

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.09.012

基于微纳层叠技术制备 (APP+PUR-T)/PUR-T 交替多层阻燃材料的结构与性能

张超¹, 石美浓¹, 张有忱¹, 焦志伟¹, 杨卫民¹, 杨利平²

(1. 北京化工大学机电工程学院, 北京 100029; 2. 广东海湾新材料研究所, 广东深圳 518172)

摘要: 利用微纳层叠技术制备聚磷酸铵 (APP)+ 热塑性聚氨酯 (PUR-T)/PUR-T 交替多层复合材料, 通过扫描电子显微镜 (SEM)、热重 (TG) 分析、极限氧指数 (LOI) 测试、垂直燃烧测试 (UL 94)、万能试验机等对材料进行表征并分析其内在结构与性能的关系。结果表明, 相比于传统的普通共混制备技术, 微纳层叠挤出技术可以使 APP 在 PUR-T 基体中的分散性大大提高, 从而提高整体材料的阻燃性能和热稳定性, 当 APP 质量分数为 15% 时, 通过微纳层叠挤出技术制备的复合材料的垂直燃烧达到 UL 94 V-0 级, LOI 达到 29.1%; 同时微纳层叠挤出技术还可以有效地抑制传统普通共混方法中由于填料增加而导致的力学性能下降的负面影响。

关键词: 微纳层叠挤出; 复合材料; 阻燃性能; 力学性能

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)09-0062-06

Structure and Properties of (APP+PUR-T)/PUR-T Alternative Multilayer Flame Retardant Based on Microlayer Coextrusion Technology

Zhang Chao¹, Shi Meinong¹, Zhang Youchen¹, Jiao Zhiwei¹, Yang Weimin¹, Yang Liping²

(1. Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Guangdong Gulf New Materials Institute, Shenzhen 518172, China)

Abstract: The (APP+PUR-T)/PUR-T alternating multilayer composite was prepared by microlayer coextrusion technique. The internal structure and properties of samples were characterized and analyzed by scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), limiting oxygen index test (LOI), vertical burning test (UL94), universal testing machine, et al. The results show that the dispersibility of APP in the PUR-T matrix can be greatly improved by microlayer coextrusion technology compared to conventional blended technology, thereby improving the flame retardancy and thermal stability of the overall material. When the APP content is 15%, the composite material prepared by microlayer coextrusion technology reaches UL94 V-0 level, and the limiting oxygen index reaches 29.1%. At the same time, the microlayer coextrusion technology can effectively suppress the negative influence of the mechanical properties degradation caused by the increase of the filler in the conventional blended composites.

Keywords: microlayer coextrusion technology; composite; flame retardant property; mechanical property

热塑性聚氨酯 (PUR-T) 是一类加热可以塑化的弹性体, 具有力学强度高、弹性好、耐低温、耐油、耐磨等优异的综合性能而被广泛地应用于汽车、医疗和食品等领域^[1-4]。然而 PUR-T 极易燃烧, 燃烧带来的浓烟及随之释放的 HCN, CO 等有毒气体却

严重限制了其应用领域^[5]。因此对其进行阻燃改性是十分有意义的。

聚磷酸铵 (APP) 是塑料材料良好的阻燃剂, 其自身无毒无味, 受热也不会产生腐蚀性气体, 其受热膨胀后能够覆盖基体表面, 达到保护基体、隔绝热

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFB0302000), 广东省科技计划项目 (2016B090915001)

通讯作者: 石美浓, 博士, 讲师, 主要从事高聚物成型原理及设备 E-mail: 625833162@qq.com

收稿日期: 2019-06-15

引用格式: 张超, 石美浓, 张有忱, 等. 基于微纳层叠技术制备 (APP+PUR-T)/PUR-T 交替多层阻燃材料的结构与性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9): 62-67.

Zhang Chao, Shi Meinong, Zhang Youchen, et al. Structure and properties of (APP+PUR-T)/PUR-T alternative multilayer flame retardant based on microlayer coextrusion technology[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9): 62-67.

源、阻止氧接触的作用,对降低烟密度和抗熔滴滴落有着更好的效果,是一种对环境十分友好的优良阻燃剂^[6-9]。然而 APP 作为填料本身不仅与基体的界面相容性较差,其易团聚的特性使之在 PUR-T 基体中的分散性也并不理想,这都会影响材料整体的阻燃性能和力学性能。在满足材料阻燃性能的前提下需要大量的 APP 填料负载,而过多的填料负载又会导致力学性能的下降及相关的加工问题出现,因此如何在满足复合材料阻燃性能的前提下尽可能地降低阻燃剂填料的负载成为当前阻燃发展的研究重点^[10-12]。

笔者利用微纳层叠技术制备 (APP+PUR-T)/PUR-T 交替多层材料,即一层 APP/PUR-T 阻燃层与一层纯 PUR-T 非阻燃层交替层叠组成,这样不但可以在满足复合材料阻燃性能要求的前提下,大大降低阻燃剂填料负载,而且将阻燃剂填料单独集中在阻燃层中将更有利于提高其在燃烧过程中炭层的致密度,同时这种交替层状结构下微层与微层间产生的界面效应还会大大提高复合材料的力学性能,使制备具有良好力学性能的 APP/PUR-T 阻燃复合工程材料成为可能。

1 实验部分

1.1 原材料

PUR-T: 69M92 型,保定邦泰高分子新材料有限公司;

APP: 聚合度 1000, 平均粒径 10 μm , 济南金盈泰化工有限公司。

1.2 仪器和设备

双螺杆挤出机: TSE35Plus-44 / 30-600 型, 南京瑞亚挤出机械制造有限公司;

高速混合机: SHR-50A 型, 东莞鑫洪佳通用机械设备有限公司;

真空干燥箱: DZF-6020 型, 上海鸿都电子科技有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-4700 型, 日本日立公司;

热重 (TG) 分析仪: TGAQ50 型, 美国沃特斯公司;

极限氧指数 (LOI) 测定仪: JF-4TG 型, 南京江宁仪器分析厂;

垂直燃烧测试仪: HVR-JT/M 型, 上海竞田电器检测技术有限公司;

万能材料试验机: Instron 3367 型, 美国英斯特

朗公司;

微纳层叠挤出设备: 自制, 其设备整体结构如图 1 所示, 主要由两台单螺杆挤出机、汇流器、层叠单元、共挤出口模等组成。图 2 是层叠单元的内部流道原理图, 由图中可以看出, 分别经单螺杆挤出机 A、B 流出的流体经汇流器一股 A/B 两层复合流体, 然后通过 4 个层叠单元内部的特殊流道经分层、扭转、叠合, 最后经共挤出口模挤出得到 512 层复合膜。层数 N 与层叠单元 n 的关系为 $N=2 \times 4^n$ 。

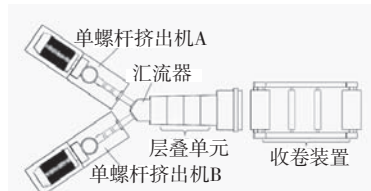


图1 微纳层叠挤出设备示意图

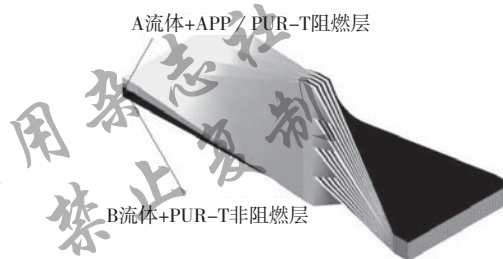


图2 层叠单元的内部流道原理图

1.3 样品制备

普通共混物的制备: 首先将 PUR-T 置于真空干燥箱内经 90℃ 下干燥 2 h。随后将干燥好的 PUR-T 和 APP 置于高速混合机中混合均匀, 配比如表 1 所示。为了保证微纳层叠多层膜和普通共混多层膜的最终填料含量相同, 在最先制备用于层叠工艺的复合母粒时其 APP 填料质量分数分别为 10%, 20%, 30%, 40%, 而普通共混单层膜的 APP 填料质量分数分别为 5%, 10%, 15%, 20%, 最后使用双螺杆挤出机将已混合均匀的 APP/PUR-T 共混物进行熔融共混造粒, 双螺杆挤出机各段温度分别为 170, 185, 190, 180℃。

微纳层叠复合材料的制备: 微纳层叠复合材料的制备: 将双螺杆挤出机制备的不同配比 (0%, 10%, 20%, 30%, 40%) 的 APP/PUR-T 共混物分别加入图 1 所示的微纳层叠挤出设备中的一台单螺杆挤出机内, 另外一条单螺杆挤出机加入纯 PUR-T 母粒, 最终分别挤出得到不同填料质量分数 (0%, 5%, 10%, 15%, 20%) 的 512 层 (APP+PUR-T)/PUR-T 交替多层膜, 配比如表 1 所示。挤出机各段温度分别为 170, 185, 190, 180℃, 共挤出口模的温度为

180℃。

表1 样品配方

样品	样品编号	APP 质量分数 / %
普通共混单层膜 (1 层)	CB-0	0
	CB-5	5
	CB-10	10
	CB-15	15
	CB-20	20
微纳层叠多层膜 (512 层)	MC-0	0
	MC-5	5
	MC-10	10
	MC-15	15
	MC-20	20

1.4 性能测试与表征

SEM 表征: 将样品浸入液氮中冷冻 10 min 后进行脆断,对其断面进行真空镀金处理,观察断面结构形态。

TG 分析测试: 氮气流量 60 mL/min,升温速率 10℃/min,温度范围 30~800℃。

LOI 测试: 依据 GB/T 2406.2-2009 测试,每组测试制备 15 根样条,最终结果取其中最稳定的测试数据。

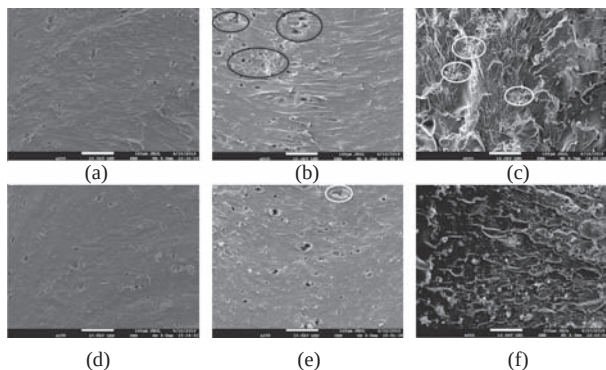
垂直燃烧测试 (UL94): 依据 ASTM D3801-2010 测试,V 级测试,每组测试制备 5 根样条。

拉伸性能依据 GB/T 1040.3-200 测试,每组测试制备 5 根样条,测试速度为 100 mm/min,最终结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 微观形态分析

对制备的不同 APP 含量的 APP/PUR-T 单层膜和 (APP+PUR-T)/PUR-T 交替多层膜分别进行断面 SEM 形貌观测,测试结果如图 3 所示,其中圆圈表示为 APP 填料大块团聚体。



a—CB-5; b—CB-10; c—CB-15; d—MC-5; e—MC-10; f—MC-15

图3 样品断面 SEM 形貌

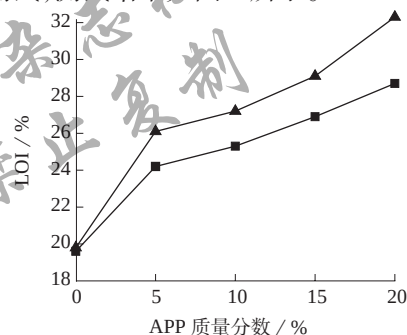
由图 3 可知,通过普通共混制备时 APP 填料在 PUR-T 基体中呈现无规律大团聚集体的状态,含量

越高团聚现象越严重;而通过微纳层叠技术制备时,可以发现在相同 APP 填料的情况下,与普通共混制备的单层膜相比,微纳层叠制备的交替多层膜中大团的 APP 填料团聚体大大减少且分散性更均匀,这充分表明了微纳层叠技术可以大大减少 APP 填料的团聚现象并提高其在 PUR-T 基体中的分散性。

这主要是因为复合材料熔体在经过微纳层叠挤出设备内独特的型腔时会反复受到一个分层、扭转、延伸、汇流的过程,这与双向拉伸十分相似,这种类似双向拉伸的过程和不断剪切的协同作用不但可以促进 APP 填料的解团聚,而且大大提高了 APP 填料在 PUR-T 基体中的分散性。

2.2 LOI 分析

对制备的不同 APP 含量的 APP/PUR-T 单层膜和 (APP+PUR-T)/PUR-T 交替多层膜分别进行 LOI 测试,测试结果如图 4 所示。



■—APP/PUR-T 普通共混膜; ▲—(APP+PUR-T)/PUR-T 交替多层膜

图4 不同 APP 含量的 APP/PUR-T 单层膜和 (APP+PUR-T)/PUR-T 交替多层膜的 LOI

由图 4 可知,未添加 APP 填料时,通过普通共混法和微纳层叠法制备的纯 PUR-T 的 LOI 都相差不大,均在 19.8% 左右。通过普通共混制备时,添加质量分数为 5% 的 APP 时其 LOI 提高到 24.2%,添加质量分数为 10% 的 APP 时其 LOI 提高到 25.3%,添加质量分数 15% 的 APP 时其 LOI 提高到 26.9%,添加质量分数 20% 的 APP 时其 LOI 提高到 28.7%;通过微纳层叠制备时,添加质量分数 5% 的 APP 时其 LOI 提高到 26.1%,添加质量分数 10% 的 APP 时其 LOI 提高到 27.2%,添加质量分数 15% 的 APP 时其 LOI 提高到 29.1%,添加质量分数 20% 的 APP 时其 LOI 提高到 32.3%。

由此可以看出,APP 的添加有利于提高 PUR-T 的阻燃性能,且其阻燃性能随着 APP 填料含量的增大而逐渐增大;同样添加相同含量的 APP 填料,微纳层叠比普通共混的加工工艺更有利于提高

PUR-T 的阻燃性能。

这主要是由于微纳层叠挤出设备内部的独特流道可以使得熔体流经时不断地经历分层-扭转-叠合的效果,可以使得复合材料熔体不断受到一个类似双向拉伸的力的作用;同时采用阻燃层与纯 PUR-T 层交替多层制备的方法,使 APP 填料集中分布在阻燃层中,这都有利于提高 APP 填料在 PUR-T 基体中的分散性。普通共混制备的 APP/PUR-T 单层膜由于 APP 易团聚,分散性较差,受热时其内部 APP 填料分布较少的区域将会先发生燃烧,这会导致整体复合材料阻燃性能的降低。而经过微纳层叠挤出的 (APP+PUR-T)/PUR-T 交替多层膜由于其填料较好的分散性,将有利于提高其阻燃性能。

2.3 垂直燃烧分析

对制备的不同 APP 含量的 APP/PUR-T 单层膜和 (APP+PUR-T)/PUR-T 交替多层膜分别进行垂直燃烧测试,测试结果如表 2 所示。

表 2 垂直燃烧测试结果

样品 编号	UL94(2.0 mm)				垂直燃 烧等级
	t_1 / s	t_2 / s	熔滴	余焰达到 125 mm 标记	
CB-0	17.6		是	是	无等级
CB-5	12.3	5.8	是	否	V-2
CB-10	10.1	3.4	是	否	V-2
CB-15	7.3	1.4	是	否	V-2
CB-20	5.6	3.2	否	否	V-0
MC-0	17.1		是	是	无等级
MC-5	10.9	7.4	是	否	V-2
MC-10	8.7	3.1	是	否	V-2
MC-15	3.7	2.9	否	否	V-0
MC-20	2.1	1.8	否	否	V-0

注: t_1 —一次引燃后燃烧时间; t_2 —二次引燃后燃烧时间。

由表 2 可知,不添加 APP 填料时,通过普通共混法和微纳层叠法制备的纯 PUR-T 的垂直燃烧测试结果十分相近,且均为无等级。通过普通共混法制备时,APP 填料含量的增加将会使其垂直燃烧测试时间 t_1 和 t_2 呈现一个逐渐降低的趋势,提高复合材料的阻燃性能,当 APP 填料质量分数为 20% 时,复合材料的一次引燃后燃烧时间降低至 5.6 s,二次引燃后燃烧时间降低至 3.2 s,无熔滴且余焰未达到 125 mm 标记,达到 UL 94 V-0 级别;通过微纳层叠法制备时,随着 APP 填料含量的逐渐升高,与普通共混法相比,在相同 APP 填料含量的情况下,通过微纳层叠法制备的复合材料拥有更好的阻燃性能,仅添加质量分数 15% 的 APP 其整体复合材料

就可达到 UL 94 V-0 级,且复合材料的一次引燃后燃烧时间降低至 3.7 s,二次引燃后燃烧时间降低至 2.9 s,无熔滴且余焰未达到 125 mm 标记。

由此可以看出,随着 APP 填料含量的增大,通过普通共混法和微纳层叠法制备的 APP/PUR-T 复合材料的垂直燃烧时间均有所下降,阻燃性能呈现逐渐提高的趋势;与普通共混法相比,微纳层叠技术更有助于提高 APP/PUR-T 复合材料的阻燃性能,APP 质量分数为 15% 时,通过微纳层叠制备的复合材料的阻燃级别可达 UL94 V-0 级,而与之相对应的普通共混制备的复合材料仅达到 UL 94 V-2 级。

这主要是因为与普通共混法相比,通过微纳层叠制备的 (APP+PUR-T)/PUR-T 交替多层复合材料中 APP 填料的分散性更好,在受到高温燃烧后,分散均匀的 APP 迅速膨胀,形成具有保护性的致密炭层,从而大大提高了复合材料的阻燃性能。而普通共混法由于 APP 分散性较差,容易团聚,在受热燃烧时并不能形成分散均匀的致密炭层,会导致在炭层形成较差的区域首先燃烧,同时炭层的不致密将大大提高熔滴产生的可能性,这都会降低整体材料的阻燃性能。

2.4 TG 分析

图 5 是纯 PUR-T 单层膜、纯 PUR-T 多层膜、15%APP/PUR-T 单层膜和 (15%APP+PUR-T)/PUR-T 交替多层膜的 TG 曲线和微分热失重 (DTG) 曲线,其对应的热性能数据见表 3。

表中 $T_{5\%}$ 、 $T_{50\%}$ 和 T_{peak} 分别代表失重 5% 的温度、失重 50% 的温度和峰值温度。由于纯 PUR-T 单层膜的 TG 曲线和 DTG 曲线与纯 PUR-T 多层膜十分相似。在图中显示时近似重叠成一条曲线。

表 3 样品的热性能数据

样品	$T_{5\%}$ / °C	$T_{50\%}$ / °C	T_{peak} / °C	800 °C 时残炭率 / %
CB-0	336.88	402.21	397.73	11.20
MC-0	337.21	402.67	397.87	11.27
CB-15	331.06	408.61	402.83	19.87
MC-15	329.67	412.29	409.11	23.21

由图 5 和表 3 可知,纯 PUR-T 单层膜和多层膜的 $T_{5\%}$ 温度相差不大,都在 337 °C 左右,而增添了 15% APP 的复合材料单层膜和多层膜的 $T_{5\%}$ 分别下降到 331.06 °C 和 329.67 °C,这主要是由于 APP 在受热膨胀过程中产生的无机酸会促进 PUR-T 基体继

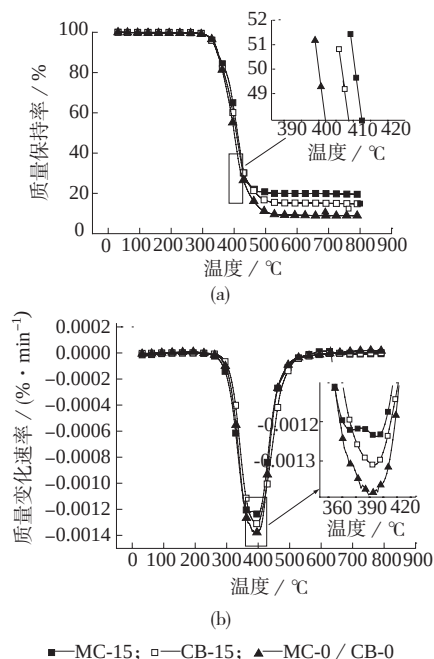


图5 样品的TG曲线和DTG曲线

续分解成碳,从而降低整体复合材料的 $T_{50\%}$ 温度。纯 PUR-T 单层膜和多层膜的 $T_{50\%}$ 和 T_{peak} 温度相差不大,都分别处于 402 °C 和 397 °C 左右,增添了 15% APP 的复合材料单层膜的 $T_{50\%}$ 和 T_{peak} 分别上升到 408.61 °C 和 402.83 °C,这主要是因为 APP 在高温下受热膨胀形成了膨胀炭层,有利于保护内部 PUR-T 基体材料的分解;而增添了 15% APP 的复合材料多层膜的 $T_{50\%}$ 和 T_{peak} 则有着更大的提升,其温度分别上升至 412.29 °C 和 409.11 °C,这主要是由于通过微纳层叠挤出技术可以大大提高 APP 在 PUR-T 基体内阻燃层中的分散性,这将大大提高复合材料在高温受热下形成炭层的致密性,从而有利于提高复合材料的热稳定性。

从表 3 还可以看出,纯 PUR-T 单层膜和多层膜在 800 °C 时的残炭率差异不大,在 11.2% 左右,说明微纳层叠挤出技术并不能提高纯 PUR-T 材料的残炭率。当 APP 质量分数为 15% 时,通过普通共混法制备的复合材料的残炭率为 19.87%,而通过微纳层叠制备的复合材料的残炭率提高至 23.21%,这也说明了微纳层叠挤出技术对高温受热条件下形成炭层致密性有着极大的促进作用,APP 在 PUR-T 基体中良好的分散性有利于其炭层的增加,从而提高整体材料的热稳定性。

2.5 拉伸性能分析

对制备的不同 APP 含量的 APP/PUR-T 单层膜和 (APP+PUR-T)/PUR-T 交替多层膜分别进行

拉伸性能测试,测试结果如图 6、图 7 所示。由图 6 和图 7 可知,在普通共混制备条件下,不添加 APP 填料的 PUR-T 的拉伸强度和断裂伸长率分别为 59.1 MPa 和 631%, APP 质量分数为 5% 时其拉伸强度和断裂伸长率分别为 45.3 MPa 和 497%, APP 质量分数为 10% 时其拉伸强度和断裂伸长率分别为 32.1 MPa 和 378%, APP 质量分数为 15% 时其拉伸强度和断裂伸长率分别为 20.8 MPa 和 200%, APP 质量分数为 20% 时其拉伸强度和断裂伸长率分别为 8.9 MPa 和 172%;而在微纳层叠制备条件下,不添加 APP 填料的 PUR-T 的拉伸强度和断裂伸长率分别为 78.3 MPa 和 811%, APP 质量分数为 5% 时, (APP+PUR-T)/PUR-T 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别为 65.1 MPa 和 647%, APP 质量分数为 10% 时,其拉伸强度和断裂伸长率分别为 51.3 MPa 和 436%, APP 质量分数为 15% 时其拉伸强度和断裂伸长率分别为 37.7 MPa 和 341%, APP 质量分数为 20% 时其拉伸强度和断裂伸长率分别为 24.6 MPa 和 302%。

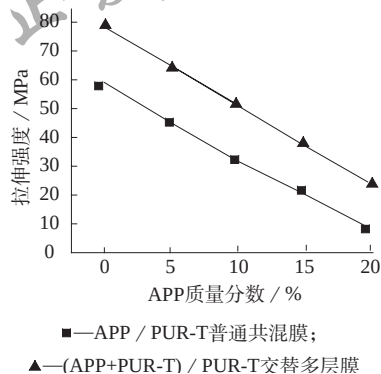


图6 制备的不同 APP 含量的 APP/PUR-T 单层膜和 (APP+PUR-T)/PUR-T 交替多层膜的拉伸强度

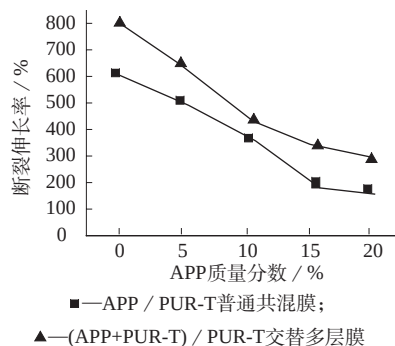


图7 制备的不同 APP 含量的 APP/PUR-T 单层膜和 (APP+PUR-T)/PUR-T 交替多层膜的断裂伸长率

由此可以看出, (APP+PUR-T)/PUR-T 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均会随着 APP 填料含量的不断增大而减小;与相同 APP 含量的普通共混

复合材料相比,微纳层叠复合材料有着更高的拉伸强度和断裂伸长率,其最大增幅分别达到了 1.76 倍和 0.76 倍。

这主要是由于当 APP 填料含量较高时,自身容易发生团聚现象,这会导致界面处的缺陷不断增多、增大,继而会降低 APP 填料与 PUR-T 基体之间的界面相互作用,这种界面相互作用的降低会导致复合材料在受到拉伸作用时容易发生应力集中现象,进而降低其自身的拉伸强度。J. Hromádková 等^[13]建立等效数学模型来研究各组分连续性对其自身力学性能的影响,发现在相同的填料含量下,层状样品比普通共混样品有着更大的屈服强度,即当复合材料体系各组分沿着受力方向进行平行排布时,其力学性能将会得到最大的提升。当通过微纳层叠技术制备 APP/PUR-T 复合材料时,复合材料熔体会反复受到一个类似双向拉伸的作用,这使得其内部各组分将会不断沿着二维平面方向进行取向,有利于复合材料力学性能的提升。

3 结论

(1) 与普通共混制备技术相比,通过微纳层叠挤出技术可以大大提高 APP 在 PUR-T 基体中的分散性能,大大提高了复合材料在高温受热条件下形成炭层的致密性,从而提高复合材料的阻燃性能和热稳定性能。

(2) 通过微纳层叠技术不仅能提高 PUR-T 复合材料的阻燃性能和热稳定性能,还能提高其力学性能,在相同 APP 含量下,与普通共混制备技术相比,通过微纳层叠挤出技术制备的复合材料的力学性能提高极大,可以有效地抵消普通共混制备中由于 APP 加入所导致的整体复合材料力学性能下降的负面影响。

参考文献

- [1] Toldy A, Haraka'ly G, Szolnoki B, et al. Flame retardancy of thermoplastics polyurethanes[J]. Polym Degrad Stab, 2012, 97:2524-2530.
- [2] Tabuani D, Bellucci F, Terenzi A, et al. Flame retarded thermoplastic polyurethane (TPU) for cable jacketing application[J]. Polym Degrad Stab, 2012, 97(12):2594-2601.
- [3] Chen Xilei, Feng Xiaolin, Jiao Chuanmei. Combustion and thermal degradation properties of flame-retardant TPU based on EMIMPF6[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 129(2):851-857.
- [4] Almeida P U, Visconte L L Y, Gallo J, et al. Flame retardancy in thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) with mica and aluminum trihydrate (ATH)[J]. Polym Degrad Stab, 2000, 69(3):257-260.
- [5] Li Hongxia, Ning Nanying, Zhang Liquan, et al. Different flame retardancy effects and mechanisms of aluminium phosphinate in PPO, TPU and PP[J]. Polym Degrad Stab, 2014, 105(7):86-95.
- [6] Zong Minzhu, Rao Wenhui, Kang Aihui, et al. Highly effective flame retarded polystyrene by synergistic effects between expandable graphite and aluminum hypophosphite[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 154:1-9.
- [7] Li Linjie, Chen Yajun, Qian Lijun, et al. Addition flame-retardant effect of nonreactive phosphonate and expandable graphite in rigid polyurethane foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(10):45960-45968.
- [8] Rao Wenhui, Liao Wang, Wang Han, et al. Flame-retardant and smoke-suppressant flexible polyurethane foams based on reactive phosphorus-containing polyol and expandable graphite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 360:651-660.
- [9] Liu Dongyue, Zhao Bin, Wang Junsheng, et al. Flame retardation and thermal stability of novel phosphoramidate/expandable graphite in rigid polyurethane foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(27):46434-46444.
- [10] Li Changjin, Jiao Zhiwei, Xiong Liangzhao, et al. Properties of polypropylene / multiwall carbon nanotube composite films prepared by microlayer extrusion[J]. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2017, 33(2):191-206.
- [11] 王明,郭少云.微纳多层功能复合材料的制备新技术[J].工程塑料应用,2008,36(11):4-8.
- [12] Wang Ming, Guo Shaoyun. Stratified functional composites with micrometer or nanometer scale thickness prepared by a new processing technology[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(11):4-8.
- [13] 石美浓,张有忱,谭晶,等. MMT 在不同基体中的分散取向性[J].塑料,2017,46(4):110-112.
- [14] Shi Meinong, Zhang Youchen, Tan Jing, et al. Dispersion and orientation of MMT in the different matrix[J]. Plastics, 2017, 46(4):110-112.
- [15] Hromádková J, Lednický F, Kolarik J. Visualisation of the phase structure of selected polycarbonate blends using various preparation techniques[J]. Polymer, 1994, 13(5):461-478.