

聚醋酸乙烯酯乳液的制备及表面性能研究

刘天琪, 王博

(渤海大学 化学化工学院, 辽宁 锦州 121007)

摘要: **目的** 制备性能优良的聚醋酸乙烯酯乳液。**方法** 采用醋酸乙烯单体 (VAc), 通过乳液聚合的方法制备了聚醋酸乙烯酯乳液。对制备的乳液进行了固含量、黏度、吸水率等性能检测, 考察了分散剂聚乙烯醇 (PVA) 的用量、引发剂过硫酸铵的用量、乳化剂 OP-10 的用量、反应初始温度对乳液性能的影响。**结果** 聚乙烯醇 (PVA)、过硫酸铵、OP-10 乳化剂用量以及反应初始温度的不同对乳液的制备和性能都有不同的影响。反应初始温度 70 ℃, 聚乙烯醇用量为单体的 8.8%、OP-10 用量为单体质量的 1.7%和过硫酸铵用量为单体质量的 0.2%时, 所制备的聚醋酸乙烯酯乳液的性能最好。**结论** 在聚醋酸乙烯酯乳液聚合过程中, 需要控制聚乙烯醇、OP-10 和过硫酸铵的用量。

关键词: 聚醋酸乙烯酯; 聚乙烯醇 (PVA); 过硫酸铵; 乳化剂

中图分类号: TQ12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)05-0182-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.028

Preparation and Surface Properties of Polyvinyl Acetate Emulsion

LIU Tian-qi, WANG Bo

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121007, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare fine vinyl acetate emulsions. Polyvinyl acetate emulsion was prepared by using vinyl acetate (VAc) in emulsion polymerization method. Emulsion properties such as solid content, viscosity, aggregation stability, mechanical stability, dilution stability and water absorption were tested, and the effects of amount of polyvinyl alcohol (PVA), ammonium peroxydisulfate and emulsifier OP-10, initial reaction temperature were also investigated. The amount of polyvinyl alcohol (PVA), ammonium peroxydisulfate and OP-10 as well as initial temperature had different effects on emulsion preparation and properties. The best emulsion could be prepared provided with initial reaction temperature of 70 ℃ and dropping time of 120 min, amount of polyvinyl alcohol, OP-10 and ammonium peroxydisulfate of 8.8%, 1.7% and 0.2%, respectively. The amount of PVA, OP-10 and ammonium peroxydisulfate shall be controlled during polymerization process of polyvinyl acetate emulsion.

KEY WORDS: polyvinyl acetate; polyvinyl alcohol (PVA); ammonium peroxydisulfate; emulsifier

聚醋酸乙烯酯乳液是乳液胶粘剂中最重要的产品之一, 它是由醋酸乙烯单体在引发剂的作用下, 用乳液聚合的方法合成的。乳液聚合散热容易, 体系黏度较低, 并且用水作为介质, 成本相对较低, 对环境污染小, 聚合反应速率和聚合相对分子质量高^[1]。因

其单体生产方便、价格相对较低、无毒、粘接强度很高等特点, 聚醋酸乙烯酯乳液广泛应用于装饰行业贴夹板、木制家具的制造、刨花板的粘合、纺织业以及彩印业纸盒、纸箱的粘接等。

随着近年来经济的高速发展, 很多应用领域对胶

收稿日期: 2017-12-06; 修订日期: 2018-01-15

Received: 2017-12-06; Revised: 2018-01-15

通讯作者: 王博 (1985—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为环境化学。

Corresponding author: WANG Bo (1985—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: environmental chemistry.

粘剂的性能有了更高要求,如木制品和高档家具、汽车内饰和汽车使用篷布胶粘剂等领域^[2]。生产聚醋酸乙烯酯用的分散剂、引发剂、乳化剂有很多种,各个生产商所选混合比例、用量及生产工艺也存在差异,生产中都有一定的缺陷^[3]。本实验通过对聚醋酸乙烯酯乳液合成和性能进行研究,以考察各影响因素对制备乳液性能的影响,为生产高粘度和高稳定性的聚醋酸乙烯酯乳液提供参考。

1 实验

1.1 原料

实验试剂: 醋酸乙烯酯 (VAc), AR, 天津市光复精细化工研究所; 聚乙烯醇 (PVA), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 过硫酸铵 (APS), AR, 国药集团化学试剂有限公司; OP-10 乳化剂, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 邻苯二甲酸二丁酯, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 碳酸氢钠, AR, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验过程

称取 8.8 g 聚乙烯醇和 90 mL 水放入装有电动搅拌器、球形冷凝管和温度计的三口烧瓶里,加热至 90~95 °C,搅拌,充分溶解。称取 0.2 g 过硫酸铵,然后加入 5 mL 蒸馏水进行溶解。再向以上三口烧瓶里加入 1.7 g 乳化剂 OP-10、21 mL 醋酸乙酯及约一半的过硫酸铵水溶液。开启电动搅拌器,控制温度在 65~70 °C,反应 20 min 后,在 70 °C 左右下滴加醋酸乙酯 43 mL,把余下的过硫酸铵溶液的一半加入滴液漏斗中,并滴加入三口烧瓶内。以后重复滴加 43 mL 醋酸乙酯及余下的过硫酸铵溶液,加热回流并逐步升温,回流 90 min,直至无回流现象,撤掉水浴。冷却至 40 °C,倒入碳酸氢钠溶液,调节 pH 值 4~6,加上 10 mL 邻苯二甲酸二丁酯,搅拌,出料,即得到白色黏稠的聚醋酸乙烯乳液^[4]。

1.3 性能检测

性能检测中使用的仪器有: 旋转离心机、电热鼓风干燥箱、旋转式粘度计、金属筛 (100[#]和 200[#])、电子天平等。

固含量测试: 取少量乳液放入烧杯内,并使之流平,将烧杯放入 105 °C 烘箱内,干燥 3 h 后,乳液恒重,取出后冷却至温室称重。固含量 = $\frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100\%$, 其中 m_1 为容器质量, m_2 为容器与干燥前乳液的质量, m_3 为容器与干燥后乳液的质量。平行测定 3 次,结果之差不大于 0.5%, 否则应按规定步骤重新测定,精确到 0.1%^[5]。

黏度测定: 用 NDJ-79 型旋转式黏度计在室温下测定乳液的黏度。 $\eta = k_n \theta$, 其中 η 为黏度 (mPa·s), K_n 为黏度计附加的换算系数, θ 为两次测定中黏度指示值的算术平均值^[6]。

成膜性: 称取 3 g 样品,在干燥的载玻片上均匀铺开,自然干燥后观察膜片的光泽性,用手感受其硬度。

初干时间: 室温下,将 3 g 乳液在干燥的载玻片上均匀铺开,干燥 (以不粘手为准),记为初干时间。

吸水率: 室温下,将 3 g 乳液在干燥的载玻片上铺开,自然干燥后称重;将膜片放入 25 °C 的水中浸泡,24 h 后取出膜片,将膜片表面水珠用滤纸吸干,称重。吸水率 = $\frac{\text{湿膜质量} - \text{干膜质量}}{\text{干膜质量}} \times 100\%$ 。

凝固率测定: 将 5 g 乳液稀释 1 倍,用 200[#]金属网过滤,将滤出物放入 105 °C 烘箱内烘干后,取出称重。凝固率 $N = \frac{m}{5C} \times 100\%$, 其中 m 为烘干后的滤出物质量, C 为该乳液固含量^[7]。

2 结果与分析

2.1 聚乙烯醇用量对聚醋酸乙烯酯乳液性能的影响

通过改变聚乙烯醇的用量 (分别占单体总质量的 10%、8.8%、7.6%、6%) 做了 4 组实验,其中反应初始温度 70 °C,滴加时间 120 min, OP-10 乳化剂为单体总质量的 1.7%,过硫酸铵为单体总质量的 0.2%。

对所得乳液进行性能检测^[8],图 1 为不同聚乙烯醇用量时制备的乳液的成膜照片。由图中膜片可以看出,聚乙烯醇用量为单体的 6% 时,膜表面光滑、有

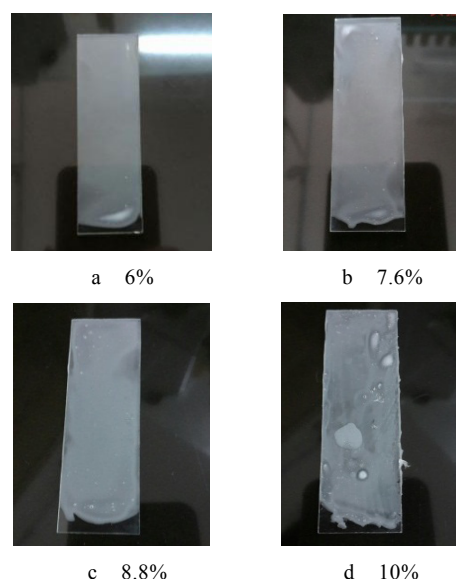


图 1 改变聚乙烯醇用量所产乳液的膜片照片
Fig.1 Diaphragm photo of emulsion made by changing amount of PVA

光泽, 硬度较高, 膜中无明显颗粒物。聚乙烯醇用量为单体的 7.6% 时, 膜表面光滑, 硬度较高, 膜中无明显颗粒物。聚乙烯醇用量为单体的 8.8% 时, 膜片表面光滑, 硬度较高, 但有少量颗粒物出现。聚乙烯醇用量为单体的 10% 时, 膜表面不光滑, 硬度较高, 膜中有少量明显颗粒物出现。由此可见, 减少聚乙烯醇用量, 乳液所形成的膜表面光滑、有光泽, 膜中颗粒物减少。聚乙烯醇用量是单体的 6% 时, 聚醋酸乙烯酯乳液成膜性最好。

不同聚乙烯醇用量下制备的乳液性能数据如表 1

表 1 不同聚乙烯醇用量下制备乳液的性能
Tab.1 Properties of emulsion made using different amount of PVA

聚乙烯醇/%	固含量/%	pH	黏度/ (mPa·s ⁻¹)	初干时间/min	吸水率/%	稀释稳定 性/%	聚合稳定 性/%	凝固率/%	机械稳定性/%
6	52.6	6	4000	60	64.2	42.9	1.3	85.1	5.5
7.6	50.6	6	10400	74	61.7	36.4	11.1	90.2	28.0
8.8	47.0	6	96800	82	60.4	30.4	14.1	94.8	48.3
10	49.5	6	345200	109	50.8	20.0	22.9	62.9	7.0

2.2 OP-10 乳化剂用量对聚醋酸乙烯酯乳液性能的影响

通过改变 OP-10 乳化剂的用量(分别是单体总质量的 2.4%、2%、1.7%、1%) 做了 4 组实验, 其中反应初始温度 70 ℃, 滴加时间 120 min, 聚乙烯醇为单体用量的 8.8%, 过硫酸铵为单体用量的 0.2%。

对所得乳液进行了性能的检测, 图 2 为不同 OP-10 用量时制备的乳液的成膜照片。从图 2 可以看出, OP-10 乳化剂为单体用量的 1% 时, 膜表面较光滑, 有光泽, 硬度较高, 膜中有少量颗粒物。OP-10 乳化剂为单体用量的 1.7% 时, 膜表面光滑度降低, 硬度较高, 膜中有明显颗粒物。OP-10 乳化剂为单体用量的 2% 时, 膜表面光滑, 有光泽, 硬度较高, 膜中无颗粒物。OP-10 乳化剂为单体用量的 2.4% 时, 膜表面光滑, 有光泽, 硬度较高, 膜中无明显颗粒物。由上可得, OP-10 乳化剂用量为单体的 2% 和 2.4% 时, 聚醋酸乙烯酯乳液成膜性较好。

不同乳化剂 OP-10 用量下制备的乳液性能数据如表 2 所示。由表 2 可知, OP-10 用量为单体的 1% ~ 2.4% 时, 固含量无规律变化, 黏度减小, 初干时间减小, 机械稳定性减小。OP-10 用量为单体的 1% ~ 2%

所示。由表 1 可知, 随着聚乙烯醇用量的增加, 黏度、初干时间和聚合稳定性都增大, 吸水率、稀释稳定性和凝固率都减小。聚乙烯醇用量是单体的 6% ~ 8.8% 时, 固含量减小, 机械稳定性增大; 而聚乙烯醇用量是单体的 8.8% ~ 10% 时, 固含量增大, 机械稳定性减小, 由此可见 8.8% ~ 10% 之间有个转折点。综上可知聚乙烯醇越多, 聚醋酸乙烯酯乳液黏度越大, 性能越好, 但聚乙烯醇用量不能超过单体的 8.8%, 否则会使乳液的性能变差。总体来说聚乙烯醇用量是单体的 8.8% 时, 聚醋酸乙烯酯乳液性能最好^[9-10]。

时, 吸水率减小, 稀释稳定性增大, 聚合稳定性减小。OP-10 用量为单体的 2% ~ 2.4% 时, 吸水率和聚合稳定性增大, 稀释稳定性减小。凝固率在 OP-10 用量为单体的 1% ~ 1.7% 间增大, 在 1.7% ~ 2.4% 间减小。

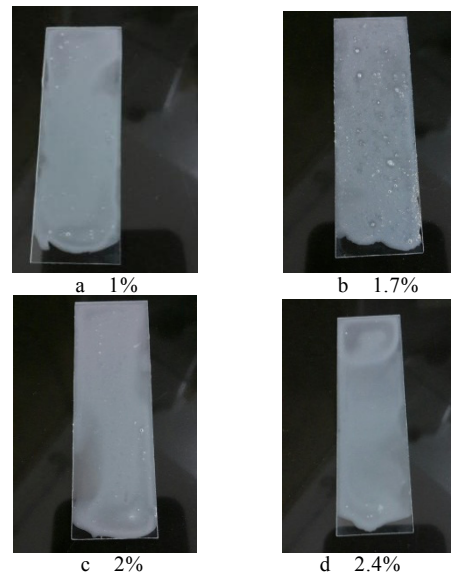


图 2 改变乳化剂用量所产乳液膜片照片
Fig.2 Diaphragm photo of emulsion made by changing amount of emulsifier

表 2 不同乳化剂用量下制备乳液的性能
Tab.2 Properties of emulsion made using different amount of emulsifier

OP-10/%	固含量/%	pH	黏度/(mPa·s ⁻¹)	初干时间/min	吸水率/%	稀释稳定性/%	聚合稳定性/%	凝固率/%	机械稳定性/%
1	47.6	6	22800	90	73.9	20.0	31.0	50.4	50.9
1.7	49.2	6	16800	82	60.4	30.4	14.1	94.8	49.4
2	47.0	6	13600	65	63.2	57.9	13.5	88.8	47.8
2.4	49.6	6	10800	55	70.0	20.0	16.7	87.4	16.1

乳化剂的乳化作用使乳液粒子表面形成一层界面膜，这层界面膜的存在影响液珠内的环流，从而使乳液的黏度也受影响^[11-12]。增大乳化剂用量，乳化黏度增大。如果乳化剂用量过少，乳液的稳定性就会变差。反之，乳化剂用量过多，耐水性就会变差。对于相同乳化剂来说，增大乳化剂用量，乳胶粒子的粒径就会减小，粒径大小的分布变窄^[13]。OP-10 乳化剂用量为单体的 1.7% 时，聚醋酸乙酯乳液性能最好。当用量高于单体的 1.7% 时，增加乳化剂 OP-10 的用量，乳液黏度减小，性能变差。当用量低于单体的 1.7%，黏度减小，性能也会减弱。

2.3 过硫酸铵用量对聚醋酸乙酯乳液性能的影响

改变过硫酸铵的用量（分别是单体总质量的 0.4%、0.3%、0.25%、0.2%、0.15%，）做了 5 组实验，其中反应初始温度 70 ℃，滴加时间 120 min，聚乙烯醇为单体用量的 8.8%，OP-10 乳化剂为单体用量的 1.7%。

对所得乳液进行性能检测，图 3 为不同过硫酸铵用量时制备的乳液的成膜照片。从图 3 可以看出，过硫酸铵为单体用量的 0.15% 时，膜表面光滑度差，硬度较高，膜中有少量明显颗粒物。0.2% 过硫酸铵时，膜表面光滑，硬度较高，膜中有少量颗粒物。过硫酸铵为单体用量的 0.25% 时，膜表面光滑，硬度较高，有少量颗粒物。过硫酸铵为单体用量的 0.3% 和 0.4% 时，膜表面光滑有光泽，硬度较高，膜中无明显颗粒物。过硫酸铵增多，膜光滑度越好，膜中颗粒物越少。过硫酸铵用量是单体的 0.3% 和 0.4% 时，聚醋酸乙酯乳液成膜性较好。

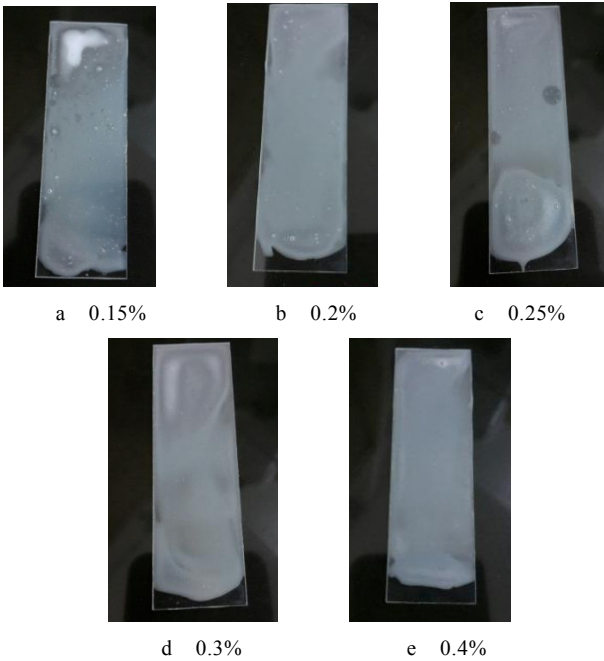


图 3 改变过硫酸铵用量所产乳液膜片的照片
Fig.3 Diaphragm photo of emulsion made by changing amount of ammonium peroxydisulfate

不同过硫酸铵用量下制备的乳液性能数据如表 3 所示。由表 3 可知，过硫酸铵用量为单体的 0.25% ~ 0.4% 时，黏度增大，初干时间延长，吸水率和稀释稳定性减小，机械稳定性增大。过硫酸铵用量为单体的 0.15% ~ 0.25% 时，黏度、初干时间、吸水率、稀释稳定性、凝固率、机械稳定性均无明显变化规律。凝固率在过硫酸铵用量为单体的 0.2% ~ 0.3% 时逐渐减小，过硫酸铵用量为单体的 0.15% ~ 0.4% 时，固含量基本不变，聚合稳定性增大。

表 3 不同过硫酸铵用量制备乳液的性能
Tab.3 Properties of emulsion made using different amount of ammonium peroxydisulfate

过硫酸铵/%	固含量/%	黏度/(mPa·s ⁻¹)	pH	初干时间/min	吸水率/%	稀释稳定性/%	聚合稳定性/%	凝固率/%	机械稳定性/%
0.15	47.6	16400	6	55	64.5	50.0	12.9	78.5	14.1
0.2	47.0	96800	6	82	60.4	30.4	14.1	94.8	49.2
0.25	49.4	12000	6	45	73.1	50.0	18.4	85.1	33.1
0.3	48.4	13600	6	60	61.4	48.1	19.0	68.7	41.3
0.4	58.8	18000	6	103	57.5	20	21.8	72.5	42.9

2.4 反应初始温度对聚醋酸乙酯乳液性能的影响

聚合反应速率和乳液平均相对分子质量受反应初始温度高低的影响^[14]。温度升高，乳液黏度就会增大，反之减小。温度升高能使乳胶粒子变小，温度降低则使乳胶粒子变大，但两者都可能导致乳液体系不稳定而产生凝聚或絮凝^[15]。改变反应初始温度做了 4

组实验，分别是 50、55、60、70 ℃，其中，滴加时间 120 min，聚乙烯醇 8.8%，OP-10 乳化剂 1.7%，过硫酸铵 0.2%。

对所得乳液进行了性能检测，图 4 为不同反应初始温度下制备的乳液的成膜照片。从图 4 可以看出，50 ℃ 反应初始温度下，乳液无法成膜。55 ℃ 反应初始温度下，膜表面较光滑，硬度较高，膜中有少量明显颗粒物。60 ℃ 反应初始温度下，膜表面光滑且有

光泽, 硬度较高, 膜中无颗粒物。70 °C 反应初始温度下, 膜表面光滑且有光泽, 硬度较高, 膜中无颗粒物, 此时聚醋酸乙烯酯乳液的成膜性最好。

不同反应初始温度下制备的乳液性能数据如表 4 所示。从表 4 可以得知, 在 55 ~ 70 °C 时, 随着温度的升高, 固含量增大, 聚合稳定性和机械稳定性也增大。在 55 ~ 60 °C 时, 随着温度的升高, 黏度、吸水率、初干时间及凝固率均减小, 稀释稳定性无变化。在 60 ~ 70 °C 时, 随着温度的升高, 黏度、吸水率、初干时间及凝固率均增大, 稀释稳定性减小。

提高反应的初始温度, 产生自由基的时间加快, 单体活性增强, 链增长速率常数变大, 因而聚合反应速率升高。由于反应初始温度升高, 引发剂分解速率常数变大, 当引发剂用量不变时, 增大自由基生成速率, 会使乳胶粒中的链终止速率增大, 乳液平均相对分子质量降低。若温度过高, 一方面, 引发剂的分解增大, 使反应速率和转化率提高; 另一方面, 聚合物相对分子质量分布变宽, 乳胶粒子直径变大, 聚合过程的凝胶速率提高, 乳液稳定性降低。综上可得, 温度控制在 70 °C, 乳液性能最好。

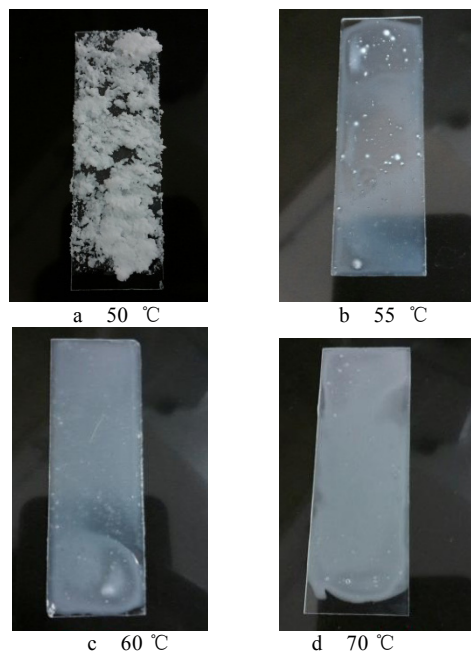


图 4 改变反应初始温度所产乳液膜片的照片
Fig.4 Diaphragm photo of emulsion made by changing initial reaction temperature

表 4 不同反应初始温度制备乳液的性能
Tab.4 Properties of emulsion made at different initial reaction temperature

反应初始 温度/°C	固含量/%	pH	黏度/ (mPa·s ⁻¹)	初干时间/min	吸水率/%	稀释稳定 性/%	聚合稳定 性/%	凝固率/%	机械稳定 性/%
50	—	—	—	—	—	—	—	—	—
55	42.4	6	4880	60	74.5	36.4	7.3	86.3	12.4
60	44.2	6	3520	20	51.8	36.4	10.1	77.7	27.2
70	47.0	6	96800	82	60.4	30.4	14.1	94.8	49.6

3 结论

1) 聚乙烯醇的用量、OP-10 乳化剂用量、过硫酸铵的用量以及反应初始温度都影响聚醋酸乙烯酯乳液的性能。聚乙烯醇用量是单体的 8.8% 时, 聚醋酸乙烯酯乳液性能最好。

2) 增加聚乙烯醇的用量, 聚醋酸乙烯酯乳液黏度增大, 性能变好, 但聚乙烯醇用量不能超过单体的 8.8%, 否则会使乳液的性能变差, 所以在聚醋酸乙烯酯乳液聚合过程中, 需要控制聚乙烯醇的用量。OP-10 乳化剂用量为单体的 1.7% 时, 聚醋酸乙烯酯乳液性能最好。增加乳化剂 OP-10 的用量, 乳液黏度增大, 性能变好。过硫酸铵用量影响聚醋酸乙烯酯乳液的黏度, 也影响乳液的性能。过硫酸铵用量为单体的 0.2% 时, 聚醋酸乙烯酯乳液性能最好; 用量超过 0.2% 后, 乳液性能变差。反应滴加时间越慢, 乳液黏度增大, 性能越好。反应滴加时间在 120 min 时, 聚醋酸乙烯酯乳液性能最好。所以在实验过程中一定要控制好滴加时间。

3) 聚醋酸乙烯酯乳液的合成一般采用分段控温, 反应初始温度在 70 °C 时, 乳液性能最好。降低反应初始温度, 合成的乳液性能变差, 当初始温度低于 55 °C 时, 无法合成乳液。

参考文献:

- [1] 张小伟, 雷自强, 罗策, 等. 丙烯酸(酯)改性聚醋酸乙烯酯乳液的研制[J]. 中国胶粘剂, 2008, 17(3): 32-36.
ZHANG X W, LEI Z Q, LUO C, et al. Development of Acrylic Acid Ester Modified Polyvinyl Acetate Emulsion[J]. Chinese Adhesives, 2008, 17(3): 32-36.
- [2] 杨建洲, 徐亮, 刘川. 共聚改性聚醋酸乙烯酯乳液的制备[J]. 木材工业, 2006, 20(4): 44-46.
YANG J Z, XU L, LIU C. Preparation of Polyvinyl Acetate Emulsion Modified through Copolymerization[J]. China Wood Industry, 2006, 20(4): 44-46.
- [3] 张桂锋. 聚醋酸乙烯酯乳液合成实验改进[J]. 广州化工, 2014, 42(3): 85-86.

- ZHANG G F. Improvement of Synthetic Experiment of Polyvinyl Acetate Emulsion[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(3): 85-86.
- [4] 刘铁军, 许馨予, 欧阳喜仁, 等. 聚醋酸乙烯酯乳液的共聚改性研究[J]. 广州化工, 2005, 32(1): 42-46.
- LIU T J, XU X Y, OU-YANG X R, et al. Study on Copolymerization of Polyvinyl Acetate Emulsion[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2005, 32(1): 42-46.
- [5] 刘德峥. 新型耐水性聚醋酸乙烯酯乳液胶粘剂的制备[J]. 粘结, 2001, 22(4): 11-12.
- LIU D Z. Preparation of Water Resistant Polyvinyl Acetate Emulsion Adhesive[J]. Adhesives, 2001, 22(4): 11-12.
- [6] YI X S, YU S L, SHI W X, et al. Separation of Oil/Water Emulsion using Nano-particle ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) Modified PVDF Ultrafiltration Membranes and Evaluation of Fouling Mechanism[J]. Water Science and Technology, 2012, 67(3): 477-484.
- [7] XUE S Q, XUE Z M. Microwaveassisted One-pot Synthesis and Performance Test of Novel Thiadiazole-derivatives as an Inhibitor of Oil Transportation Pipelines[J]. Anti-corrosion Methods & Materials, 2017, 64(4): 461-464.
- [8] 肖富昌, 刘海英, 张彦华, 等. 马来酸酐改性聚醋酸乙烯酯乳液的研究[J]. 中国胶黏剂, 2013, 22(6): 311-313.
- XIAO F C, LIU H Y, ZHANG Y H, et al. Study on Maleic Anhydride Modified Polyvinyl Acetate Emulsion[J]. China Adhesives, 2013, 22(6): 311-313.
- [9] SONG D, LI M, LI Y, et al. Highly Transparents and Efficient Counter Electrode Using SiO_2 /PEDOT-PSS Composite for Bifacial Dye-sensitized Solar Cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(10): 7126-7132.
- [10] 崔月芝, 段洪东, 张庆思. 双丙酮丙烯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 Y Z, DUAN H D, ZHANG Q S. Preparation and Application of Polyacrylate Emulsion Incorporated with DAAMC HINESE[J]. Journal of Applied Chemistry, 2001, 18(2): 131-133.
- [11] 阎立梅, 刘晓辉, 王致禄. 聚醋酸乙烯酯乳液冻融稳定改性的机理[J]. 应用化学, 2001, 18(2): 120-124.
- YAN L M, LIU X H, WANG Z L. Mechanism of Freezing-thawing Stability of Polyvinyl Acetate Emulsion[J]. Journal of Applied Chemistry, 2001, 18(2): 120-124.
- [12] ZHU Y H, ZHUANG J, YU Y S, et al. Research on Anti-corrosion Property of Rare Earth Inhibitor for X70 Steel[J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(7): 734-741.
- [13] 曹志峰, 苗青, 金勇. 聚醋酸乙烯酯乳液改性研究进展[J]. 皮革科学与工程, 2008, 18(3): 31-36.
- CAO Z F, MIAO Q, JIN Y. Progress of Modifying Polyvinyl Acetate Emulsion[J]. Leather Science and Engineering, 2008, 18(3): 31-36.
- [14] NAGHASH H J, MALLAKPOUR S, MOKHTARIAN N. Synthesis and Characterization of Silicone-modified Vinyl Acetate Acrylic Emulsion Copolymers[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 55: 375-381.
- [15] HISEN T C, HORNG J W. A Study on the Curing Behavior of Silicion/Polyurethane/Epoxy Blends by Rigid-body Pendulum Rheometer[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2006, 45(9): 1081-1085.