

功能化纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ 溶胶的制备及其性能表征

肖凯军, 汤旭, 廖伟

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要: 以异丙醇铝 (AIP) 为原料, 聚氨酯 (PU) 作为偶联剂, 采用溶胶-凝胶法, 制备了较为稳定的功能化纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ 溶胶。通过研究凝胶制备工艺过程中的水解温度、水铝比 (摩尔比)、酸铝比 (摩尔比)、酸解剂、以及陈化温度和时间等因素对溶胶粒径和粘度等的影响, 得到了制备稳定、透明功能化纳米 Al_2O_3 溶胶的最佳工艺条件, 即水解温度: $80\text{ }^\circ\text{C}$; $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Al}^{3+})=105$; $n(\text{H}^+)/n(\text{Al}^{3+})=0.24$; 酸解剂: HNO_3 ; 陈化温度: $80\text{ }^\circ\text{C}$; 陈化时间: 24 h。采用纳米粒度分析仪、红外光谱分析 (FI-IR) 等手段对溶胶的性能和结构进行了表征, 结果表明: 功能化纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ 溶胶的粒径范围在 40~120 nm 之间, 粘度范围在 4~10 mPa·s, 而且 PU 的添加使得亲水性基团羟基, 碳碳双键和酮羰基等化学键基团成功地引入到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ 溶胶, 使得 AIP 和 PU 之间通过化学键更好的交联, 增强了溶胶的强度。

关键词: 聚氨酯; 溶胶-凝胶法; 功能化纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ 溶胶; 粒径

文章编号: 1673-9078(2013)8-1906-1910

Preparation and Characterization of Functionalized Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ Sol

XIAO Kai-jun, TANG Xu, LIAO Wei

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The functionalized nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ sol was prepared in a sol-gel process, using aluminium isopropoxide (AIP) as raw material and polyurethane (PU) as a coupling agent. The effects of hydrolysis temperature, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Al}^{3+})$, $n(\text{H}^+)/n(\text{Al}^{3+})$, peptization agent, aging temperature and time on the particle size and viscosity of the sol were studied. The optimal conditions for preparing stable and transparent functionalized nano- Al_2O_3 sol were obtained as hydrolysis temperature $80\text{ }^\circ\text{C}$, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Al}^{3+})$ 105, $n(\text{H}^+)/n(\text{Al}^{3+})$ 0.24, HNO_3 as peptization agent, aging temperature $80\text{ }^\circ\text{C}$ and aging time 24 h. The properties and structure of the sol were characterized by Nano particle analyzer and FI-IR. The results indicated that the particle size and viscosity of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ sol ranged from 40 to 120 nm and 4 to 10 mPa·s, respectively. C=C double bond and the hydrophilic groups, such as hydroxyl group and carboxyl group were successfully introduced to the functionalized nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ sol, which can enhance the chemical bond between AIP and PU and increase the strength of the sol.

Key words: polyurethane (PU); sol-gel process; functionalized nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ sol; partical size

溶胶-凝胶的过程其实就是凝胶前驱体 (通常是金属烷氧化物) 水解、缩聚形成金属氧化物的过程, 主要包括混合、凝胶化、陈化和干燥四个步骤^[1]。具体工艺流程即将前驱体与水混合, 水解缩聚后形成溶胶; 随着时间的推移溶胶逐渐转化成凝胶; 陈化一段时间以达到进一步交联的目的, 从而增强凝胶强度, 避免凝胶在干燥时破裂; 最后干燥除去溶剂及生成的水和醇。基本反应主要包括以下几步:

(1) 水解反应: 非电离式分子前驱物, 一般是金属醇盐 $\text{M}(\text{OR})_n$ (n 为金属 M 的原子价), 与水反应, 直到全部形成 $\text{M}(\text{OH})_n$ 。水解是可逆反应, 如果反应时除掉醇与水的共沸组成则可以阻止或减少逆反应的

进行。

(2) 缩合反应: 缩合反应是伴随着水解反应一起进行的。缩合反应可以分为失水缩合和失醇缩合。通过缩合得到的反应生成物就是各种结构和尺寸的溶胶粒子。

在溶胶-凝胶法中, 最终产品的结构在溶胶中已初步形成, 溶胶的质量往往决定着后续工艺的成败。因此, 反应中水的添加量、水解反应的温度以及 pH 值、酸解剂的选择以及陈化时间和温度的控制都将影响产物的结构和形态。在本课题组的前期研究成果中^[2]就已经利用异丙醇铝 (AIP) 为原料, 采用溶胶-凝胶法, 制备了纳米氧化铝 (Al_2O_3) 溶胶, 而且还研究了酸解剂、酸铝比 [$n(\text{H}^+)/n(\text{Al}^{3+})$]、陈化时间等因素对溶胶粒径和稳定性的影响, 最后得到了制备稳定、透明纳米 Al_2O_3 溶胶的最佳工艺条件, 即酸解剂 HNO_3 ; $n(\text{H}^+)/n(\text{Al}^{3+})=0.18\sim 0.25$; 陈化时间 20 h, 接着把制备

收稿日期: 2013-04-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21176092)

作者简介: 肖凯军 (1969-), 男, 博士, 教授, 主要从事膜技术及废水处理研究

的纳米 Al_2O_3 溶胶应用于 PVDF 杂化膜的制备, 得到了性能优良的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF}$ 杂化膜。袁文辉^[3]等也研究了以异丙醇铝为原料, 用溶胶-凝胶法制备 $\gamma\text{-AlOOH}$ 溶胶的影响因素, 探索出了制备稳定、清澈的 $\gamma\text{-AlOOH}$ 溶胶的最佳条件。

本文在前期工作的基础上, 利用 AIP 在酸液条件下能水解-聚合生成铝氧聚合物的特点, 以 AIP 为无机前驱体, 通过添加 PU 为偶联剂, 采用溶胶-凝胶法制备了稳定、透明的功能纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ 溶胶, 为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF}$ 杂化膜的制备奠定基础。同时, 为了获得稳定的溶胶, 主要考察了凝胶制备工艺过程中的水解温度、水铝比、酸解剂、酸种类以及陈化时间和时间等因素对溶胶粒径和粘度等的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

异丙醇铝 (AIP): C.P, 国药集团化学试剂有限公司; H_2SO_4 , HCl, HNO_3 : A.R, 北京化工厂; 聚氨酯 A 成分 (聚丙二醇+二异氰酸酯) 和聚氨酯 B 成分 (催化剂+扩链剂等) 由聚氨酯 (广州华工) 研发生产基地提供。

BS2202S 电子分析天平, Sartorius 公司; Synthesis-A10 超纯水机, Millipore 公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市英裕予华仪器厂; Vector 33 傅立叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; Brookfield DV-I Prime 旋转粘度计, 美国; ZS Nano 马尔文纳米粒度分析仪 英国 MALVERN 公司; DZF-6050 型真空干燥箱, 上海博讯实业有限公司。

1.2 功能纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ 溶胶的制备

1.2.1 制备功能纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ 溶胶的工艺流程

功能纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ 溶胶的工艺流程见图 1。

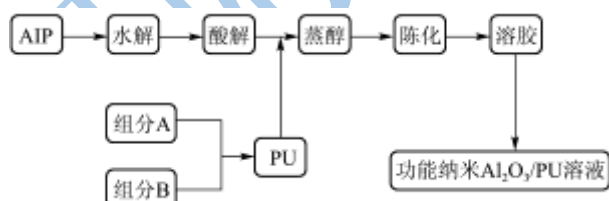


图 1 制备功能纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ 溶胶的工艺流程

Fig.1 Process of functionalized nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ sol

1.2.2 功能纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ 溶胶的制备

取计量的去离子水于三口烧瓶中, 油浴加热至 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温搅拌, 将已磨细的 AIP 缓慢加入, 全部加

完后回流搅拌 1 h, 然后按一定比例加入酸解剂进行酸解, 0.5 h 后定量加入聚氨酯 A 和 B 成分于三口烧瓶进行交联。敞口蒸醇 1 h, 而后进行胶溶并于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 陈化一定时间, 最终得到功能纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ 溶胶。

1.3 功能纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ 溶胶的性能测定方法

1.3.1 粘度的测定

利用美国 Brookfield DV-I Prime 旋转粘度计, 选择合适的转子, 调节转速于 100 r/min , 依次测量不同样品的粘度, 每个样品测量三次并取平均值。

1.3.2 溶胶粒径的测定

制备好的功能纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ 溶胶于室温搅拌 2 h 后, 利用 ZS Nano 马尔文纳米粒度分析仪测定溶胶粒径分布。考察酸解剂、陈化温度以及陈化时间对溶胶粒径分布的影响。

1.4 数据统计

每个实验数据重复三次, 采用 Origin 和 Excel 2007 统计分析软件进行处理, 数据结果采用均值 \pm 标准差的形式表示。

2 结果与讨论

2.1 水解温度对功能纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PU}$ 溶胶性能的影响

表 1 不同水解温度对溶胶性能的影响

Table 1 Effects of different hydrolysis temperature on the properties of the sol

水解温度/ $^\circ\text{C}$	透明性	稳定性	室温下粘度/(mPa·s)
50	形成沉淀	未形成溶胶	未测量(因为未胶溶)
65	少量沉淀 且不透明	较稳定	9.33 ± 0.04
80	较透明	稳定	4.86 ± 0.14
95	较透明	稳定	4.73 ± 0.01

以酸铝比 0.24/1 (摩尔比), 水铝比 105/1 (摩尔比), 陈化温度和时间分别为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 和 24 h, 采用 HNO_3 为解胶酸, 考察不同水解温度对溶胶粘度及稳定性的影响, 结果见表 1。从表 1 可以看出, 水解温度低于 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 沉淀根本不可能起到胶溶作用而形成溶胶; 水解温度在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时形成的溶胶澄清透明。粘度随着水解温度的升高而不断减小, 当水解温度达到 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 以后, 温度对粘度的影响以及稳定性的影响已经不太显著, 而且温度过高会导致部分水分挥发, 故本

文选取的水解温度为 80 °C。

2.2 n(H₂O)/n(Al³⁺)对功能纳米 Al₂O₃/PU 溶胶

性能的影响

以酸铝比0.24/1, 80 °C为水解条件, 陈化温度和时间分别为80 °C和24 h, 采用HNO₃为解胶酸, 考察不同水铝比对溶胶性能的影响, 结果见表2。从表2可以看出, 随着加水量的减少, 溶胶粘度不断增加。这是因为醇盐水解缩聚的产物在加水量减少时会增加水解醇盐分子的接触机会, 从而增加失水缩聚和失醇缩聚的机会, 产生高度交联的产物, 使溶胶的胶粒度变大^[3]。当加水量达到一定值[n(H₂O)/n(Al³⁺)=90]时, 水量的增加对所制溶胶的粘度影响不大。从后面的工艺来看, 加水量会使干燥时间加长, 干燥后膜易产生裂纹, 但是为保证水解反应的完全, 本文取n(H₂O)/n(Al³⁺) = 105进行溶胶的制备。

表 2 不同水铝比对溶胶性能的影响

Table 2 Effects of n(H₂O)/n(Al³⁺) on the properties of the sol

n(H ₂ O)/n(Al ³⁺)	透明性	稳定性	室温下粘度/(mPa·s)
75	不透明	较稳定	6.41±0.09
90	透明	稳定	5.07±0.05
105	透明	稳定	4.96±0.02
120	透明	稳定	4.86±0.04

2.3 n(H⁺)/n(Al³⁺)对功能纳米 Al₂O₃/PU 溶胶性

能的影响

表 3 不同酸铝比对溶胶性能的影响

Table 3 Effects of n(H⁺)/n(Al³⁺) on the properties of the sol

n(H ⁺)/n(Al ³⁺)	透明性	稳定性	室温下粘度/(mPa·s)
0.06	有部分沉淀	未完全胶溶	未测量
0.09	有部分沉淀	未完全胶溶	未测量
0.12	有部分沉淀	未完全胶溶	未测量
0.15	沉淀基本溶解	未完全胶溶	未测量
0.18	较透明	稳定	15.24±0.04
0.21	透明	稳定	9.31±0.15
0.24	透明	稳定	5.22±0.04
0.27	透明	即溶	5.04±0.07
0.30	透明但凝结	即溶	未测量

以 80 °C为水解条件, 水铝比 105:1, 陈化温度和时间分别为 80 °C和 24 h, 采用 HNO₃ 为解胶酸, 考察不同酸铝比对溶胶性能的影响, 结果见表 3。从表 3 中可以看出, 在相同反应条件下, 胶体的酸度对胶体的稳定性有很大影响。随着酸度增加, AIP 的溶解度

提高。当 n(H⁺)/n(Al³⁺)<0.18 时, AIP 不能完全胶溶, 而当 n(H⁺)/n(Al³⁺)=0.3 时, 溶胶呈现凝结形态。这是因为 pH 较低时溶液中 H⁺浓度大, 被 AlOOH 溶胶吸附在粒子表面, 反离子在液相中重新分布, 从而在粒子表面形成双电层。双电层的存在使粒子间产生相互排斥作用, 氢离子浓度大时, 粒子间排斥力大, 溶胶粒径较小。提高 pH 值可使 AlOOH 表面 H⁺减少, 溶胶粒子间斥力减弱, 增加了相互间碰撞聚集的机会, 体系的二次粒子数量和粒径都有了提高^[3]。所以利用 AIP 制备稳定的功能纳米 Al₂O₃ 溶胶时, 适宜的 n(H⁺)/n(Al³⁺) 范围应在 0.18~0.27 之间。本文选择 n(H⁺)/n(Al³⁺)=0.24。

2.4 酸解剂对功能纳米 Al₂O₃/PU 溶胶性能

的影响

以 80 °C为水解条件, 水铝比 105:1, 酸铝比 0.24:1, 陈化温度和时间分别为 80 °C和 24 h, 考察不同解胶酸对溶胶性能的影响, 结果见表 4 和图 2。

表 4 不同酸解剂对溶胶性能的影响

Table 4 Effects of different peptization agents on the properties

酸解剂	稳定性	室温下粘度/(mPa·s)
H ₂ SO ₄	静置 2 h 后又形成沉淀	17.26±0.22
HNO ₃	稳定	4.68±0.06
HCl	稳定	4.84±0.04

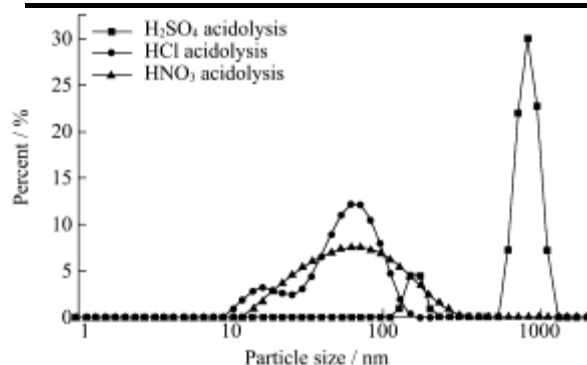


图 2 不同酸解剂对溶胶粒径的影响

Fig. 2 Effects of different peptization agents on the particle size

of the sol

表 5 不同酸解剂的溶胶粒径

Table 5 Particle size of the sol with different peptization agents

酸种类	硫酸酸解	盐酸酸解	硝酸酸解
平均粒径/nm	1196.50	61.57	47.31

从表 4 中可以看出, 采用 HNO₃ 和 HCl 制备的溶胶粘度相近 (4.68 mPa·s 和 4.84 mPa·s), 而用 H₂SO₄ 制备得到的溶胶粘度则较大 (17.26 mPa·s)。粘度偏大

的 H_2SO_4 制备的溶胶呈乳白粘稠状态，静止 2 h 后即可见到底部明显白色沉淀。而采用 HNO_3 和 HCl 制备溶胶则澄清稳定，放置一周亦未见明显沉淀。由此可得， H_2SO_4 不适合制备均一的小粒径功能化纳米 Al_2O_3 溶胶。

从图 2 可以看出，采用 HNO_3 和 HCl 制备的溶胶粒径较小（平均粒径分别为 47.31 nm、61.57 nm。见表 5）。 H_2SO_4 制备得到的溶胶粒径则明显偏大（平均粒径为 1196.5 nm），而且从图中可以看出有两个峰分布范围，即未能取得单一粒度分布的溶胶。相对于 HCl ，采用 HNO_3 酸解制备的溶胶粒径更小。这可能是因为水化的 Cl^- 比水化的 NO_3^- 大，被其包围的溶胶粒子也就大了。另外，使用 HNO_3 可避免将负离子引入制成的氧化物膜中^[4]。因此，本文选用 HNO_3 溶液作为解胶剂。

2.5 陈化温度对功能纳米 Al_2O_3/PU 溶胶性能的影响

表 6 不同陈化温度对溶胶性能的影响

Table 6 Effects of different aging temperature on stability,

viscosity and average particle size of the sol		
陈化温度/ $^{\circ}C$	稳定性	室温下粘度/(mPa·s)
60	不稳定	17.36±0.24
70	较稳定	13.43±0.05
80	稳定	5.24±0.03
90	稳定	5.00±0.08

表 7 不同陈化温度下的溶胶粒径

Table 7 Particle size of the sol at different aging temperature

陈化温度/ $^{\circ}C$	60	70	80	90
平均粒径/nm	71.02	52.12	48.25	46.37

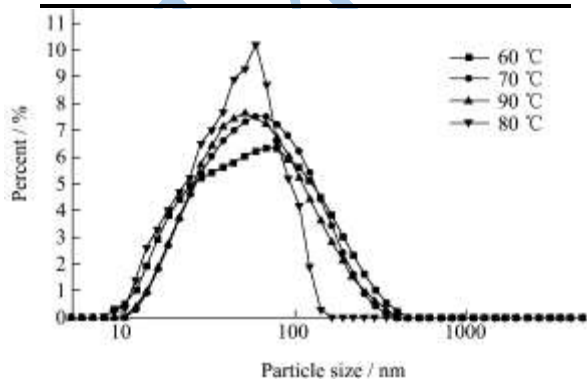


图 3 不同陈化温度对溶胶粒径的影响

Fig.3 Effects of different aging temperature on the particle size of the sol

AIP 经过水解、酸解后得到氧化铝溶胶液。但是，若要取得稳定的和具有单一粒度分布的溶胶液，还需

要经过最后陈化过程。以 HNO_3 为解胶剂，在酸铝比为 0.24:1，水铝比为 105:1，水解温度 $80^{\circ}C$ 以及陈化时间 24 h 下分别考查不同陈化温度对制备的溶胶粒径及其稳定性的影响，结果见表 6 和图 3。从表 6 可以看出，陈化温度在 $70^{\circ}C$ 以下时，溶胶的粘度较大，且形成的溶胶不稳定；当陈化时间大于 $80^{\circ}C$ 时可形成黏度较小且稳定的溶胶。

从图 3 中可以看出陈化温度对溶胶粒径影响不大，随着温度的增加，溶胶的粘度以较小的幅度减小，当陈化温度为 $90^{\circ}C$ 时溶胶粒径产生两个分布范围，分别为 50 nm 和 1200 nm 附近。这可能是因为温度较高引起水分的较快挥发，从而引起功能纳米 Al_2O_3 溶胶发生部分团聚。综合考虑，本文选择 $80^{\circ}C$ 作为制备功能纳米 Al_2O_3 溶胶陈化温度。

2.6 陈化时间对功能化纳米 Al_2O_3/PU 溶胶性能的影响

表 8 不同陈化时间对溶胶性能的影响

Table 8 Effects of different aging time on stability, viscosity and average particle size of the sol

陈化时间/h	稳定性	室温下粘度/(mPa·s)
0	不稳定	16.30±0.03
5	不稳定	13.88±0.08
10	较稳定	10.41±0.04
15	较稳定	6.50±0.02
24	稳定	5.10±0.04

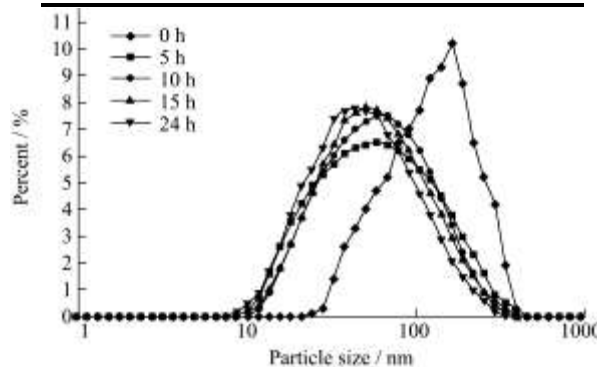


图 4 不同陈化时间对溶胶粒径的影响

Fig.4 Effects of different aging time on the particle size of the sol

表 9 不同陈化时间下的溶胶粒径

Table 9 Particle size of the sol at different aging time

陈化时间/h	0	5	10	15	24
平均粒径/nm	127.34	49.38	47.12	46.88	45.25

以 HNO_3 为解胶剂，在酸铝比为 0.24:1，水铝比为 105:1，水解温度 $80^{\circ}C$ 以及陈化温度 $80^{\circ}C$ 下分别

考查不同陈化时间对制备的溶胶粒径及其稳定性的影响, 结果见表 8 和图 4。从表 8 可以看出, 随着陈化时间的增加, 所得到溶胶的粘度不断减小, 在陈化 10 h 以内, 不能形成较稳定的溶胶, 而陈化 10 h 以后所形成的溶胶稳定性较好。陈化这一过程的目的是使胶粒的分散和聚集尽快达到平衡而形成均一的粒径分布。

从图4可以看出, 溶胶粒径明显随着陈化时间的增加而减小。陈化15~24 h后, 可以获得稳定性好、粒径分布窄的纳米 Al_2O_3 粒子, 溶胶粒径减小至46.88 nm左右(见表9)。这可能是由于在不断加热和搅拌的酸性环境中, 陈化过程就是一个 Al_2O_3 溶胶的粒度均一化过程。少数团聚的胶团和大颗粒溶胶不断被分散, 最终使得溶胶体系的平均粒径变小, 粒径分布范围从而变窄。综合考虑, 本章选择24 h作为制备功能纳米 Al_2O_3 溶胶陈化时间。

2.7 FT-IR 分析

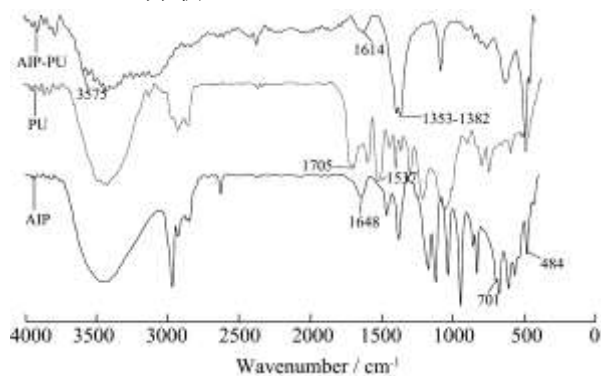


图5 AIP、PU 和 AIP-PU 的红外光谱图

Fig.5 FT-IR spectra of AIP, PU and AIP-PU

用傅立叶红外光谱仪 (FT-IR) 对溶胶组成成分进行表征。图 5 中三条谱线分别为 AIP、PU 和 AIP-PU 溶胶的红外光谱 (IR) 图。图中 484~701 cm^{-1} 之间是 Al-O 吸收峰的特征区, 1648 cm^{-1} 是 Al-O-Al 的特征峰^[5]; 1537 cm^{-1} 和 1705 cm^{-1} 处是 N-H 的弯曲振动特征峰和 C-N 伸缩振动特征峰^[6]; 在 1353~1382 cm^{-1} 之间是羟基的特征区, 1614 cm^{-1} 是 C=C 双键的伸缩振动特征峰, 3575 cm^{-1} 附近则是酮羰基的特征峰^[7-9]。比较这三条谱线发现, 经过 PU 处理后的溶胶在 1353~1382 cm^{-1} 、1614 cm^{-1} 、3575 cm^{-1} 处有新峰的生成, 表明有亲水性集团羟基, 碳碳双键和酮羰基的形成, 因为当 PU 作为一种有机偶联剂时, 其不仅能够影响无机粒子的数量、粒径及分布、分散状态, 以及与无机纳米粒子之间的界面状态, 而且能够起到增进两相间相容性的作用。可以看出, 添加 PU 偶联剂后成功的引入了碳碳双键和羟基等化学键基团, 使得 AIP 和 PU 之间通过化学键更好的连接。

3 结论

3.1 利用溶胶-凝胶法制备了透明、稳定的功能化纳米 Al_2O_3 /PU 溶胶。通过探索凝胶制备工艺过程中的水解温度、水铝比、酸解剂、酸种类以及陈化温度和时间等因素对溶胶粒径和粘度等的影响, 得到了制备稳定、透明功能纳米 Al_2O_3 溶胶的最佳工艺条件为水解温度: 80 $^{\circ}\text{C}$; $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Al}^{3+})=105$; $n(\text{H}^+)/n(\text{Al}^{3+})=0.24$; 酸解剂: HNO_3 ; 陈化温度: 80 $^{\circ}\text{C}$; 陈化时间: 24 h。在此工艺下制备的功能化纳米 Al_2O_3 /PU 溶胶平均粒径为 40~120 nm 之间, 室温下粘度低于 10 mPa·s。

3.2 FT-IR 分析显示, 经过 PU 处理后的溶胶在 1353~1382 cm^{-1} 、1614 cm^{-1} 、3575 cm^{-1} 处有新峰的生成, 表明有亲水性集团羟基, 碳碳双键和酮羰基的形成, 可以看出, 添加 PU 偶联剂后成功的引入了碳碳双键和羟基等化学键基团, 使得 AIP 和 PU 之间通过化学键更好的连接。

参考文献

- [1] Hench L L, West J K. The sol-gel process [J]. Chemical Reviews, 1990, 90 (1): 33-72
- [2] 董浩, 肖凯军, 李香莉, 等. 纳米 Al_2O_3 溶胶的稳定性及 PVDF/ Al_2O_3 杂化膜的性能研究[J]. 现代食品科技, 2012, 28(12): 1621-1626
Dong H, Xiao K J, Li X L, et al. Stability of Nano- Al_2O_3 Sol and Properties of PVDF/ Al_2O_3 Hybrid Membrane [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28 (12): 1621-1626
- [3] 袁文辉, 关建郁, 叶菊招等. γ - Al_2O_3 陶瓷膜的制备及气体分离特性的研究[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1998, 26(9): 106-111
Yuan W H, Guan J Y, Ye J Z, et al. The Preparation of γ -Alumina Membrane and Gas Separation Characteristics [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science), 1998, 26 (9): 106-111
- [4] 罗远宏. γ - Al_2O_3 微孔膜制备及其电场作用下膜过程的研究[D]. 华南理工大学, 2006
Luo Y H. Preparation of γ - Al_2O_3 Membrane and the Ultrafiltration Performance under External Electric Field [D]. South China University of Technology, 2006
- [5] Aa Y S A. FT-IR studies of beta-phase crystal formation in stretched PVDF films [J]. Polymer Testing. 2003, 22 (6): 699-704
- [6] Huafeng Tian, Yixiang Wang, Lina Zhang, et al. Improved

- flexibility and water resistance of soy protein thermoplastics containing waterborne polyurethane [J]. Industrial Crops and Products. 2010, 32: 13-20
- [7] Boccaccio T, Bottino A, Capannelli G, et al. Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy [J]. J. Membr. Sci., 2002, 210 (2): 315-329
- [8] Bormashenko Y, Pogreb R, Stanevsky O, et al. Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation [J]. Polymer Testing. 2004, 23 (7): 791-796
- [9] 马青松,简科.溶胶-凝胶法合成氧化铝-氧化硅纳米粉[J].国防科技大学学报.2002,24(4):25-28
- Ma Q S, Jian K. Synthesis of Alumina-silicon Dioxide Nanopowders via Sol-gel Process [J]. Journal of National University of Defense Technology, 2002, 24 (4): 25-28

现代食品科技