

交联剂对聚硅氧烷/丙烯酸酯乳液性能的影响

沈一丁¹ 和 玉¹ 王海花¹ 杨 剑² 费贵强^{1*} 杨小芳¹

(1.陕西科技大学陕西省轻化工助剂重点实验室,西安 710021;

2.中国石油长庆油田分公司第一采油厂,延安 716000)

摘 要 采用阳离子开环乳液聚合法制备了含有双键的聚硅氧烷乳液(PSiO)。以丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)等为主要单体,乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(EO9TMPTA)为交联剂合成了一系列聚硅氧烷/丙烯酸酯(PSiOA)乳液。采用傅里叶红外光谱和透射电镜表征乳液的结构形态。考察了 EO9TMPTA 用量对 PSiOA 乳液的稳定性、粒径、流变行为和对乳胶膜的吸水率、拉伸性能等各项性能的影响。结果表明:随着 EO9TMPTA 用量的增加,乳液凝聚率、黏度增大,胶膜的热稳定性、耐水性等综合性能得到了较大提高。当 $m(\text{EO9TMPTA})=3\text{g}$ 时,综合性能达到最佳,拉伸强度为 5.62MPa,断裂伸长率为 653%。

关键词 聚硅氧烷,聚丙烯酸酯,交联剂,乳液,膜,水性涂料

Influence of crosslinking agent on property of polysiloxane/acrylate emulsion

Shen Yiding¹ He Yu¹ Wang Haihua¹ Yang Jian² Fei Guiqiang¹ Yang Xiaofang¹

(1.Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry,Shaanxi University of

Science and Technology,Xi'an 710021;2.No.1 Oil Production Plant,

Changqing Oilfield Branch,PetroChina,Yan'an 716000)

Abstract Polysiloxane emulsion (PSiO) containing double bonds were prepared by cationic ring-opening emulsion polymerization. Butyl acrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA) were used as the main monomers, ethoxylated trimethylolpropane triacrylate (EO9TMPTA) as crosslinking agent, synthesized a series of polysiloxane/acrylic emulsion. The structure and morphology of emulsion were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and transmission electron microscopy (TEM). The effect of EO9TMPTA dosage on the stability, particle size, rheological behavior of PSiOA emulsion, water absorption, tensile properties, thermal properties and DSC properties of latex film were investigated. The results showed that with the increase of EO9TMPTA content, the emulsion aggregation rate and viscosity increased, and the thermal stability, water resistance and glass transition temperature (T_g) and other comprehensive properties of latex film were greatly improved. When $m(\text{EO9TMPTA})=3\text{g}$, the comprehensive performance reached the best, the tensile strength was 5.62MPa and the elongation at break was 653%.

Key words polysiloxane, polyacrylate, crosslinking agent, emulsion, film, waterborne coating

聚丙烯酸酯涂料因其成膜性能好、硬度高,粘性强^[1-3]等优点在水溶性涂料市场里占据了举足轻重的位置^[4]。但是,聚丙烯酸酯耐寒、耐水性不佳,稳定性不高^[5-8]且存在典型的“热粘冷脆”等不足^[9-10],从而限制了其应用。

聚硅氧烷(PSiO)分子链柔软顺滑^[11-12],化学稳

定性高,具有优良的耐水、耐侯、电绝缘等^[13-15]性能。因此,制备兼具二者优良性能的聚硅氧烷/丙烯酸酯(PSiOA)乳液复合材料,成为了国内外学者的研究热潮^[16-17]。Christopher 等^[18]通过种子乳液聚合合成了聚苯乙烯-丙烯酸酯/PSiO 核壳乳胶体系,结果表明,PSiO 的掺入可以提高聚合物的疏水性和力

基金项目:陕西省重点研发计划(2017GY-154);陕西省教育厅重点实验室项目(16JS011);陕西省重点研发计划项目(2018KW-007);创新人才推进计划-科技创新团队项目(2018TD-015)

作者简介:沈一丁(1957-),男,博士,教授,主要研究方向为环保型水性胶黏剂的应用。

联系人:费贵强(1980-),男,博士,教授,主要研究方向为水性高分子涂层的开发及应用。

学性能,表现出较好的耐候性和耐污性。

本研究采用含有双键的 PSiO 乳液作为种子乳液。以丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸、叔碳酸乙烯酯、马来酸二乙酯和乙氧基乙基丙烯酸酯为主要单体,乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯为交联剂,通过乳液聚合法合成了一系列 PSiOA 乳液。考察了交联剂用量对 PSiOA 乳液各项性能的影响,最终确定了交联剂的最佳用量。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

辛烷基苯酚聚氧乙烯醚-10(OP-10,分析纯),天津市河东区红岩试剂厂;烷基醇聚氧乙烯(3)硫酸铵盐(DNS-18,工业级),广州双键贸易有限公司;四甲基四乙烯基环四硅氧烷(V4)、八甲基环四硅氧烷(D4),均为工业级,深圳欧思邦新材料有限公司;十二烷基苯磺酸(DBSA)、六甲基二硅氧烷(MM),均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸羟丙酯(HPA)、丙烯酸(AA),均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA,分析纯),日本三菱株式会社;叔碳酸乙烯酯(工业级),佛山今佳新材料科技有限公司;马来酸二乙酯(工业级),整稞新材料科技有限公司;过硫酸铵、碳酸氢钠,均为分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;乙氧基乙氧基乙基丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(E09TMPTA),均为工业级,广州市利厚贸易有限公司提供;离子水(分析纯),自制。

电子天平(PB2002-N型),上海Mettler-Toltec集团;透射电子显微镜(TEM,FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN型),美国FEI公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 5700型),热重分析仪(TG, TG500型),示差量热分析仪(DSC, Q2000型),动态流变仪(AR2000ex型),美国TA公司;伺服材料多功能高低温控制试验机(AI-7000-NGD型),高特威尔(东莞)有限公司;纳米粒度表面电位分析仪(Zetasizer NANO-ZS90型),英国Malvern公司;视频光学接触角(OCA20型),德国Data Physics公司;场发射扫描电镜(SEM, S4800型),日本理学公司。

1.2 聚硅氧烷(PSiO)乳液的制备

称取适量的 H_2O 、DBSA 和 OP-10 加入三口烧瓶里匀速搅拌。当水浴锅温度升至 80°C 时,加入适量 D4 和 V4 的混合物,反应 3h 后,加入 MM,继续

反应 1h 后,停止加热,冷却至室温,即可得到乳白色泛蓝光的 PSiO 乳液。

1.3 PSiO/丙烯酸酯乳液的制备

称取适量的 PSiO 乳液、丙烯酸酯类单体,EO9TMPTA(用量分别为 0g、1g、2g、3g、4g)加入三口烧瓶中,反应温度为 80°C ,当 1/10 混合单体滴加完毕后搅拌 0.5h,再将引发剂水溶液的 1/3 滴加进反应容器,待乳液泛蓝光时,继续搅拌 10min,将剩余混合单体和引发剂水溶液同时滴加,控制 5h 内完成,滴加结束后保温反应 2h,自然冷却至室温,用氨水调节 $\text{pH}=7-8$,停止搅拌,然后过滤,收集搅拌器及反应容器上的滤渣。所得样品根据 EO9TMPTA 用量分别记做 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 和 5[#]。

1.4 胶膜的制备

在聚四氟乙烯模板中倒入 PSiOA 乳液,在 40°C 真空干燥箱中干燥 3d 后,贮存在干燥器中。

1.5 测试与表征

取适量 PA 和 PSiOA 乳液,分别滴到压好的溴化钾片上,用 FT-IR 进行测定。

在聚合过程中,定期从反应体系中取出试样约 1~2g(精确到 0.0001g),然后在 $150\pm 2^\circ\text{C}$ 干燥至恒重,单体转化率(α)按式(1)计算。

$$\alpha = \frac{M_1 - M_0 \times W_1}{M_0 \times W_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中, M_0 为所取试样的质量,g; M_1 为产物烘干后的质量,g; W_1 为配方中不挥发成分的质量分数,%; W_2 为聚合物中单体的百分数,%。

用 200 目滤布过滤 PSiOA 乳液,将滤渣、反应器上的凝聚物刮下收集,反复洗涤 3 次,在烘箱中烘干至恒重,记其质量为 M_1 (g),单体总量记为 M_2 (g),凝聚率(Y)按式(2)计算。

$$Y = \frac{M_1}{M_2} \quad (2)$$

分别检测乳液的 Ca^{2+} 、稀释、机械、高温稳定性;称取样品稀释 1000 倍后,测试样品的粒径及其分布情况;称取样品稀释 1000 倍后,滴于铜网上,10min 后用滤纸吸干,再用磷钨酸染色数分钟后,滤纸吸干,采用 TEM 观察其形貌。

采用同轴圆筒旋转式流变仪在 25°C 下分别进行稳态实验(速率 $0.1\sim 100\text{s}^{-1}$ 下测定乳液表观黏度 η 、剪切速率 $\dot{\gamma}$ 与剪切应力 σ)和动态流变实验(频率 $0.1\sim 100\text{Hz}$ 下,线性粘弹区域测定乳液的储能模量 G' 、损耗模量 G'' 与震荡频率 frequency),固定应变为 5%。

使用冲刀将 PSiOA 胶膜裁制成哑铃型形状,用

拉力试验机测定其拉伸强度,拉伸速率 200mm/min。每个样品重复测量 3 次取平均值。

1cm×1cm 大小干燥的胶膜质量记为 M_0 ,g,蒸馏水泡 24h 后,吸干胶膜表面的水分,质量记为 M_1 ,g,吸水率(ΔM)按式(3)计算。

$$\Delta M = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \quad (3)$$

取适量干燥胶膜在氮气气氛,升温速率为 10℃/min,0~600℃下测试其热失重。取干燥胶膜适量,在升温速率 10℃/min,-50~100℃下测定 DSC 曲线。测试之前应先消除样品的热历史^[19]。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

PSiOA 和 PA 乳液的 FT-IR 谱图见图 1。由图可知,2960cm⁻¹处为甲基的不对称伸缩振动峰,1736cm⁻¹处为丙烯酸酯中 C=O 键的伸缩振动峰,1436cm⁻¹和 1386cm⁻¹处为甲基 C—H 键的弯曲震动特征吸收峰,1240cm⁻¹和 1166cm⁻¹处为 MMA 聚合物的特征峰,BA 聚合物的特征峰在 992cm⁻¹和 962cm⁻¹处^[20],PA 和 PSiOA 在 1645cm⁻¹处都没有烯烃 C=C 的特征吸收峰^[21],说明体系中不含有双键,证明聚合反应完全。802cm⁻¹处为 Si—CH₃ 特征吸收峰^[22],1024cm⁻¹处出现了 Si—O—Si 的特征峰^[23],证明成功制备了 PSiOA 复合乳液。

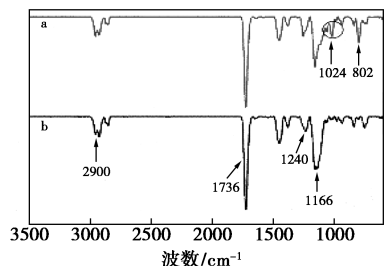


图 1 PSiOA(a)和 PA 乳液(b)的 FT-IR 谱图

2.2 TEM 分析

PSiO 乳液、PA 乳液和 PSiOA 乳液的 TEM 图见图 2。由图可知,PA 乳胶粒大小分布不一,而且粒子之间存在粘接现象,经过有机硅改性的 PA 乳

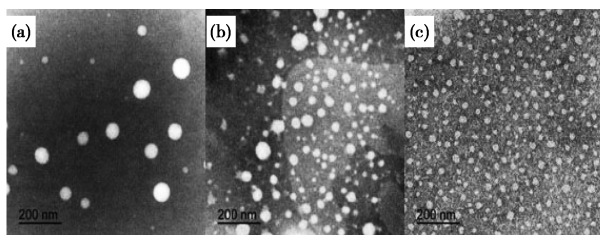


图 2 PSiO 乳液(a)、PA 乳液(b)和 PSiOA 乳液(c)的 TEM 图

液乳胶粒粒径大小分布均一,形状规则,乳液性能稳定^[24]。

2.3 稳定性分析

交联剂用量对 PSiOA 乳液稳定性的影响见表 1。由表可知,随着 EO9TMPTA 用量的增加,乳液的各项稳定性均通过检测,且单体转化率均高达 98%;PSiOA 乳液的凝聚率也逐步增大,原因是在乳液聚合中,聚合场所在胶束内部,EO9TMPTA 用量的增加会引起交联密度的增加,增加到一定程度时,分子量过大,乳胶粒不能包裹住大分子链,就会以凝胶的形式析出,导致凝聚率增大。

表 1 交联剂用量对 PSiOA 乳液稳定性的影响

样品	机械 稳定性	Ca ⁺ 稳定性	稀释 稳定性	高温 稳定性	凝聚率/ %	单体 转化率/%
1#	通过	通过	通过	通过	1.9	≥98
2#	通过	通过	通过	通过	2.1	≥98
3#	通过	通过	通过	通过	2.3	≥98
4#	通过	通过	通过	通过	2.5	≥98
5#	通过	通过	通过	通过	2.7	≥98

2.4 粒径分析

交联剂用量对 PSiOA 乳液粒径的影响见图 3。由图可知,随着 EO9TMPTA 用量增大,PSiOA 乳液粒径先增大后减小,当 PSiOA 乳液用量为 3g 时粒径最大。原因是 EO9TMPTA 用量增加导致材料的致密性增强,粒径也随之增大,而 PSiOA 乳液用量增至 4g 时,因交联过度,凝聚率过高,胶束内部的聚合物含量降低,表现为乳液粒径减小。

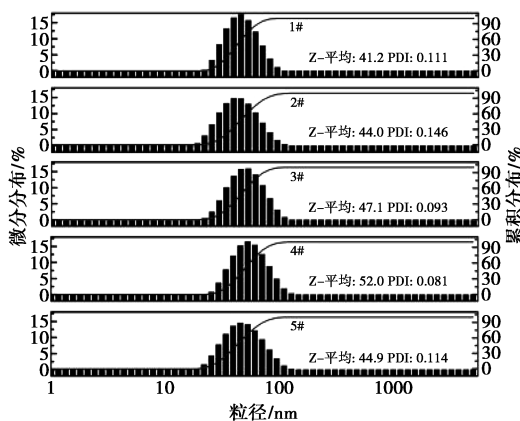


图 3 交联剂用量对 PSiOA 乳液粒径的影响
(PDI 为聚合物分散性指数)

2.5 流变性能分析

交联剂用量对 PSiOA 乳液黏度的影响见图 4。由图可知,PSiOA 乳液黏度随剪切速率的增大而逐步减小,原因是高分子流体在流动时,存在典型的剪

切变稀行为。随着 EO9TMPTA 用量的增加, PSiOA 乳液黏度逐渐增加, 主要是因为 EO9TMPTA 为硬性单体, 含量较多时容易形成硬微晶区, 使得分子链在外力作用下不容易发生滑动, 宏观表现为黏度增大。而 EO9TMPTA 用量为 4g 时, PSiOA 乳液黏度又稍有降低。

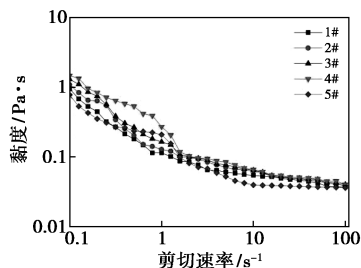


图 4 交联剂用量对 PSiOA 乳液黏度的影响

交联剂用量对 PSiOA 乳液 G' 和 G'' 的影响见图 5。由图可知, 随着 EO9TMPTA 用量的增大, 体系的 G' 与 G'' 由 $G' < G''$ 变为 $G' > G''$ 而后又变为 $G' < G''$, 这是因为 EO9TMPTA 用量增大导致体系的交联密度增加, G' 和 G'' 都会相应的增加, 但是 G' 的增加速度大于 G'' , 最终在 EO9TMPTA 用量为 3g 时, 两者的值基本不随角频率变化, 呈现水平状态, 并且几乎在整个角频率范围内, $G' > G''$, 说明此时溶液中的网络结构已基本趋于完善。而后, G' 和 G'' 都出现相应的减小, $G' < G''$, 交联过度, 说明网络结构形成的不够完善。

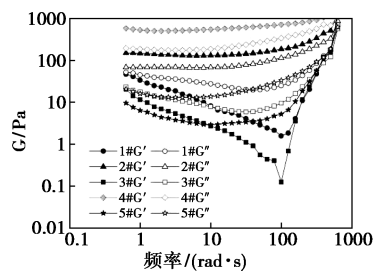


图 5 交联剂用量对 PSiOA 乳液 G' 和 G'' 的影响

2.6 吸水率分析

交联剂用量对 PSiOA 胶膜吸水率的影响见图 6。由图可知, 当 EO9TMPTA 用量增加时,

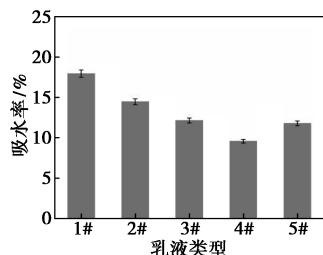


图 6 交联剂用量对 PSiOA 胶膜吸水率的影响

PSiOA 胶膜的吸水率先降低后上升, 在 EO9TMPTA 用量为 3g 时, 耐水性最佳, 原因是 EO9TMPTA 含有 3 个双键, 它的加入使得体系的交联网络结构更加完善, 分子内作用力增强, 水分子向聚合物内渗透困难, 从而加强了 PSiOA 胶膜的耐水性。但是 EO9TMPTA 用量至 4g 时, 此时交联过度, 导致 PSiOA 胶膜的耐水性降低。

2.7 拉伸性能分析

交联剂用量对 PSiOA 胶膜应力-应变的影响见图 7, 拉伸强度和断裂伸长率数据见表 2。由图表可知, 随着 EO9TMPTA 用量的增加, 应力先增大后减小, 应变则逐渐降低。原因是随着 EO9TMPTA 增加, 体系的交联度增加, 交联网络结构更加完善, 所以应力显著提升, 但在 EO9TMPTA 用量达到 4g 时, 因交联过度, 导致应力有所降低。PSiOA 胶膜应变降低是因为随着体系中交联密度的增加, 每个交联点间链节变短, 增加了分子链伸展的难度。综上, 当 EO9TMPTA 用量为 3g 拉伸性能最佳, 拉伸强度为 5.62MPa, 断裂伸长率为 653%。

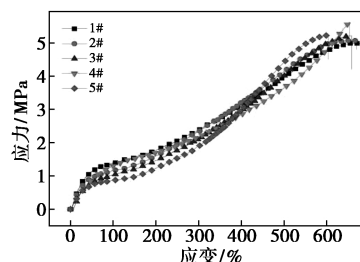


图 7 不同交联剂用量下 PSiOA 胶膜的应力-应变图

表 2 不同交联剂用量下 PSiOA 乳液胶膜的拉伸数据

样品	1#	2#	3#	4#	5#
拉伸强度/MPa	4.98	5.06	5.21	5.62	5.22
断裂伸长率/%	686	670	659	653	602

2.8 热性能分析

交联剂用量对 PSiOA 胶膜热性能的影响见表 3。由表可知, 随着 EO9TMPTA 用量增多, PSiOA 胶膜的热稳定性先增长后降低。当 EO9TMPTA 用量为 3g 时, 胶膜达到最高热分解温度, 热稳定性

表 3 交联剂用量对 PSiOA 胶膜热性能的影响

样品	TG		DSC	
	5%	50%	95%	$T_g / ^\circ\text{C}$
1#	210.5	397.1	429.4	-9.8
2#	201.9	397.4	431.9	-9.4
3#	216.0	398.6	434.2	-9.0
4#	233.9	402.0	437.9	-8.7
5#	233.6	400.0	430.4	-9.7

最佳。原因是交联剂中的官能团使得分子链间连接的更加紧密,当聚合物分子受热时,很难较快地对大分子网链进行热分解,从而提高聚合物的热分解稳定性。而 EO9TMPTA 用量为 4g 时,乳液凝胶率过大,导致 PSiOA 胶膜热稳定性变差。

由表还可知,随着 EO9TMPTA 用量的增加, T_g 先增大后降低,原因是 EO9TMPTA 的加入可以显著提高聚合物的交联密度,聚合物的强度与硬度均有所提升,使得聚合物的 T_g 上升,但是在交联剂过量(4g)时,聚合物交联过度,乳液凝胶增多,导致了 T_g 稍有降低。

3 结论

将 PSiO 乳液作为种子乳液,以 BA、MMA、HPA、HEMA、AA、叔碳酸乙烯酯、马来酸二乙和乙氧基乙氧基乙基丙烯酸酯为主要单体,EO9TMPTA 为交联剂,通过乳液聚合法合成了一系列 PSiOA 乳液。FT-IR 和 TEM 结果显示 PSiO 对丙烯酸酯改性成功,改性之后的乳胶粒更加均匀、规则。随着 EO9TMPTA 用量的增大,PSiOA 乳液的凝聚率增大,PSiOA 胶膜耐水性和热稳定提升。在 EO9TMPTA 用量为 3g 时,拉伸强度达到 5.62MPa,断裂伸长率为 653%,其耐水性和热稳定性均达到最佳。

参考文献

- [1] Wang S C, Li W P, Han D X, et al. Preparation and application of a waterborne acrylic copolymer-siloxane composite: improvement on the corrosion resistance of zinc-coated NdFeB magnets[J]. Rsc Advances, 2015, 5(99): 81759-81767.
- [2] Zhang W, Zhu L, Ye H, et al. Modifying a waterborne polyacrylate coating with a silica sol for enhancing anti-fogging performance[J]. Rsc Advances, 2016, 6, 92252-92258.
- [3] Yang F, Yang W, Zhu L, et al. Preparation and investigation of waterborne fluorinated polyacrylate/silica nanocomposite coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 95: 1-7.
- [4] Li X, Zhao Y, Li H, et al. Preparation and icephobic properties of polymethyltrifluoropropylsiloxane-polyacrylate block copolymers[J]. Applied Surface Science, 2014, 316: 222-231.
- [5] Jiang X, Hu H L, Bai Y C, et al. Synthesis and properties of the vinyl silicone oil modified polyacrylate core-shell latex as a binder for pigment printing[J]. Journal of Adhesion Science & Technology, 2013, 27(2): 154-164.
- [6] Kong X Z, Zou D, Zhu X. Influence of main ingredients on properties of latex and latex film in polysiloxane modification of styrene-butyl acrylate copolymers[J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21(3): 1-9.
- [7] Miklečić J, Turkulin H, Jirouš-Rajković V. Weathering performance of surface of thermally modified wood finished with nanoparticles-modified waterborne polyacrylate coatings[J]. Applied Surface Science, 2017, 408: 103-109.
- [8] Yao M, Tang E, Guo C, et al. Synthesis of waterborne epoxy/polyacrylate composites via miniemulsion polymerization and corrosion resistance of coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 113: 143-150.
- [9] Chang G, He L, Liang J, et al. Polysiloxane/poly(fluorinated acrylate) core-shell latexes and surface wettability of films[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2014, 158: 21-28.
- [10] Zhang C, Zhu Z, Gong S. Synthesis of stable high hydroxyl content self-emulsifying waterborne polyacrylate emulsion[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(21): 44844-44854.
- [11] 徐蕊,肖新颜.含氟硅丙烯酸酯核壳乳液及涂膜表面性能[J]. 化工学报, 2009, 60(12): 3142-3147.
- [12] Toshio T, Takeo W. Heats of combustion and formation of some methoxy polysilanes and -polysiloxanes: Si—O bond energy[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2006, 28(4): 258-260.
- [13] Chen J, Kinloch A J, Sprenger S, et al. The mechanical properties and toughening mechanisms of an epoxy polymer modified with polysiloxane-based core-shell particles[J]. Polymer, 2013, 54(16): 4276-4289.
- [14] Burnside S D, Giannelis E P. Nanostructure and properties of polysiloxane-layered silicate nanocomposites[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2015, 38(12): 1595-1604.
- [15] Ni H, Johnson A H, Soucek M D, et al. Polyurethane/polysiloxane ceramer coatings: evaluation of corrosion protection[J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2015, 287(7): 470-479.
- [16] 黄森,肖新颜,潘季荣.纳米 SiO₂/聚氨酯-含氟丙烯酸酯杂化乳液的合成与表征[J]. 化工学报, 2012, 63(4): 1301-1307.
- [17] Li G, Jiang S, Gao Y, et al. Synthesis and property of water-soluble hyperbranched photosensitive polysiloxane urethane acrylate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(6): 2220-2227.
- [18] Christopher K R, Pal A, Mirchandani G, et al. Synthesis and characterization of polystyrene-acrylate/polysiloxane (PSA/PSi) core shell polymers and evaluation of their properties for high durable exterior coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(6): 1063-1068.
- [19] 张育波.水分散型丙烯酸酯树脂的合成及其水性涂料的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [20] Yang F, Yang W, Zhu L, et al. Preparation and investigation of waterborne fluorinated polyacrylate/silica nanocomposite coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 95: 1-7.
- [21] Zhu B, Liu J, Chen Y, et al. Superhydrophobic coating with multiscale structure based on crosslinked silanized polyacrylate and nanoparticles[J]. Surface & Coatings Technology, 2017.
- [22] Zou M, Wang S, Zhang Z, et al. Preparation and characterization of polysiloxane-poly(butyl acrylate-styrene) composite latices and their film properties[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(11): 2602-2613.
- [23] Sun F, Shi J, Du H G, et al. Synthesis and characterization of hyperbranched photosensitive polysiloxane urethane acrylate[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 66(4): 412-419.
- [24] 霍燕生,韩卿.苯丙乳液合成中乳化剂用量对其粒径、稳定性的影响及其施胶性能[J]. 纸和造纸, 2011, 30(2): 37-38.

收稿日期: 2018-08-26