

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.12.023

新型阻燃剂 MPAP 的合成及其协同阻燃 GFPA66 的性能

吕强^{1,2}

(1. 中煤科工集团重庆研究院科聚孚工程塑料有限责任公司, 重庆 400037; 2. 重庆市高性能工程塑料工程技术研究中心, 重庆 400037)

摘要: 采用廉价易得的三聚氰胺, 氢氧化铝, 磷酸为原料合成了一种新型无卤阻燃剂聚二三聚氰氨磷酸二氢铝盐 (MPAP)。红外光谱判定目标产物成功合成; 热重分析测试结果表明, 相比于三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP), MPAP 具有更高的热稳定性和成炭率, 初始分解温度达 349℃, 在 700℃ 时的残炭率达到 43.6%。将 MPAP 与阻燃剂二乙基次磷酸铝 (ADP) 复配用于协同阻燃玻璃纤维增强尼龙 66 (GFPA66) 复合材料, 当 ADP 质量分数为 10%, MPAP 质量分数为 5% 时, GFPA66 垂直燃烧等级达到 V-0 级, 达到了 ADP 质量分数为 15% 时的阻燃效果, 且燃烧时间比添加 MPP 的材料更短; 力学性能测试结果表明, 相同配方下的阻燃 GFPA66 复合材料的拉伸强度达到 147 MPa, 缺口冲击强度达到 14.8 kJ/m²。

关键词: 无卤阻燃; 聚二三聚氰氨磷酸二氢铝盐; 协同增效; 热稳定性

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)12-0125-04

Synthesis of a Novel Halogen-Free Flame Retardant MPAP and Its Performance on Synergistic Flame-Retarded Glass Fiber Reinforced PA66

Lyu Qiang^{1, 2}

(1. Chongqing Copolyforce Engineering Plastics Co. Ltd., China Coal Technology and Engineering Group Chongqing Research Institute, Chongqing 400037, China;

2. Chongqing Engineering Technology Research Center of High Performance Engineering Plastics, Chongqing 400037, China)

Abstract : Melamine-poly(aluminum phosphate) (MPAP), a new halogen-free flame retardant, was synthesized from cheap and easily available raw materials including melamine, aluminum hydroxide and phosphoric acid. FTIR suggests that the target product is successfully synthesized. TG analysis test shows that MPAP has higher thermal stability and carbon yield than melamine polyphosphate (MPP), the onset decomposition temperature is as high as 349℃, and the carbon yield reaches 43.6% at 700℃. MPAP and aluminium diethylphosphonate (ADP) were used to synergistic flame-retarded glass fiber reinforced PA66 (GFPA66). When ADP is added at 10 wt% and MPAP at 5 wt%, the vertical combustion level of GFPA66 reaches V-0, which is equivalent to the flame retardant effect of 15wt% ADP, and the combustion time is shorter than that of material containing MPP. The mechanical properties test show that the tensile strength of flame retardant GFPA66 with same formulation reaches 147 MPa and the notch impact strength reaches 14.8 kJ/m².

Keywords : halogen-free flame retardant ; melamine-poly(aluminum phosphate) ; synergistic effect ; thermal stability

在玻璃纤维 (GF) 增强尼龙 66 (GFPA66) 中, 由于 GF 的加入, 使复合材料具有优异的力学性能以及良好的耐热性、尺寸稳定性、自润滑性和耐磨性, 同时使复合材料的成本大幅度降低^[1-3]。但 GFPA66 材料的极限氧指数 (LOI) 低, 属于易燃材料, 严重制约了其在电子电气、家用电器等行业的应用^[4]。含卤阻燃剂目前仍是 GFPA66 最有效的阻燃

剂, 但含卤阻燃剂阻燃的材料在燃烧时会产生有毒烟气, 严重危害人类健康并造成环境污染^[5-6]。因而开发高效无卤阻燃 GFPA66 成为迫切的需求及趋势。

二乙基次磷酸铝 (ADP) 属于一种新型的有机磷阻燃剂, 其所制得的阻燃材料因具有密度低、力学性能好、色泽好、烟密度较低等优点而被广为关

通讯作者: 吕强, 硕士, 助理研究员, 主要从事高分子材料加工, 阻燃剂及抗静电剂的合成研究 E-mail: lvq0910@163.com

收稿日期: 2019-09-29

引用格式: 吕强. 新型阻燃剂 MPAP 的合成及其协同阻燃 GFPA66 的性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(12): 125-128, 144.

Lyu Qiang. Synthesis of a novel halogen-free flame retardant MPAP and its performance on synergistic flame-retarded glass fiber reinforced PA66[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12): 125-128, 144.

注^[7-9]。但是ADP合成工艺复杂,成本高,同时单独使用ADP阻燃效率低,严重制约了应用范围。工业上为了提高其阻燃效率,降低成本,常与三聚氰胺(ME)及其衍生物复配使用,如三聚氰胺磷酸盐(MP)^[10]、三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)^[11]、三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)^[12-14]等。但是,MP和MCA存在热稳定性差、成炭效果差、协同阻燃效率低等问题,目前仅用于加工工艺要求较低的阻燃GF增强PA66复合材料。对于加工工艺要求严苛的阻燃GFPA66的降本增效,主要采用MPP与ADP复合使用。

笔者以廉价易得的ME、氢氧化铝、磷酸为起始原料,利用磷、氮、铝三种阻燃元素之间协同效应,成功合成了一种热稳定性优异、成炭效果好的新型聚合型三嗪类衍生物阻燃剂——聚二三聚氰氨磷酸二氢铝盐(MPAP)。首先采用去离子水为溶剂,磷酸和氢氧化铝酸碱中和反应合成磷酸二氢铝,再加入ME合成二三聚氰氨磷酸二氢铝(MDAP),最后通过高温脱水合成MPAP,对其化学结构进行分析表征。将MPAP与MPP的热分解过程进行对比,并分别与阻燃剂ADP复配应用于GFPA66中,对比研究了两种阻燃体系的阻燃性能和力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

ME、磷酸、氢氧化铝:分析纯,成都市科龙化工试剂厂;

PA66:EPR27(神马湿法),神马实业股份有限公司;

GF:ER5301HP-2200,重庆国际复合材料有限公司;

ADP:科莱恩化工有限公司;

MPP:工业品,市售。

1.2 主要仪器与设备

高速混合机:SHR-10A型,张家港市曙光机械厂;

双螺杆挤出机:TE-35型,江苏科亚化工装备有限公司;

注塑机:SZ-90型,广东东华机械有限公司;

氮气保护管式炉:SK2R-3型,郑州天纵电气设备有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 6700型,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

热重分析(TG)仪:TG 209 F1型,德国耐驰仪器制造有限公司;

悬臂梁冲击试验机:ZBC1000型,深圳新三思材料检测有限公司;

电子万能试验机:CMT-4204型,深圳新三思材料检测有限公司;

垂直燃烧仪:CZF-2型,南京江宁分析仪器有限公司。

1.3 阻燃剂MPAP的合成

图1为阻燃剂MPAP的合成路线,其共分为三步:

第一步,合成磷酸二氢铝。在1000 mL三口瓶中加入60 mL去离子水和0.6 mol (69.2 g)磷酸,水浴加热至80℃,然后加入0.2 mol (15.6 g)氢氧化铝,升温到95℃,反应1 h。

第二步,合成MDAP。将三口瓶降温至50℃,然后加入0.4 mol (50.4 g) ME,升温至95℃反应2 h,反应完成后过滤、洗涤,然后将其放入80℃烘箱烘干。

第三步,合成MPAP。将合成的MDAP加入旋转管式炉中高温脱水缩合反应。工艺条件为氮气保护,脱水温度300℃,脱水时间4 h。

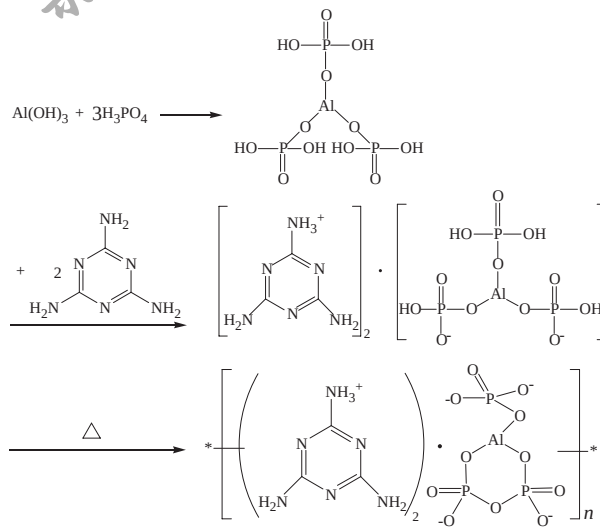


图1 阻燃剂MPAP的合成路线

1.4 无卤阻燃GFPA66制备

按表1的配方将PA66, GF, 阻燃剂ADP, MPAP, MPP加入到高速混合机中混合均匀后,通过双螺杆挤出机挤出造粒。挤出温度控制在260~280℃,主机转速300 r/min。将挤出后得到的粒料经干燥后,通过注塑机注塑成标准试样,注塑温度为280℃、注射压力为110 MPa。

1.5 测试与表征

(1) 阻燃剂的表征。

表 1 无卤阻燃 GFPA66 各组分质量分数

配方编号	PA66	GF	ADP	MPAP	MPP
1	70	30			
2	65	30	5		
3	60	30	10		
4	55	30	15		
5	55	30	10	5	
6	55	30	5	10	
7	55	30	10		5
8	55	30	5		10

FTIR 测试: 采用 KBr 压片, 测试时的扫描范围为 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

TG 测试: 在 60 mL/min 的氮气气氛下将试样从 40°C 升至 700°C , 升温速率 10°C/min 。

(2) 复合材料性能测试。

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率 50 mm/min ;

缺口冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试;

阻燃性能按 GB/T 11020-2005 测试。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂的 FTIR 谱图

图 2 为 ME, MDAP 和 MPAP 的 FTIR 谱图。由图 2 可知, 反应前后化合物的谱图发生了显著变化, ME 在 1650 cm^{-1} 处的 C=N 伸缩振动峰及 1549 cm^{-1} 处的 C-N 伸缩振动峰, 为三嗪环结构特征吸收峰, 在 MDAP 和 MPAP 中的 1670 cm^{-1} 及 1508 cm^{-1} 处依然存在。与 ME 在 $3000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处尖锐的 NH_2 吸收峰相比, MDAP 和 MPAP 在该频率范围的吸峰明显变宽, 这是典型的 NH_3^+ 伸缩振动峰^[15]。MDAP 在 1119 cm^{-1} 处 P=O 伸缩振动峰在 MPAP 中依然存在。MDAP 在 952 cm^{-1} 处 P-OH 伸缩振动峰在 MPAP 中消失, 同时 MPAP 在 887 cm^{-1} 处出现了一个明显的峰, 为 P-O-P 的伸缩振动峰^[16]。因此可以判定 MPAP 为图 1 的目标产物。

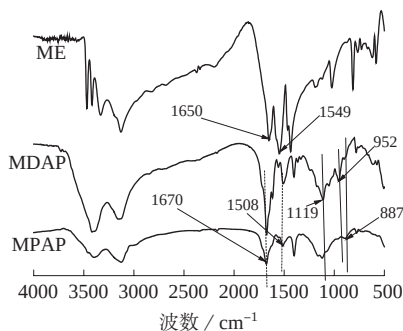


图 2 ME, MDAP 和 MPAP 的 FTIR 谱图

2.2 阻燃剂的热稳定性

PA66 加工温度高达 270°C , 同时在加工过程中还存在力的相互作用 (如双螺杆螺杆之间剪切力、注塑过程中与料筒之间的摩擦等), 因此对阻燃剂的热稳定性要求非常高^[17]。图 3 为 MPAP 和 MPP 的 TG 曲线, 相关数据见表 2。从图 3 和表 2 可以看到, 阻燃剂 MPAP 和 MPP 在 300°C 之前都非常稳定, MPP 初始分解温度 (定义为分解时质量损失 5% 时的温度) 为 342°C , MPAP 热稳定性能更为优异, 初始分解温度达 349°C , 说明阻燃剂 MPAP 能够满足 PA66 苛刻的加工条件要求。对比阻燃剂残炭率发现, 在 700°C 时, MPP 残炭率为 28.9%, 而 MPAP 的残炭率高达 43.6%。这说明 MPAP 由于磷、氮、铝三种阻燃元素的协同作用促使其成炭效率更高, 凝聚相阻燃效果更佳。

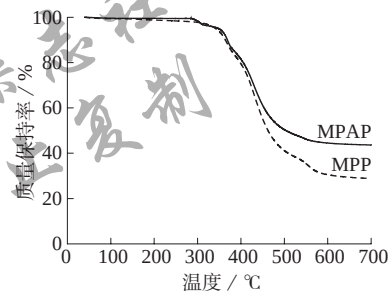


图 3 阻燃剂 MPAP 和 MPP 的 TG 曲线

表 2 阻燃剂 MPAP 和 MPP 的 TG 数据

阻燃剂	初始分解温度 / $^\circ\text{C}$	700°C 残炭率 / %
MPAP	349	43.6
MPP	342	28.9

2.3 复合材料阻燃性能和力学性能

将 MPAP, MPP 与 ADP 按表 1 配比添加到 GFPA66 中制备成复合材料, 研究无卤阻燃 GFPA66 的阻燃性能和力学性能, 结果见表 3。

表 3 无卤阻燃 GFPA66 的阻燃性能和力学性能

配方编号	阻燃等级	燃烧时间 (t_1/t_2)/s	是否滴 落引燃	拉伸强度 / MPa	缺口冲击强 度 / ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
1	NR	不熄灭	否	174	17.2
2	NR	4.0 / 53.2	否	162	16.3
3	V-1	2.1 / 12.7	否	163	15.2
4	V-0	0.5 / 2.7	否	152	14.7
5	V-0	0.8 / 2.3	否	147	14.8
6	V-1	1.7 / 14.5	否	139	14.5
7	V-0	1.1 / 7.2	否	145	14.3
8	V-1	2.3 / 18.7	否	140	13.9

注: NR 代表未通过垂直燃烧测试, t_1, t_2 分别为第一次供火和第二次供火后的燃烧时间。

从表 3 可以发现, GFPA66 属于易燃高分子材料, 垂直燃烧测试时会一直持续燃烧。单独添加阻燃剂 ADP 可以提高 GFPA66 的阻燃性能, 燃烧速

度减缓,且火焰持续时间有所下降。当ADP质量分数达到10%时,第一次供火后,3号试样会迅速熄灭,只是第二次供火后,试样燃烧时间偏长,均在10~20 s内熄灭,故只能达到V-1级;当ADP质量分数达到15%时,4号试样垂直燃烧等级可达到V-0级。同时,阻燃剂总质量分数为15%、其中ADP质量分数为10%时,复合添加5%的成本更低的MPAP和MPP,同样可使材料(5号和7号)垂直燃烧等级达到V-0级,说明阻燃剂MPAP和MPP均与ADP存在协同效应。从燃烧时间上看,添加MPAP的材料(5号)比添加MPP的材料(7号)更短,说明MPAP与ADP的协同效果更优。但从表3可以看出,在协同体系中,MPAP与MPP的添加量不宜过大,当ADP质量分数降低至5%,而MPAP和MPP的质量分数为10%时,6号和8号材料阻燃等级均降低至V-1级。

控制GF质量分数在30%,研究了阻燃剂的加入对阻燃材料拉伸和冲击性能的影响,结果见表3。从表3可以看出,未添加阻燃剂的GFPA66拉伸强度为174 MPa,缺口冲击强度达到17.2 kJ/m²。添加阻燃剂使所得体系的力学性能都会有一定程度的下降,当阻燃剂总质量分数为15%时,添加纯ADP的试样以及添加ADP复配MPAP和MPP的试样拉伸强度及缺口冲击强度降幅均不超过20%,仍维持在较高的水平。当ADP质量分数为10%,MPAP质量分数为5%时,其拉伸强度保持在147 MPa,缺口冲击强度达到14.8 kJ/m²,此时阻燃GFPA66材料依然具有较好的应用价值。

3 结论

(1) 成功合成了一种新型的聚合型三嗪类衍生物MPAP, FTIR表征结果表明合成的产物分子结构与目标产物一致。

(2) TG分析结果表明,MPAP的热稳定性能比MPP更优异,初始分解温度达349℃,能够满足PA66苛刻加工条件要求,同时MPAP在700℃的残炭率高达43.6%,具有优异的凝聚相阻燃效果。

(3) 阻燃测试结果表明,当ADP质量分数为10%,MPAP质量分数为5%时,协同阻燃效果最佳,垂直燃烧等级达到V-0级,与ADP质量分数为15%时的阻燃效果相同。

(4) 力学性能测试结果表明,当ADP质量分数为10%,MPAP质量分数为5%时,材料拉伸强度为147 MPa,缺口冲击强度为14.8 kJ/m²,具有应用

价值。

(5) 新合成的阻燃剂MPAP应用于协同阻燃GFPA66复合材料时,材料的阻燃性能和力学性能与添加MPP的材料相似,但MPAP的热稳定性和成炭率更高,相应材料的燃烧时间更短,因此与MPP相比,其应用范围可能更为广泛。

参考文献

- [1] Thomason J L, Vlug M A. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene:1.Tensile and flexural modulus[J]. Composites Part A, 1996, 27A:477-484.
- [2] Thomason J L, Groenewoud W M. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene:2.Thermal properties[J]. Composites Part A, 1996, 27A:555-565.
- [3] Thomason J L, Vlug M A, Shipper G, Krikort G L T. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene:Part 3.Strength and strain at failure[J]. Composites Part A, 1996, 27A:1 075-1 084.
- [4] 王悦音,马猛,王卫明,等. 无卤阻燃长玻纤增强尼龙66的制备及性能表征[J]. 塑料, 2017, 46(4):47-49.
Wang Yueyin, Ma Meng, Wang Weiming, et al. Preparation and characterization of halogen-free flame retardant long-glass fiber reinforced nylon 66[J]. Plastics, 2017, 46(4):47-49.
- [5] 王华巍. 无卤环保材料及其对连接器的影响[J]. 机电元件, 2010, 30(2):25-27.
Wang Huawei. Halogen-free environmental protection material and its effect on connector[J]. Electromechanical Components, 2010, 30(2):25-27.
- [6] Hu Y, Wang S, Ling Z, et al. Preparation and combustion properties of flame retardant nylon 6 / montmorillonite nanocomposite[J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2010, 288(3):272-276.
- [7] 胡志. 无卤阻燃抗静电PA6/GF复合材料的研制[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(2):35-38.
Hu Zhi. Preparation of halogen-free flame retarded antistatic glass fiber reinforced nylon 6 composite[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(2):35-38.
- [8] Braun U, Scharfel B. Flame retardance mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine cyanurate in glass-fibre reinforced poly(1,4-butylene terephthalate)[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2008, 293:206-217.
- [9] 杨丽,韩新宇,毕成良,等. 新型阻燃剂二乙基次膦酸铝的合成研究[J]. 化学试剂, 2011, 33(4):340-342.
Yang Li, Han Xinyu, Bi Chengliang, et al. Study on synthesis of new flame retardant aluminum diethylphosphonate[J]. Chemical Reagent, 2011, 33(4):340-342.

(下转第144页)

- 120(7):1 336–1 346.
- [15] Rivière L, et al. *European Polymer Journal*, 2016, 85:115–125.
- [16] Loeblein M, et al. *ACS Nano*, 2017, 11(2):2 033–2 044.
- [17] Wang Lei, et al. *Carbon*, 2019, 141:506–514.
- [18] Seshadri I, et al. *Nanotechnology*, 2016, 27(17).doi:10.1088/0957-4484/27/17/175601.
- [19] Feng Changping, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(30):19 732–19 738.
- [20] Chen Hongyu, et al. *Progress in Polymer Science*, 2016, 59:41–85.
- [21] Wang Tun, et al. *Materials Science & Engineering C:Materials for Biological Applications*, 2017, 72:62–68.
- [22] Li An, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2017, 101:108–114.
- [23] Chen Jingjing, et al. *High Performance Polymers*, 2016, 29(5): 585–594.
- [24] Wu Hang, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(24): 8 626–8 632.
- [25] Vannini M, et al. *Polymer Testing*, 2018, 67:84–91.
- [26] Wei Pingfu, et al. *Composites Science and Technology*, 2017, 153:151–159.
- [27] Iqbal M Z, et al. *Polymer*, 2016, 98:143–155.
- [28] Thakur V K, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(12):9 349–9 356.
- [29] Lee T, et al. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(11):3 785–3 796.
- [30] Alam F E, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(13): 6 164–6 169.
- [31] Scaffaro R, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308:1 034–1 047.
- [32] Duan Xiaochao, et al. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 2018:1–9.
- [33] Cho B G, et al. *Carbon*, 2018, 140:324–337.
- [34] Kim J, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2017, 114:445–456.
- [35] Selke S E, et al. *Plastics packaging:Properties, processing, applications, and regulations*[M]. 3rd ed. [S.l.]:Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2016.
- [36] Doudou B B, et al. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2016, 21(3):233–251.
- [37] Liu Hongyu, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2017, 114: 339–347.
- [38] Kim S G, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2016, 92:307–314.
- [39] Wang Hualin, et al. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(3):732–739.
- [40] Ren Penggang, et al. *Polymer Testing*, 2017, 58:173–180.
- (上接第 128 页)
- [10] 许国志,谷晓昱,张胜.含磷阻燃剂与硼酸锌协效阻燃聚酰胺 11 的研究[J].*中国塑料*, 2015, 29(7):92–95.
- Xu Guozhi, Gu Xiaoyu, Zhang Sheng. Synergism between phosphorus flamae retardant and zinc borate on the flame retardancy of polyamide 11[J]. *China Plastics*, 2015, 29(7):92–95.
- [11] 肖媛芳,许家友,邓海铭.MCA–ADEPH 磷–氮协同阻燃剂的制备及其对 PA6 阻燃性能的影响[J].*功能材料*, 2016, 48(6):165–170.
- Xiao Yuanfang, Xu Jiayou, Deng Haiming. Preparation of phosphorus-nitrogen synergistic flame retardant MCA–ADEPH and its effects on flame retardancy of PA6[J]. *Journal of Functional Materials*, 2017, 48(6):165–170.
- [12] 潘玉琴,刘媛,孔霞.PBT / AlPi / MPP / CB 复合材料结晶及流变性能研究[J].*塑料科技*, 2017, 45(2):25–29.
- PanYuqin, Liu Yuan, Kong Xia. Study on crystallization and rheological properties of PBT / AlPi / MPP / CB composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2017, 45(2):25–29.
- [13] 吴长波,张永,丁超,等.湿热老化对二乙基次膦酸铝阻燃增强 PA66 的影响研究[J].*塑料工业*, 2018, 46(8):95–99.
- Wu Changbo, Zhang Yong, Ding Chao, et al. Study on the influences of hydrothermal aging on halogen-free flame-retarded glass fiber reinforced PA66 composite[J]. *China Plastics Industry*, 2018, 46(8):95–99.
- [14] 蔡淑容,杨娜,王进.二乙基次膦酸铝 / 三聚氰胺聚磷酸盐复配阻燃三元乙丙橡胶的性能[J].*合成橡胶工业*, 2014, 37(5):390–394.
- Cai Shurong, Yang Na, Wang Jin. Properties of ethylene propylene diene monomer flame retarded with aluminium diethylphosphinate / melamine polyphosphate[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2014, 37(5):390–394.
- [15] 于志远,彭治汉.高热稳定性三聚氰胺聚磷酸盐的合成[J].*合成化学*, 2017, 25(1):76–79.
- Yu Zhiyuan, Peng Zhihan. Synthesis of high heat-resistant melamine polyphosphate[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2017, 25(1):76–79.
- [16] 钟志强,胡志,梅青.三聚氰胺聚磷酸盐的合成及其阻燃聚丙烯的性能[J].*工程塑料应用*, 2018, 46(3):122–126.
- Zhong Zhiqiang, Hu Zhi, Mei Qing. Synthesis of melamine polyphosphate and properties of flame retardant polypropylene[J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(3):122–126.
- [17] 李辉,王旭华,孙建军,等.阻燃增强增韧尼龙 66 的制备及工艺研究[J].*工程塑料应用*, 2012, 40(6):49–53.
- Li Hui, Wang Xuhua, Sun Jianjun, et al. Preparation and technology of flame retardant reinforced toughening nylon 66 composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(6):49–53.