

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.01.002

非对称双螺杆制备 ABS/PUR-T/HNTs 阻燃复合材料的性能^{*}

喻慧文^{1,2}, 徐百平¹, 庄文柳¹, 王玫瑰¹, 吴宏武²

(1. 广东轻工职业技术学院广东高分子材料先进加工工程研究中心, 广州 510300; 2. 华南理工大学汽车与机械工程学院, 广州 510640)

摘要: 分别采用自主研发的新型同向非对称双螺杆挤出机以及传统双螺杆挤出机制备了丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS)/ 膨胀型阻燃剂 (IFR), ABS/ 热塑性聚氨酯弹性体 (PUR-T)/ IFR 以及 ABS/PUR-T/IFR/ 埃洛石纳米管 (HNTs) 等 3 种阻燃复合材料试样, 表征了试样的冲击、拉伸和弯曲强度以及极限氧指数 (LOI), 同时测试了非对称双螺杆挤出机制备的试样的燃烧性能, 分析了 PUR-T 和 HNTs 对试样性能的影响。结果表明, 相比于传统双螺杆挤出机, 自制非对称双螺杆挤出机由于具有更优异的混合性能, 所制备的复合材料试样力学性能和 LOI 均有提高; 针对非对称双螺杆制备的试样, 加入质量分数为 17.5% 的 PUR-T 后, 其冲击强度提高, 而拉伸和弯曲强度降低, LOI 由 27% 提升至 40%, 热释放速率峰值 (PHRR)、平均热释放速率 (MHRR)、总热释放量 (THR) 和生烟速率 (SPR) 降低, 火灾性能指数 (FPI) 提高, 阻燃效果显著增加; 进一步加入 2% 的 HNTs 后, 试样的冲击、拉伸和弯曲强度得到提高, LOI 稍有下降, 但仍为 37%, MHRR 和 THR 有所增大, 但 PHRR 和 SPR 进一步降低, 且 FPI 提高, 有助于降低火灾危险性。

关键词: 同向非对称双螺杆; 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料; 埃洛石纳米管; 复合材料; 阻燃; 力学性能; 燃烧性能
中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)01-0007-05

Properties of Flame Retardant ABS/PUR-T/HNTs Composites Prepared by Novel Non-twin Screws

Yu Huiwen^{1,2}, Xu Baiping¹, Zhuang Wenliu¹, Wang Meigui¹, Wu Hongwu²

(1. Technology Development Center for Polymer Processing Engineering of Guangdong Colleges and Universities, Guangdong Industry Polytechnic, Guangzhou 510300, China; 2. School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Three different flame retardant systems of acrylonitrile-butadiene-styrene plastic (ABS) composites, i.e., ABS/intumescent flame retardant (IFR), ABS/IFR/thermoplastic polyurethanes (PUR-T) and ABS/PUR-T/IFR/halloysite nanotubes (HNTs), were prepared respectively by a self-made co-rotating non-twin screw extruder and a traditional twin screw extruder. Impact, tensile, bending strength and limited oxygen index (LOI) of the systems were characterized, combustion properties of the systems prepared by the non-twin screw extruder were tested and the effects of PUR-T and HNTs on the properties of the systems were analyzed. The results show that compared with those prepared by the traditional twin screw extruder, the mechanical properties and LOI of the systems prepared by the non-twin screw extruder are significantly improved owing to the superiority in mixing ability. The impact strength of the system prepared by the non-twin screw increases and the tensile and the bending strength decrease when 17.5% PUR-T is added. Meanwhile, the LOI increases from 27% to 40%, the peak heat release rate (PHRR) and average heat release rate (MHRR), total heat release (THR) and smoke production rate (SPR) all decrease and fire performance index (FPI) increases with the result that the flame retardancy increases significantly. However, when 2% HNTs is added further, the impact, tensile, bending strength all increase and the LOI slightly decreases but the value is still 37%, the MHRR and THR increase but the PHRR and SPR decrease further and FPI increases, which can be contributed to decrease the fire hazards.

Keywords: co-rotating non-twin screw; acrylonitrile-butadiene-styrene plastic; halloysite nanotube; composite; flame retardancy; mechanical property; combustion property

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 是一种应用极广的通用型热塑性工程塑料, 可广泛应用于机械、汽车、电子电器、仪器仪表、纺织和建筑等工业领域。但 ABS 相对于其它合成树脂来说, 存在阻燃特性差、燃烧过程中释放浓烟等缺点, 随着阻燃领域绿色环保的呼声日益高涨, 诸多学者采用添加膨胀

型阻燃剂 (IFR) 的方式来解决该问题, 但 IFR 的添

^{*} 国家自然科学基金项目 (11272093), 广东省高等职业院校珠江学者岗位计划项目 (2012), 广东省部产学研项目 (2013B090600123), 广东高校高分子材料加工工程技术开发中心滚动项目 (2013CXZDB004)

联系人: 徐百平, 博士, 教授, 主要从事高分子材料加工方面研究
收稿日期: 2016-10-28

加对 ABS 阻燃复合材料的力学性能以及加工性能造成了不利的影响。近年,加入具有多重功能的协效剂改善 ABS 的力学、加工和阻燃性能成为一个研究热点,如热塑性聚氨酯 (PUR-T) 的加入能起到一定的增韧作用,也可作为成炭剂。同时,埃洛石纳米管 (HNTs) 凭借能改善聚合物的力学性能、热性能^[1]以及阻燃性能^[2-3]的优点引起广泛关注,而基于 PUR-T 和 HNTs 对 ABS 阻燃材料协同作用机理的研究较少,有待进一步探索。

除此外,阻燃剂以及协效剂在基体中分散的均匀性将直接影响复合材料的力学性能以及阻燃性能,为突破传统双螺杆挤出机加工过程中因周期性对称流动造成的分散困难问题,徐百平发明了同向非对称自洁型双螺杆挤出机,该设备具有加工热历程短、分散混合性好的优点,可促进阻燃剂以及协效剂的分散,提升阻燃复合材料的综合性能。

笔者采用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷对 HNTs 进行表面处理,以改善其润湿性,并采用非对称双螺杆挤出机和传统双螺杆挤出机制备了 ABS/IFR、ABS/PUR-T/IFR 以及 ABS/PUR-T/IFR/HNTs 等 3 种阻燃复合材料。研究了 PUR-T 以及 HNTs 的加入对 ABS/IFR 阻燃复合材料力学和阻燃性能的影响,采用锥形量热仪以及极限氧指数 (LOI) 分析仪评价了复合材料的阻燃性能,并使用扫描电子显微镜 (SEM) 观察了不同复合材料试样的微观结构。

1 实验部分

1.1 主要原料

ABS: 750A, 大庆石化公司;

PUR-T: 90A, 德国巴斯夫化工公司;

聚磷酸铵 (APP): F5FR-2003-1, 上海翱辉有限公司;

季戊四醇 (PER): 化学纯, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司;

γ -氨丙基三乙氧基硅烷: 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司;

HNTs: 1500 目, 灵寿县隆川钻井堵漏材料厂;

抗氧剂: 1010, 德国巴斯夫化工公司。

1.2 主要设备与仪器

传统双螺杆挤出机: SHJ-35 $\times$ 40 型, 长径比 40, 广东华新科塑料机械有限公司, 螺杆组合如图 1a 所示;

新型非对称同向双螺杆挤出机: SHJ-35 $\times$ 32

型, 长径比 32, 螺杆转速比 2:1, 自制, 螺杆组合如图 1b 所示;

压力成型机: 10-5025 型, 广州市飞力橡胶设备有限公司;

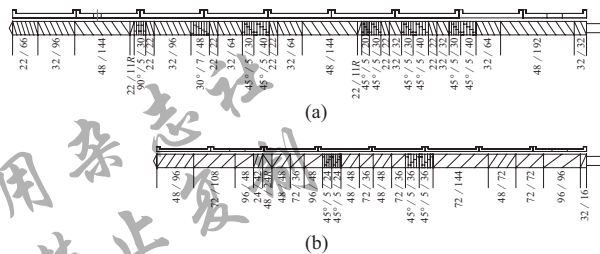
SEM: QUANTA-400F 型, 美国 FEI 公司;

电子万能试验机: CMT4204 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

悬臂梁冲击试验机: ZBC7251-31 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

LOI 测定仪: XYC-75 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

垂直燃烧仪: CFZ-4 型, 南京市江宁分析仪器厂。



a—传统双螺杆挤出机螺杆组合 (6 组组合块);

b—非对称同向双螺杆挤出机螺杆组合 (2 组组合块)

图 1 两类双螺杆挤出机的螺杆组合

1.3 试样制备

(1) HNTs 的改性。

在提纯的 HNTs 中加入无水碳酸钠和去离子水调整 PH 值约为 8, 再加入 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (占 HNTs 质量的 2.5%), 在 80 $^{\circ}$ C 下搅拌反应 4 h, 分别用去离子水、无水乙醇洗涤 3 次, 在 80 $^{\circ}$ C 下干燥, 研磨得到改性的 HNTs 粉末。

(2) ABS 阻燃复合材料的制备。

将 ABS, IFR (由 APP 和 PER 组成, 两者质量比为 3:1), PUR-T 及改性的 HNTs 于干燥箱内干燥, 温度为 80 $^{\circ}$ C, 干燥时间分别为 7, 3, 2, 2 h。然后将各组分按表 1 的配方经高速混合后, 通过普通双螺杆挤出机和非对称双螺杆挤出机挤出并造粒, 然后用压力成型机经模压制得标准试样。

表 1 ABS 阻燃复合材料各组分的质量分数

挤出机类型	试样编号	ABS	PUR-T	IFR	HNTs
传统双螺杆挤出机	A [#]	70		30	
	B [#]	52.5	17.5	30	
	C [#]	52.5	17.5	28	2
非对称双螺杆挤出机	a [#]	70		30	
	b [#]	52.5	17.5	30	
	c [#]	52.5	17.5	28	2

挤出过程中, 两类挤出机的各温度区间均设置

为 170~200℃,非对称双螺杆挤出机中的高速螺杆转速为 84 r/min,普通双螺杆挤出机中的螺杆转速为 63 r/min。模压过程中,模压温度为 200℃,压力为 10 MPa,保压时间为 4 min。

1.4 测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试,拉伸速率为 5 mm/min;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试,试验速度为 20 mm/min;

冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试,采用 A 型缺口试样;

LOI 按照 GB/T 2406.2-2009 测试,试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm;

垂直燃烧性能按 GB/T 2408-2008 测试,试样尺寸为 125 mm×13 mm×3 mm;

将挤出样条经液氮淬断后表面喷金,然后用 SEM 观察断面并拍照。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 2 为 ABS 阻燃复合材料各试样的 SEM 照片。由图 2b 和图 2c 可以看出,传统双螺杆挤出机制备的试样存在明显的团聚现象,而图 2e 和图 2f 的试样呈现较为均一的相态结构。这表明向 ABS/IFR 阻燃复合材料添加 PUR-T 和 HNTs 后,同向非对称自洁型双螺杆更有利于多组分在 ABS 基体中的均匀混合。

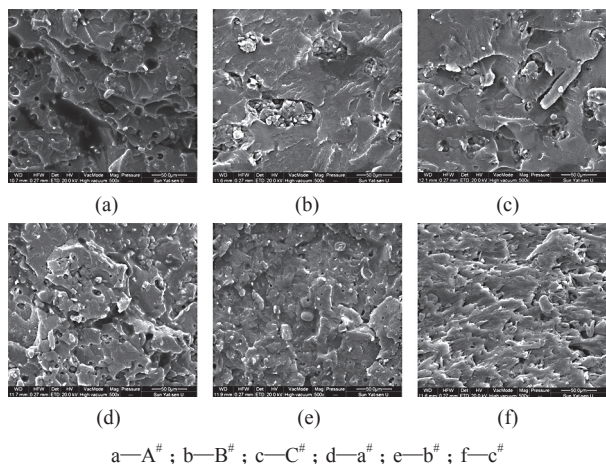


图 2 ABS 阻燃复合材料试样的 SEM 照片

2.2 力学性能分析

图 3 为 ABS 复合材料各试样的力学性能。由图 3 可见,随着 PUR-T 的加入,两类挤出机制备的复合材料试样的冲击强度均有所增大,而拉伸强度及弯曲强度有所降低;加入 HNTs 后,拉伸强度和弯

曲强度呈现上升的趋势,冲击强度略有提高。这说明, PUR-T 的加入可改善 ABS 阻燃复合材料的冲击性能,适当地提升了复合材料的韧性,主要因为复合材料加工过程中,在 ABS 加工温度下, PUR-T 分子间和分子内形成的氢键遭到破坏,使 PUR-T 分子链运动变得容易,从而提高了 PUR-T 与 ABS 之间的结合能力,而当受到较大外力作用时, PUR-T 与 ABS 之间发生剥离需要释放较大的弹性应变能,因此,复合材料获得较好的韧性^[4]。添加少量的 HNTs 后,复合材料强度有所改善,而韧性也略有上升,这主要因为改性后的 HNTs 与树脂基体的界面相容性良好,外力分离时需要吸收较大能量,从而使得复合材料达到一定程度的增强增韧效果^[5]。同时可以发现,相对普通双螺杆挤出机,非对称同向双螺杆挤出机制备的试样力学性能更为优异,尤其随着 PUR-T 与 HNTs 的加入,非对称螺杆挤出机制备的试样在冲击强度和弯曲强度方面的优势更为明显。

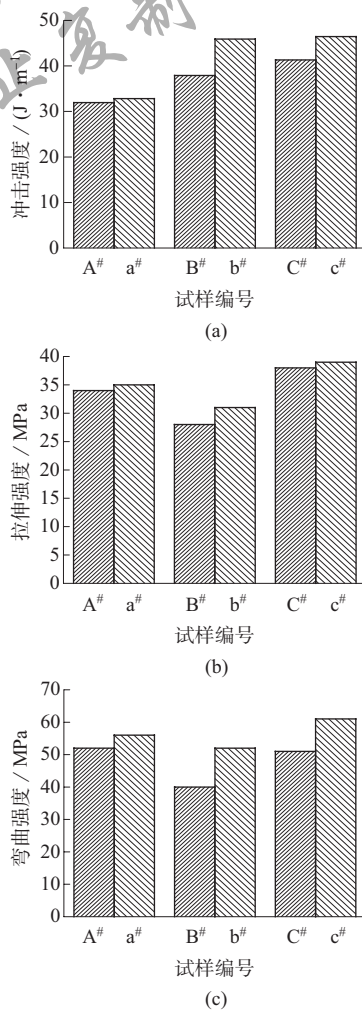


图 3 ABS 阻燃复合材料试样的力学性能

2.3 LOI 分析

图4示出ABS阻燃复合材料各试样的LOI。由图4可见,相对于传统双螺杆挤出机,由非对称双螺杆制备的试样LOI较高,其中加入PUT-T后两者的对比更为明显。对于非对称双螺杆制备的试样,加入IFR后其LOI为27%,加入PUR-T后,LOI得到明显提升,达到40%,这主要因为APP分解的酸能催化PUR-T发生成炭反应,生成的水和碳在燃烧时包裹成一层粘稠状物质,降低了透气性,很好地隔绝掉外部的空气,起到凝聚相阻燃作用。加入2%的HNTs后,试样的LOI略有下降,为37%,这可能是因为HNTs的加入导致IFR总含量有所降低,APP含量降低,酯化反应的酸源不够,不能形成足够致密的炭层,同时不足以形成足够的 $\text{PO}\cdot$ 进行气相阻燃,使得LOI有一定程度的降低。

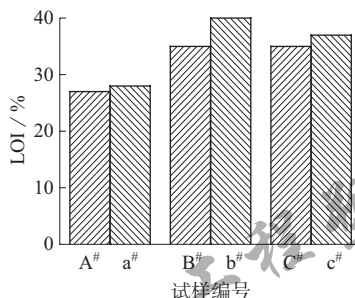


图4 ABS阻燃复合材料试样的LOI

2.4 燃烧性能分析

在比较和评价聚合物材料的燃烧性能时,锥形量热仪燃烧测试实验是一种有效的方法^[6-7],由于力学性能和LOI分析的结果均已表明非对称双螺杆挤出机制备的试样性能优于普通双螺杆挤出机,因此,锥形量热仪实验只针对非对称双螺杆挤出机制备的试样,相关数据如表2所示。

表2 ABS阻燃复合材料试样的锥形量热仪实验结果

试样	TTI / s	PHRR / (kW · m ⁻²)	t _{PHRR} / s	MHRR / (kW · m ⁻²)	FPI / (s · m ² · kW ⁻¹)
纯 ABS	34	815.63	205	197.72	0.042
a [#]	34	284.06	60	114.68	0.120
b [#]	31	215.19	135	78.17	0.144
c [#]	33	180.60	235	99.96	0.183

注: TTI 为引燃时间, PHRR 为热释放速率峰值, t_{PHRR} 为达到热释放速率峰值的时间, MHRR 为平均热释放速率, FPI 为火灾性能指数, 为 TTI 和 PHRR 的比值。

由表2可以看出,对于纯ABS和试样a[#], b[#], c[#]来说, PHRR 排序为纯ABS>a[#]>b[#]>c[#], MHRR 排序为纯ABS>a[#]>c[#]>b[#], FPI 排序为纯ABS<a[#]<b[#]<c[#], PHRR 和 MHRR 越小, FPI 越大, 材料的阻燃性能越好。可见,依次加入IFR和PUR-T均可降低PHRR和MHRR并提高FPI,从而提高纯ABS的阻燃性能。

加入HNTs后试样的PHRR降低, MHRR和FPI增大, PHRR降低及FPI增大可能是因为APP热解脱去 NH_3 后生成的酸与HNTs层间的 $-\text{OH}$ 在高温下发生脱羟基反应,形成致密炭层,并且反应生成 H_2O 带走了一部分热量。

图5为纯ABS及试样a[#], b[#], c[#]的热释放速率(HRR)曲线。

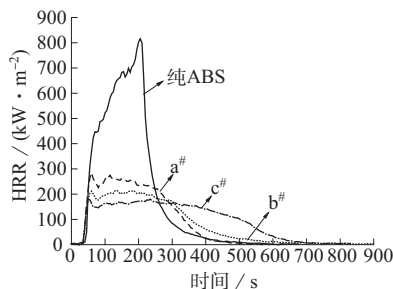


图5 ABS阻燃复合材料试样的HRR曲线

由图5可见,纯ABS在非常快的时间燃烧,在205 s的PHRR为815.63 kW/m²,然后是残余燃烧的阶段, HRR急剧降低。加入IFR后,试样a[#]的HRR在60 s左右即可达到峰值,约为284.06 kW/m², 60~260 s期间,试样稳定燃烧,同时APP受热分解生成的磷酸与PER发生脱水酯化反应得到磷酸酯^[8],形成炭层隔绝空气, HRR逐渐下降, 260 s后, HRR缓慢下降直至燃烧结束。当添加PUR-T后, HRR曲线趋势基本与试样a[#]一致,但峰值降低,其在135 s左右达到峰值,约为215.19 kW/m²,且燃烧过程更为缓慢。HNTs加入后,试样的PHRR进一步减小,约为180.6 kW/m²,但其燃烧时间较试样a[#]和b[#]长。

图6为纯ABS及试样a[#], b[#], c[#]的总热释放量(THR)曲线。

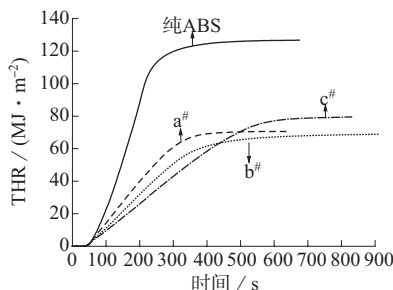


图6 ABS阻燃复合材料试样的THR曲线

由图6可以看出,燃烧结束后,纯ABS的THR为126.73 MJ/m²,加入IFR, PUR-T和HNTs后试样的THR分别为70.63, 68.9, 79.52 MJ/m²。其中, 450 s前, 试样c[#]的THR相对最低, 而450 s后其又高于试样a[#]和试样b[#],可能的原因为HNTs含有

结晶水,脱水时带走部分热量,对复合材料燃烧时传热传热有一定的阻隔作用。但因加入 HNTs 量较少,未能达到完全的阻隔作用,且加入 HNTs 的同时降低了 IFR 的含量,使得酯化反应形成多元醇磷酸酯时酸源不足,未能形成足够致密的炭层,致使后期的 THR 增加。

质量损失速率 (MLR) 反映材料在一定火灾强度下的热裂解、挥发及燃烧程度^[9]。图 7 为纯 ABS 及试样 a[#], b[#], c[#] 在燃烧阶段的质量保持率 (空气环境下)。由图 7 可见,纯 ABS 的质量在燃烧过程中的损失非常大,约 500 s 时达到恒定,质量保持率仅为 2.8%。当添加 IFR 后,试样 a[#] 的 MLR 大幅减缓,其质量保持率在 542 s 时达到 28.2%,APP 脱去氨气后与 PER 的酯化反应形成了炭层,起到了阻隔传热传质的作用;加入 PUR-T 后,试样 b[#] 的 MLR 继续有所减缓,在 700 s 左右达到稳定,质量保持率约为 29.3%;添加 HNTs 后,试样 c[#] 的 MLR 进一步减缓,但恒定后的质量保持率为 28.7%,略低于试样 b[#],与图 4 的 LOI 变化趋势相吻合,可能原因为添加 HNTs 后,IFR 含量减少,APP 质量同比减少,使得酸源不足。

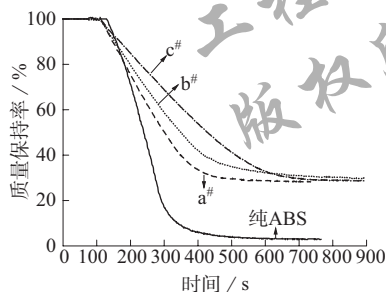


图 7 ABS 阻燃复合材料试样的质量保持率

阻燃材料的生烟速率 (SPR) 是消防安全的一个重要参数^[10],图 8 为纯 ABS 及试样 a[#], b[#], c[#] 的 SPR 曲线。由图 8 可以得出,纯 ABS 及试样 a[#], b[#], c[#] 的 SPR 峰值分别为 0.318, 0.128, 0.103, 0.073 m²/s。IFR 的加入会使 ABS 的 SPR 明显降低,但会使达到峰值的时间缩短,这主要归因于加热的初始阶段,表面温度的升温较快,IFR 快速分解,使得加入阻燃剂后的复合材料表面很快有烟雾粒子的生成。同时,随着 PUR-T 以及 HNTs 的依次加入,SPR 的峰值逐渐降低,与 HRR 的现象具有一致性。进一步加入 HNTs 后,SPR 曲线较为平缓且峰值下降,可能的作用机理为 APP 受热分解脱去 NH₃ 后生成的磷酸与 HNTs 之间的羟基发生脱水反应成酯,形成炭层,阻隔了部分热量,如图 9 所示。

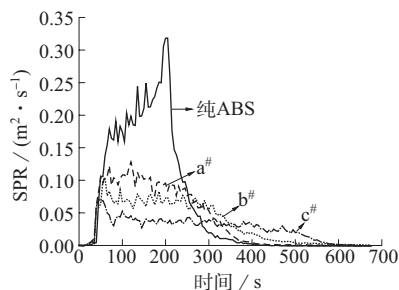


图 8 ABS 阻燃复合材料试样的 SPR 曲线

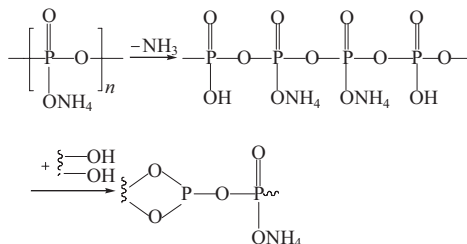


图 9 APP 与 HNTs 的反应

3 结论

(1) 同一工况下,长径比为 32 的同向非对称自洁型双螺杆挤出机比长径比为 40 的普通双螺杆挤出机表现更好的混合性能,制备的 ABS 阻燃复合材料力学性能以及 LOI 更优异。

(2) 针对非对称双螺杆挤出机制备的 ABS 阻燃复合材料试样, PUR-T 的加入会大幅提高其冲击强度和 LOI,同时降低了 PHRR, MHRR, THR 以及 SPR 峰值并使 FPI 提高,减缓了 MLR,但使试样的拉伸和弯曲强度降低;HNTs 的加入提高了试样的冲击、拉伸和弯曲强度,进一步降低了 PHRR 和 SPR 峰值并减缓了 MLR,但 MHRR 和 THR 较加入 PUR-T 的有所提高,LOI 有所降低,但仍为 37%,且 FPI 得到进一步提高,有助于降低火灾危险性。

参考文献

- [1] Handge U A, Heddicke-Höchstötter K, Altstadt V. Composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of mineral halloysite: Influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheological properties[J]. Polymer, 2010, 51(12): 2690-2699.
- [2] Li Lili, Wu Zhihao, Jiang Shuaishuai, et al. Effect of halloysite nanotubes on thermal and flame retardant properties of polyamide 6 / melamine cyanurate composites[J]. Polymer Composites, 2015, 36(5): 892-896.
- [3] Dong Yanmao, Lisco B, Wu Hao, et al. Flame retardancy and mechanical properties of ferrum ammonium phosphate-halloysite / epoxy polymer nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(13): 1895-1903.
- [4] 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.

- Feng Xia, Guo Yanfen, Zhao Yiping, et al. Influence of coagulant temperature on the membrane formation process and properties of PVDF-g-PNIPAAm temperature-sensitive membranes[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(6):1 424–1 430.
- [3] Zheng Zhenrong, Gu Zhenya, Huo Ruiting, et al. Fabrication of self-cleaning poly(vinylidene fluoride)membrane with micro / nanoscaled two-tier roughness[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(2):1 268–1 274.
- [4] Cai Tao, Yang Wenjing, Neoh K G, et al. Poly(vinylidene fluoride) membranes with hyperbranched antifouling and antibacterial polymer brushes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(49):15 962–15 973.
- [5] Arslantas A, Sinirlioglu D, Eren F, et al. An investigation of proton conductivity of PVDF based 5-aminotetrazole functional polymer electrolyte membranes (PEMs) prepared via direct surface-initiated AGET ATRP of glycidyl methacrylate (GMA)[J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21(5):1–11.
- [6] Zhao Guili, Chen Weining. Enhanced PVDF membrane performance via surface modification by functional polymer poly(N-isopropylacrylamide) to control protein adsorption and bacterial adhesion[J]. Reactive and Functional Polymers, 2015, 97:19–29.
- [7] 吉玉玲, 李林繁, 于洋, 等. 粉体 PVDF 辐射接枝苯乙烯[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2009, 27(2):79–83.
- Ji Yuling, Li Linfan, Yu Yang, et al. Radiation grafting of styrene into PVDF powder[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2009, 27(2):79–83.
- [8] Zhu Liping, Yu Jingzhen, Xu Yotyi, et al. Surface modification of PVDF porous membranes via poly(DOPA) coating and heparin immobilization[J]. Colloids and Surfaces B:Biointerfaces, 2009, 69(1):152–155.
- [9] Sui Yan, Gao Xueli, Wang Zhining, et al. Antifouling and antibacterial improvement of surface-functionalized poly(vinylidene fluoride) membrane prepared via dihydroxyphenylalanine-initiated atom transfer radical graft polymerizations[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 394:107–119.
- [10] Ma Haiying, Yang Yuming. Rheology, morphology and mechanical properties of compatibilized poly(vinylidene fluoride)(PVDF) / thermoplastic polyurethane (TPU) blends[J]. Polymer Testing, 2008, 27(4):441–446.
- [11] Xue Song, Yin Geping. Proton exchange membranes based on poly(vinylidene fluoride)and sulfonated poly(ether ether ketone)[J]. Polymer, 2006, 47(14):5 044–5 049.
- [12] Park Y W, Inagaki N. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) film by remote Ar, H₂, and O₂ plasmas[J]. Polymer, 2003, 44(5):1 569–1 575.
- [13] Suzuki T, Kitamura S, Khota R, et al. Estrogenic and antian-drogenic activities of 17 benzophenone derivatives used as UV stabilizers and sunscreens[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2005, 203(1):9–17.
- [14] Olsson S, Johansson M, Westin M, et al. Grafting of 2-hydroxy-4 (2,3-epoxypropoxy)-benzophenone and epoxidized soybean oil to wood:Reaction conditions and effects on the color stability of Scots pine[J]. Polymer degradation and stability, 2012, 97(9):1 779–1 786.
- [15] Ge Feijie, Huang Yun, Luo Yu, et al. Macromolecular chain structure design, synthesis and analysis of poly(L-lactide) linking ultraviolet absorbing groups[J]. RSC Advances, 2014, 4(108):63 118–63 127.
- [16] Zhao Yi, Dan Yi. Preparation and characterization of a high molecular weight UV-stabilizer based on a derivative of 2, 4-dihydroxybenzophenone and its application in polymer materials [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(3):2 203–2 211.
- [17] Zhao Yi, Dan Yi. Synthesis and characterization of a polymerizable benzophenone derivative and its application in styrenic polymers as UV-stabilizer[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(10):4 541–4 551.
- [18] Li Neng, Chen Yuhe, Bao Yongjie, et al. Evaluation of UV-permeability and photo-oxidisability of organic ultraviolet radiation-absorbing coatings[J]. Applied Surface Science, 2015, 332:186–191.
- (上接第 11 页)
- 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.
- [5] 王亚飞, 赵静, 蔡学明, 等. 聚丙烯 / 埃洛石纳米管复合材料的力学及阻燃性能 [J]. 中国塑料, 2016, 30(8):39–42.
- Wang Yafei, Zhao Jing, Cai Xueming, et al. Mechanical and flame retardancy properties of polypropylene / holloysisite composites[J]. China Plastics, 2016, 30(8):39–42.
- [6] Chen Xilei, Liu Lei, Zhuo Jinlong, et al. Influence of iron oxide green on smoke suppression properties and combustion behavior of intumescent flame retardant epoxy composites[J]. J Therm Anal Calorim, 2015, 119(1):625–633.
- [7] Wei Ping, Hao Jianwei, Du Jianxin, et al. An investigation on synergism of an intumescent flame retardant based on silica and alumina[J]. Journal of Fire Sciences, 2003, 21(1):17–28.
- [8] Yi Jiansong, Liu Yi, Cai Xufu. The synergistic effect of adjuvant on the intumescent flame-retardant ABS with a novel charring agent[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 113(2):753–761.
- [9] Huang N H, Chen Z J, Wang J Q, et al. Synergistic effects of sepiolite on intumescent flame retardant polypropylene[J]. eXPRESS Polymer Letters, 2010, 4(12):743–752.
- [10] Wang Jincheng, Chen Yuehui. Flame-retardant mechanism resulting from an intumescent system[J]. Journal of Fire Sciences, 2005, 23(1):55–74.