

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.08.006

阻燃 PUR-T/PVC 合金的制备

杨舒逸,高山俊,巴丽,陈明
(武汉理工大学材料科学与工程学院,武汉 430070)

摘要: 利用低成本聚氯乙烯(PVC)作为分散相、高韧性热塑性聚氨酯(PUR-T)作为连续相,以熔融共混方法制备出 PUR-T/PVC 合金,经过实验对比与配方优化,制备出的 PUR-T/PVC 合金具有低成本、较高的拉伸强度与韧性、较广的硬度范围以及良好的阻燃性能。针对 PUR-T/PVC 合金材料发烟量较大的缺点,引入了表面改性水合氧化铝(ATH)/聚磷酸铵(APP)复配阻燃体系,实验表明,该复配阻燃体系对 PUR-T/PVC 合金具有一定增韧作用的同时,能够起到较好的抑烟作用,并进一步提升了合金的阻燃性能。经过测试与配方优化, PUR-T 添加量为 70 份、PVC 为 30 份,邻苯二甲酸二辛酯为 6 份,复配阻燃剂(改性 ATH 与改性 APP 质量比为 1:2)添加量为 60 份时, PUR-T/PVC 合金的综合性能最佳,其拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度分别达到 23.84 MPa,387.18% 和 86.4 N/mm,极限氧指数为 32.87%,垂直燃烧等级达到 V-0 级别,烟密度等级降至 52。

关键词: 热塑性聚氨酯;聚氯乙烯;合金;阻燃;抑烟;力学性能

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)08-0028-06

Preparation of Flame Retardant PUR-T / PVC Alloys

Yang Shuyi, Gao Shanjun, Ba Li, Chen Ming

(Institute of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Thermoplastic polyurethane (PUR-T) / polyvinyl chloride (PVC) alloys were prepared by melt blending and using low cost PVC as dispersed phase and high toughness PUR-T as continuous phase. After experiment comparison and optimization of formula, the prepared PUR-T / PVC alloys have low cost, high tensile strength and toughness, wider range of hardness and good flame retardancy. In view of the shortcomings of the large amount of smoke in the alloys, the surface modified alumina trihydrate (ATH) / ammonium polyphosphate (APP) compound flame retardant system was introduced. The experiment results show that the compound flame retardant system has a certain toughening effect on the alloys and can play a better anti smoke effect, and further improves the flame retardancy of the alloys. After the test and formula optimization, adding PUR-T with 70 phr, PVC with 30 phr, dioctyl phthalate with 6 phr, and compound flame retardant with 60 phr (APP / ATH=1 / 2), PUR-T / PVC alloy has the best comprehensive properties, the tensile strength, elongation at break and tear strength are 23.84 MPa, 387.18% and 86.4 N / mm, the limit oxygen index is 32.87%, the vertical burning grade is V-0 grade, the smoke density grade also down to 52.

Keywords: thermoplastic polyurethane; polyvinyl chloride; alloy; flame retardant; smoke suppression; mechanical property

热塑性聚氨酯(PUR-T)是一种主链含有较多氨基甲酸酯结构单元的聚合物,是一种热塑性弹性体。PUR-T 的硬度范围广,几乎覆盖所有橡胶与塑料,所以其产品种类繁多,具有高强度、高断裂伸长率、耐寒、抗疲劳、耐油等优点,目前在世界范围内其产量与需求仍日益增长,被广泛应用于军事、医疗、食品包装、服装等行业中。然而,由于 PUR-T 的价

格昂贵,其消费总量在整个热塑性弹性体行业中仅占 10% 左右^[1],另外其硬度调节困难、加工性能差、永久变形高、阻燃性能差,因此通过共混改性手段降低 PUR-T 的成本或提升其性能已成为一种发展趋势^[2-5]。

聚氯乙烯(PVC)作为一种消费量最大的通用塑料之一^[6],其成本低、力学性能优异,添加少量助

通讯作者: 高山俊,博士,教授,主要从事高分子与复合材料改性研究 E-mail: sjgao@whut.edu.cn

收稿日期: 2018-05-25

引用格式: 杨舒逸,高山俊,巴丽,等. 阻燃 PUR-T/PVC 合金的制备[J]. 工程塑料应用,2018,46(8): 28-33.

Yang Shuyi, Gao Shanjun, Ba Li, et al. Preparation of flame retardant PUR-T / PVC alloys[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(8): 28-33.

剂的硬质 PVC 属于自熄性塑料。以 PVC 作为分散相改性 PUR-T,一方面可以降低成本,调节硬度,降低永久变形,改善 PUR-T 的加工性能,降低摩擦系数等;另一方面, PVC 的加入可有效提高 PUR-T 的阻燃性能。近年来,很多学者对 PUR-T/PVC 合金材料进行了研究与改性,张青海等^[7]采用软质 PVC 改性 PUR-T,制备了一种性能优良的 PUR-T/PVC 合金,并从硬度、断裂伸长率、100%定伸应力等物理力学性能以及加工性能等方面综合得出了 PUR-T 与软质 PVC 的最佳质量比为 70/30。Z. Maghsoud 等^[8]采用 PVC 与 PUR-T (质量比为 75/25) 共混制备了一种新型 PVC/PUR-T 合金薄膜,测试结果表明,合金薄膜具有更亲水的特性、较高纯水通量和较低的阈值压力。李侃社等^[9]以二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI)、聚己内酯二醇 (PCL) 和 1,4-丁二醇 (1,4-BDO) 为原料,成功设计合成了聚酯型热塑性聚氨酯弹性体 (PUR-T),并与硬质 PVC 共混改性制备出 PUR-T/PVC 合金,结果表明, PUR-T 与 PVC 具有良好的相容性, PUR-T 对 PVC 具有良好的增韧效果,当合金中 PVC 与 PUR-T 的质量比为 85/15 时,合金中各组分相容性较好,韧性与拉伸强度较优。

然而,目前从阻燃性能出发对 PUR-T/PVC 合金的研究较少,笔者首先综合成本、力学性能及阻燃性能确定了 PUR-T/PVC 合金各组分之间的最佳配比,然后针对水合氧化铝 (ATH) 与聚磷酸铵 (APP) 吸湿性大、与合金基体相容性差等缺点^[10-14],最后引入改性水合氧化铝 (ATH) 与聚磷酸铵 (APP) 作为复配阻燃抑烟剂^[11-14],对 PUR-T/PVC 合金进行阻燃抑烟改性,成功制备出力学性能好、阻燃性能优良的阻燃 PUR-T/PVC 合金。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PUR-T: JZ-85, 硬度 (邵氏 A) 为 85, 深圳市塑优塑胶科技有限公司;

PVC 粉料: SG-5, 东莞市宏隆塑胶化工有限公司;

邻苯二甲酸二辛酯 (DOP): 化学纯, 济南泰星精细化工有限公司;

钙-锌复合热稳定剂: GXWDJ, 无锡合山化工科技有限公司;

抗氧剂: AO-50, 广州特磊化工有限公司;

ATH: HT-205, 济南泰星精细化工有限公司;

APP: HT-208, 济南泰星精细化工有限公司;

硅烷偶联剂: KH-560, 东莞市鼎海塑胶化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

高速混合机: SHR-10A 型, 张家港市米亚格机械科技有限公司;

双螺杆挤出机: SHJ-30 型, 南京杰恩特机电有限公司;

热压机: R3201 型, 武汉启恩科技发展有限公司;

注塑机: JN-88E 型, 震雄机械有限公司;

变频调速搅拌器: JJ-1 型, 常州市瑞华仪器制造有限公司;

恒温水浴槽: CH1015 型, 上海平轩科学仪器有限公司;

万能试验机: WANCE-512D 型, 宁波万测机械设备有限公司;

拉力试验机: TF-005 型, 东莞飞弘仪器设备有限公司;

邵氏硬度计: LX-A 型, 绍兴精博检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-IT300 型, 日本电子株式会社;

极限氧指数 (LOI) 测试仪: JF-3 型, 上海能共实业有限公司;

垂直燃烧仪: KS-S08B 型, 东莞市科讯精密仪器有限公司;

烟密度测试仪: FT-CSD-S14 型, 苏州菲尼克斯质检仪器有限公司。

1.3 PUR-T/PVC 合金的制备

(1) ATH 的表面改性。

称取一定量的 ATH 放于烧杯中, 加入适量去离子水, 使液固比达到 1:(1~2), 再称取硅烷偶联剂一并加入其中 (硅烷偶联剂的添加量为 ATH 质量的 5%), 将烧杯放入 50℃ 的恒温水浴槽中, 用变频调速搅拌器在保持一定转速 (80 r/min) 条件下搅拌 30 min 以上, 抽滤, 置于电热鼓风干燥箱中烘干, 在 100℃ 下 6~8 h 后取出, 得到干燥的改性 ATH。

(2) APP 的表面改性。

将 APP 在 70℃ 温度下加热 10 min, 然后将温度为 50℃ 的硅烷偶联剂与无水乙醇的混合溶液倒入经过加热处理的 APP 中, 搅拌 10 min, 静置 5 min, 再继续搅拌 10 min, 得到混合物, 用无水乙

醇洗涤、过滤,再将混合物在温度为 100~200℃的条件下烘干 1.5 h,得改性 APP。其中 APP、无水乙醇与硅烷偶联剂的质量比为 100/100/3。

(3) 试样制备。

按表 1 配方称取原料,当高速混合机的温度达到 60℃时,加入干燥的 PVC 和钙锌复合热稳定剂,继续加热到 80℃时,加入增塑剂 DOP。当温度上升至 105℃时,停止加热,取出,得到预塑化 PVC,备用,然后再将上述预塑化 PVC 与 PUR-T 及其它助剂于常温下在高速混合机中捏合 5~10 min。将干燥的 PUR-T 与预塑化 PVC,改性 ATH 和 APP 以及抗氧剂按配比混合均匀后,经投料口送入双螺杆挤出机,挤出,造粒,得到无卤阻燃改性 PUR-T/PVC 合金。设置双螺杆挤出机的转速为 150~300 r/min,各区的温度为:一区温度 150~160℃,二区温度 155~160℃,三区温度 160~165℃,四区温度 165~170℃,五区温度 170~175℃,六区温度 170~175℃,七区温度 170~175℃。

将注塑机的注射温度设置为 180℃,当注射温度达到设定温度后,设置保压时间 8 s,注射时间 12 s,冷却时间 6 s,注塑压力 5 MPa,模式调为半自动,然后将适量粒料由料筒倒入注塑机,放置模具并开启注塑,得到注塑试样。拉伸性能、硬度测试试样由注塑加工成型。

表 1 不同 PUR-T/PVC 合金原料配方 份

试样 编号	PUR-T	PVC	DOP	钙锌复合 热稳定剂	抗氧剂	改性 ATH	改性 APP
S ₁	70	30	3	1	0.5	0	0
S ₂	70	30	6	1	0.5	0	0
S ₃	70	30	9	1	0.5	0	0
S ₄	70	30	12	1	0.5	0	0
S ₅	70	30	15	1	0.5	0	0
S ₆	90	10	6	1	0.5	0	0
S ₇	80	20	6	1	0.5	0	0
S ₈	60	40	6	1	0.5	0	0
S ₉	50	50	6	1	0.5	0	0
S ₁₀	70	30	6	1	0.5	20	10
S ₁₁	70	30	6	1	0.5	40	20
S ₁₂	70	30	6	1	0.5	60	30

将上下压板温度设置为 175℃,当压板温度达到设定温度后,在模具中加入合金粒料,放置于热压机的上下压板之间,在 5 MPa 压力下热压 20 min,保压冷却 10 min,制得合金样板,根据测试所需要的尺寸裁剪测试试样。撕裂强度、LOI、垂直燃烧等级、烟密度等级测试试样均采用热压加工成型。

1.4 性能测试及表征

拉伸强度与断裂伸长率按照 GB/T 528-2009

测试,拉伸速率为 10 mm/min。

撕裂强度按照 GB/T 529-2008 测试,裤形试样,其割口位于试样宽度中心,割口深度为 40 mm,厚度为 2 mm,拉伸速率为 100 mm/min。

硬度按照 GB/T 6031-2017 测试,球形压头直径为 2.5 mm,接触力为 0.3 N,压入力为 5.4 N,试样表面平整、光滑,厚度为 8 mm,测试点与试样边缘的最小距离为 9 mm。

SEM 测试:将试样在液氮中脆断后,用二氯甲烷溶液将其断面的 PVC 相刻蚀掉,时间为 24 h,用蒸馏水多次洗涤断面除去残留物,室温干燥后在断面镀金,用 SEM 分析。

LOI 按照 GB/T 2406.2-2009 测试,试样尺寸为 90 mm×10 mm×4 mm。

垂直燃烧性能按照 GB/T 2408-2008 测试,试样尺寸为 125 mm×13 mm×5 mm。

烟密度按照 GB/T 8627-2007 测试,试样尺寸为 25 mm×25 mm×6 mm。

2 结果与讨论

2.1 增塑剂 DOP 用量对 PUR-T/PVC 合金性能的影响

DOP 是 PVC 常用的外增塑剂^[15-16],在 PVC 制品中添加适量的 DOP 能减小 PVC 大分子链间的作用力,从而改善 PVC 的塑性。一般来讲,随着增塑剂用量的增加, PVC 会实现从软质到硬质的转变。在 PUR-T/PVC 合金中, DOP 的用量不仅直接影响到 PVC 预塑化程度,而且会影响合金的力学性能及阻燃性能^[17]。不同增塑剂 DOP 用量下 PUR-T/PVC 合金性能测试结果列于表 2。

表 2 不同增塑剂 DOP 用量下 PUR-T/PVC 合金性能测试结果

试样 编号	拉伸强 度/MPa	断裂伸 长率/%	撕裂强度/ (N·mm ⁻¹)	硬度 (邵氏 A)	LOI/ %	垂直燃 烧等级
S ₁	19.73	273.36	85.6	87	29.03	V-1
S ₂	20.32	328.14	87.4	90	25.32	V-2
S ₃	19.88	256.29	84.1	87	23.36	V-2
S ₄	18.64	210.57	82.1	85	21.59	无等级
S ₅	17.65	167.12	80.6	83	18.24	无等级

从表 2 可以看出,随着增塑剂 DOP 用量的增加,对 PUR-T/PVC 合金硬度的影响不大,当 DOP 用量为 6 份时, PUR-T/PVC 合金(试样 S₂)的硬度有最大值。合金的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度随着 DOP 用量的增加呈现先增加后减小的趋势,在 DOP 用量为 6 份(试样 S₂)时出现最大值。这可能是由于加入少量的 DOP 增加了 PVC 与 PUR-T 的相容性,其分子上的极性酯基起主导作用,增加了

两相之间的作用力,这时 DOP 起到了类似增容剂的作用;随着 DOP 含量的继续增加,增大了 PUR-T 与 PVC 长链分子之间距离,其分子上的非极性烷基的空间位阻效应起到主导作用,从而又使两相之间作用力变差,力学性能出现下降的趋势。从阻燃性能的角度来看,合金中的氯含量随着 DOP 的加入而相对下降,导致 PUR-T/PVC 合金的阻燃性能变差,当 DOP 添加量达到 15 份时,合金的 LOI 降低为 18.24%,垂直燃烧等级测试为易燃材料。综合物理、力学性能与阻燃性能, DOP 的用量确定为 6 份时,合金的综合性能最佳。

2.2 PUR-T 与 PVC 配比对 PUR-T/PVC 合金性能的影响

在共混物中,共混物的组成将直接影响到共混体系的形态^[17],笔者以 PUR-T 作为共混体系的连续相,以 PVC 作为分散相对 PUR-T 进行改性,而 PVC 用量的不同,则导致了其在 PUR-T 基体中分布形态的差异,从而影响合金的性能。保持增塑剂 DOP 的用量为 6 份不变,通过改变 PUR-T 与 PVC 配比制备 PUR-T/PVC 合金,测试结果列于表 3。

表 3 不同 PUR-T 与 PVC 配比下 PUR-T/PVC 合金性能的测试结果

试样 编号	拉伸强 度/MPa	断裂伸 长率/%	撕裂强度/ (N·mm ⁻¹)	硬度 (邵氏 A)	LOI/ %	垂直燃 烧等级
S ₆	15.67	724.29	130.3	85	19.25	无等级
S ₇	17.13	425.12	110.5	87	24.16	HB
S ₂	20.32	328.14	87.4	90	25.32	V-2
S ₈	18.42	300.64	74.2	90	29.45	V-1
S ₉	17.05	273.26	80.1	92	31.04	V-0

溶解度参数是一种衡量物质之间相容性的重要指标^[18],常用于表征分子之间的相互作用。DOP 作为 PVC 常用的增塑剂,在减小 PVC 分子链间作用力、增加塑性的同时,使得增塑 PVC 的溶解度参数不同于纯 PVC。在 DOP 用量保持不变的情况下,对每一种试样中 PVC 的增塑程度不同,从表 3 测试结果可知,当 PVC 添加量达 30 份(试样 S₂)时,增塑 PVC 的溶解度参数与 PUR-T 最为接近,此时合金呈现最佳的拉伸强度(20.32 MPa)。PVC 为硬度较大的脆性材料,所以随着 PVC 添加量的增加, PUR-T/PVC 合金的断裂伸长率、撕裂强度逐渐减小,然而硬度出现明显的增大趋势。说明 PVC 的添加能有效地对 PUR-T 的硬度起到调节作用。从阻燃性能的角度考虑, PVC 属于难燃材料,即使在合金中添加了 DOP, PVC 对 PUR-T 的阻燃性能的改善依然是十分明显的。从表 3 可以看出,随着 PVC

与 PUR-T 的配比从 9/1 增至 1/1,合金的 LOI 从 19.25% (试样 S₆) 增加到 31.04% (试样 S₉),垂直燃烧等级也提升至 V-0 级别。所以应综合考虑合金的成本、力学性能和阻燃性能,根据实际应用需求,选择不同的改性配方。

2.3 PUR-T/PVC 合金的微观形貌分析

不同试样断面的 SEM 照片(放大 5 000 倍)如图 1 所示。

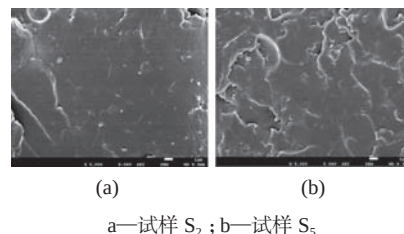


图 1 不同试样断面的 SEM 照片(放大 5 000 倍)

由图 1a 可以看出,试样 S₂ 断面中的 PUR-T 为连续相, PVC 为分散相,形成“海-岛”结构, PVC 相在 PUR-T 中分散较为均匀,且可以看出 PUR-T 与 PVC 的相界面较为模糊,表明二者相容性较好。由图 1b 可以看出,试样 S₅ 断面较为粗糙,两相之间的相界面分明,相容性明显差于试样 S₂。进一步验证了试样 S₂ 的力学性能好于试样 S₅。

2.4 复配阻燃剂对 PUR-T/PVC 合金阻燃性能的影响及其抑烟作用

ATH 是一种常见的无卤阻燃剂^[15],在 230~330℃ 温度下受热脱水,从而降低塑料在火焰中的温度,达到阻燃的效果。此外,ATH 受热分解生成的 Al₂O₃ 在一定程度上能吸收 PVC 受热产生的酸性气体,达到抑烟的目的。采用硅烷偶联剂对 ATH 进行表面改性处理,可以增强 ATH 与高分子基体的相容性,提升合金的力学性能。由于单一的 ATH 阻燃性能较差,达到需要的阻燃效果需要添加的量较大,这又会使合金的力学性能严重恶化,所以 ATH 往往与其它阻燃剂复配使用,达到协效阻燃的目的。选用改性 APP 与改性 ATH 复配使用,配比为 1/2。不同复配阻燃剂用量下 PUR-T/PVC 合金性能测试结果列于表 4。

由表 4 可以看出,随着复配阻燃剂添加量的增加, PUR-T/PVC 合金的硬度稍有增大; PUR-T/PVC 合金的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度都呈现出先增加后减小的趋势。表明改性 APP 与 ATH 复配阻燃剂在添加量合适情况下对合金的力学性能有改善作用,一方面 APP 分子中大量的 N—H 键

表4 不同复配阻燃剂用量下 PUR-T/PVC 合金性能的测试结果

试样编号	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	撕裂强度/(N·mm ⁻¹)	硬度(邵氏 A)	LOI/%	垂直燃烧等级
S ₂	20.32	328.14	87.4	90	25.32	V-2
S ₁₀	22.13	419.34	93.4	91	30.14	V-0
S ₁₁	23.84	387.18	86.4	91	32.87	V-0
S ₁₂	16.78	265.97	74.1	93	33.23	V-0

与 PUR-T 长链中的 O 与 N 原子结合形成氢键,在提升合金热稳定性的同时,增加了合金的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度;另一方面,经过表面改性的 APP 与 ATH 无机粒子均匀地分散在聚合物基体中,当合金受到外力作用时,无机粒子周围将出现应力集中,基体产生银纹吸收能量从而实现增韧。然而,复配阻燃剂用量过多时,由于其分布在聚合物长链分子之间,破坏了 PUR-T 与 PVC 两相之间的结合力,合金的力学性能又出现下降趋势。另外,从 PUR-T/PVC 合金的阻燃性能测试数据可以看出,该复配阻燃剂能够明显提高 PUR-T/PVC 合金的阻燃性能,当复配阻燃剂添加量达到 30 份以上时,其垂直燃烧等级可以达到 V-0 级,LOI 均在 30% 以上。综合力学性能与阻燃性能测试数据可知, PUR-T/PVC 合金中复配阻燃剂最佳添加量在 30~60 份之间。

不同 PUR-T/PVC 合金的烟密度等级测试结果如图 2 所示。

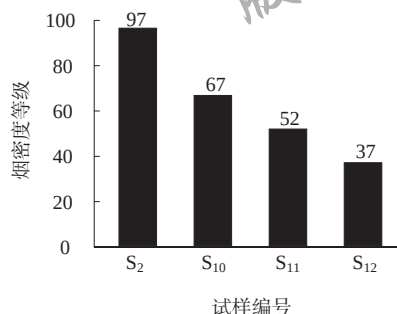


图2 不同试样烟密度等级测试结果

从图 2 可以看出,增加复配阻燃剂的添加量,可提高 PUR-T/PVC 合金的抑烟性能,当复配阻燃剂用量从 0 份增至 90 份时, PUR-T/PVC 合金的烟密度等级从 97 (试样 S₂) 下降到 37 (试样 S₁₂)。从阻燃与抑烟的机理分析, APP 首先受热分解生成含磷酸与氨气,含磷酸与 ATH 反应生成的大量水蒸气一方面具有吸热作用,另一方面可以吸收高分子分解产生的有毒酸性气体,含磷酸与 ATH 反应生成的另一类铝盐产物成为炭层附在在分子表面,起到隔热、抑烟的作用。

综合以上测试结果,复配阻燃剂添加量为 60 份时,制备的阻燃 PUR-T/PVC 合金 (试样 S₁₁) 的综合性能最优。

3 结论

(1) 随着增塑剂 DOP 用量的增加, PUR-T/PVC 合金的力学性能呈现先增大后减小的趋势,当 DOP 用量为 6 份时, PUR-T/PVC 合金 (试样 S₂) 的综合力学性能最佳。然而 DOP 的加入也会使 PUR-T/PVC 合金的阻燃性能变差,当 DOP 添加量达到 15 份时, PUR-T/PVC 合金的 LOI 值下降至 18.24%。

(2) PUR-T/PVC 合金中 PVC 为分散相, PUR-T 为连续相,二者形成“海-岛”结构, PVC 可均匀地分散在 PUR-T 中,当 PVC 用量增大时, PUR-T/PVC 合金的断裂伸长率、撕裂强度逐渐减小,阻燃性能变好,且 PVC 的加入对 PUR-T/PVC 合金的硬度有调节作用。综合各方面的性能,当 PUR-T 与 PVC 的质量比为 70/30 时, PUR-T/PVC 合金 (试样 S₂) 的综合性能最佳,此时 PUR-T/PVC 合金的拉伸强度、断裂伸长率与撕裂强度分别达到 20.32 MPa, 328.14% 与 87.4 N/mm, LOI 值为 25.32%,垂直燃烧等级达到 V-2 级别。

(3) 改性 APP 与 ATH 复配阻燃剂对 PUR-T/PVC 合金具有较好的阻燃抑烟效果,并能实现合金的增韧。当改性 APP 与 ATH 质量比为 1/2、添加量为 60 份时, PUR-T/PVC 合金 (试样 S₁₁) 的拉伸强度、断裂伸长率与撕裂强度分别达到 23.84 MPa, 387.18% 与 86.4 N/mm, LOI 为 32.87%,垂直燃烧等级达到 V-0 级别,烟密度等级也下降至 52,此时,合金的综合性能最佳。

参考文献

- [1] 曹艳霞,王万杰.热塑性弹性体改性及应用[M].北京:化学工业出版社,2014.
Cao Yanxia, Wang Wanjie. Modification and application of thermoplastic elastomer[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2014.
- [2] Lee T, Oh J I, Baek K, et al. Compositional modification of pyrogenic products using CaCO₃ and CO₂ from the thermolysis of polyvinyl chloride (PVC)[J]. Green Chemistry, 2018, 20(7):1 583-1 593.
- [3] Suthapakti K, Molloy R, Punyodom W, et al. Biodegradable compatibilized poly (l-lactide) / thermoplastic polyurethane blends:Design, preparation and property testing[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2018, 26(5):1 818-1 830.
- [4] Haghighatnia T, Abbasian A, Morshedian J. Hemp fiber reinforced thermoplastic polyurethane composite: An investigation in mechani-

- cal properties[J]. Industrial Crops and Products, 2017, 108:853–863.
- [5] Li Yongcun, Gao Feilong, Xue Zhicheng, et al. Synergistic effect of different graphene-CNT heterostructures on mechanical and self-healing properties of thermoplastic polyurethane composites[J]. Materials & Design, 2018, 137:438–445.
- [6] 许建雄. 聚氯乙烯和氯化聚乙烯加工与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- Xu Jianxiong. Processing and application of polyvinyl chloride and chlorinated polyethylene[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [7] 张青海, 李云龙, 林松柏, 等. PUR-T/PVC 热塑性弹性体的制备及工艺探究 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(6):67–71.
- Zhang Qinghai, Li Yunlong, Lin Songbai, et al. Preparation and process investigation of PUR-T / PVC thermoplastic elastomer [J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(6):67–71.
- [8] Maghsoud Z, Pakbaz M, Famili M H N, et al. New polyvinyl chloride / thermoplastic polyurethane membranes with potential application in nanofiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 541:271–280.
- [9] 李侃社, 周远, 牛红梅, 等. 聚酯型热塑性聚氨酯弹性体的合成及对聚氯乙烯的增韧 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018(1):24–30.
- Li Kanshe, Zhou Yuan, Niu Hongmei, et al. Effects of polyester thermoplastic polyurethane elastomer on toughening modification of polyvinyl chloride[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018(1):24–30.
- [10] Ren Ying, Yuan Dandan, Li Wenmin, et al. Flame retardant efficiency of KH-550 modified urea-formaldehyde resin cooperating with ammonium polyphosphate on polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 151:160–171.
- [11] Yan Huawen, Wei Jiali, Yin Bo, et al. Effect of the surface modification of ammonium polyphosphate on the structure and property of melamine-formaldehyde resin microencapsulated ammonium polyphosphate and polypropylene flame retardant composites[J]. Polymer Bulletin, 2015, 72(11):2 725–2 737.
- [12] Yan Long, Xu Zhisheng, Wang Xinghua, et al. Synergistic effects of aluminum hydroxide on improving the flame retardancy and smoke suppression properties of transparent intumescent fire-retardant coatings[J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2018(3):1–13.
- [13] Fang Zhao, Xue Ning, Li Linbo, et al. Performance and mechanism for de-fluorination by modified aluminum hydroxide in zinc sulfate solution[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016, 16(12):12 470–12 475.
- [14] 张玉龙, 夏裕彬. 阻燃高分子材料配方设计与加工 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2010.
- Zhang Yulong, Xia Yubin. Formulation design and processing of flame retardant polymer materials[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2010.
- [15] 张道海, 何敏, 胡智, 等. 增塑剂 DOP 的含量对软质聚氯乙烯性能的影响 [J]. 塑料助剂, 2015(2):43–44, 52.
- Zhang Daohai, He Min, Hu Zhi, et al. Effect of content of plasticizer DOP on the properties of soft PVC[J]. Plastic Additives, 2015(2):43–44, 52.
- [16] Wang Mingyi, Zhou Nanqiao, Hu Jun. Effect of plasticizer (DOP) on cell structure and mechanical properties of extrusion-foamed PVC sheet[J]. Materials Science Forum, 2015, 815:601–606.
- [17] 罗文龙, 苑会林. DOP/TOTM 并用对软质 PVC 性能的影响 [J]. 聚氯乙烯, 2016, 44(8):29–31, 35.
- Luo Wenlong, Yuan Huilin. Effect of combined DOP / TOTM on the properties of soft PVC[J]. Polyvinyl Chloride, 2016, 44(8):29–31, 35.
- [18] 胡玉华, 张秀娟, 王鹏, 等. 浅色橡胶油溶解度参数的估算及应用 [J]. 橡胶工业, 2018, 65(5):580–585.
- Hu Yuhua, Zhang Xiujuan, Wang Peng, et al. Estimation of solubility parameter of light color rubber oil and its application[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(5):580–585.

光威复材 CCF700S 碳纤维通过 航空火箭发动机应用验证

继拳头产品 T300 在军品领域长期稳定供应后, 光威复材 T700 产品在航空航天领域的应用再获突破。据悉, 光威复材提供的 CCF700S 碳纤维近日在我国 XX 型号固体火箭发动机壳体上验证成功。此次验证成功, 标志着我国突破了国产干喷湿纺工艺碳纤维在重点武器型号等航天应用领域的技术瓶颈, 打破了国外高性能碳纤维企业在中国市场的长期垄断, 实现了干喷湿纺工艺碳纤维的国产化替代, 对航天领域新一代重点型号火箭发动机的研制和批量生产起到了重要支撑作用。

据介绍, 该火箭发动机壳体由航天科工四院设计、制造,

在该型号火箭的研制工作中, 为实现火箭轻量化和高性能化的目标, 同时满足发动机特定爆破压强的严苛要求, 具有质量轻、力学性能出色、热稳定性高等独特优势的碳纤维新材料成为必选。自 2017 年开始, 光威复材全资子公司威海拓展纤维有限公司向中国航天科工四院 8603 厂提供了多批次 CCF700S-12K 碳纤维, 配合进行 XX 型号固体火箭发动机纤维缠绕壳体的研制。提供的 CCF700S-12K 碳纤维经过前期试样性能测试、发动机壳体验证等工作后, 接受了首次大考核, 进行纤维缠绕壳体水压爆破试验。试验经航天科工四院九部、航天科工四院 8603 厂认定后, 纤维强度值、强度发挥率、壳体水压爆破压强等完全满足技术指标要求。

(工程塑料网)