

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2012.03.009

水性油墨用丙烯酸酯乳液的改性研究进展

钟泽辉^{1,2}, 卞喻¹, 徐军², 李婷¹, 侯柏龙¹

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007; 2. 常德金鹏印务有限公司, 湖南 常德 415000)

摘要: 水性丙烯酸酯乳液在应用中存在成膜温度高、抗回黏性差、耐水性能差、附着力差等缺陷, 需对其进行改性。综述了聚氨酯、有机硅、环氧树脂、功能单体、纳米无机材料等对丙烯酸酯乳液性能的改性研究进展及应用状况, 并对其应用前景进行了展望。

关键词: 水性丙烯酸酯乳液; 聚氨酯; 有机硅; 环氧树脂; 功能单体; 纳米无机材料

中图分类号: TS802.3

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2012)03-0039-05

Study on the Development of Waterborne Acrylic Emulsion

Zhong Zehui^{1,2}, Bian Yu¹, Xu Jun², Li Ting¹, Hou Bailong¹

(1. School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Hunan Changde Goldroc Printing Co., Ltd., Changde Hunan 415000, China)

Abstract: Water-based acrylic emulsion needs to be modified for its defects of high film-forming temperature, anti-back viscosity difference, poor water resistance, poor adhesion and so on in the applications. The study progress and status are reviewed about waterborne acrylic emulsion's modification of polyurethane, silicone, epoxy, functional, monomers and nano-inorganic materials, and the application in the future is prospected.

Key words: waterborne acrylic emulsion; polyurethane; silicone; epoxy; functional monomers; nano-inorganic materials

0 引言

作为“绿色印刷”材料, 水性油墨在软包装和食品包装印刷行业发展迅速。目前, 常用的水性油墨连结料为马来松香脂、聚丙烯酸树脂及改性丙烯酸乳液。其中, 水性丙烯酸酯乳液是一种以丙烯酸酯为主要成分的聚合物乳液, 具有颜色浅及涂膜透明性、光泽度、耐候性能好等特点, 被广泛应用于油墨制备中。但丙烯酸酯乳液也存在成膜温度高、抗

回黏性差、耐水性能差、附着力差等问题。因此, 合成能克服以上缺陷的丙烯酸酯改性乳液成为当前的研究热点^[1]。本文综述了聚氨酯、有机硅、环氧树脂、功能单体、纳米无机材料等对丙烯酸酯乳液性能的改性研究进展及应用状况, 同时对其应用前景进行了展望。

丙烯酸酯乳液的改性方法主要有2种: 一种是通过引入一些功能性单体对丙烯酸酯乳液进行改性,

收稿日期: 2012-04-09

基金项目: 湖南省科技厅基金资助项目(2011SK3131), 湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划基金资助项目(湘教通[2010]244-488)

作者简介: 钟泽辉(1970-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要研究方向为印刷图形与图像处理, 包装印刷新材料, E-mail: zzehui@163.com

从而得到高性能的共聚乳液；另一种是将丙烯酸树脂和其他树脂进行复配或引入有机硅、氟等基团对丙烯酸酯乳液的某些特殊性能进行改性^[2]。此外，将这2种改性方式进行有机结合来改善丙烯酸酯乳液的综合性能，也逐渐成为重要的研究内容。

1 聚氨酯改性

聚氨酯 (polyurethane, PU) 具有优异的附着力、耐腐蚀性能和耐候性能。兼具 PU 乳液和聚丙烯酸酯 (polyacrylate, PA) 乳液的优良特性的聚氨酯-丙烯酸酯 (polyurethaneacrylate, PUA) 复合乳液，不仅具有优异的成膜外观和综合性能，而且成本低廉，无溶剂污染，较适用于连续化生产。目前，PUA 复合乳液越来越受到研究者的关注。PUA 复合乳液常用的制备方法有：物理共混法、化学共混法和辐射法等^[3]。其中，物理共混法应用较早，应用这种方法制备的 PUA 乳液稳定性较低，相容性较差，会产生凝胶，但是通过添加适量交联剂，可以改善共混组分间的相容性；化学共混法是在 PU 和 PA 乳液中，添加适量交联剂或偶联剂，搅拌后使 2 种乳液混合均匀并交联固化成膜；而新出现的辐射法主要是在高能射线辐照下，将介质分解成自由基，从而引发乳液聚合。

崔月芝等^[4]以双丙酮丙烯酰胺为交联剂，加入 PUA 共混组分中，得到交联型 PUA 复合乳液，经表征，酮羰基与 PU 的胍基发生了交联反应，提高了 PUA 乳胶膜的耐溶剂性能、耐水性能、断裂强度、断裂伸长率等。孙学武等^[5]先合成碳-碳双键封端的水性 PU 预聚物，再用丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯混合单体降低体系黏度，经过机械乳化、中和及钴 60 γ -射线辐射聚合，制得水性 PUA 复合乳液。结果表明：辐射聚合比化学聚合法具有更明显的优势，制得的乳液平均粒径降低，固含量提高，吸水率降低，热分解温度提高，成膜拉伸强度增加。

此外，通过往 PU 改性丙烯酸酯乳液中引入氟、硅等元素，可有效提升改性复合乳液的性能。盛艳等^[6]以甲基丙烯酸羟乙酯封端的水性 PU 为大分子单体，在乳液中与甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸全氟烷基乙基酯进行自由基共聚和，制得核壳结构含氟 PUA 乳液。实验表明：引入的氟单体使乳胶膜的表面能大大降低，而力学性能明显提高。蒋培培等^[7]以三官能端羟基聚醚型硅油制得的含硅 PU 水分散体为种子乳液，加入丙烯酸酯类单体进行自由基聚合，得到具核壳结构的含硅 PUA 复合乳液，通过吸水率

和力学性能的分析，有机硅的引入改善了 PUA 胶膜的耐水性能和力学性能。

PU 改性丙烯酸酯乳液的研究方向为：在少用或不用乳化剂和稳定剂的基础上，将硅、氟等功能基团引入 PUA 微乳液或细乳液中，提高复合乳液的综合性能。

2 有机硅改性

有机硅氧烷分子链结构中 Si—O 的键能高，表面张力小，因而具有良好的耐高低温性能、稳定性、抗氧化性能及良好的耐水耐污性能和透气性能，但其乳液需高温固化，固化时间较长，黏附力较差^[8-9]；而丙烯酸酯乳液存在低温韧性较差、容易失光、透水性能较高等缺点。因此，运用有机硅低聚物、硅烷偶联剂、羟烷基硅烷等物质改性丙烯酸酯乳液，能得到兼具两者优异性能的改性产品。

牛永盛等^[10]以甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷为有机硅单体，十二烷基苯磺酸钠 (dodecyl benzene-sulfonic, DBS)、辛烷基酚聚氧乙烯醚 (OP-10) 为乳化剂，过硫酸钾为引发剂，采用乳液聚合法制备了硅丙乳液，并利用正交实验法探索硅丙乳液的合成工艺，得到制备性能优异且稳定的硅丙乳液的参数。严微等^[11]以 DBS/OP-10 为复合乳化剂、过硫酸铵为引发剂，将含乙烯基的有机硅单体与丙烯酸酯类单体进行乳液聚合，得到乳胶粒径均匀的有机硅改性丙烯酸酯复合乳液。

此外，有机硅对水性丙烯酸酯乳液的改性还可应用无皂乳液聚合、细乳液聚合、乳液互穿聚合物网络等新的聚合工艺。这些工艺的应用可显著改善乳液的性能^[12]。王国建^[13]采用无皂乳液聚合方法，以烯丙基-2-羟丙基醚磺酸钠和丙烯酸聚羟基丙酸酯为原料，制备了无皂硅丙共聚乳液，与普通硅丙共聚乳液相比，该乳液的耐水性能和黏附性能有了较大的提高。

研究制备固含量在 60% 以上、有机硅含量较高的硅丙乳液将是今后研究有机硅改性丙烯酸酯乳液的重要方向。

3 环氧改性

环氧树脂是一种多羟基化合物，具有较强的附着力和良好的抗渗透性能，将环氧树脂和甲基丙烯酸经开环酯化反应后可以制备环氧丙烯酸酯^[14]。将环氧树脂的支化点引入丙烯酸酯主链中，形成网状结构，改性后的丙烯酸酯固化速度加快，黏结强度、

耐水性能、耐高温性能、耐溶剂性能均得到明显的提高。

目前,相关研究者采用不同的乳液聚合工艺,以环氧树脂对丙烯酸酯乳液进行了改性。谢顶杉等^[15]采用预乳化工艺和半连续种子乳液聚合法,制备了环氧-丙烯酸酯复合乳液,并配置成凹版水性油墨。对配置的油墨性能进行检测,结果显示:环氧树脂与丙烯酸酯发生了接枝反应,改性后的丙烯酸酯乳液稳定性能、复合牢度和耐水性能较好,凝聚率较低。王凤英等^[16]采用复合乳化剂聚合工艺,制得环氧树脂改性的丙烯酸酯乳液,并研究了乳化剂、温度、引发剂、环氧树脂种类及用量、软硬单体比例、三乙烯四胺等对乳液综合性能的影响。

另外,除了乳液聚合工艺不同外,高分子量和低分子量环氧树脂均可用于丙烯酸酯乳液的改性。其中,高分子量树脂因稳定性能较差而应用较少;低分子量环氧树脂一般以三乙烯四胺为潜固化剂,在成膜时与环氧树脂交联,以提高涂膜的硬度、耐磨性能和耐水性能,并降低其吸水率。张克杰等^[17]采用三元复合乳化剂体系和核壳乳液聚合工艺,加入计量的三乙烯四胺,制得环氧树脂苯丙乳液。郭文录等^[18]通过核壳乳液聚合工艺引入环氧基团,添加潜固化剂三乙烯四胺,对丙烯酸酯乳液结构进行改性,与改性前的丙烯酸酯相比,乳液涂膜的憎水性、耐腐蚀性能和热稳定性能均有较大提高。

近年来,环氧树脂改性丙烯酸酯乳液的研究热点为:在环氧丙烯酸酯中添加无机纳米粒子,改善辐射固化缺陷;在环氧基团或开环后的一OH上引入特殊官能团或元素,增强改性丙烯酸酯乳液的柔韧性能和附着力等。

4 功能单体改性

丙烯酸酯乳液的共聚单体主要包括:赋予聚合物黏结性能的软单体、赋予聚合物内聚力的硬单体以及能提高乳胶膜附着力和综合性能的功能单体。虽然功能单体的用量仅为1%~6%,但其对改善聚合物的耐水性能、黏结强度和拉伸强度等性能均能起到至关重要的作用^[19]。

近年来,关于功能单体改性水性丙烯酸酯乳液的研究较多。连坤鹏等^[20]以邻苯二甲酸二烯丙酯、乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯和杂环甲基丙烯酸酯单体为交联剂,改性水性丙烯酸酯乳液。王可答等^[21]利用Michael加成反应,以超支化聚酰胺为交联剂,采用各种不同的乳液聚合工艺,制备交联改性苯丙乳

液,并以其为连接料,制备了水性油墨,并研究了改性后产品性能的改变。

此外,功能单体(甲基)丙烯酸的加入能使丙烯酸酯乳液的性能更稳定,黏度增加;N-羟甲基丙烯酰胺结合(甲基)丙烯酸、丙烯酸- β -羟乙酯等助剂的共同作用,可以增加丙烯酸酯乳液的稳定性能,N-(异丁氧基甲基)丙烯酰胺也能达到此效果^[22]。滕海平等^[23]采用半连续种子乳液聚合工艺,以三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯为内交联单体,以苯乙烯及常规丙烯酸酯类为共聚单体,合成了乳胶粒粒径下降、成膜耐介质性能和交联密度提高的自交联丙烯酸酯乳液。杨宁等^[24]先将端氨基聚醚和甲苯二异氰酸酯缩合反应合成端异氰酸酯基聚脲预聚物,经丙烯酸羟乙酯进行双键封端,制备成聚氨酯脲大单体;再以聚氨酯脲大单体为外交联剂,对丙烯酸酯乳液进行改性。研究表明:改性后的丙烯酸酯乳液涂膜的热稳定性能、耐低温性能、耐溶剂性能及机械性能均得到了较好的改善。

随着丙烯酸酯类改性乳液研究与应用的发展,更多具有特殊官能团、化学结构或特定元素(如氟、硅、磷、氨基、偶氮苯基团等)的特种功能单体将得以应用,以改善改性丙烯酸酯乳液的特殊性能。

5 纳米无机材料改性

纳米复合水性丙烯酸酯乳液是以纳米粒子为填料,充分结合无机纳米粒子的尺寸稳定性和热稳定性能与丙烯酸酯的易加工性能和介电性能,得到具有较高硬度、韧性、强度、耐摩擦性能和耐溶剂性能的丙烯酸酯/纳米粒子复合材料^[25]。

目前,用于改性水性丙烯酸酯乳液的纳米粒子主要有蒙脱土、SiO₂、TiO₂、碳纳米材料等。其中,纳米TiO₂或SiO₂的添加,可显著降低丙烯酸酯乳液因紫外线照射而造成的颜色衰减,提高其抗老化性能。E. Amerio等^[26]采用溶胶-凝胶法制备了丙烯酸酯树脂/纳米SiO₂复合材料。实验表明:经过纳米SiO₂改性后的丙烯酸酯乳液,其耐候性能和耐刮性能更好。马英子等^[27]以改性的纳米SiO₂、甲基丙烯酸甲酯(methyl-methacrylate, MMA)、丙烯酸丁酯(n-butyl acrylate, BA)、丙烯酸等为核相组成,以BA、MMA及甲基丙烯酸十二氟庚酯为壳相单体,合成了纳米SiO₂/含氟聚丙烯酸酯复合乳液。研究表明:纳米SiO₂粒子的引入,有效地提高了复合乳液的疏水性能和耐热性能。许艳等^[28]以硅烷偶联剂 γ -MPS对纳米TiO₂进行表面预处理,采用原位聚合法,制备出聚甲基

丙烯酸甲酯接枝包覆的纳米 TiO_2 ；运用其对丙烯酸酯乳液进行改性，可比普通纳米 TiO_2 赋予乳液成膜更优异的耐老化性能。

利用多种复配方法改性水性丙烯酸酯乳液，成为当前的研究热点。今后，纳米无机材料改性水性丙烯酸酯乳液的研究重点将集中在以下几个方面：研发性能优越的分散剂和稳定剂，以解决纳米粒子的易团聚现象；研发复合后能集中分布在膜层表面的纳米粒子，以提高纳米粒子的光催化性能及抗老化性能；研发体系中各成分间相容性能较好的复合丙烯酸酯乳液^[29]。

6 结语

水性丙烯酸酯乳液的改性方法较多，且均能较好地改善乳液的稳定性能、耐水性能、表面性能、耐溶剂性能等。但是，相对于目前广泛使用的溶剂型树脂乳液而言，水性丙烯酸酯乳液还存在一些不足。近年来，水性丙烯酸酯乳液的研究重点主要表现在：

1) 降低水性丙烯酸酯乳液的分子量和酸值，提高其涂膜光泽度和耐碱性；

2) 降低水性丙烯酸酯乳液涂膜的吸水率；

3) 通过添加表面活性剂或引入功能性基团，以提高水性丙烯酸酯乳液对塑料等非吸收性基材的附着力。

参考文献：

- [1] 王杨勇, 王 锋. 水性油墨用丙烯酸酯树脂的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(9): 49-52.
Wang Yangyong, Wang Feng. Research Progress of Acrylate Resins for Water-Based Ink[J]. China Adhesive, 2011, 20(9): 49-52.
- [2] 侯有军. 特种丙烯酸酯单体的研究进展[J]. 涂料工业, 2011, 41(3): 75-80.
Hou Youjun. The Progress in Development of Special Acrylate Monomers[J]. Paint Industry, 2011, 41(3): 75-80.
- [3] 裴世红, 王丽丽, 陶 洋, 等. 聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液制备方法的进展[J]. 聚氨酯工业, 2011, 26(4): 5-8.
Pei Shihong, Wang Lili, Tao Yang, et al. Progress of Preparation Methods for Polyurethane-Acrylate Composite Emulsion[J]. Polyurethane Industry, 2011, 26(4): 5-8.
- [4] 崔月芝, 段洪东, 张庆思. 双丙酮丙稀酰胺参与共聚的聚丙烯酸酯乳液的制备及其应用[J]. 应用化学, 2001, 18(2): 131-133.
Cui Yuezhi, Duan Hongdong, Zhang Qingsi. Preparation and Application of Polyacrylate Emulsion Incorporated with DAAM[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2001, 18(2): 131-133.
- [5] 孙学武, 葛 沛, 汪太生, 等. 辐射法制备水性聚氨酯-丙烯酸酯乳液及性能[J]. 化工进展, 2011, 30(9): 2030-2034.
Sun Xuewu, Ge Pei, Wang Taisheng, et al. Preparation of Waterborne Polyurethane-Acrylate through Radiation-Induced Emulsion Polymerization and Its Related Performance[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(9): 2030-2034.
- [6] 盛 艳, 李 慧, 李 珍, 等. 含氟聚氨酯-丙烯酸酯核壳乳液的制备及性能[J]. 功能高分子学报, 2010, 23(2): 120-124.
Sheng Yan, Li Hui, Li Zhen, et al. Synthesis and Properties of Fluorine-Containing Polyurethane-Acrylate Core-Shell Emulsion[J]. Journal of Functional Polymers, 2010, 23(2): 120-124.
- [7] 蒋培培, 杨建军, 吴庆云, 等. 种子乳液法制备含硅聚氨酯-丙烯酸酯核壳乳液研究[J]. 中国皮革, 2011, 40(5): 12-17.
Jiang Peipei, Yang Jianjun, Wu Qingyun, et al. Core-Shell Silicone-Polyether-Type Urethane/Acrylate Latex by Seeded Emulsion Polymerization[J]. China Leather, 2011, 40(5): 12-17.
- [8] Yoshihiro Okamoto, Yoshiki Hasegawa, Fumio Yosliino. Progress in Organic Coating[J]. Progress in Organic Coatings, 1996, 29: 175-182.
- [9] 康 圆, 郑水蓉, 苏 航, 等. 有机硅改性水性聚氨酯乳液的制备及其性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(3): 4-7.
Kang Yuan, Zheng Shuirong, Su Hang, et al. Study on Preparation and Properties of Waterborne Polyurethane Emulsion Modified by Organic Silicone[J]. China Adhesive, 2011, 20(3): 4-7.
- [10] 牛永盛, 李红春. 有机硅改性丙烯酸酯乳液的合成及表征[J]. 上海涂料, 2011, 49(1): 11-13.
Niu Yongsheng, Li Hongchun. The Synthesis and Characterization of Silicone Modified Acrylate Emulsion[J]. Shanghai Coatings, 2011, 49(1): 11-13.
- [11] 严 微, 鲁 琴, 胡荣涛, 等. 有机硅改性丙烯酸酯乳液的合成和形态分析[J]. 化学与生物工程, 2011, 28(8): 24-28.
Yan Wei, Lu Qin, Hu Rongtao, et al. Preparation and Morphological Analysis of Organic Silicone Modified Acrylate Emulsion[J]. Chemical and Biological Engineering, 2011, 28(8): 24-28.
- [12] Yan P, Qiu L Y. Preparation and Characterization of Polysiloxane-Acrylate Latexes with MPS-PDMS Oligomer As Macroronomer[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2009, 114(2): 760.
- [13] 王国建. 有机硅氧烷/丙烯酸酯乳液的无皂共聚合研究

- [J]. 建筑材料学报, 2002, 5(3): 269-273.
- Wang Guojian. Preparation of Siloxane/Acrylate Copolymeric Emulsion by a Soap-Free Emulsion Polymerization[J]. Journal of Building Materials, 2002, 5(3): 269-273.
- [14] 吴建兵, 马国章. 环氧丙烯酸酯的改性及其性能的研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2010, 18(11): 37-40.
- Wu Jianbing, Ma Guozhang. Research Advance on Modification and Properties of Epoxy Acrylates[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2010, 18(11): 37-40.
- [15] 谢顶杉, 刘旭, 吴佳, 等. 水性油墨用环氧丙烯酸酯乳液的制备研究[J]. 包装工程, 2008, 29(9): 28-31.
- Xie Dingshan, Liu Xu, Wu Jia, et al. Synthesis of Epoxy-Acrylate Hybrid Emulsion for Water-Borne Ink[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(9): 28-31.
- [16] 王凤英, 张宜恒, 孙道兴. 环氧丙烯酸酯乳液的研制[J]. 上海涂料, 2007, 45(1): 3-5.
- Wang Fengying, Zhang Yiheng, Sun Daoxing. Development of Epoxy-Acrylate Emulsion[J]. Shanghai Coatings, 2007, 45(1): 3-5.
- [17] 张克杰, 刘香兰, 孙道兴. 环氧丙烯酸酯乳液的研制[J]. 中国涂料, 2005, 20(7): 20-21.
- Zhang Kejie, Liu Xianglan, Sun Daoxing. Preparation of Epoxy Modified Acrylic Latex Coatings[J]. China Paint, 2005, 20(7): 20-21.
- [18] 郭文录, 朱华伟, 张莉. 环氧丙烯酸酯共聚物复合乳液研究[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(5): 59-62.
- Guo Wenlu, Zhu Huawei, Zhang Li. Study on Epoxy-Acrylate Copolymer Composite Emulsion[J]. Plating and Finishing, 2011, 30(5): 59-62.
- [19] 汪新民. 常温交联丙烯酸酯乳胶涂料的研究[J]. 化学建材, 2002(2): 22-24.
- Wang Xinmin. Study of Atmospheric Crosslinked Acrylic Emulsion Coating[J]. Chemical Building Materials, 2002(2): 22-24.
- [20] 连坤鹏, 朱力勇, 刘润林, 等. 交联改性苯丙乳液在水性油墨中的应用[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(5): 35-38.
- Lian Kunpeng, Zhu Liyong, Liu Runlin, et al. Application of Styrene-Acrylate Emulsion Modified by Crosslinker in Water-Based Ink[J]. China Adhesive, 2011, 20(5): 35-38.
- [21] 王可答, 樊铁波, 李应辉. 苯丙乳液接枝超支化聚酰胺的制备及其涂层性能[J]. 绥化学院学报, 2010, 30(3): 185-186.
- Wang Keda, Fan Tiebo, Li Yinghui. Preparation and Coating Properties of the Styrene-Acrylic Emulsion Grafted Hyperbranched Poly Hydrazide[J]. Journal of Suihua University, 2010, 30(3): 185-186.
- [22] Barari M, Sharifi S N. Synthesis of Poly(Methyl Methacrylate)/Silica Nanocomposite through Emulsion Polymerization Using Dimethylaminoethyl Methacrylate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(2): 929-937.
- [23] 滕海平, 瞿金清, 陈焕钦. TMPTMA 交联改性聚丙烯酸酯乳液的合成与性能[C]//2010年水性聚氨酯行业年会论文集. 温州: [s.n.], 2010: 25-29.
- Teng Haiping, Qu Jinqing, Chen Huanqin. Synthesis and Properties of TMPTMA Cross-Linked Modified Polyacrylate Emulsion[C]//2010 Symposium of Waterborne Polyurethane Industry. Wenzhou: [s.n.], 2010: 25-29.
- [24] 杨宁, 姚金水, 张涛, 等. 聚脲交联改性丙烯酸酯弹性乳液的制备与性能研究[J]. 涂料工业, 2011, 41(4): 31-37.
- Yang Ning, Yao Jinshui, Zhang Tao, et al. Investigation on Preparation and Performance of Polyurea Crosslinking Modified Elastic Acrylate Emulsion[J]. Paint Industry, 2011, 41(4): 31-37.
- [25] 武文, 刘国军, 张桂霞, 等. 丙烯酸酯乳液改性研究现状[J]. 中国涂料, 2008, 12(23): 35-38.
- Wu Wen, Liu Guojun, Zhang Guixia, et al. Research Status of Acrylate Latex Modification[J]. China Paint, 2008, 12(23): 35-38.
- [26] Amerio E, Fabbri P, Malucelli G, et al. Scratch Resistance of Nano-Silica Reinforced Acrylic Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 62(2): 129-133.
- [27] 马英子, 肖新颜. 核壳型纳米SiO₂/含氟聚丙烯酸酯复合乳液的合成与表征[J]. 化工学报, 2011, 62(4): 1143-1150.
- Ma Yingzi, Xiao Xinyan. Synthesis and Characterization of Core-Shell Nano-SiO₂/Fluorinated Polyacrylate Emulsion[J]. CIESC Journal, 2011, 62(4): 1143-1150.
- [28] 许艳, 刘阳思, 张玉波, 等. 纳米TiO₂表面接枝聚甲基丙烯酸甲酯及其在白色油墨中的应用[J]. 化工新型材料, 2009, 37(1): 75-76.
- Xu Yan, Liu Yangsi, Zhang Yubo, et al. Grafting PMMA on Surface of Nano TiO₂ and Its Application in White Ink[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(1): 75-76.
- [29] 刘勇旭, 李良波, 孟平蕊. 弹性丙烯酸酯类乳液的研究进展[J]. 上海涂料, 2011, 49(3): 27-29.
- Liu Yongxu, Li Liangbo, Meng Pingrui. Research Progress in Elastic Acrylic Emulsion[J]. Shanghai Coatings, 2011, 49(3): 27-29.

(责任编辑: 徐海燕)