

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.07.028

热塑性弹性体增韧 PP 研究进展*

李雪莲¹, 薛叙明¹, 付永胜²

(1. 常州工程职业技术学院化工学院, 江苏常州 213164; 2. 软化学与功能材料教育部重点实验室, 南京理工大学, 南京 210094)

摘要: 热塑性弹性体增韧聚丙烯 (PP) 材料在常温下显示橡胶的弹性, 在高温状态下可采用树脂的方式进行加工, 因加工方式简便, 扩展了 PP 材料在工程领域的应用。从单一弹性体增韧、弹性体协同增韧、刚性粒子 / 弹性体协同增韧、成核剂 / 弹性体协同增韧几方面对热塑性弹性体增韧 PP 材料进行阐述, 并指出弹性体协同增韧、刚性粒子 / 弹性体协同增韧、成核剂 / 弹性体协同增韧将是今后的发展方向, 新型的动态硫化加工技术及设备也是今后的研发重点。

关键词: 聚丙烯; 弹性体; 协同增韧; 动态硫化; 进展

中图分类号: TQ325.1+ **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)07-0139-05

Research Progress of PP Toughened by Thermoplastic Elastomer

Li Xuelian¹, Xue Xuming¹, Fu Yongsheng²

(1. School of Chemical Engineering, Changzhou Vocational Institute of Engineering, Changzhou 213164, China;

2. Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials of Ministry Education, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Thermoplastic elastomer toughened polypropylene (PP) shows the elasticity of rubber at room temperature, under the condition of high temperature can be used as resin for processing, extending the application of PP material in the field of engineering for its simple processing. Thermoplastic elastomer toughening PP materials were elaborated from the aspects of a single elastomer toughening, elastomer synergistic toughening, rigid particle / elastomer synergistic toughening, nucleating agent / elastomer synergistic toughening. It was pointed out that elastomer synergistic toughening, rigid particle / elastomer synergistic toughening and nucleating agent / elastomer synergistic toughening would be the future direction of development, new dynamic vulcanization processing equipment is also the new focus of research and development in the future.

Keywords: polypropylene; elastomer; synergistic toughening; dynamic vulcanization; progress

聚丙烯 (PP) 作为五大通用塑料之一, 广泛存在于生产和生活的各个领域, 但也存在一些缺点, 例如冲击韧性差、低温易脆断等^[1]。为改善其冲击韧性, 国内外学者对其进行了物理和化学改性, 其中热塑性弹性体增韧改性 PP 被证实是增韧效果最明显, 简单易行的物理改性方法^[2]。

热塑性弹性体增韧 PP 材料在常温下显示橡胶的弹性, 在高温状态下可采用树脂的方式进行加工, 主要的加工方式为动态硫化技术, 多采用单、双螺杆挤出机进行共混。动态硫化技术是指在高温和高剪切场下将橡胶和树脂熔融共混, 最终形成以硫化橡胶颗粒为分散相, 树脂为连续相的“海-岛”结构^[3]。当热塑性弹性体分散于 PP 中时会形成分散相, PP 为连续相的“海-岛”结构。在受到冲击时, 弹性体小粒子作为应力集中体诱发大量的银纹和剪切带, 随着银纹在其周围支化, 吸收大量的冲击能, 形成的剪切带还可阻滞、转向并终止银纹进一步发展, 使得 PP 韧性大大提高^[2]。

在 PP 增韧改性中最常见的有三元乙丙橡胶 (EPDM)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯类弹性体 (SBS)、苯乙烯-乙烯 /

丁烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS) 和乙烯-辛烯共聚物 (POE) 等^[4]。笔者从单一弹性体增韧、弹性体协同增韧、刚性粒子 / 弹性体协同增韧等几方面对热塑性弹性体增韧 PP 材料进行阐述。

1 单一弹性体增韧

1.1 EPDM 增韧

EPDM 由于分子中含有侧挂的不饱和键, 分子链的交联活性增强, 所以 PP / EPDM 热塑性弹性体可使用过氧化物 / 助交联剂、硫磺 / 促进剂、酚醛树脂 / 促进剂以及硅烷硫化体系^[4-5]。石敏等^[6]以过氧化二异丙苯 (DCP) 为硫化剂, 通过双螺杆挤出机进行 PP / EPDM 的共混挤出制备动态硫化 PP / EPDM 热塑性弹性体。当 DCP 含量为 0.6% 时, EPDM 能完全交联, 共混体系黏度最大, 扭矩最高; 当 DCP 含量为 0.9% 时, PP / EPDM 热塑性弹性体综合性能最佳; 当 DCP

* 江苏高校品牌专业建设工程项目 (PPZY2015B178)

联系人: 付永胜, 博士, 教授, 主要从事多功能材料的控制合成研究

收稿日期: 2017-05-03

含量为1.2%时,PP/EPDM热塑性弹性体的凝胶含量最大,但PP的降解程度逐渐增加,拉伸性能开始降低;当DCP含量为1.5%~1.8%时,PP的降解程度剧烈,PP/EPDM热塑性弹性体性能较差。

李云龙等^[7]以马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)和EPDM为原料,采用酚醛树脂(PF)和二水合氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为硫化体系,通过动态硫化法制备改性PP/EPDM弹性体。结果表明:PF和 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别为3份和0.3份,橡塑比为60/40时,弹性体的综合性能最优;材料的结晶行为和材料断面形貌表明,采用动态硫化法制备的热塑性弹性体形成均相体系,相对于PP,其结晶温度有较大幅度降低。

李晶等^[8]采用动态硫化的方法用双螺杆挤出机制备聚丙烯/三元乙丙橡胶(PP/EPDM)热塑性弹性体,研究了PF树脂硫化体系的变化对热塑性弹性体熔体流动性、邵尔硬度、拉伸强度、断裂伸长率、100%定伸应力等性能的影响,表征了其微观结构。结果表明,EPDM均匀地分散在PP连续相中,粒径约为0.5 μm ;随PF树脂硫化体系含量的增加,EPDM大分子链之间相互交联密度增大,PP/EPDM弹性体的硬度增大,但当硫化剂含量过大时,PP/EPDM弹性体的硬度降低;增加PF树脂/促进剂的含量,PP/EPDM弹性体的拉伸性能提高。

制备PP/EPDM弹性体的机械设备有开炼机、密炼机、单、双螺杆挤出机等,其中应用较多的是双螺杆挤出机,其优点是能够提供可控的最佳温度场和较高的剪切和混合作用,因而其制备的弹性体具有更好的性能。瞿金平等^[9]研制了聚合物电磁动态反应挤出机,利用振动立场强化橡胶的动态交联过程及其与塑料间的混合分散问题,解决了传统方法仅靠剪切方式混合能耗大、反应时间长的问题。

戴坤添等^[10]利用自制的微纳层叠共挤成型装备预制PP/EPDM多层复合材料,通过动态硫化制备共挤和共混2种PP/EPDM热塑性弹性体,测试PP/EPDM热塑性弹性体的力学性能。结果表明:共挤法能够明显减小橡胶相颗粒粒径的大小,且粒径均匀,提高了橡胶相颗粒的分散均匀性,共挤法制备的PP/EPDM热塑性弹性体的力学性能总体优于共混法。

卢春华等^[11]在双螺杆挤出机上采用动态硫化方法制备PP/EPDM热塑性弹性体,研究了橡塑比的变化对PP/EPDM性能的影响及环烷油添加量对PP/EPDM交联密度、拉伸性能、邵氏硬度等的影响。结果表明:当橡塑比为1.47时,PP/EPDM的综合性能为最佳;环烷油对PP/EPDM的交联密度没有影响,随着充油量的增加,PP/EPDM的熔体流动速率也随之升高,而硬度和回弹性降低,拉伸强度

和100%定伸应力均呈降低趋势。环烷油充入量应保持在15%~20%之间。环烷油作为软化剂,可以有效地降低PP/EPDM弹性体的硬度,具有成本低廉、加工性好、对弹性体性能负面影响低等优点。

徐红岩^[5]为了制备耐油型PP/EPDM热塑性弹性体,研究了己内酯改性丙烯酸酯(FA2D)对PP/EPDM热塑性弹性体的耐油性、压缩变形性能、力学性能及老化性能的影响。FA2D分子通过过氧化物自由基引发接枝到EPDM大分子上,使得EPDM分子极性提高,因而吸收非极性油的能力降低,从而提高耐油性。随其含量的增加,PP/EPDM/FA2D弹性体的耐油性逐渐提高,压缩变形性能略有改善,总碳总挥发性有机化合物含量逐渐增大,拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度均呈逐渐降低趋势,而耐老化性能有所改善。

1.2 POE增韧

POE主链为饱和结构,将其增韧PP材料不能采用传统的硫磺硫化体系,常采用过氧化物硫化体系,其稳定性也优于其它弹性体^[12]。POE具有耐老化、耐臭氧、耐化学介质等优良性能,而广泛用于汽车、电线电缆等行业^[13]。

郑莹莹等^[14]研究了不同硫化体系对动态硫化PP/POE热塑性弹性体力学性能的影响。结果表明,2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)作为交联剂最合适,用量为1.56份时性能最好;三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)作为助交联剂最合适,用量为0.195~0.39份时最好。郑莹莹等^[15]还研究了加工条件、PP/POE不同比例、交联剂含量对动态硫化PP/POE热塑性弹性体的微观形态的影响。研究表明:加工时间越长,POE交联颗粒越小;转速增加和温度升高,使材料的交联加快导致材料中出现团聚;随着POE含量增加,交联POE的颗粒变大;交联剂含量越多,材料中交联颗粒越多越均匀,加入助交联剂可以使材料形态变得更加致密,POE颗粒进一步减小。

徐灵明等^[16]研究了两种不同的过氧化物交联剂双叔丁基过氧化异丙苯(BIPB)和DCP对动态硫化PP/POE弹性体的影响,同时,固定助交联剂的总用量,研究了不同比例的M,N'-间苯撑双马来酰亚胺(HVA-2)和TAIC对PP/POE弹性体的影响。相对于40%DCP(DCP有效含量40%,其余为载体)而言,40%BIPB(BIPB有效含量40%,其余为载体)作为交联剂得到的弹性体材料具有较好的撕裂强度。徐灵明等^[17]以纯度40%的BIPB为交联剂,研究了BIPB用量和作用时间以及HVA-2的用量对动态硫化的PP/POE弹性体的影响。研究结果表明:当BIPB用量为1.2份时,弹性体的综合力学性能最佳;动态硫化时间为6 min时,PP/POE力学性能较好。助交联剂HVA-2的加入能够明显提高PP/POE共混物的拉伸强度和撕裂强度,但随HVA-2用量

的增加,断裂伸长率降低。

在PP中加入弹性体会使冲击韧性得到改善,但是强度和弹性模量会相应降低,加入高密度聚乙烯(PE-HD)后可弥补强度和模量的损失。薛刚等^[18]采用新型非对称同向双螺杆挤出机制备出了PP/POE,PP/PE-HD/POE共混复合材料,分析了PE-HD及POE用量对复合材料力学性能的影响。结果表明:新型非对称同向双螺杆挤出机具备更好的分布、分散混合能力,所加工共混复合材料的分散相颗粒粒径分布更加集中,粒径也更小;PE-HD和POE对PP有良好的协同增韧作用,当PP,PE-HD,POE的质量比为68:17:15时,PP/PE-HD/POE共混体系的综合性能最佳。

PP/POE共混物被认为可替代交联聚乙烯应用于高压直流电缆中。电力电缆在制作、安装和运行过程中会受到机械应力作用,为研究其对电缆绝缘性能的影响,徐航等^[19]采用电声脉冲法测试并分析了不同拉伸比下PP/POE共混物的空间电荷分布特性,并采用表面电荷衰减方法分析了不同试样的陷阱能级分布。研究表明:机械拉伸能促进PP/POE共混物内空间电荷的迁移和积累,其中拉伸比为1.2时空间电荷积聚最多。分析认为,PP/POE共混物内部结构的变化为拉伸影响空间电荷和陷阱分布特性的主要原因。

1.3 SBS或SEBS增韧

SBS具有优良的物理力学性能和耐低温性,成型加工时无需混炼和硫化,使用方便^[20]。

王渴等^[21]用动态硫化法制备PP/SBS热塑性弹性体,研究了硫化体系、硫化剂含量和橡塑比对PP/SBS共混物的力学性能、热稳定性等的影响。结果表明,采用硫黄硫化体系弹性体的力学性能要优于采用过氧化二异丙苯(DCP)和酚醛树脂硫化体系的弹性体,且最佳硫化剂用量为1.5份;PP/SBS弹性体的最佳橡塑质量比为80/20;动态硫化使PP/SBS弹性体的结晶温度升高,热稳定性增强,耐溶剂性提高。

SEBS是由线型SBS加氢使双键饱和而制得,故与SBS相比,SEBS的刚性、弹性模量和拉伸强度均有显著提高。

李颖等^[22]通过螺杆组合设计,考察了反向螺纹元件、密炼转子对PP/SEBS弹性体材料力学性能、微观形态结构的影响。研究表明:通过设计螺杆组合,在适应于塑料加工的双螺杆组合中增加捏合块,引入密炼转子,可使PP/SEBS弹性体材料的拉伸性能、回弹性能等有明显的改善。通过力学性能与结构表征,证明了密炼转子模块对SEBS与PP均匀共混加工的作用。

战双双等^[23]采用HAAKE转矩流变仪制备了PP/SEBS热塑性弹性体,并考察了该充油PP/SEBS中PP的结晶行为。结果表明:填充油的加入可以明显改善PP/SEBS

的加工性能。在各种充油PP/SEBS体系中,添加了石蜡油KP6030的PP/SEBS体系具有最优综合力学性能,而且该体系的热分解温度最高、失重率最低、热稳定性能最好。另外在充油PP/SEBS体系中,PP的结晶温度降低、结晶度基本不变、结晶速率加快。

钱微等^[24]选用PP-S700,使用密炼机制备了PP/SEBS弹性体材料。利用广角X射线衍射初步探讨了聚丙烯PP结晶在SEBS弹性体中的取向性,计算得到了PP的取向度。研究表明,PP/SEBS弹性体随着PP含量的增加由弹性体转化为硬弹性体,PP分散相逐渐连接,与SEBS形成双连续相,使弹性体材料的力学强度、储能模量显著提高。在注塑成型过程中,PP/SEBS弹性体材料的大分子链沿注塑成型方向取向。

2 弹性体协同增韧

张艳芬等^[25]采用动态硫化方法制备PP/EPDM/POE热塑性弹性体,讨论了EPDM、硫化剂等的用量对热塑性弹性体性能的影响。结果表明:随着EPDM用量的增加,PP/EPDM/POE弹性体的拉伸强度、定伸应力和硬度都呈减小趋势,而拉伸永久变形呈上升趋势;随着硫化剂SP-1055用量的增加,其压缩永久变形显著降低。

李建芳等^[26]研究了EPDM等对PP/EPDM/POE热塑性弹性体硫化特性和力学性能的影响。结果表明,随着EPDM用量的增加,PP/EPDM/POE弹性体的交联程度逐渐降低,其拉伸强度、撕裂强度、硬度和高温压缩永久变形都呈减小趋势。随硫化剂TX-29用量的增加,PP/EPDM/POE弹性体的拉伸强度、撕裂强度和定伸应力先增大后减小。随PP用量的增加,热塑性弹性体的流动性和力学性能改善,高温压缩永久变形呈现先增大后减小的趋势。

路海冰等^[27]采用苯乙烯嵌段共聚物聚苯乙烯-b-聚[乙烯-(乙烯-丙烯)]-b-聚苯乙烯(SEEPS)改性动态硫化PP/EPDM热塑性弹性体,研究了SEEPS及引入方式对PP/EPDM弹性体动态流变性能的影响。结果表明,引入SEEPS后PP/EPDM热塑性弹性体的复数黏度、储能模量和损耗模量增加,即SEEPS的引入提高了体系的黏性和弹性,且随着SEEPS相对分子质量的增大,PP/EPDM弹性体相应动态流变性能、熔体弹性效应也显著增大。经双螺杆挤出机2次剪切的两步法引入SEEPS,由于橡胶相分散得更均匀,PP/EPDM弹性体的弹性模量和损耗较经双螺杆挤出机1次剪切的一步法更低。

3 刚性粒子协同弹性体增韧

郝赫等^[28]在双螺杆挤出机上采用动态硫化的方法制备CaCO₃改性PP/EPDM材料。CaCO₃对PP/EPDM材料有增强作用,随着CaCO₃含量的增加,PP/EPDM材料的拉

伸强度和断裂伸长率有很大提高,当 CaCO_3 质量分数为 9% 时,拉伸强度、断裂伸长率、100% 定伸应力与邵氏 A 硬度达到最大值,随后逐渐降低; CaCO_3 的加入增加了 PP/EPDM 材料的流动性,使其热稳定性提高、结晶温度降低,使 PP 的 $\beta(300)$ 晶面消失。

梁基照等^[29]采用双螺杆挤出机制备了 PP/POE 共混体系和 PP/POE/纳米 CaCO_3 复合体系,研究了 POE 用量及纳米 CaCO_3 对 PP 冲击性能、拉伸性能及弯曲性能的影响。结果表明,随着 POE 用量的增加,PP/POE 共混体系及 PP/POE/纳米 CaCO_3 复合体系的冲击强度明显增加;拉伸强度及拉伸弹性模量、弯曲强度及弯曲弹性模量均减小;断裂伸长率及断裂强度亦减小。此外,与 PP/POE 共混体系相比,PP/POE/纳米 CaCO_3 复合体系的冲击强度、拉伸强度及拉伸弹性模量、弯曲强度及弯曲弹性模量均优于 PP/POE 共混体系。

吴磊等^[30]采用钛酸酯偶联剂对纳米 CaCO_3 进行了表面接枝改性,并采用熔融共混法制备了 PP/乙烯-辛烯嵌段共聚物(OBC)/纳米 CaCO_3 复合材料,研究了纳米 CaCO_3 的加入量对复合材料的力学、热力学及流变性能的影响,并观察了复合材料的断面形貌。结果表明,当改性纳米 CaCO_3 含量为 2.5% 时,复合材料的力学性能最佳,其中拉伸强度达到 27.5 MPa,冲击强度达到 16.1 kJ/m²,进一步增加纳米 CaCO_3 含量时,由于纳米粒子之间发生了严重团聚使复合材料力学性能显著下降;纳米 CaCO_3 的加入对复合材料起到了异相成核的作用,提高了复合材料的结晶温度和结晶度;纳米粒子的存在使其复合黏度和储能模量同时升高。

李善良^[31]研究 PP/SEBS 并用比以及石蜡油、 CaCO_3 和乙烯丙烯酸树脂用量对 PP/SEBS 热塑性弹性体性能的影响。结果表明:随着 PP/SEBS 并用比减小,该热塑性弹性体的邵尔 A 型硬度和压缩永久变形增大;当石蜡油用量为 70 份时,热塑性弹性体的拉伸强度最大,压缩永久变形最小; CaCO_3 用量增大,热塑性弹性体的压缩永久变形减小;添加乙烯丙烯酸树脂,热塑性弹性体的压缩永久变形先减小后增大,最佳用量为 3 份。

石敏等^[32]研究了硫酸钙晶须的加入对 PP/EPDM 弹性体材料的相态结构及力学性能的影响。结果表明,经硅烷偶联剂处理过的硫酸钙晶须能与基体材料形成较好的界面包覆结构,其添加量为 11% 时,弹性体材料的结晶温度提高了 3.2℃,EPDM 交联颗粒粒径最小,PP/EPDM 的耐老化性能和耐油性能最好;当硫酸钙晶须添加量为 8% 时,压缩永久变形最小。

孙贤等^[33]研究了加入硫酸钙晶须对 PP/EPDM 材料性能的影响。结果表明,硫酸钙晶须的加入,可使 PP/

EPDM 材料的拉伸强度最大提高 20%,压缩永久变形可改善 19.8% 以上。经 KH-550 处理后的硫酸钙晶须与不处理的相比,KH-550 处理能有效改善晶须与树脂基体间的亲和程度,可使晶须与基体之间形成了较好的界面包覆。晶须质量分数在 4.6% 左右时可得到综合性能较好的复合材料。

刘钰馨等^[34]通过熔融共混制备了不同滑石粉(经偶联剂 KH550 表面改性)用量的 PP/SBS/滑石粉材料(PP 与 SBS 的配比固定为 90/10)。结果表明:随着滑石粉用量的增加,PP/SBS/滑石粉材料的弹性模量和拉伸强度下降;弯曲性能、冲击性能和熔体流动速率则先提高后降低,且均在滑石粉用量为 10 份时达到最大值;另外添加了改性滑石粉的 PP/SBS/滑石粉复合材料,其拉伸强度、冲击强度和熔体流动速率均高于未改性滑石粉填充的复合材料。

刘海明等^[35]通过双螺杆挤出机制备了均聚聚丙烯(PP-H)/POE 共混物和 PP-H/POE/滑石粉三元复合材料;采用差示扫描量热仪和万能试验机研究了共混物和复合材料的结晶性能、力学性能。结果表明,POE 对 PP-H 力学性能和结晶性能有明显的影响,随着 POE 用量的增加,PP-H/POE 共混物的结晶度、拉伸强度明显降低,冲击强度明显提高;当 POE 含量为 20% 时,冲击强度由 2.1 kJ/m² 提高到 39 kJ/m²,拉伸强度由 30 MPa 降低到 22 MPa;加入滑石粉可以提高 PP-H/POE 共混物的拉伸强度,滑石粉含量为 1 份时,可使共混物的拉伸强度提高到 24 MPa。

刘仿军等^[36]以 PP 为基体树脂,POE 为抗冲改性剂,滑石粉为填料制得了汽车内饰用 PP 改性料,研究了 PP 种类及用量、增韧剂用量、滑石粉粒径等对材料性能的影响。结果表明:以 PP(K7760)30 份、PP(GD320)30 份、增韧剂 POE18 份、填充剂滑石粉(2500 目)20 份、抗氧剂、偶联剂等助剂 2 份制得的 PP 改性料满足汽车内饰件性能的要求。

臧亚南等^[37]采用动态硫化工艺制备 PP/EPDM 热塑性弹性体,研究凹凸棒土(AT)、聚磷酸铵(APP)、氨基硅油(ASO)对弹性体力学性能和阻燃性能的影响。研究表明:添加 5 份 AT 的 PP/EPDM 弹性体力学性能最佳,AT 的加入可提高 PP/EPDM 弹性体的阻燃性能;随 APP 用量增加,PP/EPDM 弹性体的拉伸强度、撕裂强度和最大伸长率均下降,氧指数增大;随着 ASO 的用量增加,PP/EPDM 弹性体的拉伸强度、撕裂强度下降,最大伸长率先上升后下降,氧指数增大。

闫礼成等^[38]采用熔融共混的方法制备 PP/POE/硅灰石复合材料。结果表明,POE 弹性体对 PP 有很好的增韧作用,提高了 PP 的冲击强度,硅灰石在一定程度上有增强的作用,提高了 PP/POE 的拉伸强度;POE 和硅灰石使复合材料的结晶温度有所提高,但使熔点有所降低。当 POE 占 3%(质

量分数,下同),硅灰石占 3% 时,复合材料的热学、力学性能最优,冲击强度比纯 PP 高出 15.4%,拉伸强度高出 2.6%,结晶温度高出 5℃。

4 结语

PP 的热塑性弹性体增韧改性,具有成型加工简便的优点,并且可进一步拓展 PP 在汽车、电气、管道板材、机械等方面的应用。单一的弹性体增韧 PP,冲击韧性虽然得到了提高,但 PP 基体材料的强度和模量却有降低,采用弹性体协同增韧、刚性粒子/弹性体协同增韧、成核剂/弹性体协同增韧将是今后的发展方向。另外,微层共挤成型设备、聚合物电磁动态反应挤出机等新型设备也应用于 PP 的热塑性弹性体增韧改性制备中,因而开发新型的动态硫化成型技术及设备也是今后的研究重点。

参考文献

- [1] 赵敏,等. 改性聚丙烯新材料[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
Zhao Min, et al. Modified polypropylene material[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2002.
- [2] 杨芳,等. 塑料科技,2015,43(4):106-110.
Yang Fang, et al. Plastics Science and Technology, 2015, 43(4):106-110.
- [3] 张辉,等. 广州化学,2012,37(3):50-59.
Zhang Hui, et al. Guangzhou Chemistry, 2012, 37(3):50-59.
- [4] 石敏,等. 工程塑料应用,2016,44(10):138-142.
Shi Min, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(10):138-142.
- [5] 徐红岩. 工程塑料应用,2016,44(5):103-106.
Xu Hongyan. Engineering Plastics Application, 2016, 44(5):103-106.
- [6] 石敏,等. 塑料科技,2016,44(12):27-31.
Shi Min, et al. Plastics Science and Technology, 2016, 44(12):27-31.
- [7] 李云龙,等. 泉州师范学院学报,2014,32(6):69-73.
Li Yunlong, et al. Journal of Quanzhou Normal College, 2014, 32(6):69-73.
- [8] 李晶,等. 弹性体,2016(6):23-27.
Li Jing, et al. China Elastomerics, 2016(6):23-27.
- [9] 段群丰,等. 塑料科技,2003(5):62-65.
Duan Qunfeng, et al. Plastics Science and Technology, 2003(5):62-65.
- [10] 戴坤添,等. 塑料,2016,45(3):36-38.
Dai Kuntian, et al. Plastics, 2016, 45(3):36-38.
- [11] 卢春华,等. 弹性体,2016,26(3):28-32.
Lu Chunhua, et al. China Elastomerics, 2016, 26(3):28-32.
- [12] 白玉光,等. 弹性体,2011,40(5):45-49.
Bai Yuguang, et al. China Elastomerics, 2011, 40(5):45-49.
- [13] 申利国,等. 中国塑料,2017,31(2):38-42.
Shen Liguang, et al. China Plastics, 2017, 31(2):38-42.
- [14] 郑莹莹,等. 塑料工业,2013(1):25-28.
Zheng Yingying, et al. China Plastics Industry, 2013(1):25-28.
- [15] 郑莹莹,等. 塑料工业,2013(2):83-86.
Zheng Yingying, et al. China Plastics Industry, 2013(2):83-86.
- [16] 徐灵明,等. 世界橡胶工业,2015,42(4):5-9.
Xu Lingming, et al. World Rubber Industry, 2015, 42(4):5-9.
- [17] 徐灵明,等. 世界橡胶工业,2014,41(12):41-44.
Xu Lingming, et al. World Rubber Industry, 2014, 41(12):41-44.
- [18] 薛刚,等. 塑料科技,2014,42(4):57-61.
Xue Gang, et al. Plastics Science and Technology, 2014, 42(4):57-61.
- [19] 徐航,等. 高电压技术,2017,43(2):453-459.
Xu Hang, et al. High Voltage Engineering, 2017, 43(2):453-459.
- [20] 刘钰馨,等. 现代塑料加工应用,2014,26(1):1-3.
Liu Yuxin, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2014, 26(1):1-3.
- [21] 王渴,等. 弹性体,2015,25(5):35-39.
Wang Ke, et al. China Elastomerics, 2015, 25(5):35-39.
- [22] 李颖,等. 塑料工业,2010(5):23-26.
Li Ying, et al. China Plastics Industry, 2010(5):23-26.
- [23] 战双双,等. 塑料科技,2015,43(1):46-50.
Zhan Shuangshuang, et al. Plastics Science and Technology, 2015, 43(1):46-50.
- [24] 钱微,等. 高分子材料科学与工程,2014(4):50-54.
Qian Wei, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014(4):50-54.
- [25] 张艳芬,等. 弹性体,2013,23(4):16-19.
Zhang Yanfen, et al. China Elastomerics, 2013, 23(4):16-19.
- [26] 李建芳,等. 合成橡胶工业,2013,36(4):309-312.
Li Jianfang, et al. China Synthetic Rubber Industry, 2013, 36(4):309-312.
- [27] 路海冰,等. 合成橡胶工业,2013,36(2):138-141.
Lu Haibing, et al. China Synthetic Rubber Industry, 2013, 36(2):138-141.
- [28] 郝赫,等. 弹性体,2014,24(6):70-73.
Hao He, et al. China Elastomerics, 2014, 24(6):70-73.
- [29] 梁基照,等. 塑料工业,2010(11):59-62.
Liang Jizhao, et al. China Plastics Industry, 2010(11):59-62.
- [30] 吴磊,等. 工程塑料应用,2016,44(4):1-6.
Wu Lei, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(4):1-6.
- [31] 李善良. 橡胶工业,2016,63(6):329-331.
Li Shanliang. China Rubber Industry, 2016, 63(6):329-331.
- [32] 石敏,等. 塑料工业,2016,44(11):122-126.
Shi Min, et al. China Plastics Industry, 2016, 44(11):122-126.
- [33] 孙贤,等. 塑料工业,2015,43(5):102-105.

- Tang Ruogu, et al. Bulletin of Science and Technology, 2012(1):129-133.
- [4] 韩红丽,等.合成技术及应用,2007,22(3):34-36.
Han Hongli, et al. Synthetic Technology and Application, 2007, 22(3):34-36.
- [5] 李联峰,等.工程塑料应用,2011,39(11):89-91.
Li Lianfeng, et al. Engineering Plastics Application, 2011, 39(11):89-91.
- [6] 徐晓楠,等.工程塑料应用,2010,38(2):55-58.
Xu Xiaonan, et al. Engineering Plastics Application, 2010, 38(2):55-58.
- [7] 张伟,等.工程塑料应用,2006,34(8):50-53.
Zang Wei, et al. Engineering Plastics Application, 2006, 34(8):50-53.
- [8] 郭建鹏,等.工程塑料应用,2010,38(1):46-48.
Guo Jianpeng, et al. Engineering Plastics Application, 2010, 38(1):46-48.
- [9] 冯洪福,等.现代机械,2008(2):85-87.
Feng Hongfu, et al. Modern Machinery, 2008(2):85-87.
- [10] 吴朝亮,等.广东化工,2010,37(3):24-25.
Wu Chaoliang, et al. Guangdong Chemical, 2010, 37(3):24-25.
- [11] 杨丰科,等.应用化工,2010,39(3):524-526.
Yang Fengke, et al. Applied Chemical Industry, 2010, 39(3):524-526.
- [12] 欧育湘,等.阻燃塑料手册[M].北京:国防工业出版社,2008.
Ou Yuxiang, et al. Handbook of flame retardant plastics[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2008.
- [13] 陈先敏,等.塑料工业,2015,43(8):95-98.
Chen Xianmin, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(8):95-98.
- [14] 李谦,等.塑料工业,2013,41(S1):86-89.
Li Qian, et al. China Plastics Industry, 2013, 41(S1):86-89.
- [15] 张志军,等.工程塑料应用,2009,37(12):46-49.
Zhang Zhijun, et al. Engineering Plastics Application, 2009, 37(12):46-49.
- [16] 张建均,等.塑料工业,2011,39(8):41-44.
Zhang Jianjun, et al. China Plastics Industry, 2011, 39(8):41-44.
- [17] 毛文英.无卤阻燃尼龙66/OMMT/SiO₂纳米复合材料的研究[D].太原:中北大学,2007.
Mao Wenying. Study on halogen-free flame retardant nylon 66 / OMMT / SiO₂ nanocomposites[D]. Taiyuan: North University of China, 2007.
- [18] 曹雨,等.现代塑料加工应用,2015,27(6):35-37.
- Cao Yu, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2015, 27(6):35-37.
- [19] 科莱恩有限公司.借助环氧乙烷制备单羟基官能团化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯和二烷基次膦酸盐的方法,以及它们的用途:中国,200980137330.2[P].201-09-07.
Clariant Ltd. Process for the preparation of mono hydroxy functionalized two alkyl phosphonic acid, two alkyl phosphonate and two alkyl phosphonate using ethylene oxide and their use: CN, 200980137330.2[P]. 2011-09-07.
- [20] 王利萍,等.中国塑料,2014,28(1):12-16.
Wang Liping, et al. China Plastic, 2014, 28(1):12-16.
- [21] 金东.精细与专用化学品,2016,24(7):26-28.
Jin Dong. Fine and Specialty Chemicals, 2016, 24(7):26-28.
- [22] 刘渊,阳葵,王琪.改性三聚氰胺氰尿酸阻燃尼龙66研究[C]//2011年中国材料研讨会论文摘要集.北京:2011:394-396.
Liu Yuan, Yang Yan, Wang Qi. Study on modified flame retardant nylon 66 with melamine acid[C]// Proceedings of Chinese Materials Symposium 2011. Beijing: 2011:394-396.
- [23] 刘鹏举,等.工程塑料应用,2013,41(3):11-15.
Liu Pengju, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 41(3):11-15.
- [24] Liu Yuan, et al. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91:3 103-3 109.
- [25] 李辉,等.工程塑料应用,2011,39(4):97-99.
Li Hui, et al. Engineering Plastics Application, 2011, 39(4):97-99.
- [26] 蒋文俊,等.功能材料,2010,41(3):527-530.
Jiang Wenjun, et al. Functional Materials, 2010, 41(3):527-530.
- [27] 杨晓峰,等.工程塑料应用,2008,36(9):58-60.
Yang Xiaofeng, et al. Engineering Plastics Application, 2008, 36(9):58-60.
- [28] 吕文晏,等.工程塑料应用,2015,43(7):20-24.
Lyu Wenyan, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(7):20-24.
- [29] 杨敏芬,等.现代纺织技术,2016(6):13-18.
Yang Minfeng, et al. Advanced Textile Technology, 2016(6):13-18.
- [30] 张永,等.上海塑料,2015(1):6-9.
Zhang Yong, et al. Shanghai Plastics, 2015(1):6-9.
- [31] 秦旭峰,等.化工中间体,2012(2):6-8.
Qin Xufeng, et al. Chemical Intermediate, 2012(2):6-8.
- [32] 徐亮,等.天津科技,2016,43(12):25-27.
Xu Ling, et al. Tianjin Science & Technology, 2016, 43(12):25-27.

(上接第143页)

- Sun Xian, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(5):102-105.
- [34] 刘钰馨,等.塑料科技,2016,44(1):31-34.
Liu Yuxin, et al. Plastics Science and Technology, 2016, 44(1):31-34.
- [35] 刘海明,等.中国塑料,2013,27(11):80-83.
Liu Haiming, et al. China Plastics, 2013, 27(11):80-83.
- [36] 刘仿军,等.塑料科技,2013,41(6):49-52.
Liu Fangjun, et al. Plastics Science and Technology, 2013, 41(6):49-52.
- [37] 臧亚南,等.化工新型材料,2013,41(7):184-186.
Zang Yanan, et al. New Chemical Materials, 2013, 41(7):184-186.
- [38] 闫礼成,等.高分子材料科学与工程,2012,28(9):154-157.
Yan Licheng, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(9):154-157.