

# 蓖麻油基聚醚型聚氨酯弹性体的 制备与工艺研究

黄冬雪,饶伟瀚,魏永梅,王涛,田恒水\*  
(华东理工大学化工学院,上海200237)

**摘要:**以蓖麻油基聚氧乙烯醚(EL)和聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)为软段,1,6-六亚甲基二氨基甲酸甲酯(HDC)为硬段,二月桂酸二丁基锡(DBTDL)为催化剂,1,4-丁二醇(1,4-BDO)为扩链剂,采用酯交换缩聚法制备蓖麻油基聚醚型聚氨酯弹性体(CEUs)。利用红外光谱、热重分析、拉伸性能测试等对CEUs进行分析与表征。通过单因素对比实验探讨了物料配比、预聚阶段的温度、时间和压力及缩聚阶段的温度和时间等对蓖麻油基聚醚型聚氨酯弹性体力学性能的影响。结果表明,较优的制备工艺条件为: $n(\text{EL}):n(\text{PTMG})=1:5$ 、 $n(\text{软段}):n(\text{硬段})=1:1.07$ 、预聚温度为 $110^\circ\text{C}$ 、预聚时间为45 min、预聚压力为0.03 MPa、缩聚温度为 $170^\circ\text{C}$ 、缩聚时间为180 min。在该制备工艺条件下,伸长率达到972.38%,断裂拉伸强度为3.23 MPa,邵尔A硬度为60。

**关键词:**蓖麻油;聚醚型聚氨酯;弹性体;1,6-六亚甲基二氨基甲酸甲酯

中图分类号:TQ323.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)02-0191-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.02.040

## Research on castor oil-based polyether-polyurethane elastomer

HUANG Dong-xue, RAO Wei-han, WEI Yong-mei, WANG Tao, TIAN Heng-shui\*

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Copolymerized polyether-polyurethane elastomers (CEUs) are prepared by transesterification polycondensation method with castor oil-based polyoxyethylene ether (EL), polyoxytetramethylene glycol (PTMG) and 1,6-dimethylhexane dicarbamate (HDC) as raw materials, dibutyltin dilaurate as catalyst, and 1,4-butanediol as chain extender. EL and PTMG are used as the soft segment, and HDC is used as the hard segment. The properties of CEUs are characterized by IR, TGA and mechanical performance tests. Effects of the material ratio, the temperature, time and pressure in pre-polymerization stage, and the temperature and time in polycondensation stage on the mechanical properties of CEUs are investigated by a series of single factor experiments. The results show that the optimum conditions are determined as follows:  $n(\text{EL}):n(\text{PTMG})=1:5$ ,  $n(\text{soft segment}):n(\text{hard segment})=1:1.07$ , the temperature, time and pressure are  $110^\circ\text{C}$ , 45 min and 0.03 MPa in the pre-polymerization stage, and the temperature and time  $170^\circ\text{C}$  and 180 min in the polycondensation stage. The CEUs prepared under the optimum conditions has a tensile strength of 3.23 MPa, an elongation at break of 972.38%, and a Shore A hardness of 60.

**Key words:** castor oil; polyether polyurethane; elastomer; 1,6-dimethylhexane dicarbamate

热塑性聚氨酯弹性体(简称TPU)是一种(ABC) $_n$ 型嵌段线性聚合物,其中以柔顺性较好的A为软段,刚性较强的BC为硬段<sup>[1]</sup>。传统的脂肪族聚醚型聚氨酯弹性体通常以聚醚多元醇和异氰酸酯为原料<sup>[2-3]</sup>,本课题组前期已成功地以符合聚氨酯合成工艺的绿色化趋势的1,6-六亚甲基二氨基甲酸甲酯(HDC)替代了1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)作为硬段<sup>[4-6]</sup>,制备了以聚四氢呋喃(PTMG)为软段的脂肪族聚醚型聚氨酯(PEPU)<sup>[7]</sup>。聚醚多元醇的原料多来自石油化工路线,往往不具备再生性<sup>[8-9]</sup>。而蓖麻油(CO)是作物油料,其价格低廉、来源丰富,可作为一种可再生的羟基供体应用于多种化工原料的合成<sup>[10-13]</sup>。目前,CO及其衍生物在

化工、医药、国防等领域多有应用,已用于合成包括泡沫塑料、弹性体和胶粘剂在内的多种广泛性能和用途的聚合物<sup>[14-17]</sup>。

CO分子质量为929.26,若以CO为起始剂合成蓖麻油基聚醚(EL),可在相当程度上降低聚醚多元醇对石油化工原料的依赖,有利于聚氨酯产业的可持续发展。此外,CO的羟基平均官能度为2.7,以其为原料制备的EL,在作为聚氨酯软段组成的同时还能在主链上引入交联点,使得在反应条件合适时,聚氨酯主链聚合反应和适当程度的链间交联反应能够同步进行<sup>[18-19]</sup>,一方面可降低在交联工序中发生热降解的风险;另一方面也可简化工艺流程。

因此,笔者以HDC为硬段,EL和PTMG共同作

收稿日期:2019-04-11;修回日期:2019-12-08

作者简介:黄冬雪(1993-),女,硕士研究生,研究方向为绿色化工,450532429@qq.com;田恒水(1958-),男,硕士,教授,研究方向为绿色化工,通讯联系人,021-64252198, hstian@ecust.edu.cn。

为软段,经酯交换缩聚反应制得蓖麻油基聚醚型聚氨酯弹性体(CEUs)。该制备工艺为非异氰酸酯路线<sup>[20]</sup>,既避免了剧毒原料的使用,也增加了原料的可再生性,符合聚氨酯弹性体产业绿色可持续发展的要求。

## 1 实验试剂及仪器

### 1.1 主要试剂

聚四氢呋喃醚二醇(PTMG), $M_n=2\ 000$ ,杭州三隆新材料有限公司生产;蓖麻油基聚氧乙烯醚(EL), $M_n=1\ 470$ ,上海麦克林生化科技有限公司生产;1,6-六亚甲基二氨基甲酸甲酯(HDC),质量分数>99%,自制;1,4-丁二醇(1,4-BDO),分析纯,国药集团化学试剂有限公司(沪试)生产;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),质量分数>97.5%,百灵威科技有限公司生产。

### 1.2 测试仪器与表征

红外光谱仪,Nicolet 6700型,美国赛默飞公司生产,以热熔涂层法制样,扫描范围 $500\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ ;拉力试验机,HY-0580型,中国上海衡翼精密仪器有限公司生产,按照GB/T528—2009中所述方法进行测试,样品制得为哑铃型薄片,拉伸速率为 $100\text{ mm/min}$ ,测试温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ ;邵氏橡胶硬度计,LX-A型,中国上海自九量具有限公司生产,按照GB/T 6031—1998中所述的方法进行测试;热分析仪,Q600型,美国TA公司生产, $\text{N}_2$ 氛围,流量为 $10\text{ mL/min}$ ,温度为 $0\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。

## 2 实验方法

**预聚阶段:**按照一定的物料配比将HDC、EL和PTMG装入反应釜中,加入催化剂DBTDL(质量分数为0.1%)、扩链剂1,4-BDO(质量分数为0.45%)后将反应釜密封好,并进行装置的气密性检查。先升温至预聚反应温度( $T_1$ ),持续搅拌至物料完全溶解后,将预聚压力调到( $p_1$ ),进行一定时间( $t_1$ )的预聚反应。

**缩聚阶段:**升温至缩聚温度( $T_2$ ),进行一定时间( $t_2$ )的高真空缩聚后,将聚合产物转移到四氟模具中进行压片。

## 3 结果与分析

### 3.1 红外谱图分析

红外光谱法可用来鉴定和判断产物是否为聚醚型聚氨酯。产物的红外光谱如图1所示。

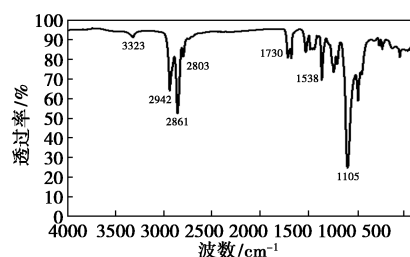


图1 红外光谱图

由图1可以看出,在 $3\ 323\text{ cm}^{-1}$ 处出现N—H伸缩峰, $1\ 730\text{ cm}^{-1}$ 处出现氨基甲酸酯—(C=O)—的伸缩振动峰, $1\ 538\text{ cm}^{-1}$ 处出现了N—H弯曲振动峰, $2\ 942\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 803\text{ cm}^{-1}$ 处出现—CH<sub>2</sub>—的对称伸缩振动峰, $2\ 861\text{ cm}^{-1}$ 处出现亚甲基C—H的不对称伸缩振动峰,说明有氨基甲酸酯结构存在,合成了聚氨酯。在谱图中并未出现—OH的伸缩振动峰,表明反应完全,且副产物甲醇也完全脱离。此外,在 $1\ 105\text{ cm}^{-1}$ 处出现清晰的强吸收谱带,说明合成的是聚醚型聚氨酯。因此,经过酯交换缩聚反应成功合成了目标产物蓖麻油基聚醚型聚氨酯。

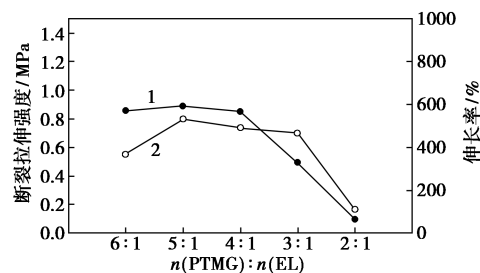
### 3.2 力学性能分析

#### 3.2.1 物料配比对聚氨酯弹性体力学性能的影响

聚氨酯弹性体是一种多组分共聚的多嵌段共聚物,不同的物料摩尔比对产品的性质如玻璃化温度、熔点、力学性能等都会有显著的影响,因此需要通过实验考察选择出合适的物料摩尔比。

(1)PTMG/EL摩尔比对聚氨酯弹性体力学性能的影响

由于软段由2种聚醚组成,故先改变PTMG/EL物料摩尔比进行反应。在 $n(\text{软段}):n(\text{硬段})=1:1$ 、 $T_1=100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $p_1=0.06\text{ MPa}$ 、 $t_1=60\text{ min}$ 、 $T_2=175\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t_2=180\text{ min}$ 的条件下,对产品进行力学测试,结果如图2所示。



1—断裂拉伸强度;2—伸长率

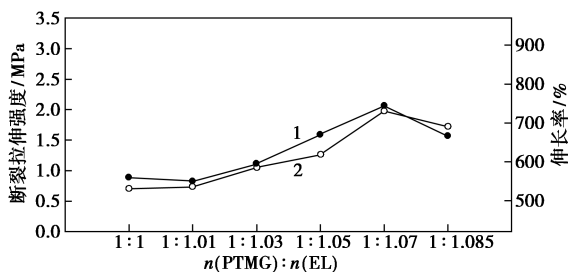
图2 PTMG/EL物料摩尔比对力学性能的影响

由图2可以看出,随着EL物质的量的增大,断裂拉伸强度和伸长率都呈现先平稳后减小的趋势。

这是由于加入 EL 虽然提供了交联位点,但 HDC 还未适当过量,交联度很低,使得 EL 对聚氨酯链段的影响主要表现为侧链空间位阻的增加,使得聚合物分子间空隙变大,相互作用强度降低,反而使得力学性能不佳。因此,选择  $n(\text{EL}) : n(\text{PTMG}) = 1 : 5$ 。

(2) 软/硬段物料摩尔比对聚氨酯弹性体力学性能的影响

选择合适的软/硬段物料摩尔比能提高产品的性能。在  $n(\text{EL}) : n(\text{PTMG}) = 1 : 5$ 、 $T_1 = 100^\circ\text{C}$ 、 $p_1 = 0.06 \text{ MPa}$ 、 $t_1 = 60 \text{ min}$ 、 $T_2 = 175^\circ\text{C}$ 、 $t_2 = 180 \text{ min}$  的条件下,改变软/硬段物料摩尔比进行反应,结果如图 3 所示。



1—断裂拉伸强度;2—伸长率

图 3 软/硬段物料摩尔比对力学性能的影响

由图 3 可以看出,随着硬段物质的量的增加,断裂拉伸强度和拉伸率都呈现先增大后减小的趋势。这是由于硬段与软段的物料摩尔比大于 1 时,EL 的交联点作用开始显著地体现出来,适度的交联能提高产品的力学性能,但当硬段物质的量过高时,过度的交联会降低产品的可加工性,使聚氨酯在模具中成型时产生较多的缺陷,从而表现为力学性能下降。因此,在当前制样工艺下较佳  $n(\text{软段}) : n(\text{硬段})$  为 1:1.07。

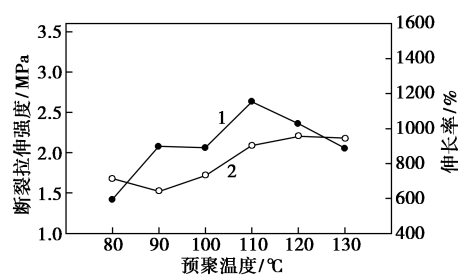
### 3.2.2 预聚对聚氨酯弹性体力学性能的影响

预聚合成聚氨酯预聚体的目的是为了在较温和的条件下控制高活性 HDC 发生副反应的程度。先得到相对均一的聚氨酯预聚体,进而再通过缩聚步骤得到分子链结构更加规整、力学性能更加优良的聚氨酯产品。预聚阶段主要有温度、时间、压力 3 个工艺条件,以下依次对其进行考察。

(1) 预聚温度对聚氨酯弹性体力学性能的影响

在  $n(\text{EL}) : n(\text{PTMG}) = 1 : 5$ 、 $n(\text{软段}) : n(\text{硬段}) = 1 : 1.07$ 、 $p_1 = 0.06 \text{ MPa}$ 、 $t_1 = 60 \text{ min}$ 、 $T_2 = 175^\circ\text{C}$ 、 $t_2 = 180 \text{ min}$  的条件下,改变  $T_1$  进行反应,结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出,随着  $T_1$  的增加,断裂拉伸强



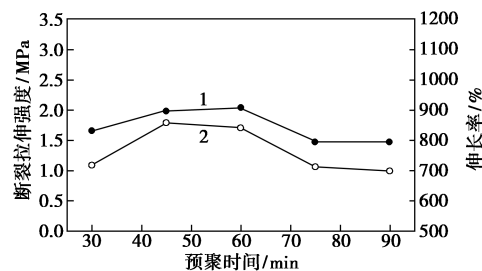
1—断裂拉伸强度;2—伸长率

图 4 预聚温度对力学性能的影响

度和伸长率均呈先增大后减小的趋势。这是由于在适当的  $T_1$  下,催化剂的反应活性得以提高,可以在加快酯交换反应速率的同时不发生过多的副反应,预聚体结构较为均一。因此,选择  $T_1 = 110^\circ\text{C}$ 。

(2) 预聚时间对聚氨酯弹性体力学性能的影响

在  $n(\text{EL}) : n(\text{PTMG}) = 1 : 5$ 、 $n(\text{软段}) : n(\text{硬段}) = 1 : 1.07$ 、 $T_1 = 110^\circ\text{C}$ 、 $p_1 = 0.06 \text{ MPa}$ 、 $T_2 = 175^\circ\text{C}$ 、 $t_2 = 180 \text{ min}$  的条件下,改变  $t_1$  进行反应,结果如图 5 所示。



1—断裂拉伸强度;2—伸长率

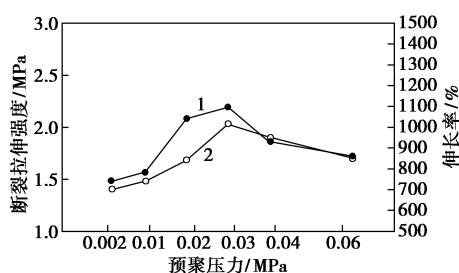
图 5 预聚时间对力学性能的影响

由图 5 可以看出,在  $t_1$  为 45 min 和 60 min 时有较优的断裂拉伸强度和伸长率,总体呈现先增大后减小的趋势。这是由于如果  $t_1$  太短,则会使酯交换反应不充分,从而导致缩聚反应中反应的预聚物太少,使链增长无法顺利进行。如果预聚时间太长,则会造成预聚物分子质量过高,体系黏度过大而不利于进一步的缩聚反应。并且从能耗的角度考虑,反应时间越长能耗越多。因此,选择  $t_1 = 45 \text{ min}$ 。

(3) 预聚压力对聚氨酯弹性体力学性能的影响

以  $n(\text{EL}) : n(\text{PTMG}) = 1 : 5$ 、 $n(\text{软段}) : n(\text{硬段}) = 1 : 1.07$ 、 $T_1 = 110^\circ\text{C}$ 、 $t_1 = 45 \text{ min}$ 、 $T_2 = 175^\circ\text{C}$ 、 $t_2 = 180 \text{ min}$  的条件下,考察  $p_1$  对力学性能影响,结果如图 6 所示。

从图 6 中可以看出,随着真空度的减小,断裂拉伸强度以及伸长率先增大后减小。这是由于 HDC 与聚醚多元醇的酯交换反应会生成甲醇,适当提高



1—断裂拉伸强度;2—伸长率

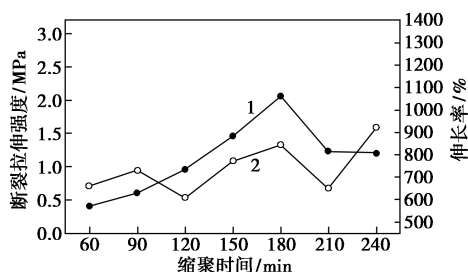
图 6 预聚压力对力学性能的影响

真空度有利于甲醇的脱除,从而使聚合反应平衡向正向移动。但是当真空度过小时,在脱除甲醇的同时,也会脱除一部分 HDC 和低聚物,使得反应阶段的原料减少,聚合产物平均分子质量降低,反而使得产品力学性能降低。因此,选择  $p_1 = 0.03 \text{ MPa}$ 。

### 3.2.3 缩聚对聚氨酯弹性体力学性能的影响

(1) 缩聚时间对聚氨酯弹性体力学性能的影响

缩聚过程中,缩聚时间对反应的聚合程度有一定影响,在  $n(\text{EL}) : n(\text{PTMG}) = 1 : 5$ 、 $n(\text{软段}) : n(\text{硬段}) = 1 : 1.07$ 、 $T_1 = 110^\circ\text{C}$ 、 $t_1 = 45 \text{ min}$ 、 $p_1 = 0.03 \text{ MPa}$ 、 $T_2 = 175^\circ\text{C}$  的条件下,改变  $t_2$  进行反应,结果如图 7 所示。



1—断裂拉伸强度;2—伸长率

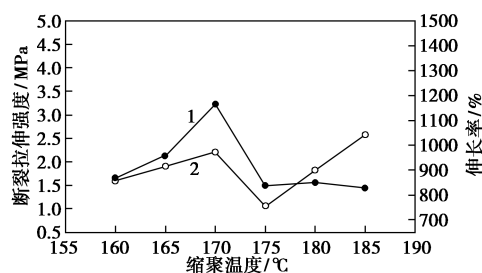
图 7 缩聚时间对力学性能的影响

从图 7 中可以看出,随着  $t_2$  的增加,产品的断裂拉伸强度在 180 min 时有最优值,但是伸长率起伏较为明显,这是由于交联反应是随机性的,当相邻的 2 个交联点的平均距离较远时,可供伸长的分子链相应变长,伸长率就偏高,反之则会使伸长率偏低。综合力学性能与能耗,选择  $t_2 = 180 \text{ min}$ 。

(2) 缩聚温度对聚氨酯弹性体力学性能的影响

在  $n(\text{EL}) : n(\text{PTMG}) = 1 : 5$ 、 $n(\text{软段}) : n(\text{硬段}) = 1 : 1.07$ 、 $T_1 = 110^\circ\text{C}$ 、 $t_1 = 45 \text{ min}$ 、 $p_1 = 0.03 \text{ MPa}$ 、 $t_2 = 180 \text{ min}$  的条件下,改变  $T_2$  进行反应,结果如图 8 所示。

从图 8 中可以看出,当  $T_2$  过低时,反应速率较小,链增长过程也较为缓慢。当  $T_2$  过高时,主反应



1—断裂拉伸强度;2—伸长率

图 8 缩聚温度对力学性能的影响

速率增加的同时也会显著促进热分解等副反应的发生,不利于产品力学性能的提高。因此,较佳的  $T_2$  为  $170^\circ\text{C}$ 。

### 3.3 软段中引入 EL 前后的力学性能对比

在相同的工艺条件下,将 CEUs 的力学性能与单纯以 PTMG 为软段的 PEPUs 的力学性能进行比较,结果如表 1 所示。

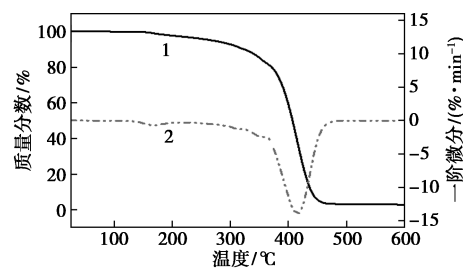
表 1 力学性能比较

| 产品   | 邵尔 A 硬度 | 伸长率/%  | 断裂拉伸强度/MPa |
|------|---------|--------|------------|
| CEUs | 60      | 972.38 | 3.23       |
| PEPU | 76      | 812.14 | 1.69       |

从表 1 中可以看出,CEUs 的断裂拉伸强度为 3.23 MPa,伸长率为 972.38%,邵尔 A 硬度为 60;PEPU 的断裂拉伸强度为 1.69 MPa,伸长率为 812.14%,邵尔 A 硬度为 76。结果表明,在软段中引入 EL 后,聚氨酯弹性体的力学性能得到明显的改善,表现为伸长率和断裂拉伸强度均有所增加,此外,聚氨酯弹性体的柔软度也得到了提高。

### 3.4 热重分析(TGA)

聚氨酯的应用范围与其热性能息息相关,而其热性能又与其硬段组成、软段类型以及合成路线有关<sup>[21]</sup>。进行工艺优化后,所得的力学性能较优的 CEUs 的热重分析结果如图 9 所示。



1—TG;2—DTG

图 9 热重分析图

由图 9 可以看出,CEUs 的脱水温度为  $170^\circ\text{C}$ ,初始分解温度为  $220^\circ\text{C}$ ,5% 热失重温度为  $310^\circ\text{C}$ ,

50%热失重温度为 394℃,最大热分解速率温度为 403℃。由此可知,制得的 CEUs 的耐热性能较优,后续还可通过添加抗氧剂来延长其使用寿命和时限。

#### 4 结论

(1) 以 HDC 为硬段,EL 和 PTMG 为软段,DBTDL 为催化剂,1,4-BDO 为扩链剂,合成 CEUs 的较优工艺条件为: $n(\text{EL}):n(\text{PTMG})=1:5$ 、 $n(\text{软段}):n(\text{硬段})=1:1.07$ 、预聚温度为 110℃、预聚时间为 45 min、预聚压力为 0.03 MPa、缩聚温度为 170℃、缩聚时间为 180 min。

(2) 在软段中引入 EL 后得到的 CEUs 有较好的力学性能,其中伸长率提高到 972.38%,断裂拉伸强度为 3.23 MPa,邵尔 A 硬度为 60。

(3) 在软段中引入 EL 的 CEUs 耐热性能较好,初始分解温度为 220℃,5%热失重温度为 310℃,50%热失重温度为 394℃,最大热分解速率对应的温度为 403℃。

(4) 加入 EL 后合成的 CEUs 与未加入的 PEPU 相比,力学性能和耐热性能均有所提高,说明蓖麻油部分替代石油化工产品作为合成聚醚型聚氨酯弹性体的原料是可行的。

#### 参考文献

- [1] 山西化工研究所编.聚氨酯弹性体手册[M].北京:北京化学工业出版社,2011:1-9.
- [2] Rogulska M, Kultys A, Podkoscielny W. Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols. II. Synthesis and characterization of segmented polyurethanes from HDI and MDI[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(4): 1402-1414.
- [3] 张志毅,牛慧军,崔言云.不同异氰酸酯型聚氨酯弹性体的制备与力学性能研究[J].弹性体,2012,22(3):52-55.
- [4] 张丽.我国聚氨酯产业现状分析及展望(续完)[J].化学工业,2015,33(2):12-22.
- [5] Guan J, Song Y, Lin Y, et al. Progress in study of non-isocyanate polyurethane[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,

2011, 50(11):6517-6527.

- [6] 筱羽.1,6-六亚甲基二氨基甲酸甲酯绿色合成研究[A].中国化工学会化学工程专业委员会、中国化工学会生物化工专业委员会.第三届全国化学工程与生物化工年会论文摘要集(下)[C].中国化工学会化学工程专业委员会、中国化工学会生物化工专业委员会:中国化工学会,2006:1.
- [7] 刘冰灵,田恒水,崔喜.钛酸四乙酯催化酯交换缩聚法合成聚醚型聚氨酯[J].化工进展,2016,35(3):856-860.
- [8] 袁野,王强,欧阳春发,等.非异氰酸酯聚氨酯的最新研究进展[J].聚氨酯工业,2015,30(1):5-8.
- [9] Trevino A S, Trumbo D L. Acetoacetylated castor oil in coatings applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 44(1):49-54.
- [10] 杜辉,殷宁,赵雨花,等.蓖麻油-聚醚基聚氨酯弹性体的制备和表征[J].化工新型材料,2009,37(2):106-108.
- [11] Hablot E, Zheng D, Bouquey M, et al. Polyurethanes based on castor oil: Kinetics, chemical, mechanical and thermal properties[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2008, 293(11):922-929.
- [12] Yeganeh H, Amin M, Shamekhi M A. Novel polyurethane insulating coatings based on polyhydroxy compounds, derived from glycolized PET and castor oil[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(3):1222-1233.
- [13] 李阳.蓖麻油改性环氧聚氨酯防腐涂层的研制[J].当代化工,2012,41(6):566-568.
- [14] 何蕾,杨隽,涂洁,等.蓖麻油基水性聚氨酯的合成及性能[J].武汉工程大学学报,2010,32(3):79-81.
- [15] Yeganeh H, Mehdizideh M R. Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol[J]. European Polymer Journal, 2004, 40: 1233-1238.
- [16] Mishra A K, Chattopadhyay D, Sreedhar B, et al. FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 55(3):231-243.
- [17] Jia S Y, Ren Y R, Liu L M, et al. Stannous-acetylacetonate: A new catalyst for poly(trimethylene terephthalate) synthesis[J]. Chinese Chemical Letters, 2007, 18(7):827-830.
- [18] Ferreira P, Pereira R, Coelho J F J, et al. Modification of the biopolymer castor oil with free isocyanate groups to be applied as bioadhesive[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2007, 40:144-152.
- [19] 罗红,侯晓辉,康永.聚氨酯弹性体研究应用天津化工[J].天津化工,2011,1(25):9-12.
- [20] 褚衍倩,魏永梅,田恒水,等.PEG/PTMG 共聚醚型聚氨酯弹性体制备工艺的研究[J].现代化工,2018,38(7):132-135,137.
- [21] 汪昆华,罗传秋,周啸.聚合物近代仪器分析[M].北京:清华大学出版社,2000:171-173. ■

(上接第 190 页)

- [12] 孙辉跃,李林曦,庄秋惠,等.蒸发法处理膜滤浓缩液的中试研究[J].能源与节能,2015,(4):163-165.
- [13] 邵立明,何晶晶,康瑾.pH 和负压对生活垃圾焚烧厂渗沥液蒸发处理的影响[J].环境工程学报,2007,(2):108-111.
- [14] 傅金祥,张荣新,范旭,等.吹脱法去除垃圾渗滤液中氨氮[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2011,27(4):741-745.
- [15] 赵贤广,李武,王金龙,等.高浓度氨氮废水处理与氨资源化新技术[J].工业水处理,2011,31(12):31-34.

- [16] De S, Hazra T, Dutta A. Sustainable treatment of municipal landfill leachate by combined association of air stripping, Fenton oxidation, and enhanced coagulation[J]. Environmental monitoring and assessment, 2019, 191(2):49-62.
- [17] Smaoui Y, Mlaik N, Bouzid J, et al. Improvement of anaerobic digestion of landfill leachate by using coagulation-flocculation, Fenton's oxidation and air stripping pretreatments[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2018, 37(3):1041-1049.
- [18] 万家秀.混凝和吹脱联合预处理垃圾渗滤液的研究[J].资源节约与环保,2013,(11):113-114. ■