

橡塑助剂

八钼酸蜜胺的制备、表征及阻燃协同、抑烟性能*

欧育湘¹, 刘治国^{1, 2}, 吴俊浩³

(1. 北京理工大学 国家阻燃材料实验室, 北京 100081; 2. 河南大学 化学化工学院, 河南 开封 475001; 3. 中国科学院 有机化学研究所, 上海 200032)

摘要 报道了以蜜胺(MA)和七钼酸铵(AHM)制备八钼酸蜜胺的方法,即在搅拌下将1 kg MA分批加入盛有1 L水的反应器中,再加入1.5 kg浓盐酸,加热使MA全部溶解。另外将2.2 kg AHM溶于热水中,将所得水溶液再加入MA的盐酸溶液中,生成八钼酸蜜胺(MOM)白色粉末,得率大于95%。用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、热失重分析(TGA)、光电子能谱(XPS)及元素分析对标题化合物进行了表征。极限氧指数和UL94V阻燃性能测试表明,聚酰胺6(PA6)中加入质量分数25%的聚磷酸蜜胺(MPP),阻燃PA6的氧指数为29.6,通过UL94V-1阻燃级。如PA6中再加入质量分数2.0%的MOM,由于MOM的阻燃协同效应,阻燃PA6的氧指数可达35.3,通过UL94V-0阻燃级。实验还证明,在聚丙烯(PP)中加入质量分数1%的MOM,PP的阴燃最大烟密度降低50%以上。

关键词 阻燃性;抑烟;八钼酸蜜胺;聚磷酸蜜胺;聚酰胺6;聚丙烯

中图分类号:TQ314.248 文献标识码:A 文章编号:1003-5214(2004)011-0856-05

Preparation, Identification, Flame Retardancy and Smoke Suppression of Melamine Octamolybdate

OU Yu-xiang¹, LIU Zhi-guo^{1, 2}, WU Jun-hao³

(1. National Laboratory of Flame-retarded Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475001, Henan, China; 3. Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

Abstract Melamine octamolybdate (MOM) was prepared using melamine (MA) and ammonium heptamolybdate (AHM) as starting materials. The preparation procedure is as follows. Add 1 kg MA and 1.5 kg conc. hydrochloric acid to 1 L water and heat the mixture to obtain a clear solution A. At the same time, dissolve 2.2 kg AHM in hot water to obtain solution B. Addition of solution B into solution A gives MOM as white powder in >95% yield. Molecular structure of MOM was identified by FTIR, TGA, XPS techniques and elementary analysis. The flame retardant synergism of MOM with melamine polyphosphate (MPP) in polyamide 6 (PA6) and the smoke suppression of MOM in polypropylene (PP) were measured. Experimental results show that the limiting oxygen index (LOI) of PA6 flame-retarded by 25% (mass fraction based on PA6) of MPP is only 29.6, and its UL94 flame retardancy reaches V-1 grade. But addition of 2.0% (mass fraction) of MOM to MPP can considerably improve the efficiency of MPP, resulting in the LOI and UL94V grade of 35.3 and V-0 grade respectively for the flame-retarded PA6. In addition, 1% (mass fraction) of MOM can decrease the maximum smoke density (afterglow) of PP by a factor of 50%.

Key words flame retardancy; smoke suppression; melamine octomolybdate; melamine polyphosphate;

* 收稿日期 2004-04-02

基金项目 河南省教育厅自然科学基金 (No. 2000150026); 中国聚酰胺技术开发中心预研项目

作者简介 欧育湘 (1936-), 男, 教授, 博导, 从事含能材料和阻燃高分子材料制备研究, 电话: 13683619088, E-mail: liuzg@bit.edu.cn。

polyamide 6 ,polypropylene

Foundation item :Natural science foundation of the education department of Henan province (No. 2000150026) and the advanced program of polyamide technical development center of SINOPEC

聚酰胺(PA)是目前世界上五大通用工程塑料中用量最大的材料^[1,2]。PA 中 PA6 和 PA66 应用最广泛,产量也最大,但是,PA 属于可燃材料,许多应用领域要求达到 V-0 阻燃级,20 世纪 70 年代人们就开始研究阻燃 PA 解决 PA 易燃的问题^[3]。目前最常用的也最有效的阻燃剂是卤系阻燃剂,特别是十溴二苯醚、十溴二苯基乙烷、1,2-双(四溴邻苯二甲酰亚胺)乙烷等溴系阻燃剂,但溴系阻燃剂最大的缺点是它阻燃的 PA 燃烧时产生大量的有毒气体及烟。于是人们研究采用红磷、聚磷酸胺(APP)等磷系以及蜜胺(MA)或蜜胺氰脲酸盐等氮系无卤阻燃剂阻燃聚酰胺^[4~10],尤其是以 APP 基的磷-氮协同的膨胀性阻燃剂成为 20 世纪 90 年代以来阻燃界最活跃的研究领域之一^[11~14]。近年来人们开发了热稳定性高、耐水解、抗迁移、价格低廉的聚磷酸蜜胺(MPP)膨胀型阻燃剂^[15~17],但是单独使用 MPP 很难使阻燃材料达到 UL94V-0 阻燃级^[18]。聚合物燃烧时会生成大量的烟,尤其是加入阻燃剂后燃烧时的生烟量会更大,烟是延误救灾和致人致命的罪魁祸首^[19]。因而人们研究聚合物中加入抑烟剂降低材料燃烧时的生烟量,目前较有效的抑烟剂是钼系化合物^[20,21],如三氧化二钼(MTO)、八钨酸铵(AOM)等^[22],主要用于 PVC。作者以 MA 和七钨酸铵(AHM)为主要原料,参考其他八钨酸铵制备的方法^[22~24]制备了八钨酸蜜胺(MOM),由于 MOM 中含有膨胀型阻燃剂必备的气源组分 MA 和促进炭化作用的钼,因而不仅具有阻燃协同性能,而且还具有抑烟作用,实验证明, MOM 与 MPP 共用能大幅度提高阻燃 PA6 的氧指数和 UL94V 阻燃级别,显示出 MOM 对 MPP 很好的阻燃协同作用,实验还证明 MOM 能使聚丙烯(PP)的阴燃最大烟密度降低 50% 以上, MOM 具有良好的抑烟作用。

1 实验

1.1 主要原料

MA ,AR 北京兴福精细化学研究所;AHM ,AR 北京化工厂;MPP 作者合成,为白色结晶 $\mu(P) = 15\%$ $\mu(N) = 40\%$,起始热分解温度 320 ~ 330 °C;PA6 熔点 215 ~ 225 °C,密度 1.14 ~ 1.15 g/cm³,中国聚酰胺技术开发中心提供;PP 牌号 2401 燕山石化公司。

1.2 仪器及设备

MAGNA 560 型 FTIR 光谱仪,美国 Nicolet 公司;Carlo Erba 1102 型元素分析仪;TGA 2950 型热分析仪,美国 DuPont 公司;PHI 5300 型光电子能谱

仪,美国 Perkin - Eimer 公司;SHR 型高速混合机,张家港市卓成机械制造有限公司;SHL - 35 型双螺杆挤出机,上海化工机械四厂;J575 PN II 型注塑机,日本 Toshiba 机械厂;FTA 型氧指数仪,英国 Stanton Redcroft (Tarlin Scientific)公司;CZF - 2 型综合垂直燃烧仪,南京江宁仪器厂;SD - 2A 型烟密度测定仪,中国船舶工业总公司洛阳第七二五所。

1.3 MOM 的制备

称量 1.0 kg MA,搅拌下分批加入盛有 1 L 水的反应器中,然后搅拌下加入 1.5 kg 浓盐酸,加热,使 MA 全部溶解,得到透明溶液。另将 2.2 kg AHM 溶于热水中,搅拌下将 AHM 水溶液加入 MA 的盐酸溶液中,立即出现白色沉淀。加毕,继续搅拌回流反应 4 h,趁热过滤,蒸馏水洗涤至无氯离子为止。干燥,得白色固体产品,粉碎过筛后备用。

1.4 试样的制备

把 PA6 或 PP、阻燃剂等于 60 ~ 70 °C、1.5 ~ 2.0 kPa 下干燥 24 h 以上,再按所需配方把物料在高速混合机中混合 5 min,然后在双螺杆挤出机上对 PA6 或 PP 复合物进行挤出造粒。加工 PA6 时螺杆各段温度分别为 220、230、235、240、240、235、230 °C,口模 230 °C;加工 PP 时螺杆各段温度分别为 160、170、170、180、180、170、170 °C,口模 165 °C。喂料螺杆转速为 6 ~ 8 r/min,主机螺杆转速为 60 ~ 80 r/min。粒子于 80 °C 真空干燥后在注塑机上注塑成下文中规定尺寸的样条。

1.5 性能测试

LOI 测试按 ASTM D-2863 标准进行,试样尺寸为 100 mm × 6.5 mm × 3 mm。UL94 垂直燃烧测试按 FMVSS 302/ZSO 3975 标准进行,试样尺寸为 127 mm × 12.7 mm × 3 mm。生烟量的测定按 ASTM E662 标准在 NBS 烟箱中进行,试样尺寸为 75 mm × 75 mm × 2 mm,测定的是阴燃烟密度。热失重分析测试条件为 N₂ 流速 80 mL · min⁻¹,升温速率为 10 °C · min⁻¹,测试范围为 100 ~ 600 °C,得到初始热分解温度、热失重速率和残炭率等数据。XPS 实验条件为 MgK α (1253.6 eV),功率为 250 W(12.5 kV × 20 mA),采用固定通能(FAT)模式工作,本底真空优于 10⁻⁷ Pa,数据采集、加工、处理(X 射线伴峰扣除、平滑、本底扣除、归一化、曲线拟合等)均在 Apollo Series3500 型工作站上完成。

2 结果与讨论

2.1 MOM 的热失重分析与结构表征

2.1.1 热失重分析

MOM 的 TGA 和 DTG 见图 1。

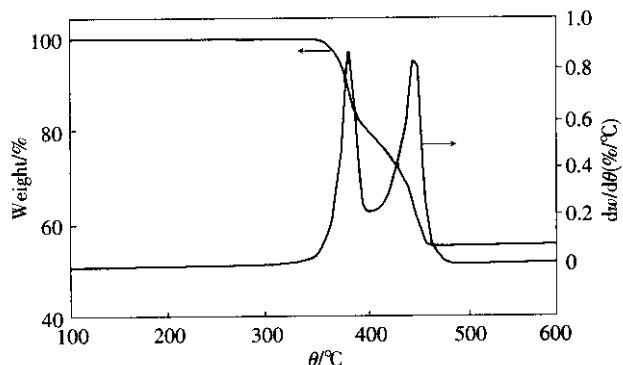


图 1 MOM 的 TGA 和 DTG 图谱

Fig. 1 TGA and DTG of MOM

MOM 存在两个明显的失重过程 354 ~ 395 °C 为第一失重过程,约失重 18% ,386 °C 时失重速率达到最大。此过程可能是 MOM 受热分解出一部分 MA 分子以及部分环状结构被破坏释放出分解产物所致。395 ~ 467 °C 为第二失重过程,失重约 28% ,451 °C 时失重速率最大,此过程可能是第一过程的分解产物及剩余 MOM 继续分解交联过程,最后形成高达约 55% 的耐热残余物。此残余物应是发挥阻燃和抑烟作用的主要成分。

2.1.2 红外光谱

原料 MA、AHM 和产品 MOM 的 FTIR 光谱(溴化钾压片)见图 2。

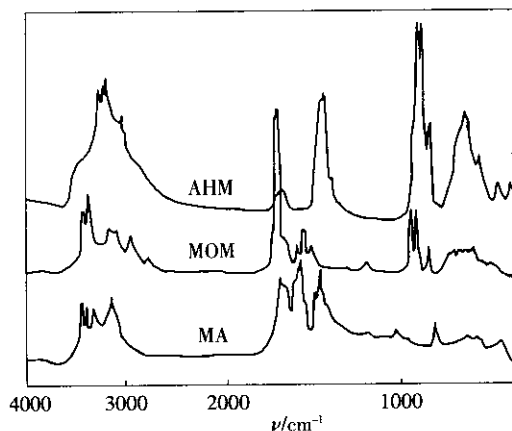


图 2 MA、AHM 和 MOM 的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of MA ,MOM and AHM

图 2 表明 ,MOM 的 FTIR 谱图中原料 AHM 的特征吸收峰消失,说明产品中不存在 AHM ,在 800 ~ 1000 cm^{-1} 处出现了产品八钼酸根的特征吸收峰^[25] ; 3300、3400 和 3430 cm^{-1} 为 MA 的氨基特征吸收峰 ; 1510 和 1430 cm^{-1} 为 MA 的环状结构的骨架振动特征吸收峰 ; 在 3050、2980 以及 1600 cm^{-1} 为 NH_3^+ 的特征吸收峰,证明产品 MOM 中既有八钼酸根离子,还有游离的氨基以及结合了质子的 NH_3^+ 基团。

2.1.3 元素分析

MOM 的元素分析结果见表 1。

表 1 MOM 的元素分析结果

Table 1 Elementary analysis of MOM

产率/%	外观	元素分析/% 实测值(理论值)				
		$u(\text{C})$	$u(\text{H})$	$u(\text{N})$	$u(\text{O})$	$u(\text{Mo})$
95.6	白色粉末	8.23(8.51)	1.41(1.65)	19.82(19.86)	25.60(24.50)	44.96(45.39)

表 1 元素分析结果与 $(\text{MAH})_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 基本吻合。

2.1.4 光电子能谱

XPS 技术能从原子价层电子的变化研究物质的内部组成及电子结构,它能提供由于化学环境的差异而引起的化学位移信息,不仅可以给出化合物的元素组成和含量,而且还可以给出它的价态、状态、结构以及化学键、电荷分布等。MOM 的 XPS 图谱见图 3。

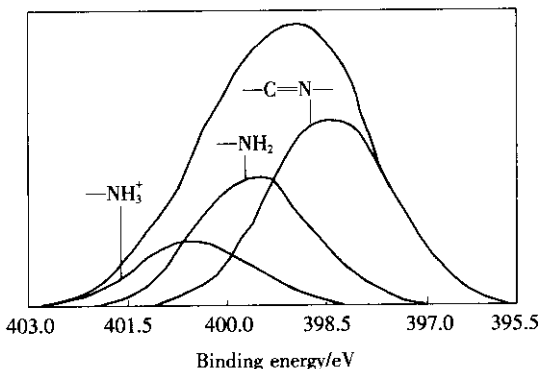
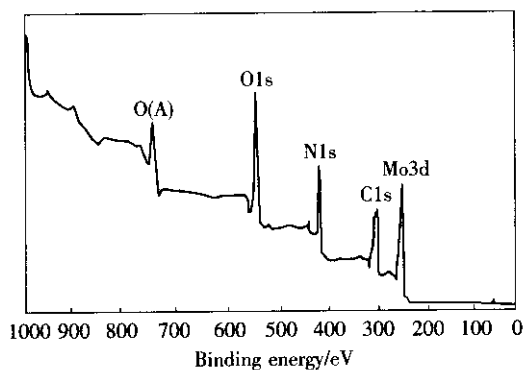


图 3 MOM 的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of MOM

图 3 表明 ,MOM 分子结构中含有 C、H、O、N、Mo 原子,根据氮元素拟合的结果证明 MOM 中存在 3 种氮原子,分别归属于 $\text{C}=\text{N}$ 、 NH_2 和 NH_3^+ ,三者的比例为 $n(\text{C}=\text{N}) : n(\text{NH}_2) : n(\text{NH}_3^+) = 3 : 2 : 1$,说明 MA 分子中的 3 个氨基有一个参与了反应,与八钼酸根结合。另外两个氨基以游离形式或部分氢键形式存在。这与 MOM 的 FTIR 图谱吻合。

2.2 MOM 在阻燃 PA6 中对 MPP 的阻燃协同作用

分别按表 2 配方制备阻燃 PA6,测得 LOI 值及 UL94V 阻燃性能见表 2。

表 2 阻燃 PA6 的 LOI 及 UL94V 阻燃性

Table 2 Limiting oxygen index and UL94V flame retardancy of flame retardant PA6

阻燃剂	$u(\text{阻燃剂})/\%$	$u(\text{磷})/\%$	LOI/ $\%^{①}$	UL94	$\Delta\text{LOI}/u(\text{磷})$ (EFF ②)
MPP	0	0	24.4	燃烧	-
	5	0.775	20.4	燃烧	-5.16
	10	1.550	22.5	燃烧	-1.23
	15	2.325	24.0	V-2	-0.17
	20	3.100	26.3	V-2	0.61
	25	3.875	29.6	V-1	1.34
MPP + MOM	10 + 2 ③	1.550	25.4	V-2	0.65
	15 + 2	2.325	26.3	V-1	0.82
	20 + 2	3.100	31.4	V-1	2.26
	25 + 2	3.875	35.3	V-0	2.81
	30 + 2	4.650	39.5	V-0	3.25

① LOI 为氧指数,指被测试材料常温实验条件下在氧、氮混合气中能使材料保持平稳燃烧所需最低氧的体积分数;② EFF 为阻燃效率,指阻燃材料氧指数和未阻燃材料氧指数的差与磷含量之比;③ 前面数字为 MPP 质量分数,后面数字为 MOM 的质量分数。

表 2 说明,以单一 MPP 阻燃 PA6 时,如果 MPP 加入量 < 5% (100 份高分子材料中加入阻燃剂的质量分数,下同),不仅不起阻燃作用,反而使 PA6 的 LOI 下降,即 EFF 值为负值。即使 MPP 的加入量达 25% 时,PA6 的 LOI 值也仅为 29.6%,只能通过 UL94V-1 阻燃级。但是将 MOM 与 MPP 复配使用,即再加入质量分数为 2.0% 的 MOM,它们的阻燃性能显著提高,MPP 和 MOM 之和为 27% 时,PA 的 LOI 提高到 35.3%,阻燃性能通过 UL94V-0 级。其原因可能不仅是八钼酸蜜胺本身残炭量较高,而且可能钼催化 MPP 及 PA6 成炭生成稳定的产物,降低了 PA6 的可燃性,是 MOM 协同 MPP 阻燃的结果。

另外,对 MPP + MOM 复配系统,PA6 的阻燃性一直随阻燃剂添加量的增加而提高,EFF 值均为正值,最大可达 3.25,这一数值在现有膨胀型阻燃系统中也少见,见表 3 $^{[26]}$ 。

表 3 几种膨胀型阻燃剂的 EFF 值

Table 3 EFF data of several intumescent flame retardants

EFF 值	膨胀型阻燃系统 ①						
	APP/PER	APP/MA	APP/PER/MA	APP/Spinlam MF82	EADP	Exolit IFR 23P	MPP/MOM
	1.7	0.92	2.4	3.0	2.1	3.5	3.25

① APP 为聚磷酸铵,PER 为季戊四醇,Spinlam MF82 及 Exolit IFR 23P 均为混合型磷系膨胀型阻燃剂,EADP 为乙二胺二磷酸酯。

2.3 MOM 对 PP 的抑烟效应

MOM 对 PP 材料具有较好的抑烟效应,实验结果见表 4。

表 4 MOM 对未阻燃 PP 的抑烟效果(阴燃)

Table 4 Smoke suppression effect(afterglow) of MOM in PP

材料	抑烟剂	$u(\text{MOM})/\%$	最大烟密度
PP	MOM	0	478.0
		1	226.5
		2	210.6
		4	204.5
		6	294.0
		8	340.4

未阻燃的 PP 中加入质量分数为 1% 的 MOM,其阴燃最大烟密度降低 50% 以上,这一结果可能优于文献报道 $^{[27]}$ 作为 PVC 的抑烟剂 AOM,PVC 中添加 1% ~ 5% AOM 时,材料的生烟量下降 20% ~ 40%,见表 5。

表 5 AOM 对硬 PVC 的抑烟效果(阴燃)

Table 5 Smoke suppression effect(afterglow) of AOM in rigid PVC

$u(\text{AOM})/\%$	生烟量 $^{①}/\%$	
	PVC 导管	PVC 窗框
0	7.8	7.4
0.5	6.4(18) ②	
0.7		4.9(34)
1.0	5.9(24)	
1.3		4.9(34)
2.5	5.1(35)	4.8(35)
5.0	4.7(40)	4.2(43)

① 以 Arapahoe 烟室法测定(该法测定的是材料燃烧时产生烟尘的质量,以烟尘质量/总烧毁材料质量的比值,即烟尘百分数表示);

② 括号内数值是与无抑烟试样相比所降低的生烟量百分数。

表 4 与表 5 的数据都证明,钼酸盐类抑烟剂加入量应在 5% 以下,再增加加入量,对提高材料的抑烟作用收获甚微。表 4 还说明 MOM 加入量过高,它对 PP 的抑烟效果反而降低。钼酸盐的抑烟机理还不很清楚,可能是因为抑烟剂能促进炭层生成减少生烟量,即主要是在凝聚相发挥作用。因为 MOM 在 600 °C 时的残余炭量高达 55%,而且八钼酸蜜胺中钼的氧化态及配位数易于改变,它们可能通过金属偶合形成交联聚合物链,最后形成较稳定的残余物,吸附能形成烟尘的芳香族化合物母体而降低烟尘的来源。虽然八钼酸蜜胺的抑烟机理需要进一步研究,但作者证明它对 PP 的抑烟效能十分突出是肯定的。

3 结论

(1) 以 MA 及 AHM 为原料制备了 MOM,并用 FTIR、TGA、XPS 及元素分析表征了它的结构。

(2) PA6 中加入质量分数为 25% 的 MPP 和

2.0% 的 MOM 复合物, 阻燃 PA6 的 LOI 达 35.5%, 阻燃性通过 UL94V - 0 级, EBF 值达到 3.25, MPP 对 MOM 具有较好的阻燃协同性。

(3) 在 PP 中加入质量分数为 1% 的 MOM, 阻燃时的最大烟密度下降 50% 以上。

参考文献:

[1] 潘华英. 尼龙 - 6 工程塑料树脂的生产与应用及新产品开发 [J]. 化学工业与技术, 1999, 20(1) : 9 - 13.

[2] 朱芝培. 中国聚酰胺生产、科研和市场概况 [J]. 化工新型材料, 2000, 28(6) : 3 - 7.

[3] 李颖, 王建祺. 阻燃聚酰胺的发展现状 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(1) : 18 - 22.

[4] 张文昭. 阻燃剂聚磷酸胺及其在塑料中的应用 [J]. 塑料加工, 1994, (1) : 17 - 19.

[5] 孙秀茹. 红磷阻燃剂在尼龙工程塑料中的应用 [J]. 中国塑料, 1999, 13(9) : 70 - 72.

[6] Shimasaki C, Watanabe N, Fukushima K. Effect of the fire-retardant, melamine, on the combustion and the thermal decomposition of PA 6, PP, and low density polyethylene [J]. Polym Degrad Stab, 1997, 58 : 171 - 180.

[7] Weil E D, Veena Choudhary. Flame-retarding plastics and elastomers with melamine [J]. J Fire Sci, 1995, (13) : 104 - 126.

[8] 彭治汉, 邓向阳. 氮系阻燃剂 MCA 阻燃尼龙 6 的机理研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(4) : 107 - 109.

[9] Casn A, Camino G, Giorgi M *et al.* Fire-retardant mechanistic aspects of melamine cyanurate in polyamide copolymer [J]. Polym Degrad Stab, 1997, (58) : 297 - 302.

[10] 欧育湘. 工程塑料用新型阻燃剂 [J]. 江苏化工, 1998, 26(3) : 17 - 19.

[11] Sait C, Bourbigot S, Bras M L. Thermal behavior of polyamide-6-based intumescent formulations [J]. Polym Degrad Stab, 1997, (58) : 302 - 313.

[12] 张志龙, 郝裕, 古连宝, 等. 膨胀型无卤阻燃聚乙烯材料的研究 [J]. 工程塑料, 2000, 29(3) : 15 - 21.

[13] 廖凯荣, 卢泽俭, 倪跃新. 膨胀性阻燃剂中协效剂的炭化作用及其对阻燃性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(1) : 100 - 103.

[14] 朱春玲, 张新立, 邹德志, 等. 磷酸蜜胺阻燃性能研究 [J]. 消防技术与产品信息, 2000, (4) : 37 - 40.

[15] Hughes K A, Bohan J, Say J *et al.* Advances in flame retardant polyamide [A]. The Proceedings of American FRCA Conference [C]. Lancaster (PA) : American FRCA, March 2000, 85 - 89.

[16] Mukherjee A. Melamine derivatives—an alternative to traditional flame retardants [J]. Plastics Engineering, 2001, (2) : 42 - 46.

[17] Mukherjee A. Melamine derivatives as flame retardant additives in polymers [A]. The Proceedings of American FRCA Conference [C]. Lancaster (PA) : American FRCA, March 2000, 119 - 127.

[18] 欧育湘, 吴俊浩, 王建龙. 聚磷酸蜜胺系膨胀型阻燃剂阻燃 PA6 的燃烧行为及热裂解研究 [J]. 中国塑料, 2003, 17(11) : 61 - 63.

[19] 欧育湘. 实用阻燃技术 [M]. 北京 : 化学工业出版社, 2002. 168 - 172.

[20] Wascott L D. The flame retardant of molybdenum trioxide [J]. J Anal Appl Pyrolysis, 1985, (8) : 163.

[21] 刘辉机, 吴绍吟. 含磷酸三甲苯酯、三氧化二锑和三氧化钼的高效低烟复合体系在聚氯乙烯电缆料中的应用 [J]. 中国塑料, 2002, (2) : 72 - 74.

[22] Kroenke W J. Process for making amine molybdate [P]. US # 217 292, 1980.

[23] Kroenke W J. Triocetyl ammonium molybdate [P]. US # 406 838, 1984.

[24] Wagh V M. Method for producing ammonium octamolybdate composition [P]. US # 235 261, 1999.

[25] Klemperer W G, Shun W. Synthesis and interconversion of the isomeric α - and β - $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ions [J]. J Am Chem Soc, 1976, (12) : 8291 - 8293.

[26] 欧育湘. 阻燃高分子材料 [M]. 北京 : 国防工业出版社, 2001. 132.

[27] 欧育湘. 阻燃剂 [M]. 北京 : 兵器工业出版社, 1997. 222.

(上接第 850 页)

参考文献:

[1] 李大和. 浅谈提高新型白酒质量的技术关键 [J]. 酿酒科技, 1999, (6) : 24 - 26.

[2] 易百舸, 任剑波. 传统名优酒与新型白酒发展的关系 [J]. 酿酒, 1999, (6) : 32 - 33.

[3] 高月明, 刘玉明. 试论我国新型白酒生产现状、工艺要点及其发展趋势 [J]. 酿酒, 1993, (3) : 43 - 47.

[4] C. Molina, A. Steinchen, G. Charbit *et al.* Model for pervaporation : application to ethanolic solutions of aroma [J]. Journal of Membrane Science, 1997, 132 : 119 - 129.

[5] N Rajagopalan, M Cheryan. Pervaporation of grape juice aroma [J]. Journal of Membrane Science, 1995, 104 : 243 - 250.

[6] 谭淑娟, 肖泽仪, 李磊, 等. 膜渗透蒸发用于葡萄酒脱醇的实验研究 [J]. 精细化工, 2003, 20(2) : 69 - 71, 104.

[7] 黄卫星, 钟月华, 肖泽仪, 等. 硅橡胶膜生物反应器及其用于乙醇连续发酵的研究 [J]. 四川大学学报(工程科学版), 2003, 35(1) : 1 - 7.

[8] 许荣强, 肖泽仪, 伍勇, 等. 硅橡胶复合膜用于白酒风味成分渗透汽化分离的实验研究 [J]. 酿酒, 2003, 30(6) : 19 - 22.

[9] 李磊, 肖泽仪, 谭淑娟, 等. 硅橡胶复合膜用于渗透蒸发的膜传质动力学 (I) 膜面上的对流传质 [J]. 化工学报, 2002, 53(11) : 1169 - 1174.

[10] 李磊, 肖泽仪, 蒲亮, 等. 硅橡胶复合膜用于渗透蒸发的膜传质动力学 (II) 膜面上的扩散传质 [J]. 化工学报, 2002, 53(12) : 1315 - 1319.

[11] 沈怡方. 新型白酒的勾兑工作体会 [J]. 酿酒科技, 2000, (2) : 18 - 22.