

湿凝胶转化制备 NaA 沸石膜及应用研究

房兴驰, 鲁金明*

(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要:选用 3~4 μm 的沸石晶体作为大晶种配制悬浮液, 将原有沸石大晶体进行球磨后得到尺寸约 200 nm 的晶体作为小晶种配制悬浮液, 通过湿凝胶转化法制备 NaA 型膜。利用 XRD、SEM 对膜层的结构与形貌进行表征, 并将其用于醇水溶液的分离及性能考察。结果表明, 在 373 K 的温度下晶化反应 4 h, NaA 沸石膜交互生长性较好, 膜层致密较薄、性能优异。工业化放大应用中便于操作, 较平板型载体有更好的应用价值。

关键词: A 型沸石膜; 渗透蒸发; 稳定性; 湿凝胶转化法

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)04-0119-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.04.023

Preparation of NaA zeolite membrane by wet gel transformation and its application

FANG Xing-chi, LU Jin-ming*

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A suspension is prepared by using the purchased 3~4 μm zeolite crystal as the large crystal seed, and the 200 nm zeolite crystal, which is obtained by ball milling the original zeolite crystal, as the small crystal seed. NaA membrane is prepared via wet gel transformation method. XRD is employed to analyze the material, and SEM is used to characterize the structure and morphology of the membrane. The membrane is used to separate alcohol aqueous solution in order to investigate its properties. According to experimental results, NaA zeolite membrane has good interactive growth with dense and thin film after crystallization reaction has performed at 373 K for 4h. The subsequent performance test of NaA zeolite membrane in long-term alcohol system proves that it has excellent performance and is easy to operate in industrial scale-up application, and has better application value than flat carrier.

Key words: zeolite A membrane; pervaporation; stability; secondary growth method

乙醇作为一种清洁燃料不仅可以提高汽油的性能, 还能节省汽油的用量, 因此开发清洁能源及燃料对于人类发展具有重大意义^[1-2]。通常乙醇溶液中含有大量的水, 由于乙醇和水很容易达到共沸, 处理较为困难, 采用有机物脱水可以大大提高醇类等有机物的纯度, 从而提高当今世界的能源利用率。多级闪蒸、低温多效蒸馏、变压吸附、膜分离技术是脱水的常用方法, 膜分离技术由于操作简单、能耗低、再生快且没有污染, 发展极为迅速^[3-5]。目前, 精馏分离技术广泛用于有机物脱水过程且技术发展最为成熟, 约占 60%, 然而用精馏分离技术处理有机物水溶液时, 当分离能耗较低时, 膜的通量也较差, 这样就造成需要提高能耗, 会出现死循环的状态^[6]。对于吸附技术来说, 处理量很大, 能耗也较低, 但是吸附剂再生是一个难题。而渗透蒸发膜分离技术绿色科学、工艺有效可行, 且具有能耗低、无污染等优势, 有望成为传统技术的替代或补充。开发各种高性能的膜时当今时代有机物脱水的发展要求^[7]。

NaA 分子筛有着合适的孔道尺寸, 其孔道尺寸为 4.1 Å^[8], 水分子的直径大概在 0.28 nm 左右。而各类有机物的分子都较大, 基本大于 NaA 分子筛。由于沸石分子筛大多都为硅铝结构, 随着硅铝摩尔比的升高, 亲水性逐渐减弱而疏水性逐渐增强, NaA 沸石膜的硅铝比最低为 1, 是沸石分子筛膜中亲水性最强的一种亲水膜, 因此适合脱除有机物中的水分, 从而制备高纯度的有机物^[9], 日本三井公司^[10]在 1999 年将 NaA 沸石膜进行大尺寸的合成, 这也是首次放大化制备 NaA 沸石膜, 将其用于甲醇、乙醇以及异丙醇的分离。三井在大尺寸的氧化铝载体上采用原位水热合成法成功制备 NaA 膜, 在 75℃ 的温度下分离乙醇溶液中的水, 分离因子达 12 000, 通量也达到了 7 kg/(m²·h)。另外, 将其用于异丙醇的分离, 通量提高了 1 倍以上, 且分离系数有明显变化。Wang 等^[11]利用组合结晶的方法, 在擦涂和浸涂的过程中不断切换, 利用二次生长法合成 NaA 沸石膜, 并将其用于分离 75% 的乙醇溶液,

收稿日期: 2022-03-09; 修回日期: 2023-02-16

基金项目: 国家自然科学基金(21776032)

作者简介: 房兴驰(1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为无机沸石膜的制备与应用, dlutfangxc@163.com; 鲁金明(1972-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为膜分离与吸附分离, 通讯联系人, ljinming@dlut.edu.cn。

有着较好的性能。Moheb Shahrestani 等^[12]通过真空吸附技术辅助制备高质量 NaA 分子筛膜,通过调节不同参数制备了表面平整、厚度较小的晶种层,该方法可以有效地提高膜层与载体之间的结合力。Bausach 等^[13-16]考察了水热合成条件,发现碱度很高时膜性能很差,通过反应机理推测,当反应温度升高时,NaA 沸石晶体会转变为方钠石。此外,通过阳离子改性、微波辅助加热合成也是近年来的研究热点^[17]。

目前工业放大基本采用氧化铝片状载体或氧化铝管状载体进行制备,由于常规水热合成对于片状或管状载体较容易,这极大地限制了 NaA 沸石膜的工业应用。笔者以大孔氧化铝为载体,采用湿凝胶转化法制备 A 型沸石膜,探究晶化温度、晶化时间因素对于 NaA 沸石膜的性能影响。

1 材料与仪器

α -Al₂O₃ 载体管(外径 12 mm、内径 8 mm、管长 800 mm,孔隙率 30%~40%),广东揭西利顺科技有限公司生产;氢氧化钠(NaOH,96.0%),国药集团化学试剂有限公司生产;铝酸钠(NaAlO₂,以 Al₂O₃ 计 41.0%),天津市科密欧化学试剂有限公司生产;硅溶胶 AS-40(SiO₂,40.0%),LUDOX 生产;异丙醇铝(C₉H₂₁AlO₃,99.5%),天津市化学试剂研究所生产;去离子水,实验室自制。

扫描电镜、X 射线衍射仪、加热磁力搅拌器、马弗炉、干燥箱、超声波仪、行星式球磨机、离心机、聚四氟反应釜、手动切割机。

2 实验方法

2.1 载体预处理

先用 5 000 目和 3 000 目砂纸对长度为 80 cm 的载体进行打磨至光滑,随后用 1 500 目和 800 目的砂纸对其精细控制,最后将载体管截成 5 cm 的小段,将载体管超声清洗 30 min 以上,清除在打磨过程中以及制备过程中附着在载体内部或残留在载体内部的杂质。由于合成过程中可能存在有机物,随后再进行氢氧化钠溶液和盐酸溶液的超声清洗,并将清洗后的载体管置于马弗炉中以 1℃/min 的速率在 550℃ 的条件下维持 6 h。

2.2 NaA 沸石分子筛的制备

为了减小污染,不添加模板剂制备 A 型沸石晶种,以硅溶胶为硅源、NaAlO₂ 为铝源、NaOH 为碱源配制合成液,合成液选择浓配方,浓配方碱度较高。

合成液配制过程中,先将碱与铝源溶于去离子水并置于常温的恒温水浴锅中搅拌,待溶液澄清后再将硅逐滴地加到溶液中,将其在沸腾温度下进行高压反应。反应结束后将产物收集并洗涤 pH 试纸呈淡绿色,最后将产物置于 50℃ 烘箱中进行干燥。

2.3 A 型沸石膜的制备

2.3.1 A 型沸石晶种层的制备

合成高性能膜层的关键是在载体表面首先形成致密地晶种层,采用先高温后低温涂晶方法在载体外表面涂覆晶种层,具体过程如下:首先配制不同浓度的晶种悬浮液,将尺寸 3~4 μm 的沸石晶体配成质量分数为 2% 的大晶种液,将尺寸约为 200 nm 的沸石晶体配成质量分数为 0.5% 的小晶种液,配制完成后将其分散均匀备用;将载体管两端密封备用,置于 175℃ 的烘箱中,再缓慢浸入大晶种悬浮液中,浸渍约 15 s 后缓慢匀速取出,然后将其置于 80℃ 的恒温干燥箱中干燥过夜,再在 175℃ 的条件下固化 4 h 以上,用脱脂棉擦去表面附着的微小颗粒。采用相同的方法涂覆小晶种层,区别在于固化温度只有 80℃,干燥温度也降低为 50℃。

2.3.2 湿凝胶法制备 A 型沸石膜

以硅溶胶为硅源、铝酸钠为铝源、烧碱为碱源配制合成液,合成液摩尔比为 2:1:2:100,配制过程如下:先用 1/2 水将碱源和铝源进行溶解,在常温下进行溶解,记为 A 溶液;再用 1/2 的去离子水将硅溶解,记为 B 溶液;待 A 溶液清澈,将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液中;将上述处理好的载体密封,连同合成液置于反应釜中于 100℃ 的恒温干燥箱中晶化,晶化完成后取出,用去离子水清除表面杂质,放在去离子水中浸泡过夜,最后置于 50℃ 的恒温干燥箱中干燥,即得到 NaA 膜。

2.4 表征方法

利用 SEM 扫描电镜观测 NaA 沸石分子筛的尺寸形貌特征,先对实验样品进行制样,表征前用导电胶将少量分子筛粉末黏附并固定在样品盘上,对样品进行喷金处理,从而提高样品的导电率,并用氮气进行吹扫。

利用 X 射线衍射仪(XRD)判断沸石类型、结晶度、纯度等,也可粗略判断沸石的尺寸,并根据特征峰的强弱判断沸石的结晶度,利用渗透蒸发装置测试 A 型沸石膜的渗透蒸发性能。

A 型沸石膜的渗透蒸发性能通过渗透通量 F 和分离因子 α 来评价,渗透通量 F 和分离因子 α 的计算式分别为:

$$F = M / (\Delta t \times A) \quad (1)$$

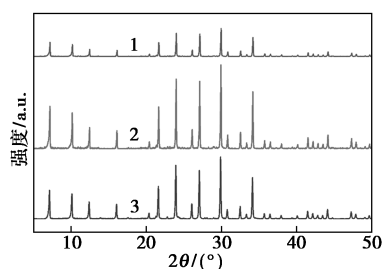
$$\alpha = (Y_a / Y_b) / (X_a / X_b) \quad (2)$$

式中: M 为渗透侧产物质量,kg; Δt 为渗透蒸发测试时间,h; A 为有效分离膜面积, m^2 ; X 、 Y 分别为原料侧和渗透侧的产品中乙醇、水组分的质量分数; a 、 b 分别代表水和乙醇。

3 结果与讨论

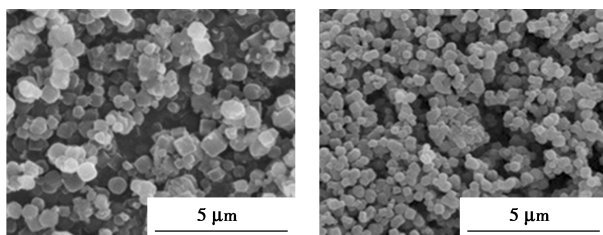
3.1 NaA 分子筛的制备及表征

不同原料制备的 NaA 分子筛的 XRD 与 SEM 测试结果分别如图 1、图 2 所示。



1—标准 NaA 沸石;2—铝酸钠;3—异丙醇铝

图 1 不同铝源制备的 A 型沸石 XRD 图



(a) 异丙醇铝原料

(b) 铝酸钠原料

图 2 不同铝源制备的 A 型沸石 SEM 图

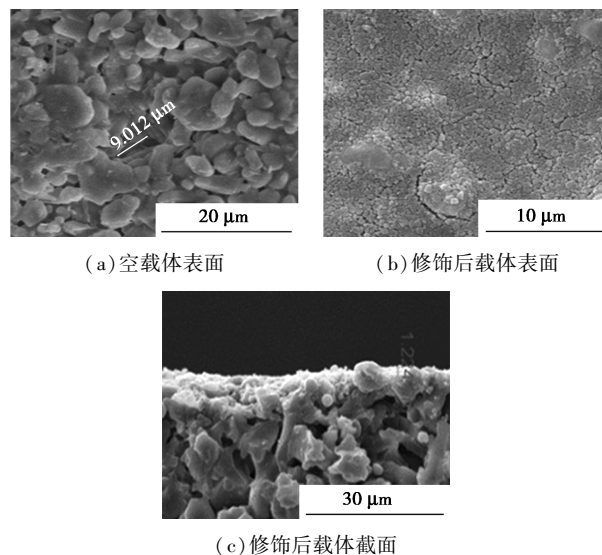
由图 1 中可以看出,在 2θ 为 7.2 、 10.2 、 12.4 、 16.1 、 21.6 、 23.9 、 26.1 、 27.1 、 29.9 、 34.1° 处都有着 NaA 的特征衍射峰,且没有出现其他晶体的杂峰,说明在不同的原料条件下均可以合成纯 A 型沸石。从峰强度可以判断出铝源为铝酸钠时强度大于铝源为异丙醇时的强度,表明此时结晶度较高。从图 2 中可以看出,当铝源为铝酸钠时,分子筛大小在 700 nm 左右,可用于球磨小晶种,用于制备平整连续的 A 型沸石晶种层。

3.2 A 型沸石晶种层的制备与表征

以大孔氧化铝为载体,采用先高温后低温的涂晶方法在载体表面涂覆晶种层用来合成 NaA 膜,对于载体孔道尺寸而言,太大的晶体堵不住,太小的晶体又会堆积到孔道内部影响通量,因此在涂晶过程中,既要满足涂覆晶种层后载体表面的大缺陷被修复,又要防止大量的晶体进入孔道内部堆积影响膜

层性能。

预处理和涂覆晶种层后的载体管的 SEM 图如图 3 所示。



(a) 空载体表面

(b) 修饰后载体表面

(c) 修饰后载体截面

图 3 预处理和涂晶后的载体 SEM 图

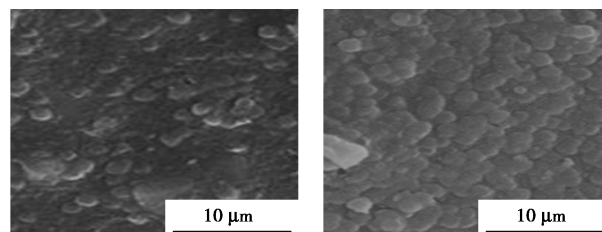
从图 3(a)中可以看出,没有经过处理的载体管表面有很大缺陷,且载体表面不平整。从图 3(b)中可以看出,载体表面经过大小晶种修饰后较为平整,如果载体表面不平整,A 型沸石膜很容易就会出现裂纹。从图 3(a)中还可以看出,载体表面存在较大的类似于深坑状的缺陷,因此选择尺寸约为 $3\sim 4\ \mu\text{m}$ 的大晶体进行预先修饰,从而阻碍尺寸较小的晶体进入孔道内部。从图 3(c)可以看出,处理后的载体表面平整连续,没有再出现较大的缺陷,厚度大概在 $1.3\ \mu\text{m}$,这种光滑平整的表面可以促进湿凝胶转化法制备高性能 NaA 沸石膜的过程,原因在于较小的晶体可以诱导膜的形成,从而也有更多的成核点^[16]。从载体的截面图可以看出,经过处理后的载体内部孔道比较干净,没有多余的杂质影响膜性能。

3.3 A 型沸石膜的制备与表征

采用湿凝胶转化法在不同温度下晶化 4 h 制备 NaA 沸石膜。

3.3.1 晶化时间对 A 型沸石膜性能的影响

不同晶化时间制备的 A 型沸石膜的表面和截面 SEM 图如图 4 所示。



(a) 3.5 h 膜表面

(b) 4.0 h 膜表面

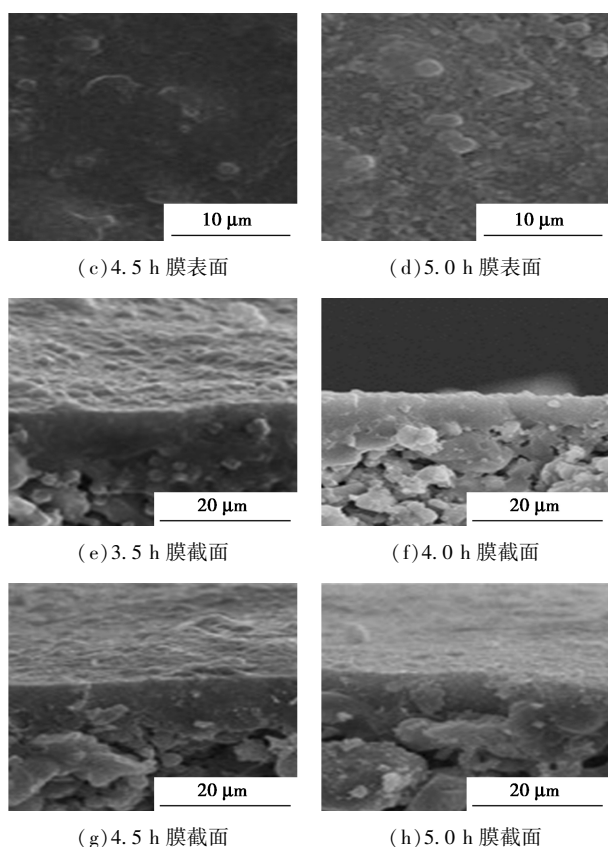


图 4 不同晶化时间 A 型沸石膜的表面和截面 SEM 图

不同晶化时间制备的 NaA 沸石膜的 XRD 谱图如图 5 所示。

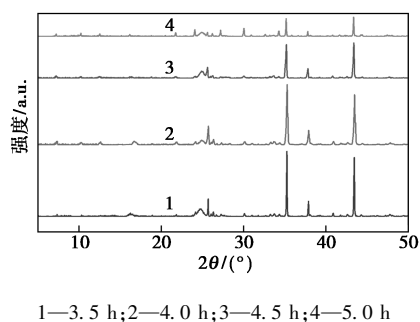


图 5 不同晶化时间 A 型沸石膜 XRD 图

从图 5 中可以看出,当晶化时间为 3.5 h 时,在 7.2、10.2、12.4°几乎没有太明显的峰,仅在 16.1°处有轻微“隆起”的 NaA 沸石的特征衍射峰,而在 4 h 后,随着晶化时间的延长,NaA 沸石膜的特征衍射峰逐渐增强,说明在该条件下成功合成了 NaA 膜。结合图 4 可以看出,不同时间下载体表面的晶体交互生长较好,从而形成致密的 A 型沸石膜,3.5 h 时形貌初有体现,在 4 h 时 NaA 沸石的形貌更为完整,膜层厚度较薄且连续、致密、平整,而且载体孔道未被堵塞,而当时间继续延长时,膜层连续性发生了

改变。

利用制备的 A 型沸石膜在 348 K 下渗透蒸发分离 90% 的乙醇溶液,不同晶化时间 NaA 沸石膜的渗透蒸发性能如表 1 所示。从表 1 中可以看出,合成时间为 4 h 时渗透通量为 2.56 kg/(m²·h),渗透测水质量分数为 99.99%。分离因子高说明膜层致密没有缺陷,较高的渗透通量说明膜的孔道内部没有被大量粒子堵塞^[17]。因此后续实验的晶化时间为 4 h。

表 1 不同晶化时间 NaA 沸石膜的渗透蒸发性能

晶化时间/h	通量/(kg·m ⁻² ·h ⁻¹)	渗透测水质量分数/%	分离因子
3.5	2.87	99.26	1199.38
4.0	2.56	99.99	>10000.00
4.5	2.73	97.55	357.79
5.0	2.84	97.26	319.01

3.3.2 晶化温度对 A 型沸石膜性能的影响

不同晶化温度制备的 NaA 沸石膜的 SEM 图如图 6 所示。

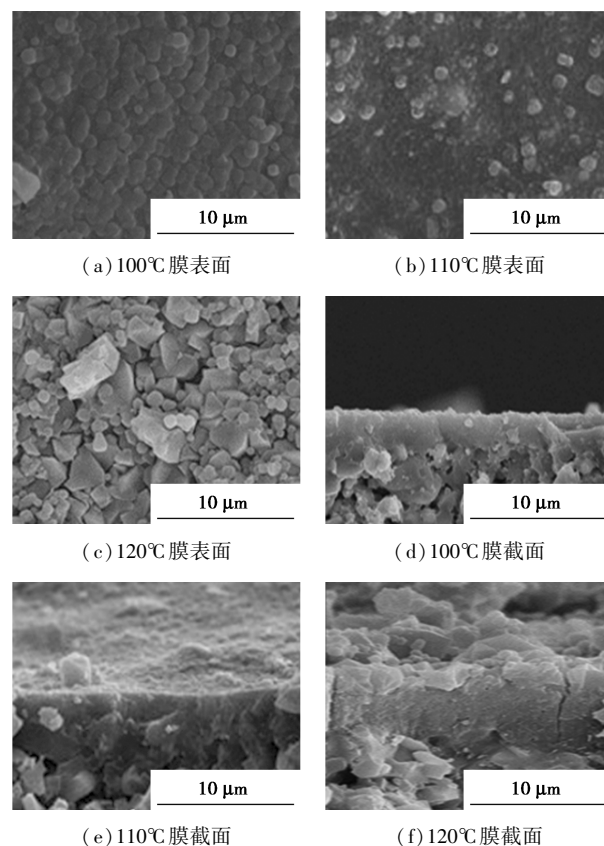


图 6 不同晶化温度的 A 型沸石膜 SEM 图

从图 6 中可以看出,当晶化温度为 100°C 时,膜层结构平整连续,且表面晶体结构符合 NaA 沸石晶

体的圆球形形貌,从截面图中也可以看出,膜层交互生长致密;随着温度的升高,在 110℃ 的合成温度下,膜层变厚,表面出现很多未生长完全的晶体,但膜层没有过大缺陷;当温度升高至 120℃ 时,从表面的 SEM 图可以看出,NaA 沸石的晶体出现了转晶,基本看不到完整的 NaA 沸石晶体,且晶体交互性很差,有着明显的裂纹与缺陷,从截面图也可以看出,膜层表面不平整连续,且出现了裂缝。

不同晶化温度制备的 NaA 沸石膜的 XRD 图如图 7 表示。

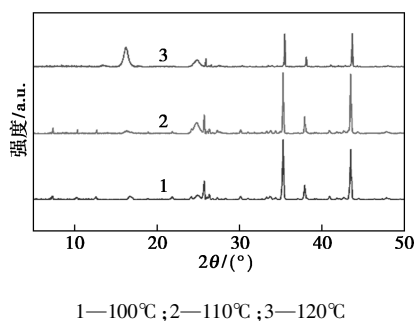


图 7 不同晶化温度的 A 型沸石膜 XRD 图

从图 7 中可以看出,100℃ 时均出现了 NaA 沸石膜的明显特征衍射峰,而过高的温度不利于 NaA 沸石膜的生长,出现了其他晶体的杂峰,这从图 6 中也得到了证实。

不同晶化温度 NaA 沸石膜的渗透蒸发性能如表 2 所示。从表 2 中可以看出,随着晶化温度的升高,NaA 沸石膜更为致密连续,膜的渗透蒸发性能也随之提高,主要原因是沸石膜的结晶度以及膜层的致密性得到提高;而当温度继续升高时,通量和分离因子都有所下降,主要原因是膜层厚度较大,造成水分子无法透过。因此,本实验最佳晶化温度选择 100℃。

表 2 不同晶化温度 NaA 沸石膜的渗透蒸发性能

晶化温度/ ℃	通量/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	渗透侧水 质量分数/%	分离 因子
100	2.56	99.99	>10000.00
110	2.89	99.07	958.74
120	4.99	82.68	42.96

3.4 操作条件对 A 型沸石膜渗透蒸发性能的影响

3.4.1 温度对 A 型沸石膜渗透蒸发性能的影响

保持乙醇溶液质量分数不变,在不同温度下对溶液进行加热,考察 NaA 沸石膜在不同条件下的性能,结果如图 8 所示。

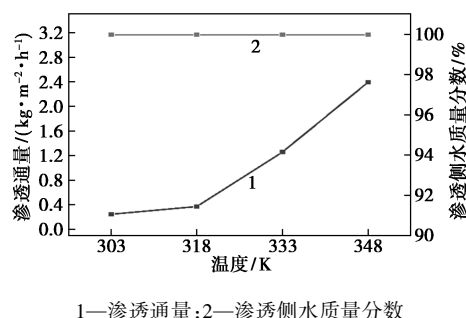


图 8 不同温度下 A 型沸石膜渗透蒸发性能

由图 8 中可以看出,当原料温度从 303 K 升至 348 K 时,渗透通量从 $0.09 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 升至 $1.54 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,渗透侧水质量分数保持在 99.9% 以上。随着溶液温度的升高,渗透通量不断增加,原因是当温度升高时,溶液中分子热运动加剧,更容易透过 NaA 沸石膜,同时载体孔道较大,有利于水分子的透过,同时膜层表面的渗透阻力随着 Re 的增大,极化现象减弱。温度上升后,膜层渗透侧水质量分数仍大于 99.9%,说明乙醇与水的选择比较好,乙醇分子不会由于热运动的加剧而透过膜层,表明 A 型沸石膜的致密性较好,能起到筛分作用。

3.4.2 A 型沸石膜渗透蒸发稳定性测试

在 75℃ 条件下,A 型沸石膜渗透蒸发分离 90% 乙醇溶液时有着较高的分离因子和通量,但是需要进一步考察 NaA 沸石膜的性能,因此将其用于氯化钠溶液的测试,结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,经过 144 h 的测试,A 型沸石膜的渗透通量先降低后趋于稳定,渗透通量由 $2.62 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 降至 $2.04 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$;整个测试过程中渗透侧水质量分数保持在 99.9% 以上。

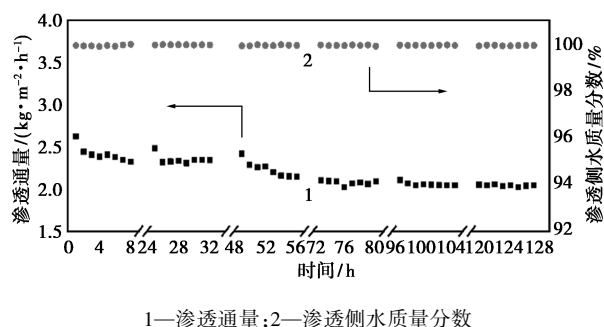


图 9 A 型沸石膜渗透蒸发稳定性测试

4 结论

(1)通过调节不同铝源进行 NaA 沸石分子筛的合成,在铝源为铝酸钠、温度 373 K 下晶化 12 h 可成功制备尺寸约为 700 nm 的 A 型沸石。

(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)