

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.026

O-VMT和二乙基次磷酸铝对PBT/GF的阻燃作用

李湘

(湖南化工职业技术学院,湖南株洲 412000)

摘要:研究了有机蛭石(O-VMT)和二乙基次磷酸铝(ADP)对玻纤(GF)增强聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)(PBT/GF)的阻燃作用,对复合材料的极限氧指数(LOI)和UL94阻燃等级进行测试,并用热失重和锥形量热仪进行分析。结果发现,ADP可以很好阻燃PBT/GF,加入19%的ADP,复合材料的LOI为33.5%,阻燃达到UL94 1.6 mm V-0级,相对PBT/GF,其点燃时间、火灾性能指数(FPI)有所提高,热释放速率峰值(PHRR)、平均热释放速率(AHRR)、总热释放量(THR)及总生烟量(TSR)有所降低。同时加入15%的ADP和2%的O-VMT,复合材料的PHRR, AHRR, THR和TSR相对单独添加17%ADP的材料,分别降低12.8%,9.5%,4.5%和15.9%,FPI提高15.4%,LOI和UL94阻燃也对应提高,O-VMT和ADP在PBT/GF中有协同阻燃作用。

关键词:有机蛭石;二乙基次磷酸铝;玻纤增强PBT;锥形量热仪;协同阻燃

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0131-04

Flame Retardant Effect of O-VMT and Aluminum Diethylphosphosphate on PBT/GF

Li Xiang

(Hunan Chemical Vocational Technology College, Zhuzhou 412000, China)

Abstract : The flame retardant effect of organic vermiculite(O-VMT) and aluminum diethylphosphate (ADP) on glass fiber reinforced (GF) polybutylene terephthalate (PBT) was studied. The ultimate oxygen index (LOI) and flame retardant grade of UL94 of the composite were measured, thermogravimetry(TG) and cone calorimeter were used to analyze the flame retardant effect. The results show that ADP can be a good flame retardant PBT/GF, adding 19% ADP, the LOI of the composite is 33.5%, the flame retardant reaches UL94 1.6 mmV0 grade, compared with PBT/GF, the ignition time and fire performance index (FPI) are increased, peak heat release rate (PHRR), average heat release rate (AHRR), total heat release rate (THR) and total smoke production (TSR) are decreased. By adding 15% ADP and 2% O-VMT, compared to 17% ADP added alone, the PHRR, AHRR, THR and TSR of PBT/GF composite decrease by 12.8%,9.5%,4.5% and 15.9%, respectively, FPI increase by 15.4%, LOI and UL94 flame retardant increase. O-VMT and ADP have synergistic flame retardant effect in PBT/GF.

Keywords : organic vermiculite ; aluminum diethylphosphate ; glass fiber reinforced polybutylene terephthalate ; cone calorimeter ; synergistic flame retardant

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)作为一种半结晶型热塑性聚酯,具有蠕变小、耐热老化性优异、无应力开裂、耐化学腐蚀和低吸湿率等优良性能,广泛应用于电子电气、汽车部件及机械工业等领域^[1-3],这些领域对PBT及其复合材料的阻燃性能和物理强度要求很高,而PBT强度不大且易于燃烧,所以为了提高其在各领域的应用量,常对其进行增强和阻燃改性^[4-7]。

二乙基次磷酸盐是一种新型绿色环保阻燃剂,具有热稳定性好、阻燃效率高、烟密度低、易加工等优点,在分子的阻燃改性中有很好的应用潜质,已成为磷系阻燃剂的研究热点之一,其中二乙基次磷酸铝(ADP)就是典型的代表,在分子阻燃领域已经有了很多研究成果^[8-11]。蛭石(VMT)是一种次生矿物,呈片状或鱼鳞状,不同产地的蛭石都具有相似的层状结构,很多科研工作者都对其结构和用途

通信作者: 李湘,工程师,讲师,主要从事改性塑料、木塑复合材料及废塑料的循环利用研究 E-mail: iverson25@126.com

收稿日期: 2021-01-28

引用格式: 李湘.O-VMT和二乙基次磷酸铝对PBT/GF的阻燃作用[J].工程塑料应用,2021,49(4):131-134,156.

Li Xiang. Flame retardant effect of O-VMT and aluminum diethylphosphosphate on PBT/GF[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):131-134, 156.

进行了研究,用于改善聚合物的物理、阻隔、阻燃及耐热等性能^[12-13],为了增加 VMT 与聚合物的界面相容性,一般都会对 VMT 进行有机改性,制备有机蛭石 (O-VMT),再应用到聚合物中。

VMT 与很多阻燃剂都有协同阻燃作用,既增加了材料的阻燃性,又能提高刚性,笔者研究了 O-VMT 和 ADP 对 PBT/玻纤 (GF) 复合材料阻燃性能的影响,发现 ADP 能明显提高 PBT/GF 的阻燃性, O-VMT 和 ADP 在 PBT/GF 中有协同阻燃作用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBT:工业级,1100-211M,台湾长春集团;

ADP:有效物质含量 99.9%,寿光普尔化工有限公司;

GF:988A-2000,巨石集团有限公司;

有机蛭石 (O-VMT):自制。

1.2 主要仪器和设备

双螺杆挤出机:Brabender KETSE0 型,德国布拉本德公司;

注塑机:UN90SK 型,广东伊之密机械股份有限公司;

水平垂直燃烧试验仪:HVR-4 型,广州市新纳电子设备有限公司;

极限氧指数 (LOI) 测定仪:HC-2C 型,南京上元分析仪器有限公司;

双炬型锥形量热仪:4100 型,英国检测技术有限公司;

热失重 (TG) 分析仪:TAQ50 型,美国 TA 仪器公司。

1.3 样品制备

除 GF 外,其它组分按照表 1 中的质量比在高速混合搅拌机中进行混合,然后在双螺杆挤出机上进行熔融共混 (GF 从排气口加入),挤出温度为:220~240℃。造粒后的粒子经注塑机制备成测试样条,注塑温度为:230~250℃。

表 1 试样的配方组成

材料名称	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
PBT	68	51	49	51	49	49
GF	30	30	30	30	30	30
O-VMT	-	-	-	2	4	2
ADP	-	17	19	15	15	17
其它	2	2	2	2	2	2

1.4 性能测试

燃烧性能测试:采用水平垂直燃烧试验仪,按 UL94-2015 测试样品的燃烧性能;

锥形量热测试:按 ISO 5660-2015 进行,热辐射功率为 50 kW/m²,样品尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm;

LOI 测定:用 LOI 测定仪,按 GB/T 2406-2008 测定,样品尺寸为 150 mm×12.8 mm×3 mm;

TG 分析:用 TG 分析仪测试材料的热失重情况,升温速率 10℃/min, N₂ 气氛。

2 结果与讨论

2.1 O-VMT 和 ADP 对 PBT/GF 的阻燃效果

UL94 测试的是材料的燃烧现象, LOI 是高分子材料阻燃性能的重要参数之一, LOI 高表示高分子材料不易燃烧,阻燃增强 PBT 复合材料的燃烧性能采用 UL94 和 LOI 进行评价,结果见表 2。

表 2 增强阻燃 PBT 的 LOI 和 UL94 测试结果

试样	LOI/%	UL94	
		2.0 mm	1.6 mm
1 [#]	20.8	—	—
2 [#]	30.2	V-0 ($t_1=3.2$ s, $t_2=6.1$ s)	V-1 ($t_1=7.5$ s, $t_2=14.4$ s)
3 [#]	33.5	V-0 ($t_1=1.4$ s, $t_2=2.7$ s)	V-0 ($t_1=1.8$ s, $t_2=4.7$ s)
4 [#]	32.4	V-0 ($t_1=2.5$ s, $t_2=5.2$ s)	V-0 ($t_1=3.0$ s, $t_2=6.1$ s)
5 [#]	32.7	V-0 ($t_1=2.0$ s, $t_2=4.3$ s)	V-0 ($t_1=2.2$ s, $t_2=5.4$ s)
6 [#]	35.2	V-0 ($t_1=1.0$ s, $t_2=1.5$ s)	V-0 ($t_1=1.2$ s, $t_2=2.6$ s)

注:“—”表示燃烧至夹具, t_1 表示第一次燃烧平均时间, t_2 表示第二次燃烧平均时间。

由表 2 可以看出,30% GF 增强的 1[#] 试样属于易燃材料, LOI 仅为 20.8%,按 UL94 测试标准点火后,样条直接燃烧至夹具,在 1[#] 试样中添加 17%ADP 的 2[#] 试样,材料的 LOI 上升到 30.2%, UL94 阻燃等级为 2.0 mm V-0 和 1.6 mm V-1,添加 19%ADP 的 3[#] 试样, LOI 上升到 33.5%,阻燃等级提高到 1.6 mm V-0,这说明 ADP 是良好的 PBT/GF 阻燃剂,这是因为 ADP 受热后一方面分解产生 PO· 和 PO₂· 自由基,其可以捕获 H· 和 -COOH· 自由基,抑制自由基的连锁反应,减缓燃烧进程中相关反应的速度,另一方面脱水 (脱掉的水分可以降低火焰温度和稀释可燃气体) 生成偏磷酸,偏磷酸进一步生成聚偏磷酸,形成磷酸液态膜,该液态膜不可燃,覆盖在材料表面可以隔绝空气,同时聚偏磷酸是一种强酸,具有极强的脱水作用促使材料脱水炭化,起到很好的阻燃作用。

在 1[#] 试样中加入 15% ADP 和 2% O-VMT 的 4[#] 试样,材料 LOI 为 32.4%,阻燃等级为 1.6 mm

V-0, 阻燃性能比单独添加 17% 的 ADP 的 2[#] 好, 这可能是因为 O-VMT 为层状结构, 燃烧时覆盖在材料表面隔绝氧气, 同时增加碳层密度, 提高凝聚相的阻燃效果。添加 15% ADP 和 4% O-VMT 的 5[#] 试样, 材料的阻燃效果相对 4[#] 试样有所提高, 但是相对单独添加 19% ADP 的 3[#] 试样差, 这可能是 O-VMT 在材料中发生团聚, 影响燃烧时在材料表面的分布, 另外添加 17% ADP 和 2% O-VMT 的 6[#] 试样, 材料的阻燃效果比 3[#] 试样好, 这说明 O-VMT 和 ADP 在 GF/PBT 中有协同阻燃效果。

2.2 O-VMT 和 ADP 对 GF/PBT 热失重的影响

为了研究 O-VMT 和 ADP 对 GF/PBT 热降解的影响, 对相关复合材料进行 TG 分析, 结果见表 3。

表 3 增强阻燃 PBT 的 TG 特征数据

试样	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$R_{\max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	650 $^{\circ}\text{C}$ 残留量/%
1 [#]	375.2	422.5	26.2	32.6
2 [#]	348.3	406.8	22.4	37.3
3 [#]	332.8	403.4	19.8	38.1
4 [#]	357.6	412.6	21.7	39.8
5 [#]	361.7	415.8	20.2	42.6
6 [#]	345.5	410.7	18.3	41.8

注: $T_{5\%}$ 为起始失重温度, $T_{\max}$ 为最大失重温度, $R_{\max}$ 为最大失重速度。

从表 3 可以看出, 1[#] 试样的起始失重温度 ($T_{5\%}$) 为 375.2 $^{\circ}\text{C}$, 最大失重温度 ($T_{\max}$) 及最大失重速率 ($R_{\max}$) 分别为 422.5 $^{\circ}\text{C}$ 和 26.2 $\% \cdot \text{min}^{-1}$, 650 $^{\circ}\text{C}$ 的残留量为 32.6%, 2[#] 试样和 3[#] 试样的 $T_{5\%}$ 分别为 348.3 $^{\circ}\text{C}$ 和 332.8 $^{\circ}\text{C}$, $T_{\max}$ 分别为 406.8 $^{\circ}\text{C}$ 和 403.4 $^{\circ}\text{C}$, 相对 1[#] 试样有所下降, 这主要是因为 ADP 的热分解温度低于 PBT, 所以在 PBT 开始热降解之前 ADP 已经逐步分解, 导致复合材料的热降解温度降低。2[#] 试样和 3[#] 试样的 650 $^{\circ}\text{C}$ 质量保持率分别为 37.3% 和 38.1%, 相对 1[#] 有增加, $R_{\max}$ 分别为 22.4 $\% \cdot \text{min}^{-1}$ 和 19.8 $\% \cdot \text{min}^{-1}$, 相对 1[#] 分别降低 14.1% 和 24.4%, 这是因为 ADP 分解后生成的聚偏磷酸覆盖在材料表面, 隔绝部分热量, 降低材料的热分解速度, 同时促进材料脱水成碳, 增加热分解后的残留量。

在 1[#] 材料中同时加入 15% ADP 和 2% O-VMT 的 4[#] 试样, 材料的 $T_{5\%}$ 和 $T_{\max}$ 分别为 357.6 $^{\circ}\text{C}$ 和 412.6 $^{\circ}\text{C}$, 相对 2[#] 材料有提高, $R_{\max}$ 为 21.7 $\% \cdot \text{min}^{-1}$, 相对 2[#] 材料有降低, 这是因为 O-VMT 本身热降解温度比 ADP 和 PBT 高, 其又是片状结构, 分散在材料中可以隔绝部分热量, 提高材料的热分解温度, 降低热分解速率, 另外 4[#] 材料的 650 $^{\circ}\text{C}$ 残留量比 2[#] 的高, 这可能是加入 O-VMT 后, 材料的表面碳

层更密, 最终成碳量增加。6[#] 材料的热失重数据相对 3[#], 出现了 4[#] 材料相对 2[#] 同样的现象, 这就说明 O-VMT 能够提高 PBT/ADP/GF 的热稳定性, 其与 ADP 在 PBT/GF 中有协同成碳作用。

2.3 O-VMT 和 ADP 对 GF/PBT 燃烧行为影响

锥形量热仪法是一种研究材料燃烧行为的测试方法, 其实验结果能够表征材料的燃烧性能, 用锥形量热仪测试相关复合材料, 其点燃时间 (TTI)、热释放速率峰值 (PHRR)、平均热释放速率 (AHRR)、总热释放量 (THR)、总生烟量 (TSR) 及火灾性能指数 (FPI) 数据见表 4。

表 4 增强阻燃 PBT 的锥形量热仪特征数据

试样	TTI/s	PHRR/(kW $\cdot\text{m}^{-2}$)	AHRR/(kW $\cdot\text{m}^{-2}$)	THR/(MJ $\cdot\text{m}^{-2}$)	TSR/(m $^2\cdot\text{m}^{-3}$)	FPI/(s $\cdot\text{m}^2\cdot\text{kW}^{-1}$)
1 [#]	33	795.1	210.4	54.4	2261.0	0.04
2 [#]	37	282.5	160.7	46.3	1523.4	0.13
3 [#]	40	215.7	133.9	42.6	1220.8	0.19
4 [#]	38	246.3	145.4	44.2	1280.6	0.15
5 [#]	38	232.4	138.2	43.6	1240.2	0.16
6 [#]	41	198.9	118.3	40.1	984.7	0.21

从表 4 可以看出, 1[#] 试样的 TTI 为 33 s, PHRR 为 795.1 kW/ m^2 , AHRR 为 210.4 kW/ m^2 , THR 和 TSR 分别为 54.4 MJ/ m^2 和 2261.0 m $^2/\text{m}^3$, 2[#] 和 3[#] 试样的 TTI 分别增加到 37 s 和 40 s, PHRR 分别降低至 282.5 kW/ m^2 和 215.7 kW/ m^2 , AHRR 分别降低至 160.7 kW/ m^2 和 133.9 kW/ m^2 , THR 分别降低至 46.3 MJ/ m^2 和 42.6 MJ/ m^2 , TSR 分别降低至 1523.4 m $^2/\text{m}^3$ 和 1220.8 m $^2/\text{m}^3$, 这就说明在 GF/PBT 中加入 ADP 可以使复合材料的点燃时间延长, 对复合材料的燃烧蔓延、燃烧激烈强度及燃烧放烟量有很好的抑制作用。火灾性能指数 (FPI) 是点燃时间与热释放速率峰值的比, 可以用来作为预测在火灾中材料在点燃后是否能迅速燃烧起来的指标, FPI 越小, 材料燃烧越迅速, 火势蔓延越快, 材料的阻燃性能越差, 1[#] 材料的 FPI 为 0.04 (s $\cdot\text{m}^2/\text{kW}$), 2[#] 和 3[#] 材料的 FPI 分别为 0.13 (s $\cdot\text{m}^2/\text{kW}$) 和 0.19 (s $\cdot\text{m}^2/\text{kW}$), 分别提高 225% 和 375%, 这就说明加入 ADP 可大幅度提高 PBT/GF 的阻燃性。

在 1[#] 材料中同时加入 15% ADP 和 2% O-VMT 的 4[#] 试样, 材料 PHRR, AHRR, THR 和 TSR 分别为 246.3 kW/ m^2 , 145.4 kW/ m^2 , 44.2 MJ/ m^2 和 1280.6 m $^2/\text{m}^3$, 相对 2[#] 试样分别降低 12.8%, 9.5%, 4.5% 和 15.9%, 其 FPI 为 0.15 (s $\cdot\text{m}^2/\text{kW}$), 相对 2[#] 试样提高 15.4%, 同时 6[#] 试样的相关数据相对 3[#] 来说, 出现了同样的降低和提高现象, 这可能是因为复

合材料在燃烧时 ADP 受热脱水最终形成的聚偏磷酸覆盖在材料表面并不是很严密,加入 O-VMT 后,由于 O-VMT 是层状结构,其均匀分布在材料表面可以填补聚偏磷酸层的空缺,提高复合材料表面覆盖层的紧密度,增加隔热和促使材料成碳的能力,进一步提高材料的阻燃性能,所以 O-VMT 和 ADP 在 PBT/GF 中有很好的协同阻燃效果。

结合表 2、表 3 和表 4 发现,同时添加 15%ADP 和 4%O-VMT 的 5[#] 试样,材料的阻燃性能并没有单独添加 19%ADP 的 6[#] 好,这主要是因为 O-VMT 添加量太大,其在复合材料中团聚,影响其在材料中的分散性,从而降低了与 ADP 在 PBT/GF 中的协同阻燃作用。

3 结论

(1) 在 PBT/GF 中加入 ADP,材料的阻燃性能明显提高,添加 19% 的 ADP,复合材料的阻燃等级达到 UL94 1.6 mm V-0 级,LOI 达到 33.5%, $R_{\max}$ 相对 PBT/GF 减少 24.4%,降低了材料的热分解速度,增加了热分解后的残留量。

(2) 在 PBT/GF 中加入 ADP,复合材料的 PHRR, AHRR, THR 和 TSR 减少,TTI 和 FPI 增加,添加 19% 的 ADP,复合材料的 FPI 为 $0.19(s \cdot m^2/kW)$,相对 PBT/GF 增加 375%,提高了材料的阻燃性能。

(3) 在 PBT/ADP/GF 中加入 O-VMT,在保证 O-VMT 良好分散性的前提下,复合材料的阻燃及热降解性能变好,同时添加 15% 的 ADP 和 2% 的 O-VMT 的复合材料相对单独添加 17% ADP 的材料,其 PHRR, AHRR, THR 和 TSR 分别降低 12.8%,9.5%,4.5% 和 15.9%,FPI 提高 15.4%,O-VMT 和 ADP 在 PBT/GF 中有协同阻燃作用。

参考文献

- [1] 徐定红,郭建兵,周颖,等. PBT/有机蒙脱土纳米复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用,2020,48(11):154-158.
Xu Dinghong, Guo Jianbing, Zhou Ying, et al. A review on PBT/organo-montmorillonite nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(11):154-158.
- [2] 朱文,李坤泉,柴生勇,等. 不同增韧剂对 PBT 增韧效果研究[J]. 塑料工业,2019,47(5):43-48.
Zhu Wen, Li Kun Quan, Cai Shengyong, et al. Study on the toughening effect of the PBT by different toughening agents[J]. China Plastic Industry, 2019, 47(5):43-48.
- [3] 陈秀宇,陈国奋,林谦. 不同增韧剂对 PBT 增韧改性的研究[J]. 塑料工业,2020,48(1):31-35.
Chen Xiuyu, Chen Guofen, Lin Qian. Study on the toughening of PBT by different toughening agents[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(1):31-35.
- [4] 王静,许苗军,李斌. 次磷酸铝/磷腈衍生物协同阻燃 PBT 的性能研究[J]. 塑料科技,2015,43(8):82-85.
Wang Jing, Xu Miaojun, Li Bin. Study on properties of poly(butylene terephthalate) system with aluminum hypophosphite and cyclotriphosphazene derivative bio synergistic flame retardant[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(8):82-85.
- [5] 张宜鹏,曹金波,严欢焕,等. 不同阻燃体系 PBT 工程塑料的热稳定性研究[J]. 塑料工业,2019,47(3):26-28.
Zhang Yipeng, Cao Jinbo, Yan Huanhuan, et al. Thermal stability study of the different flame retardant using in PBT[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(3):26-28.
- [6] 刘勤,柴生勇,陈林,等. 无水哌嗪脲酸盐在玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯中的阻燃应用[J]. 广东化工,2020,47(2):28-30.
Liu Qin, Chai Shengyong, Chen Lin, et al. The application of anhydrous piperazine cyanurate in glass fiber reinforced polybutylene terephthalate as flame retardant[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 47(3):26-28.
- [7] 何伟壮,周文君,徐存进. 新型有机硅阻燃 PBT 的研究[J]. 杭州师范大学学报:自然科学版,2017,16(2):123-129.
He Weizhuang, Zhou WenJun, Xu Cunjin. On novel organosilicon flame retardant PBT[J]. Journal of Hangzhou Normal University: Natural Sciences Edition, 2017, 16(2):123-129.
- [8] 左景奇,李雄武,李方军,等. PPS 与二乙基次膦酸铝协同阻燃 GF 增强 PBT 研究[J]. 工程塑料应用,2016,44(2):35-39.
Zuo Jingqi, Li Xiongwu, Li Fangjun, et al. Study on synergistic flame retarded GF reinforced PBT with PPS and aluminum diethyl phosphinate[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2):35-39.
- [9] 吴长波,张永,易新,等. 低熔点玻璃协效二乙基次膦酸铝阻燃 PA66/GF 复合材料研究[J]. 塑料工业,2019,47(6):114-117+131.
Wu Changbo, Zhang Yong, Yi Xin, et al. Study on aluminium diethyl phosphonate flame retarded PA66/GF composite with synergist of low-melting glass[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(6):114-117, 131.
- [10] 邹梦浩,罗钟琳,乔艺卉,等. 二乙基次膦酸铝协同含磷有机硅阻燃 PA66 热分解动力学[J]. 工程塑料应用,2020,48(4):105-111.
Zou Menghao, Luo Zhonglin, Qiao Yihui, et al. Thermal degradation kinetics of aluminum diethylphosphinate in synchronizing phosphorous silicone flame-retarded PA66[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4):105-111.

参考文献

- [1] Li E Z, et al. *Physics Procedia*, 2013, 50:453–460.
- [2] Parina P, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97:2 492–2 502.
- [3] 杨雪勤,等. *功能高分子学报*, 2019, 32(5):626–632.
Yang Xueqin, et al. *Journal of Functional Polymers*, 2019, 32(5):626–632.
- [4] Yasin S, et al. *Soft Materials*, 2019, 17(2):143–149.
- [5] 张小辉,等. *航空制造技术*, 2020, 63(18):46–54.
Zhang Xiaohui, et al. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2020, 63(18):46–54.
- [6] 张振清,等. *塑料科技*, 2020, 48(8):44–47.
Zhang Zhenqing, et al. *Plastics Science and Technology*, 2020, 48(8):44–47.
- [7] Wang Shimin, et al. *Journal of oral rehabilitation*, 2020, 47(12):1 530–1 537.
- [8] Wu Jie, et al. *European Spine Journal*, 2020, 29, 171–180.
- [9] Kumar V, et al. *Vessel Plus*, 2019, 3:35.
- [10] Koh Y G, et al. *Materials Science & Engineering C*, 2019, 100:70–81.
- [11] Han Cheol Min, et al. *Biomaterials*, 2010, 31(13):3 465–3 470.
- [12] Lee J H, et al. *Acta Biomaterialia*, 2013, 9(4):6 177–6 187.
- [13] Liu Lvhu, et al. *Prog.Chem.*, 2017, 29:450–458.
- [14] Mehdi zadeh Omrani M, et al. *J Biomed Mater Res*, 2020, 109(3):1–8.
- [15] Mo Shi, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2019. doi:10.1016/j.cej.2019.123736.
- [16] Han Xingting, et al. *Journal of Clinical Medicine*, 2019, 8(2):1–17.
- [17] Cheng Qinwen, et al. *Journal of Materials Chemistry B*, 2019, 7(37):1–39.
- [18] Hieda A, et al. *Dental materials journal*, 2017, 36(2):222–229.
- [19] Kambe Y, et al. *J Biomed Mater Res A*, 2019, 107:1052–1063.
- [20] Lai Wenwen, et al. *e-Polymers*, 2020, 20:542–549.
- [21] Zhao Fan, et al. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(18):1–12.
- [22] Pan Yusong, et al. *Materials Technology*, 2018, 33(12):761–768.
- [23] 于婉琦,等. *现代口腔医学杂志*, 2020, 34(4):219–223.
Yu Wanqi, et al. *Journal of Modern Stomatology*, 2020, 34(4):219–223.
- [24] Tateishi T, et al. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2014, 102(5):1 342–1 349.
- [25] Ishihara K, et al. *Macromolecular Symposia*, 2015, 354(1):230–236.
- [26] Shiojima T, et al. *Acta Biomaterialia*, 2016, 40, 38–45.
- [27] 于振,等. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(7):134–139, 148.
Yu Zhen, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(7):134–139+148.
- [28] Mandal D K, et al. *Radiation Physics and Chemistry*, 2017, 132:71–81.
- [29] 胡盛,等. *非金属矿*, 2019, 42(2):16–19.
Hu Sheng, et al. *Non-Metallic Mines*, 2019, 42(2):16–19.
- [30] He Jiarong, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 763:228–240.
- [31] Zhao Xiaoduo, et al. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2017, 75, 777–783.
- [32] Fang Cheng, et al. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2019, 95:102417.
- [33] Amdjadi P, et al. *Journal of Biomaterials Applications*, 2017, 32(1):3–11.
- [34] Huang Gangliang, et al. *Drug Delivery*, 2018, 25(1):766–772.
- [35] Liu Sidi, et al. *Materials Science and Engineering:C*, 2018, 88:70–78.
- [36] Wang Xiao, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 208:391–397.
- [37] Liu Yuntong, et al. *Tribology International*, 2020, 145:106165.
- [38] Ishihara K, et al. *J Biomater Sci Polym Ed*, 2017, 28(10):1–16.
- [39] Nakano H, et al. *ACS Applied Bio Materials*, 2020, 3(2):1 071–1 078.
- [40] Shiojima T, et al. *Acta Biomaterialia*, 2016, 40:38–45.
- [41] Ishihara K, et al. *Polymer Journal*, 2020, 52(7):1–11.
- [42] Veisi M, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136, doi:10.1002/app.47225.
- [43] Ma Zhangyu, et al. *J Appl Polym Sci.*, 2020, 137(38):49157.
- [44] Zheng Yanyan, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(31):10 403–10 410.
- [45] Dey R E, et al. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2018, 106(1):255–264.
- [46] Dey R E, et al. *Macromolecules*, 2016, 49(7):2 656–2 662.
- [47] Zheng Yanyan, et al. *Colloids and Surfaces B:Biointerfaces*, 2019, 173:591–598.

(上接第 134 页)

- [11] 刘述梅,夏巍,朱睿哲,等. 三聚氰胺亚锡磷酸盐玻璃协效二乙基次膦酸铝阻燃尼龙 6[J]. *华南理工大学学报:自然科学版*, 2019, 47(5):39–47.
Liu Shumei, Xia Wei, Zhu Ruizhe, et al. Flame-retarded nylon 6 by the synergy of melamine stannous phosphate glass with aluminum diethylphosphinate[J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition*, 2019, 47(5):39–47.
- [12] 马宁,刘玉坤,黄淼铭,等. PA610 / 有机化蛭石复合材料电学性能[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(2):35–38.
Ma Ning, Liu Yukun, Huang Miaoming, et al. Electrical properties of PA610 / organo-vermiculite nanocomposites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(2):35–38.
- [13] Yan Li, Fu Liwei, Chen Yajun. Improved thermal stability and flame resistance of flexible polyimide foams by vermiculite reinforcement[J]. *J.Appl.Polym.Sci*, 2017. doi:10.1002/app.44828.