

壁画保护材料 PVAc、PVA 的性质研究与表征

张化冰^{1,2} 苏伯民^{1,2} 段修业^{1,2} 张文元^{1,2}

(1.敦煌研究院 保护研究所, 甘肃 敦煌 736200;

2.国家古代壁画保护工程技术研究中心, 甘肃 敦煌 736200)

内容摘要: PVAc、PVA 是两类常见的壁画保护材料。本文以聚乙烯醇 PVA-1788、PVA-1799、聚乙酸乙烯酯(PVAc)、PVAc 乳液等四种为代表,综述了材料的历史、结构、组成、型号和物化性质。采用红外光谱技术,表征了材料的结构,采用剪切式黏度计和铂金环式张力仪测定了材料稀溶液的黏度和表面张力,并研究了其随溶液浓度变化的情况。

关键词: 聚乙酸乙烯酯;聚乙烯醇;壁画;保护材料

中图分类号: K878.6; TQ325.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4106(2011)06-0029-07

Studies and Characterization of PVAc, PVA as Wall Paintings Conservation Materials

ZHANG Huabing^{1,2} SU Bomin^{1,2} DUAN Xiuye^{1,2} ZHANG Wenyuan^{1,2}

(1.Conservation Institute, Dunhuang Academy, Dunhuang, Gansu 736200;

2.National Research Center for Conservation, Ancient Wall Paintings, Dunhuang, Gansu 736200)

Abstract: PVAc and PVA are two kinds of material commonly used in wall painting conservation. This paper reviews and summarizes the structures, compositions, types, physical and chemical properties, and history of the resin, centering on four representative materials, namely PVA-1788, PVA-1799, PVAc resin and PVAc emulsion. The structures of the four materials are characterized by FT-IR, while their dilute solution's viscosity and surface tension are measured by BROOKFIELD viscometer and JZ-200A automatic surface tensiometer. Concurrently, the changes of the four solution's viscosity and surface tension with concentration are studied.

Keywords: Polyvinyl acetate; Polyvinyl alcohol; Wall paintings; Conservation materials

收稿日期:2011-06-30

基金项目:国家 973 课题“脆弱性硅酸盐质文化遗产保护关键科学与技术基础研究”(2012CB720902);敦煌研究院院级课题(201010)

作者简介:张化冰(1980—),男,甘肃省兰州市人,博士,敦煌研究院保护研究所馆员,主要从事壁画保护材料研究。

1 前言

聚乙酸乙烯酯(PVAc)和聚乙烯醇(PVA),是两类常见的壁画保护材料。1932年,欧洲的G.L. STOUT和R.J. GETTENS等人^[1]就将聚乙酸乙烯酯(PVAc)、聚乙烯醇(PVA)应用于壁画、塑像等艺术品的保护当中。20世纪50至60年代,聚乙酸乙烯酯(PVAc)、聚乙烯醇(PVA)在壁画保护方面取得了很多成果。在印度、希腊、波兰等国,考古和保护学家们在对现存和发掘出的大量各类型壁画的加固、修复中,广泛使用了这两类高分子材料,对其保护效果也有很多积极的评价,但消极的评价也一直存在^[2]。

20世纪50至70年代初,敦煌研究院也采用了聚乙酸乙烯酯(PVAc)、聚乙烯醇(PVA)来修复有起甲、酥碱病害的敦煌壁画。40多年来,已经修复起甲、酥碱壁画3000m²。经过长期的观察和监测,聚乙酸乙烯酯(PVAc)、聚乙烯醇(PVA)对壁画的保护效果良好^[3]。

与工业用高分子材料不同,应用于壁画保护的高分子材料,还有一些特殊的要求^[4-7],例如材料要有良好的黏结性、渗透性、透气性、耐候性、可逆性、无色、透明、低光泽、低毒等。

采用现代高分子材料保护壁画,是高分子科学在文物保护领域内的一种应用。因此,如何基于壁画保护对材料的特殊要求,结合高分子化学、高分子物理和高分子材料学的知识,研究和评价材料的性质,在理论上建立起一套完整、客观的材料性质评价的方法和规范,并应用于壁画保护的实践中,将是我们保护材料研究工作的意义和重点。

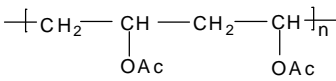
2 性质综述

聚乙酸乙烯酯(Polyvinyl acetate, PVAc),又称聚醋酸乙烯酯,是一种由乙酸乙烯酯(Vinyl acetate)通过自由基聚合(或离子聚合)而成的高分子聚合物,工业上主要用于制造水性涂料和胶黏剂,也是生产聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)和聚乙烯醇缩醛(Polyvinyl acetal)的原料。

PVAc的研究始于1912年,由加拿大人科拉特(Klatt)首次制得^[8]。

聚乙酸乙烯酯(PVAc)的结构主要是头-尾连接(1,3-二酯),同时还有百分之几的头-头连接

(1,2-二酯),因此PVAc的结构简式可表示为:



PVAc室温下为玻璃状材料,据配方和工艺的不同,可得到珠状固体、无定型粉末,或制成不同黏度的聚合物溶液,分子量从几万到数十万不等。PVAc无色、无味、无毒,在酸或碱的作用下,能够水解(醇解、皂化)生成聚乙烯醇(PVA),加热到150—190℃以上,开始分解(非解聚),生成乙酸和不挥发的碳氢化合物。PVAc不溶于水。PVAc的玻璃化温度T_g随分子量的变化而变化。例如,分子量15000,T_g=17℃;分子量104000,T_g=26℃。PVAc的物化性质如表1所示^[9]。

表1 聚乙酸乙烯酯的物化常数

项目	数值
比热容	0.389 kcal/kg·K
折光率	1.407(n _D ²⁰)
比重	1.191(d ₄ ²⁰)
	1.100(d ₄ ³⁰)
	1.130(d ₄ ¹⁰⁰)
线膨胀系数	23—30×10 ⁻⁵ /℃
导热系数	38×10 ⁻⁵ cal/cm·S·℃
吸水率	>3%(24小时后)
抗张强度	660—700 kf/cm ²
软化点	>40℃
玻璃化温度	28℃(P=1750)
电阻率	1×10 ¹⁴ MΩ
稳定性	150℃以上分解
溶解性	易溶:乙酸、乙酸乙酯、丙酮、苯、95%乙醇、无水乙醇、戊醇、二甲苯、乙苯;难溶:汽油、煤油、松节油、乙二醇、甘油等

聚乙酸乙烯酯乳液(PVAc Emulsion),俗称白乳胶、乳白胶、白胶等。它是在水、保护胶体如聚乙烯醇(PVA)、乳化剂和引发剂存在下,由乙酸乙烯酯通过乳液聚合而成的,具有无毒、无害、不易燃易爆,价格低廉,使用方便等特点^[10]。工业生产出的大部分乙酸乙烯酯,都是用这种方法加工成聚合物的。除了乙酸乙烯酯、水、引发剂和乳化剂之外,在反应体系中还会添加pH调节剂,有时还添加表面张力调节剂和聚合度调节剂等。

某型号的PVAc乳液产品的组成、含量和技术

标准可由表 2 和表 3 表示^[11]。

表 2 PVAc 乳液产品的组成、含量(重量比)

组成	含量(重量比)
水	45%
聚乙酸乙烯酯	46%
聚乙烯醇	3%
邻苯二甲酸二丁酯	5%
乳化剂 OP-10	0.2%
聚氧乙烯蓖麻油	0.2%
其他	0.6%

表 3 PVAc 乳液产品的技术标准

项目	指标
外观	乳白色,无粗颗粒和异物
pH 值	3—7
固含量(或不挥发物),%,≥	35
黏度,Pa·s,≥	0.5
灰分,%,≤	3
最低成膜温度,℃,≤	17
乙酸乙烯酯单体残留,%	0.01

PVAc 侧链上的乙酰基易在酸或碱的催化下水解生成羟基,生成的羟基又可进一步促进相邻乙酰基的水解(邻近基团效应),因此 PVAc 乳液的耐水性较差。PVAc 的耐光老化性也较差,在紫外光的照射下,可发生断链反应^[12]。当 PVAc 中含有一定量的增塑剂时(如邻苯二甲酸二丁酯),会导致其耐热性下降。此外,PAVc 的抗冻性、耐机械稳定性也较差。因此聚乙酸乙烯酯乳液多用于不需抵挡高湿度暴露或常常受潮的室内环境。

聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)是一种通过 PVAc 在酸或碱的催化下水解得到的高分子聚合物。常温常压下,PVA 呈白色片状、絮状或粉末状固体,具有良好的水溶性、成膜性、黏结力、乳化性,以及耐溶剂等性能,且无毒无味。1924 年,德国的赫尔曼(W O. Hermann)和海涅尔(W W Haehnel)用氢氧化钾使 PVAc 在醇溶液中醇解而首次制得了聚乙烯醇^[13]。

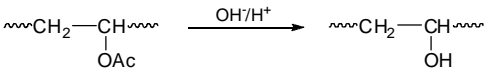
PVA 的聚合度可分为超高聚合度(分子量 25—30 万)、高聚合度(分子量 17—22 万)、中聚合度(分子量 12—15 万)及低聚合度(分子量 2.5—3.5 万)等几种。国产 PVA 的型号,一般遵循以下的命名规则:取平均聚合度的千、百位数放在前面,醇解度的百分数放在后面,如 PVA 17-88 (L)即表聚合度为 1700,醇解度为 88%,(L)表示低碱醇解。例如国内某维纶厂出产的 PVA 型号见表 4。

表 4 国内某维纶厂出产的聚乙烯醇型号

型号	平均聚合度	醇解度%	备注
04—99(L)	300—450	98.0—100	L:低碱醇解
10—99(L)	900—1100	98.0—100	
17—99(L)	1600—1800	98.0—100	
20—99(L)	2000—2200	98.0—100	
24—99(L)	2400—2600	98.0—100	
28—99(L)	2800—3000	98.0—100	
19—99(H)	1800—2000	98.5—100	

进口 PVA 的命名不采用上述规则,只代表某种产品的商品名。例如日本可乐丽公司(KURARAY CO., LTD)产聚乙烯醇 PVA-105,其平均聚合度为 500,醇解度 98—99%。

决定 PVA 性能的基本因素是聚合度(DP)和醇解度。PVAc 的醇解和小分子酯的反应类似,都以酸或碱作催化剂。工业上一般是将 PVAc 溶于甲醇、乙醇中,或甲醇、乙醇与少量水的混合液中,或把 PVAc 乳液悬浮于介质水中进行醇解。醇解常用的碱有:NaOH、KOH 及其醇盐和氨气(NH₃)等。醇解常用的酸有:硫酸、盐酸、β-萘磺酸、氯酸等。酸醇解的产物一般灰分少,白度高,结晶性较小,易溶于冷水,其醇解方程式如下:



PVA 的产品标准和技术指标可由表 5 和表 6 表示^[14]。

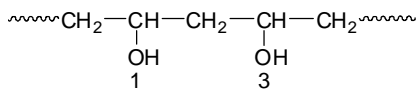
表 5 PVA 的产品标准

项目	指标	项目	指标
挥发份 %	<9.0	纯度 %	90
NaOH %	<0.2	透明度 %	90
乙酸根残余 %	<0.13	着色度 %	90
乙醇钠 %	<2.1	膨润度 %	145

表 6 PVA 的技术指标

项目	型号			
	1788	1792	1795	1797
醇解度%	88	92	95	97
黏度 mPa·S	20.0— 24.5	21.0— 27.0	22.0— 28.0	23.0— 29.0
乙酸钠%	1.0	1.5	1.0	1.5
挥发份%	15.0	15.0	17.0	17.0
pH	5—7	5—7	5—7	5—7

由 PVAc 醇解制备的聚乙烯醇，其主链结构和前者类似，主要是 1,3- 乙二醇结构，同时也含有 1—2%的 1,2- 乙二醇结构。其结构简式如下：



PVA 溶于水，溶解性受聚合度和醇解度的影响明显。例如聚合度为 1700 的聚乙烯醇，残存乙酰基为 2%—3%时，随着温度的升高，在水中的溶解度增加。残存乙酰基小于 0. 5%，结晶度较高时，只能溶解于 95℃ 的热水中。醇解度在 88%左右的 PVA，在 20℃时几乎完全溶于水。如果残存乙酰基达 50%，则完全失去了水溶性。PVA 不溶于汽油、煤油、植物油、苯、甲苯、二氯丁烷、四氯化碳、丙酮、甲酸、乙二醇等常见有机溶剂。

PVA 溶液具有较好的成膜性。溶剂挥发后形成的膜无色透明，强度高，质地柔软，耐磨性好，对氢气、氧气、氮气、二氧化碳等气体的透过率较低。PVA 水溶液(5%)对硼砂、硼酸敏感，易引起凝胶化，而当硼砂达到溶液质量 1%时就会产生不可逆的凝胶化。此外铬酸盐、重铬酸盐、高锰酸钾也能使 PVA 凝胶。向 PVA 水溶液中加入硫酸钠、硫酸钾、硫酸铵等的饱和水溶液后，可使 PVA 沉淀析出。

PVA 水溶液不易受菌类、霉类的破坏。PVA 的耐油，耐脂肪酸，耐润滑剂和烃类(包括卤代烃、醇、酯、酮、二硫化碳)等的性能较好，PVA 的物化性能见表 7^[15]。

表 7 聚乙烯醇的物化常数

项目	数值
比热容	5 kcal/kg·K
折光率	14. 3—15. 3(n_D^{20})
粒状品充填比重	0. 27—0. 30
固体比重	1. 31—1. 34(结晶型)
	0. 94(非结晶型)
抗压强度	2200kg/cm ²
玻璃化温度	65—85℃
薄膜比电阻	10 ¹⁰ —10 ¹⁴ Ω·cm(干燥试样)
	10 ⁵ —10 ⁷ Ω·cm(含盐试样)
导热系数	38×10 ⁵ cal/cm·S·℃
热稳定性	稳定 130—140℃
	缓慢变色 160℃
	分子间脱水 170—200℃
	分子内脱水>200℃
热分解	300℃

3 结构与物化性质表征

3.1 试验材料、试剂

PVA 购自上海晶纯试剂有限公司，型号：PVA-1788、PVA-1799；PVAc购自上海沪峰生物科技有限公司，型号：Amresco PVAc；分析纯，分子量 30000—50000，PVAc乳液(白乳胶)产自甘肃金盾化工有限责任公司。

3.2 仪器和分析条件

红外光谱使用美国马特森公司 Mattson 5000 FTIR 型傅里叶红外光谱仪；样品和背景的扫描次数：16 次；波数范围：4000—400cm⁻¹；分辨率：8cm⁻¹；KBr 压片。材料稀溶液的黏度采用美国博力飞公司 BROOKFIELD DV- II +Pro 黏度计和 UL Adapter 低黏适配器测量；材料稀溶液的界面张力采用承德市精密试验机有限公司 JZ-200A 自动界面张力仪测量。

3.2.1 红外光谱

图 1 是 PVA-1788 的红外光谱，3449cm⁻¹处较宽的峰是羟基间氢键缔合后的伸缩振动吸收峰。1334cm⁻¹和 592cm⁻¹处的宽峰是其扭曲变形振动吸收峰。295cm⁻¹处是亚甲基伸缩振动的吸收峰。1423cm⁻¹处是亚甲基剪切扭曲变形振动吸收峰。1751cm⁻¹处是残余的 PVAc 羰基的伸缩振动吸收峰。1242cm⁻¹处是 PVAc 酯基上碳氧单键的伸缩振动吸收峰。图 2 是 PVA-1799 的红外光谱，羟基和亚甲基各类型振动吸收峰的位置和 PVA-1788 大致相同。最主要的区别是，PVA-1799 醇解度较高，PVAc 上羰基和酯基上碳氧单键的吸收峰基本消失。

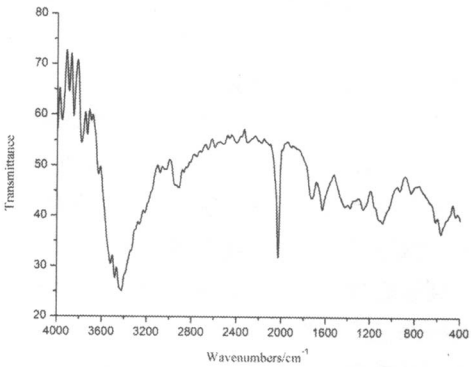


图 1 PVA-1788 红外谱图

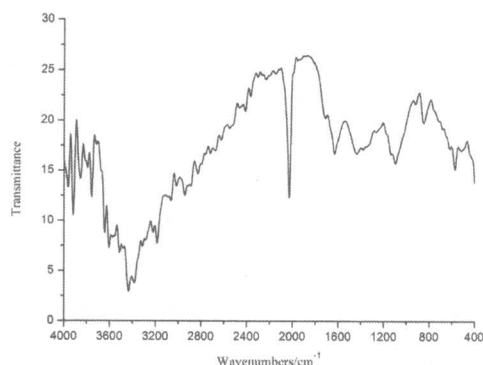


图2 PVA-1799 红外谱图

图3是PVAc树脂的红外光谱,2963 cm^{-1} 处是亚甲基伸缩振动的吸收峰。1775 cm^{-1} 处是PVAc羰基的伸缩振动吸收峰。1389 cm^{-1} 处是甲基的剪切扭曲变形振动吸收峰。1277 cm^{-1} 处是PVAc酯基上碳氧单键的伸缩振动吸收峰。1049 cm^{-1} 处是PVAc主链上碳氧单键的伸缩振动吸收峰。图4是PVAc乳液的红外光谱,由于是采用其稀的水溶液成膜后压片做谱的方法,样品含有较多的水分,这一点可从图中3457 cm^{-1} 和592 cm^{-1} 处的吸收峰看出。PVAc乳液是一个非均相的混合物,除了成膜物外,难挥发的保护胶体和各种助剂等都会留在膜中,因而它的红外谱图相比PVAc树脂的要杂一些,各官能团特征峰的位置有变化,强度也有所减弱。

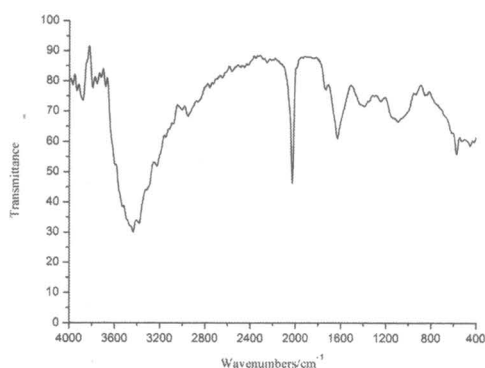


图3 PVAc 树脂红外谱图

3.2.2 黏度

黏度是量度液体流动性的一个指标,它是液体在外力作用下抵抗形变的一种阻力。流动性好的液体,黏度一般都较小。对于保护材料而言,其液体或溶液具有较低的黏度,是拥有良好渗透性的重要前提之一。需要说明的是,本次试验采用的是转碟(子)

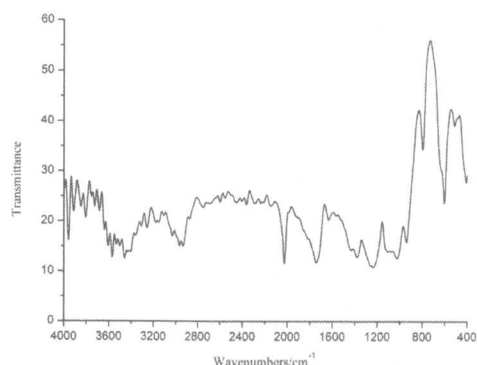


图4 PVAc 乳液红外谱图

式黏度计,对于大部分非牛顿型的实际液体而言,其黏度值是相对于一定的测量条件(仪器型号、转子型号、转速等)而言的。图5是PVA-1788水溶液的浓度-黏度图,测试条件:UL Adapter;0# 转子;转速 60RPM;温度 20 $^{\circ}\text{C}$ 。从图中可知,当溶液浓度较低时(0.5%;1.0%),其黏度也较低(0.71 $\text{mPa}\cdot\text{s}$;0.78 $\text{mPa}\cdot\text{s}$),虽已低于UL Adapter 适配器的测量下限(1 $\text{mPa}\cdot\text{s}$),仍将其列出以做参考。随溶液浓度的增大,其黏度也逐渐增大,但两者无明显的线性关系。溶液浓度按梯度增加时,黏度增加的速率逐渐变大。当浓度增加到3%时,溶液黏度为8.65 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

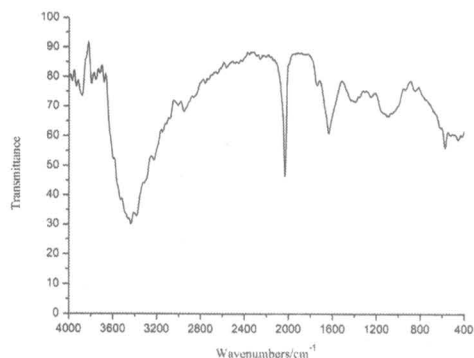


图5 PVA-1788 水溶液的浓度-黏度图

图6是PVA-1799水溶液的浓度-黏度图,测试条件:UL Adapter;0# 转子;转速 50RPM;温度 20 $^{\circ}\text{C}$ 。从图中可知,当溶液浓度较低时(0.5% 和 1.0%),其黏度为1.63 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 和2.34 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,比同浓度的PVA-1788水溶液要高2—3倍。随溶液浓度的增大,其黏度也逐渐增大,但两者无明显的线性关系。溶液浓度按梯度增加时,黏度增加的速率逐渐变大。当浓度增加到3%时,溶液黏度为10.30 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。相同浓度下PVA-1799水溶液的黏度比PVA-1788的要高,随浓度的梯度增加时,两者的差距逐渐减小。

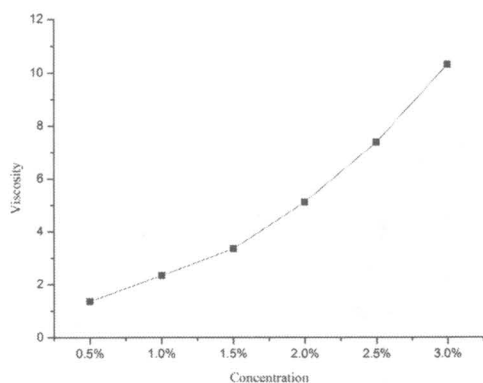


图6 PVA-1799 水溶液的浓度 - 黏度图

图7是PVAc 丙酮溶液的浓度 - 黏度图,测试条件:UL Adapter;0# 转子;转速 60RPM;温度 21℃。从图中可知,PVAc 丙酮溶液的黏度较低,当浓度为 3% 时,黏度值 1.64mPa·s,仅为同浓度 PVA-1788、PVA-1799 的六分之一左右。浓度自 1.5%起,黏度与浓度呈现出一种线性关系。

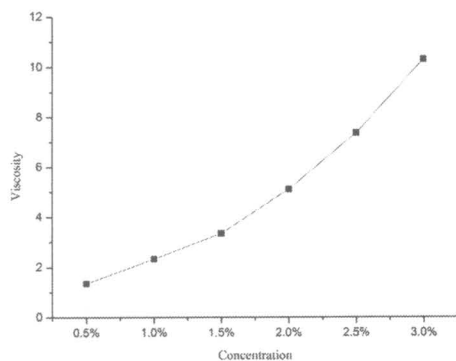


图7 PVAc- 丙酮溶液的浓度 - 黏度图

图8是PVAc 乳液 - 水溶液的浓度 - 黏度图,测试条件:UL Adapter;0# 转子;转速 100RPM;温度

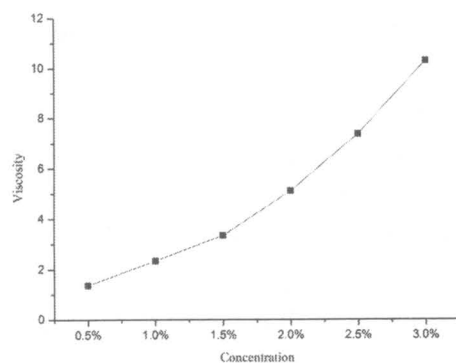


图8 PVAc 乳液 - 水溶液的浓度 - 黏度图

21℃。从图中可知,与 PVAc 丙酮溶液类似,PVAc 乳液 - 水溶液的黏度也较低,黏度亦随浓度增大而增大,但幅度不大,只有 10%左右。与图 11 不同,PVAc 乳液的浓度 - 黏度之间无明显的线性关系。

3.2.3 表面张力

表面张力是由于液体表面层分子所受引力不均衡而产生的。保护材料对文物的渗透过程一般是通过其内部的毛细管作用进行的,因而保护材料或其溶液的表面张力值就直接决定着材料渗透性的好坏。本次试验采用铂金环拉拔法测定了 PVA、PVAc 等四种材料稀溶液的表面张力(气 - 液界面)。图 9 是 PVA-1788 水溶液的浓度 - 表面张力图,从图中可知,将 PVA-1788 溶于水后,明显降低了水的表面张力(同条件下,水的测量值为 71.9mN/m),随着溶液浓度的增加,其表面张力由 49.5mN/m 降至 45.8mN/m,曲线呈锯齿状变化。图 10 是 PVA-1799 水溶液的浓度 - 表面张力图,与 PVA-1788 的情况类似, PVA-1799 溶于水后,溶液表面张力降为 59.2mN/m,略不同的是,曲线最低值出现在浓度为 2.5%处,为 50.9mN/m。

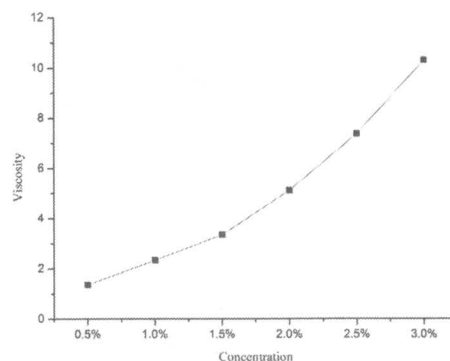


图9 PVA-1788 水溶液的浓度 - 表面张力图

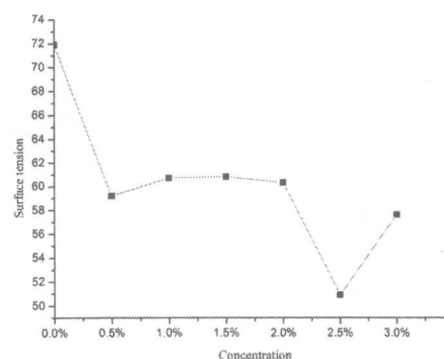


图10 PVA-1799 水溶液的浓度 - 表面张力图

图 11 是 PVAc 乳液 - 水的浓度 - 表面张力图,同样,PVAc 乳液以水稀释后,溶液的张力值降为

51.9mN/m,随浓度增大,张力最低值为44.9mN/m(浓度2.0%处)。图12是PVAc-丙酮的浓度-表面张力图,从图中可知,PVAc溶于丙酮后,溶液张力值总体是随浓度逐渐降低,但幅度较小,张力最低值为24.1mN/m。

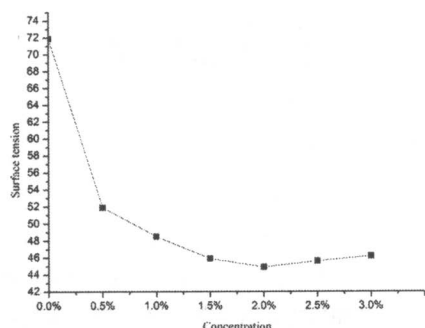


图 11 PVAc 乳液 - 水的浓度 - 表面张力图

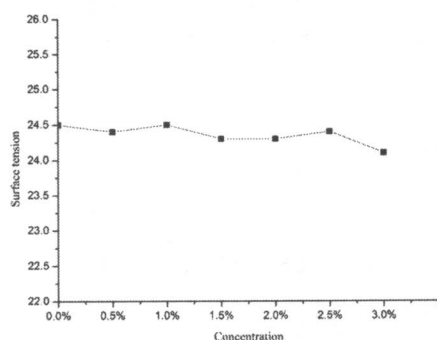


图 12 PVAc- 丙酮的浓度 - 表面张力图

4 结 论

PVAc、PVA 种类繁多,材料结构、组成、型号和其性质紧密相关。从壁画保护实践的角度出发,我们选择了有代表性的四种材料:聚乙烯醇 PVA-1788、PVA-1799、聚乙酸乙烯酯(PVAc)、PVAc 乳液。对于已经商品化的高分子材料而言,其红外光谱由于掺杂了多种助剂而带有了相当的复杂性。采用剪切黏度计和铂金环界面张力仪,测定材料稀溶液的黏度和表面张力值,一方面得到了定量的数据,研究其随稀溶液浓度变化的情况;另一方面也为下一步研究

材料黏度、表面张力与渗透性的关系奠定了基础。

参考文献:

- [1] G. L. STOUT., R. J. GETTENS. Transport des fresques orientales sur de nouveaux support [J]. Museion, 1932, 17-18.
- [2] Marxen-Wolska, E.. Polyvinyl acetate in the conservation of the wall paintings [C]// Science, technology, and European cultural heritage: proceedings of the European symposium. Bologna, Italy, 13-16 June, 1989.
- [3] 李最雄. 丝绸之路石窟壁画彩塑保护 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 281-307.
- [4] 苏伯民, 蒋德强, 马想生, 樊再轩, 赵林毅. 布达拉宫等处壁画起甲原因的初步分析和修复材料的筛选 [J]. 敦煌研究, 2007(5).
- [5] 王芳. 有机高分子文物保护材料稳定性研究 [D]. 西安: 西北大学, 2005.
- [6] 王丽琴. 彩绘文物颜料无损分析鉴定和保护材料研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2006.
- [7] 杨璐. 常用有机高分子文物保护材料的光老化改性研究 [D]. 西安: 西北大学, 2006.
- [8] 乌沙科夫, C. H.. 聚乙烯醇及其衍生物: 第一册 [M]. 沈阳新生企业公司, 译. 北京: 中国工业出版社, 1964: 2-4.
- [9] 李开基, 冯宝胜. 维尼纶: 上册(聚乙烯醇制造) [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1985: 270-275.
- [10] 陶红森, 吴魁. 聚乙酸乙烯酯乳液改性技术进展 [J]. 四川化工, 2005(8).
- [11] 王懋, 杨学成. 一种醋酸乙烯酯混悬液及其制备方法和应用: 中国, 101602875A. [P]. 2009.
- [12] 洪啸吟, 冯汉保. 涂料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 37-43.
- [13] 刘颖隆. 聚乙烯醇·维纶工业数据手册 [M]. 重庆: 中国化纤工业协会聚乙烯醇·维纶专业委员会, 1998: 116-193.
- [14] 汪多仁. 现代高分子材料生产及应用手册 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2002: 242.
- [15] 马延贵. 聚乙烯醇生产技术 [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1988: 196.