

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.10.008

无卤阻燃玄武岩纤维增强聚丙烯复合材料的制备与性能

胡志^{1,2}

(1.重庆科聚孚新材料有限责任公司,重庆 401332; 2.中煤科工集团重庆研究院有限公司,重庆 400037)

摘要:通过玄武岩纤维母粒[聚丙烯(PP)载体]、焦磷酸哌嗪(PAPP)/三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)阻燃母粒(PP载体)、相容剂(马来酸酐接枝PP)共混直接注塑得到无卤阻燃玄武岩纤维增强PP(PP/BF)复合材料。保持玄武岩纤维质量分数为20%,通过极限氧指数(LOI)测试、垂直燃烧测试、热重(TG)分析和锥形量热测试考察了PAPP/MPP阻燃剂含量对PP/BF复合材料阻燃性能、热分解行为以及燃烧行为的影响。结果表明,在玄武岩纤维含量相同的情况下,阻燃剂添加量越高,材料阻燃性能越好,当阻燃剂质量分数增加至30%时,复合材料LOI增加至44.8%,1.6 mm厚度样条垂直燃烧等级达到V-0级。在氮气氛围下,阻燃剂的加入会降低PP/BF复合材料的初始热分解温度,在空气氛围下则会提高复合材料的初始热分解温度,但都会提高复合材料高温阶段的热稳定性,同时提高残炭率。阻燃剂加入后,复合材料的热释放速率峰值从460 kW/m²降低至约80 kW/m²,同时复合材料的总热释放、总烟释放等也大幅度降低,说明PP/BF复合材料的火灾安全性能得到了明显的提升。

关键词:聚丙烯;玄武岩纤维;焦磷酸哌嗪;锥形量热;阻燃性能

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)10-0049-06

Preparation and Performances of Halogen-Free Flame-Retardant Basalt Fiber Reinforced Polypropylene Composites

Hu Zhi^{1,2}

(1. Chongqing Copolyforce New Materials Co., Ltd., Chongqing 401332, China; 2. CCTEG Chongqing Research Institute, Chongqing 400037, China)

Abstract : Halogen-free flame-retardant basalt fiber reinforced polypropylene (PP) (PP/BF) composites were prepared by direct injection molding of basalt fiber masterbatch (PP carrier), piperazine pyrophosphate (PAPP)/melamine polyphosphate (MPP) flame retardant masterbatch (PP carrier), and compatibilizer (maleic anhydride grafted PP). Keeping basalt fiber content at 20 wt%, the influences of PAPP/MPP flame retardant content on flame retardancy, thermal decomposition behavior and combustion behavior of PP/BF composites were investigated through limiting oxygen index (LOI) test, vertical combustion test, thermogravimetric (TG) analysis and cone calorimeter test. The results show that under the same basalt fiber content, the higher the content of flame retardant, the better the flame retardancy of the composite. When the flame retardant content is increased to 30 wt%, the LOI of the composite is increased to 44.8%, and the vertical burning level of the composite sample with 1.6 mm thickness reaches V-0 grade. In a nitrogen atmosphere, the addition of flame retardant reduces the initial thermal decomposition temperature of PP/BF composite, while in an air atmosphere, it increases the initial thermal decomposition temperature. However, in the both atmosphere, the flame retardant improves the thermal stability of the composite during the high-temperature stage and increases the residual carbon rate. After the addition of flame retardant, the peak heat release rate of the composite decreases from 460 kW/m² to about 80 kW/m², while the total heat release, total smoke release and other factors of the composite also significantly are decreased, indicating a significant improvement in fire safety performance of the composite.

Keywords : polypropylene ; basalt fiber ; piperazine pyrophosphate ; cone calorimeter ; flame retardancy

基金项目: 天地科技股份有限公司科技创新创业资金专项项目(2023-TD-ZD014-004, 2022-2-TD-ZD010), 中煤科工集团重庆研究院有限公司院自立科研开发项目(2023YBXM44, 2023ZDYF19)

通信作者: 胡志, 博士, 副研究员, 主要研究方向为煤矿用新型材料以及高分子改性材料的理论与应用

收稿日期: 2023-07-24

引用格式: 胡志. 无卤阻燃玄武岩纤维增强聚丙烯复合材料的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(10): 49-54.

Hu Zhi. Preparation and performances of halogen-free flame-retardant basalt fiber reinforced polypropylene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(10): 49-54.

玄武岩纤维(BF)因具有耐高低温性、耐酸碱性和电绝缘性、低吸湿性等优点,被广泛应用于军工、建筑、航空航天等领域^[1-3]。玄武岩纤维增强复合材料具有高强度、高耐温、高耐腐蚀等特点,可用于制备飞机零部件、石油化工管道、高温过滤材料等^[4-5]。将玄武岩纤维加入到聚丙烯(PP)中,可提高PP制品力学性能,改善PP制品收缩大、不耐低温等缺点,同时由于玄武岩纤维生产过程中不产生碱金属氧化物、硼等有害物质,由此制得的玄武岩纤维增强PP(PP/BF)复合材料可作为玻纤增强制品的替代物及碳纤维增强制品的低价替代品^[6-8]。

PP为易燃材料,其极限氧指数(LOI)仅为17.0%左右,玄武岩纤维的加入导致的“灯芯效应”^[9],使PP/BF复合材料燃烧持续时间长,且伴随剧烈放热,限制了其在高阻燃要求领域中的使用,而在电子电器、隧道高铁等领域使用,必须对材料进行阻燃处理。环保型磷氮膨胀阻燃体系具有低烟气毒性、低成本的优势,近年来成为传统溴锑阻燃体系的替代品,得到了广泛的工业应用^[10-11]。

焦磷酸哌嗪(PAPP)化学结构中同时含有磷元素和氮元素,与三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)、三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)、二乙基有机次磷酸铝(ADP)等组成复配膨胀型阻燃体系,可以有效用于尼龙^[12]、PP^[13]、聚烯烃弹性体^[14]等有机高分子材料。Yuan^[15]等将PAPP/MPP复配体系用于玻纤增强PP材料中,发现PAPP/MPP复配体系同时存在凝聚相和气相阻燃机理,能有效降低“灯芯效应”对纤维增强材料的影响。PAPP复配阻燃体系在PP/BF复合材料中尚无文献报道,因此笔者以玄武岩纤维母粒、PAPP/MPP(化学结构式如图1所示)复配体系阻燃母粒,马来酸酐接枝PP(PP-g-MAH)相容剂^[16]直接注塑得到PP/BF复合材料,通过阻燃测试、热重(TG)分析、锥形量热分析等手段,研究不同PAPP/MPP阻燃剂添加量对PP/BF复合材料阻燃性能、热性能、燃烧性能的影响,为无卤阻燃PP/BF复合材料的制备和应

用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP:BX-3920,韩国SK公司;

玄武岩纤维母粒:PP-LBF40-12(以PP BX-3920为载体,玄武岩纤维质量分数为40%),四川谦宜复合材料有限公司;

PP-g-MAH:PP-M1,沈阳科通塑胶有限公司;

PAPP/MPP(质量比为6:4)复配体系阻燃母粒:PP-70FR1420ML,阻燃剂质量分数为70%,重庆科聚孚新材料有限责任公司。

1.2 主要仪器与设备

注塑机:SZ-90型,广东东华机械有限公司;

垂直燃烧测试仪:CZF-2型,南京江宁分析仪器有限公司;

LOI测试仪:TTech-GBT2406-2型,泰思泰克(苏州)检测仪器科技有限公司;

TG分析仪:TG209F3型,德国耐驰仪器制造有限公司;

锥形量热仪:TTec-GBT16172型,泰思泰克(苏州)检测仪器科技有限公司。

1.3 样品制备

将PP、玄武岩纤维母粒、阻燃母粒、PP-g-MAH按比例混合均匀后,经注塑机注塑成标准样条后测试使用,注塑温度为180~200℃,注塑压力为40~60 MPa。经计算得出配方中各个组分含量,见表1。

表1 无卤阻燃PP/BF复合材料各组分质量分数 %

样品编号	PP	PP-g-MAH	玄武岩纤维	PAPP/MPP
1 [#]	74	6	20	0
2 [#]	54	6	20	20
3 [#]	49	6	20	25
4 [#]	44	6	20	30

1.4 性能测试与表征

垂直燃烧测试按GB/T 2408-2008进行,样条尺寸分别为125 mm×13 mm×3.2 mm,125 mm×13 mm×1.6 mm。

LOI测试按GB/T 2406.2-2008进行,样条尺寸为130 mm×6.5 mm×3 mm。

TG分析:测试氛围分别为氮气和空气,升温速率为10℃/min,测定范围30~800℃。

锥形量热测试按GB/T 16172-2007进行,样品尺寸为100 mm×100 mm×3 mm,辐射功率为35 kW/m²。

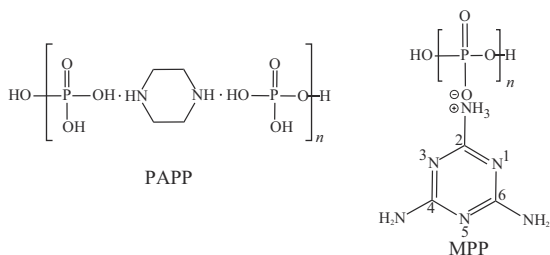


图1 PAPP和MPP化学结构式

2 结果与讨论

2.1 无卤阻燃 PP/BF 复合材料阻燃性能

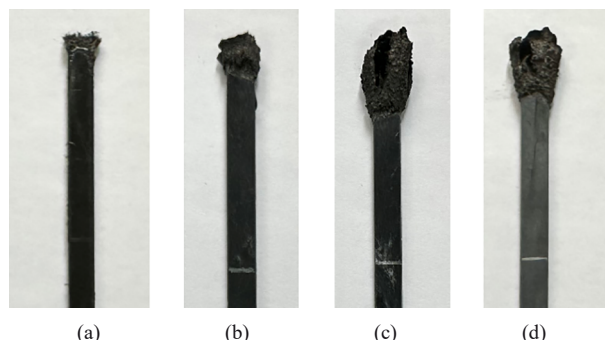
表2为不同阻燃剂含量的PP/BF复合材料的阻燃性能测试结果。所有样品的玄武岩纤维质量分数均为20%,PP-g-MAH质量分数均为6%。由表2看出,1#样品为未加阻燃剂的空白对比样,其LOI为17.0%,3.2 mm及1.6 mm厚度样条的垂直燃烧结果判定为无级(NR),测试中发现1#样条燃烧剧烈,烧至夹具,且伴随熔融滴落现象。

表2 不同阻燃剂含量的无卤阻燃 PP/BF 复合材料阻燃性能

样品编号	LOI/%	垂直燃烧等级	
		样条厚度 3.2 mm	样条厚度 1.6 mm
1#	17.0	NR	NR
2#	24.2	V-0	V-2
3#	34.0	V-0	V-0
4#	44.8	V-0	V-0

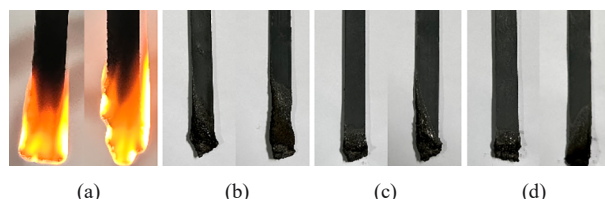
2#样品阻燃剂质量分数为20%,其LOI提高至24.2%,3.2 mm样条垂直燃烧等级达到V-0级,1.6 mm样条垂直燃烧等级为V-2级;3#样品阻燃剂质量分数增加至25%,LOI则提高至34.0%,3.2 mm和1.6 mm样条的垂直燃烧等级则均达到V-0级;4#样品阻燃剂质量分数为30%,其LOI达到44.8%,不同厚度样条的垂直燃烧等级均为V-0级,且在测试中发现,垂直燃烧测试样条的燃烧时间随阻燃剂含量增加而减少。4#样品阻燃性能最佳,垂直燃烧测试中,样条点燃10 s后,均为离火自熄。LOI及垂直燃烧测试过程中,样品表面均出现膨胀炭层,如图2和图3所示。

对不同阻燃剂含量样品的阻燃性能分析结果表明,在玄武岩纤维含量、相容剂含量均相同的情况下,样品阻燃性能随阻燃剂含量增加而增加,这是因为一方面随着阻燃剂含量的增加,可燃性的基料PP含量相对减少,基料裂解产生的可燃物质相对减少;另一方面是阻燃剂的作用方式为膨胀成炭,添加更多的阻燃剂,能形成更多的隔热膨胀炭层,炭层阻止了样条内部基料的进一步分解,抑制了样



阻燃剂质量分数:a—0%; b—20%; c—25%; d—30%

图2 不同阻燃剂含量的PP/BF复合材料LOI测试后表面形貌



阻燃剂质量分数:a—0%; b—20%; c—25%; d—30%

每个阻燃剂含量下的图片左对应样条厚度3.2 mm, 右对应样条厚度1.6 mm

图3 不同阻燃剂含量的PP/BF复合材料垂直燃烧测试过程图片
条表面可燃物质浓度,从而提高了复合材料的阻燃性能。

2.2 无卤阻燃 PP/BF 复合材料热分解行为

刚性纤维加入PP材料中,会提高材料的尺寸稳定性、耐热性等。TG分析可以通过分析材料在惰性气氛或者空气气氛下的各种热分解参数,为推测阻燃材料的阻燃机理提供理论依据^[17]。

表3为不同阻燃剂含量PP/BF复合材料在惰性气氛氮气及空气氛围下的TG测试数据。图4和图5分别为氮气和空气氛围下复合材料的TG及DTG曲线。

由表3和图4看出,在氮气氛围下,1#空白对比样品的初始热分解温度(热失重5%温度)为423.8℃,纯PP在氮气氛围下初始热分解温度约为390℃^[13],说明玄武岩纤维的加入能提高PP材料在氮气氛围下的热稳定性。1#空白样品(未加阻燃剂)的主要热失重区间为420~500℃,最大热分解温度

表3 不同阻燃剂含量的PP/BF复合材料在氮气及空气氛围下的TG分析数据

样品编号	氮气氛围					空气氛围				
	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{\max}/^\circ\text{C}$	残炭率/%			$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{\max}/^\circ\text{C}$	残炭率/%		
			600℃	700℃	800℃			600℃	700℃	800℃
1#	423.8	476.8	14.4	14.2	14.1	295.9	372.9	19.5	19.3	19.3
2#	392.9	483.9	32.9	32.5	32.0	316.0	388.0	36.6	34.2	32.9
3#	376.9	485.9	34.2	33.4	32.7	316.7	405.7	36.7	33.4	31.3
4#	372.8	483.8	36.5	35.6	35.0	317.8	399.8	40.6	37.9	36.1

注: T_5 为初始热分解温度, $T_{\max}$ 为最大热分解温度。

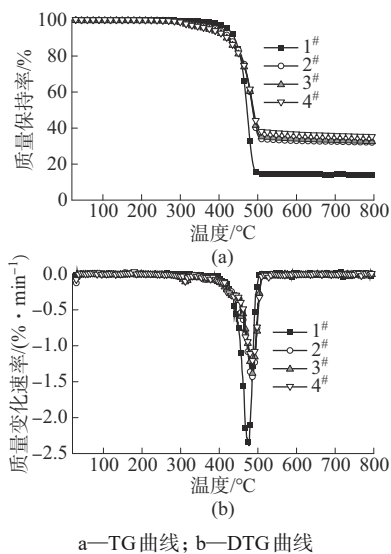


图4 不同阻燃剂含量的PP/BF复合材料在氮气气氛下的TG及DTG曲线

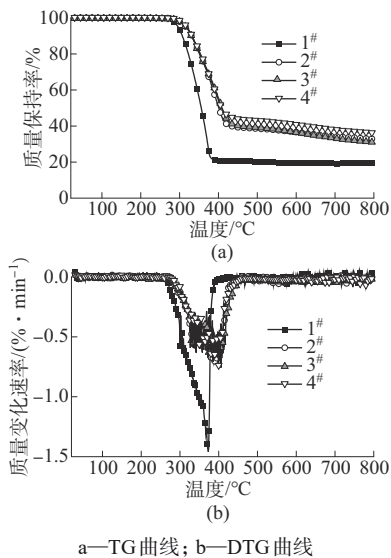


图5 不同阻燃剂含量的PP/BF复合材料在空气气氛下的TG及DTG曲线

(失重速率最大时的热分解温度)为476.8℃,这个阶段主要为基料PP的热分解,500℃之后曲线较为平缓,主要为玄武岩纤维的微量热分解。氮气氛下,阻燃样品的初始热分解温度随着阻燃剂含量的增加而逐渐降低,且存在两个热失重平台:370~430℃,主要为阻燃剂的热分解失重;430~500℃,主要为基料PP的热分解失重。在高温区间(600~800℃),阻燃样品的残炭率远高于1#空白样品,说明高温下主要为不可燃的固态炭化物,气相中可燃物质相较空白样品大大减少。

由表3和图5可以看出,1#空白样品初始热分解温度为295.9℃,纯PP在空气氛围下初始热分解温

度约为275℃^[13],说明玄武岩纤维的加入也能提高材料在空气氛围下的热稳定性。阻燃样品在空气氛围下的初始热分解温度相较1#空白样品有所提高,主要是因为阻燃剂分解形成的炭层能起到隔氧的作用,阻止了氧气进入样品内部引起PP基料的热氧分解。阻燃样品的热分解区间则较为复杂:290~350℃,主要是阻燃剂的分解成炭过程;350~500℃,是阻燃剂继续分解及大部分基料PP的热氧分解过程;500℃以后则是炭层在高温下的继续分解形成炭渣的过程。

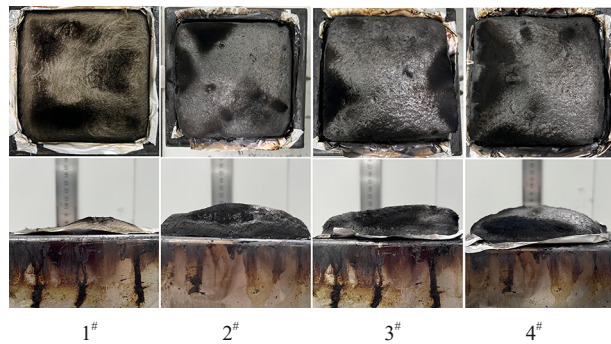
另外,由表3可以看出,氮气和空气气氛下阻燃样品的最大热分解温度均高于1#空白样品,说明阻燃剂可提高复合材料的高温热稳定性。

2.3 无卤阻燃PP/BF复合材料燃烧行为

锥形量热可以通过耗氧原理,提供在模拟强制燃烧条件下材料的各种燃烧性能参数,判断材料火灾安全性能及推测材料阻燃机理^[18]。表4为不同阻燃剂含量的PP/BF复合材料锥形量热测试数据,图6为样品测试后表面炭层的俯视及主视图。根据图6可以发现空白样品测试后表面物质主要玄武岩纤维的高温分解残留物,而阻燃样品表面形成了膨胀型的炭层。阻燃样品中纤维的高温残留物能起到一定的“炭层骨架”的作用,同时对炭层的膨胀高度有抑制作用^[19]。

表4 不同阻燃剂含量的PP/BF复合材料锥形量热测试数据

项目	样品编号			
	1#	2#	3#	4#
点燃时间/s	18	32	24	36
热释放速率峰值/(kW·m ⁻²)	460	80	79	80
热释放速率峰值到达时间/s	131	55	264	177
火灾蔓延指数	3.5	1.5	0.3	0.5
平均热辐射速率最大值/(kW·m ⁻²)	241	57	57	59
总热释放/(MJ·m ⁻²)	60	41	46	46
总烟释放/(m ² ·m ⁻²)	640	457	146	256



上为俯视图,下为主视图

图6 不同阻燃剂含量的PP/BF复合材料锥形量热测试结束后的俯视及主视图

图7为不同阻燃剂含量的PP/BF复合材料热释放速率(HRR)曲线,曲线中的最高点即为材料的HRR峰值(PHRR),是材料最重要的火灾安全性参数之一。由表4和图7可以看出,1#空白样品的PHRR为460 kW/m²,阻燃样品的PHRR则降至约80 kW/m²,其HRR曲线在达到PHRR之后较为平缓,为典型的成炭类HRR峰型,说明阻燃材料热释放低,具有优异的火灾安全性能。

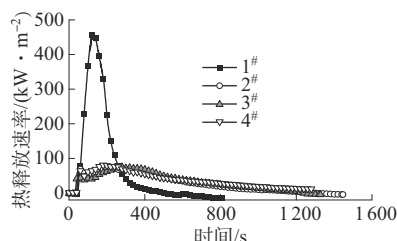


图7 不同阻燃剂含量的PP/BF复合材料热释放速率曲线

图8和图9为不同阻燃剂含量的PP/BF复合材料的总热释放(THR)和总烟释放(TSR)曲线。由图8和图9可以看出,1#空白样品的THR为60 MJ/m², TSR为640 m²/m²,而阻燃样品均有不同程度的降低,这是因为阻燃剂通过膨胀成炭的方式对材料进行保护,固相残炭增多,则意味着高温下可燃气相物质减少,一方面可以保护炭层下未分解的基料,延缓材料的燃烧速度,另一方面,也能降低材料的释烟总量等关键火灾参数。

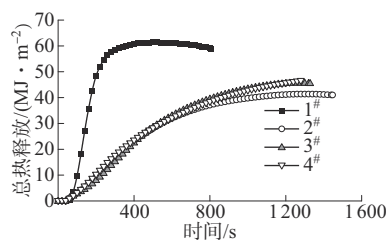


图8 不同阻燃剂含量的PP/BF复合材料总热释放曲线

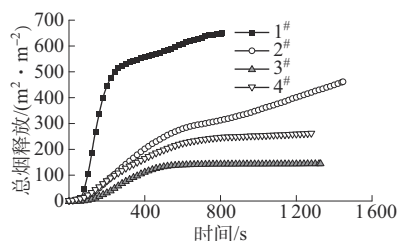


图9 不同阻燃剂含量的PP/BF复合材料总烟释放曲线

另外,由表4可以看出,关于火灾蔓延指数(为PHRR与PHRR到达时间的比值)、平均热辐射速率最大值等材料火灾危险指数,相比1#空白样品,阻燃样品均有大幅度的降低,说明阻燃剂能大大提高

PP/BF复合材料的火灾安全性。

3 结论

(1) PAPP/MPP类阻燃剂对PP/BF复合材料具有较好的阻燃效果,阻燃剂含量越高,阻燃性能越好。

(2) 氮气氛围下,阻燃剂的加入会降低PP/BF复合材料的初始热分解温度;空气氛围下,阻燃剂的加入会提高PP/BF复合材料的初始热分解温度,但都能提高材料高温阶段热稳定性。

(3) PAPP/MPP类阻燃剂能降低PP/BF复合材料的热释放及烟释放,大大提高PP/BF复合材料的火灾安全性。

参考文献

- [1] 胡显奇,申屠年.连续玄武岩纤维在军工及民用领域的应用[J].高科技纤维与应用,2005,30(6):7-13.
Hu Xianqi, Shen Tunian. The applications of the CBF in war industry & civil fields[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2005, 30(6): 7-13.
- [2] 崔毅华.玄武岩连续纤维的基本特性[J].纺织学报,2005,26(5):120-121.
Cui Yihua. Primary properties of basalt continuous filament[J]. Journal of Textile Research, 2005, 26(5):120-121.
- [3] 齐凤杰,李锦文,李传校,等.连续玄武岩纤维研究综述[J].高科技纤维与应用,2006,31(2):42-46.
Qi Fengjie, Li Jinwen, Li Chuanxiao, et al. Summary on the research of continuous basalt fibre[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2006, 31(2):42-46.
- [4] 霍冀川,雷永林,王海滨,等.玄武岩纤维的制备及其复合材料的研究进展[J].材料导报,2006,20(6):382-385.
Huo Jichuan, Lei Yongling, Wang Haibin, et al. Progress of study on the preparation of basalt fiber and composite material of basalt fiber[J]. Materials Reports, 2006, 20(6):382-385.
- [5] 霍文静,张佐光,王明超,等.复合材料用玄武岩纤维耐酸碱性实验研究[J].复合材料学报,2007,24(6):77-82.
Huo Wenjing, Zhang Zuoguang, Wang Mingchao, et al. Experimental study on acid and alkali resistance of basalt fiber used for composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(6): 77-82.
- [6] 郑劲东,张兴刚,杨勇.连续玄武岩纤维及其复合材料研究[J].玻璃钢/复合材料,2009(1):31-33.
Zheng Jindong, Zhang Xinggang, Yang Yong. Research on continuous basalt fiber and its reinforced composite material[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2009(1):31-33.
- [7] 崔宝玉.玄武岩纤维改性树脂的研究进展[J].化工管理,2015(7):104-106.
Cui Baoyu. Research progress in basalt fiber modified resin[J]. Chemical Engineering Management, 2015(7):104-106.
- [8] 王崇杰,杨明君,周松,等.玄武岩纤维/聚丙烯复合材料的力学性

- 能与摩擦磨损特性[J]. 塑料工业, 2022, 50(9):160–167.
- Wang Chongjie, Yang Mingjun, Zhou Song, et al. Mechanical properties and friction and wear properties of basalt fiber/polypropylene composites[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(9):160–167.
- [9] 张铭丹, 陈英红. 无卤氮磷膨胀阻燃玻纤增强聚丙烯复合材料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(8):50–57.
- Zhang Mingdan, Chen Yinghong. Preparation and property of flame-retarded glass fiber reinforcing polypropylene composites with halogen-free nitrogen-phosphorous intumescent flame retardant[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2021, 37(8): 50–57.
- [10] Chen L, Wang Y Z. A review on flame retardant technology in China. Part I: Development of flame retardants[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 21(1):1–26.
- [11] Weil E D, Levchik S V. Flame retardants in commercial use or development for polyolefins[J]. Journal of Fire Sciences, 2008, 26(1):5–43.
- [12] Xiao X, Zhai J G, Chen T, et al. Flame retardant properties of polyamide 6 with piperazine pyrophosphate[J]. Plastic, Rubber and Composites, 2017, 46(5):193–199.
- [13] Hu Z, Zhong Z Q, Gong X D. Flame retardancy, thermal properties, and combustion behaviors of intumescent flame-retardant polypropylene containing (poly) piperazine pyrophosphate and melamine polyphosphate[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(11):2 701–2 710.
- [14] Zhu P B, Xu M J, Li S, et al. Preparation and investigation of efficiency of ultrathin PTFE/TiO₂ composite films with high dielectric constant[J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(4):59–63.
- [11] 张勇, 陈强, 冯澎畅, 等. FEP含量对PTFE基高频PCB覆铜板性能的影响[J]. 电子与封装, 2019, 19(3):41–43.
- Zhang Yong, Chen Qiang, Feng Pengchang, et al. The effect to characteristics of copper clad laminates based on polytetrafluoroethylene with different content of fluorinated ethylene propylene[J]. Electronics & Packaging, 2019, 19(3):41–43.
- [12] 刘伟利. 可熔性氟塑料的生产及应用[J]. 中国塑料, 1995, 9(2): 1–8.
- Liu Weili. Production and application of fusible fluorine plastics[J]. China Plastics, 1995, 9(2):1–8.
- [13] 王洪宇, 戴北秋, 周文新, 等. 不同填料对PTFE复合材料力学性能和摩擦学性能的影响[J]. 塑料工业, 2016, 44(12):78–81.
- Wang Hongyu, Dai Beiqiu, Zhou Wenxin, et al. Influences of different fillers on mechanical and tribological properties of PTFE composites[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(12):78–81.
- [14] 胡巧青, 范晓东, 朱光明, 等. 复合全氟乙丙烯材料的介电及高频击穿性能研究[J]. 中国塑料, 2008, 22(2):33–36.
- Hu Qiaoqing, Fan Xiaodong, Zhu Guangming, et al. Study on dielectric and high frequency dielectric properties of composite perfluorinated ethylene-propylene materials[J]. China Plastics. cient flame retardant TPE composites with piperazine pyrophosphate/aluminum diethylphosphinate system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(1). DOI:10.1002/app.47711.
- [15] Yuan Z, Wen H, Liu Y, et al. Synergistic effect between piperazine pyrophosphate and melamine polyphosphate in flame retarded glass fiber reinforced polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 184. DOI: 10.1016/j. polymdegrad-stab.2020.109477.
- [16] 苏昱, 郑骏驰, 孟征, 等. 玄武岩纤维增强聚丙烯复合材料性能研究[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(1):35–40.
- Su Yu, Zheng Junchi, Meng Zheng, et al. Study on properties of the basalt fiber reinforced polypropylene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(1):35–40.
- [17] 王琦, 皮正亮, 葛嘉宝. 无卤阻燃PP的热性能与阻燃机理研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(6):37–41.
- Wang Qi, Pi Zhengliang, Ge Jiabao. Study on the thermal performance and retarded mechanism of halogen-free flame retardant PP[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(6):37–41.
- [18] Scharfel B, Bartholmai M, Knoll U. Some comments on the use of cone calorimeter data[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88(3):540–547.
- [19] 胡志. 玻纤含量对无卤阻燃玻纤增强聚丙烯阻燃性能的影响[J]. 塑料科技, 2022, 50(12):38–42.
- Hu Zhi. Effect of glass fiber content on flame retardancy of halogen free flame retardant glass fiber reinforced polypropylene[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(12):38–42.
- 2008, 22(2):33–36.
- [15] Lunkwitz K, Bürger W, Lappan U, et al. Surface modification of fluoropolymers[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2012, 9(3):297–310.
- [16] 陈强, 张勇, 张军然, 等. PTFE基微波覆铜板上FEP含量对孔隙率的影响[J]. 电子与封装, 2019, 19(9):32–48.
- Chen Qiang, Zhang Yong, Zhang Junran, et al. Effect of FEP content on porosity in PTFE-based microwave copper laminate[J]. Electronics & Packaging, 2019, 19(9):32–48.
- [17] 张继明. 聚全氟异丙烯薄膜的表面改性及其与三元乙丙橡胶的粘接[D]. 济南: 山东大学, 2007.
- Zhang Jiming. Surface modification of polyperfluorinated ethylene-propylene film and its bonding with EPDM rubber. [D]. Jinan: Shandong University, 2007.
- [18] 刘思畅. 耐低温预浸料树脂体系设计与复合材料评价及增韧机制研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- Liu Sichang. Design of epoxy matrix for low temperature-tolerant prepreg and low-temperature performance of composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [19] 赵梦雪, 孔米秋, 刘成俊, 等. 多巴胺改性氧化石墨烯对TDE-85环氧树脂的增韧研究[J]. 高分子学报, 2018(6):65–76.
- Zhao Mengxue, Kong Miqu, Liu Chengjun, et al. Study on toughening of TDE-85 epoxy resin with dopamine-modified graphene oxide[J]. Acta Polymerica Sinica, 2018(6):65–76.