

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.05.010

热塑挤出制备无机阻燃聚乙烯醇泡沫材料及其影响因素的研究^{*}

刘鹏举, 陈文华, 白时兵, 王琪

[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: 以水为增塑剂兼物理发泡剂, 氢氧化铝(ATH)为无机阻燃剂兼异相成核剂, 通过热塑挤出方法制备了无机阻燃聚乙烯醇/氢氧化铝(PVAL/ATH)复合泡沫材料, 采用扫描电子显微镜(SEM)等研究了水和ATH含量、口模温度、螺杆转速、交联剂对复合泡沫材料泡孔结构的影响。结果表明, 适当的口模温度和螺杆转速是实现体系中水的可控、连续、稳定发泡的关键因素, 适量添加的阻燃剂能够起到良好异相成核剂的作用, 在最佳工艺条件下, 当PVAL/ATH/水为100/80/30, 口模温度为125℃, 螺杆转速为30 r/min时, 制备得到综合性能优异的无机阻燃PVAL/ATH泡沫材料, 泡沫材料的表观密度为0.32 g/cm³, 膨胀倍率为10.0, 泡孔密度约为1.6×10⁵个/cm³。此外, 引入硼酸作为交联剂, 有效提高了熔体强度并改善了泡孔结构, 交联后泡沫材料的拉伸强度和断裂伸长率分别提高到6.3 MPa和59.2%。

关键词: 聚乙烯醇; 挤出发泡; 无机阻燃; 热塑加工

中图分类号: TB383.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)05-0050-07

Preparation of Inorganic Flame Retardant Poly(vinyl alcohol) Foam Through Thermal Processing and Investigation of Its Influencing Factors

Liu Pengju, Chen Wenhua, Bai Shibing, Wang Qi

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

Abstract: Poly(vinyl alcohol)/aluminum hydroxide (PVAL/ATH) foams were prepared through thermal extrusion foaming by using water as both plasticizer and physical blowing agent, using ATH as both flame retardant and heterogeneous nucleation agent. The influences of water and ATH contents, die temperature, screw rotation speed and crosslinking agent on the cell structure of PVAL/ATH foams were investigated. The results show that proper ATH content, die temperature and screw speed are very important in the realization of the controlled, continual and stable melt-extrusion foaming. The addition of appropriate ATH particles act as the effective heterogeneous nucleation sites during the foaming process. PVAL/ATH foam with excellent comprehensive properties is produced under optimal processing conditions. When the ratio of PVAL to water is 100 : 30, die temperature is 125 °C and screw speed is 30 r/min, the foam density is 0.32 g/cm³ and the expansion ratio is 10.0, the cell density is about 1.6×10⁵/cm³. Besides, the addition of crosslinking agent effectively enhances the melt strength and improves the cellular structure. The tensile strength and elongation at the break of the crosslinked foam are increased to 6.3 MPa and 59.2%, respectively, compared to that of non-crosslinked sample.

Keywords: poly(vinyl alcohol); extrusion foaming; inorganic flame retardant; thermal processing

高分子泡沫材料是以高分子树脂为基体的固-气复合材料, 其性能优良, 已广泛应用于汽车、建筑和包装等行业, 因其化学组成和结构特点, 极易燃烧, 必须阻燃, 而目前大量使用的卤系阻燃剂在燃烧过程中释放出有毒有害气体^[1], 给人们的生命和财产安全带来了极大的安全隐患。制备环境友好的无卤阻燃高分子泡沫材料十分重要。

聚乙烯醇(PVAL)是一种综合性能优异的高分

子材料, 具有良好的阻隔性能、力学性能、生物相容性和生物可降解性^[2-3]。PVAL在燃烧过程中无熔滴、无有害气体放出, 且在燃烧过程中可以作为大分

^{*} 国家自然科学基金项目(51573117), 四川省支撑计划项目(2015GZ0067)

联系人: 王琪, 教授, 主要研究方向为高分子材料制备和加工新技术

收稿日期: 2017-02-24

子成炭剂^[4-6],是其在制备阻燃材料方面独有的特点。因此,制备环境友好和综合性能优异的无卤阻燃 PVAL 基泡沫材料具有明显的优势和价值。

由于多羟基的结构,PVAL 的熔融温度(220~240℃)与分解温度(237℃)十分接近,难以进行热塑加工,现有的 PVAL 材料和制品,包括泡沫材料多采用溶液法制备,存在生成周期长、生产效率低及化学残留等问题,极大地限制了 PVAL 材料的应用。笔者所在课题组前期通过分子复合和增塑技术^[7-8],以水作为 PVAL 的主增塑剂,获得热塑加工窗口,实现了 PVAL 的热塑加工,建立了 PVAL 熔融纺丝^[9]、吹塑成膜^[10]、挤出注塑^[11]、中空吹塑^[12]等一系列的新技术。笔者以水为增塑剂兼物理发泡剂,氢氧化铝(ATH)为阻燃剂和异相成核剂,通过热塑挤出制备了综合性能优异的无机阻燃 PVAL/ATH 泡沫材料。前期的工作^[13]表明,添加 80 份的 ATH 可使无机阻燃 PVAL/ATH 基材的极限氧指数(LOI)达到 35%,且与纯 PVAL 相比,阻燃基材的热释放速率峰值和热释放总量分别下降了 60.5% 和 43.6%。其中,ATH 凝聚相阻燃和水气相阻燃的双重效应使 PVAL/ATH 基体具有优异的阻燃性能。在此基础上,以 PVAL/ATH 阻燃体系为发泡基材,采用连续挤出发泡方式进一步得到了阻燃 PVAL/ATH 泡沫材料。系统地研究了组分含量和工艺参数对泡沫材料结构与性能的影响,为制备新一代环境友好的无卤阻燃 PVAL 泡沫材料提供重要的实验依据和理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVAL:1799,聚合度为(1750±50),醇解度为 99%,中石化集团四川维尼龙厂;

ATH:平均粒径为 20~30 μm,成都科隆化学制品有限公司;

硼酸(H₃BO₃):分析纯,成都科隆化学制品有限公司;

去离子水:自制。

1.2 主要仪器与设备

转矩流变仪可移动挤出平台:RM-200C 型,直径为 20 mm,长径比为 25:1,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;

倾斜式高速万能混合机:FW-400A 型,北京中兴伟业仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Inspect F 型,美国 FEI 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。

1.3 无机阻燃 PVAL/ATH 泡沫材料的制备

首先按照专利^[14]中的方法,以水为主增塑剂,通过分子复合增塑技术,制备得到可热塑加工 PVAL 颗粒;然后,按照设定的比例,将 PVAL 颗粒与 ATH 在高速混合机充分混合后得到 PVAL/ATH 共混颗粒,再在转矩流变仪可移动挤出平台中挤出发泡,挤出机从加料口到口模的加工温度依次为 60,165~180,145~155 和 110~145℃,螺杆转速为 5~50 r/min。

1.4 性能测试

(1) SEM 观察。

将泡沫材料切片后,表面喷金,采用 SEM 观察无机阻燃 PVAL/ATH 泡沫材料的泡孔结构,加速电压为 5 kV。

(2) 泡孔结构测试。

采用统计软件 Nano Measurer 对无机阻燃 PVAL/ATH 泡沫材料的泡孔尺寸进行统计,从而得到泡孔的平均直径。在此将挤出制备的泡沫材料近似看作圆柱体,通过(1)式计算泡沫材料的体积,泡沫材料的表观密度可以通过(2)式进行计算:

$$V_f = \pi R^2 L \quad (1)$$

$$\rho_f = \frac{m_f}{V_f} = \frac{m_f}{\pi R^2 L} \quad (2)$$

式中: V_f ——泡沫材料的体积;

R ——泡沫材料的半径;

L ——泡沫材料的长度;

ρ_f ——泡沫材料的密度;

m_f ——泡沫材料的质量。

泡沫材料的膨胀倍率为未发泡 PVAL/ATH 基材的密度与泡沫材料的密度之比,按(3)式计算:

$$\Phi = \frac{\rho_p}{\rho_f} \quad (3)$$

式中: Φ ——泡沫材料的膨胀倍率;

ρ_p ——未发泡 PVAL/ATH 基材的密度。

泡沫材料泡孔密度定义为单位体积中泡孔的数量,可以通过(4)式进行计算:

$$N = \left(\frac{n}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \Phi \quad (4)$$

式中: N ——泡沫材料的泡孔密度;

n ——一定面积 A 内泡沫材料的泡孔数量;

A ——测量的泡沫材料的面积。

(3) 力学性能测试。

按照 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速率为 50 mm/min,拉伸强度取样条断裂前最大应力时的值。

2 结果与讨论

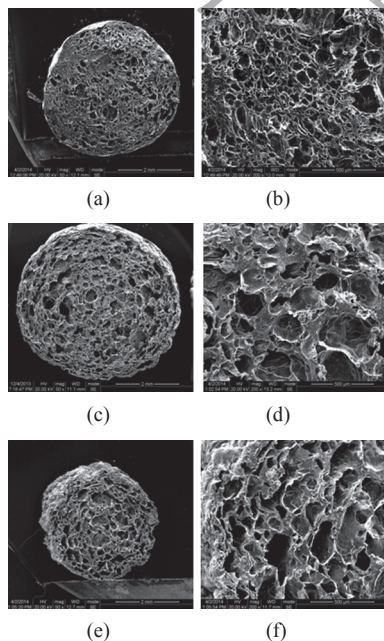
2.1 水含量对泡沫材料泡孔结构的影响

水在无机阻燃 PVAL/ATH 体系中具有多重作用:通过与 PVAL 上的羟基形成新的氢键,破坏原有的 PVAL 分子内和分子间的氢键,有效降低 PVAL 熔点,获得热塑加工窗口,水作为主增塑剂实现了 PVAL 的热塑加工;利用水汽化与基体发生相分离成孔,水作为物理发泡剂制备 PVAL 泡沫材料;在无机阻燃 PVAL/ATH 泡沫材料燃烧过程中,体系中残留的水汽化吸热,起到灭火剂的作用。

在 ATH 为 80 份不变的条件下,水含量对 PVAL/ATH 泡沫材料的表观密度和膨胀倍率的影响见表 1,不同水含量 PVAL/ATH 泡沫材料的泡孔形貌如图 1 所示。

表 1 不同水含量 PVAL/ATH 泡沫材料的表观密度和膨胀倍率

PVAL/H ₂ O	表观密度/(g·cm ⁻³)	膨胀倍率
100/30	0.29	10.1
100/40	0.35	9.4
100/50	0.38	4.2



PVAL/H₂O 配比: a—100/30; b—a 图局部放大图;
c—100/40; d—c 图局部放大图;
e—100/50; f—e 图局部放大图

图 1 不同水含量下 PVAL/ATH 泡沫材料的泡孔形貌

由表 1 可以看出,在 ATH 为 80 份不变的条件下,随着水含量增加,体系的熔体强度会显著下降,

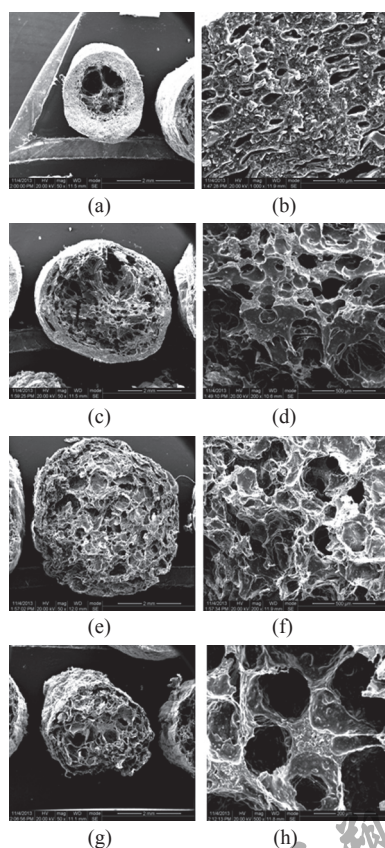
导致 PVAL/ATH 泡沫材料的表观密度增大,膨胀倍率减小。相比于 30 份水的体系,当水含量增加至 50 份时,泡沫材料的膨胀倍率下降了 58.4%。主要原因是在高水量体系中出现了严重的塌陷现象。同时,由图 1 可以看出,随着水含量增加,泡沫材料的泡孔数量减小且泡孔尺寸增大。这是因为水在多羟基聚合物 PVAL 中存在多种形态:自由水、可冻结合水和非冻结合水^[15],其中自由水的汽化行为与纯水相似,几乎不受聚合物的影响,在发泡过程中最先汽化;结合水与 PVAL 基体存在直接或间接的相互作用,汽化相变需要吸收更多的热量,蒸发能较高。水溶胀进入 PVAL 基体中,先形成结合水,达到饱和后,多余的水以自由水的形态保存在体系中。因此,低水含量体系主要为结合水,形成多而小的泡孔,随着水含量增加,体系中自由水比例增大,这部分水受热剧烈蒸发造成了不稳定的发泡,泡孔尺寸明显增大且出现开孔结构。同时,水含量影响体系的熔体强度,高水含量体系的熔体强度低,无法维持泡孔在生长过程中的结构,易造成塌陷,导致泡沫材料的表观密度增大。但对于高填充无机阻燃 PVAL/ATH 体系,水含量不宜过低,否则会影响热塑加工性能,使连续挤出发泡困难。因此,综合考虑泡孔结构和加工性能,PVAL/H₂O 的最佳配比为 100/30。

2.2 口模温度对泡沫材料泡孔结构的影响

在挤出发泡过程中,气泡的成核和生长都发生在口模附近,因此口模温度是影响泡沫材料最终性能的关键因素。对于 PVAL/ATH 体系,口模温度不仅影响体系的熔体黏度和机头压力,还影响体系中水的汽化及扩散行为。

不同口模温度下,PVAL/ATH 泡沫材料的泡孔形貌如图 2 所示,不同口模温度下,在转矩流变仪可移动挤出平台中挤出发泡的机头压力和扭矩如图 3 所示,不同口模温度下,PVAL/ATH 泡沫材料的表观密度和膨胀倍率如图 4 所示。

由图 2 可以看出,对于 PVAL/ATH/H₂O 为 100/80/30 的体系,当口模温度较低(115℃)时,材料发泡不明显。这是由于一方面受到 PVAL 氢键的束缚,水的汽化温度高于 100℃,导致水蒸发速度慢,难以形成泡孔;另一方面,低温下较高的熔体黏度对气泡的生长起到严重的限制作用,使材料发泡困难。当口模温度升到 125℃时,加剧了水的蒸发行为。转矩流变仪能够实时监测挤出过程中的扭矩和机头压力,由图 3 可以看出,当口模温度由 115℃



口模温度: a—115℃; b—a 图局部放大图;
c—120℃; d—c 图局部放大图;
e—125℃; f—e 图局部放大图;
g—140℃; h—g 图局部放大图

图2 不同口模温度下 PVAL/ATH 泡沫的泡孔形貌

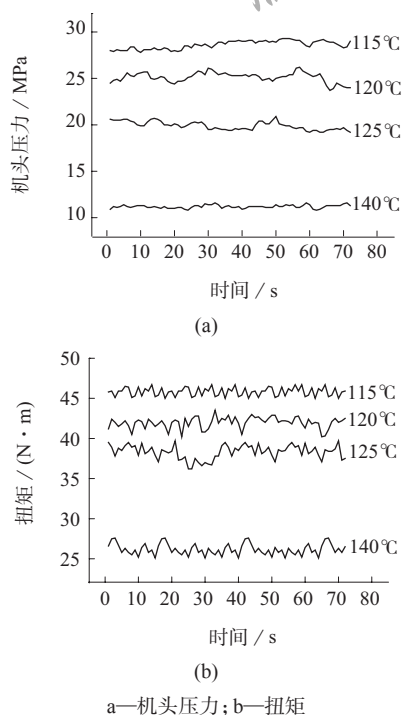


图3 不同口模温度下转矩流变仪可移动挤出平台挤出发泡的机头压力和扭矩

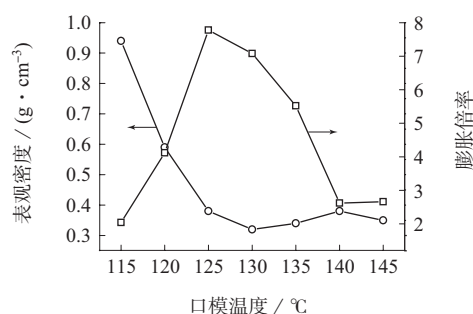


图4 不同口模温度下 PVAL/ATH 泡沫材料的表观密度和膨胀倍率
提高到 130℃时,机头压力和扭矩均呈现逐渐下降趋势,表明 PVAL/ATH/H₂O 体系的熔体黏度有所降低,有利于发泡。因此,在图 4 中表现为 PVAL/ATH 泡沫材料的表观密度减小,膨胀倍率增大,当口模温度在 125~130℃之间时,泡沫材料的膨胀倍率为 7.5 左右,表观密度为 0.35 g/cm³ 左右。随着口模温度进一步提高,水的剧烈蒸发造成了不稳定的发泡,同时体系的熔体黏度明显下降,无法有效地保持住气体,出现了严重的坍塌和收缩现象,挤出得到的 PVAL/ATH 泡沫材料的膨胀倍率急剧下降,表观密度也增大,由图 4 可以得到,口模温度 140℃下泡沫材料的膨胀倍率仅为 2.5。因此口模温度为 125℃保证了水的迅速汽化发泡,同时一定的熔体强度维持形成的泡孔结构,可得到综合性能优良的 PVAL/ATH 泡沫材料。

2.3 螺杆转速对泡沫材料发泡性能的影响

螺杆转速主要通过改变物料的输送量来调节机头压力,机头与外界形成的压力差构成了水在熔体中的成核动力,即机头压力所形成的压力差越大,越有利于气泡成核。

不同螺杆转速下 PVAL/ATH 泡沫的表观密度和膨胀倍率如图 5 所示,泡孔形貌如图 6 所示。

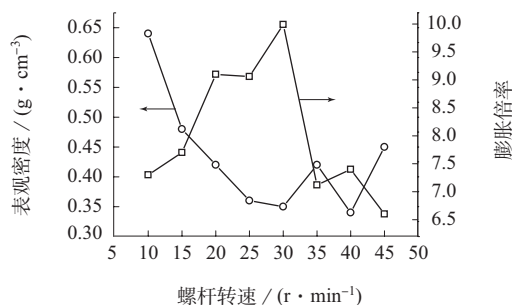


图5 不同螺杆转速下 PVAL/ATH 泡沫的表观密度和膨胀倍率

对于 PVAL/ATH/H₂O 为 100/80/30 的体系,随着螺杆转速的增加,无机阻燃泡沫材料的表观密度呈现先减小后增大的趋势,膨胀倍率呈现先

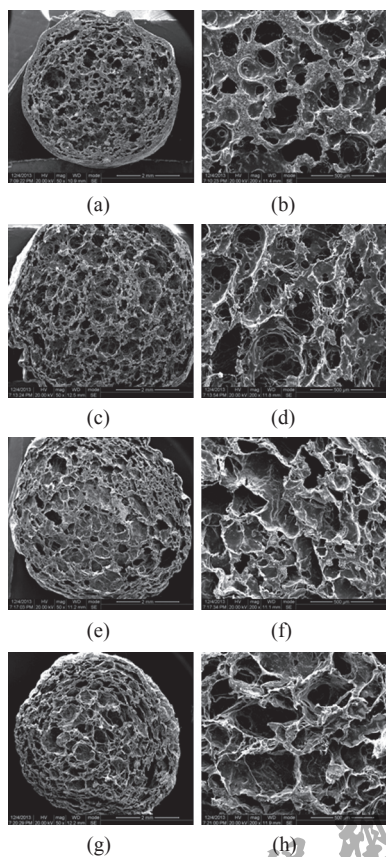


图6 不同螺杆转速下 PVAL/ATH 泡沫材料的泡孔形貌
 螺杆转速/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$): a—10; b—a图局部放大图;
 c—20; d—c图局部放大图;
 e—30; f—e图局部放大图;
 g—40; h—g图局部放大图

图6 不同螺杆转速下 PVAL/ATH 泡沫材料的泡孔形貌

提高后下降的趋势,当螺杆转速为 30 r/min 时,泡沫材料的泡孔结构最优,表观密度最小,为 $0.32 \text{ g}/\text{cm}^3$,且膨胀倍率最大,为 10.0。同时,由图 6 可以看出,螺杆转速较低 (10 r/min ,图 6a、图 6b) 时,挤出发泡中机头压力较低,成核发泡困难,膨胀倍率低,制品的表观密度较大;随着螺杆转速的提高,机头压力增大,为气泡的成核生长构建了较大的压力差,有利于发泡,因此膨胀倍率提高,表观密度降低;当螺杆转速继续增大 (40 r/min ,图 6g、图 6h) 时,过高的机头压力加剧了水的汽化发泡,但高转速带来的剪切作用使熔体黏度降低,从而造成了发泡不稳定,甚至出现泡孔坍塌合并的现象,最终导致泡沫材料的膨胀倍率明显下降,表观密度增大。因此,适当的螺杆转速可保持一定的机头压力,有利于获得高发泡倍率的 PVAL/ATH 泡沫材料制品。

2.4 ATH 含量对泡沫材料发泡性能的影响

ATH 在体系中作为无机阻燃剂,同时在发泡过程中起到了异相成核剂的作用。在 H_2O 为 30 份不

变的条件下,不同 ATH 含量下 PVAL/ATH 泡沫材料的表观密度、膨胀倍率、泡孔平均直径及泡孔密度如图 7 所示,不同 ATH 含量下 PVAL/ATH 泡沫材料的泡孔形貌如图 8 所示。

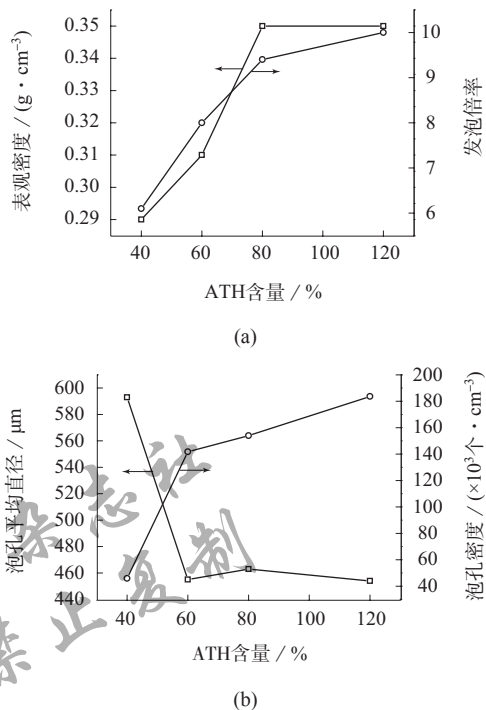


图7 不同 ATH 含量下 PVAL/ATH 泡沫材料的表观密度、膨胀倍率、泡孔平均直径和泡孔密度

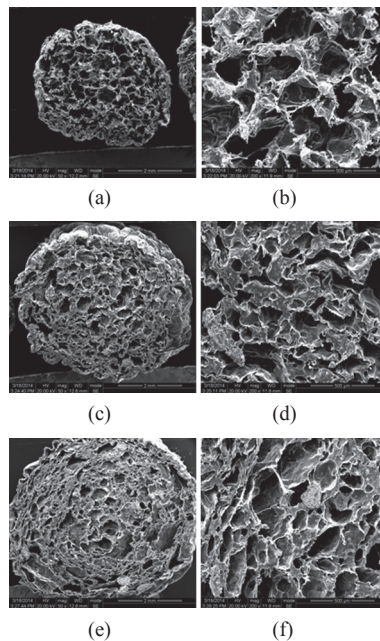


图8 不同 ATH 含量下 PVAL/ATH 泡沫材料的泡孔形貌
 PVAL/ATH 配比: a—100/40; b—a图放大图;
 c—100/60; d—c图局部放大图;
 e—100/80; f—e图局部放大图

图8 不同 ATH 含量下 PVAL/ATH 泡沫材料的泡孔形貌

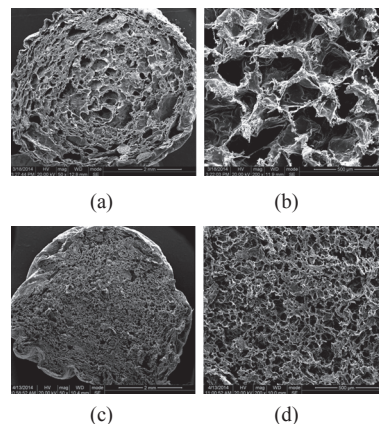
由图7可以看出,随成核剂ATH含量增加,PVAL/ATH泡沫材料的膨胀倍率和表观密度均增大。这是因为ATH颗粒的密度(2.4 g/cm^3)为PVAL(1.3 g/cm^3)的近两倍,在高填充的情况下,虽然膨胀倍率提高,但ATH添加量的提高也增大了泡沫材料的表观密度,因此相比于添加40份ATH的体系,80份ATH的体系的膨胀倍率由6.1提高到9.4,但其表观密度也稍有增加,由 0.29 g/cm^3 增加到了 0.35 g/cm^3 ;同时结合图8可以看出,随着ATH含量的提高,泡沫材料的泡孔密度增大,泡孔直径减小,这归结于ATH在体系中的异相成核作用,在发泡过程中,固熔界面处气泡成核的势垒较小,在出口模泄压瞬间,满足成核条件的气体分子增多,成核数量增加,且随着成核剂含量增加,异相成核点增多,最终得到泡沫材料的泡孔密度增大,泡孔直径减小。由图7b可知,异相成核剂ATH含量由40份提高至120份时,泡沫材料的孔径从 $593\text{ }\mu\text{m}$ 减小到 $454\text{ }\mu\text{m}$,而泡孔密度提高了近3倍。当ATH添加量为80份时,泡孔直径为 $460\text{ }\mu\text{m}$,泡孔密度约为 $1.6\times 10^5\text{ 个/cm}^3$ 。

2.5 交联对泡沫材料泡孔结构和性能的影响

在挤出制备水发泡无机阻燃PVAL/ATH泡沫材料的过程中,制约进一步提高泡沫材料结构和性能的关键在于:发泡剂水在常温下为液态,在泡孔生长过程中迅速液化而引起的严重塌陷和收缩问题。在口模处,连续的熔体经历突然的压力降,容易出现并泡、连泡现象。原因在于体系中水的增塑效应使熔体强度降低,无法保持形成的多孔结构。因此,从增强熔体强度的角度出发,采用 H_3BO_3 交联PVAL,改善对泡孔结构的固定成型作用。当交联体系PVAL/ATH/ H_2O / H_3BO_3 的配比为100/80/30/0.5时,交联和未交联体系泡沫材料的泡孔形貌对比如图9所示。

从图9可以看出,相比于未交联体系泡沫材料,交联体系泡沫材料的泡孔尺寸明显较小,泡孔坍塌合并现象减少,且泡孔的均匀性得到了改善。

孔径大小和泡孔均一性对泡沫材料的力学性能有重要的影响,表2进一步对比了交联和未交联体系泡沫材料的拉伸强度和断裂伸长率。由表2可以看出,未交联PVAL/ATH泡沫材料的拉伸强度仅为 1.5 MPa ,断裂伸长率为22.7%;引入0.5份 H_3BO_3 的交联体系泡沫材料的拉伸强度和断裂伸长率分别提高到 6.3 MPa 和59.2%。



a—未交联; b—a图局部放大图;
c—交联; d—c图局部放大图

图9 交联前后PVAL/ATH泡沫材料的泡孔形貌

表2 交联和未交联PVAL/ATH泡沫材料的力学性能

样品	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
交联体系泡沫材料	6.3	59.2
未交联体系泡沫材料	1.5	22.7

3 结论

以水为增塑剂兼物理发泡剂,ATH为阻燃剂兼异相成核剂,通过热塑挤出制备了无机阻燃PVAL/ATH复合发泡材料,系统研究了泡沫材料泡孔结构的影响因素。结果表明,口模温度主要通过影响机头压力和熔体强度来调控泡孔结构,合适的口模温度兼顾了水的汽化能力和维持泡孔结构的熔体强度;适当提高ATH含量,能够有效增加成核位点;因此在最优条件下,PVAL/ATH/ H_2O 为100/80/30,口模温度为 $125\text{ }^\circ\text{C}$,螺杆转速为 30 r/min 时,制备的PVAL/ATH泡沫材料的表观密度约为 0.32 g/cm^3 ,膨胀倍率为10.0,泡孔密度约为 $1.6\times 10^5\text{ 个/cm}^3$ 。此外,交联提高了熔体强度,显著减小泡孔直径并有效改善泡孔均一性,交联后泡沫材料的拉伸强度和断裂伸长率分别提高到 6.3 MPa 和59.2%。

参考文献

- [1] 申欣,李伟,王凤英,等. 环保型阻燃PC材料的研制[J]. 工程塑料应用,2006,34(10):7-10.
Shen Xin, Li Wei, Wang Fengying, et al. Development of environmental flame retardant PC material[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(10):7-10.
- [2] 严瑞宣. 水溶性高分子[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
Yan Ruixuan. Water soluble polymer[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1988.
- [3] Finch C A. Poly(vinyl alcohol) developments[M]. London: John Wiley & Sons, 1992.

- [4] 纪少思,周万立,刘鹏清,等. 硅凝胶包覆三聚氰胺焦磷酸盐阻燃改性聚乙烯醇薄膜[J]. 高校化学工程学报,2016,30(3):693-699.
Ji Shaosi, Zhou Wanli, Liu Pengqing, et al. Microencapsulation of melamine pyrophosphate with silicon dioxide for flame retardant modification of polyvinyl alcohol[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2016, 30(3):693-699.
- [5] Xu Lingfeng, Lei Caihong, Xu Ruijie, et al. Hybridization of α -zirconium phosphate with hexachloro-cyclotriphosphazene and its application in the flame retardant poly(vinyl alcohol) composites[J]. Polymer Degradation & Stability, 2016, 133:378-388.
- [6] Liu Pengju, Chen Wenhua, Liu Yuan, et al. Thermal melt processing to prepare halogen-free flame retardant poly(vinyl alcohol)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 109:261-269.
- [7] 王琪,李莉,陈宁,等. 聚乙烯醇热塑加工的研究[J]. 高分子材料科学与工程,2014,30(2):192-197.
Wang Qi, Li Li, Chen Ning, et al. Thermal processing of poly(vinyl alcohol)[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(2):192-197.
- [8] 李远莉,李莉,陈宁,等. 水在聚乙烯醇/水体系中的状态及氢键作用[J]. 塑料,2011,40(4):1-4.
Li Yuanli, Li Li, Chen Ning, et al. The Water states in poly(vinyl alcohol)/water and their H-bonds[J]. Plastics, 2011, 40(4):1-4.
- [9] Wu Qian, Chen Ning, Wang Qi. Crystallization behavior of melt-spun poly(vinyl alcohol)fibers during drawing process[J]. Journal of polymer research, 2010, 17(6):903-909.
- [10] Li Li, Wang Qi, Wang Ru. Enhancing mechanical properties of poly(vinyl alcohol)blown films by drawing and surface crosslinking[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(2):774-779.
- [11] 陈晓,陈宁,王琪. 聚乙烯醇/纳米羟基磷灰石复合材料微型注塑研究[J]. 高分子通报,2013(6):26-32.
Chen Xiao, Chen Ning, Wang Qi. Microinjection molding of poly(vinyl alcohol)/nano-hydroxyapatite composites[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2013(6):26-32.
- [12] 杨芳,熊宪辉,王琪,等. 改性聚乙烯醇的流变行为及其吹塑加工研究[J]. 高分子材料科学与工程,2007,23(3):190-193.
Yang Fang, Xiong Xianhui, Wang Qi, et al. Study on rheological properties and thermal blow molding of modified PVA[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(3):190-193.
- [13] Liu Pengju, Bai Shibing, Wang Qi. Preparation of aluminum hydroxide/aluminum phosphinate flame-retardant poly(vinyl alcohol)foam through thermal processing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(23):doi:10.1002/app.42020.
- [14] 王琪,李莉,史浩,等. 聚乙烯醇极性泡沫塑料及其制备方法:中国,101153089[P].2008-04-02.
Wang Qi, Li Li, Shi Hao, et al. Polyvinyl alcohol polarity sponge plastics and method of producing the same:CN, 101153089[P].2008-04-02.
- [15] Daniluc L, David C. Intermolecular interactions in blends of poly(vinyl alcohol)with poly(acrylic acid):2. Correlation between the states of sorbed water and the interactions in homopolymers and their blends[J]. Polymer, 1996, 37(23):5219-5227.

(上接第28页)

- reinforced polypropylene composites[J]. Materials & Design, 2011, 32:4069-4073.
- [8] 杨诗润,梁珊,罗筑,等. 长玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的力学性能研究[J]. 塑料工业,2012,40(6):37-40.
Yang Shirun, Liang Shan, Luo Zhu, et al. Mechanical properties study on long glass fiber reinforced PP composite[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(6):37-40.
- [9] He Bobing, Liu Heng, Leng Jinhua, et al. Mechanical properties of long glass fiber-reinforced polypropylene composites and their influence factors[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2010, 30(3):222-228.
- [10] 汤俊杰,李昌鸿,史鹏伟,等. PP-g-MAH 相容剂 TVOC 含量对玻纤增强聚丙烯热氧化性能的影响[J]. 塑料工业,2016, 44(2):113-117.
Tang Junjie, Li Changhong, Shi Pengwei, et al. Effect of TVOC in PP-g-MAH on the thermo-oxidative aging properties of glass fiber reinforced PP[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(2):113-117.
- [11] 王宏岗,郑安呐,戴干策. 聚丙烯与玻璃纤维界面结晶行为的研究[J]. 高分子材料科学与工程,1999,15(4):99-102.
Wang Honggang, Zheng Anna, Dai Gance. Crystalline behavior of polypropylene on the interface of its composite reinforced with glass fiber[J]. Polymer materials science and engineering, 1999, 15(4):99-102.
- [12] Lombardo N. Effect of an inhomogeneous interphase on the thermal expansion coefficient of a particulate composite[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65:2118-2128.
- [13] 张志坚,龚颖,卢康利,等. GF 含量对长纤维增强 PP 性能的影响[J]. 工程塑料应用,2013,41(1):35-38.
Zhang Zhijian, Gong Ying, Lu Kangli, et al. Influence of fiber content on properties of long glass fiber reinforced polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(1):35-38.
- [14] 赵文聘,黄海清,杨健,等. 聚丙烯改性料的收缩率探讨[J]. 工程塑料应用,2000,28(11):8-10.
Zhao Wenpin, Huang Haiqing, Yang Jian, et al. Discussion on the shrinkage of modified PP[J]. Engineering plastics application, 2000, 28(11):8-10.
- [15] Fu S Y, Lauke B, Mader E, et al. Tensile properties of short-glass-fiber-and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites[J]. Composites:Part A, 2000, 31:1117-1125.