

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.05.009

轨道车辆用纤维增强酚醛发泡材料研制

李鹏飞¹, 周洲², 王宇鹏², 林立钊², 王明星²

(1. 中车长春轨道客车股份有限公司, 长春 130000; 2. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412000)

摘要: 为提高酚醛发泡材料的力学性能、阻燃性能, 满足轨道车辆地板产品应用需求。采用微球发泡及纤维增强技术通过热压成型研制了轨道车辆用高阻燃酚醛发泡材料板材, 采用单因素试验方法, 研究了初始固化温度、发泡剂、阻燃剂以及发泡材料密度等材料性能的影响。结果表明, 初始固化温度在 140℃ 左右时能使发泡剂球体保留完好, 含水率得到有效控制, 避免板材分层; 发泡剂质量分数为 10% 时, 能获得较好的发泡厚度与均匀性; 聚磷酸铵 APP-102 阻燃剂与酚醛树脂匹配更好, 在质量分数达到 3% 时, 能明显降低材料的热释放速率与烟密度, 达到 EN45545-2-2013 R1 的 HL3 最高防火等级; 当发泡材料密度达到 200 kg/m³ 以上时, 材料平拉、平压强度均高于 4 MPa, 并通过了 570 万次疲劳测试, 能满足轨道车辆地板的使用要求。

关键词: 酚醛发泡材料; 微球发泡; 阻燃; 热压成型

中图分类号: TQ320.72+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)05-0050-06

Research and Manufacturing of Fiber Reinforced Phenolic Foam Material for Rail Vehicle

Li Pengfei¹, Zhou Zhou², Wang Yupeng², Lin Lidian², Wang Mingxing²

(1. CRRC Changchun Railway Vehicles Co., Ltd., Changchun 130000, China; 2. Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412000, China)

Abstract: In order to improve the mechanical strength and flame retardancy of phenolic foam materials and meet the application requirements of rail vehicle floor products, a high flame retardant phenolic foam material plate for rail vehicles was developed by using microsphere foaming and fiber reinforced technology through hot pressing. The effects of initial curing temperature, foaming agent, flame retardant and foam material density on the properties of the foam material were studied by single factor test. The results show that when the initial curing temperature is about 140℃, the foaming agent sphere can be kept intact, the water content can be effectively controlled and the delamination of the plate can be avoided. Good foaming thickness and uniformity can be obtained when the content of foaming agent is 10 wt%. Ammonium polyphosphate APP-102 flame retardant is better matched with phenolic resin, when the APP-102 content reaches 3 wt%, it can significantly decrease the heat release rate of the material and reduce the smoke density, reaching the highest fire protection level of EN45545-2-2013 R1 HL3. When the foam material density is above 200 kg/m³, the flat tensile strength and flat compressive strength are higher than 4 MPa, and 5 700 thousand fatigue tests are passed, which can meet the requirements of rail vehicle floor.

Keywords: phenolic foam material; microsphere foam; flame retardant; hot pressing

随着轨道车辆的持续发展, 对其舒适、轻量化、阻燃等要求日益提高^[1-3], 特别是“碳达峰、碳中和”^[4-5]的重申, 对车辆产品的结构功能一体化也提出了新的需求, 即满足力学使用要求外, 还要满足轻量化、隔热等节能减排的指标需求。传统的轨道交通车辆地板采用铝蜂窝夹芯材料, 不仅质量偏大, 同

时还存在隔热性能较差、隔声偏低的缺点。纤维增强酚醛发泡材料作为近几年被关注的轨道车辆用材料, 不仅能提供高的力学性能与具有优异 FST (燃烧、防烟、防毒) 特点的阻燃性能^[6-7], 还能提供良好的隔热、隔声性能与轻量化减重优势^[8-9], 是一种结构功能一体化的新型复合材料。

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFB1201604)

通信作者: 周洲, 高级工程师, 博士, 主要从事轨道交通复合材料轻量化研究

收稿日期: 2022-02-22

引用格式: 李鹏飞, 周洲, 王宇鹏, 等. 轨道车辆用纤维增强酚醛发泡材料研制 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(5):50-55.

Li Pengfei, Zhou Zhou, Wang Yupeng, et al. Research and manufacturing of fiber reinforced phenolic foam material for rail vehicle[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(5):50-55.

传统的酚醛发泡材料一般采用低沸点烷烃类发泡剂^[10-11],由于没有增强体的支撑,泡体强度全部依靠酚醛树脂支持,故材料力学性能很低,且容易掉粉,主要用在建筑保温等产品上。目前提高酚醛泡沫强度的方式主要以天然纤维、玻璃纤维(玻纤)及其它纤维材料进行改性,其中玻纤改性酚醛发泡材料的综合性能最为显著^[12]。卢杰等^[13]研究了玻纤含量及长度对酚醛泡沫压缩性能的影响,研究表明,当纤维长度为3 mm,质量分数为5%时,玻纤对酚醛泡沫的增强效果最佳,比压缩强度增加21%。Choe等^[14]研究了一种新的微波发泡形式,即采用微波使酚醛树脂中的极性分子产生剧烈振动后迅速生热而固化,提高了发泡的均匀性,同时引入了玻纤来提高泡沫的力学性能。Zhou等^[15]将玻纤编织成毡作为酚醛泡沫的增强材料,酚醛泡沫制品的拉伸强度、压缩强度、冲击强度均有提高,玻纤毡改性后的酚醛泡沫制品的膨胀系数和损耗模量降低,储能模量提高,随着玻纤含量的提高,玻璃化转变温度基本不变。孟凡帅等^[16]采用玻纤毡改性酚醛泡沫,以一种硅硼杂化酚醛树脂作为基体,显著提高了泡沫的耐火烧蚀性能,并成功应用在高铁的顶板产品上,但该材料层间的性能较低,平拉与平压强度小于2 MPa。

笔者为使酚醛泡沫达到铝蜂窝地板高强度的要求,从结构上重新定义纤维增强酚醛发泡材料,采用多层叠合发泡模压的结构,合理利用玻纤各向异性的特点,避开了层间性能较差的缺点,设计了一种纤维增强酚醛发泡材料。深入研究初始固化温度、发泡剂、阻燃剂以及发泡材料密度等对该材料性能的影响,并选取优化后的材料制成地板,测试了地板的疲劳性能,研究成果可为轨道用纤维增强酚醛发泡材料的应用提供技术支持。

1 实验部分

1.1 主要原材料

酚醛树脂:黏度为500 mPa·s,含水量22%,pH值8.6,固含量69.6%,凝胶时间为100 s(150℃),自制;

微球发泡剂:Nouryon 920 DU 80,微球平均直径为18~24 μm,起始发泡温度为120~130℃,峰值发泡温度为160~170℃,阿克苏诺贝尔粉末涂料(苏州)有限公司;

玻纤毡:E50,面密度50 g/m²,泰山玻璃纤维有限公司;

阻燃剂聚磷酸铵(APP-102)和甲基膦酸二甲酯(DMMP):市售;

双组分聚氨酯粘合剂:2053,上海汉司实业有限公司;

环氧面板:厚度1 mm,面密度2 kg/m²,自制。

1.2 主要设备及仪器

扫描电子显微镜(SEM):EVO-18型,卡尔蔡司光学(中国)有限公司;

水分测定仪:HE83/02型,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;

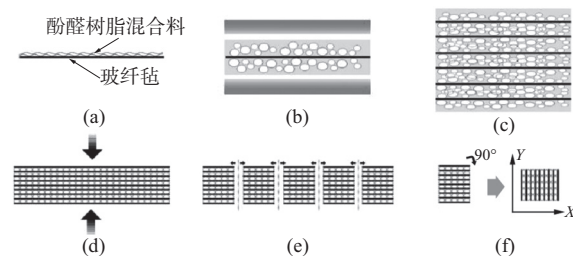
电子万能试验机:GP-TS2000S型,深圳高品检测设备有限公司;

热压机:600T JH/3.8型,无锡锦和科技有限公司;

涂布预固化设备:STB1300型,中山松德新材料装备有限公司。

1.3 材料设计

笔者采用一种单层微球发泡技术,通过多层发泡预浸料叠加热压的形式,制得所需的纤维增强酚醛发泡材料,这种形式与传统的酚醛发泡材料具有很大区别,具有发泡稳定、强度高,不易掉粉的优势。其成型过程如图1所示。首先将一定量的混合发泡剂、阻燃剂的酚醛树脂胶液涂覆在玻纤毡上进行浸渍,通过加热发泡与树脂的初步固化形成酚醛发泡预浸料,将多层发泡预浸料叠放后在一定压力与温度下固化。所压制的板材层间强度通常较低,不能承受较大的垂向压缩、拉伸与剪切力。因此,在性能测试与应用时将压制好的板材垂向切割进行了90°翻转,如图1f所示,翻转后的泡沫在Y方向上能承受较大的拉、压应力。



a—浸渍; b—加热发泡; c—叠放; d—压制;

e—泡沫切条; f—泡沫翻转90°使用

图1 纤维增强酚醛泡沫成型过程

1.4 实验设计

将混合好的酚醛树脂胶液通过涂布预固化设备均匀涂布在玻纤毡上,使其面密度控制在180 g/m²左右。涂覆树脂胶液的玻纤毡以3 m/min的速

度经过一定温度的涂布设备烘道,经发泡与初步固化形成发泡预浸料片材。最终将多层发泡预浸料片材堆叠后以 4 MPa 压力在 130℃ 热压机上制成所需板材,玻纤质量分数为 30% 左右。其中关键的影响因素为烘道的初始固化温度、发泡剂含量、阻燃剂含量、发泡材料密度。采用单因素的方法研究各因素对材料的影响,采用的因素与参数列于表 1。表 1 中下划线参数为参考基准,即在研究一种因素的参数时,其它因素的参数采用下划线参数。

表 1 实验用因素及参数

序号	因素	参数
1	初始固化温度/℃	120, 130, <u>140</u> , 150
2	发泡剂质量分数/%	6, 8.5, <u>10</u> , 12
3	阻燃剂质量分数/%	1, <u>3</u> , 6, 10
4	发泡材料密度/(kg·m ⁻³)	100, 160, <u>200</u> , 260

1.5 性能测试

发泡预浸料含水率测试: 取 50 g 发泡预浸料样品,放置于水分测定仪中在 80℃ 烘干 1 h,称量其质量,测出含水率;

平压、平拉性能按照 GB/T 1453-2005 与 GB/T 1452-2005 测试,测试速度均为 2 mm/min;

阻燃防火性能按照 UL 94-2009 与 EN45545-2-2013 R1 测试;

疲劳性能按照 UIC56-1990 测试,样品尺寸为 1 m×1 m×18 mm,在 10 Hz 频率下,振动 570 万次;

发泡剂球体直径测量: 将酚醛发泡预浸料裁剪成 10 mm×10 mm×2 mm 样片,通过表面喷金处理后在 SEM 下进行放大观测。

2 结果与讨论

2.1 初始固化温度的选择

初始固化温度作用在树脂涂覆玻纤毡上的后一个阶段,起到了发泡剂膨胀以及树脂初步固化、加速水分等溶剂蒸发的作用,其中发泡剂的发泡状态与水分的含量直接影响了后续模压的质量与材料的性能。发泡预浸料在烘道中的运转时间大约 10 min。图 2 为发泡剂球体直径随初始固化温度的变化曲线。由图 2 可见,随着温度从 120℃ 开始升高,发泡剂球体逐渐膨胀,在 140℃ 时,直径达到最大,为 130 μm,相对于初始状态膨胀了 5~7 倍,如图 3 所示,球体膨胀饱满,且比较均匀;随着温度继续提高到 150℃,可以发现,虽然温度没有达到峰值发泡温度,但球体直径反而下降,如图 4 所示,大部分球体出现坍塌甚至破裂的情况。说明该发泡剂在接近峰值温度 160℃ 时(150℃)的保持时间不能

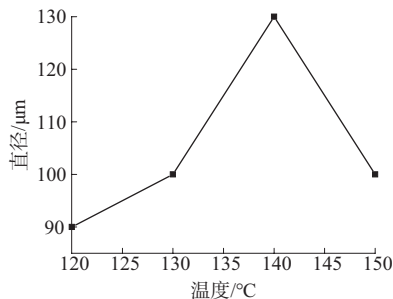


图 2 发泡剂球体直径随初始固化温度变化曲线

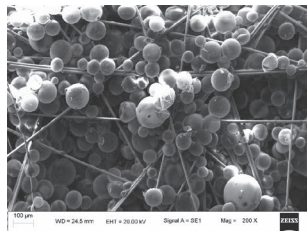


图 3 发泡剂球体在 140℃ 初始固化温度下的膨胀状态

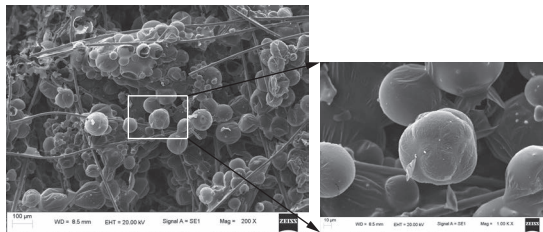


图 4 发泡剂球体在 150℃ 初始固化温度下的膨胀状态

超过 10 min,否则会出现发泡球体外壳软化过度后漏气或破裂的现象。

图 5 为初始固化温度对发泡预浸料含水率的影响。由图 5 可见,随着温度的提高,发泡预浸料中的水分逐渐减少,这样有利于后续板材的压制,这是因为过多的水分会导致板材在压制过程中出现分层,影响产品的质量,当温度未高于 130℃ 时,后续压制的板材出现了分层情况,因此,初始固化温度应选在 130℃ 以上。综合以上分析,初始固化温度应选在 140℃ 左右。

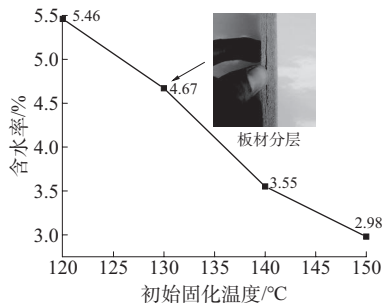


图 5 不同初始固化温度下发泡预浸料的含水率

2.2 发泡剂含量的选择

微球发泡剂的主要作用是使酚醛树脂充分发泡,降低其密度,使其具备一定的隔热、隔声的作用;

同时,能够将玻纤毡中的玻纤进行膨胀,充满整个板材中,增加其力学性能。图6为酚醛发泡预浸料发泡后的形态,其发泡厚度为 h 。较薄的发泡预浸料如果没有足够的压缩量,在压制过程中层间结合力较差,容易导致分层,通常厚度控制在2~3 mm为宜。图7为发泡厚度随发泡剂含量变化曲线。由图7可见,随着发泡剂质量分数从6%开始升高,发泡厚度逐渐提高,当到达10%时,发泡厚度达到最高2.35 mm,但随着发泡剂含量进一步增加,发泡厚度反而略微降低,其主要原因是在发泡过程中,发泡剂过量导致酚醛对发泡剂球体的包裹减少,发生了脱落现象,掉落在烘道中的泡沫增多,减少发泡球体在玻纤毡的粘附数量。因此,发泡剂的质量分数应控制在10%为宜。

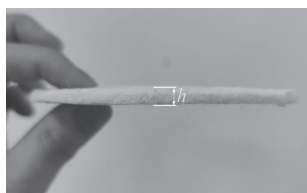


图6 酚醛发泡预浸料发泡后形态

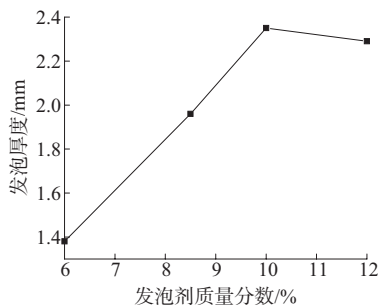


图7 不同发泡剂含量下发泡预浸料的发泡厚度

2.3 阻燃剂的选择

酚醛树脂分子链中含高密度芳环基,遇火成炭性明显,具有较高的防火性能。但由于加入了一种非阻燃的微球发泡剂,影响了酚醛本身的阻燃性能,因此需要提高成型后的发泡材料阻燃性能。选取了APP-102, DMMP两种阻燃剂对纤维增强酚醛发泡材料进行阻燃改性,然后进行了90°垂直燃烧试验,所得结果如图8所示。由图8可看出,与DMMP阻燃剂相比,APP-102与纤维增强酚醛发泡材料的匹配性更好,能提供更好的阻燃效果,当APP-102质量分数达到3%时,阻燃效果得到明显提升。

分别选取不加入阻燃剂以及含质量分数3% APP-102阻燃剂的酚醛发泡材料参照EN45545-2-2013 R1测试两者的防火性能,其结果列于表2。由表2可以看出,无阻燃剂的纤维增强酚醛发泡材

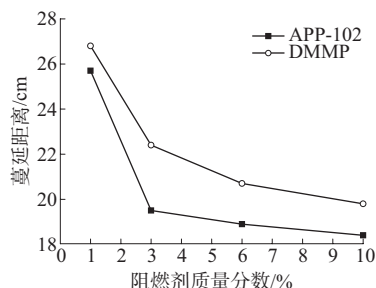


图8 不同阻燃剂的纤维增强酚醛发泡材料90°垂直燃烧试验结果

表2 加入APP-102前后纤维增强酚醛发泡材料防火性能

测试项	无阻燃剂	APP-102 (质量分数3%)
熄灭时的临界热流值/(kW·m ⁻²)	24.5	23.25
热释放速率/(kW·m ⁻²)	89.3	33.3
烟密度		
4 min 内最大值	190	20
4 min 总和	320	92
烟毒性		
4 min 时平均最大值	0.081 1	0.083 8
8 min 时平均最大值	0.079 3	0.088 6
防火等级判定	HL2	HL3

料防火等级只能达到HL2,这主要原因是其热释放速率高于60 kW/m²,烟密度4 min内最大值大于150,4 min总和大于300。而加入质量分数3% APP-102阻燃剂的纤维增强酚醛发泡材料在这3个测试项上得到明显降低,均满足防火等级HL3的要求,其它测试项没有明显变化。主要原因为APP-102阻燃剂与酚醛树脂的匹配度更高,提高了材料燃烧时的成炭性,降低了热释放速率与烟密度。

2.4 发泡材料密度的选择

纤维增强酚醛发泡材料的密度主要对其力学性能具有较大的影响,将180 g/m²发泡预浸料分别通过叠放6层、9层、11层、14层热压成厚度为10 mm左右的板材,进而分别获得密度为100,160,200,260 kg/m³的纤维增强酚醛发泡材料板材,如图9所示。通过切割后测试板材在Y方向(见图1)上的平拉与平压性能,其结果如图10所示。由图10可见,当发泡材料密度为100 kg/m³时,平拉强度为3.59 MPa,该性能远高于相同密度的其它树脂基发泡材料,例如聚对苯二甲酸乙二酯、聚氨酯等,这主要是在发泡材料中充满了由发泡剂撑开的玻璃纤维骨架结构;平压强度也在1.61 MPa,略高于相同密度其它树脂基发泡材料。随着材料密度的增加,平拉强度首先高于4 MPa,4 MPa是判定发泡材料是否可应用于轨道车辆地板的强度指标值,当密度达到200 kg/m³时,平压强度也达到了4.20 MPa,同时平拉强度达到5.92 MPa。因此,用于轨道车辆地板的纤维增强酚醛发泡材料的密度应选择200 kg/m³。

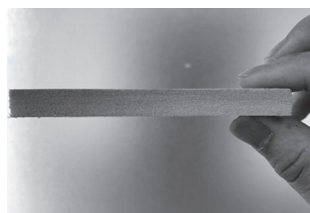


图9 纤维增强酚醛发泡材料板材

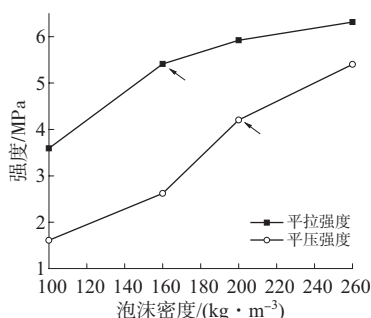


图10 不同密度的发泡材料板材平拉与平压性能

2.5 疲劳性能测试

地板疲劳性能是衡量产品是否能够满足车辆全寿命使用的关键指标之一。最终采用初始固化温度 140℃,发泡剂质量分数 10%,阻燃剂 APP-102 质量分数 3% 的条件制备纤维增强酚醛发泡预浸料,压制密度 200 kg/m³ 的板材,切成厚度 16 mm 的泡沫芯条,翻转 90° 后,与上、下各厚 1 mm 的环氧面板通过粘合剂复合成 18 mm 的酚醛发泡地板产品,如图 11 所示。将复合好的地板制成 1 m × 1 m 的样品,按照 UIC56-1990 疲劳测试标准进行 570 万次测试,频率为 2 Hz,加载力为 0~710.5 N,如图 12 所示,将地板样品放置在 1 m × 1 m 的金属框架上,框架宽度为 30 mm,采用三个面积为 100 mm × 100 mm 的加载头进行疲劳测试,通过测

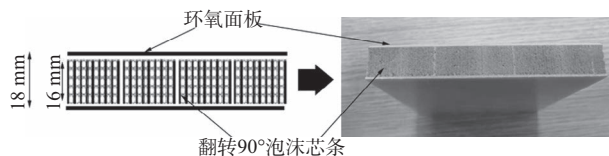


图11 酚醛发泡地板结构图

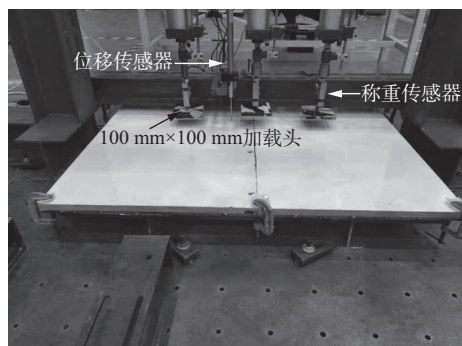


图12 疲劳试验

试后发现产品无明显变形、开裂以及脱胶,说明产品满足车辆全寿命的疲劳使用要求。

3 结论

(1) 初始固化温度对纤维增强酚醛发泡预浸料发泡剂大小、含水率具有显著影响,为保证发泡充分,热压板材不分层,在固化时间为 10 min 时,初始固化温度应选在 140℃ 左右,不应超过 150℃。

(2) 发泡剂含量主要影响发泡预浸料的发泡厚度,但过多的发泡剂并不利于发泡厚度的提升,反而增加成本的浪费,以及减少树脂对发泡球体的包裹,降低发泡厚度。

(3) 相比于 DMMP 阻燃剂,APP-102 阻燃剂与酚醛树脂具有更好的匹配性与阻燃提升优势,在其质量分数为 3% 时,酚醛发泡的防火性能达到 EN45545-2-2013 R1 的 HL3 最高防火等级。

(4) 发泡材料密度主要是通过压缩铺层的厚度所得到,与相同密度的其它发泡材料相比,制备的纤维增强酚醛发泡材料具有更高的力学性能,当密度为 200 kg/m³ 时,平拉强度达到 5.92 MPa,平压强度达到 4.20 MPa,并通过 570 万次疲劳试验,从而满足轨道车辆的力学性能使用要求。

参考文献

- [1] 朱亚军. 浅谈城市轨道交通车辆内装轻量化新材料的应用研究[J]. 绿色环保建材, 2017(8):84.
Zhu Yajun. Discussion on the application of new interior lightweight materials in urban rail vehicles[J]. Green Environmental Protection Building Materials, 2017(8):84.
- [2] 王德鹏,余黎明. 轨道交通车辆新材料应用前景分析[J]. 新材料产业, 2017(2):17-21.
Wang Depeng, Yu Liming. Application prospect analysis of new materials for rail transit vehicles[J]. Advanced Materials Industry, 2017(2):17-21.
- [3] 康强. 城市轨道交通车辆工业与内装设计研究[J]. 现代城市轨道交通, 2019(7):110-113.
Kang Qiang. Research on transit vehicle industrial and interior design[J]. Modern Urban Transit, 2019(7):110-113.
- [4] 丁爽,姜玲玲,林翎,等. 我国碳达峰碳中和标准化发展现状及对策研究[J]. 中国标准化, 2022(1):63-70, 75.
Ding Shuang, Jiang Lingling, Lin Ling, et al. Research on the development status and countermeasures of carbon peak carbon neutralization standardization in China[J]. China Standardization, 2022(1):63-70, 75.
- [5] 王永中. 碳达峰、碳中和目标与中国的新能源革命[J]. 学术前沿, 2021(7):88-96.
Wang Yongzhong. The targets of carbon peak and carbon neutralization and China's new energy revolution[J]. Frontiers,

- 2021(7):88–96.
- [6] 周洲,王昭,李师洁,等. 轨道车辆酚醛发泡地板结构设计与优化[J]. 塑料工业,2020,48(11):152–158.
- Zhou Zhou, Wang Zhao, Li Shijie, et al. Structural design and optimization of phenolic foamed floor for railway vehicles[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(11):152–158.
- [7] Fortini M, Granzotto N, Piana E. Vibro-acoustic characterization of a composite structure featuring an innovative phenolic foam core[J]. Applied Sciences, 9(7):1 276–1 293.
- [8] 王军晓,刘新民,潘炯玺,等. 夹心板材用硬质酚醛泡沫性能的研究[J]. 塑料科技,2005(2):24–26.
- Wang Junxiao, Liu Xinmin, Pan Jiongxi, et al. Study on properties of the rigid phenolic foam for sandwich sheet[J]. Plastics Science and Technology, 2005(2):24–26.
- [9] 周洲,蒋兴雷,熊俊清,等. 轨道车辆用酚醛发泡地板隔声特性[J]. 工程塑料应用,2019,47(9):103–108.
- Zhou Zhou, Jiang Xinglei, Xiong Junqing, et al. Sound insulation characteristics of phenolic foamed floor for railway vehicles[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9):103–108.
- [10] 杨彦峰,何继敏,陈同海,等. 玻璃纤维改性酚醛泡沫塑料的研究[J]. 工程塑料应用,2013,41(8):35–38.
- Yang Yanfeng, He Jimin, Chen Tonghai, et al. Research on glass fiber modified phenolic foam plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(8):35–38.
- [11] Yanng Yanfeng, He Jimin. Mechanical characterization of phenolic foams modified by short glass fibers and polyurethane prepolymer[J]. Polymer Composites, 2015, 36(9):1 584–1 589.
- [12] 田露,王斌,王琛,等. 纤维增强酚醛泡沫的研究[J]. 纺织科技进展,2017(1):24–27.
- Tian Lu, Wang Bin, Wang Chen, et al. Research progress in fiber reinforced phenolic foams[J]. Progress in Textile Science & Technology, 2017(1):24–27.
- [13] 卢杰,杨中甲,顾轶卓,等. 玻璃纤维增强形式对酚醛泡沫性能的影响[J]. 复合材料学报,2014,31(6):1 394–1 401.
- Lu Jie, Yang Zhongjia, Gu Yizhuo, et al. Effects of glass fiber reinforcement type on property of phenolic foam[J]. Acta Materialae Composite Sinia, 2014, 31(6):1 394–1 401.
- [14] Choe J, Kim M, Kim J, et al. A microwave foaming method for fabricating glass fiber reinforced phenolic foam[J]. Composites Structures, 2016, 152:239–246.
- [15] Zhou Jintang, Yao Zhenjun, Chen Yongxin, et al. Thermomechanical analyses of phenolic foam reinforced with glass fiber mat[J]. Materials and Design, 2013, 51:131–135.
- [16] 孟凡帅,卢海超,刘闯,等. 高阻燃性酚醛发泡材料在动车组上的应用[J]. 中国新技术新产品,2018(12):23–27.
- Meng Fanshuai, Lu Haichao, Liu Chuang, et al. Application of high flame retardant phenolic foam material in EMU[J]. New Technology & New Products of China, 2018(12):23–27.
- Yu Sanchuan, Gao Congkai. Immersion precipitation phase inversion membrane[J]. Membrane Science and Technology, 2000, 20(5):36–41.
- [17] Zoumpouli G A, Yiantsios S G. Hydrodynamic effects on phase separation morphologies in evaporating thin films of polymer solutions[J]. Physics of Fluids, 2016, 28(8):782–786.
- [18] Felinia. Application of Membrane technologies for biomolecules separation and purification by affinity binding to specific ligands[D]. Singapore:National University of Singapore, 2011.
- [19] Zhang L, Cui Z Y, Hu M Y, et al. Preparation of PES/PSF blend ultrafiltration membranes with high performance via H₂O-induced gelation phase separation[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 540:136–145.
- [20] 吴云,张宇峰,杜启云,等. 含有不同小分子添加剂的聚砜铸膜液的流变性研究[J]. 天津工业大学学报,2004,23(4):32–36.
- Wu Yun, Zhang Yufeng, Du Qiyun, et al. Research on properties of polysulfone fluids with small molecular additives[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2004, 23(4):32–36.
- [21] Husain S, Koros W J. Macrovoids in hybrid organic/inorganic hollow fiber membranes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(5):2 372–2 379.
- [22] Peng N, Chung T S, Wang K Y. Macrovoid evolution and critical factors to form macrovoid-free hollow fiber membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 318:363–372.

(上接第14页)

- [12] 王广东,胡小玲,管萍,等. 溶剂/非溶剂组合对聚醚砜分离膜结构与性能的影响[J]. 材料导报,2006,20(1):132–134.
- Wang Guangdong, Hu Xiaoling, Guan Ping, et al. The effect of solvent/nonsolvent pair on the structure and properties of the polyethersulfone membranes[J]. Materials Review, 2006, 20(1):132–134.
- [13] Lin K Y, Wang D M, Lai J Y. Nonsolvent-induced gelation and its effect on membrane morphology[J]. Macromolecules, 2002, 35:6 697–6 706.
- [14] 王丽雅,钱欣,周勇,等. 铸膜液中水含量对聚砜超滤膜结构和性能的影响[J]. 水处理技术,2009,35(12):31–33.
- Wang Liya, Qian Xin, Zhou Yong, et al. The effect of water concentration in the casting solution on structure and properties of polysulfone ultrafiltration membranes[J]. Technology of Water Treatment, 2009, 35(12):31–33.
- [15] 王敏,王磊,王旭东,等. 非溶剂水添加对PVDF超滤膜结构和性能的影响[J]. 水处理技术,2012,38(9):13–16.
- Wang Min, Wang Lei, Wang Xudong, et al. Influence of water as a non-solvent addition on the structure and performance of PVDF ultrafiltration membrane[J]. Technology of Water Treatment, 2012, 38(9):13–16.
- [16] 俞三传,高从培. 浸入沉淀相转化法制膜[J]. 膜科学与技术, 2000, 20(5):36–41.