

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.05.026

PET 阻燃复合材料的研究进展*

张杰, 乔辉, 丁筠, 李珊珊, 李建平

(北京化工大学, 北京 100029)

摘要: 综述了近年来聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 阻燃复合材料的最新研究进展。分别从共混阻燃 PET 复合材料和共聚阻燃 PET 复合材料两方面进行阐述。其中共聚阻燃 PET 复合材料根据添加型阻燃剂种类进行分类, 包括碳微球、蒙脱土、环三磷腈类等; 共聚阻燃 PET 复合材料根据共聚阻燃单体进行分类, 包括 2-羧乙基苯基次磷酸、[(6-氧-6H-二苯并-(c,e)(1,2)-氧磷杂己环-6-酮)-甲基]-丁二酸、1-氧基磷杂-4-羟甲基-2,6,7-三氧杂双环[2,2,2]辛烷等。总结了不同 PET 阻燃复合材料的优缺点, 并指出了 PET 阻燃复合材料的发展方向。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二酯; 阻燃; 复合材料; 共混; 共聚

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)05-0140-05

Research Progress of PET Flame Retardant Composites

Zhang Jie, Qiao Hui, Ding Yun, Li Shanshan, Li Jianping

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The latest research progress of poly(ethylene terephthalate) (PET) flame retardant composites were reviewed, which were described from blending materials and copolymerization material for PET retardant respectively. For blending materials, they were classified according to the types of flame retardant agents, they include carbon microsphere, montmorillonite, cyclotriphosphazene, etc.. For copolymerization material, they were classified according to the flame retardant monomers, they include 2-carboxyethyl(phenyl) phosphinic acid, 6-oxide-6h-dibenz(c, e)(1,2) oxaphosphorin-6-yl-butanedioic acid, 1-oxo-4-hydroxymethyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2,2,2] octane, etc.. The pros and cons of different PET flame retardant composites were summarized, and the development direction of PET flame retardant composite was pointed out.

Keywords: poly(ethylene terephthalate); flame retardant; composite; blending; copolymerization

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 是一种芳香族饱和聚酯。PET 自完成工业化生产起, 主要用于生产薄膜和纤维。直至 20 世纪 80 年代, PET 在工程塑料领域的发展才获得突破性的进展, 在电子电器、汽车仪表、日用品等方面得到越来越广泛的应用^[1]。

我国 PET 大规模工业化生产起于 20 世纪 80 年代, 之后 PET 产业蓬勃发展。自 2000~2014 年, 我国 PET 年产量从 526 万 t 增长至 3410 万 t。随着 PET 行业的发展, PET 材料功能化的需求也更加明显。阻燃性能是衡量塑料防火安全的一项指标, 且 PET 材料在日常生活中被广泛应用, 因此对 PET 进行阻燃处理显得非常必要^[2-3]。

近几年, 我国的阻燃剂产量年均增长率达到 15%~20%, 远高于全球平均水平的 3%~4%。但我国阻燃行业面临的问题主要是生产的阻燃剂产品与当今的环保要求相距甚远^[4]。随着环境压力的加剧, 原本处于主流的各类卤系阻燃剂的应用受到了限制^[5], 对其它无卤阻燃剂的研究越来越多。PET 阻燃复合材料的制备方法主要分为共混阻燃和共

聚阻燃改性, 笔者根据 PET 阻燃复合材料制备方法的不同, 综述了近期 PET 无卤阻燃复合材料的研究概况。

1 共混阻燃 PET

共混阻燃 PET 复合材料通常是添加一种高效阻燃剂, 并通过对其表面进行处理等方法, 改善其在聚合物基体中的相容性等, 制得具备高效阻燃性能的复合材料; 或是添加一种主阻燃剂, 再添加其它辅阻燃剂与 PET 熔融共混, 多种组分间协同作用, 综合提高 PET 复合材料的阻燃性能。按照阻燃剂主体成分可分为无机添加型阻燃剂和有机添加型阻燃剂。

1.1 无机添加型阻燃剂

(1) 碳微球 (CMS) 类。

CMS 是一种球形碳材料, 它是由沥青类化合物在高温

* 国家十三五重点研发计划课题 (2016YFB0302801)

联系人: 乔辉, 副教授, 主要从事聚合物的共混改性和功能母粒的制备研究

收稿日期: 2017-02-15

下处理时发生相转变而产生的。CMS 根据制备方法的不同,可以得到含氧官能团较为丰富的活性碳微球和官能团较少的惰性 CMS。当 CMS 表面的含氧官能团较多时,比较容易将一些功能性小分子通过反应链接到上面,在功能化材料添加剂领域具备很大优势。高度石墨化的 CMS 本身具有一定的阻燃性,还能将一些阻燃小分子接到 CMS 表面,可以提高复合材料的阻燃性能^[6-7]。

杨亚茹等^[8]选取 CMS 和中间相 CMS (MCMS) 作为阻燃剂,分别与 PET 复配制备 PET/CMS 和 PET/MCMS 复合材料, CMS 和 MCMS 的存在能提高纯 PET 的热稳定性,但 CMS 对 PET 的阻燃效果较 MCMS 更好。当 CMS 质量分数为 1% 时, PET/CMS 复合材料的极限氧指数 (LOI) 为 34.57%, 同含量时, PET/MCMS 复合材料的 LOI 仅为 30.10%。但与 CMS 相比, MCMS 与 PET 的相容性较好,加工难度低,制得的复合材料的综合性能较 PET/CMS 复合材料好。

Niu Mei 等^[9]通过原位聚合制备了微胶囊包覆 CMS (MCMSs) 并将其与 PET 熔融共混制备了阻燃复合材料。结果表明,在 MCMSs 表面包覆的 PET 层厚度约为 50 nm, 它的存在令 MCMSs 在 PET 基体中具有良好的相容性,能在 PET 基体中均匀地分散。同时, MCMSs 与 PET 界面结合较好,复合材料有较好的力学性能。当 MCMSs 质量分数为 1% 时,复合材料的 LOI 从 21.0% 提高到 27.3%, 并能通过 UL94 V-0 等级测试。

(2) 碳纳米管 (CNTs) 类。

CNTs 是一维碳纳米材料,最初主要被用于研究其对高分子材料的电性能和力学性能的影响,自 2002 年 Beyer 提出其在聚合物阻燃方面的作用后,人们对 CNTs 在聚合物阻燃材料中的应用进行了一系列的研究^[10]。

Wu Zhaofeng 等^[11]研究了多壁碳纳米管 (MWCNTs) 在 PET 阻燃材料中的应用。他们将 PET 与 MWCNTs 分别与液态双酚 A 双(磷酸二苯酯)(BDP) 先进行预混合,然后再将预混合物混合在一起,在 280℃ 下熔融挤出,制得阻燃粒料,能大大提高 MWCNTs 在 PET 基体中的分散性。通过调整 MWCNTs 和 BDP 的比例可以看出,当 MWCNTs 和 BDP 的质量分数分别为 5% 和 7% 时,阻燃材料的 LOI 从 20.6% 提高到 25.2%, UL94 等级达到 V-0 级,并且没有熔滴产生。MWCNTs 和 BDP 能起到很好的协效作用,制得的阻燃材料在燃烧时能形成致密的网状炭层,减少了热量的传导和气体的逸出。更重要的是,该阻燃材料还具有良好的电性能。

(3) 多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS) 类。

POSS 主要有无规、梯形、部分笼形和笼形几种结构,其中引用在高分子材料中的一般是指笼形结构的 POSS。

POSS 在燃烧时能形成硅氧化合物并迁移到熔融聚合物熔体的表面,形成有较高热稳定性的保护层,具有一定的阻燃作用^[12]。

N. Didane 等^[13]通过锥形量热仪研究了三种不同的 POSS 分别与次磷酸锌共同作用时对 PET 阻燃性能的影响。三种 POSS 分别是八甲基-POSS (OM-POSS)、八乙烯基-POSS (FQ-POSS) 和十二苯基-POSS (DP-POSS)。研究结果表明,当次磷酸锌的质量分数为 9% 时,仅添加质量分数为 1% 的 POSS 就能够使 PET 阻燃材料燃烧时的热释放速率明显下降,且次磷酸锌能抑制 CO 的产生,大大地降低了 PET 阻燃材料的火灾危害。但三种 POSS 中只有 DP-POSS 能较大幅度减少 PET 阻燃材料燃烧过程中的总热释放量。

(4) 蒙脱土 (MMT) 类。

MMT 是一类由纳米厚度的表面带负电荷的硅酸盐片层依靠层间的静电作用堆积在一起形成的土状矿物。MMT 具有表面极性大、阳离子交换能力强等特性,通过有机改性改变 MMT 表面的高极性,增大其与聚合物的相容性,使其能在聚合物中均匀地分散,能提高复合材料的热稳定性,同时,可引入含阻燃元素的有机物,使复合材料具有一定的阻燃作用^[14-16]。

Wang Jiaoning 等^[17]将六氯环三磷腈接到 MMT 上制得改性蒙脱土 (HCCP-OMMT), 加入到 PET 中制备阻燃复合材料。结果表明,当 HCCP-OMMT 质量分数为 3% 时,不管在空气气氛下,还是在氮气气氛下, PET/HCCP-OMMT 复合材料的热稳定性都有明显的提升。材料的 LOI 可提高到 31.5% 且能通过 UL94 的 V-0 等级测试。HCCP-OMMT 的存在能在复合材料燃烧受热时抑制 PET 的降解。环三磷腈和 MMT 均能在燃烧形成的残渣中被检测到,它们是热稳定炭层的重要组成部分,有效地隔绝了材料燃烧产生的热量。

(5) 硼酸锌类。

硼酸锌是一种环保型无机阻燃剂,它还能作为抑烟剂使用。硼酸锌一般通过促进炭层的形成和提高炭层的密度来提高聚合物的阻燃性能^[18]。

B. Baltaci 等^[19]在氧化锌和硼酸的反应过程中添加不同浓度的水溶性表面活性剂聚(苯乙烯-co-顺丁烯二酸酐)(PSMA),制得不同颗粒尺寸的硼酸锌。然后将这种表面活性剂改性的硼酸锌用于 PET 的共混阻燃改性,制得 PET 阻燃复合材料。结果表明,改性后的硼酸锌脱去第一个化合水的温度提高到 300℃,并能提高 PET 的阻燃性能,其 LOI 从 22.5% 提高到 26%。因为改性后的硼酸锌不易团聚,与 PET 基体的相容性增强,因此在 PET 燃烧过程中能更有效地促进炭层的产生,阻碍火焰的蔓延。

1.2 有机添加型阻燃剂

(1) 烷基次磷酸盐类。

烷基次磷酸盐是一种成炭有机磷系阻燃剂,其结构中缺少P—O—C键有助于提高水解稳定性,且由于烷基金属盐金属阳离子的存在可以防止阻燃剂挥发损失和污染环境。烷基次磷酸盐类阻燃产品阻燃效率高,对材料力学性能的影响小^[20]。

王良等^[21]以磷系阻燃剂2-羧乙基苯基次磷酸(CEPP)和NaOH为原料,合成2-丙酸钠苯基次磷酸钠(CEPP-Na),并与PET共混制得阻燃复合材料。合成的CEPP-Na与PET基体的相容性良好,避免了直接使用CEPP带来的降解问题。CEPP-Na能促进PET在燃烧过程中形成稳定炭层,当CEPP-Na质量分数为15%时,阻燃PET复合材料的LOI为28.5%,且UL94达到V-0级。但复合材料的热稳定性略有降低。

Si Mingming等^[22]通过纳米 Sb_2O_3 与二乙基次磷酸铝协同作用,明显改善PET的阻燃性能。当阻燃剂质量分数为10%、二乙基次磷酸铝与纳米 Sb_2O_3 的配比为8:2时,PET复合材料的LOI达到33.6%,阻燃性达到UL94 V-0级,且材料燃烧时不产生熔滴。纳米 Sb_2O_3 不但能促进炭层的形成,还能改变二乙基次磷酸铝的热降解行为,与二乙基次磷酸铝的降解产物反应,形成稳定的炭层,阻止火焰随熔滴蔓延。

(2) 环三磷腈类。

环三磷腈是一种新型有机磷系阻燃剂骨架材料^[23],其具有稳定的六元环共轭结构,因此具有良好的热稳定性。同时其侧基活性较高,易于通过侧基的反应制备其衍生物,有针对性地改善其性能。

汪娇宁等^[24]以含硅和硼元素的物质改性六氯环三磷腈(HCCP),制备环三磷腈衍生物(HCCP-Si-B),当阻燃剂HCCP-Si-B的添加量仅为1%时,就能使PET的LOI达到30%以上,同时阻燃性达到UL94 V-0级,HCCP-Si-B的添加能促进PET基材脱水炭化,同时生成的氨气不但可以稀释可燃性气体的浓度,还能将炭层吹胀,形成多孔膨胀炭层,提高炭层的隔热性,进而提高复合材料的阻燃性能。

Li Jiawei等^[25]研究了PET/环三磷腈/硅树脂复合材料的阻燃性能和抗熔滴性能。其中环三磷腈为六(P-羟甲基苯氧基)环三磷腈(PN6),硅树脂为聚(2-苯丙基)甲基硅氧烷(PPMS)。研究表明,PN6和PPMS的存在能在PET燃烧过程中促进炭层的形成,形成的炭层致密稳定,能抑制材料熔滴的形成。通过对炭层进行观察,硅元素主要聚集在炭层表面,是致密炭层的主要组成部分。

Zhang Xuan等^[26]研究了六(4-硝基苯氧基)环三磷

腈(HNCP)与马来酸酐接枝的热塑性弹性体(POE-g-MAH)协同作用对PET抗熔滴和阻燃性能的影响。研究结果表明,当仅添加质量分数为10%的HNCP时,PET的LOI从26.8%提高到35.1%,UL94等级为V-0级,但有熔滴产生;在HNCP添加量不变的情况下,加入质量分数为1%的POE-g-MAH,制备的PET阻燃材料在燃烧时不会产生熔滴,UL94等级仍为V-0级,但LOI下降到27.9%。POE-g-MAH提高了HNCP在PET中的分散性,促进了PET阻燃材料在燃烧时形成连续的多孔炭层,减少熔滴的产生。

(3) 其它。

目前,陆续有各种富磷有机物被合成用于PET阻燃应用研究。

王忠卫等^[27]制备了聚苯氧基磷酸(2-(二苯基磷酰)-1,4-苯二酚)酯(PDPMP),其与PET熔融共混制备成PET阻燃复合材料,当PDPMP的含量为3%时,制得的PET阻燃复合材料的LOI达到28.2%,同时PDPMP的添加使得PET阻燃复合材料能在燃烧过程中生成耐热性较好的炭层,有助于减缓或终止PET的燃烧。

Cai Yuanzheng等^[28]研究了层状金属磷酸盐苯基磷酸镧(LaPP)和微胶囊红磷(MRP)对玻纤增强PET阻燃性能的影响。研究结果显示,MRP和LaPP均能在PET基体中均匀地分散,没有明显的聚集现象。当只向玻纤增强PET中添加LaPP时,PET的燃烧状况没有明显改善;而当只向玻纤增强PET中添加MRP时,PET的阻燃性能有所改善,当MRP质量分数为6%时,材料的LOI从19.6%提高到28.2%,UL94等级达到V-1级。但当MRP与LaPP联用,质量分数分别为4%和2%时,材料的LOI为28.7%,UL94等级达到V-0级。LaPP在PET燃烧过程中能起到促进阻燃材料燃烧表面形成致密的富含LaPP的难燃保护层,有效保护阻燃材料的内部结构。

2 共聚阻燃PET

共聚阻燃PET是以反应型阻燃剂作为第三单体参与到PET聚合反应过程中制备的PET阻燃复合材料。反应性阻燃剂一般具有P、N等阻燃元素,这些元素的存在能通过改变聚合物基体的热降解过程等方式来提高聚合物的阻燃性能。笔者根据第三单体的反应型阻燃剂的种类进行分类。

2.1 2-羧乙基苯基次磷酸(CEPPA)

CEPPA属于次磷酸衍生物,酸性较强。该化合物上的羟基和羧基具有较高的反应活性。由于CEPPA含有磷元素,且具有较高的热稳定性和氧化稳定性,是一种优良的反应型阻燃剂^[29]。

付思聪^[30]采用CEPPA作为第三单体,并原位添加磷酸盐玻璃(P-glass)协同作用,通过原位共聚制得P-glass含量

不同的 PET/P-glass 阻燃材料,实验结果表明, P-glass 的添加能促进体系成炭,同时,随着 P-glass 添加量的增加,复合材料的耐燃性能及抗熔滴性能均有所提升。当 P-glass 含量达到 1% 以上时, LOI 达到 30% 以上, UL94 垂直燃烧级别达到 V-0 级。另外,通过对复合材料非等温结晶行为的研究发现, P-glass 对 PET 晶体结构几乎没有影响,但会降低 PET 的结晶速率。

2.2 [6-氧-6H-二苯并-(c,e)(1,2-氧磷杂己环-6-酮)-甲基]-丁二酸 (DDP)

DDP 分子结构中的磷酸酯与联苯形成稳定的环状结构,且处于侧链位置,令 DDP 具有良好的热稳定性和抗水解性,将其引入 PET 大分子链中,不仅能提高 PET 的阻燃性能,还能在一定程度上抑制 PET 的水解^[31]。

黄璐等^[32]在 PET 中引入阻燃剂 DDP,采用共聚法得到含磷阻燃 PET,将其与纳米 SiO₂ 共混,得到 SiO₂ 质量分数为 2%~8% 的含磷硅阻燃 PET。随 DDP 含量的增加,含磷阻燃 PET 的 LOI 增大,当 DDP 物质的量分数为 5% 时, LOI 达到 30.2%;加入质量分数为 8% 的 SiO₂ 后,含磷硅阻燃 PET 的 LOI 为 31.5%,垂直燃烧阻燃性能达 UL94 V-0 级。SiO₂ 的加入能提高含磷硅阻燃 PET 的抗熔滴效果,使阻燃后的炭层石墨化程度提高。

2.3 双酚 A 和双酚 F

Guo Deming 等^[33]分别将双酚 A 和双酚 F 作为第三单体参与到 PET 聚合反应中,制得两种 PET。两种 PET 的热稳定性相对于纯 PET 均有一定的提高,但阻燃性能并没有大的提升。双酚 A 型 PET 的 LOI 仅从 22% 提高到 25%, UL-94 等级最好达到 V-2 级,且熔滴严重;而双酚 F 型 PET 略好, LOI 最高为 26%,并且能产生不稳定的炭层,有一定的抑烟作用。

2.4 10-羟基-10-氧-10-氢-吩恶磷-2,8-二羧酸钾盐 (DHPPO-K)

Zhang Yi 等^[34]用 DHPPO-K 作为第三单体与对苯二甲酸、乙二醇进行共聚,制得含离子基团的 PET(PETIs-K),同时合成类似的含磷系杂环的 PET(PETPs)作为对照。通过实验对比发现, PETIs-K 具有更高的热稳定性, DHPPO-K 能促进基材在高温下降解时形成稳定的炭层,有利于提高材料的阻燃性能。尽管 PETPs 和 PETIs-K 都具有较高的 LOI,但 PETIs-K 同时还具有较高的自熄和抗熔滴性能。PETPs 和 PETIs-K 中的磷在材料中的阻燃作用方式不同, PETPs 中的磷在材料降解时进入气相起作用,而 PETIs-K 中的磷主要在凝聚相起作用。

3 阻燃复合材料的发展趋势

目前 PET 阻燃复合材料在共聚阻燃改性方面较为成

熟,但其具有局限性。作为第三单体的反应型阻燃剂制备的 PET 复合材料需要改变 PET 聚合生产的工艺流程,面对众多的 PET 产品,这种阻燃方法普适性较差,成本较高。开发新型的共聚阻燃 PET,提高其普适性,是目前 PET 共聚阻燃改性复合材料的一个重要研发方向。

而共混阻燃改性制备的 PET 复合材料不改变 PET 的聚合生产工艺,方法变化灵活,易于调整。共混改性制备 PET 阻燃复合材料具有多种优势,通过多种阻燃剂的协同作用可以有效提高复合材料的阻燃性能。但作为共混填料的添加型阻燃剂一般与 PET 的相容性较差,添加量通常较高,会引起制品的表观、力学性能等下降。如何设计阻燃剂的复配配方,以及克服共混阻燃改性带来的相容性和分散性等问题,在不严重影响其它性能的情况下,为复合材料带来优良的阻燃性能是目前的研究热点,也是今后 PET 阻燃材料的主要发展方向。

参考文献

- [1] 张宜鹏,等. 化工新材料,2009,37(7):118-120.
Zhang Yipeng, et al. New Chemical Materials,2009,37(7):118-120.
- [2] Chen Li, et al. Composites Science and Technology,2012,12:649-655.
- [3] Baltaci B, et al. Powder Technology,2014,244:38-44.
- [4] 李丽,等. 塑料助剂,2014(4):14-20.
Li li, et al. Plastics Additives,2014(4):14-20.
- [5] Kemmlein S, et al. Journal of Chromatography A,2009,1216:320-333.
- [6] 朱秋荣,等. 化工进展,2014,33(7):1780-1785.
Zhu Qiurong, et al. Chemical Industry and Engineering Progress,2014,33(7):1780-1785.
- [7] Li Kexin, et al. Materials Chemistry and Physics,2016,181:518-528.
- [8] 杨雅茹,等. 塑料工业,2015,43(4):69-73.
Yang Yaru, et al. China Plastics Industry,2015,43(4):69-73.
- [9] Niu Mei, et al. Progress in Organic Coatings,2016,95:79-84.
- [10] 辛菲,等. 塑料,2012,41(4):64-68.
Xin Fei, et al. Plastics,2012,41(4):64-68.
- [11] Wu Zhaofeng, et al. Polymer,2013,54:3334-3340.
- [12] 何小芳,等. 工程塑料应用,2011,39(6):95-97.
He Xiaofang, et al. Engineering Plastics Application,2011,39(6):95-97.
- [13] Didane N, et al. Polymer Degradation and Stability,2012,97:383-391.
- [14] Wang Chao, et al. New Carbon Materials,2015,30(2):186-192.
- [15] Sanchez-Olivares G, et al. Applied Clay Science,2014,102:254-260.
- [16] 谢友利,等. 化工进展,2012,31(4):844-851.
Xie Youli, et al. Chemical Industry and Engineering Progress,

- 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.