

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.07.005

钛酸酯改性聚磷酸铵阻燃 PP/PUR-T 复合材料的性能

廖益均, 吴晓莉, 梁昊天, 范超

(成都工业学院材料工程学院, 成都 611730)

摘要: 采用钛酸酯对聚磷酸铵 (APP) 进行表面改性, 得到改性 APP (TAPP), 协同热塑性聚氨酯 (PUR-T) 阻燃聚丙烯 (PP), 通过测试冲击强度、热变形温度、极限氧指数 (LOI) 筛选综合性能最佳的 TAPP 与 PUR-T 配比, 通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜分析 APP, TAPP 和 PUR-T 对 PP 基复合材料结构的影响, 同时研究了 APP, TAPP 和 PUR-T 对 PP 基复合材料的力学、流动、耐热和阻燃性能的影响。结果表明, TAPP 或 PUR-T 的含量过多将造成冲击强度或耐热及阻燃性能的降低, TAPP : PUR-T 的质量比为 1 : 1 时的综合性能最突出。PUR-T 的添加改善了复合材料的冲击强度和流动性, 降低了强度、热变形和维卡软化温度。APP 的加入导致 PP 基复合材料的熔体流动速率和力学性能大大降低, 而钛酸酯的表面改性则能显著改善流动性、力学性能和耐热性能。TAPP 和 PUR-T 的协同加入显著改善了复合材料的力学和阻燃性能, 冲击强度较纯 PP 和 PP/APP 复合材料分别提高了 6% 和 56%, 热变形温度较纯 PP 提高了 11.3℃, 以及 LOI 从纯 PP 的 19.2% 提高到了 32.1%, UL-94 阻燃等级达到 V-1 级。

关键词: 聚丙烯; 热塑性聚氨酯; 聚磷酸铵; 钛酸酯; 冲击强度; 阻燃性能

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)07-0028-06

Properties of Flame Retardant PP/PUR-T Composites Modified by Titanate-Ammonium Polyphosphate

Liao Yijun, Wu Xiaoli, Liang Haotian, Fan Chao

(School of Materials Engineering, Chengdu Technological University, Chengdu 611730, China)

Abstract : Titanate was used to modify the surface of the ammonium polyphosphate (APP) to obtain modified APP (TAPP), subsequently, TAPP and thermoplastic polyurethane (PUR-T) used as a synergistic flame-retardant to polypropylene (PP). The ratio of TAPP / PUR-T with the best comprehensive performance was screened by testing impact strength, thermal deformation temperature and limiting oxygen index (LOI). The influences of APP, TAPP and PUR-T on the structure of PP matrix composites were analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscope. The effects of APP, TAPP and PUR-T on mechanical, flow, heat resistance and flame retardancy of PP matrix composites were studied. The results show that the excessive content of TAPP or PUR-T can reduce the impact strength or heat resistance and flame retardancy, the comprehensive performance is the most outstanding when the mass ratio of TAPP/PUR-T is 1 / 1. The addition of PUR-T improves the impact strength and fluidity of the composite, and reduces the strength, thermal deformation and Vicat softening temperature. The addition of APP leads to a great decrease in melt flow rate and mechanical properties of PP matrix composites, while the surface modification of titanate can significantly improve fluidity, mechanical properties and heat resistance. The synergic addition of TAPP and PUR-T significantly improves the mechanical and flame retardant properties of the composites, the impact strength increases by 6% and 56% respectively compared with pure PP and PP / APP composite, the thermal deformation temperature increases by 11.3℃ compared with pure PP, the LOI value increases from 19.2% of pure PP to 32.1%, and the level test of UL-94 reaches V-1 level.

Keywords : polypropylene ; thermoplastic polyurethane ; ammonium polyphosphate ; titanate ; impact strength ; flame resistance

聚丙烯 (PP) 是一种产量大、应用领域广泛的通用塑料, 其具有良好的耐化学腐蚀性和耐冲击性等

优点, 在汽车、家电、电子电器等行业得到广泛的应用^[1]。但其如绝大多数高分子材料一样, 极容易

基金项目: 四川省教育厅项目 (18ZD0039)

通讯作者: 廖益均, 博士, 讲师, 主要研究方向为高分子材料改性及成型加工 E-mail : liaoyijun1988@163.com

收稿日期: 2019-04-19

引用格式: 廖益均, 吴晓莉, 梁昊天, 等. 钛酸酯改性聚磷酸铵阻燃 PP/PUR-T 复合材料的性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(7) : 28-33.

Liao Yijun, Wu Xiaoli, Liang Haotian, et al. Properties of flame retardant PP / PUR-T composites modified by titanate-ammonium polyphosphate[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7) : 28-33.

燃烧,特别是在因电子设备负荷较大造成的温度过高或高压放电时,PP材料极易燃烧而引起火灾,这大大限制了其应用和发展^[2-3]。

在众多阻燃方法中,通过添加阻燃剂来实现阻燃效果是研究者常用的方法。传统有机卤系阻燃剂由于其在燃烧过程中发烟量较大,并释放出有毒、腐蚀性的卤化氢气体,已逐渐被取代^[4]。磷系阻燃剂是目前应用较广泛的阻燃剂,具有明显的阻燃和抑烟效果,其中聚磷酸铵(APP)作为一种聚合型无机磷酸铵类阻燃剂,磷、氮含量较高,广泛应用于塑料、纤维、橡胶等高分子材料的阻燃。APP在受热过程中,生成无机酸,发生酯化反应,经过熔融、膨胀、脱碳后,生成膨胀的炭层,阻隔热量,最终达到阻燃的效果^[5-7]。T. D. Hapuarachchi等^[8]将APP和氢氧化铝协同使用阻燃不饱和聚酯,结果表明,添加APP和氢氧化铝提高了基体的热稳定性以及延长了材料的点燃时间。在实际阻燃中,APP由于与聚合物基体相容性差,且填充量较大,不易分散均匀,易导致材料物理力学性能和加工性能下降,因此,近年来,较多研究者集中于改性APP,增加其与基体相容性。Qin Zhaolu等^[9]采用钛酸酯对APP进行改性并阻燃PP,结果表明,钛酸酯改性后的APP阻燃PP的效果明显优于未改性的阻燃效果。

热塑性聚氨酯(PUR-T)是线性嵌段共聚物,随着温度的升高或降低,其分子间氢键交联或大分子间轻度交联具有可逆性,因此PUR-T不仅具有橡胶的弹性,还有良好的加工性能。在APP阻燃PP体系中添加少量的PUR-T可以改善体系的冲击性能、耐磨性和加工性能^[10]。

因此,笔者利用钛酸酯偶联剂对APP进行表面改性,制得钛酸酯改性APP(TAPP),并将其协同加入PUR-T,制备了PP/APP,PP/APP/PUR-T和PP/TAPP/PUR-T复合材料,研究了APP,TAPP和PUR-T对PP阻燃性能、力学性能和耐热性的影响,并对复合材料微观形貌进行了观察,最终得到力学性能优异的PP基阻燃复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP:KF06,金发科技股份有限公司;
PUR-T:BTP-64D,JIM-STAR 全球有限公司;
APP:TY-423,云南天耀化工有限公司;
钛酸酯偶联剂:TCA-K41B,南京能德新材料技术有限公司。

1.2 主要仪器与设备

高速混合机:SHR-10A型,北京塑料机械厂;
双螺杆挤出机:SHJ-36型,南京恒奥机械有限公司;
注射机:TC-150-P型,天成机械有限公司;
X射线衍射(XRD)仪:TD-3500型,丹东通达科技有限公司;
微机控制电子万能试验机:WDW-100型,天津美特斯检测仪器厂;
冲击试验机:XJJ-5型,承德市世鹏检测设备有限公司;
扫描电子显微镜(SEM):S-900型,日本日立公司;
热变形、维卡软化温度测定仪:XWB-300B型,承德市世鹏检测设备有限公司;
熔体流动速率(MFR)仪:XNR-400B型,承德市世鹏检测设备有限公司;
极限氧指数(LOI)测定仪:JF-3型,南京江宁仪器有限公司;
水平垂直燃烧仪:CZF-5型,南京炯雷仪器有限公司。

1.3 试样制备

首先将表面改性剂钛酸酯、石油醚按照一定的比例混合,磁力搅拌30 min,加入一定量的APP,磁力搅拌2 h。用酒精洗涤几次,离心,将改性好的APP放入120℃干燥箱中干燥,得到TAPP。

将TAPP,PP,PUR-T等于高速混炼机中混合15 min,然后加入双螺杆挤出机进行挤出造粒,从机筒到机头将温度分别设置为175,180,180,180,185,185℃,主机转速为30 r/min。采用同样的方法和工艺将APP,PP,PUR-T等混合挤出造粒。采用同样的方法将APP和PP混合,挤出造粒时的温度分别设置为170,170,175,175,180,180℃。

将三组试样在80℃干燥箱中干燥4 h,并用注射机注塑成标准试样。试样配方如表1所示。

表1 阻燃PP基复合材料的配方 份

试样编号	PP用量	APP用量	TAPP用量	PUR-T用量
PP1	100	0	10	20
PP2	100	0	20	10
PP3	100	0	15	15
PP4	100	15	0	0
PP5	100	15	0	15

1.4 测试与表征

将注塑试样在XRD仪上进行分析,采用的辐

射源为 Cu K_α 射线,电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $10^\circ\sim 25^\circ$;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速率 50 mm/min ;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试,试验速率 2 mm/min ;

简支梁冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试;

热变形温度按 GB/T 1634.2-2004 测试,升温速率 120°C/h ,每组测试 5 个平行样;

维卡软化温度按 GB/T 1633-2000 测试,升温速率 50°C/h ,负载 1 kg,每组测试 5 个平行样;

MFR 按 GB/T 3682.1-2018 测试,温度 230°C ,负载 2.16 kg;

将注塑试样冷冻冲断后在其断面喷金,利用 SEM 分析断面显微形貌,加速电压为 5 kV;

垂直燃烧试验按 ASTM D3801-2010 进行,试样尺寸为 $127\text{ mm}\times 12.7\text{ mm}\times 2.7\text{ mm}$,每组测试 5 个平行样;

LOI 按 ASTM D2863-2012 测试,试样尺寸为 $130\text{ mm}\times 6.5\text{ mm}\times 3\text{ mm}$,每组测试 5 个平行样。

2 结果与讨论

2.1 阻燃 PP 基复合材料的 XRD 图谱

图 1 为 APP, PP/APP, PP/TAPP/PUR-T 试样的 XRD 图谱。

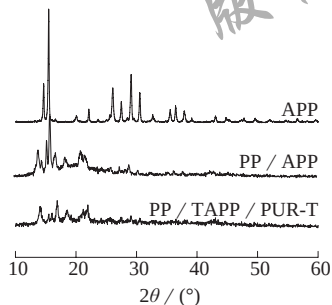


图 1 APP, PP/APP, PP/TAPP/PUR-T 试样的 XRD 图谱

由图 1 可看出, PP/APP, PP/TAPP/PUR-T 复合材料都出现了 PP 的最常见的结晶相—— α 相,大约位于 $14.6^\circ, 17.4^\circ, 19.4^\circ$ 和 21.9° , 分别对应 α 相的 (110), (040), (130) 和 (131) 晶面^[11]。在 $14.7^\circ, 15.5^\circ, 26.1^\circ, 27.5^\circ, 29.1^\circ$ 的位置, XRD 图谱中出现了新的衍射峰,即 APP 结晶特征峰^[12]。据文献报道,当有第二相加入到 PP 基体中时容易形成第二结晶相 β 相和 α 相^[13],在图 1 的 PP/APP 和 PP/TAPP/PUR-T 复合材料 XRD 图谱中,除了 APP 和 α 相的结晶衍射峰外并未出现第三种结晶衍射峰,

因此 APP, TAPP 以及 PUR-T 的加入并未使 PP 产生新的结晶相。另外, PP/TAPP/PUR-T 复合材料的 α 相结晶衍射峰稍有降低,这是 PUR-T 的非晶态造成的,而其 APP 结晶衍射峰明显低于 PP/APP 复合材料,这说明钛酸酯在 APP 表面上成功修饰。

2.2 TAPP 和 PUR-T 对比对 PP 性能的影响

表 2 列出不同 TAPP 和 PUR-T 配比的 PP 性能。由表 2 可以看出, TAPP: PUR-T 的质量比为 1:2 时的 PP1 冲击性能最高, 2:1 时的 PP2 冲击性能最低,而当质量比为 1:1 时的 PP3 冲击性能较好,仅比 PP1 低 1.9 kJ/m^2 ;对于热变形温度和阻燃性能, PP2 中由于 TAPP 最多,耐热和阻燃性能表现最优异,热变形温度和 LOI 值分别为 118.3°C 和 32.9%,而 PP1 的热变形温度和 LOI 值都较 PP2 低,但 PP3 与 PP2 的相差值不明显,耐热性能也较优异。因此,在三组试样中, TAPP: PUR-T 的质量比为 1:1 时的综合性能最突出,结果表明, TAPP 或 PUR-T 的相对含量过多将造成力学性能或耐热及阻燃性能的降低。

表 2 不同 TAPP 和 PUR-T 配比的 PP 性能

试样编号	冲击强度 / $(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2})$	热变形温度 / $^\circ\text{C}$	LOI / %
PP1	46.7 ± 3.1	110.5 ± 2.2	25.3 ± 1.2
PP2	36.2 ± 1.4	118.3 ± 1.1	32.9 ± 2.4
PP3	44.8 ± 1.2	116.8 ± 1.5	32.1 ± 1.6

2.3 阻燃 PP 基复合材料的力学性能

表 3 列出纯 PP, PP/APP (PP4), PP/APP/PUR-T (PP5) 和 PP/TAPP/PUR-T (PP3) 复合材料的力学性能。从表 3 可以看出, APP, PUR-T 及 TAPP 都对复合材料的冲击强度产生了显著影响。纯 PP 的冲击强度为 42.3 kJ/m^2 , PP/APP 复合材料的冲击强度明显低于纯 PP 的冲击强度,较纯 PP 降低了 13.6 kJ/m^2 ,这是由于 APP 含量较高时团聚,在 PP 中的分散性不好,并在 PP 基体中产生缺陷,当受到外力时,复合材料在缺陷处产生应力集中,裂纹快速扩展,从而降低了复合材料的冲击强度。对于 PP/APP/PUR-T 复合材料,复合材料的冲击强度较纯 PP 稍有降低,但较 PP/APP 复合材料的冲击强度有明显提升,这归因于 PUR-T 的高韧性^[14]。对于 PP/TAPP/PUR-T 复合材料,冲击强度较纯 PP 和 PP/APP 复合材料都有提高,分别提高了 6% 和 56%,这是因为 APP 表面修饰了钛酸酯,改善了 APP 与基体的界面结合,增强 APP 与基体的粘附力从而提升了冲击强度。

表 3 纯 PP 及阻燃 PP 基复合材料的力学性能

试样编号	冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa
纯 PP	42.3 ± 0.7	19.4 ± 1.1	24.5 ± 1.9
PP4	28.7 ± 0.9	14.6 ± 1.5	19.2 ± 2.2
PP5	39.6 ± 1.8	12.3 ± 1.2	18.3 ± 0.5
PP3	44.8 ± 1.2	15.7 ± 1.5	21.5 ± 0.8

阻燃 PP 基复合材料的拉伸强度和弯曲强度与冲击强度的变化规律相似, PP/APP 强度值明显低于纯 PP,这可能是 APP 团聚引起应力集中而造成的。对于 PP/APP/PUR-T 复合材料,其拉伸和弯曲强度进一步降低,这是因为 PUR-T 与 PP 界面不相容,产生界面间隙,从而加速裂纹扩展速度。对于 PP/TAPP/PUR-T 复合材料,拉伸和弯曲强度分别较 PP/APP/PUR-T 复合材料提高了 27.6% 和 17.5%,这是因为 APP 表面修饰了钛酸酯,钛酸酯与基体化学联结,减少了界面间隙,从而减小应力集中区域而使强度得到一定的改善^[9]。

2.4 阻燃 PP 基复合材料的 MFR 和耐热性能

聚合物的流动性是注射成型重要的影响因素, MFR 是反映流动性的一个重要指标。表 4 示出 APP, TAPP 和 PUR-T 对阻燃 PP 基复合材料 MFR 的影响。由表 4 可知, 20 份 APP 的加入降低了 PP 的 MFR,这主要是 APP 热稳定性高,在熔融温度下,其为颗粒状分布在 PP 基体中,对熔体之间的接触有一定的隔绝作用,阻碍了 PP 熔体的流动。而对于 PP/APP/PUR-T 和 PP/TAPP/PUR-T 复合材料, MFR 较 PP/APP 复合材料显著提高,大大改善了 PP/APP 的流动性。这是因为 PUR-T 为线性嵌段共聚物,在 PP 熔融温度下其分子间的氢键破坏,分子间作用力减小,分子链易运动,从而提高了 PP/APP 的流动性,克服了 APP 阻燃复合材料流动性差的弊端^[10]。

表 4 纯 PP 及阻燃 PP 基复合材料的 MFR 和耐热性能

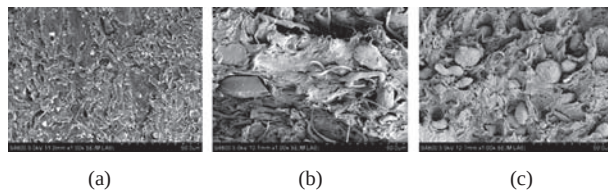
试样编号	MFR / [g·(10 min) ⁻¹]	热变形温 度 / °C	维卡软化温 度 / °C
纯 PP	27.0 ± 0.5	105.5 ± 1.9	115.2 ± 2.5
PP4	23.6 ± 0.7	115.9 ± 2.5	123.7 ± 2.9
PP5	28.4 ± 0.9	112.3 ± 3.5	118.4 ± 3.5
PP3	27.9 ± 0.8	116.8 ± 1.5	122.6 ± 1.5

热变形温度是衡量聚合物材料耐热性优劣的一种量度。表 4 同时示出纯 PP, PP/APP (PP4), PP/APP/PUR-T (PP5) 和 PP/TAPP/PUR-T (PP3) 复合材料的热变形温度。从表 4 可以看出, TAPP 和 PUR-T 的添加能显著影响 PP 的热变形温度。纯 PP 热变形温度为 105.5 °C。对于 PP/APP 复合材料,热变形温度为 115.9 °C,较纯 PP 有明显提高,这是

APP 热稳定性较高的缘故。对于 PP/APP/PUR-T 复合材料,热变形温度高于纯 PP,而低于 PP/APP 复合材料,这是由于 PUR-T 自身热变形温度较低, APP 热稳定性较高,两者综合作用的效果。对于 PP/TAPP/PUR-T 复合材料,热变形温度较 PP/APP/PUR-T 复合材料提高了 4.5 °C,较纯 PP 提高了 11.3 °C,结果说明钛酸酯的表面改性改善了 APP 在基体中的分散性和相容性,从而提高了复合材料的耐热性能。由表 4 的维卡软化温度也可以看出, PP/APP, PP/APP/PUR-T 和 PP/TAPP/PUR-T 复合材料的维卡软化温度都较纯 PP 的高,其变化规律与热变形温度的变化规律相似。在几组试样中, PP/TAPP/PUR-T 复合材料的维卡软化温度最高,较纯 PP 的维卡软化温度高出 13.2%。

2.5 阻燃 PP 基复合材料的显微形貌

图 2 为纯 PP, PP/APP 和 PP/TAPP/PUR-T 复合材料的冲击断面 SEM 照片。由图 2a 可看出,纯 PP 的表面较平整,没有塑性变形的条纹。由图 2b 可看出,对于 PP/APP 复合材料,其断面上分布有大小为 10~20 μm 的 APP 大颗粒,表面光洁。APP 颗粒分布不均匀,堆积一起,导致 PP 基体中产生了长条裂缝。由图 2c 可看出,对于 PP/TAPP/PUR-T 复合材料,断面上分布有 10~15 μm 的 TAPP 颗粒,颗粒分布较 PP/APP 复合材料均匀。同时,可观察到 TAPP 颗粒表面较粗糙,这是钛酸酯在 APP 表面上成功连接附着造成的。在断面上还可观察到 5~10 μm 的 PUR-T 小颗粒,颗粒分布均匀,表面光滑,这是由 PUR-T 与 PP 极性相差大、不相容造成的。另外,在断面上还分布有小黑洞,即是 PUR-T 颗粒在受到外力冲击时从 PP 基体产生界面脱粘而发展成的,能够在一定程度上吸收冲击能量,提高复合材料的冲击强度^[15]。而 PP/APP 复合材料中的长条缝隙则会在复合材料受到外力冲击时产生应力集中现象,导致裂纹快速扩展,从而降低复合材料冲击强度和拉伸强度,这与前面所述的力学性能的结果相一致。



a—纯 PP ; b—PP/APP ; c—PP/TAPP/PUR-T

图 2 纯 PP 及阻燃 PP 基复合材料冲击断面 SEM 照片

2.6 阻燃 PP 基复合材料的燃烧行为

将纯 PP, PP/APP (PP4), PP/APP/PUR-T (PP5) 和 PP/TAPP/PUR-T (PP3) 复合材料分别进行了燃烧性能测试, LOI 和 UL-94 阻燃等级的结果如表 5 所示。纯 PP 燃烧很剧烈, 火焰高度高, 伴随有大量的黑烟, 熔滴速度较快, 从表 5 可以看到, 其 LOI 值为 19.2%, 未通过 UL-94 测试。对于 PP/APP 复合材料, 黑烟减少, 熔滴速度降低, LOI 值得到较大改善, 从 19.2% 提高到 26.5%, UL-94 测试达到 V-2 级。这是由于 APP 在热分解时会释放出氨气和水蒸气, 具有气源的功能^[16-17], 但 APP 缺少碳源, 因此阻燃效果有限。对于 PP/APP/PUR-T 复合材料, LOI 值达到 29.9%, 较 PP/APP 复合材料有所提高, UL-94 测试达到 V-2 级, 表明 PUR-T 的协同加入能改善复合材料的阻燃性能。PP/TAPP/PUR-T 复合材料的燃烧速度比纯 PP 和 PP/APP/PUR-T 复合材料都慢, 火焰较小, 熔滴速度较慢, 呈现不易燃烧的状态, LOI 值为 32.1%, 比纯 PP 提高了 12.9%, UL-94 测试达到 V-1 级, 结果表明, 钛酸酯表面改性 APP 及 PUR-T 的协同加入较大程度改善了 PP 基复合材料的阻燃性能, 使其能够在建筑、车辆、电气电缆等方面应用, 达到良好的阻燃效果。

表 5 纯 PP 及阻燃 PP 基复合材料的 LOI 和 UL-94 测试结果

试样编号	LOI/%	UL-94 阻燃等级	燃烧现象
纯 PP	19.2	无等级	快速滴落
PP4	26.5	V-2	中速滴落
PP5	29.9	V-2	中速滴落
PP3	32.1	V-1	低速滴落

3 结论

(1) PP/TAPP/PUR-T 复合材料中, TAPP 或 PUR-T 的相对含量过多将造成材料冲击性能或耐热及阻燃性能的降低。当 TAPP: PUR-T 的质量比为 1:1 时, PP/TAPP/PUR-T 复合材料的综合性能最突出。

(2) PP/APP 复合材料中 APP 易团聚, 分散性不好, 导致 PP/APP 复合材料的冲击强度和拉伸、弯曲强度明显降低; PUR-T 改善了 PP/APP 复合材料的冲击强度, 而降低了拉伸和弯曲强度; 利用钛酸酯对 APP 表面改性, 可改善 APP 与基体的界面结合, 提高了复合材料的强度和韧性, PP/TAPP/PUR-T 复合材料的冲击强度较纯 PP 和 PP/APP 复合材料分别提高了 6% 和 56%。

(3) APP 的加入降低了 PP 的 MFR, 而 PUR-T

使 PP/APP 复合材料的 MFR 显著提高, 大大改善了 PP/APP 的流动性, 克服了 APP 阻燃复合材料流动性差的弊端; APP 的添加提高了 PP 的热变形和维卡软化温度, 钛酸酯的表面改性改善了 APP 在基体中的分散性和相容性, 最终提高了复合材料的耐热性能。

(4) PUR-T 的协同加入能改善复合材料的阻燃性能, PP/APP/PUR-T 复合材料的 UL-94 阻燃等级达到 V-2 级。钛酸酯表面改性显著提高了复合材料的阻燃性能, LOI 值提高到 32.1%, 比纯 PP 提高了 12.9%, UL-94 阻燃等级达到 V-1 级, 结果表明, 钛酸酯表面改性及 PUR-T 的协同加入能较大程度改善 PP 基复合材料的阻燃性能。

参考文献

- [1] Chan Chiming, Wu Jingshen, Li Jianxiong, et al. Polypropylene / calcium carbonate nanocomposites[J]. Polymer, 2002, 43: 2981-2992.
- [2] Hasegawa N, Okamoto H, Kato M, et al. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids based on modified polypropylene and organophilic clay[J]. J Appl Polym Sci, 2000, 78: 1918-1922.
- [3] Sanjanya C, Radhakrishnan S. Structure development and crystallization behaviour of PP / nanoparticulate composite[J]. Polymer, 2001, 42: 6723-6731.
- [4] 尹国强, 崔英德. 阻燃剂的合成在高分子材料中的应用[J]. 合成树脂及塑料, 2004(6): 67-70.
Yin Guoqiang, Cui Yingde. Synthesis of flame retardants and the applications thereof in polymer materials[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2004(6): 67-70.
- [5] Liu Jianchao, Xu Miaojun, Lai Tao, et al. Effect of surface-modified ammonium polyphosphate with KH550 and silicon resin on the flame retardancy water resistance, mechanical and thermal properties of intumescent flame retardant polypropylene[J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54: 9733-9741.
- [6] Cayla A, Rault F, Giraud S, et al. PLA with intumescent system containing lignin and ammonium polyphosphate for flame retardant textile[J]. Polymers, 2016, 8(9): doi:10.3390/polym8090331.
- [7] Gavgani N, Adelnia H, Gudarzi M. Intumescent flame retardant polyurethane / reduced graphene oxide composites with improved mechanical, thermal, and barrier properties[J]. J Mater Sci, 2014, 49: 243-254.
- [8] Hapuarachchi T D, Peijs T. Aluminium trihydroxide in combination with ammonium polyphosphate as flame retardants for unsaturated polyester resin[J]. Express Polymer Letter, 2009, 3: 743-751.
- [9] Qin Zhaolu, Li Dinghua, Zhang Wenchao, et al. Surface modification of ammonium polyphosphate with vinyltrimethox

- ysilane: Preparation, characterization, and its flame retardancy in polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 119:139–150.
- [10] 李磊, 周健, 吴承旭, 等. ABS/TPU 合金性能与微观结构 [J]. 现代塑料加工应用, 2010, 22(6):21–24.
- Li Lei, Zhou Jian, Wu Chengxu, et al. Properties and microstructure of ABS/TPU alloy[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2010, 22(6):21–24.
- [11] Liao Yijun, Wu Xiaoli, Zhu Lin, et al. Synthesis and properties of novel styrene acrylonitrile / polypropylene blends with enhanced toughness[J]. *Chem Cent J*, 2018, 12:78–87.
- [12] Shen Chungyu, Stahlheber N E, Dyroff D R. Preparation and characterization of crystalline long-chain ammonium polyphosphates[J]. *J Am Chem Soc*, 1969, 91:62–67.
- [13] Kubade P, Tambe P. Influence of halloysite nanotubes (HNTs) on morphology, crystallization, mechanical and thermal behaviour of PP / ABS blend and their composites in presence and absence of dual compatibilizer[J]. *Compos Interfaces*, 2016, 23(5):433–451.
- [14] Wu Souheng. Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening[J]. *Polymer*, 1992, 29:229–335.
- [15] Mastan Saheb S M D, Tambe P, Malath M. Influence of halloysite nanotubes and intumescent flame retardant on mechanical and thermal properties of 80 / 20 (wt / wt) PP / ABS blend and their composites in the presence of dual compatibilizer[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2018, 31(2):202–222.
- [16] 韩申, 杰吕少, 陈志林, 等. 微胶囊化聚磷酸铵及其在木基材料中的应用 [J]. 林产工业, 2018, 45(11):31–36.
- Han Shen, Jie Lyushao, Chen Zhilin, et al. Microencapsulated ammonium polyphosphate and its application prospect in wood-based materials[J]. *China Plastics Industry*, 2018, 45(11):31–36.
- [17] Shao Zhubao, Deng Cong, Tan Yi. Flame retardation of polypropylene via a novel intumescent flame retardant, ethylenediamine-modified ammonium polyphosphate[J]. *Polym Degrad Stab*, 2014, 106:88–96.
- (上接第 13 页)
- [7] Chang C W, van Spreeuwel A, Zhang Chao, et al. PEG / clay nanocomposite hydrogel: A mechanically robust tissue engineering scaffold[J]. *Soft Matter*, 2012, 6:5157–5164.
- [8] Boothroyd S, Saiani A, Miller A F. Controlling network topology and mechanical properties of co-assembling peptide hydrogels[J]. *Biopolymers*, 2014, 101(6):669–680.
- [9] Chen Qiang, Zhu Lin, Zhao Chao, et al. A robust, one-pot synthesis of highly mechanical and recoverable double network hydrogels using thermoreversible sol-gel polysaccharide[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(30):4171–4176.
- [10] Argun A, Can V, Altun U, et al. Nonionic double and triple network hydrogels of high mechanical strength[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(18):6430–6440.
- [11] Haque A, Kurokawa T, Gong J P. Super tough double network hydrogels and their applications as biomaterials[J]. *Polymer*, 2012, 53(9):1805–1822.
- [12] Chen Qiang, Chen Hong, Zhu Lin, et al. Fundamentals of double network hydrogels[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3:3654–3676.
- [13] Sabzi M, Samadi N, Abbasi F, et al. Bioinspired fully physically cross-linked double network hydrogels with a robust, tough and self-healing structure[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 74:374–381.
- [14] Wang Xiangong, Zhao Fang, Pang Bo, et al. Triple network hydrogels (TN gels) prepared by a one-pot, two-step method with high mechanical properties[J]. *RSC Advance*, 2018, 8:6789–6797.
- [15] Abdelrazek E M, Elashmawi I S, Labeeb S. Chitosan filler effects on the experimental characterization, spectroscopic investigation and thermal studies of PVA / PVP blends films[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, 405(8):2021–2027.
- [16] Ma Ruyin, Xiong Dangsheng, Miao Feng, et al. Novel PVP / PVA hydrogels for articular cartilage replacement[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2009, 29(6):1979–1983.
- [17] Yu Huiqun, Xiao Chaobo. Synthesis and properties of novel hydrogels from oxidized konjac glucomannan crosslinked gelatin for in vitro drug delivery[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 72(3):479–489.
- [18] Alveroğlu E, Sözeri H, Baykal A, et al. Fluorescence and magnetic properties of hydrogels containing Fe₃O₄ nanoparticles[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1037:361–366.
- [19] Wei Zhao, Yang Jianhai, Liu Zhenqi, et al. Novel biocompatible polysaccharide-based self-healing hydrogel[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(9):1352–1359.
- [20] Han Jingquan, Lei Tingzhou, Wu Qinglin. High-water-content mouldable polyvinyl alcohol-borax hydrogels reinforced by well-dispersed cellulose nanoparticles: Dynamic rheological properties and hydrogel formation mechanism[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 102(15):306–316.
- [21] Zhao Xin, Wu Hao, Guo Baolin, et al. Antibacterial anti-oxidant electroactive injectable hydrogel as self-healing wound dressing with hemostasis and adhesiveness for cutaneous wound healing [J]. *Biomaterials*, 2017, 122:34–47.