酸基等反应性基团, 除用作乳化剂

外, 还可与单体发生共聚反应, 永久性地键合到聚合物粒子上, 克服了常规乳化剂在聚合物中残留的缺点, 改善了胶黏剂的性能。这类乳化剂包括烯丙氧基壬基酚聚氧乙烯(10)醚硫酸铵^[3] (DNS-86, 结构如图 1 所示)、烯丙基聚乙氧基磺酸盐、乙烯基磺酸钠、1-丙烯基-2-羟基烷磺酸钠和烯丙基羟烷基磺酸钠等。

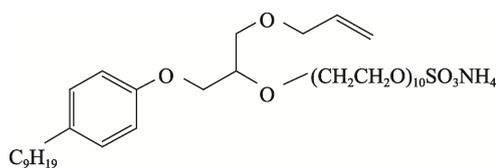


图 1 反应性乳化剂 DNS-86 的结构式

Fig.1 Structural formula of reactive emulsifier DNS-86

1.3 引发剂

引发剂是乳液聚合的重要组成部分之一, 其种类、用量和加入方式都会对反应产生较大的影响。常用的引发剂包括过硫酸盐类(如过硫酸铵、过硫酸钾)、过氧化酮类(如过氧化甲乙酮)、过氧化酯类(如过氧化苯甲酸叔丁酯)、偶氮类(如偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈)、复合引发剂等。

1.4 链转移剂

链转移剂可有效地控制聚合物的分子量, 进而影响胶黏剂的结构和性能。链转移剂的种类、用量都会对聚合反应产生影响。常用的链转移剂包括十二烷基硫醇、异丙醇、乙二醇、3-巯基丙酸 2-乙基己酯、3-巯基丙酸异辛酯等。庄玉伟等^[4]报道了一种新型有机脲类链转移剂, 该链转移剂是一种带有活泼氢的低分子水溶性化合物, 在水中溶解和反应过程中都不产生任何气味, 具有绿色环保、价格低廉、运输简便、安全等优点, 其工业化前景良好。

1.5 其他组分

针对合成胶黏剂的性能和用途的不同, 还可能加入其他组分, 如增黏剂、胶体保护剂、交联剂、促进剂、耐水剂、阻燃剂、缓冲剂、pH 调节剂、防腐防霉剂、抗氧剂、光稳定剂和无机填料等。

2 丙烯酸酯胶黏剂的改性方法

通过不同方法对丙烯酸酯进行改性, 可赋予丙烯酸酯乳液更好的性能。主要改性方法包括增黏树脂改性^[5]、聚氨酯改性、环氧树脂改性、有机硅改性^[6]、有机氟改性^[7]、氟硅改性、交联改性^[8]、纳米粒子改性等。不同的改性方法具有不同的性能特点, 见表 1。

表 1 不同改性方法的对比
Tab.1 Comparison of different modification methods

改性方法	特点
增黏树脂改性	初黏力大、黏接强度高
聚氨酯改性	黏接性强、剥离强度高、成本低、环保
环氧树脂改性	耐水性好、附着力强、柔韧性好
有机硅改性	成膜性和耐水性好，黏接力强
有机氟改性	耐水性和稳定性好，但含氟单体价格昂贵
氟硅改性	成本高，制备过程烦琐，难以大规模推广
交联改性	持黏力强，耐水性好，但合成条件苛刻
纳米粒子改性	力学性和稳定性好，但尚未工业化

2.1 增黏树脂改性

增黏树脂可以降低胶黏剂的表面张力，改善对被黏物的湿润力，提高胶黏剂的黏接强度。增黏树脂的改性方法有 2 种：物理共混，将增黏树脂乳液与丙烯酸酯乳液混合；化学改性，把反应性增黏树脂加入丙烯酸酯单体或预聚体中进行共聚反应。

松香树脂与丙烯酸酯聚合物有一定的相容性，并

具有增黏、助溶和成膜等特性，在胶黏剂工业中得到广泛应用，具有来源丰富、天然环保、价格低廉等优点。柴坤刚^[9]通过部分酯化反应合成了 3 种松香基增黏树脂（图 2），以 ARAE 为增黏树脂，采用半连续种子乳液聚合制备了 ARAE 共聚改性丙烯酸酯乳液压敏胶黏剂。通过红外光谱、核磁共振和示差扫描量热分析，结果表明，ARAE 参与了共聚反应。研究了 ARAE 对乳液和胶黏剂性能的影响，结果表明，改性后 ARAE 的乳胶粒粒径明显增大，胶黏剂的初黏力和 180°剥离强度增大，玻璃化温度无明显变化，持黏力下降。庄玉伟等^[10]以丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸酰氧乙基烷基季铵盐为聚合单体，以丙烯酸衍生物为功能单体，以马来松香酯为增黏树脂，合成了马来松香酯改性丙烯酸酯乳液，进一步制备了水性胶黏剂。该胶黏剂具有黏接性强、干燥速度快、耐水性好、易碱洗、成本低、用量少等特点。

萜烯树脂是一种优良的增黏树脂，具有黏接力强、抗老化性好、耐热、耐酸碱、无毒等优良性能，广泛用于胶黏剂、涂料等行业。吴喜来等^[11]以萜烯树脂为增黏树脂，以混合丙烯酸酯为共聚单体，以过硫酸钾（KPS）为引发剂，采用预乳化半连续乳液

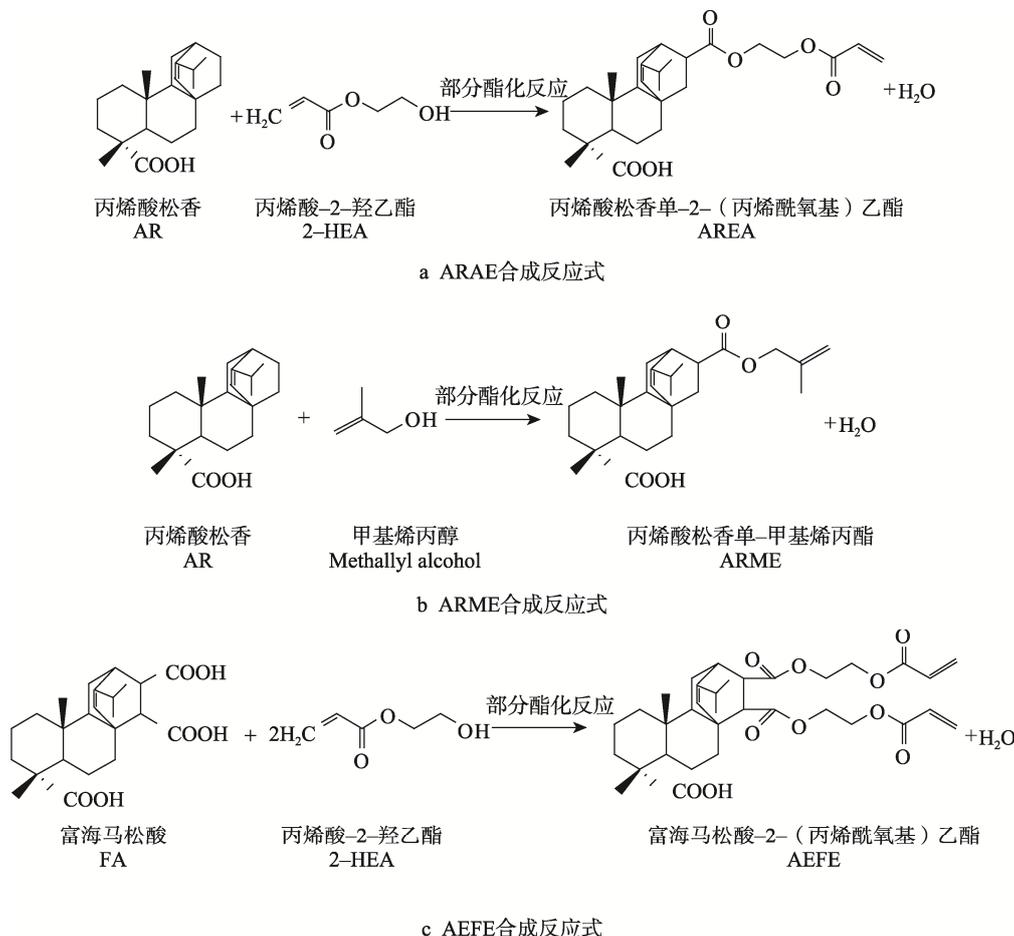


图 2 松香基增黏树脂
Fig.2 Rosin based tackifying resin

聚合法制备了丙烯酸酯乳液敏胶黏剂 (PSA)。研究表明, 在最佳的工艺条件 ($w_{\text{KPS}}=0.5\%$, 单体滴加时间为 3.5 h, 反应温度为 $80\sim 82\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下, 加入萜烯树脂的丙烯酸酯 PSA 的 180° 剥离强度 ($5.8\text{ N}/25\text{ mm}$) 和初黏力 (19° 钢球) 均高于不含萜烯树脂的丙烯酸酯 PSA, 但其持黏力低于后者。适量的萜烯树脂能参与乳液聚合反应, 且所得共聚体系呈均相结构。赵勇强等^[12]分别以萜烯乳液、松香乳液和自制松香溶液 (DOA) 为增黏树脂, 制备了环境友好型水性丙烯酸酯胶黏剂, 探讨了增黏树脂对胶黏剂性能的影响。研究表明, 萜烯乳液、松香乳液和 DOA 在基材的附着能力方面都起到了积极的作用。经 DOA 改性后, 胶膜的软弹性更好, 性能更稳定。

枫香树脂作为一种新开发的天然树脂, 其自然界储量仅次于松香树脂, 具有较大的研究价值和使用价值。它与松香树脂有着类似的增黏特性, 可作为新型增黏树脂用于胶黏剂的合成。邢珍珍等^[13]以丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯为共聚单体, 以枫香树脂为增黏树脂, 合成了枫香树脂-丙烯酸酯复合乳液, 研究了枫香树脂用量对凝胶率、相对分子量、乳胶膜 t_g 及热稳定性的影响。结果表明, 随着枫香树脂用量的增加, 乳液的凝胶率、相对分子量、粒径均随之增大, 乳胶膜 t_g 和热稳定性都相应提高。当枫香树脂的质量分数为 10% 时, 胶黏剂的黏接性能最优, 180° 剥离强度为 $10.12\text{ N}/25\text{ mm}$ 。

2.2 聚氨酯改性

聚氨酯分子中含有醚键、酯基等活性基团, 因此聚氨酯具有优异的黏附性、力学性能、成膜性、柔韧性、耐候性等。聚氨酯改性丙烯酸酯乳液具有黏接性强、剥离强度高、环保等优点。

王成芳^[14]先合成了有机硅改性聚氨酯乳液 (SiPU), 然后以 SiPU 为种子乳液, 以甲基丙烯酸

甲酯、丙烯酸丁酯为核层, 合成了有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯乳液 (Si-PUA), 合成原理如图 3 所示。经 SiPU 改性后, Si-PUA 膜的耐水性和热稳定性均得到提高。Si-PUA 膜的抗张强度可达 5.55 MPa , 断裂伸长率达到 408.3% , 耐水性达到 6.6% , 光泽度达到 80.2 , 其综合性能优良。Huang 等^[15]以异佛尔酮二异氰酸酯、丙烯酸羟乙酯和聚己内酯二醇 (PCLD) 为原料, 以二月桂酸二丁基锡为催化剂, 采用两步法合成了聚氨酯丙烯酸酯 (BPUA), 然后以 BPUA 为主成分制备了一种新型可生物降解 UV 固化胶黏剂。当 BPUA 的质量分数为 $55\%\sim 60\%$ 时, 胶黏剂表现出最佳的黏合强度 (8.95 MPa) 和凝胶分数 (93.04%)。胶黏剂的生物降解性随着 BPUA 含量的增加而增加。可见在 BPUA 中加入 PCLD 可提高胶黏剂的降解速率, 该胶黏剂在黏接方面的应用前景较好。

2.3 环氧树脂改性

环氧树脂是一类分子中含有 2 个及以上环氧基团的化合物, 具有良好的热稳定性和力学性能, 广泛应用于胶黏剂中。环氧树脂改性丙烯酸酯一般是将环氧树脂与丙烯酸酯接枝共聚, 最终形成以环氧树脂交联网络为骨架、丙烯酸酯贯穿其中的互穿网络结构。环氧树脂改性可以改善丙烯酸酯胶黏剂耐水性差、附着力弱、低温变脆、高温变黏失强等缺点。

Zhu 等^[16]先合成了不饱和环氧树脂 (EM), 然后以 EM、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸羟乙酯为聚合单体, 以聚乙二醇 400 二丙烯酸酯 (PEG400DA) 为交联剂, 通过半连续乳液聚合法制备了一系列丙烯酸酯/环氧杂化 (AE) 乳液, 研究了 EM 和 PEG400DA 的含量对乳液和膜性能的影响。结果表明, 适当增加 EM 和 PEG400DA 可以提高 AE 膜的耐水性, AE 膜的耐蚀性不仅取决于 AE 链之间的交联密度、亲水性和极性, 还取决于乳液的稳定性及

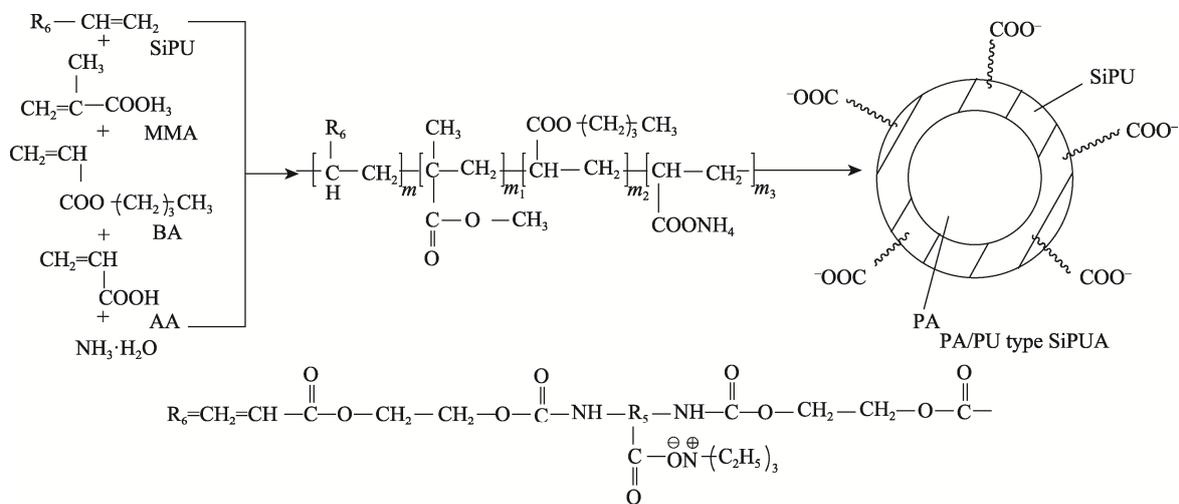


图 3 Si-PUA 乳液合成原理
Fig.3 Synthesis principle of Si-PUA emulsion

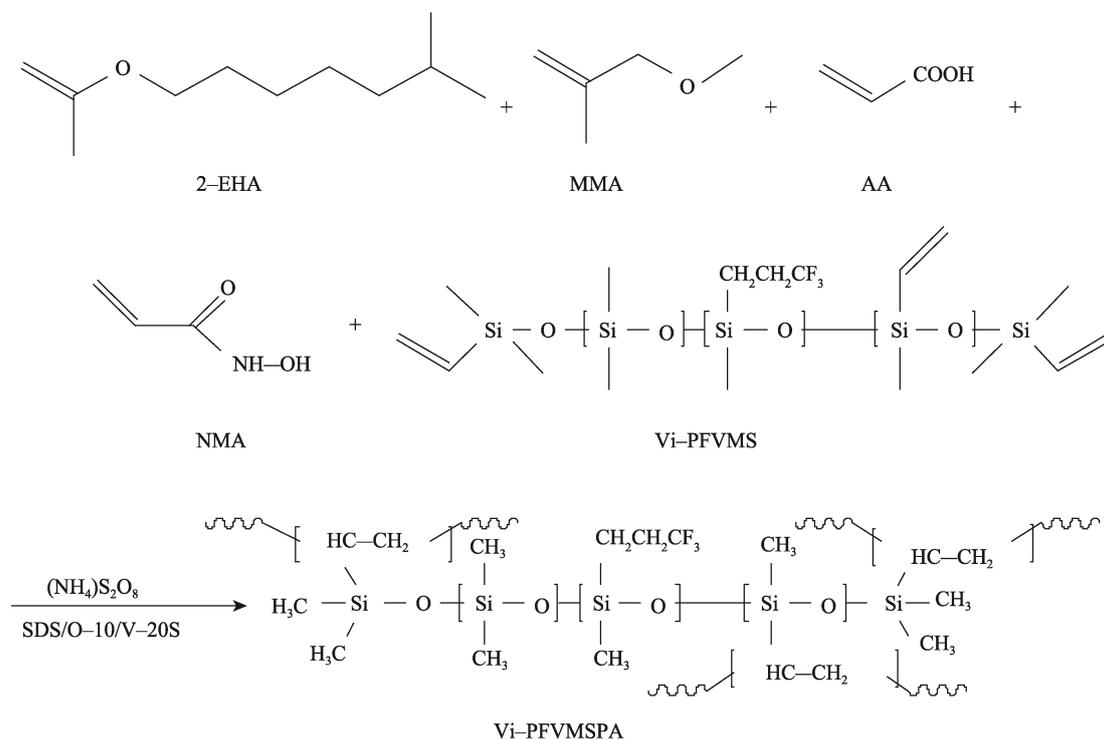


图 5 Vi-PFVMSPA 乳液合成路线

Fig.5 Synthetic route of Vi-PFVMSPA emulsion

2.7 交联改性

丙烯酸酯类共聚物的交联改性主要采用加热、辐射或加入交联剂等方式来实现,其机理都是通过双键或其他反应性基团的相互反应,将共聚物分子连接起来,形成交联的网状结构。

高壮等^[24]以丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯为软单体,以甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和丙烯腈为硬单体,以甲基丙烯酸和甲基丙烯酸羟乙酯为交联单体,合成了丙烯酸酯乳液,加入固化剂和硫化剂得到丙烯酸酯胶黏剂。在乳液最佳配方条件下,包封样的 90° 剥离强度为 0.92 N/mm ,单个面板对压样的 90° 剥离强度为 2.15 N/mm ,胶膜吸湿率为 3.11% 。曾湘楚等^[25]以丙烯酸丁酯为软单体,以甲基丙烯酸甲酯为硬单体,以丙烯酸十八酯为疏水单体,以丙烯酸为功能单体,以 $\text{N,N}'$ -亚甲基双丙烯酰胺为交联单体,通过溶液聚合制备了一种环保丙烯酸酯胶黏剂。该胶黏剂可用于含沙土壤、沙画、沙瓶画和浮雕画的固定。

2.8 纳米粒子改性

在丙烯酸酯聚合物中引入无机纳米粒子是近年来发展起来的技术。纳米粒子具有表面界面效应、光电效应、量子尺寸效应等特殊性质,易与乳液或树脂反应。纳米粒子改性可大大提高丙烯酸酯胶黏剂的力学性和稳定性。

陈凯^[26]用十六烷基三甲基溴化铵对纳米 CaCO_3

进行表面改性,以丙烯酸丁酯为软单体,以甲基丙烯酸甲酯为硬单体,以乙酸乙烯酯为过渡单体,以纳米 CaCO_3 为改性单体,合成了“软核硬壳”结构的 CaCO_3 -聚丙烯酸酯复合乳液胶黏剂。探讨了纳米 CaCO_3 粉体用量对复合乳液及其涂层性能的影响,确定了最佳的工艺条件。结果表明,纳米 CaCO_3 粉体的加入在一定程度上降低了聚丙烯酸酯胶黏剂的热分解温度,并能改善涂层织物退卷发黏的缺陷。张祖新等^[27]以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯为主单体,以纳米 SiO_2 为改性剂,制备了纳米 SiO_2 -丙烯酸酯复合乳液。研究了共聚和共混 2 种改性对乳液和胶膜性能的影响,探讨了以该复合乳液为胶黏剂的浸渍胶膜纸饰面人造板的热压工艺。结果表明,以共聚改性复合乳液为胶黏剂制得的人造板的耐磨性和耐油污性更好。

其他纳米粒子包括纳米氧化锌、纳米四氧化三铁、纳米氧化铝、纳米二氧化钛、纳米碳材料、纳米黏土^[28]、纳米石墨烯^[29]、纳米纤维素^[30-31]、纳米蒙脱土^[32]和纳米海泡石^[33]等。其他改性如反应性乳化剂改性、特殊单体改性,以及改进聚合工艺和加料方式等。上述方法都有优点,也有不足。采用单一改性方法提高胶黏剂某一特性的同时,其他性能则可能降低。将 2 种或多种改性方法有机结合,对丙烯酸酯进行复合改性,深入开展多重改性聚合的方法和机理研究,充分发挥改性物质间的协同效应,开发新的廉价功能改性单体,有望获得性能优异的丙烯酸酯复合乳液。

3.5 细乳液聚合

细乳液聚合^[43]指在加入乳化剂下, 通过强烈的机械搅拌, 形成 50~500 nm 的单体液滴, 以液滴成核的方式进行的聚合反应。细乳液聚合具有乳液稳定性高、粒径小、生产易控等优点。

张奇鹏等^[44]以乙烯基聚硅氧烷为原料, 与丙烯酸酯类化合物进行细乳液共聚, 采用可聚合乳化剂和常规乳化剂复配, 合成了一种有机硅改性聚丙烯酸酯乳液, 并用作涂料印花胶黏剂。结果表明, 改性后细乳液的 Zeta 电位绝对值比未改性乳液的 Zeta 电位绝对值高, 更加稳定。在胶黏剂的质量分数为 20% 时, 涂料印花的湿摩擦牢度、硬挺度和透湿量等指标较好。辛华等^[45]以 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酸六氟丁酯 (FA) 和羟基硅油 (HPMS) 为单体, 采用细乳液聚合法, 合成了氟硅改性丙烯酸酯共聚物 (FSiPA) 乳液。透射电镜结果表明, FSiPA 呈规则球形核壳结构, 平均粒径为 100 nm 左右。引入 FA 和 HPMS 可提高乳胶膜的热稳定性和力学性能。

3.6 无皂乳液聚合

无皂乳液聚合指在反应过程中不加乳化剂或只加小于临界胶束浓度以下微量乳化剂的乳液聚合过程。无皂乳液聚合可消除亲水表面活性剂的影响, 避免乳化剂存在下的隔离、吸水、渗出等作用, 显著提高涂层的附着力、耐热性和耐溶剂性。

白小慧等^[46]以纳米 SiO_2 、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和全氟烷基乙基丙烯酸酯为原料, 采用无皂乳液聚合法制备了氟硅丙烯酸酯有机/无机杂化无皂乳液, 红外光谱分析证实氟硅单体均参与了共聚反应; 氟硅单体的加入, 可提高胶膜的耐热稳定性。杨少艳等^[47]以甲基丙烯酸酯化合物 (T-31) 为新型交联单体, 采用无皂乳液聚合工艺制备了苯丙乳液胶黏剂。结果表明, T-31 的用量为 1.9% 时, 制备的无皂乳液性能较好。该胶黏剂可用于涂料染色, 其用量为 0.4% 时, 染色织物的摩擦牢度较好, 不影响手感。

3.7 超声辐照乳液聚合

超声辐照乳液聚合是在超声作用下, 溶剂、单体或高聚物链分解产生自由基, 有利于更多自由基聚合引发的反应过程。采用超声辐照代替常规方法进行乳液聚合, 其产物的纯度高、乳液稳定性好、体系易控制。

Chu 等^[48]以过硫酸钾为自由基引发剂, 在超声辐照下进行了淀粉与丙烯酸丁酯的接枝改性聚合反应。用红外光谱对改性丙烯酸酯的结构进行了表征, 考察了反应时间、温度、引发剂用量和加料方式对接枝率、

接枝效率和单体转化率的影响。结果表明, 超声对接枝反应有着强烈的增强作用。与无超声的常规接枝聚合相比, 在超声条件下接枝率、接枝效率和单体转化率得到显著提高。超声辅助接枝聚合是制备高接枝率接枝聚合物的有效方法, 具有广阔的应用前景。胡璞^[49]利用回收的废旧聚苯乙烯泡沫塑料, 在超声波辐照下制备了聚苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚乳液 P (WPSF-co-BA)。研究表明, 超声辐照乳液聚合能大大提高聚合反应速率和单体转化率, 提高超声时间, 乳液粒子分布更加均匀。热重分析表明, 辐照乳液聚合制备的 P (WPSF-co-BA) 乳液具有较高的热稳定性。该乳液可用于胶黏剂的制备。

3.8 乳液互穿聚合物网络

乳液互穿聚合物网络^[50] (IPN) 是 2 种或 2 种以上聚合物分子链互相贯穿, 并以化学键方式交联形成的网络结构。钟欣等^[51]以交联聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 乳液为网络 I, 以 PA 为网络 II, 制备了有机硅改性聚丙烯酸酯 IPNs 乳液, 反应机理如图 7 所示。IPNs 乳液的最佳合成工艺: 催化剂用量为 10%, 交联剂用量为 3%, 引发剂用量为 0.3%~0.5%。此时, 乳液的平均粒径约为 100 nm, 乳液的稳定性良好。透射电镜和扫描电镜证实网络 I 与网络 II 发生了明显的互穿。将该胶黏剂用于涂料印花时手感滑爽、柔软性好。

3.9 Pickering 乳液聚合

Pickering 乳液聚合^[52]是一种利用固体粒子代替传统乳化剂进行的乳液聚合方法。与传统乳化剂稳定的乳液相比, Pickering 乳液大大降低了乳化剂的用量, 节约成本, 环境友好。

章晓雨等^[53]采用纤维素纳米晶/羧甲基纤维素 (NCMC) 为稳定剂, 通过 Pickering 乳液聚合制备了粒径为 0.5~1 μm 的 NCMC/PA 复合乳液。结果表明, 该乳液可用于棉织物涂料印花黏合, 印花后织物具有较好的透气性, 干摩擦牢度为 4~5 级, 湿摩擦牢度为 4 级左右。倪伟男等^[54]用十六烷基三甲基溴化铵对氧化石墨烯表面进行了化学接枝改性, 得到了改性的氧化石墨烯 (mGO), 并作为稳定的水性 Pickering 分散剂参与乳液共聚反应, 得到了 mGO/聚丙烯酸酯 Pickering 复合乳液, 用于制备柔性 Pickering 乳液复合膜。复合膜的热传导率、热力学性能、热稳定性测试和微观结构分析表明, 通过 Pickering 乳液聚合, mGO/聚丙烯酸酯复合乳液膜的热力学性能和热稳定性得到明显提高。

通过不同的聚合方法制备不同功能的丙烯酸酯胶黏剂时, 它的黏接性、耐水性、耐热性、成膜性和稳定性等得到较大提高。也可同时采用上述 2 种或多种聚合方法, 如超声辐照下的核壳乳液聚合和超声辐

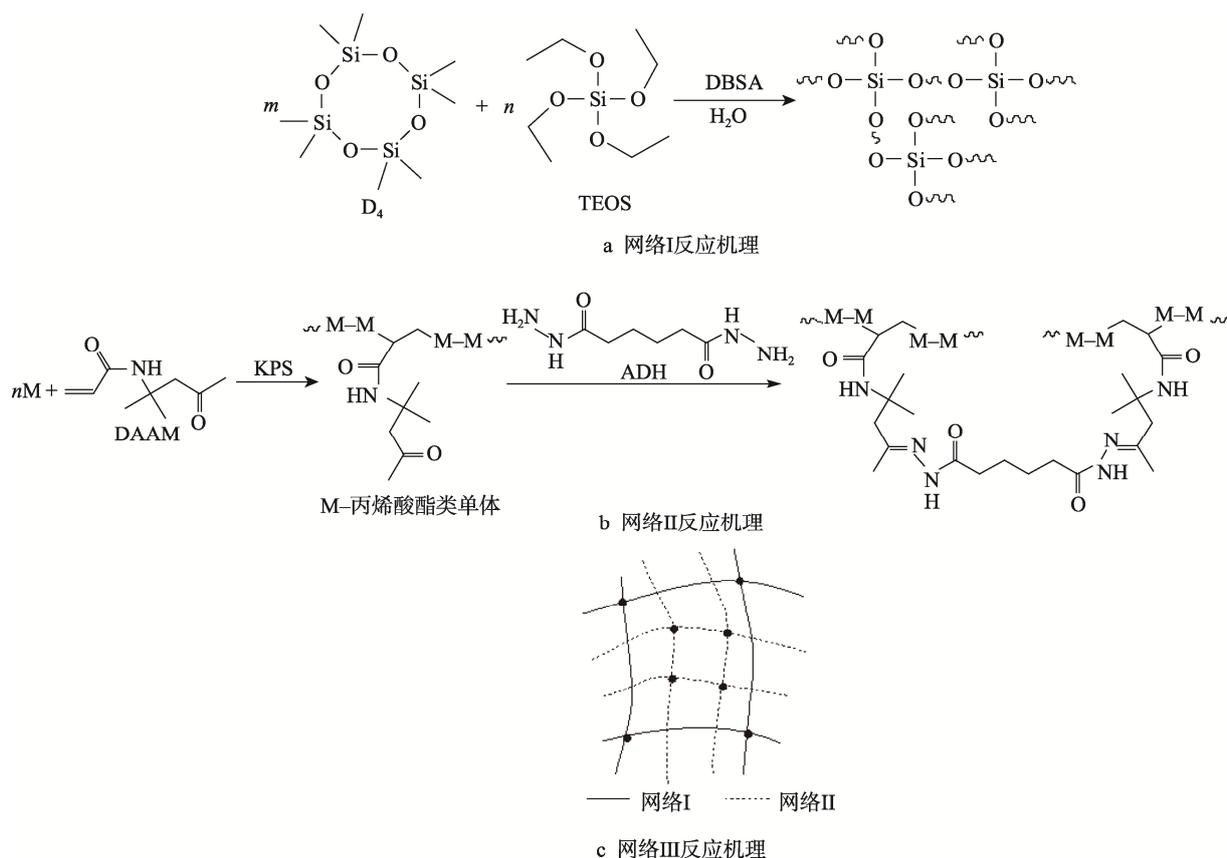


图7 互穿聚合物网络结构的反应机理

Fig.7 Reaction mechanism of interpenetrating polymer network structure

照下的 Pickering 乳液聚合, 目前已有科研工作者进行研究。改进合成技术, 并对其反应机理进行研究, 有望开发出更多高性能水性丙烯酸酯胶黏剂, 并用于更多领域。

4 丙烯酸酯胶黏剂的应用

胶黏剂被誉为“工业味精”。在国民经济领域中, 丙烯酸酯胶黏剂被广泛用于包装、纺织、木材加工、建筑、交通、生物医药、机电、航空航天和文物修复等行业。包装行业可直接用作压敏胶, 还用于纸张纸板、纤维与塑料、塑膜材料的粘贴等。纺织业主要用于涂料染色印花、无纺布黏合、静电植绒、复合织物贴合和料纱上浆等。木材加工行业主要用于各种人造板材生产、家具制造、装修装饰材料的黏合。建筑行业主要用于钢筋锚固、刚性物面伸缩缝、外墙加固、管道密封, 以及门、窗、框架、隔墙板等材料的黏接。交通行业主要用于高铁、汽车、地铁的车窗密封、内装饰黏接和座椅修复, 游艇、机车的结构黏接, 飞机的结构修补、固定和安装等。生物医药行业主要用于生物医药设备、工具等无毒性黏接, 人体软组织、骨科用医用胶, 皮肤用压敏胶和牙科水凝胶等。机电行业主要用于电气设备部件的固定、组装、黏接和密封等。航空航天业主要用于设备修复, 结构连接和密封,

复合材料零件的组装等。文物修复主要用于金属、非金属和石质陶瓷类文物的黏接和缝隙修补, 古墨、壁画的黏接和加固修复。

5 结语

水性丙烯酸酯胶黏剂以其优异的综合性能, 在诸多行业得到广泛应用, 越来越受到人们的关注。水性丙烯酸酯的未来发展趋势: 全球碳达峰碳中和共识, 开发功能性生物基单体; 全球去塑化目标, 需要丙烯酸酯单体绿色、可降解; 节能减排, 水性丙烯酸酯向高固含量、高初黏性、快固化方向发展。

今后对水性丙烯酸酯乳液的研究将主要集中于以下几方面。

1) 丙烯酸酯乳液新成分的研究。开发新型天然高分子材料、可生物降解材料、生物基衍生物、纳米材料/纳米复合材料、特种功能性单体、可聚合性乳化剂、特种添加剂, 从而制备功能化水性丙烯酸酯。

2) 多重改性方法的有机结合。现有改性方法既有优点也有不足, 将 2 种或多种改性方法有机结合, 进行复合改性, 充分发挥各物质间的协同效应, 开发低成本、高性能的水性丙烯酸酯。

3) 开发特种功能性丙烯酸酯。当前随着新能源汽车产业的快速发展, 高性能锂电池储能装置对多功

能集成化胶黏剂的需求更加迫切。

4) 绿色节能水性丙烯酸酯。通过选择合理的原料, 采用科学经济的合成路线, 研发初黏性高、固化快、环保的水性丙烯酸酯, 提高产品的综合性能, 促进相关行业健康发展。

随着经济发展和人们环保意识的不断增强, 以及新合成方法的提出, 低成本、环境友好、黏接迅速、高效节能的水性胶黏剂将获得更好的发展。

参考文献:

- [1] 邱建辉, 张继源, 生楚君. 胶黏剂实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 1-21.
QIU Jian-hui, ZHANG Ji-yuan, SHENG Chu-jun. Practical Technology of Adhesive[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 1-21.
- [2] HUANG Kai, LIU Yu-long, WU Dong-fang. Synthesis and Characterization of Polyacrylate Modified by Polysiloxane Latexes and Films[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(11): 1774-1779.
- [3] ZHANG Yi-fu, BEI Wen-kai, QIN Zhi-yong. Preparation and Characterization of Soap-Free Vinyl Acetate/Butyl Acrylate Copolymer Latex[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2020, 13(4): 865.
- [4] 庄玉伟, 陈宝元, 刘志杰, 等. 塑料瓶用新型标签黏合剂的合成与性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2021, 30(2): 40-43.
ZHUANG Yu-wei, CHEN Bao-yuan, LIU Zhi-jie, et al. Study on Synthesis and Performance of New Label Adhesive for Plastic Bottle[J]. China Adhesives, 2021, 30(2): 40-43.
- [5] WANG Ji-fu, LU Chuan-wei, LIU Yu-peng, et al. Preparation and Characterization of Natural Rosin Stabilized Nanoparticles via Miniemulsion Polymerization and Their Pressure-Sensitive Adhesive Applications[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 124: 244-253.
- [6] WANG Li-li, CUI Song-song, NI Hua-gang, et al. New Washing-Free Printing Binder Based on Organosilicon-Modified Polyacrylate for Polyester Fabric Printing of Disperse Dyes[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 123: 75-81.
- [7] ZHOU Jian-hua, WANG Lin, ZHA Xiang-hua, et al. Synthesis of Ag/Fluorine-Containing Polyacrylate Latex Stabilized by Ag Nanoparticle Hybrid Amphiphilic Random Copolymer Micelles via Pickering Emulsion Polymerization and Its Application on Fabric Finishing[J]. Cellulose, 2020, 27(15): 9123-9134.
- [8] LEE J H, LEE T H, SHIM K S, et al. Effect of Crosslinking Density on Adhesion Performance and Flexibility Properties of Acrylic Pressure Sensitive Adhesives for Flexible Display Applications[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2017, 74: 137-143.
- [9] 柴坤刚. 松香增粘树脂的合成及其改性丙烯酸酯乳液压敏胶研究[D]. 广州: 中山大学, 2016: 14-54.
CHAI Kun-gang. Synthesis of Rosin Tackifying Resin and Study on Its Modification of Acrylate Emulsion Pressure Sensitive Adhesive[D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2016: 14-54.
- [10] 庄玉伟, 郭辉, 庞海岩, 等. 多功能易碱洗粘合剂及制备方法: 中国, 111808560B[P]. 2021-05-11.
ZHUANG Yu-wei, GUO Hui, PANG Hai-yan, et al. Multifunctional Easy-Alkali-Washing Adhesive and Preparation Method Thereof: China, 111808560B[P]. 2021-05-11.
- [11] 吴喜来, 张少云, 黄秀萍, 等. 含萜烯树脂丙烯酸酯乳液型压敏胶的制备与性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2012, 21(8): 19-22.
WU Xi-lai, ZHANG Shao-yun, HUANG Xiu-ping, et al. Study on Preparation and Properties of Acrylate Emulsion PSA with Terpene Resin[J]. China Adhesives, 2012, 21(8): 19-22.
- [12] 赵勇强, 王德鹏, 张军, 等. 环境友好型水性地板胶的研究[J]. 中国胶粘剂, 2021, 30(5): 49-53.
ZHAO Yong-qiang, WANG De-peng, ZHANG Jun, et al. Study on Environmental Friendly Waterborne Floor Adhesive[J]. China Adhesives, 2021, 30(5): 49-53.
- [13] 邢珍珍, 陈朱辉, 岳贤田, 等. 枫香树脂/丙烯酸酯复合乳液及其压敏胶的性能[J]. 福建林业科技, 2014, 41(3): 94-99.
XING Zhen-zhen, CHEN Zhu-hui, YUE Xian-tian, et al. Study on Preparation of Chinese Sweetgum Resin/Acrylate Composite Emulsion and Properties of the Pressure Sensitive Adhesive[J]. Journal of Fujian Forestry Science and Technology, 2014, 41(3): 94-99.
- [14] 王成芳. 有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯的制备及性能研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2018: 45-61.
WANG Cheng-fang. Preparation and Properties of Silicone Modified Polyurethane Acrylate[D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2018: 45-61.
- [15] HUANG Jia-jian, SUN Jin-yuan, ZHANG Ruo-yu, et al. Improvement of Biodegradability of UV-Curable Adhesives Modified by a Novel Polyurethane Acrylate[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 95: 20-25.
- [16] ZHU Ke, LI Xiao-rui, LI Jing-yi, et al. Properties and Anticorrosion Application of Acrylic Ester/Epoxy Core-Shell Emulsions: Effects of Epoxy Value and

- Crosslinking Monomer[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2017, 14(6): 1315-1324.
- [17] 陈云传, 胡红梅, 魏国才, 等. 环氧改性丙烯酸酯结构胶的研究[J]. *化学与黏合*, 2014, 36(4): 271-273.
CHEN Yun-chuan, HU Hong-mei, WEI Guo-cai, et al. Study on Epoxy Modified Acrylate Structural Adhesive[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2014, 36(4): 271-273.
- [18] AI Li, CAO Hong-mei, ZHU Ya-wei. Preparation of Silicone-Modified Acrylate Latex and Its Application for Low-Emission Printing of PET Fibre[J]. *Autex Research Journal*, 2019, 19(3): 293-300.
- [19] 王刚, 刘晓辉, 米长虹, 等. 有机硅改性丙烯酸酯厌氧胶黏剂的制备及性能[J]. *精细石油化工*, 2019, 36(01): 59-65.
WANG Gang, LIU Xiao-hui, MI Chang-hong, et al. Preparation and Properties of Acrylate Anaerobic Adhesive Modified by Silicone [J]. *Speciality Petrochemicals*, 2019, 36(01): 59-65.
- [20] 郑林禄, 林蓉, 陈万春. 氟改性聚丙烯酸酯型印花涂料的研制[J]. *绥化学院学报*, 2020, 40(5): 140-143.
ZHENG Lin-lu, LIN Rong, CHEN Wan-chun. Development of Fluorine Modified Polyacrylate Printing Coatings[J]. *Journal of Suihua University*, 2020, 40(5): 140-143.
- [21] 李文彬, 冉淑燕, 宋雪霞. 有机氟改性聚丙烯酸酯纳米乳液及纳米复合粘合剂: 中国, 106565891A[P]. 2019-01-25.
LI Wen-bin, RAN Shu-yan, SONG Xue-xia. Organic Fluorine Modified Polyacrylate Nanometer Emulsion and Nanometer Composite Adhesive: China, 106565891A[P]. 2019-01-25.
- [22] 酃少奇. 氟硅改性聚丙烯酸酯乳液的制备及在分散染料印花中的应用[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2020: 18-36.
LI Shao-qi. Preparation of Fluorosilicone Modified Polyacrylate Emulsion and Its Application in Disperse Dye Printing[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2020: 18-36.
- [23] 邢平平, 崔松松, 张奇鹏, 等. 氟硅改性聚丙烯酸酯粘合剂的制备及应用[J]. *印染助剂*, 2017, 34(6): 15-20.
XING Ping-ping, CUI Song-song, ZHANG Qi-peng, et al. Preparation and Application of Polyacrylate Binder Modified with Polysiloxane Containing Fluorine[J]. *Textile Auxiliaries*, 2017, 34(6): 15-20.
- [24] 高壮, 蔺亚辉, 陈文求, 等. FPC 基材用改性丙烯酸酯胶黏剂的制备与性能研究[J]. *绝缘材料*, 2021, 54(1): 1-6.
GAO Zhuang, LIN Ya-hui, CHEN Wen-qiu, et al. Preparation and Properties of Modified Acrylate Adhesive for FPC Base Materials[J]. *Insulating Materials*, 2021, 54(1): 1-6.
- [25] 曾湘楚, 张光华, 张万斌, 等. 醇溶性疏水交联型丙烯酸酯环保胶黏剂的制备与表征[J]. *精细化工*, 2021, 38(7): 1486-1493.
ZENG Xiang-chu, ZHANG Guang-hua, ZHANG Wan-bin, et al. Preparation and Characterization of Alcohol-Soluble, Hydrophobic and Crosslinked Acrylate Environmental Adhesive[J]. *Fine Chemicals*, 2021, 38(7): 1486-1493.
- [26] 陈凯. 纳米 CaCO₃ 改性聚丙烯酸酯乳液胶黏剂的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2010: 12-34.
CHEN Kai. Study on Nano-CaCO₃ Modified Polyacrylate Emulsion Adhesive[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2010: 12-34.
- [27] 张祖新, 付高位, 王春鹏, 等. 纳米 SiO₂-丙烯酸酯复合乳液的制备及其在饰面人造板中的应用研究[J]. *中国胶粘剂*, 2020, 29(3): 5-10.
ZHANG Zu-xin, FU Gao-wei, WANG Chun-peng, et al. Preparation of Nano SiO₂-Acrylate Composite Emulsion and Its Application in Surface Decorated Wood-Based Panel[J]. *China Adhesives*, 2020, 29(3): 5-10.
- [28] 马长坡, 刘兴琛, 李永赞, 等. 聚丙烯酸酯材料改性技术概况[J]. *材料导报*, 2021, 35(15): 15212-15219.
MA Chang-po, LIU Xing-chen, LI Yong-zan, et al. Research Progress in Modification of Polyacrylate[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(15): 15212-15219.
- [29] 张博远. 功能性超支化聚乙烯的设计、合成及其在丙烯酸酯胶黏剂中的应用[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2021: 57-73.
ZHANG Bo-yuan. Design, Synthesis and Application of Functional Hyperbranched Polyethylene in Acrylic Adhesives[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2021: 57-73.
- [30] GENG Shi-yu, WEI Jia-yuan, AITOMÄKI Y, et al. Well-Dispersed Cellulose Nanocrystals in Hydrophobic Polymers by in Situ Polymerization for Synthesizing Highly Reinforced Bio-Nanocomposites[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(25): 11797-11807.
- [31] 刘威, 张发饶, 朱曜峰. 聚丙烯酸酯乳液的合成与改性研究进展[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2021, 45(2): 273-283.
LIU Wei, ZHANG Fa-rao, ZHU Yao-feng. Progress in Synthesis and Modification of Polyacrylate Emulsion[J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University (Natural Sciences)*, 2021, 45(2): 273-283.

- [32] OH J K, PARK C H, LEE S W, et al. Adhesion Performance of PSA-Clay Nano-Composites by the *in-Situ* Polymerization and Mechanical Blending[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2013, 47: 13-20.
- [33] 吴利, 骆祥伟, 方小兵, 等. 纳米海泡石改性核壳丙烯酸酯胶黏剂[J]. 浙江理工大学学报, 2009, 26(3): 322-325.
WU Li, LUO Xiang-wei, FANG Xiao-bing, et al. Study on the Modification of Sepiolite on Core-Shell Polyacrylate Adhesive[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2009, 26(3): 322-325.
- [34] LIU Chang, TRIPATHI A, GAO Wei, et al. Crosslinking in Semi-Batch Seeded Emulsion Polymerization: Effect of Linear and Non-Linear Monomer Feeding Rate Profiles on Gel Formation[J]. Polymers, 2021, 13(4): 596-612.
- [35] 彭鹤验, 续通, 蔡再生. 有机硅改性聚丙烯酸酯静电植绒黏合剂[J]. 印染, 2010, 36(6): 29-32.
PENG He-yan, XU Tong, CAI Zai-sheng. Silicone-Modified Polyacrylate Adhesive for Electrostatic Flocking[J]. Dyeing & Finishing, 2010, 36(6): 29-32.
- [36] NECHAEV A I, VORONINA N S, VALTSIFER V A, et al. Stability of the Dispersed System in Inverse Emulsion Polymerization of Ionic Acrylate Monomers[J]. Colloid and Polymer Science, 2021, 299(7): 1127-1138.
- [37] 曲爱兰, 文秀芳, 皮丕辉, 等. 反相乳液法合成可膨胀再湿性胶黏剂[J]. 中国胶粘剂, 2006, 15(1): 26-29.
QU Ai-lan, WEN Xiu-fang, PI Pi-hui, et al. Synthesis of Water Swellable and Remoistenable Adhesive by Inverse Phase Emulsion Polymerization[J]. China Adhesives, 2006, 15(1): 26-29.
- [38] GUO Sheng-wei, WANG Xin, GAO Zhi-liang, et al. Easy Fabrication of Poly(butyl acrylate)/Silicon Dioxide Core-Shell Composite Microspheres through Ultrasonically Initiated Encapsulation Emulsion Polymerization[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 48: 19-29.
- [39] 王月. 丙烯酸酯改性聚醋酸乙烯酯核壳型乳液胶黏剂的合成[D]. 长沙: 湖南大学, 2015: 13-42.
WANG Yue. Synthesis of Acrylate Modified Polyvinyl Acetate Core-Shell Emulsion Adhesive[D]. Changsha: Hunan University, 2015: 13-42.
- [40] 王旭, 隋智慧, 郭制安, 等. 有机氟、硅改性聚丙烯酸酯无皂乳液的制备[J]. 合成树脂及塑料, 2021, 38(3): 17-23.
WANG Xu, SUI Zhi-hui, GUO Zhi-an, et al. Preparation of Organic Fluorine-Silicone Modified Polyacrylate Soap-Free Emulsion[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2021, 38(3): 17-23.
- [41] DEGRANDI-CONTRAIRES E, LOPEZ A, REYES Y, et al. High-Shear-Strength Waterborne Polyurethane/Acrylic Soft Adhesives[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2013, 298(6): 612-623.
- [42] FONSECA G E, MCKENNA T F, DUBÉ M A. Miniemulsion Vs. Conventional Emulsion Polymerization for Pressure-Sensitive Adhesives Production[J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(9): 2797-2810.
- [43] KARIMI SHAMSABADI M, MOGHBELI M R. Cellulose Nanocrystals (CNCS) Reinforced Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives (PSAs) Prepared via Miniemulsion Polymerization[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2017, 78: 155-166.
- [44] 张奇鹏, 蒋少军, 盛冠忠, 等. 有机硅改性丙烯酸酯细乳液的合成及其涂料印花性能研究[J]. 涂料工业, 2018, 48(6): 12-16.
ZHANG Qi-peng, JIANG Shao-jun, SHENG Guan-zhong, et al. Preparation of Polysiloxane-Modified Miniemulsion and Its Performance of Pigment Printing[J]. Paint & Coatings Industry, 2018, 48(6): 12-16.
- [45] 辛华, 罗浩, 余文琪, 等. 细乳液制备梳状有机硅氧烷改性含氟丙烯酸酯共聚物[J]. 陕西科技大学学报, 2021, 39(4): 73-80.
XIN Hua, LUO Hao, YU Wen-qi, et al. Synthesis of Comb-Shape Organic Siloxane Modified Fluorinated Acrylate Copolymers by Miniemulsion Polymerization[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2021, 39(4): 73-80.
- [46] 白小慧, 沈一丁, 李培枝, 等. 氟硅改性丙烯酸酯无皂乳液的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(8): 18-21.
BAI Xiao-hui, SHEN Yi-ding, LI Pei-zhi, et al. Preparation and Performances of Fluorosilicon-Modified Acrylate Soap-Free Emulsion[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(8): 18-21.
- [47] 杨少艳, 赵振河. 无皂苯丙乳液涂料染色粘合剂的制备及性能表征[J]. 印染助剂, 2015, 32(3): 14-17.
YANG Shao-yan, ZHAO Zhen-he. Synthesis and Characterization of Styrene Acrylic Soap-Free Emulsion Adhesive Applied in Pigment Dyeing[J]. Textile Auxiliaries, 2015, 32(3): 14-17.
- [48] CHU Hui-juan, WEI Hong-liang, ZHU Jing. Ultrasound Enhanced Radical Graft Polymerization of Starch and Butyl Acrylate[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2015, 90: 1-5.
- [49] 胡瑛. 超声辐照下 P(WPSF-co-BA)共聚乳液的合成、表征及成核机理研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2010: 21-52.

- HU Ying. Synthesis, Characterization and Nucleation Mechanism of P(WPSF-co-BA) Copolymer Emulsion under Ultrasonic Irradiation[D]. Wuhan: Hubei University, 2010: 21-52.
- [50] ALIZADEH N, TRIGGS E, FARAG R, et al. Flexible Acrylic-Polyurethane Based Graft-Interpenetrating Polymer Networks for High Impact Structural Applications[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 148: 110338.
- [51] 钟欣, 刘伶俐, 章晓雨, 等. 互穿网络型涂料印花黏合剂的制备及应用[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2016, 42(5): 699-706.
- ZHONG Xin, LIU Ling-li, ZHANG Xiao-yu, et al. Synthesis and Application of Pigment Printing Binder with Interpenetrating Polymer Networks[J]. *Journal of Donghua University (Natural Science)*, 2016, 42(5): 699-706.
- [52] GAO Dang-ge, CHANG Rui, LYU Bin, 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.
- [53] 章晓雨, 蒋阳, 钟毅, 等. Pickering乳液聚合法制备聚丙烯酸酯涂料印花粘合剂[J]. *涂料工业*, 2017, 47(4): 29-35.
- ZHANG Xiao-yu, JIANG Yang, ZHONG Yi, et al. Preparation of Polyacrylate Pigment Printing Binder by Pickering Emulsion Polymerization[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2017, 47(4): 29-35.
- [54] 倪伟男, 吴刚, 张新海, 等. 改性石墨烯/聚丙烯酸酯 Pickering复合乳液膜的制备及其性能研究[J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2018, 57(6): 767-779.
- NI Wei-nan, WU Gang, ZHANG Xin-hai, et al. Preparation and Properties of Modified Graphene/Polyacrylate Composite Pickering Emulsion Film[J]. *Journal of Fudan University (Natural Science)*, 2018, 57(6): 767-779.

责任编辑: 彭颀