

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.06.021

勃姆石 /MPP 二元协效 AlPi 阻燃 PA66 / GF 复合材料研究

吴长波^{1,2,3}, 张永¹, 易新^{1,3}, 王丰², 黄牧^{1,3}, 周华龙^{1,3}, 胡泽宇², 丁超²

(1. 上海金发科技发展有限公司, 上海工程塑料功能化技术研究中心, 上海 201714 ;

2. 金发科技股份有限公司, 塑料改性加工国家工程实验室, 广州 510520 ; 3. 江苏金发科技新材料有限公司, 江苏苏州 215300)

摘要: 采用勃姆石部分替代传统的三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP) 构成二元协效剂, 与二乙基次膦酸铝 (AlPi) 复配协效阻燃尼龙 66 (PA66)/ 玻璃纤维 (GF) 复合材料。勃姆石的引入对复合材料的力学性能影响较小, 但是能显著提高流动性, 提高材料的可加工性。采用勃姆石 1 : 1 替代 MPP 后, 复合材料的阻燃性能并没有显著提升, 但是部分替代 MPP 后, 锥形量热和垂直燃烧测试结果均显示, 复合材料的阻燃性能提升明显, 热释放速率峰值 (pHRR) 由 279.4 kW/m² 降低至 158.6 kW/m², 垂直燃烧阻燃等级由 V-1 级提高至 V-0 级。扫描电子显微镜 (SEM) 结果表明, 勃姆石和 MPP 构成二元协效体系, 能够提高材料的成炭性能以及炭层的致密度。在相同的阻燃效率条件下, 勃姆石和 MPP 二元协效能够降低 MPP 和 AlPi 的用量, 体现出良好的经济性。同时, 勃姆石的部分引入能够减少材料在湿热老化过程中阻燃剂的析出数量。

关键词: 尼龙 66 ; 勃姆石 ; 阻燃性能 ; 二乙基次膦酸铝 ; 湿热老化**中图分类号:** TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)06-0112-06

Study on AlPi Flame Retarded PA66 / GF Composites with Binary Synergist of Boehmite and MPP

Wu Changbo^{1,2,3}, Zhang Yong¹, Yi Xin^{1,3}, Wang Feng², Huang Mu^{1,3}, Zhou Hualong^{1,3}, Hu Zeyu², Ding Chao²

(1. Shanghai Engineering Research Center of Functionalizing Plastics, Shanghai Kingfa Sci. & Tech. Dvpt. Co., Ltd., Shanghai 201714 ;

2. Plastic Modification and Processing of Product Research and Development Center, Kingfa Sci. & Tech. Co., Ltd., Guangzhou 510520, China ;

3. Jiangsu Kingfa Sci. & Tech. Advanced Materials Co., Ltd., Suzhou 215300)

Abstract : Combining with melamine polyphosphate (MPP), the boehmite was used to partly replace MPP as synergists of aluminum diethylphosphinate (AlPi) to improve the flame retardancy of nylon 66 (PA66) / glass fiber (GF) composites. The addition of boehmite has less influence on the mechanical properties of PA66 / GF composites, but can enhance the fluidity of the material, resulting in better molding performance. The flame retardancy of composite keep changeless while replaced the MPP with boehmite at the mass ratio of 1 : 1, however, when partly replaced MPP with boehmite, the results of cone calorimeter and vertical combustion show that binary synergists of boehmite and MPP can enhance the solid phase flame retardancy of composites, the peak heat release rate is reduced by 158.6 kW/m² from 279.4 kW/m², the flame retardant rating is improved to V-0 from V-1. The scanning electron micro (SEM) results show that binary synergist of boehmite and MPP can improve charring process and compactness of char layer. Binary synergist of boehmite and MPP can reduce the dosage of MPP and AlPi while keep the flame retardancy constant, which shows great efficiency. Besides, the addition of boehmite can reduce the precipitation of flame retardants in composites after hydrothermal aging.

Keywords : nylon 66 ; boehmite ; flame retardancy ; aluminum diethylphosphinate ; hydrothermal aging

玻纤增强尼龙 66 (PA66 / GF) 的力学性能、耐化学药品性能和耐热性能优异, 在众多工业领域中

具有良好的应用前景。但是阻燃性能差一直是限制其应用的致命缺陷, 尤其在电子电气领域^[1-3]。

通讯作者: 吴长波, 博士, 主要从事高分子材料改性工作 E-mail : wuchangbo@kingfa.com.cn

收稿日期: 2019-04-09

引用格式: 吴长波, 张永, 易新, 等. 勃姆石 /MPP 二元协效 AlPi 阻燃 PA66 / GF 复合材料研究 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(6) : 112-117.

Wu Changbo, Zhang Yong, Yi Xin, et al. Study on AlPi flame retarded PA66 / GF composites with binary synergist of boehmite and MPP[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6) : 112-117.

二乙基次膦酸铝 (AlPi) 是一种出色的无卤有机磷阻燃剂,其具有较高的热稳定性和电性能,较低烟密度和密度,使之成为 PA66 的一种理想型无卤阻燃剂。通过和少量的三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP) 复配使用后,由于协效阻燃效应,阻燃效率大大提高。MPP 协效 AlPi 阻燃 PA66/GF 在近年兴起的新能源汽车、充电桩周边、电子电气等领域被广泛应用^[4-5]。而随着终端产品小型化和薄壁化的发展,对 PA66/GF 的阻燃效率、力学性能和可加工性等均提出了更高的要求。近年来,寻求更高效的 AlPi 的阻燃协效剂一直是非常重要的研究方向。如笔者的前期工作中,通过引入缩合膦酸铝和 AlPi 复配,阻燃 PA66/GF 垂直燃烧时间明显缩短^[6];向体系中引入成炭性能良好的芳香族树脂,能够显著提高 PA66 的成炭能力,阻燃性能提升明显^[7];其它的阻燃协效剂如蒙脱土、氢氧化铝、三聚氰胺氰尿酸盐等能够不同程度地降低材料的热释放速率 (HRR),使材料的阻燃等级提升至 V-0 级^[8-9]。但是上述材料不同程度地存在热稳定性差、影响力学性能或成本高等不利于产业化的因素,综合应用效果并不理想。另一方面,笔者前期的工作也显示^[6-7],阻燃 PA66/GF 在湿热环境中使用时, MPP 存在严重的阻燃剂析出行为,这对电性能和阻燃性能都会产生极大的负面影响,因此寻找新的高效 MPP 替代物仍然是一个非常重要的研究方向。

勃姆石的主要成分为 AlOOH ,其热稳定性较好^[10-12],在受热过程中一方面会分解产生水蒸气,吸收大量热量,稀释可燃性气体;另一方面能够生产 Al_2O_3 覆盖在材料的表面,起到隔热、隔氧的作用^[13],因此经常被用作阻燃剂使用。Cai Yuhuang 等^[14]研究表明,在聚乙烯醇 (PVAL) 中使用 37.5% 的勃姆石能将极限氧指数 (LOI) 提升至 30%。S. Hamdani-Devarennnes 等^[15]的研究显示,勃姆石能够强化 PVAL 的成炭作用,提高固相阻燃作用。而在环氧树脂中引入 10% 勃姆石后,能够显著提高材料的热稳定性,同时材料的 LOI 能够提升 100%^[16]。在尼龙体系中, J. Alongi 等^[17]采用熔融挤出法制备勃姆石质量分数为 2% 的 PA6/勃姆石复合材料,材料的 LOI 增加了 7.0%。罗观晃等^[18]则向 PA66 体系中填充 50% 的勃姆石,可提高材料的热导率至 $0.75 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,同时材料的阻燃等级达到 V-0 级。上述研究人员均采用较大的勃姆石添加量来提升材料的阻燃性能。

笔者向 AlPi 阻燃 PA66/GF 复合材料中引入少量勃姆石,考察了 PA66/GF 力学性能的变化,同时采用垂直燃烧和锥形量热综合考察其对阻燃效率的影响和作用机理,并采用燃烧试样在温度 85°C 、相对湿度为 85% 湿热老化条件下评估阻燃剂的析出行为。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66 树脂: EP-158, 相对黏度 2.68 ± 0.5 , 浙江华峰新材料有限公司;

AlPi: OP 1230, 克莱恩公司;

MPP: MELAPUR200 70, BASF 公司;

GF: ECS301HP-3-H, 重庆国际复合材料有限公司;

勃姆石: BG-601H5, 安徽壹石通材料科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: STS-35 型, 南京科倍隆机械有限公司;

注塑机: HTF86/TJ 型, 中国海天塑料机械有限公司;

湿热老化箱: KTHA-415TBS 型, 庆声电子科技有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-3400N 型, 日本 Hitachi 公司;

锥形量热仪: FTT 007 型, 英国 FTT 公司;

水平-垂直燃烧箱: HVR-3H 型, 广州先河技术工程有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: 200 F3 型, 德国 NETZSCH 公司;

万能试验机: CMT6103 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: BPI-5.5STAC 型, 德国 Zwick/Roell 公司;

熔体流动速率 (MFR) 测试仪: BMF-003 型, 德国 Zwick/Roell 公司。

1.3 样品制备

表 1 为勃姆石/MPP 二元协效 AlPi 阻燃 PA66/GF 复合材料配方。按照表 1 配方将阻燃剂和树脂混合均匀,采用双螺杆挤出机经过挤出、水冷、风干、切粒,整个过程保持 25% GF 侧喂料。挤出工艺: 转速为 $350 \text{ r}/\text{min}$, 从一区至模头的温度依次为 160, 260, 260, 250, 220, 210, 200, 200, 200, 210, 230,

260℃。将粒料在120℃鼓风干燥箱中烘6 h,然后注塑成标准ISO测试样品,注塑温度260℃。

表1 勃姆石/MPP二元协效AlPi阻燃

PA66 / GF 复合材料配方					%
材料	样品编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	
PA66	59	59	59	63	
AlPi	12	12	12	8	
MPP	4		2	2	
勃姆石	0	4	2	2	
GF	25	25	25	25	

1.4 性能测试

拉伸强度按照ISO 527-2:2012测试,拉伸速度为10 mm/min;

弯曲强度按照ISO 178:2010测试,弯曲速度为2 mm/min;

悬臂梁缺口及无缺口冲击强度按照ISO 180-2016测试,采用A类缺口;

垂直燃烧性能按照ASTM D3801-2010测试,样品尺寸为125 mm×13 mm×1.0 mm;

MFR按照ISO 1133-2011测试,测试条件为280℃/2.16 kg;

锥形量热测试按照ISO 5660-1-2015进行,样品尺寸为100 mm×100 mm×3 mm,辐照强度为50 kW/m²,环境温度为25℃,相对湿度为55%;

湿热老化测试:样品尺寸为125 mm×13 mm×1.0 mm,温度为85℃,相对湿度为85%,老化时间为300 h;

SEM分析:经喷金处理,对垂直燃烧性能及锥形量热测试后样品的表面形貌进行分析,加速电压为15 kV。

2 结果与讨论

2.1 勃姆石含量对阻燃复合材料力学和流动性能的影响

勃姆石/MPP二元协效AlPi阻燃PA66/GF复合材料的力学性能列于表2。

表2 不同阻燃复合材料的力学性能

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
拉伸强度/MPa	129.1	127.5	125.2	126.5
悬臂梁缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	9.3	7.8	6.6	6.3
悬臂梁无缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	55.5	48.4	43.5	41.9
弯曲强度/MPa	194.7	196.2	191.7	197.5
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	16.02	23.67	26.74	24.10

由表2可以看出,当采用传统复配体系时,阻燃复合材料样品(1[#]样品)的力学性能水平较高。当采用勃姆石1:1替换MPP时,阻燃复合材料样品(2[#]样品)的拉伸性能几乎不变,悬臂梁缺口冲击强

度由9.3 kJ/m²降低至7.8 kJ/m²,悬臂梁无缺口冲击强度由55.5 kJ/m²降低至48.4 kJ/m²,这可以归因于勃姆石的粒径以及表面处理程度的影响,合适的粒径以及较好的表面处理能够起到补强的作用,同时提高和树脂的相容性。当AlPi和MPP体系中添加2%的勃姆石时,阻燃复合材料样品(3[#]样品)的拉伸强度和弯曲强度和1[#]样品几乎相当,但是缺口冲击强度由9.3 kJ/m²下降至6.6 kJ/m²,无缺口冲击强度由55.5 kJ/m²下降至43.5 kJ/m²,勃姆石的引入对冲击强度具有一定的负面影响。减少AlPi的比例至8%时,阻燃复合材料样品(4[#]样品)的拉伸强度和弯曲强度仍然保持较高的水平,这是由于材料中粉体比例降低导致材料的力学性能提高。

MFR是衡量材料可加工性的重要指标,特别是在不断小型化和轻量化趋势下的电子电气行业中,拥有更高流动性意味着可以加工更小、更薄的产品。传统的AlPi复配MPP阻燃PA66/GF的MFR为16.02 g/(10 min),但是当采用勃姆石部分替代MPP后,阻燃复合材料样品(3[#]样品)的MFR提高至26.74 g/(10 min),提升了67%,这对于拓宽材料的使用范围具有较大的意义。

2.2 勃姆石含量对阻燃复合材料阻燃性能的影响

通过垂直燃烧测试评估阻燃复合材料的阻燃性能,结果列于表3。

表3 不同阻燃复合材料的垂直燃烧性能

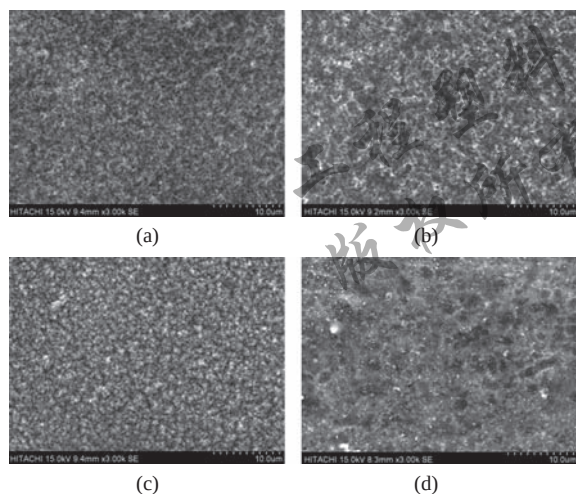
项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
平均燃烧时间(t ₁ +t ₂)/s	14.5±3.0	16.7±3.1	7.2±2.3	13.9±3.4
阻燃等级	V-1	V-1	V-0	V-1

注:本生灯对样品施加火焰10 s后移开,样品持续燃烧的时间记作t₁,之后再次向样品施加火焰10 s后移开,样品持续燃烧的时间记作t₂;为了保证数据的准确性,每组样品测试10根样品,取平均燃烧时间(t₁+t₂)。

由表3可以看出,当AlPi和MPP阻燃剂复配时,阻燃复合材料样品(1[#]样品)的平均燃烧时间为14.5 s,将MPP等量替换为勃姆石,阻燃复合材料样品(2[#]样品)的平均燃烧时间为16.7 s,阻燃等级保持V-1级不变。勃姆石1:1替换MPP时,并未显示出更高效的阻燃效率,但是当体系中存在2% MPP和2%勃姆石时,阻燃复合材料样品(3[#]样品)的平均燃烧时间降低至7.2 s,降幅为50.3%,阻燃等级由V-1级提升至V-0级,表现出非常高效的阻燃性能。保持勃姆石与MPP比例不变,减少AlPi的比例至8%,阻燃复合材料样品(4[#]样品)的平均

燃烧时间延长至 13.9 s,这和 1[#] 样品的燃烧时间几乎相当,勃姆石和 MPP 二元协效剂能够减少阻燃剂 AlPi 和 MPP 的用量,而不降低阻燃性能,表现出较高的经济性。

为了研究勃姆石对阻燃复合材料垂直燃烧性能的影响,采用 SEM 对垂直燃烧性能测试后的阻燃复合材料样品表面炭层形貌进行表征,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,在 AlPi 和 MPP 复配体系中,阻燃复合材料样品 (1[#] 样品) 的炭层结构相对疏松,但是采用勃姆石替换 MPP 后,阻燃复合材料样品 (2[#] 样品) 表层的炭层结构变得更加疏松。当体系中 MPP 和勃姆石含量均为 2% 时,阻燃复合材料样品 (3[#] 样品) 的炭层致密度明显提高,说明勃姆石和 MPP 二元协效能够提高材料的成炭性能,提高阻燃效率,这和垂直燃烧性能测试结果一致。当降低 AlPi 的比例至 8% 后,阻燃复合材料样品 (4[#] 样品) 炭层的致密度降低显著,这是由于磷酸盐含量降低导致的。



a—1[#] 样品; b—2[#] 样品; c—3[#] 样品; d—4[#] 样品

图 1 垂直燃烧性能测试后不同阻燃复合材料样品表面形貌的 SEM 照片

另一种能够非常有效评估阻燃复合材料阻燃性能的手段是锥形量热法,能够反映出阻燃机理的变化。图 2、图 3 分别给出了不同阻燃复合材料在 50 kW/m² 辐照强度条件下的热释放速率 (HRR) 和总热释放量 (THR) 曲线,具体测试数据列于表 4。

由图 2、图 3 和表 4 可以看出,当 AlPi 复配 MPP 时,在热和氧的综合作用下,阻燃复合材料样品 (1[#] 样品) 热氧降解产生大量可燃气体,迅速燃烧产生第一个高强度且尖锐的热释放速率峰值 (pHRR)。随后阻燃剂 AlPi 和 MPP 反应成炭覆盖在

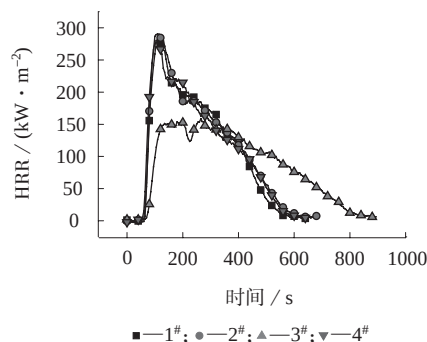


图 2 不同阻燃复合材料的 HRR 曲线

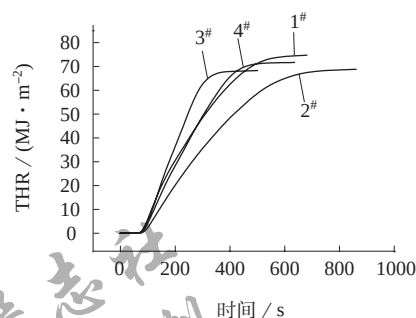


图 3 不同阻燃复合材料的 THR 曲线

表 4 不同阻燃复合材料的锥形量热测试数据

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
TTI/s	38	39	48	31
pHRR/(kW·m ⁻²)	279.4	290.2	158.6	280.4
THR/(MJ·m ⁻²)	74.7	70.5	69.4	72.6
(TSR/TML)/g ⁻¹	105.9	118.9	87.1	95.1

注: TTI 为引燃时间, pHRR 为热释放速率峰值, TSR/TML 为总烟释放量/总质量损失,即单位质量损失材料的生烟量。

材料的表面,降低了热量的释放速率。但是此时的炭层强度和致密性欠佳,近表层材料在热和氧的作用下仍然会持续剧烈降解并燃烧,对应第二个放热峰,但是该放热峰相对较弱。随着燃烧过程的持续,炭层质量和厚度不断提高,隔热隔氧的能力不断增大,阻燃性能持续提高, HRR 持续降低,这与文献 [19] 的研究结果一致。当采用勃姆石替换 MPP 后,阻燃复合材料样品 (2[#] 样品) 的 HRR 曲线的双峰依然存在, pHRR 由 279.4 kW/m² 升高至 290.2 kW/m²,对阻燃性能稍有负面影响,而 THR 达到平衡的时间较 1[#] 样品偏长,说明单独的勃姆石和 AlPi 成炭速率快一些,但是炭层质量比 1[#] 样品差。对比 3[#] 样品与 1[#] 样品和 2[#] 样品, HRR 曲线双峰依然存在,但是 pHRR 降低至 158.6 kW/m²,说明成炭迅速且炭层的阻隔效应变强,固相阻燃明显增强。当降低 AlPi 的使用比例后,阻燃复合材料样品 (4[#] 样品) 的 pHRR 和 THR 介于 1[#] 样品和 3[#] 样品之间,表现出较好的经济实用性。采用勃姆石和 MPP 共同作

剂能够减少 AlPi 和 MPP 的用量。

(3) 采用勃姆石部分替代 MPP, 对 AlPi 阻燃剂的析出并无影响, 但是能够有效减少 MPP 阻燃剂在湿热老化过程中的析出数量, 对于提升材料的稳定性、延长材料的使用寿命具有非常重要的意义。

参考文献

- [1] Luo Dian, Duan Wenfeng, Liu Yuan, et al. Melamine cyanurate surface treated by nylon of low molecular weight to prepare flame-retardant polyamide 66 with high flowability[J]. Fire and Materials, 2019, 43:323–31.
- [2] Chen Jun, Wu Wei, Chen Chuan, et al. Toughened nylon66 / nylon6 ternary nanocomposites by elastomers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115:588–598.
- [3] Kundu C K, Wang Wei, Zhou Shun, et al. A green approach to constructing multilayered nanocoating for flame retardant treatment of polyamide 66 fabric from chitosan and sodium alginate[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 166:131–138.
- [4] Li Yuanyuan, Liu Ke, Xiao Ru. Preparation and characterization of flame-retarded polyamide 66 with melamine cyanurate by in situ polymerization[J]. Macromolecular Research, 2017, 25:779–785.
- [5] Matsunaga T, Sato Y, Goda K. Major cause of strength improvement of a ramie / PA composite with low fiber contents[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2018, 1:93–98.
- [6] 吴长波, 郑一泉, 金雪峰, 等. 综合磷酸铝在二乙基次磷酸铝阻燃 PA66 / GF 材料中应用评估 [J]. 合成材料老化与应用, 2018, 47(5):15–18, 35.
Wu Changbo, Zheng Yiquan, Jin Xuefeng, et al. The application assessment of aluminium phosphate used in aluminium diethyl phosphonate flame retarded PA66 / GF composite[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2018, 47(5):15–18, 35.
- [7] 吴长波, 张永, 丁超, 等. 湿热老化对二乙基次磷酸铝阻燃增强 PA66 的影响研究 [J]. 塑料工业, 2018(8):95–99, 115.
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(8):95–99, 115.
- [8] 薛妮娜, 姜宏伟. 二乙基次磷酸铝协效氢氧化铝阻燃 EVA 的研究 [J]. 绝缘材料, 2010, 43(3):16–19.
Xue Nina, Jiang Hongwei. Study and preparation of EVA composites with non-halogen and high efficient flame retardancy[J]. Insulating Materials, 2010, 43(3):16–19.
- [9] 李胜男, 郑洋洋, 赵井博. 二乙基次磷酸铝的合成及其协同阻燃软线材料研究 [J]. 塑料工业, 2018, 46(4):138–141.
Li Shengnan Zheng Yangyang, Zhao Jingbo, et al. Synthesis of aluminium salts of diethyl phosphinic acid and its synergistic effect on flame retardant thermalplastic elastomer[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(4):138–141.
- [10] Karger-Kocsis J, Lendvai L. Polymer / boehmite nanocomposites: A review[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135:45 573–45 604.
- [11] Huang Pei-Hsuan, Chang Shinn-Jen, Li Chia-Chen, et al. Boehmite-based microcapsules as flame-retardants for lithium-ion batteries[J]. Thermochimica Acta, 2017, 228:597–603.
- [12] Ghamari M, Farzi G. Surface morphology of PMMA / boehmite hybrid nanostructures prepared via facile one-pot process[J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2017, 123:508–516.
- [13] 王娜, 赵莹, 朱明, 等. 勃姆石阻燃改性 PP 复合材料的制备及性能研究 [J]. 塑料科技, 2017, 45(11):36–40.
Wang Na, Zhao Ying, Zhu Ming, et al. Study on Properties of Boehmite Flame Retardant Modified PP Composites and Its Preparation[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(11):36–40.
- [14] Cai Yuhuang, Zhao Mengmeng, Wang Henti, et al. Synthesis and properties of flame-retardant poly(vinyl alcohol) / pseudo-boehmite nanocomposites with high transparency and enhanced refractive index[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 99:53–60.
- [15] Hamdani-Devarenes S, El Hage R A, Dumazert L, et al. Water-based flame retardant coating using nano-boehmite for expanded polystyrene (EPS) foam[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 99:32–46.
- [16] Sun Tao, Zhuo Qin, Chen Yingpu, et al. Synthesis of boehmite and its effect on flame retardancy of epoxy resin[J]. High Performance Polymers, 2014, 27:100–104.
- [17] Alongi J, Poskovic M, Visakh P M, et al. Cyclodextrin nano-sponges as novel green flame retardants for PP, LLDPE and PA6[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88:1 387–1 394.
- [18] 罗观晃, 冉进成, 刘典典, 等. 尼龙 66 / 勃姆石复合材料性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2015, 43(12):25–29.
Luo Guanhuang, Ran Jincheng, Liu Diandian, et al. Study on Properties of Nylon 66/Boehmite Composites[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(12):25–29.
- [19] Braun U, Schartel B, Fichera M A, et al. Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6, 6[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92:1 528–1 545.