

异氰酸酯改性空心玻璃微珠/ 硬质聚氨酯泡沫的制备

刘冬^{1,2,3}, 邹龙庆^{1*}, 张宏斌^{1,2,3}, 兰天宇⁴

(1.东北石油大学机械科学与工程学院, 黑龙江 大庆 163318;

2.齐齐哈尔大学机电工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006;

3.黑龙江省智能制造装备产业化协同创新中心, 黑龙江 齐齐哈尔 161006;

4.齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要:利用异氰酸苯酯(MDI)对空心玻璃微珠(HGMS)表面进行修饰,通过溶液共混法制得HGMS-NCO材料,并将其作为硬质聚氨酯泡沫(RPUF)的增强填料制备HGMS-NCO/RPUF复合泡沫。利用红外光谱(FT-IR)和扫描电子显微镜(SEM)对所合成的HGMS-NCO材料进行表征。HGMS-NCO/RPUF复合泡沫的压缩试验结果表明,与纯RPUF相比,HGMS-NCO/RPUF(25%)的表观密度、压缩强度分别提高了35.18%和48.62%。此外,HGMS-NCO的加入提高了RPUF泡沫的热稳定性。HGMS-NCO/RPUF的吸水率和导热系数随填料质量的增加呈现先减小后增大的趋势,添加25%泡沫的吸水率为3.4%,导热系数为0.023 82 W/(m·K)。

关键词:异氰酸酯;空心玻璃微珠;硬质聚氨酯泡沫;压缩强度

中图分类号:TQ328.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)09-0160-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.032

Fabrication of rigid polyurethane foams with isocyanate modified hollow glass microspheres

LIU Dong^{1,2,3}, ZOU Long-qing^{1*}, ZHANG Hong-bin^{1,2,3}, LAN Tian-yu⁴

(1.School of Mechanical Science and Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;

2.School of Mechanical and Electronic Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;

3.Heilongjiang Provincial Collaborative Innovation Center for Intelligent Manufacturing Equipment Industrialization, Qiqihar 161006, China; 4.School of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: HGMS-NCO is obtained through modifying hollow glass microspheres (HGMS) surface by phenyl isocyanate (MDI) and solution blending method, and used as an enhanced filler for hard polyurethane foam (RPUF) to prepare HGMS-NCO/RPUF composite foam. HGMS-NCO is characterized by means of infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). The results from the compression test of HGMS-NCO/RPUF composite foam show that the apparent density and compression intensity of HGMS-NCO/RPUF (25 wt%) are 35.18% and 48.62% respectively higher than that of pure RPUF. Furthermore, the addition of HGMS-NCO improves the thermal stability of RPUF foam. The water absorption rate and thermal conductivity of HGMS-NCO/RPUF foam decrease firstly and increase then with the increasing mass content of fillings. HGMS-NCO/RPUF foam with an fillings addition of 25wt% can absorb 3.4% of water, and has a thermal conductivity of 0.023 82 W·m⁻¹·K⁻¹.

Key words: isocyanate; hollow glass microspheres; rigid polyurethane foam; compressive strength

聚氨酯类聚合物有“可缝制的聚合物”之称,异氰酸酯作为主要反应原料,其中异氰酸根的高度不饱和结构使其容易与包含有活泼氢原子的化合物发生反应生成相应化学链接,从而改变聚氨酯的链接结构和性能^[1]。研究者们采用这种方法引入各种链节和基团,来改变聚氨酯材料的力学、隔热、阻燃

等性能,增强型聚氨酯泡沫塑料近年来已成为研究的热点。传统粒子(碳酸钙、玻璃微珠、二氧化硅、金属离子等)由于成本较低,作为增强材料被广泛地应用于聚乙烯、热塑性聚氨酯及环氧树脂等复合材料中^[2-8]。空心玻璃微珠(HGMS)具有球形结构且表面光滑,其抗压强度高、流动性及稳定性好,可

收稿日期:2021-09-04;修回日期:2022-06-30

基金项目:黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(145109125)

作者简介:刘冬(1986-),男,博士研究生,讲师,研究方向为聚合物基复合材料,liudong224@126.com;邹龙庆(1962-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为聚合物基复合材料,通讯联系人,zoulongqing@sohu.com。

以采用机械搅拌的方式使其在基体材料中进行有效地分散,是提高硬质聚氨酯泡沫(RPUF)的力学和保温性能的一种良好的增强填料。

刘秀玉等^[9]采用一步法全水发泡制备了HGMS/RPUF复合材料,当HGMS的质量分数达到5.4%时,HGMS/RPUF复合材料的压缩强度和压缩模量分别较纯RPUF提高了37.30%和67.16%,并有效提高了泡沫的阻燃性。王福玲等^[10]、夏凡等^[11]研究发现,HGMS/RPUF的压缩强度和模量随HGMS增加呈现先增大后减小的趋势。Yakushin等^[12]研究了密度为125 kg/m³的HGMS对低密度(54~90 kg/m³)硬质聚氨酯泡沫性能的影响,确定了泡沫的热膨胀系数及其张力和压缩特性与微球含量的关系。Cheng等^[13]采用膨胀石墨(EG)、HGMS和玻璃纤维(GF)制备改性RPUF复合材料,并通过限制氧指数、辐射点火、压缩和扭转测试以及扫描电镜对其进行了表征。测试的结果表明,HGMS和GF 2种混合填料能够显著提高EG/RPUF泡沫的力学性能和阻燃性能,最大抗压强度和最大扭矩分别提高74.02%和90.53%。

笔者通过异氰酸苯酯(MDI)修饰HGMS,将—NCO接枝到HGMS表面。当将其加入到RPUF中时,改性后的HGMS能够参与到发泡反应中,与聚氨酯基体进行良好复合形成稳定的化学键。同时,对增强填料的改性、制备原理及方法进行了研究,并对制备的填料和复合泡沫进行了测试和表征。

1 实验材料与仪器

1.1 实验材料

HGMS,S60HS型,密度0.60 g/cm³,美国3M公司生产;3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550),分析纯,东莞市康锦新材料科技有限公司生产;4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯MDI),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;无水乙醇,分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司生产;氢氧化钠,分析纯,国药化学试剂有限公司生产;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津市天力化学试剂有限公司生产;聚醚多元醇(4110)、三乙醇胺、辛酸亚锡、二甲基硅油、一氟二氯乙烷(141b)、多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PAPI),工业级,济宁华凯树脂有限公司生产。

1.2 实验仪器

BSA124S型分析天平,赛多利斯科学仪器(北

京)有限公司生产;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器、DW-3数显电动搅拌机、DZF-6020真空干燥箱、SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵,巩义市予华仪器有限责任公司生产。

2 实验方法

2.1 MDI改性HGMS填料的制备

为了提高HGMS与RPUF基体的相容性,在HGMS表面接枝异氰酸酯,然后将其加入到聚氨酯黑料(PAPI)中,使其参与到聚氨酯黑料与白料间的发泡反应中,从而提高复合泡沫的性能,其合成原理如图1所示。首先使用氢氧化钠溶液对HGMS表面进行羟基化处理,使得微珠表面含有大量的—OH;然后利用硅烷偶联剂在水中发生水解反应产生—NH₂与微珠表面的—OH结合使其表面带有—NH₂;最后—NH₂官能团与MDI的—NCO反应,实现HGMS表面带有—NCO的改性目的。

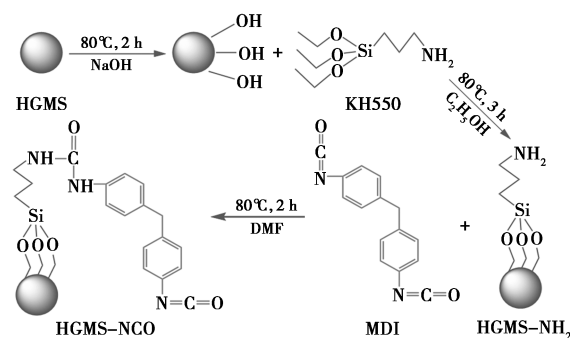


图1 HGMS表面接枝异氰酸酯的原理图^[14]

具体实验步骤如下:

(1)称取一定质量的HGMS置于盛有去离子水的烧杯中,用玻璃棒充分搅拌,静置3 h后倒出上层漂浮的漂珠颗粒并用蒸馏水清洗3次,后进行抽滤、干燥处理。

(2)将浮选干燥后的HGMS加入到盛有浓度为0.3 mol/L氢氧化钠溶液的两口烧瓶中,80℃下在油浴锅中回流搅拌2 h进行羟基化处理,搅拌反应速度设定为50 r/min,然后减压抽滤同时用蒸馏水清洗玻璃微珠至其pH显中性,100℃真空干燥10 h。

(3)在500 mL的两口烧瓶中加入300 mL由无水乙醇和水(按照体积比为1:3配置)构成的混合溶液,再向其中加入羟基化处理干燥后的HGMS,然后向溶液中加入1 g硅烷偶联剂(KH550),80℃下在油浴锅中回流搅拌3 h,用无水乙醇溶液进行反复洗

漆、减压抽滤,100℃真空干燥 10 h。

(4) 在 500 mL 的两口烧瓶中加入 200 mL DMF,再加入第 3 步氨基修饰改性后的空心玻璃微珠 2 g,加入 0.6 g 的 MDI,80℃下在油浴锅中回流搅拌 2 h,最后用 DMF 溶剂进行反复洗涤、减压抽滤,100℃真空干燥 10 h。

2.2 HGMS-NCO/RPUF 复合泡沫的制备

将聚醚多元醇 4110、三乙醇胺、辛酸亚锡、二甲硅油等原料按照一定的质量比并用分析天平准确称量后加入到一次性的塑料杯中,利用电动搅拌机充分搅拌形成聚氨酯白料。向黑料中加入相应质量分数的改性 HGMS,40℃超声分散 30 min。然后将白料加入到混合黑料中,电动搅拌 10~30 s 后使其自由发泡,获得 HGMS-NCO/RPUF 复合泡沫,将发泡好的样品室温下放置 24 h。

2.3 性能测试与表征

2.3.1 表观密度测试

按照标准 GB/T 6343—2009《泡沫塑料及橡胶表观密度的测定》中所述的方法测定制备的复合泡沫的表观密度。切除泡沫表皮,从大试样上截取 5 个小试样,放置于干燥箱中,25℃下干燥 24 h。用游标卡尺分别测量试样的尺寸,每个尺寸测量 3 个不同位置取其平均值来计算体积,用电子天平称量试样的质量。

2.3.2 力学性能测试

聚氨酯泡沫压缩性能测试采用 CMT5105 型电子万能试验机,依据 GB/T 8813—2008《硬质泡沫塑料压缩性能的测定》标准中所述的方法进行,切割试样尺寸为 30 mm×30 mm×30 mm 的正方体,加载速率设置为 3 mm/min,测量 5 个试样取其平均值,计算压缩强度与压缩模量。

2.3.3 仪器分析

利用美国 PE 公司生产的 Spotlight 400 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行测试,光谱范围为 4 000~500 cm^{-1} ,扫描次数为 3 次。

利用美国 Thermo 公司生产的 ESCALAB250Xi 型 XPS 光电子能谱仪对 HGMS 的成分进行测定。

利用上海皆准仪器设备有限公司生产的 DRPL-III 型导热系数测试仪测定导热系数。

利用美国 TA 生产的 Q5000IR 型热重分析仪进行热重分析,温度范围为从 0~600℃,升温速率为 10℃/min,温度精确度 $\pm 1^\circ\text{C}$,测试样品质量为 5 mg。

依据 GB/T 8810—2005《硬质泡沫塑料吸水率的测定》中所述的方法,利用精强试验仪器科技有限公司生产的 JQ-XSL 型泡沫塑料吸水率测试仪进行吸水率测试。

3 结果与讨论

3.1 空心玻璃微珠表面的异氰酸酯功能化

3.1.1 HGMS 的结构组成

HGMS 由无机材料构成,主要成分是碱石灰硼硅酸盐,其化学性质非常稳定,不与基材发生反应,具有耐除强碱以外的其他化学腐蚀。其结构形状为壁厚 1~2 μm 的空心球体,内部充斥 CO_2 气体,2 种不同材料存在密度及导热系数差,所以具有隔音、隔热,导热低的特性,粒径在 10 到几百微米之间。HGMS 的 XPS 全谱图如图 2 所示。

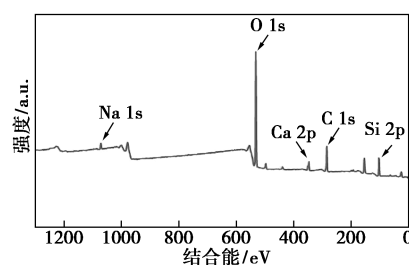


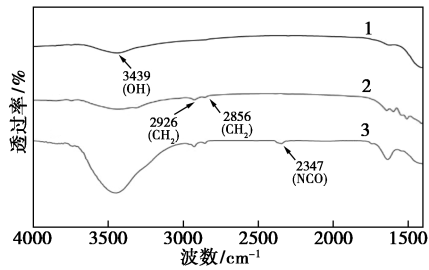
图 2 HGMS 的 XPS 全谱图

由图 2 中可以看出,HGMS 主要由 C、O、Si、Ca、Na 等几种元素组成,分别对应的峰位于 284.5、532.1、102.8、345.2 eV 和 1070.4 eV 处。

3.1.2 异氰酸酯 MDI 改性 HGMS 的 FT-IR 表征

HGMS 表面改性前后的 FT-IR 谱图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,HGMS 经过 KH550 改性后,表面由—OH 修饰为— NH_2 官能团;HGMS-KH550 在 2 856 cm^{-1} 和 2 926 cm^{-1} 处出现的新峰为— CH_2 的对称和反对称的吸收峰,表明 HGMS 表面接枝了 KH550;另外,在 HGMS-NCO 谱图中,2 347 cm^{-1} 处出现了—NCO 的标准振动峰,结果表明,利用 MDI 改性 HGMS 成功制备了 HGMS-NCO。实际的情况是 MDI 分子中的 2 个—NCO 基团活性不同,活性较强的—NCO 基团首先与 HGMS-KH550 表面的— NH_2 发生反应,使得 MDI 和 HGMS 通过化学键牢固地结合在一起形成 HGMS-NCO;另一个活性稍弱的—NCO 基团留在 HGMS 的表面,在后续聚氨酯的发泡反应中能够与白料中聚醚多元醇反应形成大分子的化合物,提高 HGMS 与基体

间的相互作用。



1—HGMS; 2—HGMS-KH550; 3—HGMS-NCO

图3 HGMS、HGMS-KH550、HGMS-NCO的FT-IR谱图

3.1.3 异氰酸酯MDI改性HGMS的SEM表征
HGMS、HGMS-KH550及HGMS-NCO的SEM图如图4所示。

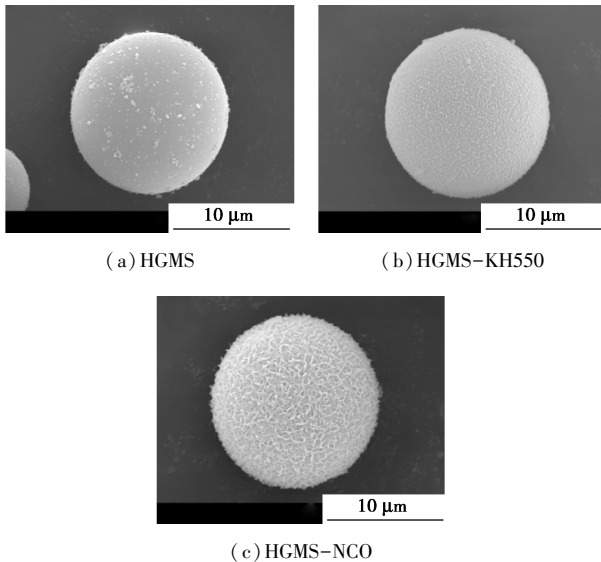


图4 HGMS、HGMS-KH550及HGMS-NCO的SEM图

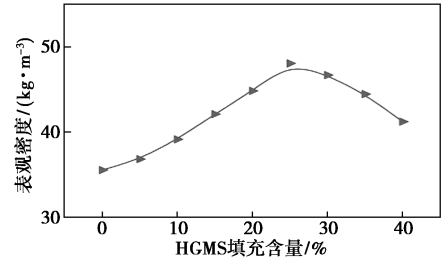
由图4中可以看出,未经修饰的HGMS比表面积大,表面较为光滑;经KH550改性后其表面较改性之前变得粗糙,形成了一层致密的有机膜。同时后续在表面接枝MDI后,能够看见HGMS的表面被覆盖了一层较厚的聚合物,说明HGMS表面带有—NCO基团。HGMS的表面改性改善了其表面性质与基体材料间的相容性,使得两者界面结合更为紧密,有利于制备出性能质量优异的复合材料。

3.2 HGMS-NCO/RPUF复合泡沫性能表征

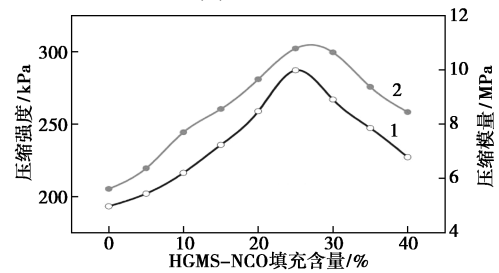
3.2.1 HGMS-NCO/RPUF复合泡沫的力学性能

不同填充质量分数的HGMS-NCO/RPUF的泡

沫的性能如图5所示。



(a) 表观密度



1—压缩强度; 2—压缩模量

(b) 压缩强度与模量

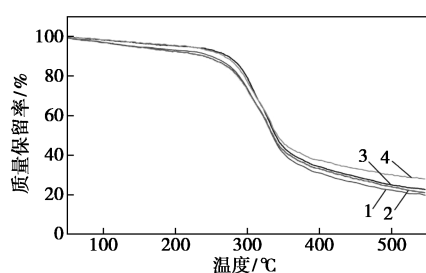
图5 不同填充质量分数的HGMS-NCO/RPUF的泡沫的性能

由图5中可以看出,在一定范围内添加HGMS可以增大HGMS-NCO/RPUF复合泡沫的表观密度,当HGMS-NCO的质量分数达到25%时,泡沫表观密度最大达到 48.05 kg/m^3 。与纯泡沫相比较提高35.18%。泡沫表观密度的增加归因于HGMS表面接枝异氰酸酯后可以与白料中的聚醚多元醇反应形成稳定的化学键,从而改善了复合泡沫的泡孔结构和物理性能。随着复合泡沫表观密度的提高,HGMS-NCO/RPUF的压缩强度和压缩模量也相应增加,最大压缩强度发生在HGMS的质量分数为25%处,为287.13 kPa,提高了48.62%。当质量分数继续增加超过25%时,由于HGMS对基体的增稠作用,混合物料黏度迅速增加,使得聚氨酯发泡较困难,材料内部产生很多缺陷,结构均匀性下降,致使复合泡沫的表观密度下降,导致压缩强度和模量的降低。

3.2.2 HGMS-NCO/RPUF复合泡沫的热稳定性

对RPUF和HGMS-NCO/RPUF泡沫高温下的热稳定性进行了热重分析,结果如图6所示。

由图6中可以看出,RPUF泡沫失重主要发生在 $260 \sim 400^\circ\text{C}$ 的温度范围内。当温度小于 260°C 时,质量有轻微的减小,源于试样中水分的蒸发。聚氨酯分子间化学键的键合力较低容易断裂,初始分解温度为 265°C ,在这一阶段首先是聚氨酯分子链



1—RPUF;2—HGMS-NCO/RPUF(5%);
3—HGMS-NCO/RPUF(15%);4—HGMS-NCO/RPUF(25%)

图 6 RPUF 和 HGMS-NCO/RPUF 的热重分析结果

硬段降解为异氰酸酯及碳氢化合物,然后异氰酸酯及芳香化合物发生氧化分解,在 550℃ 时的残炭率为 19.76%。另外, HGMS-NCO/RPUF 泡沫的 TG 曲线位于 RPUF 泡沫 TG 曲线的上方, HGMS-NCO/RPUF(25%) 初始分解温度提高为 276℃,表明添加 HGMS 填料后延缓了复合材料热降解的速率,提高了 RPUF 的热稳定性,在 550℃ 时的残炭率为 27.98%。原因是 HGMS 表面接枝 MDI 后具有更高的反应活性,参与到聚氨酯发泡反应中,使得 RPUF 的分子交联密度更好,苯环数目多、碳链更长,产生了更多的焦炭来阻止材料的进一步燃烧。因此,与 RPUF 相比, HGMS-NCO/RPUF 的 TG 曲线的峰值在开始和结束时均较高。

3.2.3 HGMS-NCO/RPUF 复合泡沫的吸水率与导热系数

RPUF 和 HGMS-NCO/RPUF 泡沫的吸水率和导热系数分别如表 1 所示。

表 1 RPUF 与 HGMS-NCO/RPUF 材料的吸水率与导热系数

| 材料名称 | 吸水率/% | 导热系数/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹) |
|--------------------|-------|--|
| RPUF | 5.2 | 0.03147 |
| HGMS-NCO/RPUF(10%) | 4.5 | 0.02968 |
| HGMS-NCO/RPUF(20%) | 3.9 | 0.02694 |
| HGMS-NCO/RPUF(25%) | 3.4 | 0.02382 |
| HGMS-NCO/RPUF(30%) | 3.7 | 0.02849 |
| HGMS-NCO/RPUF(40%) | 4.2 | 0.03285 |

由表 1 中可以看出,对于同种材料的 RPUF,影响泡沫吸水率和导热系数的主要因素是泡沫的表观密度。RPUF 是闭孔结构,能够阻止水分子的渗透,特别是其蜂窝状的紧密结构,能够保持低吸水性率的状态。RPUF 泡沫的吸水率为 5.2%,填充 HGMS 后改变了泡孔的结构形貌。泡孔结构在保持完整的情

况下,泡沫的表观密度增加,泡孔的孔径减小且更加均匀,闭孔率提高,从而吸水率和导热系数均减小。随着 HGMS 质量分数的增加,吸水率和导热系数呈现先减小后增大的趋势。HGMS-NCO/RPUF(25%) 泡沫的数值最小,吸水率为 3.4%,导热系数为 0.023 82 W/(m·K),具备保温、防水的性能。继续向原料中加入 HGMS, HGMS 发生团聚,分散性降低,泡孔尺寸增大,开孔破裂的泡体增多,吸水率和导热系数增加。

4 结论

(1) 首先利用 KH550 对 HGMS 的表面进行处理,然后使其与 MDI 结合,采用溶液共混法实现 HGMS 表面改性。FT-IR 和 SEM 测试结果表明, HGMS 的表面成功接枝了—NCO 基团。

(2) HGMS-NCO/RPUF 复合泡沫的力学性能测试结果表明,与纯 RPUF 相比, HGMS-NCO 的最大质量分数为 25%,泡沫表观密度、压缩强度分别提高了 35.18% 和 48.62%。

(3) 热重、吸水率和导热系数结果表明, HGMS-NCO 的加入提高了 RPUF 复合泡沫的热稳定性,延缓了复合材料热降解的速率。随着 HGMS-NCO 质量分数的增加,吸水率和导热系数呈现先减小后增大的趋势。HGMS-NCO/RPUF(25%) 泡沫的数值最小,吸水率为 3.4%,导热系数为 0.023 82 W/(m·K)。

参考文献

- [1] 朱吕民,刘益军.聚氨酯泡沫塑料[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 鲍铮,刘钧,张鉴炜,等.硬质聚氨酯泡沫压缩性能增强研究进展[J].工程塑料应用,2016,44(8):124-128.
- [3] Choe H, Lee J H, Kim J H. Polyurethane composite foams including CaCO₃ fillers for enhanced sound absorption and compression properties[J]. Composites Science and Technology, 2020, 194: 108153.
- [4] Sung G, Kim J H. Influence of filler surface characteristics on morphological, physical, acoustic properties of polyurethane composite foams filled with inorganic fillers[J]. Composites Science and Technology, 2017, 146: 147-154.
- [5] Liu Xiuyu, Zhang B, Han Xiangxiang, et al. Preparation and properties of hollow glass microspheres/rigid polyurethane foam composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2094-2104.
- [6] Hoseinabadi M, Naderi M, Najafi M, et al. A study of rigid polyurethane foams: The effect of synthesized polyols and nanoporous graphene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(26): 1-6.

(下转第 169 页)

较大,反应终点 pH 为 5.0 时,产物的纯度最高;高于 6.0 时,产物含有部分杂质沉淀以至于影响产物的纯度。经过温度 550℃ 和时间 4 h 的煅烧后生成氧化铁。

(4) 经过超声、离心、烘干后,制备出颜料级氧化铁。通过以上研究使得固体废物转化为高值氧化铁颜料,符合绿色环保和循环利用的发展趋势,为工业发展创造了一定的经济效益和市场价格。

参考文献

- [1] 鹿启.高铝粉煤灰提取氧化铝的研究现状[J].有色矿冶,2008,24(5):25-27.
- [2] Yu J, Li X, Fleming D, *et al.* Analysis on characteristics of fly ash from coal fired power stations[J]. Energy Procedia, 2012, 17: 3-9.
- [3] 王恩.煤粉炉粉煤灰与循环流化床粉煤灰矿物学性质比较[J].洁净煤技术,2016,22(4):26-29.
- [4] 茅志栋,李镇,方莹.粉煤灰资源化利用的研究现状[J].混凝土,2011,(7):82-84.
- [5] 任启欣,赵亮,李超.粉煤灰对环境的危害及其在建材中的应用[J].能源与节能,2015,(10):113-115.
- [6] 王伟,周华强.粉煤灰对环境的危害及其综合利用[J].建材技术与应用,2007,(5):4-6.
- [7] 许文杰,李明玉,耿瑞,等.粉煤灰酸浸液制备氧化铁红[J].现代化工,2017,37(4):133-136.
- [8] 刘成龙,李艳,梁浩,等.基于环境友好的酸浸煤矸石制备 α -氧化铁研究[J].无机盐工业,2018,50(12):64-67.
- [9] 肖景波,吴怡然,陈居玲,等.粉煤灰铝铁分离实验研究[J].无机盐工业,2017,49(1):46-48.
- [10] 陈硕,王立久.酸浸法提取粉煤灰中铝铁及纳米氧化铁的制备[J].材料科学与工程学报,2018,36(6):1003-1009.
- [11] 邱庆龄. TiO_2 基复合光催化剂的制备及其在污水处理中的应用研究[J].功能材料,2019,50(10):10173-10177,10185.
- [12] 王冲,范兴祥,罗劲松,等.氧化焙烧碲化铜渣——碱浸碲试验[J].有色金属(冶炼部分),2019,(3):40-43.
- [13] 张文,李来时.硫酸铵粉煤灰混合焙烧法提取氧化铝的实验研究[J].轻金属,2017,4(11):14-18.
- [14] 吕国志,张延安,赵爱春,等.酸浸及萃取对高铁铝土矿中有价元素分离特性的影响[J].东北大学学报(自然科学版),2013,34(10):1442-1445,1455.
- [15] 贾光林,李明玉,王琪瑶,等.粉煤灰酸浸溶液中铁铝离子的萃取分离[J].过程工程学报,2015,15(4):584-588.
- [16] Liu Peng, Wu Xiaowei, Peng Jianbiao, *et al.* Critical effect of iron red pigment on photoaging behavior of polypropylene microplastics in artificial seawater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 404: 24-27.
- [17] Wang Kun, Liu Yan, Zhang Ting an, *et al.* Investigation of the smelting reduction mechanism and of iron extraction from high-iron red mud [J]. Materials Research Express, 2020, 7(12): 35-65.
- [18] Elly Kizlary, Nikolaos Iosifidis, Evangelos Voudrias, *et al.* Public Health-waste management; findings from nanjing university in waste management provides new insights (Critical effect of iron red pigment on photoaging behavior of polypropylene microplastics in artificial seawater) [J]. Ecology Environment & Conservation, 2020, 25(6): 567-666.
- [19] Wen Xiaochun, Lei Guo, Bao Qipeng, *et al.* Metals research-metalurgy; reports on metallurgy from Chinese academy of sciences provide new insights (purification of specularite by centrifugation instead of flotation to produce iron oxide red pigment) [J]. Mining & Minerals, 2020, 14: 8-14.
- [20] Jiang Liangpeng, Fu Jingjing, He Chunxia. Reliability analysis of wood-plastic composites in simulated seawater conditions: Effect of iron oxide pigments [J]. Journal of Building Engineering, 2020, 31: 98-112.
- [21] Xiao Liu, Peng Gao, Shuai Yuan, *et al.* Clean utilization of high-iron red mud by suspension magnetization roasting [J]. Minerals Engineering, 2020, 157: 58-73.
- [22] 陈永杨,施险峰,马利群,等.纯氧法合成氧化铁红晶种的研究[J].现代化工,2020,40(7):180-182,186.
- [23] 杨源,邓志敢,魏昶,等.利用湿法炼锌赤铁矿法沉铁渣制备铁红工艺[J].工程科学学报,2020,42(10):1325-1334. ■
- [7] Yaghoubi A, Nikje M A. Silanization of multi-walled carbon nanotubes and the study of its effects on the properties of polyurethane rigid foam nanocomposites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 109: 338-344.
- [8] Zhang Q, Lin X, Chen W, *et al.* Modification of rigid polyurethane foams with the addition of nano-SiO₂ or lignocellulosic biomass [J]. Polymers, 2020, 12(1): 107-117.
- [9] 刘秀玉,张冰,韩祥祥,等.空心玻璃微珠/硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及性能[J].复合材料学报,2020,37(9):2094-2104.
- [10] 王福玲,梅启林,黄志雄.空心玻璃微珠增强硬质聚氨酯泡沫材料性能研究[J].国外建材科技,2005,(6):1-3.
- [11] 夏凡,吴晓青.增强聚氨酯硬质泡沫塑料压缩性能研究[J].玻璃钢/复合材料,2009,(3):53-55.
- [12] Yakushin V, Bel'Kova L, Sevastyanova I. Properties of rigid polyurethane foams filled with glass microspheres [J]. Mechanics of Composite Materials, 2012, 48(5): 579-586.
- [13] Cheng J J, Shi B B, Zhou F B, *et al.* Effects of inorganic fillers on the flame-retardant and mechanical properties of rigid polyurethane foams [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(10): 40253.
- [14] 王鹏.空心玻璃微珠表面改性对固体浮力材料性能影响研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2016. ■

(上接第 164 页)