

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.05.003

硼酸锌对氮磷协效阻燃玻纤增强尼龙 66 性能的影响^{*}

陈文华, 闵力珍, 华正坤, 刘渊, 白时兵

[高分子材料工程国家重点实验室 (四川大学), 四川大学高分子研究所, 成都 610065]

摘要: 为提高三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP) 和二乙基次膦酸盐 (OP) 协效阻燃玻纤 (GF) 增强尼龙 66 (PA66) 的综合性能, 引入少量的无机阻燃剂硼酸锌 (ZB) 作为协效剂, 系统研究了不同添加量的 ZB 对阻燃材料的阻燃性能、热稳定性、力学性能和白度的影响。结果表明, 当 MPP 和 OP 的总添加量为 15%, 复配 0.5% 的 ZB 时, 阻燃 GF 增强 PA66 的垂直燃烧阻燃等级达到 UL94 V-0 级, 且热释放总量由 MPP/OP 体系的 15.4 kJ/g 降为 13.7 kJ/g; ZB 的引入促进了连续、致密炭层的形成, 增强了凝聚相阻燃; ZB 增强了阻燃材料的热稳定性, ZB 复配量为 1.0% 的阻燃材料的初始降解温度提高到了 301℃, 有效避免了加工过程中的降解; 当 ZB 添加量为 1.0% 时, 阻燃材料的拉伸强度和缺口冲击强度分别为 100.9 MPa 和 4.22 kJ/m², 均优于未添加阻燃剂的纯 GF 增强 PA66; 同时, 样品的白度得到了明显提升, 有利于阻燃 GF 增强 PA66 的工业化应用。

关键词: 玻纤增强尼龙 66; 硼酸锌; 无卤阻燃

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)05-0014-05

Influences of ZB on Properties of Nitrogen-Phosphorus Synergistic Flame Retardant GF Reinforced PA66

Chen Wenhua, Min Lizhen, Hua Zhengkun, Liu Yuan, Bai Shibing

[State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering (Sichuan University), Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China]

Abstract : Aiming at improving the comprehensive properties of the melamine polyphosphate (MPP) and diethyl phosphinate (OP) flame retardant glass fiber (GF) reinforced polyamide 66 (PA66), the inorganic flame-retardant zinc borate (ZB) was used as the synergistic agent. The influences of ZB content on the properties of flame retardant GF reinforced PA66, including flame retardancy, thermal stability, mechanical properties and whiteness, were systematically investigated. The results indicate that when the additive amount of ZB is 0.5%, the additive amount of MPP/OP is 15%, flame retardant GF reinforced PA66 can reach UL94 V-0 rating, and the heat release value decreases from 15.4 kJ/g (value for MPP/OP flame retardant GF reinforced PA66 system) to 13.7 kJ/g. The introduction of ZB is favor to promoting the formation of continuous and compact char layer in condense phase. Thermal stability of the flame retardant GF reinforced PA66 is significantly enhanced due to the addition of ZB, thus avoiding the slight degradation of the flame retardant GF reinforced PA66 during processing. With increasing the ZB content to 1.0%, the tensile strength and notched impact strength of the flame retardant GF reinforced PA66 are 100.9 MPa and 4.22 kJ/m², respectively, better than that of pure sample (GF reinforced PA66). In addition, introducing 1.0% ZB dramatically improves the whiteness of flame retardant GF reinforced PA66 which is helpful to promote its industrial applications.

Keywords : glass fiber reinforced polyamide 66; zinc borate; halogen-free flame retardant

聚酰胺 66 (PA66) 是一种应用广泛的工程塑料, 具有力学性能优异、自润滑性、化学性能稳定、电绝缘性能优越和易加工成型等众多优点。未增强 PA66 按美国 UL94 标准进行检验可以达到阻燃等级 V-2 级, 但仍为可燃物^[1]。玻纤 (GF) 的引入一方面可以降低 PA66 因吸水导致的变形, 另一方面可以大大提高 GF 增强 PA66 的力学性能和热变形温度等, 应用比非增强 PA 的应用更广泛^[2-3]。但 GF 的引入会带来“烛芯效应”^[4-6], 使得 GF 增强 PA66 变得易燃烧、难阻燃。因此制备环境友好和综

合性能优异的无卤阻燃 GF 增强 PA66 是亟需解决的重大问题。

三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP) 是一种适合于阻燃 GF 增强 PA66 的磷-氮复合膨胀型无卤阻燃剂^[7-9], 与二乙基次膦酸盐 (OP)^[10-11] 复配后可进一步提高

^{*} 国家自然科学基金项目 (51573117), 四川省支撑计划 (2015GZ0067), 高分子材料工程国家重点实验室开放课题基金项目 (Grant No. sklpme 2016-3-01)

联系人: 华正坤, 实验师, 主要研究方向为高分子成型加工新技术
收稿日期: 2017-03-09

其阻燃效率。在前期的工作^[12]中发现,以 MPP 为主阻燃剂,选取少量的 OP 作为协效阻燃剂,成功构建了对 GF 增强 PA66 的协效阻燃体系,当阻燃剂总添加量为 16% 时,阻燃体系达到了 UL94 V-0 级别,极限氧指数 (LOI) 提高至 33.5%,且体系的热量释放也大幅度降低,表明 MPP 和 OP 之间存在良好的协效阻燃作用。对体系的热降解历程、成炭行为以及炭层的化学组成进行系统研究后发现,OP 的引入提高了阻燃剂在基体中的分散性;MPP 的低温分解和 OP 的高温升华构建两段式高效降温模式;同时 OP 的高温分解产物在凝聚相中发挥了交联点的作用,形成连续致密的炭层。

上述构建的 MPP/OP 协效阻燃体系虽然在阻燃性方面有了显著改进,但仍然存在一定问题,如样品发灰,材料的冲击强度下降明显,加工过程中烟雾较大等。为了进一步改善体系的综合性能和降低成本,笔者在上述阻燃体系的基础上,引入了少量的无机阻燃剂硼酸锌 (ZB),讨论了不同 ZB 添加量对 GF 增强 PA66 阻燃性能、力学性能的影响,制备了综合性能优异的无卤阻燃 GF 增强 PA66。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA66 切片: EPR27, 平顶山神马工程塑料有限责任公司;

短 GF: 560A, 巨石集团有限公司;

OP: 分析纯, 德国克莱恩公司;

ZB: 分析纯, 成都科隆化学品有限公司;

MPP: 实验室自制。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: TSSJ-25 型, 中蓝晨光化工研究院科强化工装备公司;

注塑机: MA1200 / 370 型, 宁波海天塑机集团有限公司;

水平 - 垂直燃烧测试仪: HK-HVRA 型, 珠海市华科检测设备有限公司;

热失重 (TG) 分析仪: TGA Q50 型, 美国 TA 仪器有限公司;

微型燃烧量热 (MCC) 仪: FAA-PCFC 型, 英国 FTT 有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Inspect F50 型, 荷兰 FEI 有限公司;

微机控制电子万能试验机: RGM-4010 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XBJ-7.5 / 11 型, 长春市新科实验仪器设备有限公司。

1.3 试样制备

PA66 切片与 GF, MPP 和 OP (质量比为 17 : 4) 及阻燃协效剂 ZB 按照表 1 配方比例混合, 在双螺杆挤出机中挤出造粒 (挤出温度为 260 ~ 275 °C, 螺杆转速为 150 r/min), 粒料干燥后于注塑机中制得标准试样 (注塑温度为 260 ~ 275 °C, 注塑压力为 55 MPa)。

表 1 不同 ZB 含量阻燃 GF 增强 PA66 配方 %

编号	PA66	GF	MPP+OP	ZB
1	55.0	30.0	15.0	0.0
2	54.9	30.0	15.0	0.1
3	54.5	30.0	15.0	0.5
4	54.0	30.0	15.0	1.0

1.4 性能测试

垂直燃烧测试按照 UL94-2010 标准测试;

TG 分析: 在氮气氛围下, 以 10 °C / min 的升温速率测定, 测定温度范围为 30 ~ 700 °C;

MCC 测试: 氮气流量为 80 cm³ / min, 氧气流量为 20 cm³ / min, 升温速率为 1 °C / s;

拉伸强度按照 GB / T 1040-2006 测试;

缺口冲击强度按照 GB / T 1843-2008 测试;

SEM 分析: 对残炭进行喷金, 在 20 kV 电压下观察表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能

表 2 列出了不同 ZB 添加量的 GF 增强 PA66 的垂直燃烧测试结果。

表 2 阻燃 GF 增强 PA66 的垂直燃烧结果

编号	UL94 (1.6 mm)	
	(t ₁ +t ₂) / s	燃烧等级
1 [#]	> 30	无等级
2 [#]	1.4+3.3	V-0
3 [#]	2.1+1.5	V-0
4 [#]	> 30	无等级

由表 2 可以看出, 当 MPP/OP 的添加量为 15% 时, 1.6 mm 阻燃试样无法自熄, 未能达到 UL94 标准的任何阻燃等级; 在保持 MPP+OP 添加量不变的情况下, 引入少量的 ZB, 试样在两次点火后均能够迅速自熄, 达到了 UL94 V-0 级别; 然而进一步提高 ZB 的含量至 1.0% 时, 阻燃材料未能达到任何阻燃等级, 阻燃性能却大大下降。MPP/OP 为典型的氮 - 磷协效膨胀型阻燃体系, 对 GF 增强 PA66 表现出有限的阻燃性能; 少量的 ZB 起到了增强凝聚相的阻燃行为, 提高了 MPP/OP/ZB 三元

协效体系的阻燃效率;然而过量的 ZB 可能阻碍了凝聚相稳定炭层的形成,因此表现出较差的协效作用。

MCC 是用于评估聚合物材料热量释放行为的一种新型表征手段,是毫克级的燃烧测试方法,能够在实验室条件下测试材料的热量释放的各项参数。它根据氮气气氛中热裂解产物完全燃烧的耗氧量,可测试热释放速率 (HRR)、热释放总量 (THR)、起燃温度 (IT) 以及热释放能力 (HRC) 等参数^[13-14]。热量的释放是燃烧过程中火焰增长的关键,直接和材料的燃烧性能相关。笔者主要对比了不同 ZB 含量的阻燃 GF 增强 PA66 的最大热释放速率 (PHRR) 和 THR,结果分别如图 1 和表 3 所示。

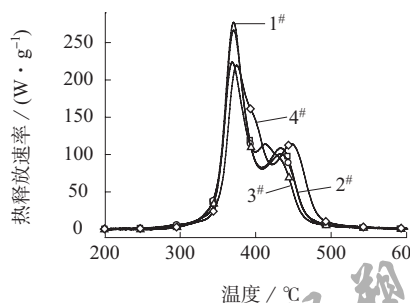


图 1 不同 ZB 含量的阻燃 GF 增强 PA66 的 HRR 曲线

表 3 不同 ZB 含量的阻燃 GF 增强 PA66 的 THR

项目	ZB 含量/%			
	0.0	0.1	0.5	1.0
THR/(kJ·g ⁻¹)	15.4	15.0	13.7	16.0

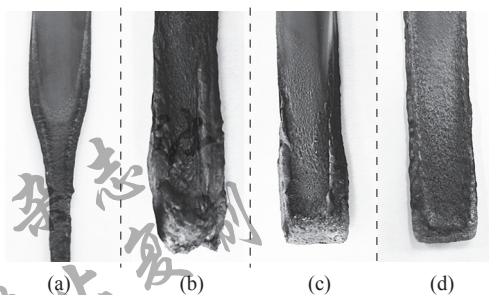
由图 1 可看出,阻燃体系的热释放曲线均出现了两个热释放速率峰,第一个热释放速率峰(375℃左右)主要是由于体系中的阻燃剂发生分解,产生的活性自由基进入气相,消耗了一定量的氧气;第二个热释放速率峰(430℃左右)主要是 PA66 的热裂解的贡献。ZB 的加入降低了阻燃体系的第一个热释放速率峰的大小,未添加 ZB 的 MPP/OP 阻燃体系的热释放速率峰值为 276.7 W/g,当 ZB 添加量为 0.5% 时,该热释放速率峰值减小至 223.8 W/g,且随着 ZB 含量的增加,峰值对应温度总体呈下降趋势,添加 0.5% 的 ZB 协效阻燃体系的峰值对应温度下降至 368.1℃,表明 ZB 能够催化 MPP 提前分解;同时使得第二个热释放速率峰总体呈现向高温方向偏移的趋势。未添加 ZB 的 MPP/OP 阻燃体系的第二个热释放速率峰对应的温度为 432.8℃,当 ZB 含量增加至 1.0% 时,第二个热释放速率峰对应温度提高至 446.8℃。原因可解释为:ZB 中的缺电子基团能够中和 MPP 产生的部分含磷路易斯酸,

减弱其对 PA 上与酰胺基团相连的 α-碳原子的催化降解作用,因此第二个热释放速率峰向高温方向偏移。

由表 3 可以看出,与未添加 ZB 的 MPP/OP 阻燃体系相比,当复配 0.5% 的 ZB 后,阻燃体系的 THR 进一步降低,由未添加时的 15.4 kJ/g 降为 13.7 kJ/g,但进一步提高 ZB 含量至 1.0% 时,阻燃体系的 THR 反而增加,这与垂直燃烧测试结果一致。

2.2 燃烧残炭分析

为研究不同阻燃体系的燃烧行为,考察了试样燃烧后的形貌,结果如图 2 所示。

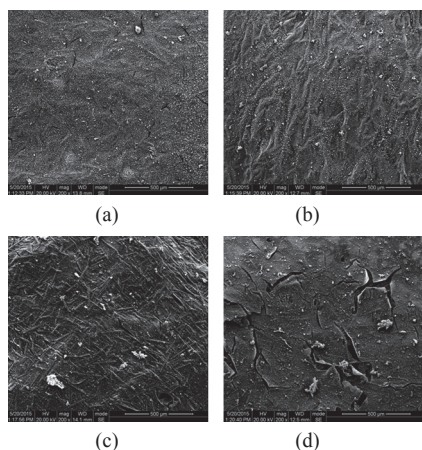


a—GF 增强 PA66 ; b—15.0% MPP 阻燃 GF 增强 PA66 ;
c—15.0% (MPP+OP) 阻燃 GF 增强 PA66 ;
d—15.0% (MPP+OP)/0.5% ZB 阻燃 GF 增强 PA66

图 2 GF 增强 PA66 及其阻燃样品燃烧后照片

从图 2a 可以看出,对于未阻燃 GF 增强 PA66,燃烧过程的高温使熔体开始熔融流动,点火端熔体首先在重力下流淌。但由于 GF 对熔体的阻碍作用无法形成大量熔滴,从而形成细颈,扩大了燃烧面积,使试样燃烧更加旺盛;从图 2b 可以看出, MPP 阻燃 GF 增强 PA66 在点火端部的表面生成了大量的泡沫状膨胀炭层,不仅防止熔体流淌扩大燃烧面积,而且能保护内部可燃材料进一步暴露于高温中,但该泡沫状炭层疏松多孔,壁薄而易碎,在凝聚相中的阻隔效率有限,垂直燃烧测试过程中火焰无法自熄;从图 2c 可以看出,当 MPP 复配 OP 构建协效阻燃体系后,一定程度上提高了凝聚相的炭层质量,阻碍了火焰的蔓延速率,但仍未能实现自熄;从图 2d 可以看出,进一步引入第三组分 ZB,阻燃体系形成的炭层致密、连续,在凝聚相起到了有效的隔热、隔氧效果,在燃烧时火焰能够快速自熄。

SEM 可用来进一步对比分析不同阻燃体系残炭的微观形貌,更加直观地研究残炭的阻隔性能。不同 ZB 含量下阻燃 GF 增强 PA66 的燃烧残炭形貌的 SEM 照片如图 3 所示。



ZB 添加量: a—0.0%; b—0.1%; c—0.5%; d—1.0%

图 3 不同 ZB 含量下阻燃 GF 增强 PA66 的燃烧残炭形貌的 SEM 照片

从图 3a 可看出, MPP/OP 阻燃体系燃烧后的炭层中存在少量裂纹,表明 MPP/OP 协效阻燃有限的凝聚相作用,未能对可燃气体和热量进行全面的阻隔;相比之下,引入 0.1% 和 0.5% 的 ZB (图 3b、图 3c) 后,体系的残炭显示出极少的裂纹和连续致密的结构,能够在燃烧试样的表面形成有效的保护层,阻隔可燃性气氛和热量的传递,从而使火焰实现快速的自熄;然而,当进一步增加 ZB 添加量至 1.0% (图 3d) 时,体系残炭中出现大量的裂纹,导致阻隔效果较差。对残炭形貌的分析也支持了不同阻燃体系的阻燃性能的差异。

2.3 TG 分析

为研究阻燃 GF 增强 PA66 的热降解行为,给出了不同 ZB 含量下阻燃 GF 增强 PA66 的 TG 和 DTG 曲线,如图 4 所示。

在 TG 曲线中,对于未添加 ZB 的 MPP/OP 阻燃体系,材料失重 1% 的温度为 277℃,表明在加工温度 (260~275℃) 下材料已经发生少量降解,从而会降低材料的力学性能。而引入 ZB 后,当 ZB 含量分别为 0.1%、0.5%、1.0% 时,阻燃材料失重 1% 的温度分别为 282、290、301℃,热稳定性逐渐提高,表明阻燃材料在加工温度下降解程度减弱,这对挤出注塑加工制品的力学性能是有利的。

从 TG 曲线还可以看出,加入 ZB 后,阻燃材料的残余率降低。凝聚相的阻隔效应是由残炭的质和量共同决定的,上述残炭的宏观和微观形貌证实,当 ZB 添加量为 0.1% 和 0.5% 时,阻燃体系具有更加连续和致密的炭层结构,因此,残炭的质对其凝聚相阻隔行为起主导作用,而轻微降低的残炭率未对 ZB 体系的阻燃效率产生较大的负面影响。

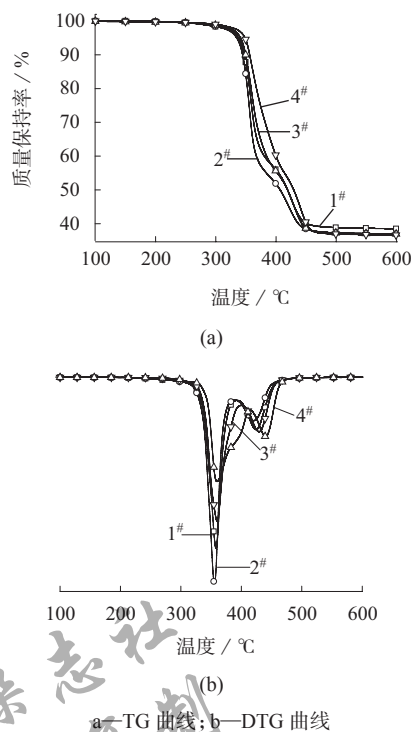


图 4 不同 ZB 含量下阻燃 GF 增强 PA66 的 TG 和 DTG 曲线

由 DTG 曲线可以看出,不同阻燃体系均呈现出两个主要的降解峰,第一个降解峰对应温度为 370℃ 左右,主要归属于体系中阻燃剂的分解;位于 430℃ 左右的质量损失峰主要来源于 PA66 基体的降解。ZB 的加入使 PA66 的降解温度向高温方向移动,相比于 PA66 的主要降解温度 424.5℃,0.5% 和 1.0% ZB 体系的第二降解峰对应温度分别提高至 429.5℃ 和 440.5℃。

2.4 力学性能和白度

图 5 为不同 ZB 含量的阻燃 GF 增强 PA66 的力学性能。

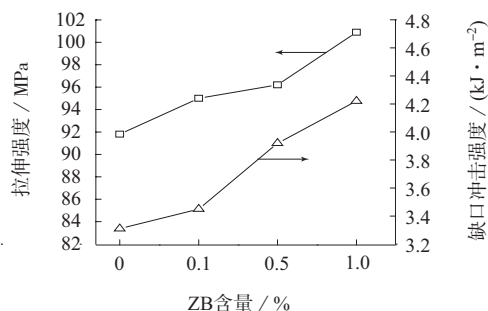


图 5 不同 ZB 含量的阻燃 GF 增强 PA66 的力学性能

未添加阻燃剂的纯 GF 增强 PA66 的拉伸强度和缺口冲击强度分别为 97.23 MPa 和 4.05 kJ/m²。由图 5 可看出,当 MPP 与 OP 复合使用后,阻燃材料的拉伸强度由未添加阻燃剂的纯 GF 增强 PA66

的 97.23 MPa 下降至 91.86 MPa,缺口冲击强度由 4.05 kJ/m² 下降至 3.31 kJ/m²,下降了 18.3%。主要原因是 MPP/OP 阻燃体系在加工温度 (260~275℃) 下已经发生少量分解,从而降低了材料的力学性能;当在体系中加入 ZB 时,阻燃体系的力学性能有所提高,相比于 MPP/OP 阻燃体系,添加 0.1% ZB 后,阻燃材料的拉伸强度和缺口冲击强度分别提高至 95.0 MPa 和 3.45 kJ/m²,且随着 ZB 含量的增加,材料的拉伸强度和断裂伸长率仍呈现小幅提高,添加 0.5% ZB 后,阻燃材料的拉伸强度和缺口冲击强度分别提高至 96.2 MPa 和 3.92 kJ/m²;当进一步提高 ZB 含量至 1.0% 时,阻燃材料的拉伸强度 (100.9 MPa) 和缺口冲击强度 (4.22 kJ/m²) 均优于未添加阻燃剂的 GF 增强 PA66,表明 ZB 在提高材料热稳定性的同时,也起到了其作为无机填料的增强作用^[15]。

在工业应用中,从后期染色加工的角度出发,浅色材料比深色材料更有优势,因为其容易凸显出添加颜料的色度。实验表明,GF 增强 PA66 试样呈浅褐色,加入 MPP/OP 后试样变为浅灰色,而进一步添加 1% 的 ZB 后试样的颜色明显变白。这对于阻燃材料的工业化应用是十分有利的。

3 结论

(1) 在 MPP/OP 阻燃 GF 增强 PA66 基础上,引入少量的 ZB 作为协效阻燃剂,显著提高了体系的阻燃效率,减少了热量释放。当添加 0.5% ZB 时,阻燃 GF 增强 PA66 达到 UL94 V-0 级别,热释放总量由 MPP/OP 阻燃体系的 15.4 kJ/g 下降至 13.7 kJ/g。然而进一步提高 ZB 的含量,会对阻燃性能带来负面影响。

(2) 通过对比研究阻燃试样燃烧残炭的宏观和微观形貌,得出 ZB 在凝聚相中的协效机理:少量的 ZB (添加量为 0.1% 和 0.5%) 有助于连续、致密炭层的形成,增强了阻燃体系在凝聚相的阻隔作用,1.0% 的 ZB 加剧了残炭中裂纹的产生,降低了阻燃效率。

(3) ZB 的引入增强了阻燃材料的热稳定性,使其失重 1% 的温度提高至 300℃ 左右,有效地避免了在加工温度下材料的降解现象,有利于提高制品的力学性能。当 ZB 添加量为 1.0% 时,阻燃材料的拉伸强度和缺口冲击强度分别为 100.9 MPa 和 4.22 kJ/m²,均优于未添加阻燃剂的纯 GF 增强 PA66。此外,ZB 的引入提高了试样的白度,有利于

阻燃 GF 增强 PA66 的工业化应用。

参考文献

- [1] 欧育湘. 实用阻燃技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
Ou Yuxiang. Practical flame retardant technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [2] 杨艳蓬, 朱志勇, 宋克东, 等. 增强增韧尼龙 6 挤出工艺及纤维分散研究 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(11): 62-66.
Yang Yanpeng, Zhu Zhiyong, Song Kedong, et al. Study on extrusion process and fiber dispersion of reinforced and toughened nylon 6 [J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(11): 62-66.
- [3] 王丽, 李远, 李文振, 等. 酰胺链硅烷界面结合剂对尼龙 66 / 玻纤复合材料性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2017(1): 97-102.
Wang Li, Li Yuan, Li Wenzhen, et al. Effect of amide-chain silane interfacial binder on the properties of nylon 66 / glass fiber composites [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2017(1): 97-102.
- [4] Zhou D F, Qi F, Chen X L, et al. Effect of brominated epoxy resins on the thermal stability and flame retardancy of long-glass-fiber reinforced polyamide 6 [J]. International Polymer Processing 2016, 31(4): 482-490.
- [5] Xu Yi, Liu Yuan, Wang Qi. Melamine polyphosphate / silicon-modified phenolic resin flame retardant glass fiber reinforced polyamide-6 [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(4): 2 171-2 176.
- [6] 王章郁, 刘渊, 王琪. 溶剂法合成 MPP 及其阻燃玻纤增强尼龙 66 的研究 [J]. 工程塑料应用, 2007, 35(3): 4-7.
Wang Zhangyu, Liu Yuan, Wang Qi. Synthesis of melamine polyphosphate in solvent and study on the flame retardant PA66 reinforced by glass fiber [J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(3): 4-7.
- [7] Chen Wenhua, Liu Pengju, Liu Yuan, et al. Interfacial carbonation for efficient flame retardance of glass fiber-reinforced polyamide 6 [J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(24): 4 409-4 414.
- [8] 王伟伟, 麦堪成, 曾祥斌, 等. 无卤阻燃剂三聚氰胺聚磷酸盐的合成 [J]. 塑料工业, 2015, 43(1): 97-100.
Wang Weiwei, Mai Kancheng, Zeng Xiangbin, et al. Synthesis of melamine polyphosphate as halogen-free flame retardant [J]. China Plastics Industry, 2015, 43(1): 97-100.
- [9] 刘渊, 韩忆, 王琪. 三聚氰胺聚磷酸盐 / 硼酚醛协效体系阻燃 PA66 / GF 复合材料的研究 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(8): 5-9.
Liu Yuan, Han Yi, Wang Qi. Investigation on melamine polyphosphate / boro-containing phenol-formaldehyde synergistic flame-retarded polyamide 66 / glass fiber composite [J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8): 5-9.
- [10] Naik A D, Fontaine G, Samyn F, et al. Melamine integrated metal phosphates as non-halogenated flame retardants: Synergism with aluminium phosphinate for flame retardancy in glass fiber rein-

(下转第 39 页)

- lulose fibres and softwood flour[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2015, 74:132–139.
- [9] Garcia P S, Grossmann M V E, Yamashita F, et al. Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch / PBAT[J]. *Química Nova*, 2011, 34(9):1 507–1 510.
- [10] Olivato J B, Grossmann M V E, Yamashita F, et al. Compatibilisation of starch / poly(butylene adipate co-terephthalate) blends in blown films[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2011, 46(46):1 934–1 939.
- [11] Morelli C L, Belgacem M N, Branciforti M C, et al. Nanocomposites of PBAT and cellulose nanocrystals modified by in situ polymerization and melt extrusion[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2016, 56(12):1 339–1 348.
- [12] Awal A, Rana M, Sain M. Thermorheological and mechanical properties of cellulose reinforced PLA bio-composites[J]. *Mechanics of Materials*, 2014, 80:87–95.
- [13] 吴唯,王茹,何三雄,等. 聚丙烯 / 木粉复合材料的增容改性及其机理 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2011(11):81–83.
Wu Wei, Wang Ru, He Sanxiong, et al. Compatibilizing modification and mechanism of PP / WF composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2011(11):81–83.
- [14] 郭垂根,王清文. 木粉聚丙烯复合材料的等温结晶动力学 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2009(4):62–65.
Guo Chuigen, Wang Qingwen. Kinetics of isothermal crystallization for wood-flour polypropylene composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2009(4):62–65.
- [15] Csizmadia R, Faludi G, Renner K, et al. PLA / wood biocomposites: Improving composite strength by chemical treatment of the fibers[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2013, 53(19):46–53.
- [16] 生瑜,朱德钦,苏晓芬,等. 不同改性剂对 PP / 木粉复合材料性能的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2012(10):51–54.
Sheng Yu, Zhu Deqin, Su Xiaofen, et al. Effects of different treatment agents on the properties of PP / wood flour composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2012(10):51–54.
- [17] Lyu Hanxiao, Song Shixin, Sun Shulin, et al. Enhanced properties of poly(lactic acid) with silica nanoparticles[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, 27(9):1 156–1 163.
- [18] Balaji J, Sethuraman M G. Studies on the effects of thiourea and its derivatives doped-Hybrid / zirconium nanocomposite based sol-gel coating for the corrosion behaviour of aluminum metal[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 99:463–473.
- [19] 陈静,刘爱学,杨军,等. KH-550 改性纳米 SiO₂ 和纳米 TiO₂ 对 PET / PBT 聚酯合金熔融过程中的性能影响 [J]. *塑料工业*, 2013, 41(10):5–8.
Chen Jing, Liu Aixue, Yang Jun, et al. Effects of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ modified by KH-550 on the properties of PET / PBT polyester alloy in melting process[J]. *China Plastics Industry*, 2013, 41(10):5–8.
- [20] 杨冰,季君晖,许颖,等. 碳酸钙高填充聚对苯二甲酸己二酸丁二醇酯可降解复合材料的制备及性能表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(4):139–142.
Yang Bing, Ji Junhui, Xu Ying, et al. Application of CaCO₃ high loaded poly butylene adipate-co-terephthalate (PBAT)[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2014, 30(4):139–142.
- [21] Hu Yingmo, Yang Xue. The surface organic modification of tourmaline powder by span-60 and its composite[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(19):7 540–7 545.
- [22] 周天睿,方立,万明,等. 连续 CF 增强 PEEK 复合材料层压板的制备工艺 [J]. *工程塑料应用*, 2016, 44(7):52–56.
Zhou Tianrui, Fang Li, Wan Ming, et al. Preparation process of continuous CF reinforced PEEK composite laminates[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(7):52–56.
- [23] Lyu Shanshan, Gu Jiyou, Tan Haiyan, et al. Modification of wood flour / PLA composites by reactive extrusion with maleic anhydride[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(15):doi: 10.1002/app.43295.
- [24] Hu Yingmo, Wang Qingling, Tang Mingru. Preparation and properties of starch-g-PLA / poly(vinyl alcohol) composite film[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 96(2):384–388.
- 表征 [J]. *塑料工业*, 2016, 44(10):87–90.
Chen Gong, Wu Lei, Qiao Yunyun, et al. Preparation and characterization of polypropylene with micro silica as synergistic flame-retardant[J]. *China Plastics Industry*, 2016, 44(10):87–90.
- [14] Chen Xingyou, Cai Xufu. Synthesis of poly(diethylenetriamine terephthalamide) and its application as a flame retardant for ABS[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 125(1):313–320.
- [15] 慈书亭,何敏,郭建兵,等. ZnB 对 LGFP / IFR 阻燃体系性能的影响 [J]. *塑料科技*, 2014, 42(5):79–83.
Ci Shuting, He Min, Guo Jianbing, et al. Effect of ZnB on properties of LGFP / IFR flame retardant system[J]. *Plastics Science and Technology*, 2014, 42(5):79–83.
- [11] Polat O, Kaynak C. Use of boron oxide and boric acid to improve flame retardancy of an organophosphorus compound in neat and fiber reinforced polyamide-6[J]. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2014, 22(3):300–310.
- [12] Chen Wenhua, Liu Pengju, Liu Yuansen, et al. Synergistic flame-retardant effect and mechanism of nitrogen-phosphorus containing compounds for glass fiber reinforced polyamide 66[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2016, doi.org/10.1080/0360 2559.2016.1253739.
- [13] 陈功,吴磊,乔允允,等. 微硅粉协效阻燃聚丙烯材料的制备与

(上接第 18 页)

forced polyamide 66[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2013, 98(12):2 653–2 662.