

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.05.025

长玻纤增强热塑性复合材料阻燃改性及老化性能研究进展^{*}

吴述璐¹, 郭建兵¹, 王化银²

(1. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要:综述了近几年来长玻璃纤维(LGF)增强热塑性复合材料的发展现状,重点以聚丙烯为例,介绍了纤维含量、分布及纤维与基体之间相容性等因素对LGF增强热塑性复合材料性能的影响;重点以尼龙6为例,对LGF增强热塑性复合材料的阻燃改性及老化性能的相关研究进行了阐述。最后对未来LGF增强热塑性复合材料改性及抗老化研究的重点和方向进行了展望。

关键词:长玻璃纤维;热塑性复合材料;阻燃;老化

中图分类号:TQ323.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2017)05-0136-04

Research Progress of Flame Retardant Modification and Aging Performance on Long Glass Fiber Reinforced Thermoplastic Composites

Wu Shulu¹, Guo Jianbing¹, Wang Huayin²

(1. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China;

2. Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China)

Abstract: The recent development of long glass fiber (LGF) reinforced thermoplastic composites (LFT) were summarized, the effects of fiber content, distribution and compatibility between the fiber and matrix on the properties of LGF reinforced thermoplastic composites were introduced based on the polypropylene, the flame-retardant modification and aging properties of LGF reinforced thermoplastic composites were discussed taking nylon 6 for representative, and the emphases and directions of research on the modification and anti-aging of LGF reinforced thermoplastic composites were also reviewed.

Keywords: long glass fiber; thermoplastic composite; flame retardant; aging

随着科技的发展,工业对于具有良好力学性能和加工性能结构材料的需求日益扩大。在过去几十年,由于具有高的比强度、优异的加工性能和良好的化学稳定性等特点,塑料的发展十分迅速^[1]。但是,一般塑料的强度和硬度相对较低,极大地限制了它们在结构材料方面的应用。为了拓展塑料的应用范围,科研人员将增强体添加到塑料基体中,以期增加材料的强度和硬度等,使材料具备良好的力学性能和尺寸稳定性^[2-6]。长玻璃纤维(LGF)价格低廉,通常长度大于几个毫米,具有大的长径比、高的比强度、弹性模量、热稳定性以及较好的基体相容性,能够有效提高材料的强度、硬度、韧性和热稳定性等,是一种备受关注的增强体材料^[7]。LGF与传统塑料复合制备的LGF增强热塑性复合材料具有十分优异的性能,常作为工程材料广泛应用于汽车、建筑、航空航天等领域。

纤维长度是决定纤维增强复合材料性能的重要因素,但是关于长短纤维的概念并没有明确的定义。一般而言,短玻璃纤维(SGF)是指注塑试样中纤维长度为0.2~0.6 mm,

LGF的长度则大于0.6 mm,前者在受到外界破坏时以纤维断裂为主,后者则为纤维拔出。目前,SGF增强热塑性复合材料的研究应用已经十分广泛,它具备许多优异的性能,例如高的刚性和比强度、较低的热膨胀系数、良好的耐磨性以及较好的抗蠕变性等。然而,由于加工过后基体中纤维的长度较短,长径比低,因此以其作为增强体的复合材料在使用时会受到限制,阻碍了其在工业上的应用^[8]。相反,自从1985年商业化LGF增强热塑性复合材料的出现,LGF增强热塑性复合材料的研究就备受人们关注,尤其是在过去的十年间,LGF增强热塑性复合材料的制备技术发展十分迅速。与SGF增强热塑性复合材料相比,LGF增强热塑性复合材

^{*} 贵州省高层次创新型人才培养项目(黔科合人才[2015]4039号、[2016]5667号),贵州省优秀青年科技人才培养对象专项资金项目(黔科合人字[2015]26号),贵州省科技计划项目(黔科合重大专项字[2015]6005号,黔科合成果[2016]4524号)

联系人:郭建兵,研究员,主要从事聚合物的结构与性能研究

收稿日期:2017-02-16

料具有以下优势:(1) 高的冲击韧性(即使在低温条件下);(2) 较高的强度和硬度;(3) 具有安全的冲击失效模式;(4) 更好的耐高温性能;(5) 抗蠕变性和耐疲劳持久性好;(6) 较低的磨损特性;(7) 降低各向异性,尺寸稳定性好;(8) 良好的制品外观^[9]。然而,热塑性树脂在作为 LGF 增强热塑性复合材料基体时存在一定问题,由于热塑性树脂的分子量较高,不易与 LGF 发生浸润,需要设计特殊的浸渍模具对纤维和基体进行处理,增加了加工成本。目前最常见的作为 LGF 增强热塑性复合材料基体的树脂包括聚丙烯(PP)、聚酰胺(PA)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等,其中 PP 和 PA6 是目前应用十分广泛的两种热塑性树脂,具有代表性,笔者重点以这两种树脂为例,综述 LGF 增强热塑性复合材料的加工制备、阻燃改性以及老化性能等方面的研究情况。

1 LGF 增强热塑性复合材料的研究现状

由于 LGF 增强热塑性复合材料具有优异的力学性能,因此在过去几十年间其一直是结构材料领域研究的热点之一^[10-12]。注射成型是目前应用最为广泛的 LGF 增强热塑性复合材料成型的加工方式,但是,由于在注塑过程中螺杆的剪切作用会影响树脂基体中 LGF 的平均保留长度与分散分布情况,最终导致 LGF 增强热塑性复合材料的性能也有差异^[13]。因此,纤维长度与分布,以及纤维含量都是影响 LGF 增强热塑性复合材料性能的重要因素,同时作为一种纤维增强树脂, LGF 与树脂基体之间的界面粘结强度也对 LGF 增强热塑性复合材料的性能有着重要影响,而向复合体系中添加增容剂以改善玻纤与树脂之间界面关系是最为便捷和有效的手段之一。目前国内外关于上述因素对 LGF 增强热塑性复合材料性能的影响已有较多报道。J. L. Thomason^[14]在注塑制备 PP/LGF 复合材料过程中,研究了 LGF 质量分数在 0%~73% 范围变化时对 PP/LGF 复合材料拉伸性能的影响。实验表明,当纤维质量分数在 40%~50% 范围时,复合材料的拉伸强度可达 120 MPa,当纤维质量分数很高且接近 73% 时,此时复合材料的力学性能与未经纤维增强的基体材料相近,约为 30 MPa。同时发现随着纤维含量的增加,复合材料中纤维的平均长度呈线性减小趋势。

K. S. Kumar 等^[15]研究了 PP/LGF 复合材料中纤维长度、纤维含量、挤出造粒尺寸以及增容剂含量对于 PP/LGF 复合材料力学性能和基体中纤维形态的影响,计算了不同含量马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)添加后复合材料的界面剪切强度和临界纤维尺寸,当 PP-g-MAH 质量分数为 5% 时,临界纤维尺寸达到最小值,为 1.08 mm,界面剪切强度呈现最大值,为 26.94 MPa。他们认为, LGF 上的硅烷偶联剂和 PP-g-MAH 之间存在有效的结合键,当 PP-g-MAH 含量达到一定值时,这种结合键饱和,继续添加并不能影响界面

的粘接强度。同时,结果表明,当 PP-g-MAH 质量分数为 5% 时,相较于没有添加增容剂的体系,复合材料的拉伸强度提升了 10%;而当纤维质量分数增加 5% 时,复合材料的拉伸强度提升 15%,弯曲性能提升 13%,冲击强度的提升甚至达到 70%;形态学的研究也同样表明,当造粒尺寸为 9 mm 时,复合材料中纤维的平均长度达到最大值,为 1.25 mm,远大于临界纤维长度。

Guo Jianbing 等^[16]采用挤出注塑工艺制备出 PP/LGF 复合材料,研究了增容剂 PP-g-MAH 对于 PP/GF 复合材料界面相互作用的影响。结果表明:PP-g-MAH 的加入能够提升 PP/LGF 复合材料的力学性能。随着 PP-g-MAH 含量增加,复合材料的拉伸、弯曲和冲击性能均得到显著提升,当 PP-g-MAH 质量分数为 3.5% 时,复合材料的拉伸强度可达 135 MPa,弯曲强度可达 175 MPa。原因在于 PP-g-MAH 中 MAH 基团能够和改性后 LGF 表面上的 Si—OH 基团发生化学反应,形成稳定的化学键从而增强了 PP 与 LGF 之间的界面相互作用,有利于受力过程中力的传递。但当 PP-g-MAH 含量进一步增大时,复合材料的力学性能则缓慢降低。

Zhang Kaizhou 等^[17]研究了过氧化二异丙苯(DCP)引发剂和 MAH 的添加量对 PP/LGF 复合材料中增容剂 PP-g-MAH 含量以及复合材料力学性能、微观形貌的影响。结果显示:当 LGF 质量分数为 30% 时,MAH 与 DCP 的含量对 PP/MAH-g-PP/LGF 复合材料的性能影响很大。当 DCP 与 MAH 的含量比为 0.4 时,复合材料的力学性能最好,而且在此基础上,MAH 质量分数小于 0.8% 时,复合材料的力学性能随 MAH 的含量增加而逐渐增大,而当 MAH 质量分数超过 0.8% 时,复合材料的力学性能呈现下降趋势。当 MAH 质量分数为 0.8%,DCP 质量分数为 0.32% 时,PP 与 LGF 的界面粘接最紧密,复合材料显示出最好的力学性能。对应的动态力学分析展示出最高的储能模量和最低的力学损耗峰。Fu Xiang 等^[18]探讨了三种增容剂包括辛烷-乙烯共聚物(POE),MAH 接枝辛烷-乙烯共聚物(POE-g-MAH)以及 PP-g-MAH 对于基体中纤维平均长度、LGF 与 PP 界面粘结性能的影响。结果表明,增容剂的加入能够促使复合材料中纤维的平均长度增加。虽然 POE-g-MAH 和 PP-g-MAH 不利于纤维在 PP 基体中的取向和分散,但是它们能够促进 PP 与 LGF 之间形成强的界面粘结,提高复合材料的力学性能。增容剂对于界面粘结影响能力的大小为:PP-g-MAH > POE-g-MAH > POE。除此之外,复合材料中纤维的平均长度还与进料的粒径有关,随着进料粒径增加,纤维的平均长度增大。实验发现,尽管当进料的粒径为 3 mm 时纤维的取向度最好,但当进料粒径为 15 mm 时复合材料的拉伸强度最好,可达 80 MPa 以上。这说明复合材料中纤维的保留长

度对复合材料强度的影响大于纤维分布。

事实上, LGF 不仅对类似 PP 这样的热塑性树脂有增强作用, 其对一些热塑性弹性体的性能提升作用同样明显。Tao Zhaozeng 等^[7]以 POE 作为基体制备 POE/LGF 复合材料, 并对其力学性能、微观结构以及等温结晶过程进行了研究。实验结果显示, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度以及弯曲弹性模量都随着纤维含量的增加而增大, 当纤维质量分数为 40% 时, 相较于纯 POE, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度以及弯曲弹性模量分别提升了 172%, 325% 和 266%。原因是经加工后, LGF 的剩余纤维长度较高, 能够充分发挥纤维的增强作用。等温结晶过程分析表明, 由于纤维的非均匀成核特性使 POE 的结晶度提高, 但是由于纤维的添加对结晶生长存在空间限制作用, 因此结晶速率并未提高, 同时等温结晶过程中产生横向结晶, 有利于增强基体和纤维的粘接作用。

上述 LGF 增强复合材料大都是以一种树脂作为基体材料, 其实在一些塑料合金中引入 LGF, 其性能也可以得到明显改善。Guo Jianbing 等^[19]通过自行设计浸渍模具成功制备了 LGF 增强环氧树脂 (EP)/热塑性聚氨酯 (PUR-T)/聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 复合材料。他们发现, LGF 能够增加 PMMA 的脆性, 使得 PMMA/LGF 复合材料的加工极其困难, 因此可选用 PUR-T 作为增韧材料。研究发现, 在保持 LGF 和 EP 含量不变的情况下, 随着 PMMA 含量的增加, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度增大, 当 PMMA 的质量分数为 70% 时达到最大值, 分别为 92.3 MPa 和 148.5 MPa; 复合材料发生玻璃化转变对应的表观活化能增大, 当 PMMA 的质量分数为 70% 时, 表观活化能达到最大值, 为 473.76 kJ/mol, 同时发现 LGF 的加入可能会限制基体树脂分子链的运动, 从而使复合材料的脆性增大。热稳定性测试结果表明, 复合材料的最大失重速率随 PMMA 含量的减小而降低; 缺口冲击强度测试表明, 随着 PUR-T 含量的增加, 复合材料的内部缺陷消失, 当 PUR-T 质量分数为 25% 时, 复合材料的缺口冲击强度达到最大值, 为 26.3 kJ/m²。

Zhang Daohai 等^[20]制备了 LGF 增强 PUR-T/ 苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN) 复合材料, 研究了 LGF 质量分数分别为 10%, 20% 和 30% 时, 复合材料的动态力学性能及力学性能。结果表明, 当 LGF 质量分数为 30% 时, 根据损耗因子曲线得到 1 Hz 频率下试样的玻璃化转变温度 (T_g) 为 111.58℃, 通过阿伦尼乌斯方程计算出 LGF 质量分数为 10% 和 30% 时复合材料发生玻璃化转变时对应的表观活化能分别为 372.27 kJ/mol 和 508.21 kJ/mol; 当 LGF 质量分数从 10% 增加到 30% 时, 复合材料对应的拉伸强度和弯曲强度分别可提高 100% 和 70%。

2 LGF 增强热塑性复合材料的阻燃改性研究

LGF 的加入赋予热塑性树脂良好的力学性能, 然而 LGF 增强热塑性复合材料和其它的聚合物材料相同, 具有易燃特性, 尤其是 LGF 的加入会产生烛芯效应, 使其燃烧特性进一步加剧^[21-23]。因此, 为了拓展 LGF 增强热塑性复合材料的应用范围, 阻燃改性势在必行。近年来, 随着 LGF 增强热塑性复合材料的用量不断增大, 以及应用领域的不断拓展, 人们对于常用的 LGF 增强复合材料的阻燃改性研究也越来越关注。田敏等^[24]将一种新型二异丁基次膦酸铝 (APBu) 作为阻燃剂, 加入到 PA6/LGF 复合材料中, 力学性能测试结果表明, PA6/LGF/APBu 复合材料的拉伸强度和弯曲强度随着 APBu 含量的增加而逐步减小。当 APBu 质量分数为 25% 时, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别为 90.05 MPa 和 121.50 MPa, 与未添加阻燃剂的复合材料相比, 分别下降了 42% 和 47%。原因是添加的 APBu 在基体内部产生团聚; 极限氧指数 (LOI) 测试表明, 添加 APBu 后复合材料的阻燃性能明显提升, 当 APB 质量分数为 25% 时, LOI 为 40.7%, 而未添加阻燃剂时仅为 22.2%。

Liu Yun 等^[25]向 PP/LGF 复合材料中添加成炭剂、聚磷酸铵 (APP) 和有机改性蒙脱土 (OMMT), 构成一种新型膨胀阻燃复合材料。结果表明, 阻燃剂的加入并没有降低材料的力学性能, 当添加阻燃剂质量分数为 20% 时, LOI 达到 31.3%, 垂直燃烧达到 V-0 级。罗兴等^[26]也研究了膨胀型阻燃剂 (IFR) 和 OMMT 对于 LGF 增强 PP 复合材料阻燃性能的影响。研究发现, OMMT 的加入不仅能够提升复合材料的阻燃性能, 而且也能增加 LGF 增强 PP/IFR 复合材料的热稳定性, 当加入 OMMT 质量分数为 2% 时, LOI 为 24.2%, 燃烧过后材料表面形成致密的硅酸盐保护层。此外, 该课题组^[27]还研究了十溴二苯乙烷 (DBDPE) 和三氧化二锑 (AO) 阻燃体系对 LGF 增强 PP 复合材料阻燃性能的影响。结果显示, 该阻燃体系能够提升复合材料的阻燃性能和力学性能, 当加入阻燃剂的质量分数为 16% 时, LOI 由 21% 提升到 27.6%, 垂直燃烧达到 V-0 级。

3 LGF 增强热塑性复合材料的老化性能研究

由于烛芯效应的存在, LGF 增强热塑性复合材料的阻燃改性显得尤为重要。然而, LGF 增强热塑性复合材料在加工、存储和使用过程中, 往往需要与空气、水分、阳光以及其它的一些环境因素相接触, 这些因素对于复合材料都具有一定程度的老化作用, 使得复合材料各方面的性能受到很大影响^[28]。因此研究 LGF 增强热塑性复合材料的老化性能对扩大其应用范围, 构建能长期使用的阻燃 LGF 增强热塑性复合材料稳定体系有着重要意义。

He Weidi 等^[29]研究了在较长时间下湿热老化对添加

了海泡石(Sep)的LGF增强PA6复合材料性能的影响。将拥有不同Sep含量的复合材料在温度为80℃、相对湿度为95%的老化条件下处理0~20 d。试验结果显示,不同老化时间下复合材料的拉伸强度都有所降低,但添加Sep质量分数为6%时,复合材料的拉伸强度保留率最高,在老化10 d后仍然超过80%,而纯PA6/LGF复合材料则为75%;无论是否添加Sep,复合材料的冲击强度均有所提升。原因是在湿热老化过程中水分进入到材料中起到增塑剂的作用。扫描电子显微镜(SEM)结果也显示,老化过后复合材料中LGF与材料基体的界面结合作用破坏并不明显。除此之外,热稳定测试和热降解动力学分析显示,相较于未添加Sep的复合材料,添加Sep质量分数为6%的复合材料经过老化后的热降解活化能不仅没有迅速下降,反而有所上升,显示出更好的热稳定性。

Zuo Xiaoling等^[30]考察了热氧老化对LGF增强PA6复合材料静态和动态力学性能的影响,研究了在160℃不同老化时间下,纯PA6/LGF复合材料以及添加少量铜盐抗氧剂的PA6/LGF复合材料性能的变化,并且探讨了老化机理。结果显示,经过老化处理50 d后,由于PA6大分子链的部分分解以及纤维和基体之间的脱粘,与未老化复合材料相比,纯PA6/LGF复合材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度分别下降了23.2%,23.4%和30.9%,并且熔点和结晶度等也都有所下降,但 T_g 由28℃升高到65℃。通过SEM测试发现,许多尖锐易碎的微裂纹出现在老化材料的表面。然而,铜盐抗氧剂的添加能够在一定程度上减弱老化作用,例如,与未老化复合材料相比,添加了铜盐抗氧剂的材料在热氧老化50 d后,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度分别下降了16.1%,18.8%和28.8%,相比热氧老化50 d后的纯PA6/LGF复合材料,力学性能有所提高。作者认为,一方面铜离子可以保护PA6分子链上的弱键,另一方面是抗氧剂能够催化过氧化氢分解为H原子,从而一定程度上阻止了羟基自由基的形成。除了上述研究之外,Zuo Xiaoling等^[31]还研究了热氧老化对含三(三溴苯基)氰尿酸盐和氧化铈阻燃体系的LGF增强PA6复合材料阻燃性能的影响。复合材料在160℃条件下分别老化10,30 d和50 d。垂直燃烧测试结果显示,虽然经过50 d老化材料仍然为UL94 V-0级别,但是LOI却有较大变化,在老化50 d后,LOI由25.6%变为37.4%;锥形量热测试结果表明,热释放速率峰值(PHRR)由108 kW/m²下降到72.1 kW/m²。这是由于热老化条件下阻燃剂的迁移效应使得阻燃剂在材料表面富集,在燃烧初期就更易在材料表面形成炭层,从而降低了PHRR。同时利用能谱对锥形量热测试后的试样进行测试表明,经50 d老化后试样的残炭率由31.5%提

升到35%。除此之外,作者还观察到在老化30 d之前,试样的点燃时间是稳定的(55~57 s),而经过50 d老化后点燃时间上升十分明显,达到145 s。

目前上述研究多集中于单一老化因素对LGF增强热塑性复合材料性能的影响,而对于使用条件下可能的老化因素,例如水分、紫外线、离子辐射以及化学试剂等之间的交互影响涉及不多,相关的文献报道也较少,这将严重制约人们对LGF增强热塑性复合材料在实际使用条件下性能的了解和LGF增强热塑性复合材料的应用与发展。

4 结语

由于LGF增强热塑性复合材料具有十分优异的力学性能,可以回收利用并且加工能耗低,因此未来可代替钢铁作为结构材料广泛应用于汽车、建筑等领域。近年来,对于LGF增强热塑性复合材料的研究受到人们广泛关注,然而,LGF增强热塑性复合材料仍然存在一些问题,例如,加工较为复杂,材料的阻燃性能低,抗老化性能差等,并且目前的大多数研究往往较为注重LGF增强热塑性复合材料的制备工艺开发,主要集中在如何高效制备具有相对较高含量、长度和较好分布分散性的LGF增强热塑性复合材料材料,以及如何提高基体和纤维的粘结性等,而对于LGF增强热塑性复合材料阻燃改性以及环境老化方面的研究报道较少。但是事实上,作为结构材料的LGF增强热塑性复合材料,除了要求具有较好的力学性能外,还需要有良好的阻燃性能和耐老化性能等,缺少任何一项,LGF增强热塑性复合材料的应用就要受到很大制约,因此为了促进LGF增强热塑性复合材料的应用和发展,开发出简单、高效的LGF增强热塑性复合材料加工制备工艺,在保证良好力学性能的基础上,构建有效的阻燃与抗老化复合体系将是未来LGF增强热塑性复合材料研究应用的重点和方向。

参考文献

- [1] 代芳,等.工程塑料应用,2014(3):109-117.
Dai Fang, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 42(3):109-117.
- [2] Chevali V S, et al. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2010, 41(9):1 253-1 262.
- [3] Teixeira D, et al. Materials & Design, 2015, 85(1):695-706.
- [4] Yang Bin, et al. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2012, 31:1 103-1 112.
- [5] Tan Yahui, et al. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2015, 34(21):73-82.
- [6] Liu Yun, et al. Polymer Degradation & Stability, 2011, 96(3):363-370.
- [7] Tao Zhaozeng, et al. Polymer Composites, 2014, 36(10):1 826-1 839.

- 2012,31(4):844-851.
- [17] Wang Jiaoning, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 109:154-161.
- [18] Feng Caimin, et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 115:224-232.
- [19] Baltaci B, et al. *Powder Technology*, 2013, 244:38-44.
- [20] 王影洲,等. *南京师大学报*, 2016, 39(2):33-37.
Wang Yingzhou, et al. *Journal of Nanjing Normal University*, 2016, 39(2):33-37.
- [21] 王良,等. *工程塑料应用*, 2013, 41(1):86-90.
Wang Liang, et al. *Engineering Plastics Application*, 2013, 41(1):86-90.
- [22] Si Mingming, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 100:70-78.
- [23] 游歌云,等. *应用化学*, 2014, 31(9):993-1009.
You Geyun, et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2014, 31(9):993-1009.
- [24] 汪娇宁,等. *中国塑料*, 2014, 28(11):52-56.
Wang Jiaoning, et al. *China Plastics*, 2014, 28(11):52-56.
- [25] Li Jiawei, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 110:268-277.
- [26] Zhang Xuan, et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19:993-999.
- [27] 王忠卫,等. *山东科技大学学报*, 2016, 35(4):86-93.
Wang Zhongwei, et al. *Journal of Shandong University of Science and Technology*, 2016, 35(4):86-93.
- [28] Cai Yuanzheng, et al. *Applied Clay Science*, 2013, 77-78:10-17.
- [29] 汪建红. 阻燃剂 2-羧乙基苯基次磷酸的合成及应用 [D]. 太原: 中北大学, 2006.
Wang Jianhong. The preparation and application of flame retardant 2-carboxyethyl (phenyl) phosphinic acid [D]. Taiyuan: North University of China, 2006.
- [30] 付思聪. 阻燃共聚酯 / 磷酸盐玻璃纳米复合材料的制备、结构与性能 [D]. 上海: 东华大学, 2016.
Fu Sicong. The preparation, structure and properties of flame retardant copolyester / P-glass nanocomposite [D]. Shanghai: Donghua University, 2016.
- [31] 熊友情,等. *应用化工*, 2003, 32(2):41-43.
Xiong Youqing, et al. *Applied Chemical Industry*, 2003, 32(2):41-43.
- [32] 黄璐,等. *合成纤维工业*, 2016, 39(2):39-43.
Huang Lu, et al. *China Synthetic Fiber Industry*, 2016, 39(2):39-43.
- [33] Guo Deming, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 120:158-168.
- [34] Zhang Yi, et al. *Polymer*, 2015, 60:50-61.
-
- (上接第 139 页)
- [8] Lenfeld P, et al. *Materials Science Forum*, 2016, 862:166-173.
- [9] Zhang Daohai, et al. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2016, doi:10.1002/vnl.21563.
- [10] Thomason J L. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2005, 36(7):995-1003.
- [11] Thomason J L. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2002, 33(12):1641-1652.
- [12] Zhou Dengfeng, et al. *International Polymer Processing*, 2016, 31(4):482-490.
- [13] Hassan A, et al. *Journal of Reinforced Plastics & Composites*, 2004, 23(9):969-986.
- [14] Thomason J L. *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 2007, 38(1):210-216.
- [15] Kumar K S, et al. *Journal of Reinforced Plastics & Composites*, 2007, 26(3):239-249.
- [16] Guo Jianbing, et al. *Advanced Materials Research*, 2013, 652-654:93-97.
- [17] Zhang Kaizhou, et al. *Journal of Macromolecular Science Part B*, 2014, 54(3):286-294.
- [18] Fu Xiang, et al. *Journal of Reinforced Plastics & Composites*, 2009, 29(6):936-949.
- [19] Guo Jianbing, et al. *Science and Engineering of Composite Materials*, 2015, 22:17-23.
- [20] Zhang Daohai, et al. *Fibers and Polymers*, 2014, 15(4):794-799.
- [21] Chen Yinghong, et al. *Polymer Degradation & Stability*, 2006, 91(9):2003-2013.
- [22] 孔伟,等. *中国塑料*, 2015, 29(5):30-33.
Kong Wei, et al. *China Plastics*, 2015, 29(5):30-33.
- [23] 吴超,等. *工程塑料应用*, 2015, 43(8):35-38.
Wu Chao, et al. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(8):35-38.
- [24] 田敏,等. *工程塑料应用*, 2015, 43(7):15-19.
Tian Min, et al. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(7):15-19.
- [25] Liu Yun, et al. *Polymer Degradation & Stability*, 2011, 96(3):363-370.
- [26] 罗兴,等. *塑料工业*, 2013, 41(8):31-34.
Luo Xing, et al. *China Plastics Industry*, 2013, 41(8):31-34.
- [27] Luo Xing, et al. *Advanced Materials Research*, 2013, 750-752:85-89.
- [28] Bergeret A, et al. *Polymer Degradation & Stability*, 2009, 94(9):1315-1324.
- [29] He Weidi, et al. *Rsc Advances*, 2016, 6(43):36689-36697.
- [30] Zuo Xiaoling, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(3):1023-1031.
- [31] Zuo Xiaoling, et al. *Polymer Degradation & Stability*, 2013, 98(12):2774-2783.