

文章编号: 1674-8085(2020)02-0016-07

玉米秸秆碳基固体酸催化制备 聚乙烯醇缩丁醛的研究

毛德棋^{1,2}, 徐凯旋^{1,2}, 徐 洋^{1,2}, 崔晓峰^{1,2}, *王钧伟^{1,2}, 秦 伟^{1,2}, 董彦杰^{1,2}

(1. 安庆师范大学化学化工学院, 安徽, 安庆 246011; 2. 光电磁功能材料安徽省重点实验室, 安徽, 安庆 246011)

摘 要: 通过研究玉米秸秆碳基固体酸的制备及其用于催化正丁醛和聚乙烯醇(PVA)制备聚乙烯醇缩丁醛(PVB), 考察了碳基固体酸制备条件和缩醛化反应条件对正丁醛和 PVA 反应生成 PVB 的影响。结果表明, 玉米秸秆碳基固体酸催化剂的最优制备条件为: 碳化温度 400 °C、碳化时间 5.5 h、磺化温度 160 °C、磺化时间 12 h; 缩醛化反应最优条件为: 反应温度 70 °C、反应时间 10 h、催化剂用量 8% (占固体总量)。傅里叶变换红外光谱表征结果证实, 玉米秸秆碳基固体酸催化剂具有良好的催化正丁醛和 PVA 制备 PVB 的性能。

关键词: 碳基固体酸; 正丁醛; 聚乙烯醇; 聚乙烯醇缩丁醛; 缩醛化反应

中图分类号: TQ324.3

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1674-8085.2020.02.003

PREPARATION OF POLYVINYL BUTYRAL CATALYZED BY CARBON-BASED SOLID ACID FROM CORN STRAW

MAO De-qi^{1,2}, XU Kai-xuan^{1,2}, XU Yang^{1,2}, CUI Xiao-feng^{1,2}, *WANG Jun-wei^{1,2}, QIN Wei^{1,2}, DONG Yan-jie^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering Anqing, Anhui 246011, China,

2. Anhui Key Laboratory of Functional Coordination Compounds, Anqing Normal University, Anqing, Anhui 246011, China)

Abstract: Preparation of carbon-based solid acid from corn straw and its application for catalyzing n-butyraldehyde and polyvinyl alcohol (PVA) to synthesize polyvinyl butyral (PVB) were studied. The effects of preparation conditions of carbon-based solid acid and acetalization reaction conditions on the synthesis of PVB were investigated. The results showed that the optimum preparation conditions of carbon-based solid acid catalyst from corn straw were as follows: carbonization temperature of 400 °C, carbonization time of 5.5 h, sulfonation temperature of 160 °C, sulfonation time of 12 h; the acetalization reaction optimum conditions were as follows: reaction temperature of 70 °C, reaction time of 10 h, catalyst dosage of 8%. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) characterization results showed that corn straw carbon-based solid acid catalyst had a good catalytic performance for the preparation of PVB from n-butyraldehyde and PVA.

Key words: carbon-based solid acid; carbon-based solid acid; PVA; PVB; acetalization reaction

收稿日期: 2019-12-02; 修改日期: 2020-01-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(21203003, 51404014); 安徽省自然科学基金面上项目(1708085MB49); 安徽省高校优秀青年人才支持计划重点项目(gxyqZD2017062)

作者简介: 毛德棋 (1995-), 男, 安徽六安人, 硕士生, 主要从事高分子材料的合成研究(E-mail: 877782066@qq.com);

徐凯旋 (1996-), 男, 安徽淮北人, 硕士生, 主要从事高分子聚合研究(E-mail: 1148980110@qq.com);

徐 洋 (1995-), 女, 河南三门峡人, 硕士生, 主要从事高分子聚合研究(E-mail: 1259021184@qq.com);

崔晓峰 (1986-), 男, 山西吕梁人, 副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事高分子聚合研究(E-mail: xfcui@aqnu.edu.cn);

*王钧伟 (1981-), 男, 山东临沂人, 教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事高分子改性研究(E-mail: wangjunweilotus@163.com);

秦 伟 (1983-), 女, 山东枣庄人, 副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事高分子聚合研究(E-mail: laviniaqin@163.com);

董彦杰 (1962-), 男, 陕西延安人, 教授, 硕士, 硕士生导师, 主要从事分析化学研究(E-mail: dongyjaqtc@163.com).

聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 是由聚乙烯醇 (PVA) 与丁醛在强酸催化作用下反应得到的缩合产物。PVB 分子具有支链长、柔韧性好、透明性好、附着力强^[1-8]、耐光、耐热、耐冷、耐水、成膜、溶解性、相容性好等特点^[9-11]。在安全玻璃夹层、光伏组件封装膜、真空镀铝纸和油漆陶瓷花纸、铝箔纸、粘合剂等领域应用广泛^[12-14]。随着汽车、建筑等行业的快速发展, 化工行业对高品质 PVB 树脂的需求量持续快速增长。目前高端 PVB 树脂的生产技术主要被美国、日本等国家所掌握, 我国只能生产较为低端的 PVB 树脂, 高品质的 PVB 树脂几乎完全依赖进口, 严重阻碍了我国 PVB 树脂产业的发展。因此, 我们研究以正丁醛为原料制备高品质的聚乙烯醇缩丁醛, 不仅可以提高正丁醛产品附加值, 更可以提升我国高端 PVB 树脂制备技术, 对经济发展有着重要意义。

目前, 我国 PVB 的生产多采用无机质子酸为催化剂的的二步沉淀法, 所用的催化剂主要是盐酸^[15-18]。该法虽然以水作溶剂, 生产成本较低, 但无机质子酸对设备的腐蚀较为严重, 使用液体酸催化剂会导致反应后混合液需经过中和、水洗等工艺, 以去除液体酸催化剂及反应过程中生成的杂类物质, 该工艺流程复杂、时间长、产生大量废水需处理^[19]。鉴于目前我国 PVB 的生产中存在上述问题, 本研究采用玉米秸秆制备碳基固体酸催化剂代替无机质子酸, 并用于催化正丁醛和聚乙烯醇反应制备聚乙烯醇缩丁醛。

1 实验

1.1 原料和仪器

实验所用原料和仪器如表 1 和表 2 所示。

表 1 实验原料

Table 1 Experimental materials		
试剂	等级	生产厂家
PVA-1788	工业品	阿拉丁
正丁醛	分析纯	阿拉丁
玉米秸秆	蒸馏水清洗	—
乙醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
盐酸羟胺	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
浓硫酸	优级纯	国药集团化学试剂有限公司
氯化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
邻苯二甲酸氢钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
B-76 聚乙烯醇缩丁醛	分析纯	阿拉丁

表 2 实验仪器

Table 2 Experimental instruments

仪器	生产厂家或品牌	型号
傅里叶变换红外光谱仪	美国 Thermo Fisher Scientific	Nicolet iS 50 ATR
扫描电子显微镜 真空干燥箱	日本岛津仪器有限公司 上海一恒科学仪器有限公司	SS-550 BPZ-6033LC
固体样品粉碎机	常州敦煌机械制造	FS100

1.2 玉米秸秆碳基固体酸的制备

将玉米秸秆洗净、干燥后, 使用粉碎机进行粉碎, 然后将粉末置于管式炉中高温 300~500 ℃ 下碳化 (通入氮气保护), 收集碳化后的粉末, 然后在 140~180 ℃ 下浸泡在浓硫酸中进行磺化 (8~16 h), 磺化后将粉末洗涤至中性, 最后在 110 ℃ 条件下干燥 12 h 后取出, 即得玉米秸秆碳基固体酸。

1.3 PVB 的制备

称取 4.0 g PVA 加入到 250 mL 四口烧瓶中, 加入去离子水和乙醇的混合溶剂, 搅拌 10~15 min 使 PVA 完全溶解。然后加入正丁醛和一定量的碳基固体酸, 升温至 50~90 ℃ 不断搅拌下反应 6~14 h。反应完成后将反应产物倒入大量蒸馏水中, 将产物 PVB 析出, 抽滤并用去离子水洗涤数次。最后收集制得的 PVB, 于 50 ℃ 下真空干燥 12 h, 得到 PVB 样品。

1.4 催化剂比磺酸量的测定

用酸碱滴定法测定所制得的碳基固体酸样品中的比磺酸含量^[20], 具体步骤如下: 称取所制备的碳基固体酸 0.05 g 加入到 100 mL 烧杯中, 加入 2.0 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液 15.0 mL, 超声振荡 30 min 后过滤, 滤液用 0.010 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液滴定, 用酚酞作指示剂。比磺酸量按下式计算:

$$\delta = \frac{(V \times C)}{m} \times 10^3$$

式中: δ —比磺酸量/mmol·g⁻¹, V—消耗的 NaOH 溶液/L, C—NaOH 浓度/mol·L⁻¹, m—样品质量/g。

1.5 PVB 缩醛度的测定

PVB 缩醛度采用盐酸羟胺法测定^[21-25], 具体步骤如下: 称取 1.00 g 干燥后的 PVB 样品溶解于 50 mL 乙醇中, 滴加两滴酚酞指示剂, 用 0.02 mol·L⁻¹ 氢氧化钠溶液滴定至溶液呈现微红色, 再加入 25.0 mL 质量分数为 7% 的盐酸羟胺溶液, 加热回流 3 h,

冷却后加入甲基橙指示剂, 然后用 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠标准溶液滴定至黄色, 同时做空白实验。缩醛度按下式计算:

$$\omega = \frac{(V_2 - V_1) \times C \times 0.142}{m} \times 100 \%$$

式中: ω —缩醛度/%; V_1 —空白组消耗 NaOH 溶液体积/mL; V_2 —样品消耗 NaOH 溶液体积/mL; m —样品质量/g; C —NaOH 标准溶液的浓度/ $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 玉米秸秆碳基固体酸的表征

图 1 (a) 和 (b) 分别为玉米秸秆在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下碳化 5.5 h 所制得的玉米秸秆碳粉和该碳粉在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下磺化 12 h 所制得的玉米秸秆碳基固体酸的 SEM 图。可以看出, 玉米秸秆碳粉具有丰富的孔洞结构, 这有利于磺化过程中磺酸根在其上的负载和分散。磺化后所制备的玉米秸秆碳基固体酸保持了原来的多孔结构, 这也增加了其上负载的磺酸基团与反应物的接触面积, 有利于玉米秸秆碳基固体酸催化 PVA 与正丁醛的反应。

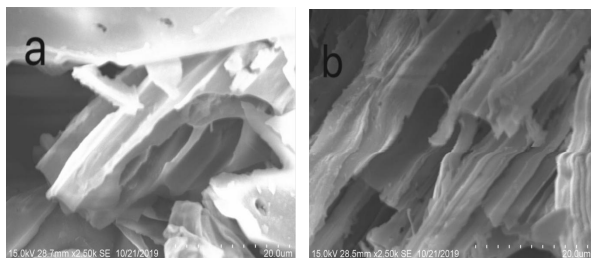


图 1 玉米秸秆碳粉 (a) 和玉米秸秆碳基固体酸 (b) 的 SEM 图
Fig. 1 SEM of corn straw carbon (a) and carbon-based solid acids from corn straw

图 2 为玉米秸秆在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下碳化 5.5 h 所制得的玉米秸秆碳粉和该碳粉在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下磺化 12 h 所制得的玉米秸秆碳基固体酸的傅里叶变换红外光谱图 (FT-IR)。实验结果表明, 玉米秸秆碳粉和玉米秸秆碳基固体酸两个样品的红外谱图基本一致。玉米秸秆碳基固体酸催化剂比玉米秸秆碳粉在 1070 cm^{-1} 位置多出了一个较强的吸收峰, 这主要归因于玉米秸秆碳基固体酸催化剂上负载的磺酸根, 表明玉米秸秆碳粉经过磺化处理带有了大量的磺酸基团。

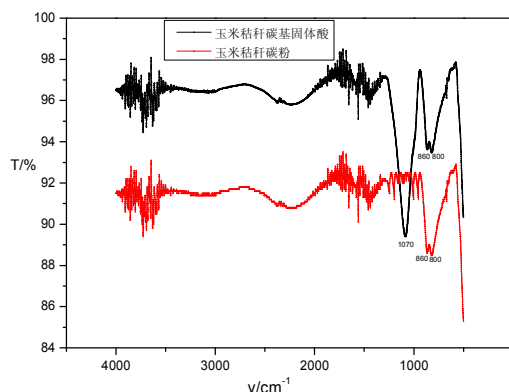


图 2 玉米秸秆碳粉和玉米秸秆碳基固体酸的红外谱图
Fig.2 FT-IR of corn straw carbon (a) and carbon-based solid acids from corn straw

2.2 碳化温度的影响

图 3 为玉米秸秆在不同碳化温度下碳化 5.5 h 后经 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下磺化 12 h 所制备的碳基固体酸对产物 PVB 缩醛度的影响。可以看出, 碳化温度对 PVB 的缩醛度影响较大。碳化温度从 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $500 \text{ }^\circ\text{C}$, PVB 的缩醛度呈现出先增加后降低的趋势。碳化温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, PVB 的缩醛度最高, 达到 47.92%。如果继续升高碳化温度, PVB 的缩醛度有所降低。

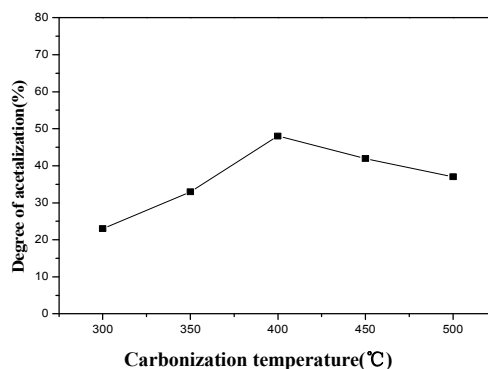


图 3 碳化温度对 PVB 缩醛度的影响
Fig. 3 Effect of carbonization temperature on degree of acetalization for PVB

因碳基固体酸上的磺酸量是影响其催化缩醛化反应的重要因素, 所以考察了不同碳化温度下所制备的碳基固体酸的比磺酸量, 结果如图 4。随着碳化温度的升高, 碳基固体酸催化剂上的比磺酸量先增后减, 呈现出了与图 3 中相同的趋势。碳化温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 碳基固体酸催化剂上的比磺酸量最高, 达到 2.91 mmol/g 。如果继续升高碳化温度至 $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 碳基固体酸催化剂上的比磺酸量有所降低。

这可能是由于碳化温度较低时,玉米秸秆的碳化不够完全,使得碳化后样品上能够键连磺酸基的位置较少,因而导致催化剂的活性不高。当碳化温度较高时,会导致玉米秸秆碳化后的碳骨架有所破坏,其上能够键连磺酸基的位置会变少,催化剂的催化活性也会降低。

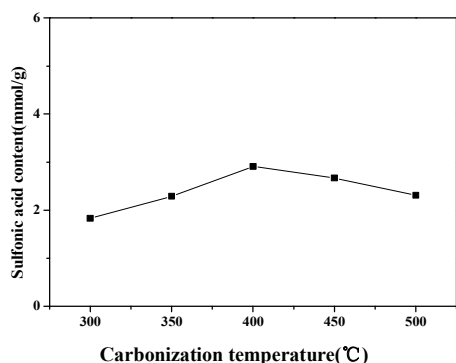


图4 碳化温度对碳基固体酸比磺酸量的影响

Fig.4 Effect of carbonization temperature on sulfonic acid content for carbon-based solid acid

2.3 碳化时间的影响

图5为玉米秸秆在400℃下碳化不同时间后经160℃条件下磺化12h所制备的碳基固体酸对产物PVB缩醛度的影响。我们发现碳化时间对PVB的缩醛度有一定的影响。碳化时间从4h增长至6h, PVB的缩醛度呈现逐渐增加的趋势。碳化时间为5.5h时, PVB的缩醛度最高, 达到53.04%。如果继续增长碳化时间, PVB的缩醛度变化很小。

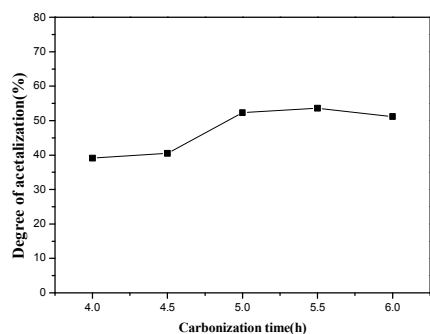


图5 碳化时间对PVB缩醛度的影响

Fig.5 Effect of carbonization time on degree of acetalization for PVB

图6为不同碳化时间下所制备的碳基固体酸的比磺酸量。研究结果显示:碳基固体酸上的比磺酸量随碳化时间的变化与图5中的趋势是一致的。碳化时间为5.5h时,碳基固体酸催化剂上的比磺酸量最高,达到3.21 mmol/g。随着继续增长碳化时间,

碳基固体酸催化剂上的比磺酸量没有明显变化。根据以上的实验结果,确定碳化温度为400℃,碳化时间为5.5h。

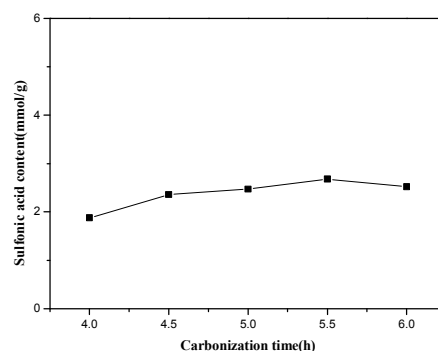


图6 碳化时间对碳基固体酸比磺酸量的影响

Fig.6 Effect of carbonization time on sulfonic acid content for carbon-based solid acid

2.4 磺化温度的影响

图7为玉米秸秆在400℃碳化温度下碳化5.5h后,经不同温度磺化12h所制备的碳基固体酸的比磺酸量。随着磺化温度从140℃升高至180℃,碳基固体酸的比磺酸量呈现先升高后降低的趋势。磺化温度为160℃时,碳基固体酸的比磺酸量最高,达到3.32 mmol/g。继续升高磺化温度,碳基固体酸的比磺酸量有一定下降。这可能是由于过高的温度会造成键连的磺酸基脱落或是结构破坏,从而减少了碳基固体酸催化剂上的磺酸基数量。

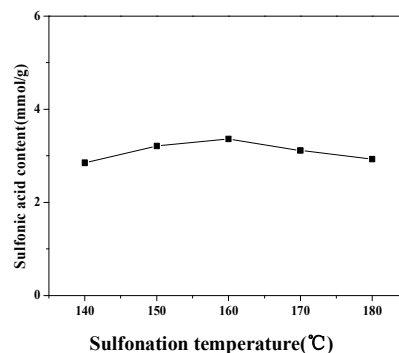


图7 磺化温度对碳基固体酸比磺酸量的影响

Fig.7 Effect of sulfonation temperature on sulfonic acid content for carbon-based solid acid

图8为磺化温度对产物PVB缩醛度的影响。可以看出,磺化温度对产物PVB缩醛度的影响趋势与图7中其对碳基固体酸比磺酸量的影响趋势一致。随着磺化温度从140℃升高至180℃,产物PVB的缩醛度先升高后降低,磺化温度为160℃时,产物PVB的缩醛度最高,达到58.62%。表明磺化温

度在 160 °C 时制得的碳基固体酸上的磺酸量较高, 从而使其具有较高的催化缩醛化反应的活性, 使得所制备的 PVB 的缩醛度较高。

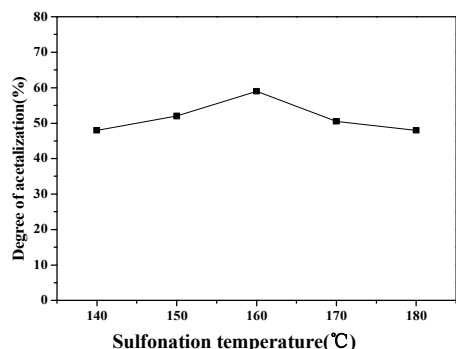


图 8 磺化温度对 PVB 缩醛度的影响

Fig.8 Effect of sulfonation temperature on degree of acetalization for PVB

2.5 磺化时间的影响

图 9 为玉米秸秆经 400 °C 下碳化 5.5 h 后, 在磺化温度为 160 °C 条件下磺化不同时间所制备的碳基固体酸的比磺酸量。可以看出, 随着磺化时间由 8 h 增长至 12 h, 碳基固体酸催化剂上的比磺酸量不断增加, 继续延长磺化时间, 碳基固体酸比磺酸量的变化很小, 表明碳化后的玉米秸秆在 12 h 内即可磺化完全。图 10 为磺化时间对产物 PVB 缩醛度的影响。可以看出, 磺化时间对产物 PVB 缩醛度的影响与图 9 中其对碳基固体酸比磺酸量的影响趋势一致。随着磺化时间从 8 h 增长至 16 h, 产物 PVB 的缩醛度先升高后降低, 磺化时间为 12 h 时, 产物 PVB 的缩醛度最高, 达到 59.2%。根据图 8 与图 10 的实验结果, 确定磺化温度为 160 °C, 磺化时间为 12 h。在后面实验中, 玉米秸秆碳基固体酸的制备条件均为碳化温度 400 °C 和碳化时间 5.5 h, 磺化温度 160 °C 和磺化时间 12 h。

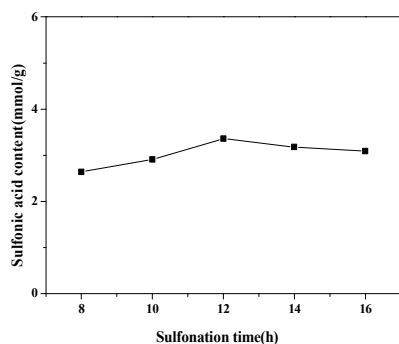


图 9 磺化时间对碳基固体酸比磺酸量的影响

Fig.9 Effect of sulfonation time on sulfonic acid content for carbon-based solid acid

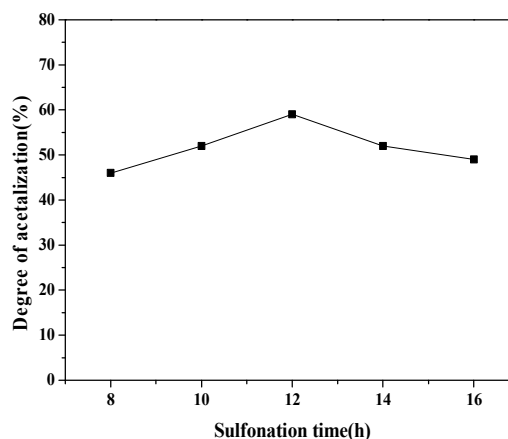


图 10 磺化时间对 PVB 缩醛度的影响

Fig.10 Effect of sulfonation time on degree of acetalization for PVB

2.6 反应温度的影响

将 4.0 g PVA 溶解于乙醇与水的混合溶剂中, 然后加入 2.2 g 正丁醛和 8% 的玉米秸秆碳基固体酸催化剂, 在 50~90 °C 下反应 12 h, 反应温度对产物 PVB 缩醛度的影响如图 11 所示。可以看出, 随着反应温度从 50 °C 升高至 70 °C, 产物 PVB 的缩醛度不断升高, 当反应温度高于 70 °C 之后, PVB 的缩醛度略有降低。这可能是由于随着反应温度的升高, 缩醛化反应的逆反应速率加快及副反应的影响使产物 PVB 的缩醛度降低。因此, 确定碳基固体酸催化剂催化正丁醛和 PVA 反应生成 PVB 的反应温度为 70 °C。

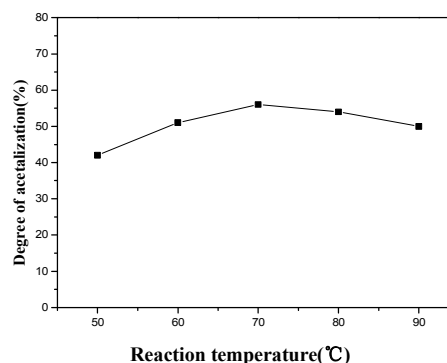


图 11 反应温度对 PVB 缩醛度的影响

Fig.11 Effect of reaction temperature on degree of acetalization for PVB

2.7 反应时间的影响

图 12 为反应温度为 70 °C 条件下不同反应时间 (6~14 h) 对 PVB 缩醛度的影响。结果表明随着反应时间从 6 h 增长至 10 h, 产物 PVB 的缩醛度明显升高, 达到 61.01%。当反应时间超过 10 h 之后,

继续增长反应时间, PVB 的缩醛度变化很小。这表明, 反应时间达到 10 h 后, 正丁醛和 PVA 在碳基固体酸催化剂催化下已反应完成。因此, 确定碳基固体酸催化剂催化正丁醛和 PVA 反应生成 PVB 的反应时间为 10 h。

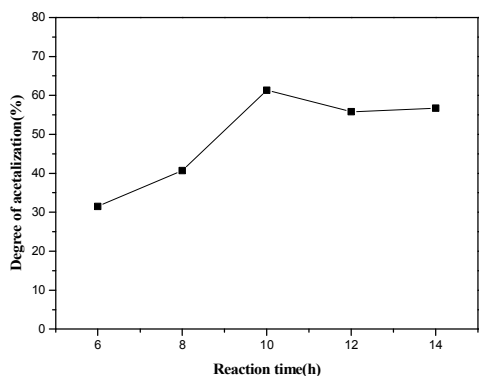


图 12 反应时间对 PVB 缩醛度的影响

Fig.12 Effect of reaction time on degree of acetalization for PVB

2.8 催化剂量的影响

图 13 为反应温度 70 °C 和反应时间 10 h 条件下不同玉米秸秆碳基固体酸催化剂加入量 (2%~10%) 对 PVB 缩醛度的影响。实验表明随着玉米秸秆碳基固体酸催化剂加入量从 2% 增加至 8%, 产物 PVB 的缩醛度不断升高, 由 40% 增加至 62%。当催化剂加入量超过 8% 后, 产物 PVB 的缩醛度变化很小。这表明, 加入 8% 的玉米秸秆碳基固体酸催化剂, 即可充分催化正丁醛和 PVA 反应生成 PVB。根据图 11、图 12 和图 13 的实验结果, 确定玉米秸秆碳基固体酸催化剂催化正丁醛和 PVA 反应生成 PVB 的反应条件为: 反应温度 70 °C, 反应时间 10 h, 催化剂加入量 8%。

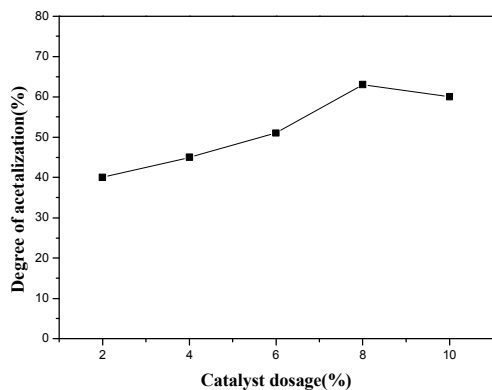


图 13 催化剂加入量对 PVB 缩醛度的影响

Fig.13 Effect of catalyst dosage on degree of acetalization for PVB

2.9 PVB 的红外表征

采用傅里叶变换红外光谱对实验所制得的 PVB 样品以及标准 PVB 样品进行了表征, 结果如图 14 所示。我们实验所制得的 PVB 样品与标准 PVB 样品的红外谱图基本一致, 两个样品均在 1160 cm^{-1} 与 1020 cm^{-1} 处有明显的吸收峰, 这是 PVB 分子中所含的 C-O-C 结构的特征峰, 说明在两个样品中存在大量的 C-O-C 结构, 证实了在秸秆碳基固体酸催化剂的催化作用下, 正丁醛与 PVA 发生了缩醛化反应并生成了 PVB 产品。这表明玉米秸秆碳基固体酸催化剂具有良好的催化正丁醛与 PVA 反应生成 PVB 的性能。此外, 标准 PVB 样品在 1740 cm^{-1} 处有一个较强的吸收峰, 可能是其上 C=O 结构的伸缩振动导致的。

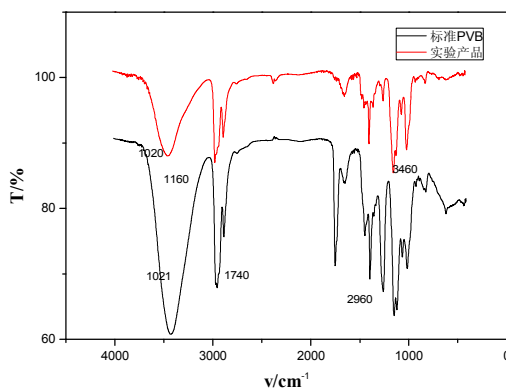


图 14 实验 PVB 样品与标准 PVB 样品的红外图谱

Fig.14 FT-IR spectrum of prepared PVB sample and standard PVB sample

3 小结

玉米秸秆经碳化、磺化后所制备的碳基固体酸催化剂含有大量的孔隙结构和丰富的磺酸基团, 具有良好的催化正丁醛与 PVA 反应生成 PVB 的性能。磺酸量是影响碳基固体酸催化缩醛化反应的重要因素, 催化剂上的比磺酸量越高, 对缩醛化反应的催化活性越好。玉米秸秆经碳化、磺化处理制备碳基固体酸催化剂的条件为: 碳化温度 400 °C、碳化时间 5.5 h, 磺化温度 160 °C、磺化时间 12 h。碳基固体酸催化剂催化正丁醛和 PVA 反应生成 PVB 的反应条件为: 反应温度 70 °C, 反应时间 10 h, 催化剂加入量 8%。

参考文献:

- [1] 梁海. 高缩醛度聚乙烯醇缩丁醛工艺研究[J]. 化学与粘合, 2019, 41(4): 316-318.
- [2] 郑文耀, 王世卿, 李秀贞. PVB 树脂胶片制造技术及国内市场发展趋势[J]. 信息记录材料, 2012, 13 (3): 29-33.
- [3] 高歌. 聚乙烯醇缩丁醛的合成及运用[J]. 化工设计通讯, 2018: 44 (9): 12.
- [4] Ma X, Sun Q, Su Y, et al. Antifouling property improvement of poly (vinyl butyral) ultrafiltration membranes through acid treatment[J]. Purif Technol, 2007, 54: 220-226.
- [5] Zhang P, Wang Y, Xu Z, et al. Preparation of poly (vinyl butyral) hollow fiber ultrafiltration membrane via wet-spinning method using PVP as additive[J]. Desalination, 2011, 278: 186-193.
- [6] 王海东, 肖顶, 白津, 等. 聚乙烯醇缩丁醛合成工艺研究[J]. 吉林化工学院学报, 2018, 35(5): 5-8.
- [7] 金晓文. 国内外聚乙烯缩丁醛的市场分析[J]. 乙醛醋酸化工, 2015(4): 16-19.
- [8] Kraft A, Rottmann M. Properties performance and current status of the laminated electrochromic glass of Gesimat[J]. Energy Mater, 2009, 93: 2088-2092.
- [9] 杨水金, 喻莉, 罗承源, 等. 二氧化硅负载硅钨钼酸催化合成丁醛缩乙二醇[J]. 井冈山大学学报: 自然科学版, 2012, 33 (6): 28-31.
- [10] Zhou X, Sun K, Gao J, Le S, et al. Microstructure and electrochemical characterization of solid oxide fuelcells fabricated by co-tape casting[J]. Power Sources, 2009, 191: 528-533.
- [11] 钱伯章. 可乐丽扩大在韩国 PVB 薄膜装置合成材料老化与应用[J]. 2016, 45 (6): 110-114.
- [12] 周大鹏, 王笑平. 聚乙烯缩丁醛生产技术与应用研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2018, 19 (4): 41-45.
- [13] Huang X, Lin Y X, Fang G Y. Thermal properties of polyvinyl butyral/graphene composites as encapsulation materials for solar cells[J]. Solar Energy, 2018, 187-193.
- [14] Oliveira, Maria D. L, Maria T. S. A novel approach to classify serum glycoproteins from patients infected by dengue using electrochemical impedance spectroscopy analysis[J], 2009, 159: 2162-2164.
- [15] 王俊武, 蒋文伟, 朱亚敏, 等. 聚乙烯醇缩丁醛合成新工艺研究[J]. 中国胶粘剂, 2016, 12 (3): 13-17.
- [16] Posavec D, Dorsch A, Bogner U, et al. Polyvinyl butyral nanobeads: Preparation, characterization, biocompatibility and cancer cell uptake[J]. Microchim Acta, 2011, 173: 391-399.
- [17] Ruediger T, Berg A, Guellmar A, et al. Cytocompatibility of polymer-based periodontal bone substitutes ingingival fibroblast and MC₃T₃ osteoblast cell cultures[J]. Dent Mater, 2012, 28: 239-249.
- [18] Hajian M, Koohmarch G A, et al. Investigation of factors affecting synthesis of polyvinyl butyral by taguchi method[J]. Appl Polym Sci, 2010, 115: 3592-3597.
- [19] 张建芳, 周鹏, 彭平英, 等. 磁性聚合单宁-纤维素树脂的制备及对 Mn(II)废水的吸附[J]. 井冈山大学学报: 自然科学版, 2019, 40 (5): 10-14.
- [20] Wang L, Zheng Y, Shang H. The synthesis of polyvinyl butyral new technology[J]. China Adhes, 2008, 17: 15-18.
- [21] 胡安宁, 陈建旭. PVB 树脂合成一步法的难点[J]. 安徽科技, 2014, 11: 47-48.
- [22] Zhang C, Fu Z H, Liu Y C, et al. Ionic liquid-functionalized biochar sulfonic acid as a biomimetic catalyst for hydrolysis of cellulose and bamboo under microwave irradiation[J]. Green Chem., 2012, 14: 1928-1934.
- [23] Chitralekha K, Ashu R. Synthesis of anan-crystalline solid acid catalyst from fly ash and its catalytic performance[J]. Fuel, 2008 (57): 2586-2592.
- [24] Uozu, Nobuo, Takenezawa, et al. Adhesives for copper laminates[P]. JP: 1978000019252, 1979.
- [25] 徐清艳, 黄晓东. 活性氧化铝负载铁、钴催化过硫酸盐降解苋菜红的研究[J]. 井冈山大学学报: 自然科学版, 2018, 39 (5): 33-37.