

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.10.026

ZrO₂ 纳米粒子对 PI 膜气体渗透性能的影响

张鹏军¹, 丁保宏¹, 夏裴文¹, 王强¹, 臧树良², 邓桂春²

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001; 2. 泉州理工职业学院, 福建晋江 362269)

摘要: 采用溶胶凝胶法合成了纳米型 ZrO₂ 粒子, 按一定比例往均苯四甲酸二酐-4,4'-二氨基二苯醚 (PMDA-ODA) 型 PI 酸中添加二氧化锆纳米粒子制备出一系列不同物质的量比 (PI 酸 : ZrO₂) 的 PI-ZrO₂ 杂化膜。采用红外、热分析、场发射扫描电镜和全自动物理吸附仪对其进行表征, 并使用纯 CH₄、CO₂ 和 N₂ 在自制气体渗透性检测装置上检测杂化膜的气体渗透性能。结果发现 ZrO₂ 粒子均匀填充在 PI 内部形成有机-无机网状结构, 具有良好的热稳定性和气体渗透性能。当 PI 酸和纳米 ZrO₂ 粒子的物质的量比为 5 : 1 时, PI 杂化膜具有较高的气体选择性, CO₂、CH₄、N₂ 气体的渗透性系数分别为 69.44, 4.33, 13.64 10⁻⁵ L/(m² · s · Pa), CO₂/CH₄ 的分选因子为 16.04。相比于传统的 PMDA-ODA 型 PI 分离膜, CO₂、CH₄、N₂ 的渗透性系数增长为原来的 2.6, 8.0, 30.0 倍。

关键词: 二氧化锆; 纳米粒子; 气体渗透性能; 网状结构; 杂化膜

中图分类号: O 663 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)10-0132-05

Effect of ZrO₂ Nanoparticles on Gas Permeability of Polyimide Membrane

Zhang Pengjun¹, Ding Baohong¹, Xia Peiwen¹, Wang Qiang¹, Zang Shuliang², Deng Guichun²

(1. Ministry of chemical and Environmental Sciences, Liaoning shihua university, Fushun 113001, China;

2. Quanzhou Institute of Technology, Jinjiang 362269, China)

Abstract : Nano ZrO₂ particles were synthesized by sol-gel method. A series of PI-ZrO₂ hybrid membrane with different molar ratios (PI acid : ZrO₂) were prepared by adding ZrO₂ nanoparticles to PMDA-ODA-type polyimide acid. It was characterized by infrared, thermal analysis, field emission scanning electron microscopy and fully automatic physical adsorption instrument, and the gas permeation performance of the hybrid membrane was detected by pure CH₄, CO₂ and N₂ on the self-made gas permeability detecting device. The results show that ZrO₂ particles are uniformly filled in the polyimide to form an organic-inorganic network structure, which has good thermal stability and gas permeability. When the molar ratio of polyimide acid to nano-zirconia particles is 5 : 1, the polyimide hybrid membrane has high gas selectivity, and the permeability coefficients of CO₂, CH₄ and N₂ gases are 69.44, 4.33, 13.64 10⁻⁵ L/(m² · s · Pa) respectively, and the separation factor of CO₂/CH₄ is 16.04. Compared with the conventional PMDA-ODA type polyimide separation membrane, the permeability coefficients of CO₂, CH₄, N₂ are increased by 2.6, 8.0 and 30.0 times.

Keywords : zirconium dioxide ; nanoparticle ; gas permeability coefficient ; network structure ; hybrid membrane

聚酰亚胺 (PI) 分离膜材料是一类由芳香二酐和二胺单体通过缩聚反应合成的主链含有亚胺环的高效分离膜材料, 因其具有黄金一样的金黄色泽、良好的气体分离系数、很好的耐热性和力学强度, 俗称“黄金膜”, 随着二酐和二胺单体的结构不同, PI 膜材料对气体的分离性能具有较大的差异^[1-4]。相比于其他的有机高分子膜材料, PI 膜具有良好的耐热

性、化学稳定性、耐溶剂性能和良好的气体选择性, 但是传统的 PI 薄膜存在抗塑性差、气体渗透性能低、自由体积小等缺点, 极大阻碍了 PI 膜在混合气体分离领域的工业化应用, 因此通过一些方法 (改变 PI 膜结构、共聚和交联)^[5-7] 对 PI 膜进行改性成为了目前的研究热点。由于无机纳米粒子具有小体积、大比表面积可有效增大 PI 膜的自由体积, 使得

基金项目: “福建省清洁能源应用技术协同创新中心” 福建省教育厅项目 [2016-71]

通讯作者: 丁保宏, 副教授, 主要从事清洁能源生产 E-mail : dingbaohong2002@163.com

收稿日期: 2018-08-02

引用格式: 张鹏军, 丁保宏, 夏裴文, 等. ZrO₂ 纳米粒子对聚酰亚胺膜气体渗透性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(10):132-136.

Zhang Pengjun, Ding Baohong, Xia Peiwen, et al. Effect of ZrO₂ nanoparticles on gas permeability of polyimide membranes[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10):132-136.

无机杂化膜同时兼顾有机、无机材料的优异性能,因此无机有机共混改性成为了 PI 膜改性最有效方法之一。目前,对于 PI 膜的无机杂化改性研究最多的为无机硅、钛粒子与其共混改性^[8-10],研究发现由于无机离子的加入,大大降低了 PI 膜的热膨胀系数,从而提高了对气体的渗透性能。而对于 ZrO_2 改性 PI 膜分离性能的研究几乎没有。 ZrO_2 为白色无定型粉末,具有高熔点和低热膨胀系数等优点,因此笔者利用溶胶凝胶法制备了一系列不同 ZrO_2 含量 PI 杂化膜,并对其结构和气体渗透性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

均苯四甲酸二酐 (PMDA): $\geq 98.0\%$, 成都艾科达化学试剂有限公司, 使用前在真空干燥箱 130°C 干燥 6 h;

4,4'-二氨基二苯醚 (ODA): 分析纯, 成都艾科达化学试剂有限公司;

过氧化氢: 分析纯, 沈阳天罡化学试剂厂;

无水乙醇: 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂;

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

氨水: 分析纯, 沈阳天罡化学试剂厂;

N,N-二甲基乙酰胺 (DMAC): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

磁力搅拌器: HJ-4 型, 巩义市予华仪器有限责任公司;

四面湿膜制备器: SZQ 型, 东莞三和仪器制造厂;

箱式电阻炉: SX-4-10 型, 山东华鲁电热仪器有限公司;

红外显微光谱仪: FTIR-660+610 型, 国安捷伦科技有限公司;

热重-差热分析仪: Q600 型, 美国 TA 公司;

场发射扫描电镜 (FESEM): SU8010 型, 日本日立公司;

自动物理吸附仪: Autosorb-IQ2-MP 型, 美国康塔公司;

气体流量计: LZB-4 型, 宁波东驰测控技术有限公司;

渗透性系数检测装置: 实验室自制。

1.3 聚酰亚胺 (PI) 酸的合成

将 0.02 mol 的 ODA 溶解于 70 mL 的 DMAC 中, 在搅拌的条件下将等物质的量的均苯四甲酸二

酐分四次加入, 每次间隔 10 min 至完全溶解。在磁力搅拌器上室温密闭搅拌 4 h, 溶液逐渐变为淡黄色粘稠的 PI 酸液体, 将其放入冰箱备用。

1.4 纳米 ZrO_2 粒子的制备

首先将 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶解在质量比为 1 : 1 的无水乙醇和去离子水的混合溶液中制成浓度为 1 mol/L 的 Zr^{2+} 溶液, 再加入过氧化氢 [$n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) = 5 : 1$], 搅拌 30 min。待反应充分之后, 在剧烈搅拌下用胶头滴管缓慢加入氨水, 溶液逐渐变得透明, 之后在室温下陈化 48 ~ 72 h 形成湿凝胶, 将湿凝胶在 60°C 干燥后得到纳米 ZrO_2 粒子。

1.5 PI- ZrO_2 杂化膜的制备

利用超声波和机械搅拌将纳米 ZrO_2 粒子溶解在 DMAC 中形成 0.0401 g/mL 的均匀分散液。分散液按一定配比 [$n(\text{PI}) : n(\text{ZrO}_2) = 6 : 1, 5 : 1, 4 : 1, 3 : 1$] 加入到 PI 酸中, 并在磁力搅拌器上密闭剧烈搅拌 48 h, 制得混合均匀的 PI 酸- ZrO_2 铸膜液。

用四面湿膜制备器将不同配比的 PI 酸- ZrO_2 铸膜液在洁净的玻璃板上铺成 200 μm 的薄膜, 放入到箱式电阻炉中进行热亚胺化, 首先在 60°C 下热处理 4 h, 然后分别在 100, 200, 300°C 下热处理 1 h。自然冷却至室温后取出, 放入 80°C 的热水中小心的剥离、自然干燥得到 PI- ZrO_2 杂化膜, 分别标示为 N61, N51, N41, N31。

1.6 性能测试

(1) 采用红外显微光谱仪在室温条件下对杂化膜进行表征, 扫描光谱范围为 $1800 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

(2) 采用热重-差热分析仪在空气气氛下、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条件下进行热重-差热分析。

(3) 采用 FESEM 对纯 PI 膜和 PI- ZrO_2 杂化膜进行表面观察。

(4) 采用全自动物理吸附仪对 PI 膜和 PI- ZrO_2 杂化膜进行孔径分布表征。

2 杂化膜渗透性研究

使用渗透性系数检测装置进行气体渗透性实验, 在 0.02 MPa 的压差和室温的条件下, 使用纯甲烷、氮气和二氧化碳气体对 PI 膜进行渗透性和选择性的测定, 利用气体流量计来测定通过一定面积的膜的气体流量, 将气体流量通过公式 (1) 换算成甲烷、氮气和二氧化碳的渗透性系数, 然后通过公式 (2) 进而计算出 CO_2/CH_4 的分离因子。

$$P=Q/(A \cdot \Delta P \cdot 3600) \quad (1)$$

式中, P 为纯气体的渗透性系数, $10^{-5} \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$; Q 为通过膜的气体流量, L/h ; A 为气体通过的膜面积, m^2 ; ΔP 为膜两侧的压力差, Pa 。

$$\alpha_{ij}=P_i/P_j \quad (2)$$

式中, α_{ij} 为气体 i 和气体 j 的分离因子, P_i 为 i 纯气体的渗透性系数, P_j 为 j 纯气体的渗透性系数。

3 结果与讨论

3.1 材料组成

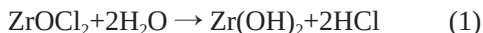
制备了 4 种不同 ZrO_2 含量的杂化膜材料,其组成见表 1,当膜材料中 ZrO_2 的含量增加时,膜材料变得不均匀,且当 $n(\text{PI})/n(\text{ZrO}_2) < 3:1$ 时,杂化膜的 CO_2/CH_4 的分离因子太低而失去研究意义。

表 1 PI-ZrO₂ 杂化膜的材料组成

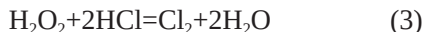
样品	PI : ZrO ₂	ZrO ₂ 质量分数 / %
N61	6 : 1	4.64
N51	5 : 1	5.47
N41	4 : 1	6.81
N31	3 : 1	8.88

3.2 锆溶胶的合成

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶于质量比为 1 : 1 的水和无水乙醇的混合水溶液时,主要发生水解和缩聚反应。4 个锆原子形成正方形且每个锆原子与 4 个 OH^- 和 4 个 H_2O 链接,以四聚物的形式存在于溶液中。四聚物失去一个质子进一步聚合形成含有 16 个锆原子的聚合物^[11]。



往溶液中加入双氧水使之与水解产生的 HCl 反应,除去其中的杂质离子氯离子。



由于双氧水的加入对 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的水解反应起促进作用,因此溶胶的形成和稳定与双氧水的加入量有关,当加入适量的双氧水时,对 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的水解起促进作用,并加快其聚合速度,制得的溶胶稳定性较好且溶胶粒子分布均匀。

表 2 锆溶胶的组成

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2O_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2O
14.4207g	7.5mL	18.28mL	25mL	19.75mL

3.3 杂化膜的红外光谱表征

图 1 中曲线 a, b 分别为 PI 和 PI-ZrO₂ 的红外光谱图。在图 1 中 a 曲线, $1775, 1713, 720 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别为 $\text{C}=\text{O}$ 基团的不对称、对称和弯曲针对的吸收峰, 1364 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{C}-\text{N}$

$-\text{C}$ 的伸缩振动峰, 566 cm^{-1} 处的尖锐吸收峰归属于 $\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 的面内弯曲振动吸收峰,其余大部分为骨架的吸收峰,由图 1a 曲线还可以看出, PI 酸的一些特征峰并没有出现,例如在 920 cm^{-1} 附近并没有出现 $-\text{COOH}$ 的吸收峰,在 1650 cm^{-1} 处也并没有出现 $\text{C}=\text{O}(\text{CONH})$ 的振动的吸收峰,这说明 PI 膜在 300°C 高温热处理下完全亚胺化。与图 1 中 a 曲线相比,图 1 中 b 曲线由于 PI 中引入 ZrO_2 的原因, $1713, 1364, 1112, 1086 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰均向低波数方向移动,分别移动到 $1712, 1362, 1111, 1086 \text{ cm}^{-1}$ 处, $\text{C}=\text{O}$ 基团和 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 基团的振动吸收峰均增强,而在 915 cm^{-1} 处和 582 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 915 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $-\text{COOH}$ 基团的特征峰,该吸收峰的出现说明 PI-ZrO₂ 在 300°C 热处理下并没有完全亚胺化,说明 ZrO_2 的加入使得 PI-ZrO₂ 杂化膜的热亚胺化温度升高,而 582 cm^{-1} 处的吸收峰则是 $\text{Zr}-\text{O}$ 键的特征吸收峰。因此,这些基团吸收峰的变化说明 ZrO_2 粒子和 PI 在热亚胺化过程当中发生了键联反应,与 PI 形成了一种新型有机-无机结构。

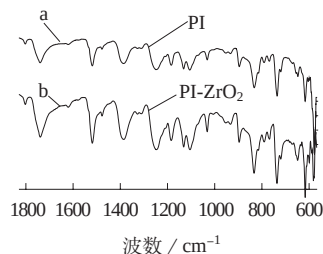


图 1 PI, PI-ZrO₂ 膜的红外光谱

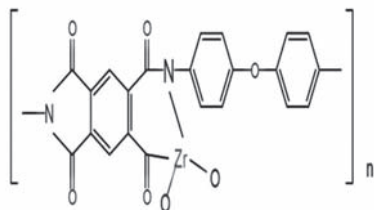
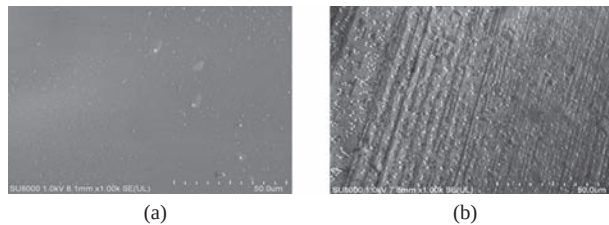


图 2 PI-ZrO₂ 杂化膜的可能结构

3.4 FESEM 观测结果

图 3 为 PI-ZrO₂ 杂化膜热亚胺化前后的表面 FESEM 图,其放大倍数均为 1000 倍。



a—热亚胺化前; a—热亚胺化后

图 3 PI-ZrO₂ 膜热亚胺化前后的 FESEM 图

由图 3 可知,白色颗粒为 ZrO_2 无机粒子,其余为 PI 酸。从图 3 可看出,杂化膜在热亚胺化前 ZrO_2 无机粒子随机分布在 PI 酸中,杂化膜经热亚胺化处理后, ZrO_2 无机粒子均匀镶嵌在 PI 高聚物中,与 PI 高聚物形成了一种纤维状的网状结构。该网状结构的形成大大增加了 PI 膜表面的微孔结构。

3.5 杂化膜的热重分析

图 4 为不同 ZrO_2 含量的 PI 杂化膜的热重微商曲线(其中 a, b, c, d, e 分别为 PI, N61, N51, N41 和 N31 样品),由图 4 可看出 PI- ZrO_2 杂化膜在 480°C 前内部结构基本保持完整,其热稳定性远远高于膜分离工业对温度的要求。从 480°C 开始,杂化膜开始热分解失重,在这一过程主要发生的是内部官能团的分解, 550°C 左右杂化膜的热分解速率达到最大, 600°C 左右热分解停止。随着 ZrO_2 含量的逐渐增加,热分解温度有所降低,这主要是由于无机粒子的加入破坏了聚合物原有的内部空间结构,无机粒子和聚合物形成了纤维状的新型结构所致。

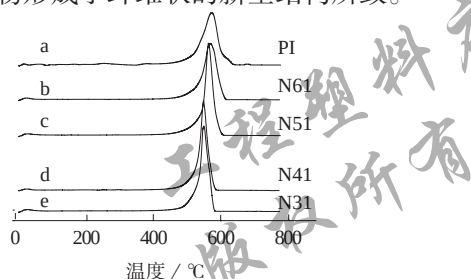


图 4 不同 PI 膜的热重微商曲线

3.6 ZrO_2 粒子对 PI 膜孔径的影响

图 5 为 PI(a) 和 PI- ZrO_2 杂化膜 (N61, N51, N41, N31 对应 b, c, d, e) 的孔径分布图。

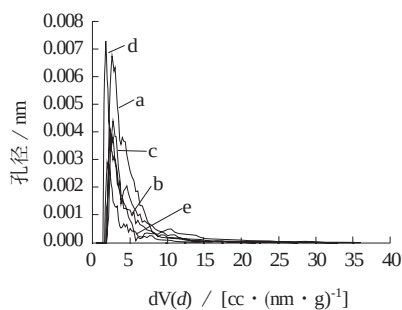


图 5 PI 和 PI- ZrO_2 杂化膜的孔径分布

从图 5 可看出,随着 ZrO_2 粒子的加入,PI 膜的孔径稍微有所减小,其孔径分布趋于均一化,这可能是由于 ZrO_2 无机粒子与 PI 形成新的网状结构有关。 ZrO_2 粒子的加入破坏了其原有结构,使之形成了一种新型网状结构,导致了孔径分布的降低和趋于均一化。

3.7 ZrO_2 对 PI 膜气体渗透性的影响

在 0.02 MPa 的压差和室温的条件下,分别使用纯甲烷、氮气和二氧化碳气体对 PI 膜进行渗透性和选择性的测定,测定结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着 ZrO_2 含量的增加, CO_2 , CH_4 , N_2 的渗透性也随着增大,相比于传统的 PMDA-ODA 型 PI 分离膜, CO_2 , CH_4 , N_2 的渗透性系数增长为原来的 2.6, 8.0, 30.0 倍。但是 CO_2 和 CH_4 两种气体的渗透性系数之比即分离因子却在减小。由图 6 可知, PI- ZrO_2 杂化膜对这三种气体均具有选择性, ZrO_2 无机粒子的加入使得 PI 膜对于 CH_4 和 N_2 的渗透性急剧增大,而对于 CO_2 的渗透性则增加缓慢,从而导致了 PI 气体分离膜对于 CO_2 和 CH_4 气体的分离因子的降低。这可能是由于 ZrO_2 无机粒子和 PI 分子相互作用形成有机-无机网状结构,从而限制了 PI 分子链的运动,降低了较小分子 CO_2 在 PI 膜内部的扩散速率。当 PI 酸和纳米 ZrO_2 粒子物质的量比为 5 : 1 时, PI 杂化膜具有较高的气体选择性, CO_2 , CH_4 , N_2 气体的渗透性系数分别为 69.44 , 4.33 , $13.64 \times 10^{-5} \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, CO_2/CH_4 的分离因子为 16.04。

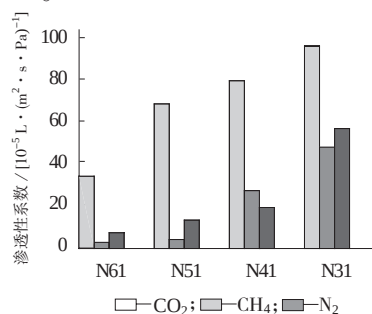


图 6 不同 PI- ZrO_2 膜的气体渗透性和选择性

4 结论

制备了四种不同 ZrO_2 含量的 PI- ZrO_2 杂化膜,并对杂化膜的微观结构进行了表征,同时测试了杂化膜的气体渗透性能。

(1) 采用溶胶凝胶法和热亚胺化法制备一系列的 PI- ZrO_2 杂化膜,并对其进行红外、热重、场发射扫描电镜和全自动物理吸附仪表征,表征结果显示该类无机杂化膜具有较高的热稳定性,可满足膜分离技术对分离温度的要求。

(2) 无机粒子 ZrO_2 的加入破坏了 PI 膜原有内部结构并形成了新的有机-无机网状结构,这种结构有利于氮气和甲烷这类直径较大的气体分子通过,从而大大增大了气体在 PI 膜内部的扩散系数。

(3) 随着无机粒子含量的增加,杂化膜的气体渗

透性能增大,分离选择性降低。

参考文献

- [1] Matsumoto K, Xu P, Nishikimi T. Gas permeation of aromatic polyimides. I. Relationship between gas permeabilities and dielectric constants[J]. Journal of Membrane Science, 1993, 81(1-2):15-22.
- [2] Stern S A, Mi Y, Yamamoto H, et al. Structure / permeability relationships of polyimide membranes. Applications to the separation of gas mixture[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1989, 27(9):1 887-1 909.
- [3] O'Brien K C, Koros W J, Husk G R. Polyimide materials based on pyromellitic dianhydride for the separation of carbon dioxide and methane gas mixtures[J]. Journal of Membrane Science, 1988, 35(2):217-230.
- [4] 祁喜旺, 陈翠仙. PI 气体分离膜 [J]. 膜科学与技术, 1996(2):1-7.
Qi Xi Wang, Chen Cuixian. Polyimide membrane for gas separation[J]. Membrane Science and Technology, 1996(2):1-7.
- [5] Kzuhiro T, Islam M N, Masayoshi K, et al. Gas permeation and separation properties of sulfonated polyimide membranes[J]. Polymer, 2006, 47:4 370-4 377.
- [6] 王茂功, 钟顺和. 6FDA-TMPDA-DABA / TiO₂ 杂化膜的制备、表征和气体渗透性能 [J]. 功能材料, 2006, 10(37):1 609-1 616.
Wang Maogong, Zhong Shunhe. Preparation, characterization, and gas separation properties of 6FDA-TMPDA-DABA / TiO₂ hybrid membranes[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 10(37):1 609-1 616.
- [7] Shao L, Chung T S, Goh S H, et al. Transport properties of cross-linked polyimide membranes induced by different generations of diaminobutane (DAB) dendrimers[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 238(1-2):153-163.
- [8] 吴军. 含硅聚酰亚胺的合成与性能研究 [D]. 武汉: 湖北大学, 2011.
Wu Jun. Synthesis and performance study of silicon containing polyimide[D]. Wuhan: Hubei University, 2011.
- [9] 张丽丽. 聚酰亚胺 / 梯形聚倍半硅氧烷杂化薄膜的微观结构和性能的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
Zhang Lili. Microstructure and properties of polyimide / ladder-like polysilsesquioxane hybrid films[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [10] 王茂功, 钟顺和. 聚酰亚胺 / TiO₂ 复合膜的制备、表征和气体渗透性测定 [J]. 无机材料学报, 2007, 22(1):148-152.
Wang Maogong, Zhong Shunhe. Preparation, characterization, and gas separation properties of polyimide / TiO₂ composite membranes[J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(1):148-152.
- [11] 宋芳芳, 郭兴忠, 程本军, 等. 锆溶胶的制备、稳定及氧化锆粉体的特性 [J]. 机械工程材料, 2006, 30(7):72-74.
Song Fangfang, Guo Xingzhong, Cheng Benjun, et al. The preparation, stability of zirconium sol and characteristics of ZrO₂ powder[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2006, 30(7): 72-74.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.com,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)

(上接第 131 页)

- [10] 吴志平, 胡楚云, 陈美琴, 等. 超细硼酸锌对 LDPE / IFR 体系热稳定性的影响 [J]. 塑料科技, 2008, 36(11):86-89.
Wu Zhiping, Hu Yunchu, Chen Meiqin, et al. Effects of ultrafine zinc borate on the thermal stability of LDPE / IFR system[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(11):86-89.
- [11] Wu Zhiping, Shu Wanyin, Hu Yunchu. Synergist flame retarding effect of ultrafine zinc borate on LDPE / IFR system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(6):3 667-3 674.
- [12] 赵伟, 王丽. 硼酸锌在 LDPE 阻燃中的协效作用 [J]. 塑料科技, 2006(1):40-43.
Zhao Wei, Wang Li. The synergism effect of the zinc borate on fire retardancy of low density polyethylene[J]. Plastics Science and Technology, 2006(1):40-43.
- [13] 范惠琳, 何伟, 姜莹莹, 等. 硼酸根插层水滑石对软质 PVC 性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39(4):10-14.
Fan Huilin, He Wei, Jiang Yingying, et al. Effect of the borate-intercalation LDHs on property of soft PVC[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(4):10-14.
- [14] 李超, 刘忠, 惠岚峰. 镁铝水滑石制备阻燃纸的研究 [J]. 中华纸业, 2011, 32(2):39-42.
Li Chao, Liu Zhong, Hui Lanfeng. Studies on preparation of fire-retardant paper with Mg-Al hydrotalcites as a flame retardant[J]. China Pulp & Paper Industry, 2011, 32(2):39-42.
- [15] 杨芳, 杨晶, 杨瑞霞, 等. LDPE / 剑麻纤维素微晶复合材料性能研究 [J]. 塑料科技, 2016, 44(6):23-27.
Yang Fang, Yang Jing, Yang Ruixia, et al. Study on properties of LDPE / SFCM composites[J]. Plastics Science and Technology, 2016, 44(6):23-27.