

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.09.007

连接器用玻纤增强阻燃 PBT 复合材料的结构与性能

朱永军^{1,2}, 李陵洲^{1,2}, 刘诗^{1,2}, 王廷^{1,2}, 郑雄峰^{1,2}, 雷勇^{1,2}

(1. 湖北合聚高分子材料有限公司, 湖北江陵 434100; 2. 武汉合聚塑化新材料有限公司, 武汉 430000)

摘要:从环氧树脂复合增容、阻燃剂类型和协效阻燃剂三个方面着手制备和研究了连接器用玻纤增强、高抗冲、高阻燃聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)。结果表明:添加环氧树脂(0191)复合乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油三元共聚物(AX8900)增韧剂(AX8900/0191=8/2)增容后,10%玻纤增强PBT复合材料的阻燃性可以达到UL 94 V-0 (1.6 mm),熔体流动速率从未添加环氧树脂时的18.6 g/10 min提高到了25.1 g/10 min,提高了35%。用十溴二苯乙烷(DBDPE)/Sb₂O₃制备的PBT复合材料,阻燃效果最好,综合力学性能最优。当HJ-ZR10/DBDPE/Sb₂O₃=3:10:3时,制备的PBT复合材料冲击强度最高、阻燃达到UL94 V-0级,PBT复合材料的综合性能和成本最优。

关键词:玻纤增强;聚对苯二甲酸丁二酯;复合增容;阻燃剂;协效阻燃

中图分类号: TQ323.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)09-0035-05

Structure and Properties of Glass Fiber Reinforced Flame Retardant PBT Composites For Connector

Zhu Yongjun^{1,2}, Li Lingzhou^{1,2}, Liu Shi^{1,2}, Wang Ting^{1,2}, Zheng Xiong-feng^{1,2}, Lei Yong^{1,2}

(1. Hubei Heju Polymer Materials Co., Ltd, Jiangling 4341002, China; 2. Wuhan Heju New Chemical Materials Co., Ltd, Wuhan 430000, China)

Abstract : Glass fiber reinforced high impact and high flame retardant polybutylene terephthalate (PBT) for connector was prepared and studied by the aspects of epoxy resin, type of flame retardant and synergistic flame retardant. The results show that the flame retardant performance of 10% glass fiber reinforced PBT composites is up to UL 94V-0 (1.6 mm) and melt flow rate of PBT composites is increased by 35% [from 18.6 g/10 min (without epoxy resin) to 25.1 g/10 min] when epoxy resin(0191) composite ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate terpolymer(AX8900) toughening agent(AX8900/0191=8/2) is added. The composite with decabromodiphenylethane (DBDPE)/Sb₂O₃ has the best retardant performance and the best comprehensive mechanical properties. When HJ-ZR10/DBDPE/Sb₂O₃=3:10:3, PBT composite has the best impact strength and UL94 V-0 flame retardant, the best comprehensive performance and the best cost.

Keywords : glass fiber reinforced ; polybutylene terephthalate ; composite compatibilization ; flame retardant ; synergistic flame retardant

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)由于具有较高的力学性能、耐老化性能,在潮湿、高温环境中也能保持较高的电绝缘性,常应用于电子电器、汽车零部件和机械设备等的开发^[1]。常用的电子电器有连接器、小型电动罩盖、开关零件和家用电器等。常用的汽车零部件有外装零件、内部零件和汽车电器零件等。机械设备有视频磁带录音机的带式传动轴、水银灯罩、烘烤机零件、电子计算机罩、电熨斗罩以及大量的齿轮、凸轮和按钮等^[2-4]。

由于连接器需要连续插拔,不仅需要较高的阻燃性能^[5],还需要较高的冲击强度^[6]。笔者应用的连接器,在阻燃要求UL 94 V-0前提下,冲击强度要满足 $\geq 10 \text{ kJ/m}^2$ 。目前,阻燃达到UL94 V-0,冲击强度 $\geq 10 \text{ kJ/m}^2$ 的并不多。较好的冲击强度和较高的阻燃性能存在相互矛盾、相互制约的关系,笔者从环氧树脂复合增容^[7-9]、阻燃剂类型^[1,5,6-7]和协效阻燃剂^[8-10]含量三个方面对10%玻纤增强阻燃PBT复合材料进行改性研究,制备10%玻纤增强、

基金项目: 湖北省揭榜制科技项目鄂科技发资[2020]24号(2020BED009)

通信作者: 雷勇,工程师,主要从事聚合物改性、聚合物结构与性能等方面研究

收稿日期: 2021-07-02

引用格式: 朱永军,李陵洲,刘诗,等. 连接器用玻纤增强阻燃 PBT 复合材料的结构与性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(9):35-39.

Zhu Yongjun, Li Lingzhou, Liu Shi, et al. Structure and properties of glass fiber reinforced flame retardant PBT composites for connector[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(9):35-39.

高抗冲、高阻燃 PBT。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBT 树脂: 1084, 南通星辰合成材料有限公司;

短切玻纤: ECS303H-3, 重庆玻璃纤维有限公司;

乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物: AX8900, 法国阿科玛公司;

双酚 A 型环氧树脂: 0191, 南通星辰合成材料有限公司;

溴化环氧树脂: 2025K, 分子量 25 000, 溴含量 52%~53%, 块状, 开美化学科技(南通)有限公司;

溴化环氧树脂: EP-25K, 分子量 25 000, 溴含量 52%~53%, 块状, 江苏兴盛化工有限公司;

溴化环氧树脂: CXB-2000H, 分子量 17 000~21 000, 溴含量 52%~53%, 颗粒状, 韩国宇进公司;

十溴二苯乙烷(DBDPE): 8010, 分子量 971, 溴含量 82%, 粉状, 美国雅宝公司;

Sb₂O₃: 广东三国锦业有限公司;

抗氧剂: 1010、168, 巴斯夫化工有限公司;

硅酮: GM-5005, 中蓝晨光化工研究设计院有限公司;

聚四氟乙烯: FD 3250, 上海鲁聚聚合物技术有限公司;

钛酸酯偶联剂处理的偏硼酸钡: HJ-ZR10, 自制。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: TE35 型, 南京瑞亚挤出机械设备有限公司;

注塑机: F2v 90 型, 东华机械有限公司;

冷场发射扫描电子显微镜: S-4800 型, 日本日立公司;

万能试验机: CMT4204 型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

水平垂直燃烧测试仪: TTech-GBT2408-2 型, 泰思泰克(苏州)检测仪器科技有限公司;

简支梁冲击试验机: ZBC-1251-A 型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪: ZRZ 1452 型, 美斯特工业系统(中国)有限公司。

1.3 试样制备

将 PBT 于 120~130℃下鼓风干燥 3~4 h, 按照配比与其它原材料混合均匀后, 挤出、造粒, 挤出

温度 230~240℃, 调整螺杆转速和侧喂料转速, 控制玻纤含量在 10%。所得粒料经 120~130℃下鼓风干燥 3~4 h, 在注塑机上注塑成标准的阻燃样条和力学性能测试样条, 注塑温度 230~250℃。样条在恒温恒湿[温度(23±2)℃, 湿度(50%±10%)]箱中放置 24 h 后, 按照国家标准测试。

1.4 性能测试

(1) 结构表征。

冲击试样冲断, 断面真空喷金后, 用扫描电子显微镜观察复合材料结构形貌。

(2) 力学性能测试。

拉伸强度按 GB/T 16491-2008 测试, 拉伸速率 50 mm/min; 弯曲强度及弯曲弹性模量按 GB/T 9341-2008 测试, 测试速率 2 mm/min; 简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1451-2005 测试, V 型缺口。

(3) MFR 测试。

按 GB/T 3682-2018 测试, 温度和负荷分别为 250℃, 2.16 kg。

(4) 阻燃性能测试。

按 ANSI/UL 94-2006 垂直燃烧法则测试。

2 结果与讨论

2.1 环氧树脂复合增容对 10% 玻纤增强阻燃 PBT 复合材料结构与性能的影响

表 1 为环氧树脂(0191)复合乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(AX8900)增容对 10% 玻纤增强阻燃 PBT 复合材料性能影响。

表 1 环氧复合增容对 10% 玻纤增强阻燃 PBT 复合材料性能影响

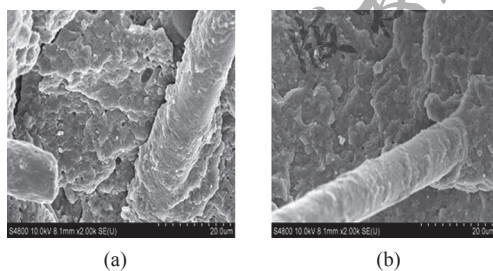
项目	AX8900 / 0191			
	10 / 0	10 / 2	10 / 2	8 / 2
PBT 含量 / %	63.9	61.9	60.9	62.9
2025K 含量 / %	11	11	12	12
Sb ₂ O ₃ 含量 / %	4	4	4	4
玻纤含量 / %	10	10	10	10
抗氧剂及其它助剂含量 / %	1.1	1.1	1.1	1.1
拉伸强度 / MPa	85.4	86.2	96.2	86.2
弯曲强度 / MPa	114.3	108.5	126.3	111.1
弯曲弹性模量 / MPa	3360	3263	4038	3334
冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	6.9	6.3	6.3	7.5
MFR / [g·(10 min) ⁻¹]	18.6	16.9	16	25.1
UL 94	V-1 (3.2 mm)	V-0 (1.6 mm)	V-0 (3.2 mm)	V-0 (1.6 mm)

从表 1 可以看出, 添加环氧树脂复合增容后, 复合材料的阻燃性能提高, 可以达到 UL 94 V-0 级, 是因为添加环氧树脂后, 环氧树脂和 AX8900 复合增容, 提高了阻燃剂在复合材料中的分散; 拉伸强度提高, 这是由于环氧树脂上含有多个官能团, 这些官

能团可以与 PBT 树脂和玻纤同时反应,增强树脂与玻纤的界面结合^[11],阻止了玻纤的“灯芯效应”;当 AX8900 / 0191=10 / 2, 2025K 含量增加后,阻燃性能下降, UL 94 级由 V-0 (1.6 mm) 降到了 V-0 (3.2 mm), 这是因为增加阻燃剂后,降低了树脂与玻纤的界面结合。当 AX8900 / 0191=8 / 2 时, MFR 值 (25.1 g / 10 min) 较未添加环氧树脂时的 18.6 g / 10 min, 提高了 35%。

从表 1 还可以看出,当阻燃剂 2025K 含量为 12%,降低增韧剂 AX8900 含量后,阻燃性能提高,是因为增韧剂的极限氧指数较低,含有较多的氧元素,是一种助燃物;冲击性能提高, MFR 提高,是因为降低增韧剂含量后,增加了 PBT 树脂中分子链柔顺单元的活动空间^[12],流动性提高。

图 1 是环氧树脂 (0191) / AX8900 复合增容对 10% 玻纤增强阻燃 PBT 复合材料结构的影响。从图 1 可以看出,未加环氧树脂,只有单独的 AX8900 增容的复合材料中有较多孔洞,可以明显看到阻燃剂 Sb_2O_3 有部分聚集;添加环氧树脂 0191 复合 AX8900 增容后的 PBT 复合材料中的孔洞相对较少,玻纤与 PBT 树脂之间的界面相对模糊,玻纤与 PBT 树脂之间的结合较好,阻燃剂在树脂中的分散相对较好^[13-14]。



a—AX8900 / 0191=10 / 0; b—AX8900 / 0191=10 / 2

图 1 环氧复合增容对 10% 玻纤增强阻燃 PBT 复合材料结构的影响

2.2 阻燃剂类型对 10% 玻纤增强阻燃 PBT 复合材料结构与性能的影响

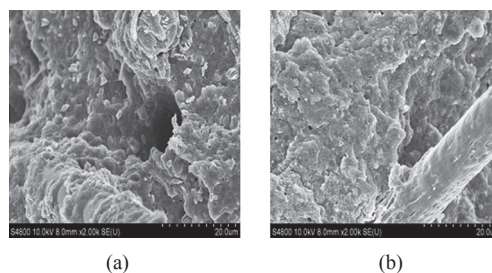
表 2 为阻燃剂类型对 10% 玻纤增强阻燃 PBT 复合材料性能的影响。从表 2 可以看出,添加相同含量的阻燃剂,用 DBDPE(8010) 制备的复合材料的阻燃性能最好,一方面是因为 DBDPE 的溴含量最高,另一方面是其在 PBT 树脂中的分散较好。添加 DBDPE(8010) 制备的 PBT 复合材料综合性能最优,是因为 DBDPE 是粉状的,粒度最小,而其余阻燃剂为颗粒状或块状的; MFR 值较低,是因为粉状的阻燃剂下料相对困难,“架桥”现象相对严重。

表 2 阻燃剂类型对 10% 玻纤增强阻燃 PBT 复合材料性能的影响

项目	阻燃剂类型			
	2025K	CXB-2000H	EP-25K	8010
PBT 含量 / %	60.9	60.9	60.9	60.9
阻燃剂含量 / %	12	12	12	12
Sb_2O_3 含量 / %	4	4	4	4
AX8900 含量 / %	12	12	12	12
玻纤含量 / %	10	10	10	10
抗氧化剂其它	1.1	1.1	1.1	1.1
助剂含量 / %				
拉伸强度 / MPa	83	85	80	85.2
弯曲强度 / MPa	108.2	99.4	101.4	107.3
弯曲弹性模量 / MPa	3224	3316	3017	3653
冲击强度 / $(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$	6	7.1	6.7	11.1
MFR / $[\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}]$	16.7	14	21	8.4
UL 94	V-1 (3.2 mm)	V-1 (3.2 mm)	V-0 (1.6 mm)	V-0 (1.6 mm)

从表 2 还可以看出,溴化环氧制备的 PBT 复合材料的 MFR 较高,加工性能较好,是因为溴化环氧熔融后,流动性较好,容易粘附在螺杆上,减少了 PBT 树脂与螺杆之间的摩擦;粒度较大,“架桥”现象较轻。溴化环氧阻燃剂中, EP-25K 制备的复合材料的力学性能较差,是因为其粒度最大; MFR 最高,流动性最好,是因为其粒度最大,“架桥”现象最轻;阻燃性能最好,是因为阻燃剂的分子量相对较高,同时流动性最好,与 PBT 树脂结合较好。

图 2 是阻燃剂类型对 10% 玻纤增强阻燃 PBT 复合材料结构的影响。从图 2 可以看出,添加十溴二苯乙烷 8010 阻燃的复合材料中 PBT 树脂与玻纤的结合比较好,没有玻纤被拔出形成的较大的孔洞;阻燃剂 Sb_2O_3 和 8010 在 PBT 树脂中分散较好。从图 2 还可以看出,添加溴化环氧树脂 EP-25K 阻燃的复合材料中 PBT 树脂与玻纤的结合相对较差,玻纤被拔出后形成了较大的孔洞;阻燃剂 Sb_2O_3 在树脂中的形态较大,分散相对较差。



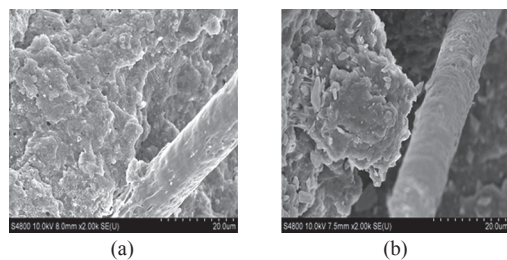
a—环氧树脂 EP-25K 阻燃; b—十溴二苯乙烷 8010 阻燃

图 2 不同阻燃剂类型时 10% 玻纤增强阻燃 PBT 复合材料结构

2.3 协效阻燃剂含量对 10% 玻纤增强阻燃 PBT 复合材料结构与性能的影响

协效阻燃剂采用钛酸酯偶联剂处理的偏硼酸

钡 HJ-ZR10,图3是协效阻燃剂含量对10%玻纤增强阻燃PBT复合材料结构的影响。



a—0 ; b—3%

图3 不同HJ-ZR10含量时10%玻纤增强阻燃PBT复合材料结构

从图3可以看出,未添加协效阻燃剂HJ-ZR10的复合材料中PBT树脂与玻纤的结合比较好,没有玻纤被拔出形成的较大的孔洞;阻燃剂 Sb_2O_3 和DBDPE(8010)在PBT树脂中分散较好。从图3还可以看出,添加3% HJ-ZR10阻燃的复合材料中PBT树脂与玻纤的结合较好,没有玻纤被拔出形成的较大的孔洞,但是可以看出受外力破坏时树脂间有明显的撕裂现象;阻燃剂 Sb_2O_3 在树脂中的形态较大,分散相对较差。

表3为协效阻燃剂含量对10%玻纤增强阻燃PBT复合材料性能的影响。

表3 协效阻燃剂含量对10%玻纤增强阻燃PBT复合材料性能影响

项目	协效阻燃剂 HJ-ZR10 含量 / %			
	0	2	3	4
PBT 含量 / %	60.9	60.9	60.9	60.9
DBDPE 含量 / %	12	11	10	10
Sb_2O_3 含量 / %	4	3	3	2
AX8900 含量 / %	12	12	12	12
玻纤含量 / %	10	10	10	10
抗氧化剂及其它助剂含量 / %	1.1	1.1	1.1	1.1
拉伸强度 / MPa	85.2	81.7	82.7	81.4
弯曲强度 / MPa	107.3	105.2	106.7	104.6
弯曲弹性模量 / MPa	3653	3280	3276	3298
冲击强度 / $(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$	11.1	9.9	11.3	8.9
MFR / $[\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}]$	8.4	13.2	10.1	14.1
UL 94	V-0 (1.6 mm)	V-0 (1.6 mm)	V-0 (3.2 mm)	V-0 (1.6 mm)

从表3可看出,协效阻燃剂HJ-ZR10可以降低溴系阻燃剂和 Sb_2O_3 的含量,阻燃可以达到UL94 V-0 (3.2 mm),这是因为协效阻燃剂在燃烧过程中分解生成的偏硼酸和偏硼酸酯,可以消除氧化反应产生的过氧化自由基,加速链终止反应,延缓了总的氧化反应速率,促进卤素和铋的阻燃效果,使聚合物加快形成膨胀型碳层,能有效隔热隔氧,减缓热分解反应^[12,15,16];降低成本,是因为协效阻燃剂成本比溴系阻燃剂和 Sb_2O_3 的成本低得多。协效阻燃剂可

以提高PBT材料的MFR、改善加工性能,是因为溴和铋复配对材料的加工性能影响较大,与PBT树脂的相容性较差,而偏硼酸钡经钛酸酯偶联剂处理后,增加了与PBT树脂相容性;当HJ-ZR10(含量3%)替代2%的DBDPE(8010)和1%的 Sb_2O_3 时,阻燃性能降低,主要是因为降低了复合材料中溴元素的含量,但仍可以满足阻燃UL94 V-0 (3.2 mm),冲击强度由 11.1 kJ/m^2 提高到 11.3 kJ/m^2 ,有小幅上升(2.59%),拉伸强度和弯曲强度略微降低,是因为添加协效阻燃剂没有破坏树脂与玻纤之间的结合。当HJ-ZR10/DBDPE/ Sb_2O_3 =3 : 10 : 3时,PBT复合材料的综合性能和成本最优。

当协效阻燃剂少量替代溴系阻燃剂和少量的 Sb_2O_3 时,阻燃性能不变,这是因为溴系阻燃剂是主阻燃剂,协效阻燃剂可促进溴和铋的阻燃效果,且偏硼酸钡有很好的抑烟性;当协效阻燃剂替代2%的8010和2%的 Sb_2O_3 时,力学性能最差,这是因为较多的小分子的钛酸酯偶联剂经双螺杆挤出机和注塑机后,在材料中可能挥发,产生了孔洞。

3 结论

(1) 乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物AX8900与环氧树脂复合增容后,可以提高PBT复合材料的阻燃性和MFR。

(2) DBDPE制备的PBT复合材料,阻燃效果最好,综合力学性能最优,MFR最差;溴化环氧制备的复合材料的MFR较高。

(3) 协效阻燃剂HJ-ZR10可以降低材料成本,有效促进溴和铋的阻燃效果,小幅度提高冲击强度,降低拉伸强度和弯曲强度,添加量要小于4%。

参考文献

- [1] 张宜鹏,曹金波,严欢焕,等.不同阻燃体系PBT工程塑料的热稳定性研究[J].塑料工业,2019,47(3):26-28.
Zhang Yipeng, Cao Jinbo, Yan Huanhuan, et al. Thermal Stability Study of the Different Flame Retardant Using in PBT[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(3):26-28.
- [2] 徐定红,郭建兵,周颖,等.PBT/有机蒙脱土纳米复合材料研究进展[J].工程塑料应用,2020,48(11):154-158.
Xu Dinghong, Guo Jianbing, Zhou Ying, et al. A review on PBT / organo-montmorillonite nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(11):154-158.
- [3] 陈秀宇,陈国奋,林谦.不同增韧剂对PBT增韧改性的研究[J].塑料工业,2020,48(1):31-35.
Chen Xiuyu, Chen Guofen, Lin Qian. Study on the toughening of PBT by different toughening agents[J]. China Plastics Industry,

2020,48(1):31-35.

- [4] 朱文,李坤泉,柴生勇,等.不同增韧剂对 PBT 增韧效果研究[J].塑料工业,2019,47(5):43-48.

Zhu Wen, Li Kunquan, Cai Shengyong, et al. Study on the toughening effect of the PBT by different toughening agents[J]. China Plastic Industry, 2019, 47(5):43-48.

- [5] 李建军,欧育湘.阻燃理论[M].北京:科学出版社,2013:65-85.
Li Jianjun, Ou Yuxiang. Flame retardant theory [M]. Beijing: Science Press, 2013:65-85.

- [6] 中广核高新核材科技(苏州)有限公司.纤维增强 PC/PBT 材料及其作为新能源汽车连接器用材料的应用:中国, CN110894348A[P].2020-03-20.

CGN high-tech nuclear material technology (Suzhou) Co., Ltd. Fiber reinforced PC/PBT material and its application as a new energy vehicle connector material: CN110894348A[P].2020-03-20.

- [7] 孙晋皓,冯欣,汤兆宾.柠檬酸环氧反应性增容改性聚乳酸/淀粉复合材料的研究[J].塑料工业,2016,44(4):26-30.

Sun Jinhao, Feng Xin, Tang Zhaobin. Preparation and characteration of PLA / starch blends compatilized by citric acid based epoxy[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(4):26-30.

- [8] 赵清香,罗楠,王玉东,等.SEBs-g-MAH 和 EP 复合增容 PA610/PC 合金的研究[J].工程塑料应用,2007,35(9):4-8.

Zhao Qingxiang, Luo Nan, Wang Yudong, et al. Study of PA610 / PC alloy compatibilized by SEBS-g-MAH and epoxy [J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(9):4-8.

- [9] 禄秋艺,马凤贺,杨青海,等.马来酸酐接枝物和环氧树脂联合增容对 PP/ABS 复合材料性能的影响[J].塑料工业,2014, 42(3):58-60.

Lu Qiuyi, Ma Fenghe, Yang Qinghai, et al. The effect of combination of maleic anhydride graft copolymers and epoxy resin on properties of PP/ABS blend[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(3):58-60.

- [10] 袁理,兰修才,李谦,等.高 CTI、低翘曲的无卤阻燃增强 PBT 材料的制备及其性能研究[J].塑料工业,2020,48(12):151-154.

(上接第 27 页)

- [12] Guan Xiaoyang, Zheng Guoqiang, Wu Shasha. Carbon nanotubes-adsorbed electrospun PA66 nanofiber bundles with improved conductivity and robust flexibility[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(22):14 150-14 159.

- [13] 南茜.非共价功能化法修饰碳纳米管在溶剂及高分子中的分散研究[D].太原:太原理工大学,2017.

Nan Qian. Study on the dispersion of carbon nanotubes modified by non-covalent functionalization in solvents and polymers[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017.

- [14] 王一科.多壁碳纳米管改性聚合物复合材料的分散方法与性能研究[D].武汉:武汉纺织大学,2019.

Yuan Li, Lan Xiucan, Li Qian, et al. Study on preparation and properties of halogen-free flame retardant reinforced pbt materials with high CTI and low warping[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(12):151-154.

- [11] 孙静,杨其,王琦,等.环氧树脂对 SGF/PET 共混体系性能及微观结构的影响[J].塑料工业,2011,39(4):82-86.

Sun Jing, Yang Qi, Wang Qi, et al. Effects of EP on properties and microstructure of SGF / PET blends[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(4):82-86.

- [12] 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理(修订版)[M].上海:复旦大学出版社,1986:17-20.

He Manjun, Chen Weixiao, Dong Xixia. Polymer physics (Revised Edition)[M]. Shanghai: Fudan University Press, 1986:17-20.

- [13] 王良民,王龙礼,刘文哲,等.含溴阻燃 PBT 的阻燃性及紫外光稳定性[J].塑料工业,2020,48(8):47-51.

Wang Liangmin, Wang Longli, Liu Wenzhe, et al. Flame retardancy and ultraviolet stability of bromine flame retarded PBT composites [J]. China Plastics Industry, 2020, 48(8):47-51.

- [14] 林小璋,金晶,张明鑫,等.聚磷酸铵/ZIF-67 协效阻燃环氧树脂研究[J].塑料工业,2020,48(9):131-134.

Lin Xiaozhang, Jin Jing, Zhang Mingxin, et al. The flame retardancy of ammonium polyphosphate and ZIF-67 on epoxy resin[J]. China Plastic Industry, 2020, 48(9):131-134.

- [15] 代海涛,张慧娟.有机硅无卤环保协效阻燃剂对 PS 阻燃作用的研究[J].塑料工业,2018,46(9):121-124.

Dai Haitao, Zhang Huijuan. Study on the effect of organosilicon halogen-free environmentally friendly synergistic flame retardant on flame retardancy of PS[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(9):121-124.

- [16] 黄俊,彭红梅,胡斌.三聚氰胺聚磷酸盐与金属氧化物协效阻燃聚丙烯研究[J].塑料工业,2018,46(9):93-96.

Huang Jun, Peng Hongmei, Hu Bin. Study of synergistic flame retardant of melamine pyrophosphate and metallic oxide modified polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(9):93-96.

Wang Yike. Study on dispersion method and performance of polymer composites modified by multi-walled carbon nanotubes [D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2019.

- [15] Shabani A, Babaei A, Zanjanijam A R, et al. Investigating the mechanical, morphological, and thermal behavior of PA6 / SAN / MWCNTs blends: Application of Taguchi experimental design[J]. Polymer Composites, 2019, 40(12):4 753-4 762.

- [16] 阳范文,欧阳阅翰,沈佳豪,等.碳纳米管改性 PA6 复合材料的制备与性能[J].工程塑料应用,2019,47(9):12-16,27.

Yang Fanwen, Ouyang Yuehan, Shen Jiahao, et al. Preparation and properties of carbon nanotube modified PA6 composites[J]. Application of Engineering Plastics, 2019, 47(9):12-16, 27.