

有机磷改性水性聚氨酯阻燃抑尘剂的制备及应用

高凯, 来水利*, 胡雯, 赵美寒, 王睿琦

(陕西科技大学, 中国轻工业轻工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:将9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与三羟甲基氧化磷(THPO)通过Atherton-Todd反应成功合成了新型含磷化合物DOPO-THPO,再以聚己内酯二元醇(PCL-1000)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为主要原料,2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)为亲水扩链剂,DOPO-THPO为小分子扩链剂,采用预聚体分散法成功制备了有机磷改性水性聚氨酯(DT-WPU)阻燃抑尘剂。利用FT-IR、¹H-NMR、XRD、TG、SEM对产物进行表征分析,并对其阻燃性、热稳定性、抗风蚀性进行测试。结果表明,喷洒DT-WPU阻燃抑尘剂的煤粉(褐煤)干燥后可在表面形成一层牢固的胶膜,使煤粒紧密地粘在一起,可有效防止煤尘污染;喷洒质量分数5%DT-WPU阻燃抑尘剂的煤样较洒水的煤样CO体积分数下降了38.3%,风蚀率降低了90.7%,失重50%时温度提高了40.1℃。

关键词:水性聚氨酯;阻燃抑尘剂;DOPO-THPO;阻燃性;风蚀率

中图分类号:TQ323.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)04-0113-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.04.022

Preparation and application of organophosphorus modified waterborne polyurethane flame retardant dust suppressant

GAO Kai, LAI Shui-li*, HU Wen, ZHAO Mei-han, WANG Rui-qi

(Key Laboratory of Light Chemical Additives for China National Light Industry, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: DOPO-THPO, a novel phosphorus-containing compound, is successfully synthesized through Atherton-Todd reaction between 9, 10-dihydro-9-oxax-10-phosphorus-10-oxide (DOPO) and tris-(hydroxymethyl) phosphine oxide (THPO). An organophosphorus modified waterborne polyurethane (DT-WPU) flame retardant-dust suppressor is successfully prepared via prepolymer dispersion method using polycaprolactone diol (PCL-1000) and isophorone diisocyanate (IPDI) as main raw materials, 2, 2-dimethylolpropionic acid (DMPA) as hydrophilic chain extender and DOPO-THPO as small molecule chain extender. The products are characterized by means of FT-IR, ¹H-NMR, XRD, TG and SEM, and its flame retardancy, thermal stability and wind erosion resistance are tested. The results indicate that coal powder (lignite) sprayed with DT-WPU flame retardant-dust suppressor can form a firm film on its surface after drying, making coal particles closely bond together, which can effectively prevent coal dust pollution. The concentration of CO in coal samples sprayed with 5% DT-WPU decreases by 38.3%, the wind erosion rate decreases by 90.7%, and the temperature increases by 40.1℃ when the weight loss reaches 50%.

Key words: waterborne polyurethane; flame retardant dust suppressant; DOPO-THPO; flame retardant property; wind erosion rate

煤炭是我国的基础能源和重要原料^[1],其中褐煤是我国煤炭能源体系的重要组成部分,约占全国煤炭储量的13%^[2]。近年来,我国褐煤的开采量不断增加,然而在煤矿储运过程中,由于风扰和道路崎岖会释放出大量煤尘,不仅浪费资源而且危害人体健康,因此,控制煤矿储运过程中的煤尘释放是减少浪费和保护环境的关键^[3-4]。同时,褐煤挥发分高、着火点低,在空气中容易氧化自燃,是影响煤矿安全

的重要因素^[5]。

近年来市面上同时具有阻燃和抑尘效果的产品较少,在煤炭开采、储运过程中大多将阻燃剂与抑尘剂复配使用。所以研发一种性能优良,兼具阻燃和抑尘功能的产品具有较大的应用前景^[6]。

水性聚氨酯(WPU)无污染,具有优良的成膜性能及机械性能^[7],可对煤粉起到润湿、粘接作用,有望应用于防尘抑尘领域。三羟甲基氧化磷(THPO)

收稿日期:2022-04-14;修回日期:2023-02-07

基金项目:陕西省重点研发计划项目(2021SF-488)

作者简介:高凯(1996-),男,硕士研究生,研究方向为高分子材料,798439411@qq.com;来水利(1965-),男,硕士,教授,研究方向为高分子材料,通讯联系人,laisl@sust.edu.cn。

为新型环保型氧化磷类阻燃剂,具有热稳定性好、无毒、阻燃性能良好等优点,其分子中含有 P—C 键,相比于 P—O—C 键,其耐水解、耐酸碱性更好^[8]; 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)因其环境友好、阻燃性能优良及较高的反应活性成为目前研究的热点^[9]。

笔者通过 Atherton-Todd 反应将 THPO 的 P 基团引入到 DOPO 中,合成更高磷质量分数的新型含磷化合物 DOPO-THPO。利用 WPU 胶膜优良的高弹性和表面附着力作为抑尘组分,DOPO-THPO 优异的阻燃性能作为阻燃组分,将其作为阻燃剂、小分子扩链剂参与 WPU 的合成反应,通过预聚体分散法制备出 DT-WPU 阻燃抑尘剂,并将其应用于煤炭开采、储运过程中,以期解决煤尘污染和煤尘自燃的问题。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

聚己内酯二元醇(PCL-1000),工业级,宁百川化工有限公司生产;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司生产;二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、三乙胺(TEA)、无水乙二胺(EDA)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、1,4-丁二醇(BDO),分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO),分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司生产;二氯甲烷(CH₂Cl₂)、四氯化碳(CCl₄),分析纯,天津市天力化学试剂有限公司生产;市售阻燃剂(多聚磷酸铵),化学纯,山东优索化工科技有限公司生产;市售抑尘剂(主要成分为高吸水树脂),工业级,河北任丘双成化工产品厂生产。

VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪、D8 Advance 原位 X-射线衍射仪,德国 Bruker 公司生产;TGA Q500 型热重分析仪,美国 TA 公司生产;Quanta FEG250 型场发射扫描电镜,美国 FEI 公司生产;ADKS-1 型 CO 气体检测仪,常州爱德克斯仪器仪表有限公司生产。

1.2 新型含磷阻燃剂 DOPO-THPO 的制备

将 THPO 在 100℃ 下加热 2 h,通过持续的氮气流动去除 THPO 中的水;将 1.4 g THPO、3.24 g DOPO、5.46 g TEA 和 50 mL 干燥 CH₂Cl₂ 装入配备

机械搅拌器的三口烧瓶中,反应混合物在冰浴中冷却,温度保持在 0~5℃;待 DOPO 完全溶解后,在 1 h 内缓慢滴加 8.32 g CCl₄ 于烧瓶中,温度保持在 15℃ 以下;再将混合物加热到 30℃,并搅拌 12 h;之后用盐酸溶液、碳酸氢钠溶液和去离子水洗涤反应混合物去除杂质;最后用无水硫酸钠干燥,过滤,在 80℃ 真空蒸发 24 h 得到浅黄色固体 DOPO-THPO^[10]。DOPO-THPO 合成路线如图 1 所示。

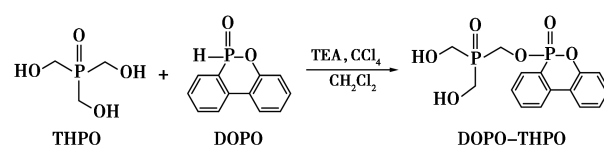


图 1 DOPO-THPO 合成路线

1.3 DT-WPU 阻燃抑尘剂的制备

预处理:将 PCL-1000 置于微波真空干燥机中,120℃ 下微波除水 1 h,使其含水率降至 0.15% 以下;将 DMPA 置于 120℃ 下微波除水 2 h,储存于干燥器中;IPDI、TEA、EDA、NMP 分别用 4A 型分子筛干燥处理 7 d。

称取 7.38 g PCL-1000 和 4.88 g IPDI 加入装有回流冷凝管、搅拌器和氮气保护的三口烧瓶中,加入 0.1 g DBTDL 并升温至 80℃ 保温反应 1.5 h;然后加入 0.65 g 亲水扩链剂 DMPA 反应 1 h,通过二正丁胺法跟踪—NCO 含量,直至其达到理论值;接着降温至 60℃,将 0.5 g BDO、0.54 g DOPO-THPO 分别溶解在 NMP 中,在 20 min 内全部滴加到三口烧瓶中,保温反应 3.5 h;之后将预聚物冷却到 35℃ 左右,加入 0.49 g TEA 中和 0.5 h,再滴加带有 EDA (约 0.1 g) 的 38.7 g 去离子水,高速剪切乳化 0.5 h,最后减压蒸馏除去溶剂 NMP 得到微黄色透明乳液,即 DT-WPU 阻燃抑尘剂。DT-WPU 阻燃抑尘剂合成路线如图 2 所示。

1.4 乳胶膜的制备

称取相同质量 WPU 乳液、DT-WPU 乳液,分别倒入相同规格的聚四氟乙烯模具中,室温自然放置 7 h,再于 60℃ 的烘箱中干燥 24 h。

1.5 结构表征与性能测试

1.5.1 红外光谱(FT-IR)分析

利用傅里叶红外光谱仪对样品进行定性分析。对 DOPO、DOPO-THPO 采用 KBr 压片法进行测试;对 WPU 胶膜、DT-WPU 胶膜采用 ATR 法进行测试;扫描范围均为 4 000~400 cm⁻¹。

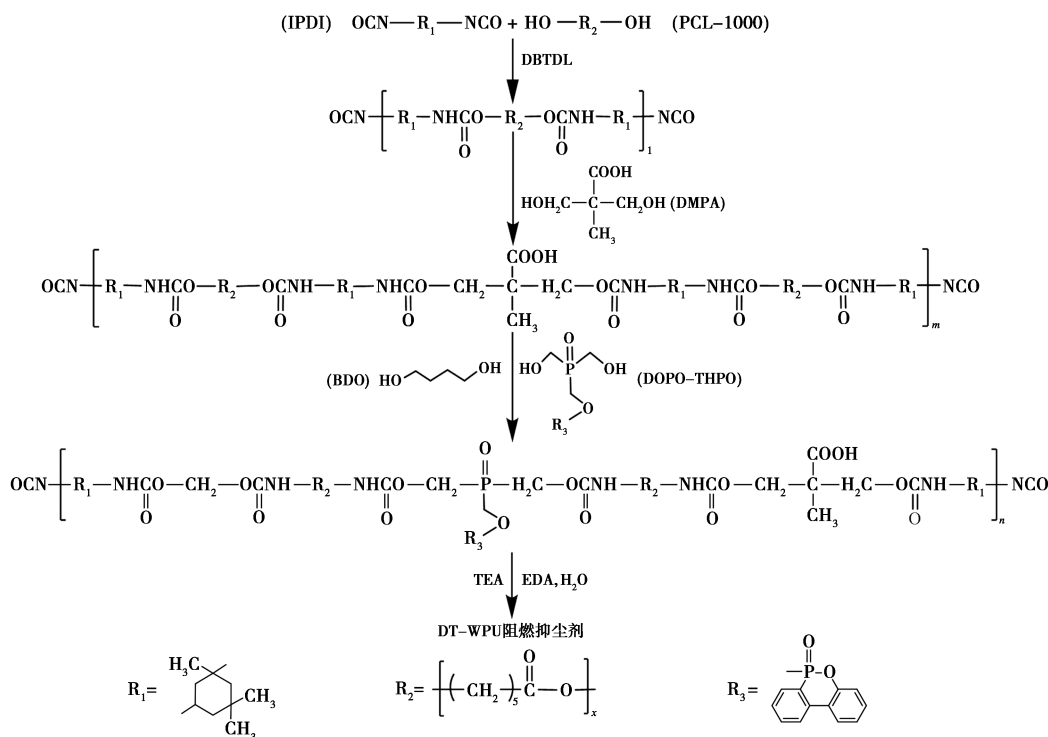


图2 DT-WPU 阻燃抑尘剂合成路线

1.5.2 核磁共振氢谱(¹HNMR)分析

利用核磁共振仪对 DOPO-THPO 进行 ¹HNMR 测试,溶剂为 DMSO-*d*₆。

1.5.3 X 射线衍射(XRD)分析

利用 X 射线衍射仪对 WPU 胶膜、DT-WPU 胶膜进行 X 射线衍射分析。Cu K α 辐射,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描角度 5~60°,步进 0.02°。

1.5.4 热重(TG)分析

利用热重分析仪对 WPU 胶膜、DT-WPU 胶膜进行测试,测试条件为:氮气氛围,升温范围 25~600°C,升温速率为 10°C/min;分别对喷洒水和质量分数 5% 市售抑尘剂、市售阻燃剂、WPU、DT-WPU 阻燃抑尘剂干燥后的煤粉(褐煤)进行测试,测试条件为:空气氛围,升温范围 25~600°C,升温速率为 10°C/min。

1.5.5 扫描电镜(SEM)分析

对喷洒水和 DT-WPU 阻燃抑尘剂干燥后的煤粉(褐煤)喷金,利用场发射扫描电镜对其进行测试,观察煤粉的表面形貌。

1.5.6 阻燃性能测试

以煤粉(褐煤)喷洒各添加剂前后的 CO 释放量为指标来评价各煤样添加剂的阻燃性能,各添加剂

质量分数均为 5%,参考文献[11]中所述的方法进行测试。

1.5.7 抗风蚀性测试

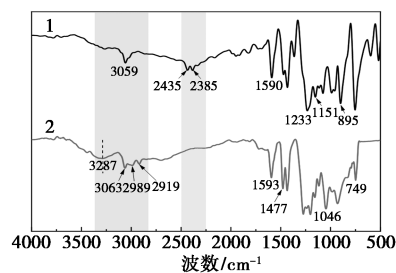
以煤粉(褐煤)被吹蚀后的质量损失率为指标来评价各煤样添加剂的抗风蚀性能,各添加剂质量分数均为 5%,参考文献[12-13]中所述的方法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

2.1.1 新型含磷阻燃剂 DOPO-THPO 的 FT-IR 分析

DOPO、DOPO-THPO 的 FT-IR 谱图如图 3 所示。



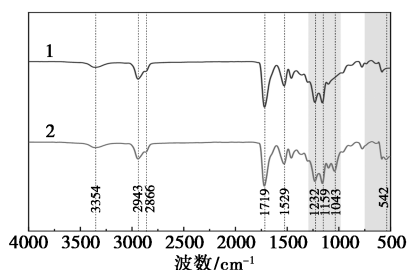
1—DOPO;2—DOPO-THPO

图3 DOPO、DOPO-THPO 的 FT-IR 谱图

从图 3 中可以看出,DOPO 在 $3\ 059\ \text{cm}^{-1}$ 处为苯环不饱和 C—H 键伸缩振动吸收峰, $2\ 435$ 、 $2\ 385\ \text{cm}^{-1}$ 处为 P—H 键伸缩振动吸收峰, $1\ 590\ \text{cm}^{-1}$ 处为苯环的骨架振动, $1\ 233\ \text{cm}^{-1}$ 处为 P=O 键伸缩振动吸收峰, $1\ 151$ 、 $895\ \text{cm}^{-1}$ 处为 P—O 键伸缩振动峰;DOPO-THPO 在 $3\ 287\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了醇羟基中 O—H 键伸缩振动吸收峰,说明在 DOPO-THPO 中成功引入—OH, $2\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 左右处没有 P—H 键的特征吸收峰。结果表明,DOPO 与 THPO 通过 Atherton-Todd 反应成功制得 DOPO-THPO^[14]。

2.1.2 DT-WPU 阻燃抑尘剂的 FT-IR 测试

WPU、DT-WPU 阻燃抑尘剂的 FT-IR 谱图如图 4 所示。



1—WPU;2—DT-WPU 阻燃抑尘剂

图 4 WPU、DT-WPU 阻燃抑尘剂的 FT-IR 谱图

由图 4 可知, $3\ 354\ \text{cm}^{-1}$ 处为聚氨酯中—NH、—OH 的伸缩振动峰; $2\ 943$ 、 $2\ 866\ \text{cm}^{-1}$ 处分别为—CH₃ 和—CH₂—中饱和的 C—H 键伸缩振动峰, $2\ 273\ \text{cm}^{-1}$ 左右处并没有出现—NCO 基团的特征吸收峰,说明合成的高分子聚合物中的—NCO 基团已经基本反应完全; $1\ 043\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 P—O—C 键的伸缩振动吸收峰及 $542\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 P—C 键的弯曲振动吸收峰,这是 DOPO-THPO 的特征吸收峰。结果表明,DOPO-THPO 成功接入到聚氨酯链段中。

2.2 ¹HNMR 测试

DOPO-THPO 的 ¹HNMR 谱图如图 5 所示。

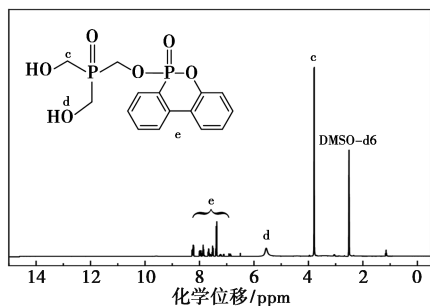
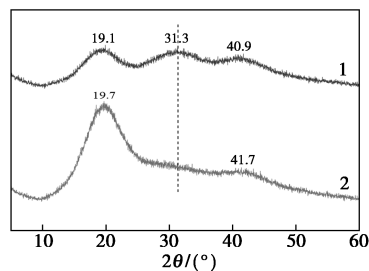


图 5 DOPO-THPO 的 ¹HNMR 谱图

从图 5 中可以看出,化学位移 $3.81\ \text{ppm}$ 处的峰对应于 O=P—CH₂—O 结构上的氢, $5.7\ \text{ppm}$ 处的峰对应于 C—OH 上的氢, $7.1\sim 8.3\ \text{ppm}$ 处的峰对应于苯环上的氢,出峰位置与目标产物 DOPO-THPO 结构一致。

2.3 XRD 测试

WPU、DT-WPU 阻燃抑尘剂的 XRD 谱图如图 6 所示。



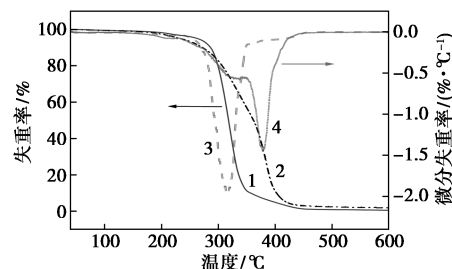
1—WPU;2—DT-WPU 阻燃抑尘剂

图 6 WPU、DT-WPU 阻燃抑尘剂的 XRD 谱图

由图 6 可知,WPU 在 19.1 、 31.3 、 40.9° 出现 3 处漫散射峰;DT-WPU 阻燃抑尘剂在 19.7 、 41.7° 出现 2 处漫散射峰且在 $2\theta=31.3^\circ$ 的特征吸收峰消失,随着 DOPO-THPO 的引入,聚氨酯共聚物中硬段质量分数不断提高,软段的分子质量相对减小,交联程度增大,破坏了分子排列的规整性,使 DT-WPU 阻燃抑尘剂的结晶性发生一定的变化,说明 DOPO-THPO 成功接入到聚氨酯链段中。

2.4 TG 分析

WPU、DT-WPU 阻燃抑尘剂的 TG、DTG 曲线如图 7 所示。



1—WPU 的失重率;2—DT-WPU 阻燃抑尘剂的失重率;
3—WPU 的微分失重率;4—DT-WPU 阻燃抑尘剂微分失重率

图 7 WPU、DT-WPU 阻燃抑尘剂的 TG、DTG 曲线

从图 7 可知,DT-WPU 阻燃抑尘剂最大分解速率为 $1.451\ 5\%/^\circ\text{C}$,相比改性前降低了 25.5% ;DT-WPU 阻燃抑尘剂最大分解速率温度为 378.8°C ,相比改性前提高了 63.5°C ,这是因为

DOPO-THPO 受热分解产生的 $\cdot\text{PO}$ 和 $\cdot\text{PO}_2$ 等自由基可捕获气相中的 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基并产生磷酸或聚磷酸,聚磷酸以一层玻璃膜状的形式覆盖在聚氨酯表面,一定程度上阻止了内部链段的降解,从而降低了聚氨酯的热分解速率^[15-16]。

2.5 SEM 分析

喷水、DT-WPU 阻燃抑尘剂干燥后煤样的表面形貌如图 8 所示。

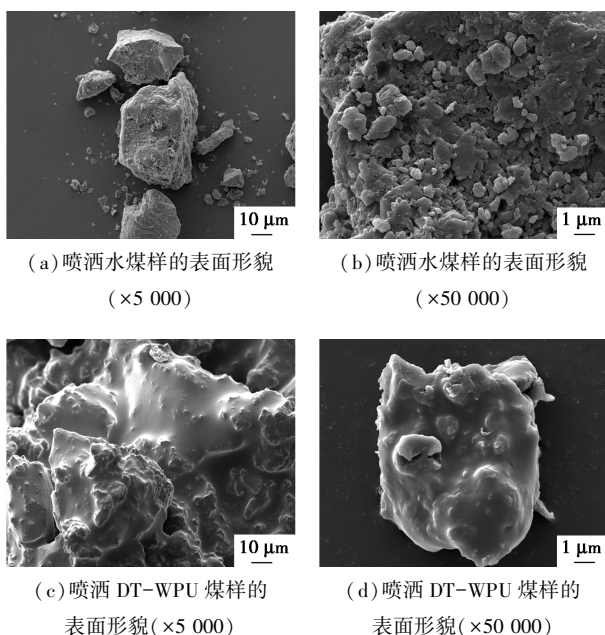


图 8 喷水、DT-WPU 阻燃抑尘剂煤样的表面形貌

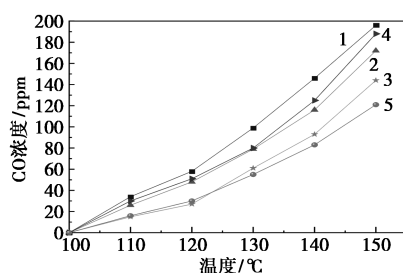
从图 8(a)、图 8(b)中可以看出,喷洒过水的煤粉颗粒呈现棱角分明的块状结构,其表面存在很多细小颗粒,各细小煤粒之间排列松散且无粘结,较大的空隙增加了其与氧气的接触面积,这也是褐煤容易自燃的原因之一;从图 8(c)、图 8(d)中可以看出,DT-WPU 阻燃抑尘剂在干燥后将煤粉颗粒紧紧包裹起来,并使各细小煤粒之间紧密相连形成较大颗粒,同时在煤粉表面形成了一层牢固的胶膜,通过隔绝煤粒与氧气的接触来降低自燃风险,最后粘结的煤粒会形成具有一定韧性的固化层,此结构具有优良的抗风蚀能力,可防止煤粉飞扬。

2.6 应用性能测试

2.6.1 阻燃性能分析

喷洒各添加剂的煤样在 100~150℃的 CO 释放量与温度的关系如图 9 所示。

由图 9 可知,喷洒水的煤样 CO 体积分数上升最明显,在 150℃时达到了 196 $\mu\text{L}/\text{L}$,而喷洒 DT-WPU



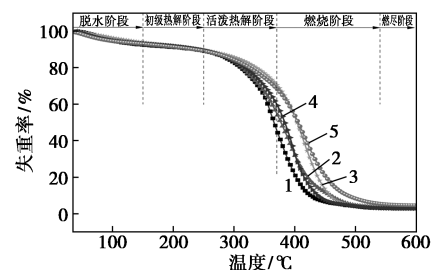
1—水;2—市售抑尘剂;3—市售阻燃剂;4—WPU;
5—DT-WPU 阻燃抑尘剂

图 9 煤样 CO 释放量与温度的关系

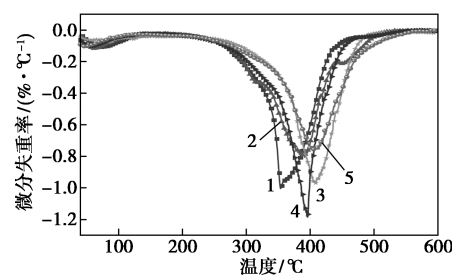
阻燃抑尘剂的煤样 CO 体积分数上升最为缓慢,在 150℃时仅为 121 $\mu\text{L}/\text{L}$,较喷水、WPU 乳液和市售阻燃剂煤样的 CO 体积分数分别降低了 38.3%、35.6%和 16%,说明经过改性后的 WPU 的阻燃性能有较大提升。这是因为新型含磷阻燃剂 DOPO-THPO 不稳定的 P—O—C 结构受热后会断裂生成 CO_2 ,稀释可燃气体和氧气的体积分数^[17]。

2.6.2 热稳定性测试

喷洒各添加剂干燥后煤样的 TG、DTG 曲线如图 10 所示。



(a) TG 曲线



(b) DTG 曲线

1—水;2—市售抑尘剂;3—市售阻燃剂;4—WPU;
5—DT-WPU 阻燃抑尘剂

图 10 各煤样的 TG、DTG 曲线

由图 10 可知,褐煤的热分解大致可以分为 5 个阶段,分别为脱水阶段、初级热解阶段、活泼热解阶段、燃烧阶段、燃尽阶段^[18]。第 1 阶段为 25~150℃,此阶段主要是脱去煤粉中的水和气体;第 2

阶段为 150~250℃,此阶段 TG 曲线下下降平缓,这是褐煤的软化和熔融,以及褐煤结构中弱键的断裂生成小分子气体的过程;第 3 阶段为 250~370℃,此阶段样品失重很明显,这是褐煤结构中大分子侧链的断裂和脱除、大量挥发分的析出过程;第 4 阶段为 370~540℃,失重速率在 390℃ 左右出现最大值,这主要是煤发生解聚和分解反应,并伴有大量气体和焦油的生成;第 5 阶段为 540℃ 以后煤样快速燃烧至焦炭。

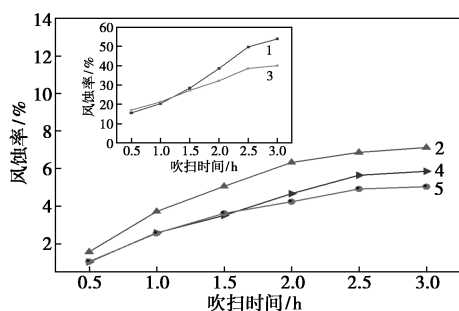
各煤样的分解温度范围如表 1 所示。由表 1 可知,喷洒 DT-WPU 阻燃抑尘剂的煤样在失重 50% 时的温度较洒水水和 WPU 的煤样分别提高了 40.1℃ 和 22℃,最大分解速率较喷洒市售阻燃剂的煤样减小了 21.8%,560℃ 时的残碳率较喷洒市售阻燃剂的煤样提高了 23%。这是因为引入阻燃剂后,DOPO-THPO 受热分解会形成稳定聚偏磷酸,并在高温下形成紧凑和膨胀的碳层覆盖在煤粉表面,由于碳层难燃,隔绝氧气和热量,可以有效改善煤粉的热稳定性,表现出良好的阻燃性能。

表 1 各煤样的分解温度范围

样品	水	市售 抑尘剂	市售 阻燃剂	WPU	DT-WPU 阻燃抑尘剂
初始降解温度/℃	260.6	261.1	269.1	264.2	260.4
失重 50% 温度/℃	365.8	378.6	404.7	383.9	405.9
最大分解速率 温度/℃	353.5	389.4	406.1	395.7	407.3
结束温度/℃	527.5	527.6	543.1	537.3	548.3
最大分解速率/ (%·℃ ⁻¹)	1.0053	0.7911	0.9585	1.1797	0.7495
560℃ 残碳率/%	3.15	3.57	3.95	2.93	4.86

2.6.3 抗风蚀性测试

喷洒各添加剂的煤样在风吹扫过程中风蚀率与时间的关系曲线如图 11 所示。



1—水;2—市售抑尘剂;3—市售阻燃剂;4—WPU;
5—DT-WPU 阻燃抑尘剂

图 11 煤样风蚀率与吹扫时间的关系

由图 11 可知,洒水水和市售阻燃剂煤样的风蚀率增加较为明显,在吹扫 3 h 后风蚀率分别达到了 53.91% 和 40.05%,培养皿周围有大量煤粉散落,说明通过洒水很难达到煤粉抑尘的目的;喷洒 DT-WPU 阻燃抑尘剂煤样的风蚀率仅为 5.03%,较洒水水、市售抑尘剂煤样的风蚀率分别降低了 90.7% 和 29.4%,同时较喷洒 WPU 煤样的风蚀率略有下降,这是因为 WPU 经过硬段改性后提升了胶膜的力学性能^[19]。因此,DT-WPU 阻燃抑尘剂具有较好的抗风蚀能力,这是因为 DT-WPU 阻燃抑尘剂渗透到煤粉的空隙中,干燥后具有一定的黏性,将煤粉颗粒紧密的粘结在一起并形成一定厚度的固化层,所以不易被风力吹散。

3 结论

(1) FT-IR、¹H NMR 测试结果表明,通过 Atherton-Todd 反应成功地将 THPO 的 P 基团引入到 DOPO 中,合成更高磷质量分数的新型含磷化合物 DOPO-THPO。

(2) FT-IR、XRD 测试结果表明,DOPO-THPO 作为小分子扩链剂成功参与到 WPU 的合成反应中,制备出 DT-WPU 阻燃抑尘剂;TG 分析结果表明,DT-WPU 胶膜最大分解速率温度较改性前提高了 63.5℃,具有良好的热稳定性;SEM 测试结果表明,DT-WPU 阻燃抑尘剂可在煤粉表面形成具有一定韧性的固化层,可有效防止煤尘污染。

(3) 应用性能测试结果表明,喷洒 DT-WPU 阻燃抑尘剂后褐煤的阻燃性、热稳定性、抗风蚀性都有了明显提高,在煤炭开采、储运过程中,可以较好地抑制煤尘污染和煤尘自燃,具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] 高宏杰.煤炭行业发展现状和供需形势分析[J].中国煤炭工业,2022,(3):75-77.
- [2] Miao Z, Chen J, He Q, et al. Experimental study of thermal fragmentation of lignite in drying process[J]. Drying Technology, 2019, 37(13): 1731-1742.
- [3] 王铁力.煤炭铁路运输过程中的环境污染及防治[J].洁净煤技术,2014,20(3):112-114.
- [4] Xi Z, Jin L, Richard Liew JY, et al. Characteristics of foam sol clay for controlling coal dust[J]. Powder Technology, 2018, 335: 401-408.
- [5] 向敏,王雷.印尼煤炭对华出口影响及走势分析[J].煤炭经济研究,2019,39(4):42-47.

(下转第 124 页)

(2) 通过调节不同晶化时间和晶化温度合成 NaA 沸石分子筛膜, 在温度 373 K 下晶化 4 h 可成功制备厚度约为 5 μm 的 NaA 沸石分子筛膜。

(3) 在最佳条件下制备高性能 A 型沸石膜, 并在 348 K 下渗透蒸发分离 90% 的乙醇水溶液, 渗透通量可稳定在 2.04 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 渗透测水质量分数大于 99.9%。

参考文献

- [1] 霍健, 翁玉艳, 张希良. 中国 2050 年低碳能源经济转型路径分析[J]. 环境保护, 2016, 44(16): 38-42.
- [2] Sakthivel P, Subramanian K A, Mathai R. Indian scenario of ethanol fuel and its utilization in automotive transportation sector[J]. Resources Conservation & Recycling, 2018, 132: 102-120.
- [3] Qi Xiangjuan, Sun Lingdong. Study on a new high efficiency energy-conservation multi-effects bio-ethanol distillation technology [J]. Advanced Materials Research, 2011, 1267(236-238): 627-632.
- [4] Borsani R, Rebagliati S. Fundamentals and costing of MSF desalination plants and comparison with other technologies [J]. Desalination, 2005, 182(1-3): 29-37.
- [5] Chaibi A, Boucheffa Y, Bendjaballah-Lalaoui N. TGA investigation of water and ethanol adsorption over LTA zeolites [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 324: 111285.
- [6] 李英劫. 化工生产中降低精馏技术能耗的思路[J]. 石油和化工设备, 2011, 14(01): 58-60.
- [7] Wang Q, Li N, Bolto B, *et al.* Desalination by pervaporation: A review [J]. Desalination, 2016, 387: 46-60.
- [8] Beving D E, CR O'Neill, Yan Y. Hydrophilic and antimicrobial low-silica-zeolite LTA and high-silica-zeolite MFI hybrid coatings on aluminum alloys [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 108(1-3): 77-85.
- [9] A Y L, B H Z A, B G Z A, *et al.* Hydrothermal stability of LTA zeolite membranes in pervaporation [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 297(1-2): 10-15.
- [10] Morigami Y, Kondo M, Abe J, *et al.* The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane [J]. Separation and Purification Technology, 2001, 25(1): 251-260.
- [11] Wang Z, Ge Q, Shao J, *et al.* High performance zeolite LTA pervaporation membranes on ceramic hollow fibers by dipcoating-wiping seed deposition [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(20): 6910-6911.
- [12] Shahrestani M M, Moheb A, Ghiaci M. High performance dehydration of ethyl acetate/water mixture by pervaporation using NaA zeolite membrane synthesized by vacuum seeding method [J]. Vacuum, 2013, 92: 70-76.
- [13] Pera-Titus M, Bausach M, Llorens J, *et al.* Preparation of inner-side tubular zeolite NaA membranes in a semi-continuous synthesis system [J]. Separation & Purification Technology, 2008, 59(2): 141-150.
- [14] Baheri B, Shahverdi M, Rezakazemi M, *et al.* Performance of PVA/NaA mixed matrix membrane for removal of water from ethylene glycol solutions by pervaporation [J]. Chemical Engineering Communications, 2015, 202(3): 316-321.
- [15] Zah J, Krieg H, Breytenbach J. Single gas permeation through compositionally different zeolite NaA membranes: Observations on the intercrystalline porosity in an unconventional, semicrystalline layer [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 287(2): 300-310.
- [16] Maia A A B, Neves R F, Angelica R S, *et al.* Synthesis, optimisation and characterisation of the zeolite NaA using kaolin waste from the Amazon Region. Production of Zeolites KA, MgA and CaA [J]. Applied Clay Science, 2015, 108: 55-60.
- [17] Hamidah, Nur Laila Shintani, Masataka Fauzi, *et al.* Electrochemical hydrogen production from humid air using cation-modified graphene oxide membranes [J]. Pure and Applied Chemistry, 2021, 93(1): 1-11. ■
- [6] 来水利, 肖雨晨, 王克玲, 等. 秸秆纤维基软膜型抑尘剂的制备及其性能研究 [J]. 陕西科技大学学报 (自然科学版), 2014, 32(6): 82-86.
- [7] Liang L, Xia Z, Ou C, *et al.* Effects of crosslinking on adhesion behavior of waterborne ink binder [J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 88(7): 155-163.
- [8] 马超. 含氧化磷超支化阻燃剂的合成及其典型聚合物阻燃性能与机理的研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- [9] Ma Y F, Geng X, Zhang X, *et al.* A novel DOPO-g-KH550 modification wood fibers and its effects on the properties of composite phenolic foams [J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2018, 20(2): 47-53.
- [10] Wang J L, Ma C, Wang P L, *et al.* Ultra-low phosphorus loading to achieve the superior flame retardancy of epoxy resin [J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 149: 119-128.
- [11] 王龙. 添加剂对煤阻抑尘作用及其机理研究 [D]. 淮南: 安徽理工大学, 2016.
- [12] TB/T 3210.1—2009, 铁路煤矿运输抑尘技术条件 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [13] 来水利, 柴强, 王宾, 等. 新型运输用煤炭抑尘剂的制备与性能 [J]. 精细石油化工, 2012, 29(1): 56-59.
- [14] 曹书霞, 赵玉芬. Atherton-Todd 反应及其立体化学机理研究进展 [J]. 中国科学: 化学, 2015, 45(3): 283-294.
- [15] Wang X, Hu Y, Song L, *et al.* Synthesis and characterization of a DOPO-substituted organophosphorus oligomer and its application in flame retardant epoxy resins [J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 71(1): 72-78.
- [16] 田长思. 环保阻燃水性聚氨酯乳液制备及其性能研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2019.
- [17] 张凯波. 磷嵌段大豆油基聚氨酯硬质泡沫的制备与性能研究 [D]. 武汉: 湖北大学, 2018.
- [18] Kathy E, Benfell B, Basil B K, *et al.* Thermogravimetric analytical procedures for characterizing New Zealand and Eastern Australian coals [J]. Thermochimica Acta, 1996, 286(2): 67-74.
- [19] 徐恒志. 硬段含量和类型对水性聚氨酯性能的影响 [D]. 合肥: 安徽大学, 2012. ■

(上接第 118 页)