

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.03.004

水性有机硅改性环氧丙烯酸树脂的制备及性能研究

孙海静, 徐佳新, 姚宇煊, 田 坤, 张爱黎*
(沈阳理工大学, 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 针对涂料漆膜吸水率偏高的问题, 采用种子乳液、单体滴加的方法进行聚合, 研究了丙烯酸用量、E-44用量、A151与D4的配比、乳化剂总量、引发剂用量、电解质种类对乳液以及漆膜性能的影响。结果表明: 采用正交优化方法, 可以改性涂料漆膜的吸水率, 制得的乳液稳定性高。其最优配方为: AA含量为2%, E-44含量为5%, 有硅单体为6.04g且A₁₅₁:D₄为1:2, 复合乳化剂为2.5%且OP-10:SLS为2:1, 电解质稳定剂NaHCO₃为0.45%, 引发剂APS为0.8%, 其各项性能均满足GB/T20623-2006《建筑涂料用乳液》标准的要求。

关键词: 丙烯酸树脂; 有机硅; 环氧树脂; 水性涂料; 吸水率

中图分类号: TQ264.17 **文献标识码:** A

Preparation and Study on Water-based Silicone Modified Epoxy-Acrylate Resin

SUN Haijing, XU Jiaxin, YAO Yuxuan, TIAN Kun, ZHANG Aili*

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: The research was carried out aiming at the problem of high water absorption rate of acrylic resin. In this study, waterborne silicone modified epoxy acrylic resin was prepared by seed emulsion and monomer dropping polymerization. The influences of the acrylic acid dosage, E-44 dosage, A₁₅₁/D₄ ratio, emulsifier dosage, initiator dosage and electrolyte type on the properties of emulsion and film were respectively studied. The result showed that the prepared coating had lower water absorption rate and higher stability. With orthogonal experiment, the optimum formula of water-based silicone modified epoxy-acrylate resin was obtained, which was: AA 2 wt%, E-44 5wt%, organosilicone monomer 6.04 g, A₁₅₁/D₄ 1:2, compound emulsifier 2.5 wt%, OP-10:SLS 2:1, NaHCO₃ 0.45 wt%, APS 0.8 wt%. And the properties all met the standard of GB/T 20623-2006 for architectural coating.

Keywords: acrylic resin; organosilicone; epoxy resin; waterborne paint; water absorption

用水代替传统型涂料中的挥发性有机溶剂无 论从安全、成本、毒性还是环境污染等各方面来看,

收稿日期: 2019-12-11

修回日期: 2020-1-12

通信作者: 张爱黎, 1169674033@qq.com

基金项目: 辽宁省教育厅青年科技人才“育苗”项目(LG201928); 辽宁省博士启动基金(201601181); 沈阳理工大学大学生创新创业计划项目(201810144053)

都是非常重要的。在诸多水性涂料中,丙烯酸树脂类涂料是目前应用最广的品种之一。丙烯酸树脂类涂料具有良好的耐久性、透明性、稳定性,在建筑、汽车、飞机等领域应用较广,然而纯丙烯酸树脂还存在着成膜温度偏高、耐水性差、附着力不足等缺点,限制了其更好的应用^[1-3]。

有机硅具有非常低的表面张力、极好的防水性能、优异的耐寒、耐热、弹性和耐候等性能,环氧树脂具有较好的抗水解性能和附着力好等优点^[4-6]。上述材料各具特色,若向丙烯酸中引入有机硅中的Si-O键、C-Si键及环氧树脂位于主链两端活泼极强的环氧基,并复合在一起,对于提高水性丙烯酸树脂的综合性能以及扩大其应用范围有着重要的意义。

目前的研究主要集中在有机硅改性丙烯酸树脂或有机硅改性环氧树脂。如武汉理工大学张超灿^[7]等研究了甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和丙烯酸甲酯的乳液共聚合;毛晶晶^[8]等使用甲基丙烯酸,苯乙烯,丙烯酸丁酯接枝到环氧树脂上,,再与 γ -氯丙基三乙氧基硅烷(KH-550)对上述接枝型水性环氧树脂进行开环扩链,合成了有机硅改性的水性环氧树脂。从多种硅丙乳液、有机硅改性环氧聚合的配方和工艺及其效果可以总结得出,目前存在的问题主要有:漆膜吸水率有待优化、乳液稳定性不高等问题。因此,本实验将丙烯酸树脂、有机硅树脂、环氧树脂共聚改性,以制备出漆膜吸水率较低、乳液聚合的稳定性高,符合建筑涂料标准,综合性能优良的水性有机硅改性环氧丙烯酸涂料。

1 实验

1.1 原料和仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯(BA)、丙烯酸(AA):分析纯,天津市大茂化学试剂厂;八甲基环四硅氧烷(D₄):分析纯,山东大易化工有限公司;乙烯基三乙氧基硅烷(A₁₅₁):分析纯,南京优普化工有限公司;环氧树脂E-44:分析纯,南通星辰合成材料有限公司;十二烷基磺酸钠(SLS)、过硫酸铵(APS):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10):分析纯,天津科密欧试剂开发中心。

漆膜耐冲击器:QCJ,天津市精科材料试验机厂;漆膜摆杆硬度计:Q61-5,中国天津材料试验机厂;漆膜附着力测定仪:QFZ-II,中国天津材料试验机厂。

1.2 实验基础配方

通过一系列探索性试验及查阅相关文献、书籍^[9-13],最终确定有机硅改性环氧丙烯酸乳液的基础配方如表1所示。

表1 有机硅改性环氧丙烯酸乳液的基础配方

原料	用量/g	质量百分数(占油量)/%
BA	31.08	44.76
MMA	24.91	35.87
A ₁₅₁	3.04	4.34
D ₄	3.04	4.34
E-44	3.04	4.34
AA	1.33	1.91
APS	0.55	0.79
SLS	0.77	1.11
OP-10	1.34	1.92
NaHCO ₃	0.46	0.66
H ₂ O	69.44	100
BA	31.08	44.76
MMA	24.91	35.87

1.3 有机硅改性环氧丙烯酸乳液的制备

取1/2的复合乳化液(OP-10、SLS、NaHCO₃、H₂O)和1/10混合单体(ABS、丙烯酸类单体、E-44、D₄、A₁₅₁)加入到250ml装有回流冷凝管、搅拌器的四口烧瓶中,室温搅拌5~10 min,转速250~300 r/min,使单体与复合乳化剂形成预乳化液;预乳化结束后,加入1/2的引发溶液,升至80℃,保温30 min;保温结束后,以35~45滴/min的速度滴加混合单体,且每隔10 min补加等次量的剩余混和乳化剂和引发剂;待单体滴加结束后,升至85℃,保温90 min,降温至30~40℃,用氨水调pH值至7~8,冷却出料。

1.4 乳液的性能检测

按GB/T 20623-2006《建筑涂料用乳液》测定乳液Ca²⁺稳定性、稀释稳定性、储存稳定性。

乳液聚合结束后,收集凝胶,根据公式(1)计算乳液凝胶率。

$$\text{凝胶率} = \frac{\text{凝胶干重}}{\text{单体总重量}} \times 100\% \quad (1)$$

称取 1.5~2.0 g 的乳液于铝箔盒中,烘干测其固含量 X ,根据公式(2)计算乳液转化率。

$$\text{转化率} = \frac{\text{乳液总质量} \times \text{固含量} - \text{不挥发分质量}}{\text{所有单体总质量}} \times 100\% \quad (2)$$

1.5 漆膜的性能检测

公式将制得的乳液均匀涂抹于前处理好的马口铁片上,形成约 50~70 μm 厚的漆膜,放入烘箱内烘烤至实干后,用于漆膜吸水率、附着力、抗冲击、硬度、耐酸碱等性能的检测。

依据 GB1728-79《漆膜、腻子膜干燥时间测定法》中的指触法测定漆膜表干时间;依据 GB 1728-79《漆膜、腻子膜干燥时间测定法》中的压滤纸法测定漆膜实干时间;依据 GB/T 9286-1998《色漆和清漆—漆膜的划格试验》测定漆膜附着力;依据 GB/T 1732-79《漆膜耐冲击测定法》测定漆膜抗冲击性;依据 GB/T 1730-93《涂膜硬度测定法—摆杆阻尼试验》测定漆膜硬度;依据 GB/T 1733-93《漆膜耐水性测定法》测定漆膜耐水性;依据 GB/T 20623-2006《建筑涂料用乳液》测定漆膜耐酸碱性。

依据 HG/T 3344-2012《漆膜吸水率测定法》测定漆膜吸水率,称取前处理后的马口铁试片的质量,两次浸漆约 80 μm 后,放在烘箱中烘烤 30 min 后再称量,然后将试样全部浸入盛有 (23±2) °C 的蒸馏水的玻璃容器中(其表面不应附有气泡,互相间或与容器壁不接触)。浸水 24 h 后,将试样用镊子取出,迅速用滤纸吸干漆膜表面水分,立即称重。根据公式(3)计算漆膜吸水率。

$$W = \frac{G_2 - G_1}{G_1 - G} \times 100\% \quad (3)$$

此公式中, G_2 :浸水后试样质量,g; G_1 :浸水前试样质量,g; G :马口铁试片质量,g。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 丙烯酸用量对乳液及膜性能的影响

丙烯酸是制备乳液的主要功能单体,因此首先研究丙烯酸用量的影响。根据表 1 所示的基础配方,只改变丙烯酸的用量,其它试剂用量不变,测试结果分别如表 2 和 3 所示。

根据表 2 可知,丙烯酸用量的变化对乳液固含量、单体转化率的影响都不大且均呈抛物线变化,

表 2 丙烯酸用量对乳液性能的影响

AA/%	固含量/%	凝胶率/%	转化率/%	稳定性
1	46.10	7.21	97.36	合格
2	46.35	4.31	98.15	合格
3	45.51	11.44	95.25	合格

表 3 丙烯酸用量对漆膜性能的影响

AA/%	吸水率/%	附着力	抗冲击强度/m
1	11.34	1	0.5
2	13.56	0	0.5
3	15.56	1	0.5

而对体系凝胶率的影响较为显著,在丙烯酸用量为 2% 时,乳液固含量、转化率均为最大,凝胶率最小。根据表 3 可知,在丙烯酸用量在 2% 时,膜附着力取最大值,随着 AA 用量的增加,膜的吸水率也随之变大在丙烯酸用量在 1% 时,膜的吸水率最小。

2.1.2 E-44 用量对乳液及膜性能的影响

丙烯酸体系中引入环氧树脂,有利于提高改性丙烯酸树脂与基体间的附着性能。保持 AA 用量为 2%,其它试剂用量不变,只改变 E-44 的用量,测试结果分别如表 4 和 5 所示。

表 4 E-44 用量对乳液性能的影响

E-44/%	固含量/%	凝胶率/%	转化率/%	稳定性
2	45.87	11.69	97.74	合格
5	46.35	3.08	98.15	合格
8	44.88	3.57	93.11	合格

表 5 E-44 用量对漆膜性能的影响

E-44/%	吸水率/%	附着力	抗冲击强度/m
2	21.10	0	0.5
5	17.56	0	0.5
8	14.43	2	0.5

根据表 4 可知,E-44 用量的变化乳液固含量影响不大且呈抛物线变化,对转化率的影响较大,在 E-44 用量为 5% 时,固含量、转化率取最大值,凝胶率取最小值。根据表 5 可知,吸水率与 E-44 的用量成反比,当 E-44 用量为 8% 时,漆膜的吸水率取最小值,当 E-44 用量为 5% 和 2% 时,膜的附着力最好。

2.1.3 A151 与 D4 的配比对乳液及膜性能的影响

有机硅的加入可以降低乳液与基体之间的接

触角,降低基体表面张力,使乳液更好地分散在基体表面,以获得较高质量的涂层。保持AA用量为2%,E-44用量为5%,其它试剂用量不变,且有机硅 A_{151} 和 D_4 的总用量为6.04 g,只改变有机硅 A_{151} : D_4 的配比,测试结果分别如表6和表7所示。

表6 A_{151} : D_4 对比对乳液性能的影响

A_{151} : D_4	固含量/%	凝胶率/%	转化率/%	稳定性
2:1	46.15	4.17	97.02	合格
1:1	46.35	3.12	97.35	合格
1:2	47.82	2.94	97.63	合格

表7 A_{151} : D_4 对比对漆膜性能的影响

A_{151} : D_4	吸水率/%	附着力	抗冲击强度/m
2:1	15.42	1	0.5
1:1	17.56	0	0.5
1:2	14.03	0	0.5

根据表6可知,有机硅配比的变化对乳液固含量、单体转化率的影响都较小,随着 A_{151} : D_4 比例从2:1向1:2变化,体系的凝胶率不断降低,固含量、转化率均不断增大,在 A_{151} : D_4 的配比为1:2时,乳液固含量、单体转化率最大,凝胶率最小。根据表7可知,随着有机硅 A_{151} : D_4 的比例从2:1向1:2变化,膜的吸水率先升高后降低,附着力性能提升,在 A_{151} : D_4 的配比为1:2时,膜的吸水率最小,且附着力最好。

2.1.4 乳化剂总量对乳液及膜性能的影响

在乳液聚合反应中,乳化剂是构成乳液体系的基本物质之一。保持AA用量为2%,E-44用量为5%,有硅单体为6.04 g且 A_{151} : D_4 为1:2,且非离子型乳化剂(OP-10)与反应性乳化剂(SLS)配比为2:1,其它试剂用量不变,只改变乳化剂总量,测试结果分别如表8和9所示。

根据表8可知,随着复合乳化剂用量的增加,乳液固含量、转化率均不断上升,且在复合乳化剂总量为4.5%时,乳液固含量、转化率取最大值,凝

表8 乳化剂用量对乳液性能的影响

复合乳化剂/%	固含量/%	凝胶率/%	转化率/%	稳定性
1.5	44.77	12.78	91.35	合格
2	43.01	6.6	90.06	合格
3	45.79	5.46	97.63	合格
4.5	46.65	3.77	97.84	合格

表9 乳化剂用量对漆膜性能的影响

复合乳化剂/%	吸水率/%	附着力	抗冲击强度/m
1.5	8.34	0	0.5
2	12.16	0	0.5
3	10.03	1	0.5
4.5	13.70	1	0.5

胶率为最小值。根据表9可知,当复合乳化剂用量不断增加至4.5%时,附着力不断变差,漆膜的吸水率也不断升高,在复合乳化剂总量为1.5%时,膜的吸水率最小,附着力最好。

2.1.5 引发剂用量对乳液及膜性能的影响

引发剂是指分子中含有弱键,容易分解产生自由基,并能引发单体聚合的化合物,同时间接影响聚合反应进行的程度、聚合物相对分子的分布及其乳液固化膜的性能^[14]。保持AA用量为2%,E-44用量为5%,有硅单体为6.04 g且 A_{151} : D_4 为1:2,且非离子型乳化剂(OP-10)与反应性乳化剂(SLS)配比为2:1,复合乳化剂量为3%,其它试剂用量不变,故只改变引发剂用量,测试结果分别如表10和11所示。

表10 引发剂用量对乳液性能的影响

引发剂/%	固含量/%	凝胶率/%	转化率/%	稳定性
0.4	45.28	4.37	92.37	合格
0.6	45.79	5.46	96.25	合格
0.8	46.48	2.45	94.73	合格

表11 引发剂用量对漆膜性能的影响

引发剂/%	吸水率/%	附着力	抗冲击强度/m
0.4	13.65	1	0.5
0.6	14.03	0	0.5
0.8	13.61	1	0.5

根据表10可知,随着引发剂用量的增加,乳液固含量变化不大,而对凝胶率、转化率的影响较为显著,均呈抛物线变化,在引发剂用量为0.8%时,乳液固含量取得最大值,在引发剂用量为0.6%时,凝胶率取得最小值,在引发剂用量为0.6%时,转化率取得最大值。根据表11可知,引发剂用量对膜的吸水率、抗冲击强度影响均不大,在引发剂用量为0.8%时,吸水率最小、附着力最好。

2.1.6 电解质种类对乳液及膜性能

通常情况下,电解质在体系中起到缓冲、调节

乳液体系 pH、增加体系稳定性的作用。保持 AA 用量为 2%, E-44 用量为 5%, 有硅单体为 6.04g 且 $A_{151}:D_4$ 为 1:2, 且非离子型乳化剂(OP-10)与反应性乳化剂(SLS)配比为 2:1, 复合乳化剂量为 3%, 引发剂用量为 0.8%, 其它试剂用量不变, 只改变电解质种类, 测试结果如表 12 所示。

表 12 电解质种类对乳液及其膜性能的影响

电解质种类	吸水率/%	固含量/%	稳定性
$NH_3 \cdot H_2O$	14.03	42.79	合格
Na_2CO_3	17.35	41.94	产生沉淀
NaOH	16.45	42.87	产生沉淀

根据表 12 可知, 使用不同电解质调节 pH, 对乳液的固含量、膜的吸水率、稳定性都有较为显著的影响。引起这种变化的原因可能是因为 NaOH、 Na_2CO_3 、 $NH_3 \cdot H_2O$ 碱性强弱不同。NaOH 所对应的乳液固含量最高, Na_2CO_3 最小, 吸水率 $NH_3 \cdot H_2O$ 最小。

2.2 正交实验

结合单因素实验数据以及类似研究结果, 选取丙烯酸(AA)用量、环氧 E-44 用量、复合乳化用量为正交实验对象, 在较为突出的附近用量区间(AA: 1%、1.5%、2%; E-44: 4%、5%、6%; 复合乳化用量: 2.5%、3%、3.5%), 按照 L_9 正交表进行正交实验, 选用漆膜的吸水率作为正交实验的评价指标, 正交实验设计方案及结果如表 13 所示。

经正交实验表 13 中的极差 R 的大小可知, 在有机硅改性环氧丙烯酸树脂乳液配方的优化过程中, 对漆膜吸水率的影响因素依次为: 丙烯酸单体用量 > 复合乳液用量 > 环氧树脂 E-44 用量, 得到优化配方为 $A_3C_1B_2$, 以此确定最优配方为: AA 含量为 2%, E-44 含量为 5%, 有硅单体为 6.04g 且 $A_{151}:D_4$ 为 1:2, 复合乳化剂为 2.5% 且 OP-10:SLS 为 2:1, 电解质稳定剂 $NaHCO_3$ 为 0.45%, 引发剂 APS 为 0.8%。

2.3 最优配方下乳液及漆膜性能检测

通过正交实验优化后, 确定最优工艺配方, 对最优配方下制得的乳液及其漆膜进行性能表征测试, 结果如表 14 所示。

表 14 测试结果显示, 最优配方下制得的乳液的 Ca^{2+} 、稀释、贮存稳定性满足国家标准 GB/T

表 13 正交实验方案数据表

实验编号	AA/%	E-44/%	乳化剂/%	空列	吸水率
1	1	1	1	1	13.39
2	1	2	2	2	13.72
3	1	3	3	3	13.08
4	2	1	2	3	10.44
5	2	2	3	1	9.15
6	2	3	1	2	9.07
7	3	1	3	2	7.53
8	3	2	1	3	5.84
9	3	3	2	1	7.88
K1	40.19	31.36	28.3	30.42	/
K2	28.66	28.71	32.04	30.32	/
K3	21.25	30.03	29.76	29.36	/
k1	13.39	10.45	9.43	10.14	/
k2	9.55	9.57	10.68	10.11	/
k3	7.08	10.01	9.92	9.78	/
极差 R	18.94	2.65	3.74	1.06	/
主次因素	ACB				
优化配方	$A_3C_1B_2$				

20623-2006《建筑涂料用乳液》, 外观呈乳白泛蓝, 均匀不分层; 固含量可以达到 45%, 转化率为 98.17%, 原料利用率高。

在最优配方下制得的漆膜吸水率为 5.83%, 参考华南师范大学江河^[1]等人的测试结果, 结合市面上合格硅丙乳液的吸水率为 7.65%, 表明实验结果较为理想, 根据刘海^[3]等人研究中红外光谱分析的结果, 说明 Si-O 键以及环氧基的存在增加了结构的稳定性。附着力为 0 级, 硬度在 2~3 H, 其耐水性测试均可保持 96 h 无异常, 均满足国家标准 GB/T20623-2006《建筑涂料用乳液》标准; 抗冲击强度为 50 cm/kg, 满足国家标准 GB/T 1732-79《漆膜耐冲击测定法》标准。

3 结论

本课题开展了有机硅、环氧树脂改性丙烯酸树脂工艺配方的探索, 并对其乳液及漆膜性能进行研究, 得到主要结论如下。

(1) 成功制得水性有机硅改性环氧丙烯酸树脂, 其最优配方为: AA 含量为 2%, E-44 含量为

表14 有机硅改性环氧丙烯酸乳液和漆膜性能检测

检测项目	检测结果	GB/T20623—2006《建筑涂料用乳液》的要求
固含量/%	45	商定
转化率/%	98.17	商定
Ca ²⁺ 稳定性	合格	48 h无分层
稀释稳定性	合格	48 h无分层
乳液外观及贮存稳定性	乳白泛蓝,均匀不分层	乳白均匀不分层
表干时间/h	0.5	≤2
实干时间/h	2	商定
吸水率/%	5.84	商定
附着力/级	100%不脱落	100%不脱落
抗冲击性/m	0.5	商定
硬度/h	2~3	商定
耐水性	96 h无异常	96 h无异常

5%,有硅单体为6.04 g且A₁₅₁:D₄为1:2,复合乳化剂为2.5%且OP-10:SLS为2:1,电解质稳定剂NaHCO₃为0.45%,引发剂APS为0.8%;

(2)通过有机硅、环氧树脂对丙烯酸树脂进行改性,解决了乳液聚合的稳定性不佳、漆膜吸水率有待优化的问题。通过控制混合单体的滴加速度为35~45滴/min,使体系处于饥饿态,获得较好的反应稳定性,并根据正交实验逐步优化稳定性和吸水率。制得的改性涂料漆膜吸水率为5.83%,乳液稳定性、附着力等各项性能均满足建筑用涂料标准,综合性能优良。

参考文献

- [1] 江河,曾和平,黎常成等. 环氧树脂改性硅丙乳液的制备及水性涂料的研究[J]. 广东化工,2014,41(6):3-6.
- [2] 张东阳,朱东,王木立等. 水性涂料用丙烯酸酯乳液的研究进展[J]. 中国涂料,2011,26(9):14-17.
- [3] 赵维,邓宇凌,李玉红. 甲基硅油改性丙烯酸树脂乳液的合成与性能研究[J]. 化学工程师,2018,271(4):5-8.
- [4] 张爱黎,田坤,常彩彩. 改性环氧丙烯酸水性防腐涂料制备研究[J]. 电镀与精饰,2015,37(11):15-19.
- [5] 刘海,张爱黎,吴松浩. 有机硅改性环氧-丙烯酸酯乳液的合成与性能研究[J]. 沈阳理工大学学报,2011,30(4):67-71.
- [6] 侯光宇,聂俊,谭征兵,等. 环氧有机硅油改性丙烯酸树脂的合成及性能[J]. 热固性树脂,2007,22(6):56-58.
- [7] 张超灿,李曦,庞金兴,等. 有机硅-丙烯酸甲酯的乳液聚合[J]. 武汉理工大学报,2001,23(4):29-32.
- [8] 毛晶晶,张良均,童身毅. 有机硅改性水性环氧树脂的合成研究[J]. 广东化工,2009,36(1):10-12.
- [9] 徐彦. 有机硅丙烯酸脂共聚乳液的合成及性能研究[D]. 苏州:热固性树脂,2008.
- [10] 殷锦捷,周华利. 有机硅和环氧树脂复合改性聚氨酯涂料的研制[J]. 表面技术,2010,39(6):93-96.
- [11] Rath S K, Chavan J G, Sasane S, et al. Two component silicone modified epoxy foul release coatings: Effect of modulus surface energy and surface restructuring on pseudobarnacle and macrofouling behavior [J]. Applied Surface Science, 2010, 256:2400-2446.
- [12] Rath S K, Chavan J G, Sasane S, et al. Coatings of silicone modified epoxy via urethane linkage: segmental correlation length phase morphology thermomechanical and surface behavior [J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 65:366-374.
- [13] 卢招弟,张爱黎,邢文男. 有机硅改性环氧丙烯酸乳液的制备研究[J]. 沈阳理工大学学报,2016,35(1):98-101.
- [14] 王艳姣,强西怀,张辉. 引发剂用量对丙烯酸树脂乳液及膜性能的影响[J]. 西部皮革,2011,33(22):10-15.