

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.09.005

硬质 PUR/膨胀蛭石复合保温材料的制备与性能

宋伟杉,王明杰,刘士瑞,陈瑶,高建民

(北京林业大学木质材料科学与应用教育部重点实验室,北京 100083)

摘要:采用一步法制备硬质聚氨酯(PUR)/膨胀蛭石(EM)复合保温材料,探讨了EM不同粒径(0.5~1, 1~3, 3~6 mm)以及不同填充比(5%,10%,20%,30%)对复合材料性能的影响。结果表明,EM的添加显著提高了硬质PUR/EM复合材料的压缩性能,当加入10%粒径为3~6 mm的EM时复合材料的压缩强度由0.12 MPa提高到0.36 MPa;随着粒径和填充比的增大,复合材料密度增大,泡孔直径减小;热导率低于0.05 W/(m·K)。当加入5%的粒径为1~3 mm的EM时,复合材料的热导率低至0.029 W/(m·K)。EM的添加提高了复合材料的阻燃效果,当加入30% EM(3~6 mm)时,极限氧指数增加了15%达到21.1%。

关键词:膨胀蛭石;硬质聚氨酯;复合保温材料;压缩强度;阻燃性能

中图分类号: TQ328.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)09-0022-06

Preparation and Properties of Rigid Polyurethane/Expanded Vermiculite Composite Thermal Insulation Material

Song Weishan, Wang Mingjie, Liu Shirui, Chen Yao, Gao Jianmin

(MOE Key Laboratory of Wooden Materials Science and Application, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Rigid polyurethane/expanded vermiculite composite insulation materials were prepared by one-step method. The effects of different particle sizes (0.5–1 mm, 1–3 mm, 3–6 mm) and filling ratios (5%, 10%, 20%, 30%) of expanded vermiculite on the properties of the composite were discussed. The results show that the compressive strength of composites increase from 0.12 MPa to 0.36 MPa when 10% of the expanded vermiculite (3–6 mm) are added. With the increase of particle size and filling ratio, the density of composite increase and the cell diameter decrease, and the thermal conductivity are lower than 0.05 W/(m·K). When 5% expanded vermiculite (1–3 mm) are added, the thermal conductivity of the composite are as low as 0.029 W/(m·K). The addition of expanded vermiculite improved the flame retardancy of the composites. When 30% expanded vermiculite (3–6 mm) are added, the LOI of composites increase by 15% to 21.1%.

Keywords: expanded vermiculite; rigid polyurethane; composite insulation material; compressive strength; flame retardancy

硬质聚氨酯(PUR)泡沫是隔热性较好的有机保温材料[热导率可达到0.017~0.025 W/(m·K)],制备简单,具有质轻、防潮、耐腐蚀、与基材的粘结性好等特点,在工业管道保温、建筑外墙保温等方面有着重要的应用前景^[1-2]。但由于PUR泡沫制品的压缩性能较差,且极易燃,其燃烧的极限氧指数(LOI)为17%左右,使其作为结构材料应用时受到

一定限制^[1,3]。

为提高硬质PUR泡沫材料的压缩性能和阻燃性,国内外学者进行了一系列相关研究。现有研究采用增强体对硬质PUR泡沫进行增强,主要有纤维增强、粒子增强及混杂增强^[1,4]。Yan Dingxiang^[5]等对比研究了基于石墨烯纳米片和碳纳米管的硬质PUR泡沫复合材料,发现硬质PUR/石墨烯纳米片

基金项目:北京市自然科学基金面上项目(6192020)

通讯作者:陈瑶,副教授,主要研究方向为木材节能干燥,生物质纤维综合利用 E-mail: ychen@bjfu.edu.cn

收稿日期:2019-06-17

引用格式:宋伟杉,王明杰,刘士瑞,等.硬质PUR/膨胀蛭石复合保温材料的制备与性能[J].工程塑料应用,2019,47(9):22-27.

Song Weishan, Wang Mingjie, Liu Shirui, et al. Preparation and properties of rigid polyurethane/expanded vermiculite composite thermal insulation material[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9): 22-27.

泡沫复合材料在力学性能和耐热性方面优于硬质 PUR/碳纳米管泡沫复合材料;Yang Zhenguo^[6]采用二氧化硅(SiO_2)和玻璃纤维混杂增强硬质 PUR 泡沫,结果表明,当 SiO_2 和玻璃纤维含量分别为 20% 和 7.8% 时,复合材料的拉伸强度最佳。但多数研究在提高硬质 PUR 泡沫力学性能的同时,保温性能下降较多,且石墨烯对泡沫的拉伸性能提升要远高于压缩性能。

提高 PUR 泡沫塑料阻燃性能最常用的方法是在合成阶段将添加剂、阻燃剂掺入泡沫基体中。常用添加型阻燃剂有聚磷酸铵(APP)^[7]、可膨胀石墨^[8-9]、甲基磷酸二甲酯(DMMP)等^[10]。Shen Mingyuan 等^[7]采用原位聚合技术合成一种 APP 和 4,4'-氧二苯胺甲醛(OF)树脂为核壳材料的微胶囊阻燃剂,LOI 达到 37%;周子健等^[9]以可膨胀石墨为阻燃剂,采用一步法制备硬质 PUR 泡沫/可膨胀石墨复合材料,研究表明,30 份可膨胀石墨使得复合材料垂直燃烧达到 UL94 V-1 级别,LOI 达到 25.2%。孙才英等^[10]等研究了阻燃剂 DMMP 对硬质 PUR 泡沫尺寸稳定性、力学、阻燃等性能的影响,研究发现 DMMP 提高了硬质 PUR 的阻燃性,降低了硬质 PUR 泡沫的压缩强度和弯曲强度。该方法操作简单,成本低,适合大规模生产^[8,11],但阻燃剂(如 APP)与 PUR 的相容性较差,在提高阻燃性的同时易导致材料力学性能下降。

膨胀蛭石(EM)是蛭石经过干燥、粉碎、筛分、锻造、膨胀等工序后制成的,具有质轻(密度 $60 \sim 160 \text{ kg/m}^3$),保温性好[热导率为 $0.04 \sim 0.12 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$],耐高温(熔点为 $1240 \sim 1430^\circ\text{C}$)、来源广、吸音好、化学稳定性好、成本低、对环境友好等特点,但其整体性较差,吸水率高。EM 应用广泛^[12-16]。EM 作为高温隔热材料具有潜在优势。方小林^[13]制备了酚醛树脂/EM 复合阻燃保温材料,具有良好的力学性能、保温性能及阻燃性能;S. Mucabit^[17]将 EM 作为添加剂加入粘土砖混合物中制备多孔粘土砖材料,研究发现 EM 增加了材料的孔隙度,使其热导率从 $0.96 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 降低到 $0.65 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$,压缩强度高于标准要求;Wang Fei 等^[18]通过在胶粘剂中添加 EM 制备了新型阻燃胶合板,结果表明,EM 在高温下可以形成一层保护层提高胶合板的阻燃性能。

综上所述,以 EM 改性硬质 PUR,有望解决

PUR 泡沫材料的易燃性问题,并可提高其力学强度。笔者以 EM 为填充物,采用一步法制备硬质 PUR/EM 复合保温材料,在保证材料保温性能的同时降低其制备成本,并提高复合材料的力学性能与阻燃性能。

1 实验方法

1.1 主要原材料

EM: 粒径分别为: $0.5 \sim 1, 1 \sim 3, 3 \sim 6 \text{ mm}$, 灵寿县光博矿产品加工厂;

聚醚多元醇(BY-4110): 工业级, 济宁百川化工有限公司;

聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI): PM200, 万华化学集团股份有限公司;

三乙烯二胺溶液(A33): 工业级, 万华化学集团股份有限公司;

硅油泡沫稳定剂: AK-8805, 工业级, 江苏美思德化学股份有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550, 山东优索化工科技有限公司。

1.2 设备和仪器

扫描电子显微镜(SEM): S-3400 型, 日本日立公司;

热导率测试仪: DRE-2C 型, 湘潭市仪器仪表有限公司;

万能力学试验机: WAW-1000C 型, 济南耐而试验机有限公司;

LOI 测定仪: YZS-8A 型, 北京鑫生卓锐科技有限公司;

增力电动搅拌器: DJ1C-120 型, 江苏金坛市江南仪器厂;

电热鼓风干燥箱: 101-1AB 型, 天津泰斯特仪器有限公司。

1.3 硬质 PUR/EM 复合保温材料的制备

先用 KH550 对 EM 进行偶联处理, 用乙醇溶解一定量的 KH550, 分别加入三种粒径 EM 颗粒后充分搅拌, 将处理后的 EM 取出, 自然晾干后置于 70°C 烘箱中干燥 4 h 备用。

采用一步法制备硬质 PUR 及硬质 PUR/EM 复合保温材料。按照表 1 所示配方, 将聚醚多元醇、催化剂、硅油、EM、交联剂和发泡剂加入 500 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 室温下用电动搅拌器搅拌 5 min 至混合均匀, 然后将聚合 MDI 快速加入烧杯中进行

搅拌,观察到有气泡产生泡体发白时将混合物立即注入模具中发泡,胀定成型即得到硬质 PUR/EM 复合材料。制得的泡沫放入 70℃烘箱中熟化 6 h 后脱模。聚醚多元醇、聚合 MDI、A33、交联剂、硅油、发泡剂分别为 100 份(质量份)、108 份、1 份、1 份、1.5 份、20 份。添加不同粒径 EM 及填充质量比(填充比为 EM 质量:助剂总量)如表 1 所示。

表 1 EM 的不同粒径和填充比例

试样	EM 粒径/mm	填充比/%
硬质 PUR	0	0
硬质 PUR/EM-a5	0.5~1	5
硬质 PUR/EM-a10	0.5~1	10
硬质 PUR/EM-a20	0.5~1	20
硬质 PUR/EM-a30	0.5~1	30
硬质 PUR/EM-b5	1~3	5
硬质 PUR/EM-b10	1~3	10
硬质 PUR/EM-b20	1~3	20
硬质 PUR/EM-b30	1~3	30
硬质 PUR/EM-c5	3~6	5
硬质 PUR/EM-c10	3~6	10
硬质 PUR/EM-c20	3~6	20
硬质 PUR/EM-c30	3~6	30

1.4 测试与表征

密度测试:将试样去皮后取其芯部,按 GB/T 6343-1995 制备 50 mm×50 mm×50 mm 的试样;

热导率按照 ISO 22007-2008 测试,测试温度为 25℃;

压缩强度按照 GB/T 8813-2008 测试,试样尺寸为 50 mm×50 mm×50 mm,每组 5 个试样,试验速度为 5 mm/min,取样品 10% 变形量时的测试值作为复合材料的压缩强度;

形貌分析:切取尺寸 10 mm×10 mm×1 mm 薄片,经过喷金处理后,采用 SEM 观察样品表面形貌,并用图像法计算平均泡孔直径;

LOI 测试:按照 GB/T 2406.2-2009,将试样切割成 10 mm×10 mm×120 mm 的试样,利用顶端点燃法测试材料的 LOI。

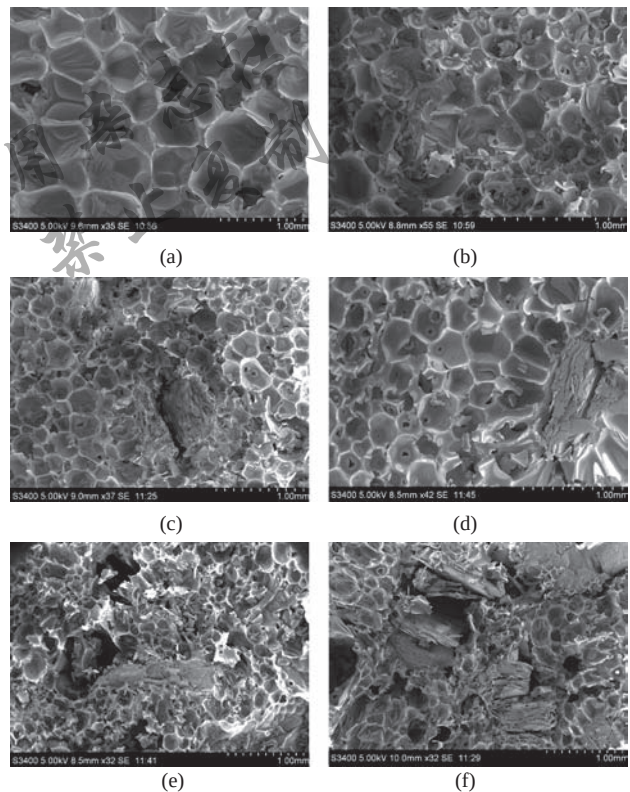
2 结果与讨论

2.1 EM 对硬质 PUR/EM 复合材料泡孔结构影响

硬质 PUR 泡沫和硬质 PUR/EM 复合材料的微观形貌如图 1 所示。由图 1a 可见,纯硬质 PUR 泡沫泡孔均匀,泡孔孔壁较为光滑完整,平均孔径为 559 μm。泡孔数量随着 EM 的加入增多,均匀性较差,且泡孔孔壁破裂较多,泡孔直径变小。

图 1b,图 1c,图 1d 是不同粒径 EM 填充比为 5% 时的泡孔结构图。

由图 1 可见,粒径 0.5~1 mm 的 EM 的加入对泡孔结构破坏明显,平均泡孔直径为 248 μm,这是由于相同填充比下蛭石数量增多导致的。图 1c,图 1e,图 1f 为相同粒径(1~3 mm)EM 不同填充比的泡孔结构图。随着 EM 填充比的增加,平均孔径逐渐减小,填充比为 30% 时平均孔径仅为 178 μm,均匀性较差泡孔孔壁破裂较多,主要是由于 EM 的填充比越大,EM 分散性越差,越来越多泡孔被 EM 堵塞,对泡孔结构破坏较大。发泡初期体系黏度增大,在一定程度上加快大分子链的增长速度和凝胶化的反应速度,缩短泡沫的固化时间,当气泡的增长未达到最大时基体就已交联成网络状结构,并形成固体泡沫,导致泡沫孔隙率降低,泡体平均孔径减小,单位面积内泡孔数量增多^[19]。



a—硬质 PUR;b—硬质 PUR/EM-a5;c—硬质 PUR/EM-b5;d—硬质 PUR/EM-c5;e—硬质 PUR/EM-b30;f—硬质 PUR/EM-b10

图 1 硬质 PUR 以及硬质 PUR/EM 复合材料泡孔 SEM 照片

2.2 EM 对硬质 PUR/EM 复合材料密度的影响

图 2 和图 3 分别为硬质 PUR/EM 复合保温材料密度和平均孔径变化图。由图 2、图 3 可看出,复合材料密度由于 EM 的加入明显增大,平均孔径随 EM 的加入而明显减小,密度与平均孔径呈负相关,孔径越小,密度越大。密度随填充比增大并非是呈线性增长,说明复合材料并不是单纯的物质累加。

复合材料的密度受到诸多因素影响,包括实验条件和反应物参数,制备过程中发现,随着粒径增大以及填充比的增加,固化成型后复合材料颜色明显加深。EM 的加入一定程度上填充了硬质 PUR 的泡孔,填充比的增加,硬质 PUR 泡沫越来越多泡孔被 EM 堵塞,发泡程度会变小,单位内泡孔数量也随之减少,孔壁变厚致使小泡不易合并形成大泡^[20],同时大量 EM 加入导致硬质 PUR 泡沫材料的密度增加。而随着 EM 粒径的增加,复合材料的密度有所下降,这是由于相同填充比情况下,EM 粒径越小,相同质量时 EM 体积越大,对泡孔影响较大,使硬质 PUR 发泡率降低,导致密度比较大,而在填充量较小时,EM 粒径对复合材料密度影响不大。随着填充比的增大,粒径小的对复合材料密度影响较大。

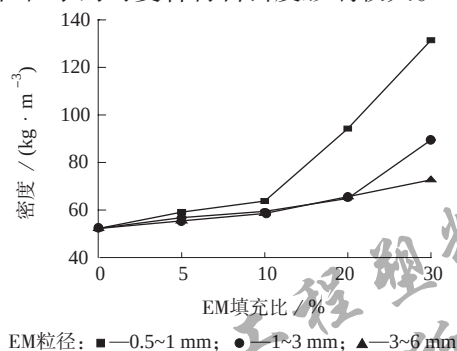


图2 不同EM的含量及粒径的硬质PUR/EM复合材料的密度

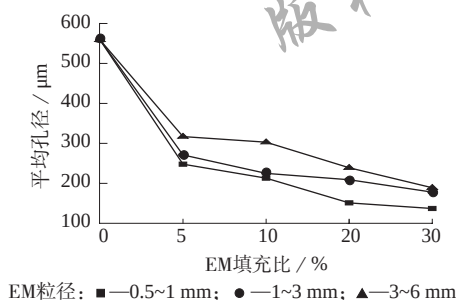


图3 不同EM的含量及粒径的硬质PUR/EM复合材料的孔径

2.3 EM填充比对硬质PUR/EM复合材料热导率影响

图4为不同EM的含量及粒径的硬质PUR/EM复合材料的热导率。由图4可以发现,随着EM的加入复合材料热导率整体呈增加趋势,当EM含量高于10%时复合材料的热导率迅速增大。主要原因是硬质PUR/EM复合材料的泡孔逐渐被EM堵塞,当EM含量偏低时,硬质PUR在发泡过程中互相挤压仍然能形成较为均匀致密的泡孔;当EM填充比超过10%时,硬质PUR受到EM挤压发泡越来越困难。由于EM的热导率为(0.04~0.12)W

/(m·K),纯硬质PUR材料热导率为0.031 W/(m·K),随着EM含量的增加,复合材料热导率由于EM的加入逐渐增大。随EM填充比增大,发泡不易形成大泡且泡孔尺寸较小。当EM填充比为30%时,复合材料的热导率仍不超过0.05 W/(m·K),保持好的保温隔热性能。当粒径为(1~3) mm的EM填充比为5%时,复合材料的热导率低至0.029 W/(m·K),低于纯硬质PUR材料的0.031 W/(m·K)。

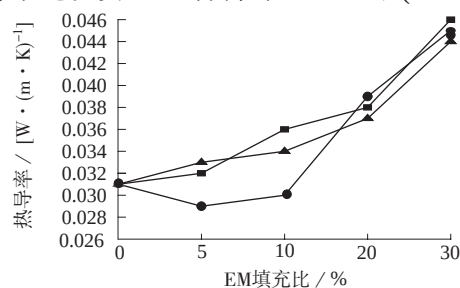


图4 不同EM的含量及粒径的硬质PUR/EM复合材料的热导率

2.4 EM对硬质PUR/EM复合材料压缩强度影响

图5为不同EM的含量及粒径的硬质PUR/EM复合保温材料的压缩强度。

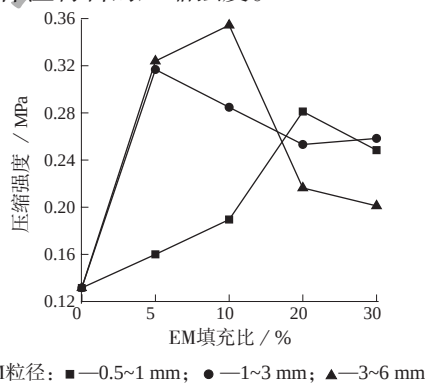


图5 不同EM的含量及粒径的硬质PUR/EM复合材料的压缩强度

由图5可以看出,随着EM的增加,复合材料的压缩强度明显增大。这是因为EM颗粒有增强剂的作用,在发泡过程中,EM堵塞到了硬质PUR泡沫泡体中,体系内部空隙不断变小,体系空间变得密实从而提高了压缩强度。压缩强度随填充比增加总体呈先增大后减小的趋势。填充比较小时,小粒径的EM会被包裹在泡孔中,主要受力结构仍然是硬质PUR基体,PUR的粒径较大时,压缩强度主要由硬质PUR基体与EM协同作用。当EM的填充比较大时,EM颗粒在混匀过程中分散性降低,导致泡沫塑料的发泡效果大幅下降,硬质PUR泡沫中的泡沫塌陷较严重,连接不紧密,粉化严重从而导致压缩性能下降。当填充比较小时,粒径大的压缩强度大;

当填充比大时,粒径大的压缩强度小。但总体来看,添加 EM 大大提高复合材料的压缩强度,且对于 1~3 mm 粒径的 EM,填充比为 5% 时复合材料的压缩强度达到 0.32 MPa,是纯硬质 PUR 的压缩强度的 2.4 倍;对于 3~6 mm 粒径的 EM,填充量为 10% 时复合材料的压缩强度达到最大值 0.36 MPa,是纯硬质 PUR 的压缩强度的 2.7 倍。

2.5 EM 对硬质 PUR/EM 复合材料阻燃性能影响

图 6 为硬质 PUR/EM 复合保温材料的 LOI。由图 6 可以看出,所制备的复合材料 LOI 在 18.5%~21.1% 之间,高于纯硬质 PUR 材料的 LOI (18.3%)。复合材料的 LOI 随 EM 填充比的增大而显著提高,当加入 5% EM (3~6 mm) 时,LOI 增加到 18.6%,当加入 30% EM (3~6 mm) 时,LOI 增加到 21.1%,这是由于 EM 是不可燃物,将 EM 填充到硬质 PUR 材料中会改善复合材料的阻燃性能。当 EM 填充比为 30% 时,加入 0.5~1 mm 粒径的 EM 的硬质 PUR/EM 复合材料的 LOI 最小为 20.5%,加入 1~3 mm 粒径的 EM 的硬质 PUR/EM 复合材料的 LOI 与之相差 0.2%,而 3~6 mm 粒径的 EM 的硬质 PUR/EM 复合材料则相差 0.6%,这说明当 EM 的填充比相同时,EM 的粒径对于硬质 PUR/EM 复合材料 LOI 的影响较小。

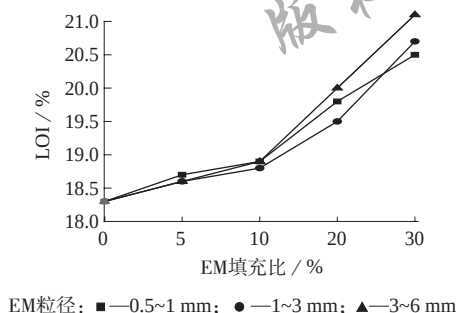


图 6 不同 EM 的含量及粒径的硬质 PUR/EM 复合材料的 LOI

3 结论

(1) 加入 EM 可以改善硬质 PUR/EM 复合材料的压缩强度,当加入填充比 10% 的 3~6 mm 的 EM 时,复合材料的压缩强度可增加到 0.36 MPa,是纯硬质 PUR 的 2.7 倍。

(2) EM 的加入可以提高硬质 PUR/EM 复合材料的阻燃性,填充比越大阻燃效果越好,当加入 30% EM (3~6 mm) 时,复合材料的 LOI 增加了 15% 达到 21.1%。

(3) 复合材料的密度随 EM 填充量的增加而明

显增大,泡孔平均直径随填充量的增加而减小,密度与泡孔平均直径有关,随孔径减小而增大;EM 的加入使泡孔直径明显减小且不均匀,泡孔孔壁破裂较多。

(4) 加入填充比 5% 的 1~3 mm EM 时,硬质 PUR/EM 复合材料的热导率低至 0.029 W/(m·K);EM 粒径对硬质 PUR/EM 复合材料热导率影响不大,加入 30% 的 0.5~1 mm 的 EM 时硬质 PUR/EM 复合材料的热导率最大为 0.046 W/(m·K),依然具有良好的保温性能。

参考文献

- [1] 鲍铮,刘钧,张鉴伟,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,2016,42(8):124-128,137.
Bao Zheng, Liu Jun, Zhang Jianwei, et al. Research progress on reinforcement for compressive property of rigid polyurethane foams[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 42(8):124-128, 137.
- [2] Zieleniewska M, Leszczyński M K, Szczepkowski L, et al. Development and applicational evaluation of the rigid polyurethane foam composites with egg shell waste[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 132:78-86.
- [3] 许黛芳. 高效阻燃硬质聚氨酯泡沫的制备及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017.
Xu Daifang. Preparation and properties of the efficient flame retardant rigid polyurethane foams[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017.
- [4] 刘元俊,冯永强,贺传兰,等. 玻璃微珠增强硬质聚氨酯泡沫塑料的压缩性能及热稳定性[J]. 复合材料学报,2006(2):65-70.
Liu Yuanjun, Feng Yongqiang, He Chuanlan, et al. Compressive properties and thermal stability of glass bead reinforced rigid polyurethane foams[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006(2):65-70.
- [5] Yan Dingxiang, Xu Ling, Chen Chen, et al. Enhanced mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foam composites containing graphene nanosheets and carbon nanotubes[J]. Polymer International, 2012, 61(7):1107-1114.
- [6] Yang Zhenguo, Zhao Bin, Qin Sanglu, et al. Study on the mechanical properties of hybrid reinforced rigid polyurethane composite foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(3):1493-1500.
- [7] Shen Mingyuan, Chen Weijun, Kuan Chenfeng, et al. Preparation, characterization of microencapsulated ammonium polyphosphate and its flame retardancy in polyurethane composites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2016, 173:205-212.
- [8] Shi Xingxing, Jiang Sihua, Zhu Jingyi, et al. Establishment of a highly efficient flame-retardant system for rigid polyurethane foams

- based on bi-phase flame-retardant actions[J]. RSC Advances, 2018, 8(18):9985-9995.
- [9] 周子健,姜浩浩,崔爱华,等. 硬质聚氨酯泡沫/可膨胀石墨复合材料制备及阻燃性能研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(9):108-112.
Zhou Zijian, Jiang Haohao, Cui Aihua, et al. Preparation and flame retardancy of rigid polyurethane foam / expanded graphite composites[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(9):108-112.
- [10] 孙才英,董子琳,董懿嘉,等. 阻燃剂甲基膦酸二甲酯对硬质聚氨酯泡沫性能的影响[J]. 塑料科技, 2017, 45(3):90-94.
Sun Caiying, Dong Zilin, Dong Yijia, et al. Effect of flame retardant dimethyl methylphosphonate on properties of rigid polyurethane foam[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(3):90-94.
- [11] 薛竹林,王亚凤,闫莉,等. 反应型含磷多元醇/APP复配阻燃聚氨酯泡沫的制备及性能[J]. 塑料科技, 2019, 47(5):31-36.
Xue Zhulin, Wang Yafeng, Yan Li, et al. Preparation and properties of peactive phosphorus containing polyol / APP flame retardant polyurethane foam[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(5):31-36.
- [12] 崔飞,颜龙,罗炼. 膨胀蛭石在防火涂料中的阻燃和抑烟作用[J]. 消防科学与技术, 2016, 35(5):668-671.
Cui Fei, Yan Long, Luo Lian. Effect of expanded vermiculite on flame retardancy and smoke suppression of fire retardant coating[J]. Fire Science and Technology, 2016, 35(5):668-671.
- [13] 方小林. 膨胀蛭石复合阻燃保温材料的制备与性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2016.
Fang Xiaolin. Study on preparation and properties of expanded vermiculite composite flame retardant thermal insulation material[D]. Tianjin :Tianjin Polytechnic University, 2016.
- [14] 习永广,彭同江. 膨胀蛭石/石膏复合保温材料的制备与表征[J]. 复合材料学报, 2011, 28(5):156-161.
Xi Yongguang, Peng Tongjiang. Preparation and characterization of expanded vermiculite / gypsum thermal insulation composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5):156-161.
- [15] El Mouzdahir Y, Elmchaouri A, Mahboub R, et al. Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment[J]. Powder Technology, 2009, 189(1):2-5.
- [16] Miao Zhao, Peng Tongjiang, Xi Yongguang, et al. Preparation of expanding vermiculite by chemical and microwave methods[J]. Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, 2010, 96:155-160.
- [17] Mucahit S. Influence of expanded vermiculite on physical properties and thermal conductivity of clay bricks[J]. Ceramics International, 2015, 41(2):2 819-2 827.
- [18] Wang Fei, Gao Zhenzhong, Zheng Min, et al. Thermal degradation and fire performance of plywood treated with expanded vermiculite[J]. Fire and Materials, 2016, 40(3):427-433.
- [19] Bian Xiangchen, Tang Jianhua, Li Zhongming, et al. Dependence of flame-retardant properties on density of expandable graphite filled rigid polyurethane foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(5):3 347-3 355.
- [20] 张志敏. 珍珠岩填充硬质聚氨酯泡沫材料的制备及其阻燃性的研究[D]. 武汉: 中南民族大学, 2012.
Zhang Zhimin. Preparation and study the flame retardant property of rigid polyurethane foam material filled with perlite[D]. Wuhan:South-Central Minzu University, 2012.
-
- (上接第 16 页)
- [11] 阳范文,尹朝辉,洗彩虹,等. PCL/CNTs 复合材料的性能[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(10):40-45.
Yang Fanwen, Yin Zhaohui, Xian Caihong, et al. Performance of PCL / CNTs composites[J]. Engineering Plastic Application, 2017, 45(10):40-45.
- [12] Phan D C, Jr D G G, Frank B P, et al. Biodegradability of carbon nanotube / polymer nan-composites under aerobic mixed culture conditions[J]. Science of the Total Environment, 2018, 639(15):804-814.
- [13] 陈建军,黄月文,梁彩珍,等. 功能化碳纳米管/环氧树脂多孔复合材料制备及电磁屏蔽性能[J]. 化工进展, 2018, 37(2):664-672.
Chen Jianjun, Huang Yuewen, Liang Caizhen, et al. Preparation and electromagnetic shielding performance of functionalized carbon nanotube / epoxy porous composites[J]. Chemical Industry Progress, 2018, 37(2):664-672.
- [14] 陆健. 碳纳米管/水性环氧形状记忆复合材料制备及其热冲击下热力耦合行为研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2018.
Lu Jian. Preparation of carbon nanotube / waterborne epoxy shape memory composites and thermal coupling behavior under thermal shock[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Science and Technology, 2018.
- [15] 刘大晨,刘策,汤琦. 多壁碳纳米管/三元乙丙橡胶复合材料的热电效应及其力学性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(1):129-132, 139.
Liu Dachen, Liu Ce, Tang Qi. Thermoelectric effect and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes / ethylene propylene diene monomer composites[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(1):129-132, 139.
- [16] Ma Y, Yan C, Xu H, et al. Enhanced interfacial properties of carbon fiber reinforced polyamide 6 composites by grafting graphene oxide onto fiber surface[J]. Applied Surface Science, 2018, 452(15):286-298.