

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.07.023

OBSH/MMT 复合发泡剂制备方法^{*}

尹晓刚, 王野, 龚维, 陈卓

(贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵州省功能材料化学重点实验室, 贵阳 550001)

摘要: 采用水溶液插层法、胶体化改性法、超临界二氧化碳插层法三种方法将 4,4'-氧代双苯磺酰肼 (OBSH) 插层到钠基蒙脱土 (MMT) 层间, 制备 OBSH/MMT 复合发泡剂。通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、热失重 (TG)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 等方法对产品进行表征, 探究了不同插层方法对复合发泡剂中 OBSH 插层量、分解温度以及 MMT 形貌的影响。实验结果表明, 三种插层条件下 OBSH 均能成功插层至 MMT 中, 且制备方法能够影响复合发泡剂的插层效果及 MMT 形貌。水溶液插层法制备的复合发泡剂中 OBSH 含量最多, 为 12.2%, 胶体化改性法次之, 超临界二氧化碳插层法最少, 为 10.7%。同时可以得出超临界二氧化碳插层法更有利于改善 MMT 的团聚结构, 使得 MMT 变得蓬松、无序。

关键词: 4,4'-氧代双苯磺酰肼; 蒙脱土; 复合发泡剂

中图分类号: TQ314.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)07-0118-05

Preparation Method of 4,4'-Oxydibenzenesulfonyl Hydrazide / Montmorillonite
Composite Foaming Agent

Yin Xiaogang, Wang Ye, Gong Wei, Chen Zhuo

(School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University,

Key Laboratory of Functional Materials Chemistry of Guizhou Province, Guiyang 550001, China)

Abstract: Composite foaming agent were prepared by aqueous solution intercalation method, colloidal modification method and supercritical carbon dioxide intercalation method to insert 4,4'-oxydibenzenesulfonyl hydrazide (OBSH) into Na-montmorillonite (MMT). The products were characterized by FTIR, TG, X-ray diffraction and SEM. Under all three conditions, OBSH successful intercalation to MMT and significantly affect the morphology of MMT. OBSH content of aqueous intercalation is 12.2%, followed by colloid modification method, in the case of supercritical carbon dioxide intercalation, the OBSH content is 10.7%. The supercritical carbon dioxide intercalation MMT structure is more conducive to improving the reunion, so MMT become fluffy and more disorderly.

Keywords: 4,4'-oxydibenzenesulfonyl hydrazide; montmorillonite; composite foaming agent

4,4'-氧代双苯磺酰肼 (OBSH) 发泡剂为白色粉状固体, 分解温度为 150~160℃, 发气量为 125 mL/g。OBSH 具有发气量大、分解产物无毒无臭、无着色性, 广泛应用于各种橡胶、树脂中, 有万能发泡剂之称, 使用范围仅次于偶氮二甲酰胺 (AC 发泡剂) 和二亚硝基五次甲基四胺 (发泡剂 H)^[1]。OBSH 容易吸收空气中的水分, 因静电作用会发生团聚现象, 因此该类发泡剂在聚合物基体中较难分散。在使用 OBSH 作发泡剂时, 容易出现局部发泡剂含量过高, 集中发泡、泡孔破裂、并泡、泡孔尺寸和泡孔分布不均匀、产品质量下降等问题^[2]。

蒙脱土 (MMT) 是由硅氧四面体和铝氧八面体组成的 2:1 型层状硅酸盐粘土矿物, 具有膨胀性, 能够通过离子交换、吸附等方式使得有机分子进入

MMT 层间, 从而改善 MMT 的亲油性并提高其在聚合物中的界面粘接性能^[3]。通过插层法将 OBSH 插层到 MMT 层状结构中, 可以制备新型有机-无机复合发泡剂。MMT 层间的 OBSH 受到 MMT 片层的限域作用, 进而随 MMT 在基体材料中分布扩散而均匀分布, 可以解决纯 OBSH 局部发泡量过大、局部分解温度过热、聚合材料的黏度低与发泡温度不吻合等问题^[4]。同时, 复合发泡剂可同时获得发泡结构及层状硅酸盐结构, 能够赋予发泡材料粘土

^{*} 贵阳市白云区科技计划项目 (白科合同 [2014]2129), 贵州省科学技术基金项目 (黔科合 J 字 [2014]2129 号), 贵州省科技创新人才团队建设项目 (黔科合人才团队 [2014]4006 号)

联系人: 尹晓刚, 教授, 博士, 从事高分子助剂的研究

收稿日期: 2016-04-30

纳米复合材料的优点。李靖^[5]采用胶体化改性法制备得到 OBSH/MMT 复合发泡剂并探究了复合温度、浓度、时间等对插层效果的影响。将该复合发泡剂应用于环氧树脂中进行发泡,结果表明,该纳米复合发泡剂能够明显提高环氧树脂的各项性能。但胶体化改性法中 MMT 需经水化、酸化、超声辅助分离等过程,用时较长且操作繁琐,不利于工业化应用。

采用不同制备方法制备 OBSH/MMT 复合发泡剂,均需要将 OBSH 溶解于反应介质中并通过介质的传质作用将其插层到 MMT 层间,反应介质的溶解能力、传质速率对复合发泡剂的插层效果有明显的影响。基于此,对比研究三种不同制备方法对复合发泡剂插层效果的影响,有助于理解 OBSH 发泡剂在 MMT 中的分布分散行为,也为其它复合发泡剂的制备提供一定的实验基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

OBSH: 工业级,江西峡江县恒通助剂有限公司;

二甲基亚砜(DMSO): 分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;

四氯化碳: 分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;

氢氧化钠: 分析纯,上海化学试剂总厂;

钠基 MMT: 分析纯,阿拉丁试剂有限公司。

1.2 主要设备与仪器

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: IS5 型,美国 Thermofisher 公司;

热失重(TG)分析仪: Q10 型,美国 TA 公司;

X 射线衍射(XRD)仪: DX-2700 型,上海精密仪器仪表有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM): Quanta FEG250 型,美国 FEI 公司;

超临界二氧化碳反应釜: GSH-10 型,威海朝阳化工机械有限公司;

电子分析天平: AR1140 型,美国 OHAUS 公司;

集热式恒温磁力搅拌器: DF-1 型,上海屹尧仪器科技发展有限公司;

电热鼓风干燥箱: 101 型,天津泰斯特仪器有限公司;

高速离心机: TG-16 型,金坛市白塔新宝仪器厂。

1.3 OBSH/MMT 复合发泡剂的制备

(1) 水溶液插层法。

称取 0.25 g 的钠基 MMT 分散于 4 g 去离子水中,为了使 MMT 充分膨胀,将体系在 50℃ 的条件下,剧烈搅拌 30 min。然后称取 0.40 g 的 OBSH 溶解于 6 g DMSO 中形成透明的溶液,并将 OBSH 溶液加入到上述 MMT 体系中,50℃ 条件下剧烈搅拌 24 h。反应结束后,对体系进行离心,再用 DMSO、四氯化碳依次洗涤,将未插层到 MMT 中的 OBSH 除去。样品于 60℃ 下干燥 24 h,制备得到 OBSH/MMT 复合发泡剂。

(2) 胶体化改性法。

称取 1 g 的钠基 MMT 加入到 20 mL 的蒸馏水中,静止、水化 24 h 后用 5 mL 盐酸(1 mol/L)进行酸化,将酸化 4 h 的 MMT 洗至 pH=3~5 后,分散于 20 mL 蒸馏水中,再加入 10 mL DMSO,制备得到 MMT 胶体。称取 0.8 g 的 OBSH 溶解于 10 mL 的 DMSO 中,得到澄清溶液,并将该溶液加入到 MMT 胶体中,在 50℃ 条件下,剧烈搅拌 24 h。反应结束后,对体系进行离心,再用 DMSO、四氯化碳依次洗涤,将未插层到四氯化碳中的 OBSH 除去,将样品于 60℃ 下干燥 24 h,制备得到 OBSH/MMT 复合发泡剂。

(3) 超临界二氧化碳插层法。

称取 21 g 的钠基 MMT,9 g 的 OBSH 加入到超临界二氧化碳反应釜中,密封反应釜。调节反应温度为 50℃、压力为 20 MPa、转速为 100 r/min,使 CO₂ 达到超临界状态,搅拌 2 h 后结束反应。待反应釜、高温槽内温度冷却至 50℃ 以下泄压取出产品。将产品溶于 DMSO 中进行多次洗涤,将未插层到 MMT 中的 OBSH 除去。再将产品溶于四氯化碳溶液中洗涤两次,将残留在样品中的 DMSO 除去。最后将样品于 60℃ 下干燥 24 h,制备得到 OBSH/MMT 复合发泡剂。

1.4 性能测试

(1) FTIR 表征。

称取一定量的 OBSH/MMT 复合发泡剂粉末于研钵中,再加入质量 100 倍的溴化钾固体,混合均匀并反复烘烤、研磨。待粉末磨细后将其放置在压片模具中压成薄片,将薄片放入 FTIR 仪中进行 FTIR 扫描测试,扫描范围 0~4000 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 32,保存 FTIR。最后对采集的 FTIR 进行处理,得到复合发泡剂的 FTIR。

(2) TG 和 DTG 表征。

用称取 10 mg 的 OBSH/MMT 复合发泡剂粉末,并将称好的样品在实验条件为氮气气氛、升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、气体流速为 $60\text{ mL}/\text{min}$ 条件下,从 25°C 加热到 700°C ,得到 TG 和 DTG 曲线。

(3) XRD 表征。

采用 XRD 仪测定 OBSH/MMT 复合发泡剂的 XRD 曲线。 $\text{Cu K}\alpha$ 为射线源,入射波长为 0.154 nm ,高压为 40 kV ,灯丝电流为 30 mA ,扫描速率为 $2^{\circ}/\text{min}$,对复合发泡剂粉末进行扫描,获得所需的 XRD 曲线,并借助 Jade6.0 软件测定复合发泡剂的层间距。

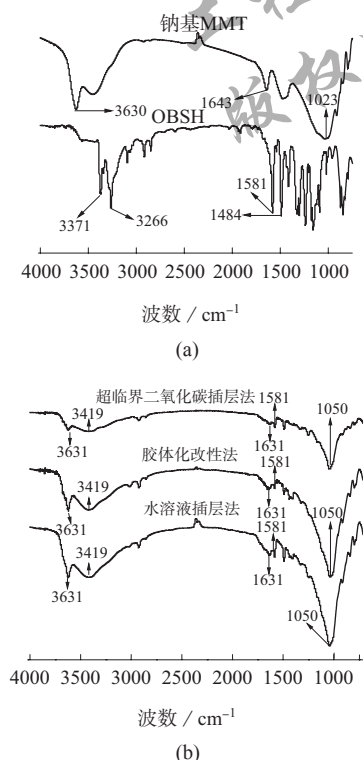
(4) SEM 表征。

取少量的干燥的样品置于电胶带上,使样品分散均匀并对样品进行 2~3 次喷金处理。在电压为 25 kV 条件下,调节亮度、对比度等影响因素,观察样品的形貌。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 OBSH、钠基 MMT 及不同方法制备的 OBSH/MMT 复合发泡剂的 FTIR 谱图。



a—OBSH 和钠基蒙脱土;

b—不同方法下制备的 OBSH/MMT 复合发泡剂

图 1 OBSH、钠基 MMT 及不同方法制备的 OBSH/MMT 复合发泡剂的 FTIR 谱图

由图 1a 可以看出,钠基 MMT 在 3630 cm^{-1} 处的吸收为 MMT 层间 O—H 的伸缩振动峰。在波数 1643 cm^{-1} 处为水的 H—O—H 弯曲振动峰, 1023 cm^{-1} 处则为 MMT 的 Si—O 不对称伸缩振动峰。OBSH 原料在波数 3371 cm^{-1} , 3266 cm^{-1} 处分别为—NH₂ 的不对称、对称伸缩振动峰,波数 1581 cm^{-1} 处为—NH₂ 的面内弯曲振动吸收峰, 1484 cm^{-1} 处则为 N—H 的弯曲振动峰,这些振动峰值均为 OBSH 的特征吸收峰。

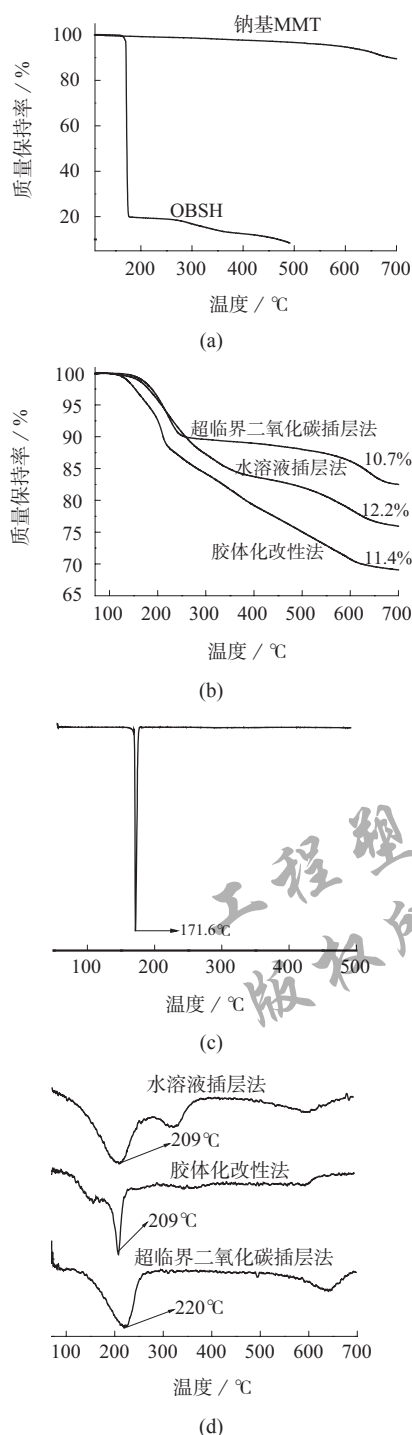
图 1b 为在不同方法下制备得到的 OBSH/MMT 复合发泡剂的 FTIR 谱图,由图 1b 可以得出在波数为 3631 cm^{-1} 处为蒙脱土层间的 O—H 红外吸收峰, 1631 cm^{-1} 处则为 MMT 层间水的 H—O—H 的弯曲振动吸收峰,波数 1581 cm^{-1} 处为 OBSH 特征吸收峰—NH₂ 的弯曲振动峰, 1495 cm^{-1} 处为 OBSH 中 N—H 的弯曲振动峰,与此同时,在 1050 cm^{-1} 处能够看到 MMT 特征吸收峰 Si—O 的振动峰。从复合发泡剂的 FTIR 表征结果中能够证明不同制备方法均能够将 OBSH 成功插层到钠基 MMT 片层结构中。

2.2 TG 分析

OBSH、钠基 MMT、不同方法下制备的 OBSH/MMT 复合发泡剂的 TG 及 DTG 图如图 2 所示。

从图 2a、图 2c 可知, OBSH 的分解温度范围是 $157\sim 187^{\circ}\text{C}$,分解速率最快时的温度为 171.6°C 。OBSH 发泡剂的分解主要分为三个阶段。第一阶段是 OBSH 分解产生氮气和水蒸气的过程,集中分解温度为 171.6°C ,此过程是作为发泡剂分解产生气体最重要的过程。第二阶段为体系相变过程,在该过程中没有失重现象,放热峰温度为 230°C ,该峰值强度较弱,被第一阶段的分解峰掩盖。第三阶段为 OBSH 的完全分解,集中放热温度为 558°C 。钠基 MMT 在 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 几乎无失重,所以在此温度范围内的失重几乎均来自于层间的 OBSH 发泡剂。

结合图 2a、图 2d 的 OBSH 的 TG 和复合发泡剂 DTG 图,从图 2d 中能够确定复合发泡剂中发泡剂的分解温度范围,再根据发泡剂的分解温度,从复合发泡剂的 TG 图中确定复合发泡剂在该温度范围内的失重率,此温度范围内的失重率即为复合发泡剂中的 OBSH 插层量。以超临界二氧化碳插层法制备得到的复合发泡剂为例,从图 2d 的 DTG 图能够看出复合发泡剂中插层的 OBSH 在 $110\sim 265^{\circ}\text{C}$ 之间以不同的分解速率发生分解,此阶段为发泡剂



a—OBSH 和钠基 MMT 的 TG 图;
b—不同方法下制备的 OBSH/MMT 复合发泡剂的 TG 图;
c—OBSH 发泡剂的 DTG 图;
d—不同方法下制备的 OBSH/MMT 复合发泡剂的 DTG 图

图 2 OBSH、钠基 MMT、OBSH/MMT 复合发泡剂的 TG 及 DTG 图的分解过程。再结合该方法制备得到的复合发泡剂的 TG 图,查看温度在 110~265℃之间的失重率,该失重率则为复合发泡剂中能够发生分解产生氮气的 OBSH 含量,可以推断出复合发泡剂中 OBSH 含

量为 10.7%。

不同制备方法使得 OBSH/MMT 复合发泡剂中 OBSH 的含量不同,采用水溶液插层法,复合发泡剂中 OBSH 的含量最大,为 12.2%;胶体化改性法次之, OBSH 的含量为 11.4%;采用超临界二氧化碳插层法制备的复合发泡剂中 OBSH 的含量最少,为 10.7%。虽然对复合发泡剂中 OBSH 的含量存在一定的影响,但含量相差不大。分析不同制备方法对复合发泡剂中 OBSH 含量不同的影响原因可能为:一些强极性的有机小分子能够直接插层到 MMT 层间,如甲酰胺、脲、胍等。OBSH 属于胍类物质,能够与 MMT 层间的一OH 发生较强的键合作用,形成 N—H—OH 氢键,可作为插层剂直接插层到 MMT 层间。采用水溶液插层法时,需要将 MMT 加入一定量的水中使其充分水化,发生溶胀,这就使得 MMT 层间含有大量的一OH 基团,能够增大与 DMSO 溶液中 OBSH 分子的相互作用。而通过胶体化改性法来制备 OBSH/MMT 复合发泡剂时,需要对溶于水中的 MMT 进行酸化。酸化虽然能够增大 MMT 的层间距,但使得 MMT 层间一OH 含量减少,从而使得插层进入到 MMT 层间的 OBSH 较水溶液插层法有所降低。超临界二氧化碳体系具有类似于液体的溶解能力以及类似气体的扩散能力,对多种物质都具有良好的溶解能力^[6]。同时超临界二氧化碳体系的高压力能够促进溶解于溶剂中的 OBSH 与 MMT 的相互作用,从而促进 OBSH 插层至 MMT 层间,但 MMT 层内与 OBSH 分子相互作用的一OH 含量有限,从而呈现出采用此方法制备得到的复合发泡剂中 OBSH 含量略低于另外两种方法^[7]。但这三种方法制备的复合发泡剂中 OBSH 含量相差不明显,同时超临界二氧化碳体系具有溶解性好、传质速率高、易于产物介质分离、价格低廉以及无毒无害等优点,是一种绿色的反应介质。因此采用超临界二氧化碳插层法制备复合发泡剂是一种操作简单、污染小、成本低的方法。

从图 2d 能够看出,采用不同制备方法将 OBSH 插层到 MMT 层间均能够使得 OBSH/MMT 复合发泡剂较图 2c 中纯 OBSH 发泡剂的分解温度范围出现提前,扩大了 OBSH 的分解温度范围。同时,纯 OBSH 较复合发泡剂中的 OBSH 最快分解速率温度从 172℃变为 210,220℃左右。分析其原因可能为 OBSH 插层到 MMT 层间后,会在一定程度上剥离 MMT 的片层结构,重组后的 MMT 规整度下

降,能够为 OBSH 提供多种形式的限域空间,从而使得插层剂 OBSH 的分解温度出现了提前的现象。

2.3 XRD 分析

图 3 为 OBSH/MMT 复合发泡剂 XRD 图。

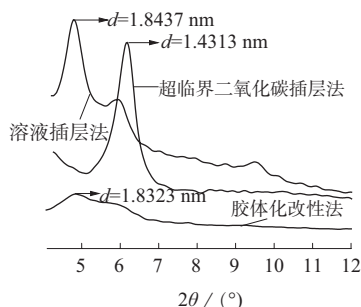
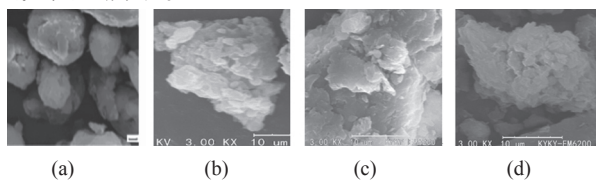


图 3 OBSH/MMT 复合发泡剂的 XRD 图

未改性的钠基 MMT 层间距为 1.2980 nm。从图 3 的 OBSH/MMT 复合发泡剂的 XRD 图可以判断三种方法均能够将 OBSH 插层到钠基 MMT 层间,占据 MMT 一定的层内空间同时减弱层间电荷的相互作用力,增大 MMT 的层间距。其中以超临界二氧化碳插层法制备得到的复合发泡剂层间距从 1.2980 nm 增大至 1.4313 nm,采用胶体化改性法使得 MMT 层间距增大至 1.8323 nm,溶液插层法使得 MMT 层间距增大最为明显,达到 1.8437 nm。分析不同制备方法对 MMT 层间距变化情况的影响,其原因为:水溶液插层法、胶体化改性法需要将 MMT 溶解于水中,使 MMT 充分水化,增大了 MMT 的层间距,而超临界二氧化碳插层法没有此过程。因此这两种方法的层间距增大程度较超临界二氧化碳插层法更为明显^[8]。

2.4 SEM 分析

钠基 MMT、OBSH/MMT 复合发泡剂的形貌图如图 4 所示。



a—钠基 MMT ; b—胶体化改性法;
c—水溶液插层法; d—超临界二氧化碳插层法

图 4 钠基 MMT、OBSH/MMT 复合发泡剂的形貌图

钠基 MMT 主要呈密集堆积的团聚体结构,会影响 MMT 在聚合物材料中的分散,限制 MMT 在材料领域中的应用^[9]。如图 4a 所示,钠基 MMT 呈现表面规整的团状结构。通过图 4b~图 4d 能够看出,采用不同方法将 OBSH 插层到 MMT 层间,得到

的产品均在一定程度上形成独立的片状、松散结构。分析其原因可能是 OBSH 通过插层法插层到钠基 MMT 表层及层间后,能够增大 MMT 的层间距,减弱 MMT 层间电荷的相互作用力,破坏 MMT 的层状结构,改善其团聚现象。比较图 4b~图 4d 能够看出,图 4d 中的 MMT 形貌更为蓬松,自由片层结构更为明显,其次为图 4b,而图 4c 中 MMT 的蓬松程度虽然不如图 4b、图 4d 中的 MMT 的松散程度明显,但明显优于图 4a 中的原始钠基 MMT。图 4d 中 MMT 分散最好,分析其原因为:在超临界二氧化碳为反应介质时,卸压时二氧化碳分子的快速膨胀能够使得 MMT 片层间的结合力受到破坏,从而呈现出无序排列状态,致使 MMT 结构变得疏松、无序^[10]。图 4b 中 MMT 的分散效果优于图 4c 的原因可能为采用胶体化改性法制备复合发泡剂时,需要先用盐酸对钠基 MMT 进行酸化,而酸化则有助于 MMT 纳米片层结构的形成,所以图 4b 中 MMT 的形貌较图 4c 中的 MMT 结构蓬松。总体来看,以超临界二氧化碳插层法制备 OBSH/MMT 复合发泡剂更有利于 MMT 结构变得蓬松、无序。

3 结论

(1) 采用水溶液插层法、胶体化改性法、超临界二氧化碳插层法均能够成功制备 OBSH/MMT 复合发泡剂。

(2) 水溶液插层法制备得到的 OBSH/MMT 复合发泡剂中 OBSH 含量最大,为 12.2%,胶体化改性法次之,为 11.4%。超临界二氧化碳插层法最低,为 10.7%。

(3) 超临界二氧化碳插层法能够显著改善 MMT 团聚体结构,使 MMT 结构变得蓬松、无序。胶体化改性法次之,水溶液插层法最不明显。

参考文献

- [1] Jeong J, Kim T, Cho W J, et al. Synthesis and decomposition performance of a polymeric foaming agent containing a sulfonyl hydrazide moiety[J]. Polymer International, 2013, 62(7):1094-1100.
- [2] Chen Limeng, Ozisik R, Schadler L S. The influence of carbon nanotube aspect ratio on the foam morphology of MWNT/PMMA nanocomposite foams[J]. Polymer, 2010, 51(11):2368-2375.
- [3] Chrissopoulou K, Fotiadou S, Frick B, et al. Structure and dynamics in hydrophilic polymer / layered silicate nanocomposites[J]. Macromolecular Symposia, 2013, 331-332(1):50-57.
- [4] 龚维,李宏,张纯,等. 无机粉体形状对微发泡聚丙烯材料发泡行为的影响[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(2):78-82.

(下转第 141 页)

- [16] Fu Shuqin, et al. RSC Advances, 2015, 5(82):67 054–67 065.
- [17] Ren Yanyan, et al. Fire and Materials, 2015, 39:557–569.
- [18] Wawrzyn E, et al. Polymer Degradation and Stability, 2014, 106:74–87.
- [19] Lai Xuejun, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 125(3):1 758–1 765.
- [20] Wawrzyna E, et al. European Polymer Journal, 2012, 48:1 561–1 574.
- [21] Liu Jichun, et al. Polymer Degradation and Stability, 2014, 105:21–30.
- [22] Liu Jichun, et al. Polymer Degradation and Stability, 2015, 121:261–270.
- [23] Xia Yin, et al. Polymer Degradation and Stability, 2014, 102:186–194.
- [24] Kaynak C, et al. Journal of Fire Sciences, 2013, 31(4):339–355.
- [25] Yan Hong, et al. Polymer-plastics Technology and Engineering, 2014, 53:395–402.
- [26] Yan Yuanwei, et al. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97:1423–1431.
- [27] Liu Lei, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 124:743–749.
- [28] 苟军旗, 等. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2009, 36(6):43–47.
- Gou Junqi, et al. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2009, 36(6):43–47.
- [29] 赵春宝, 等. 塑料科技, 2008, 36(7):32–36.
- Zhao Chunbao, et al. Plastics Science and Technology, 2008, 36(7):32–36.
- [30] 刘磊, 等. 中国科学技术大学学报, 2006, 36(1):29–33.
- Liu Lei, et al. Journal of University of Science and Technology of China, 2006, 36(1):29–33.
- [31] 杨荣杰, 等. 中国阻燃剂工业与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- Yang Rongjie, et al. China flame retardant industry and technology[M]. Beijing: Science Press, 2013.
- [32] Liu Jichun, et al. Polymer Composites, 2016, 37:746–755.
- [33] Cui Wenguang, et al. Fire Safety Journal, 2007, 42:232–239.
- [34] Price D, et al. Degradation and Stability, 2007, 92(6):1 101–1 114.
- [35] Yan Li, et al. Chinese Chemical Letters, 2009, 20:881–884.
- [36] Hu Weizhao, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2014, 25(6):631–637.
- [37] Guo Yani, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121:3 137–3 144.
- [38] Yan Li, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(2):1 032–1 038.
- [39] Dumitrascu A, et al. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(3): 342–349.
- [40] Shu Wei-Jye, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(4):3 369–3 375.
- [41] Martin C, et al. Reactive and Functional Polymers, 2006, 66(10):1 047–1 054.
- [42] Tai Qilong, et al. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95:830–836.
- [43] Yan Hong, et al. Advances in Polymer Technology, 2016, 35(2):208–214.
- [44] Liu Jichun, et al. Polymer Degradation and Stability, 2015, 121:208–221.
- [45] Qiu Shuilai, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(13):3 309–3 319.
- [46] Yan Juntao, et al. Polymer Engineering and Science, 2011, 51(2):294–301.
- [47] Greesh N, et al. Polymer International, 2012, 61(5):834–843.
- [48] Zhang Cunwei, et al. Chemistry Letters, 2015, 44(12), 1 762–1 764.
- [49] Zhang Cunwei, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, 34(6):1–9.

(上接第 122 页)

- Gong Wei, Li Hong, Zhang Chun, et al. Effect of shape of inorganic powder on foaming behavior polypropylene composite[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(2):78–82.
- [5] 李靖. 胶体化改性法制备 OBSH/MMT 复合发泡剂及其发泡行为研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- Li Jing. Preparation of OBSH/MMT composite foam blowing agents via colloid-modified and its foaming behavior[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [6] Medina-Gonzalez Y, Camy S, Condoret J S. ScCO₂/green solvents: Biphase promising systems for cleaner chemicals manufacturing[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(12):2 623–2 636.
- [7] Rizvi A, Tabatabaei A, Barzegari M R. In situ fibrillation of CO₂-philic polymers: Sustainable route to polymer foams in a continuous process[J]. Polymer, 2013, 17(17):4 645–4 652.
- [8] Ezquerro C S, Ric G I, Miñana C C, et al. Characterization of montmorillonites modified with organic divalent phosphonium cations[J]. Applied Clay Science, 2015, 111:1–9.
- [9] Shekarabi A S, Oromiehie A R, Vaziri A, et al. Investigation of the effect of nanoclay on the properties of quince seed mucilage edible films[J]. Journal of Comparative Neurology, 2014, 2(6):821–827.
- [10] 田琴, 秦舒浩, 周荣, 等. 反应介质对羟乙基季磷盐改性超细蒙脱土结构性质的影响 [J]. 塑料, 2015, 44(1):51–53.
- Tian Qin, Qin Shuhao, Zhou Rong, et al. Effects of reaction medium on structure properties of hydroxyethyl quaternary phosphonium salt modified super-refined montmorillonite[J]. Plastics, 2015, 44(1):51–53.