

云母/ TiO_2 紫外屏蔽材料的制备、表面改性 及其在防晒配方中的应用

陈晓宇¹ 吴凤芹^{1,2} 左士祥¹ 姚 超^{1*} 李霞章¹ 刘文杰¹

(1.常州大学石油化工学院,常州 213164;2.常州纳欧新材料科技有限公司,常州 213164)

摘 要 为提高纳米 TiO_2 的紫外屏蔽能力,降低其光催化活性,将 TiO_2 负载在云母表面,采用无机 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和有机硬脂酰谷氨酸二钠(HS-21P)对其进行改性,制备云母/ TiO_2 / $\text{Al}(\text{OH})_3$ /HS-21P(MTAH)紫外屏蔽材料。透射电镜和扫描电镜分析结果表明,纳米 TiO_2 均匀分布在云母表面。光催化性能测试表明,无机 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的包覆有效地降低了纳米 TiO_2 的光催化活性。红外光谱、热重和水接触角分析表明,有机 HS-21P 表面处理剂使复合粉体的水接触角达到 121° ,提高了其与有机溶剂的相容性。将 MTAH 复合粉体与市售 TiO_2 以相同活性物添加量添加到防晒配方中,考察配方防晒性能、稳定性等。结果表明,MTAH 具有更优异的稳定性及紫外屏蔽效果(配方中含 TiO_2 为 5%时,SPF 值 13.81,PA+++)。

关键词 TiO_2 , 云母,硬脂酰谷氨酸二钠,防晒霜,稳定性

Preparation, surface modification of mica/ TiO_2 UV shielding material and its application in sunscreen formulation

Chen Xiaoyu¹ Wu Fengqin^{1,2} Zuo Shixiang¹ Yao Chao¹ Li Xiazhang¹ Liu Wenjie¹

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164;

2.Changzhou Nano-Materials S&T Co., Ltd., Changzhou 213164)

Abstract In order to improve the ultraviolet shielding ability of nano TiO_2 , reduce its photocatalytic activity, rutile TiO_2 was supported in-situ on the surface of mica and modified with inorganic $\text{Al}(\text{OH})_3$ and disodium stearyl glutamate (HS-21P). Mica/ TiO_2 / $\text{Al}(\text{OH})_3$ /HS-21P (MTAH) UV shielding material was prepared. TEM and SEM analysis showed that the nano- TiO_2 was uniformly supported on the surface of the mica. Photocatalytic performance tests shown that the coating of inorganic $\text{Al}(\text{OH})_3$ effectively reduced the photocatalytic activity of nano- TiO_2 . The FT-IR, TG and water contact angle analysis showed that the organic HS-21P surface treatment agent made the water contact angle of the composite powder reached 121° , improving its compatibility with organic solvents. The MTAH composite powder and the commercially available TiO_2 were added to the sunscreen formulation with the same amount of the active substance added, and the formula sunscreen performance, stability and the like were examined. The results showed that MTAH had better stability, UV shielding effect (SPF value of 13.81, PA++ when the formulation contained 5% TiO_2).

Key words TiO_2 , mica, disodium stearyl glutamate, sunscreen, stability

近年来,防晒产品已成为生活中的必需品。紫外光按波长分为 3 个区域:UVC(200~280nm),UVB(280~320nm)和 UVA(320~400nm)^[1-2]。UVC 波段会被臭氧层吸收,不会对人体造成伤害。UVB 波段可引起急性皮肤红斑或皮炎。UVA 波

段会导致皮肤晒黑和严重的皮肤癌^[3]。一般来说,防晒剂分为有机紫外线吸收剂和无机紫外屏蔽剂^[4]。有机紫外吸收主要包括对氨基苯甲酸酯类、肉桂酸酯、二苯甲酰甲烷类和樟脑衍生物等。无机紫外屏蔽剂一般包括 TiO_2 、 ZnO 和 CeO_2 ^[5]。与无

基金项目:国家自然科学基金-青年基金(51702026);江苏省六大人才高峰”第十三批创新人才团队项目(XCL-CXTD-029);产业前瞻与共性关键技术——竞争项目(BE2017064)

作者简介:陈晓宇(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为功能纳米材料的研究。

联系人:姚超(1968-),男,博士,教授。

剂紫外屏蔽剂相比,有机紫外吸收剂具有毒性高、化学稳定性低,甚至引起皮肤过敏的缺点^[6]。

纳米 TiO₂ 在紫外线范围内具有高吸光度,与敏感皮肤接触时具有高度相容性和无刺激性^[7-8]。Ju 等^[9]通过水热法成功合成了伊利石/TiO₂ 复合材料。Wang 等^[10]使用硅烷偶联剂表面改性纳米 TiO₂ 以改善其分散性和疏水性。因此,纳米 TiO₂ 颗粒分布在片状材料上再经过表面改性,既可以改善纳米颗粒的分散性,又可以改善粉体与有机介质的相容性。片状材料包括云母、滑石和高岭土等,它们通常被选作金属氧化物的载体^[11]。与其他片状材料相比,云母是一种非膨胀性黏土,没有夹层水,在干燥时不会引起纳米颗粒团聚和收缩^[12]。

本研究采用原位生长法制备了云母/TiO₂ 复合材料,再对其进行 Al(OH)₃ 和硬脂酰谷氨酸二钠(HS-21P)改性。将制备的复合材料和市售 TiO₂ 应用于防晒配方中,比较制备防晒霜的微观形态、防晒性能和稳定性等。

1 实验部分

1.1 主要材料与仪器

云母,浙江凯色丽科技发展有限公司;TiO₂,常州纳欧新材料科技有限公司;四氯化钛、浓盐酸、氢氧化钠、铝酸钠、罗丹明 B,国药集团化学试剂有限公司。

紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV3600 型)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR,FTIR-8400S 型),日本 Shimadzu 公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6360LA 型)、透射电子显微镜(TEM,JEOL-2100 型),日本 JEOL 公司;接触角测量仪(DSA25 型),德国 KRUSS 公司;X 射线衍射仪(XRD,D/Max 2500 PC X 型),日本 Rigaku Corporation 公司;热分析仪(TG,SDTQ 600 型),美国 TA 公司;电子显微镜(DM2500 型),德国 Leica 公司;XPA 光催化反应器,南京胥江机电厂;防晒性能分析仪(UV-2000S 型),美国蓝菲公司。

1.2 实验方法

1.2.1 云母/TiO₂(MT)的制备

在 55℃ 水浴条件下,将 NaOH 溶液(2.5mol/L)升温至 55℃,缓慢滴加 TiCl₄ 溶液(2.5mol/L),维持 NaOH 和 TiCl₄ 的体积比为 2:1,滴加完升温至 85℃ 晶化 1.5h,用 NaOH 溶液(1mol/L)调节 pH=4,按比例缓慢滴加云母水溶液(5%),保温搅拌 1h,

用去离子水洗涤至电导率≤100μs/cm,烘干,粉碎,所得试样记作 MT-1-0.5。按照此方法得到不同质量比的复合粉体,依次命名为 MT-1-0.25、MT-1-0.75 和 MT-1-1。

1.2.2 云母/TiO₂/Al(OH)₃(MTA)的制备

将制备的 MT-1-0.75 分散于去离子水中,升温 85℃,快速搅拌下,按比例滴加 NaAlO₂ 溶液(1mol/L),用 NaOH 溶液(2mol/L)调节 pH=9~10,保温熟化 30min,用去离子水洗涤至电导率≤100μs/cm,烘干,粉碎,制得不同 Al(OH)₃ 包覆量的复合粉体,依次命名为 MTA-5%、MTA-10%、MTA-15% 和 MTA-20%。

1.2.3 云母/TiO₂/Al(OH)₃/HS-21P(MTAH)的制备

将制备的 MTA-20% 分散于去离子水中,维持反应条件 pH=4,按比例逐滴加入 HS-21P 水溶液,维持反应温度 85℃,保温搅拌 1h,去离子水洗涤至电导率≤100μs/cm,烘干,粉碎,制得 MTAH。根据 HS-21P 包覆量的不同,依次命名为 MTAH-5%、MTAH-10%、MTAH-15% 和 MTAH-20%。

1.3 光催化性能测试

通过 XPA 光催化反应器测量 MTA 的光催化活性,将 300W 高压汞灯用于 UV 光源。首先,将 100mg MTA 分散在初始浓度为 10mg/L 的 250mL 罗丹明 B(RhB)水溶液中,暗吸附 30min,打开灯,每隔 15min 取出 10mL 悬浮液并离心,通过 UV-Vis 测量 RhB 的吸光度。按式(1)计算 RhB 在 554nm 处的降解率(D,%)。

$$D(\%) = (1 - \frac{C}{C_0}) \times 100\% = (1 - \frac{A}{A_0}) \quad (1)$$

式中,A₀ 为 RhB 溶液在 554nm 处的初始吸光度;C₀ 为 RhB 的初始浓度,mol/L。

1.4 防晒霜的制备

表 1 为防晒霜的制备表。A 相和 B 相分别加热至 80℃,搅拌均匀,B 相 6500r/min 均质 5min,随后立即加入 A 相,8000 r/min 均质 5min,搅拌冷却至 60℃ 时,加入 C 相,继续搅拌冷却至室温,出料。

表 1 防晒配方 F1 和 F2 的成分、含量及其功能

相	原料名称	含量/%	
		F1	F2
A 相	去离子水	至 100	至 100
	1,3-丁二醇	5	5
	羟乙基纤维素	0.4	0.4

相	原料名称	含量/%	
		F1	F2
B 相	聚羟基硬脂酸	1.5	1.5
	鲸蜡基硬脂醇	1	1
	羟乙基丙烯酸酯/丙烯酰基二甲基牛磺酸钠共聚物	0.4	0.4
	聚丙烯酸酯交联聚合物-6	0.2	0.2
	聚乙二醇-100 硬脂酸脂/甘油硬脂酸	3	3
	花生醇/脂肪酸醇/花生葡萄糖苷	1	1
	苯乙基苯甲酸酯	5	5
	环戊硅氧烷	6	6
	异十六烷	1.5	1.5
	辛酸/癸酸三酸甘油酯	3	3
	MTAH-10%	11.67	
	云母		6.67
	市售 TiO ₂		5
C 相	苯氧乙醇	0.8	0.8

1.5 防晒霜性能测试

参照 GB/T 29665—2013《护肤乳液》和 QB/T 1857—2013《护肤膏霜》对防晒霜的理化性质进行测试,具体方法如下。

(1)显微镜:取 0.1g 防晒霜于载玻片上,压紧至透明状,进行测试。

(2)冻融循环试验:将防晒霜放置-4℃的冰箱中 24h,取出放置 25℃室温下 24h,随后,放置在 40℃的烘箱 24h,连续循环 5 次,观察有无分层现象,并对 pH、黏度进行测试。

(3)离心试验:以 3000r/min 离心 30min,观察防晒霜是否分层。

(4)防晒指数测试:使用防晒性能分析仪来测定防晒霜的 SPF 值、PA 值。依据 Colipa 标准,将 32.5mg 防晒霜均匀分布在亚克力(PMMA)板上,在黑暗的室温环境中,静置 20min 后进行测试^[13],随后将 PMMA 板放置于光照箱中光照 30min,测定其 PA 值。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

图 1 为 MT 复合材料的 TEM 图。由图可见,金红石 TiO₂ 为纺锤状,其长约为 40nm,宽约为 15nm。纳米 TiO₂ 原位负载在云母表面,可有效抑

制晶粒生长团聚,提高纳米粒子的分散能力。而 MT-1-0.25 和 MT-1-0.5 中云母过量,粉体有效紫外屏蔽能力较低。但 MT-1-0.75 中的 TiO₂ 颗粒均匀分布在云母表面。继续增加云母含量,MT-1-1 中的 TiO₂ 颗粒分布不均匀,并且大量颗粒聚集,会导致 UV 屏蔽能力降低。因此,云母与 TiO₂ 的最佳比例为 1:0.75。

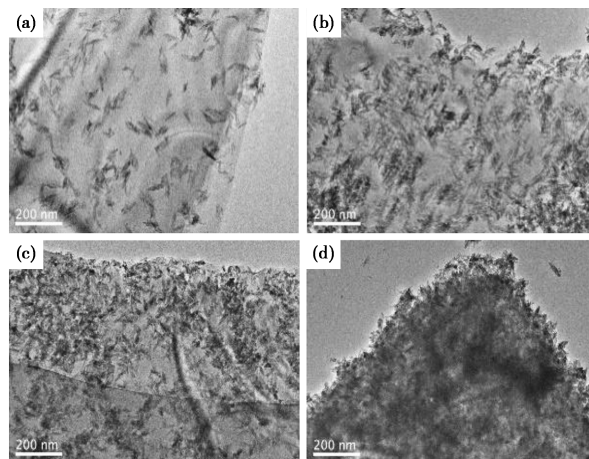


图 1 MT-1-0.25(a)、MT-1-0.5(b)、MT-1-0.75(c)和 MT-1-1(d)的 TEM 图

2.2 光催化活性分析

通过测定一定量紫外光照射下 RhB 的光催化脱色率,确定 MTA 复合材料的活性^[14]。MTA 复合材料的光催化降解曲线见图 2。时间零表示照射开始的时间,而负时间对应于每个样品达到吸附/解吸平衡所允许的时间。由图可见,MT 的光催化活性最强,MTA-20%的光催化活性最弱。具体而言,在 UV 照射 90min 后,近 85%的 RhB 可被 MTA-0 降解,而在相同的时间内仅有 30%的 RhB 被 MTA-20%降解。

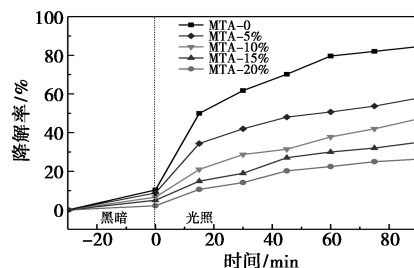


图 2 MTA 复合材料在不同辐照时间下的光催化降解 RhB 曲线图

2.3 水接触角分析

对 MTA 有机包覆是为了提高粉体的疏水性和贴肤性。HS-21P 包覆量对所制材料水接触角的影

响见图3。由图可知,随着 HS-21P 包覆量的增加,水接触角逐渐变大,MTAH-10%的水接触角达到最大值,为 121°,此时 HS-21P 刚好在 MTA 表面形成一层氨基酸包覆膜,使其呈现较强的疏水性。而 MTAH-15%和 MTAH-20%的水接触角趋于平稳,粉体表面疏水包覆层达到饱和,多余的 HS-21P 可能会自发形成胶束,此时不会接枝在粉体表面。因此,确定 HS-21P 的最佳包覆量为 10%。

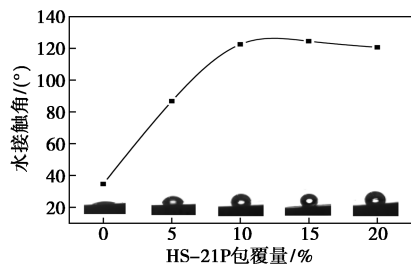


图3 HS-21P 包覆量对所制材料水接触角的影响

2.4 XRD 分析

图4为云母、TiO₂、MTA-20%、HS-21P 和 MTAH-10%的 XRD 谱图。由图可见,MTA-20%的云母峰($2\theta=8.25^\circ$ 、 26.80° 和 45.43°)强度明显下降,而金红石型 TiO₂ ($2\theta=27.31^\circ$ 、 36.29° 、 41.37° 和 54.31°)的特征峰出现,无其他新峰生成,表明在制备 MT 的过程中没有新相产生,可以推断没有发生化学变化,只是简单的物理吸附过程,也进一步说明作为无机改性剂的 Al(OH)₃ 以无定型的形式存在于 MT 表面。由图还可见,HS-21P 具有结晶性,而 MTAH 中没有出现 HS-21P 的特征衍射峰,因此 HS-21P 以无定型的形式存在。同时 MTAH 最强衍射峰($2\theta=26.80^\circ$)的强度变弱,进一步说明 HS-21P 成功包覆在 MTA 表面^[15]。

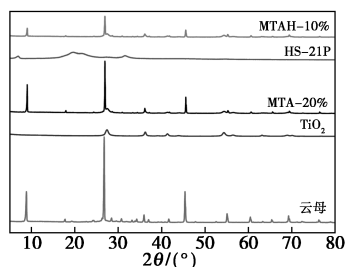


图4 云母、TiO₂、MTA-20%、HS-21P 和 MTAH-10%的 XRD 谱图

2.5 FT-IR 分析

图5为云母、TiO₂、MTA-20%、HS-21P 和 MTAH-10%的 FT-IR 谱图。由图可见,MTA-20%在 3405.8cm^{-1} 处有一个宽的吸收峰,为—OH

的反对称伸缩振动,可归因于 Al(OH)₃ 无机表面处理剂。云母在 979cm^{-1} 处为 O—H 反对称伸缩吸收峰,并没有新的吸收带,表明 TiO₂ 涂覆在云母表面,没有发生化学键合^[11]。MTAH-10%在 2922cm^{-1} 和 2852cm^{-1} 附近为—CH₃ 和—CH₂ 基团中 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 1538cm^{-1} 和 1416cm^{-1} 附近为—CO₂⁻ 的反对称和对称伸缩振动峰, 1614cm^{-1} 附近为 N—H 键的形变振动峰,对应于 HS-21P 的特征峰即没有发生偏移,也没有新峰生成,说明有机表面处理剂以静电吸附的方式结合在 MTA 表面。

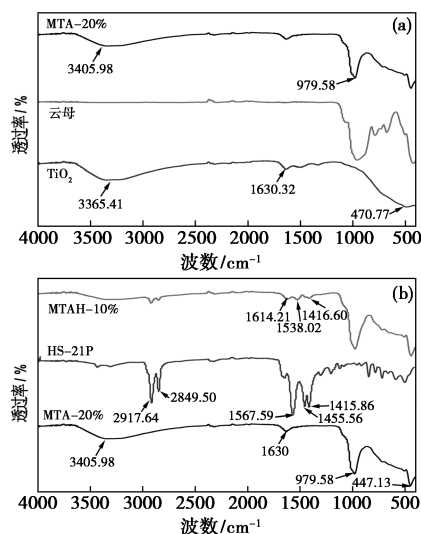


图5 云母、TiO₂、MTA-20%、HS-21P 和 MTAH-10%的 FT-IR 谱图

[(a)云母、TiO₂、MTA-20%;(b)MTA-20%、HS-21P 和 MTAH-10%]

2.6 TG 分析

MTAH-5%、MTAH-10%、MTAH-15% 和 MTAH-20%的 TG 曲线见图6。由图可见,150℃以下,为样品表面吸附水的脱除,MTA 经过表面改性后,失重明显降低,由于粉体变为疏水,表面吸附水较少导致;在 150~400℃之间,失重主要是粉体表面结合水的脱除;在 400~800℃之间,失重主要是粉体表面羟基的脱除。经过 HS-21P 包覆后,在 250~650℃之间,出现明显的失重过程,是包覆在 MTA 表面的 HS-21P 燃烧造成的。通过计算,MTAH-5%、MTAH-10%、MTAH-15%和 MTAH-20%的实际失重率分别为 4.5%、8.12%、8.76%和 9.02%。当 HS-21P 包覆量大于 10%时,粉体的 TG 曲线几乎一样,说明 HS-21P 已经在 MTA 表面形成完整的有机包覆层。进一步说明 HS-21P 的适

宜包覆量为 10%。

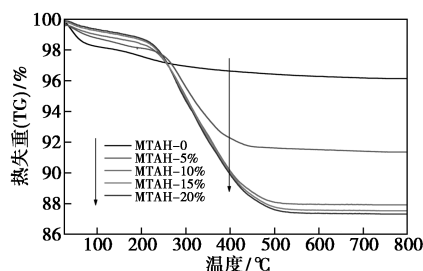


图 6 MTAH-5%、MTAH-10%、MTAH-15%和 MTAH-20%的 TG 曲线图

2.7 TEM 和 SEM 分析

图 7 为 MT-1-0.75 和 MTAH-10% 的 SEM 和 TEM 图。由图可见,云母呈现典型的片层透明结构,粒径在 $5\sim 10\mu\text{m}$ 之间,片层之间剥离较充分,表面较光滑,使云母粉体具有相对顺滑的宏观特性。由图 7(a)可知,纺锤状的金红石型 TiO_2 均匀分布在云母片表面,降低了纳米 TiO_2 的团聚,提高了其紫外屏蔽性能。由图 7(b)可见,MT 表面有均匀的包覆层。由图 7(c—d)可见, TiO_2 粒子均匀包覆在云母表面,且未出现纳米粒子 TiO_2 的游离。

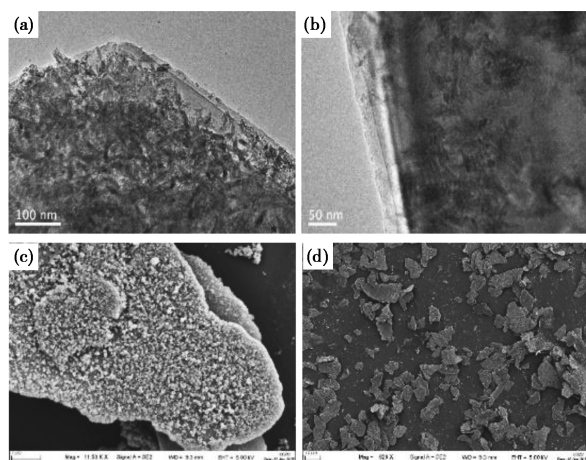


图 7 MT-1-0.75(a)和 MTAH-10%(b)的 TEM 图及 MT-1-0.75 的 SEM 图(c—d,其中 c 为 11530 倍, d 为 629 倍)

2.8 乳液性能分析

2.8.1 冻融循环性能分析

黏度和 pH 的变化是防晒剂稳定性的重要指标。对防晒霜 F1 和 F2 进行冻融循环实验,结果见图 8。由图可见,经过 5 次冻融循环后,F1 的黏度几乎没有变化,而 F2 的黏度在第 3 次循环后有了明显变化,主要由于 F2 出现严重的破乳和水油分离的现象。进一步确定 F1、F2 的稳定性,结果见表 2。由表 2 可知,含有 MTAH 的 F1 在 pH、是否出

现分层、结晶等方面都显示出较好的稳定性。因此,F1 的稳定性要优于 F2。

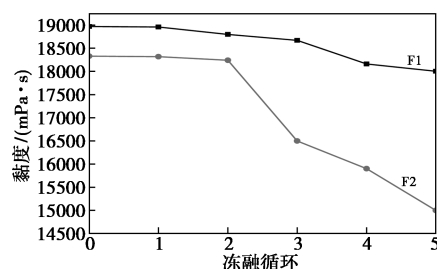


图 8 F1 和 F2 经过冻融循环前后的黏度变化情况图

表 2 防晒霜 F1、F2 的稳定性对比

	防晒霜 F1	防晒霜 F2
pH	5.23	6.75
热稳定性	未分层	分层
冷稳定性	未结晶	未结晶
冻融稳定性	未分层	分层
离心结果	未分层	分层

2.8.2 偏光显微镜分析

图 9 为 F1 和 F2 的偏光显微镜图。由图可知,防晒霜 F1 的乳液粒径大于 F2,这是由于 MTAH 的粒径较大;F1 液滴相对于 F2 较完整,这是由于 MTAH 表面的氨基酸表面处理剂具有助乳化能力。经过 5 次冻融循环后,F1 粒径分布更宽,且大小不均一,出现部分团聚,F2 变化更大,配方相对不稳定,这是由乳液自发团聚或乳化能力不够导致破乳引起的。F1 和 F2 在稳定性上的差异是由于 F1 所含粉体是 MTAH,纳米 TiO_2 被固定在云母片上,减少了纳米粒子的自发团聚,并且经过 HS-21P 疏水表面处理,提高了粉体在有机溶剂中的相容性及配方的稳定性。

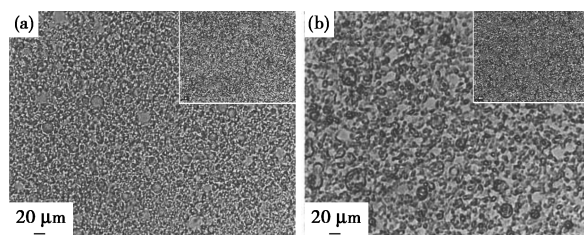


图 9 F1(a)和 F2(b)经过 5 次冻融循环前后的显微镜图(插图为循环前)

2.8.3 防晒指数分析

F1 和 F2 的防晒性能变化情况见图 10,取

TiO₂ 活性物含量(5%)相同,以比较其防晒性能。由图可见,F1 的 SPF 值为 13.81,PA=3.15,而 F2 的 SPF 值为 10.09,PA 为 3.32,F1 的防晒性能优于 F2,表明 MTAH 可以最大限度地提高 TiO₂ 的紫外线屏蔽能力。且 F1 的吸光度在 400nm 处低于 F2,这表明 F1 在可见光区域具有更好的透明度。

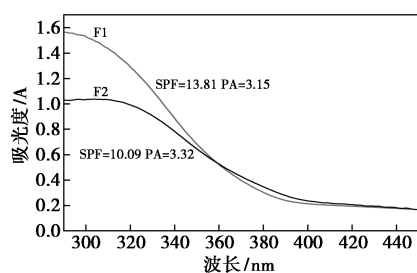


图 10 F1 和 F2 的防晒性能曲线图

3 结论

以云母为模板,有效地抑制 TiO₂ 纳米粒子团聚,提高其紫外线屏蔽能力。无机 Al(OH)₃ 和硬脂酰谷氨酸二钠(HS-21P)成功地涂覆在制备的云母/TiO₂ 表面上。光催化降解实验结果间接表明包覆 Al(OH)₃ 能有效地降低纳米 TiO₂ 粒子的光活性。有机 HS-21P 对云母/TiO₂/Al(OH)₃ 复合材料的表面进行改性,使复合材料的表面从亲水性变为疏水性,从而提高其在有机体系中的相容性和分散性。在冻融循环下评估应用于防晒霜的 MTAH 的性质。随着循环次数的增加,MTAH 防晒霜显示出更高的稳定性。结果表明,纳米 TiO₂ 负载在云母表面可有效地减少纳米粒子的团聚,提高其紫外线屏蔽能力。

参考文献

- [1] Tanner P. Sunscreen product formulation[J]. Dermatologic Clinics,2006,24(1):53-59.
- [2] Xie S,Zhao J,Zhang B,et al.Graphene oxide transparent hybrid film and its ultraviolet shielding property[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2015,7(32):17558-17564.
- [3] Lu P,Cheng W,Huang S,et al.Characterizing titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreen spray[J].International Journal of Cosmetic Science,2015,37(6):620-626.
- [4] Serpone N,Dondi D,Albini A.Inorganic and organic UV fil-

ters;their role and efficacy in sunscreens and suncare products[J].Inorganica Chimica Acta,2007,360(3):794-802.

- [5] Huang J Y,Li S H,Ge M Z,et al.Robust superhydrophobic TiO₂@ fabrics for UV shielding, self-cleaning and oil-water separation[J].Journal of Materials Chemistry A,2015,3(6):2825-2832.
- [6] Kockler J,Oelgemoller M,Robertson S,et al.Photostability of sunscreens[J].Journal of Photochemistry and Photobiology C:Photochemistry Reviews,2012,13(1):91-110.
- [7] Popov A P,Priezzhev A V,Lademann J,et al.TiO₂ nanoparticles as an effective UV-B radiation skin-protective compound in sunscreens[J].Journal of Physics D-Applied Physics,2005,38(15):2564-2570.
- [8] Reinoso J J,Docio C M A,Ramirez V Z,et al.Hierarchical nano ZnO-micro TiO₂ composites: high UV protection yield lowering photodegradation in sunscreens[J].Ceramics International,2018,44(3):2827-2834.
- [9] Ju H,Jiang Y,Xue B,et al.UV shielding performance of ilite/TiO₂ nanocomposites[J].New Journal of Chemistry,2018,42(11):9260-9268.
- [10] Wang C,Mao H,Wang C,et al.Dispersibility and hydrophobicity analysis of titanium dioxide nanoparticles grafted with silane coupling agent[J].Industrial & Engineering Chemistry Reserch,2011,50(21):11930-11934.
- [11] Lai J C H,Rahman M R,Hamdan S.Comparative studies of thermo-mechanical and morphological properties of polylactic acid/fumed silica/clay (1.28E) and polylactic acid/fumed silica/clay (1.34TCN) nanocomposites[J].Polymer Bulletin,2018,75(1):135-147.
- [12] Wang Y,Liu Z,Lu X,et al.Facile synthesis of high antistatic mica-titania @ graphene composite pearlescent pigment at room temperature[J].Dyes and Pigments,2017,145:436-443.
- [13] Faurschou A,Wulf H C.The relation between sun protection factor and amount of sunscreen applied in vivo[J].The British Journal of Dermatology,2007,156(4):716-719.
- [14] Schilling K,Bradford B,Castelli D,et al.Human safety review of "nano" titanium dioxide and zinc oxide[J].Photochemical & Photobiological Sciences,2010,9(4):495-509.
- [15] Sheng X,Xie D,Wang C,et al.Synthesis and characterization of core/shell titanium dioxide nanoparticle/polyacrylate nanocomposite colloidal microspheres[J].Colloid and Polymer Science,2016,294(2):463-469.

收稿日期:2018-12-10