

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.11.027

超高分子量聚乙烯膜的制备及研究进展

刘美苓,孙岩,程全彪,张友强,王大鹏,王庆昭

(山东科技大学化学与环境工程学院,山东青岛 266590)

摘要:介绍了超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)膜材料的国内外发展现状,总结了PE-UHMW膜材料的制备方法及其研究进展,简述了其应用领域,并指出了今后的发展方向。

关键词:超高分子量聚乙烯膜;制备方法;研究进展

中图分类号: TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)11-0122-05

Preparation and Progress in Research of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Film

Liu Meiling, Sun Yan, Cheng Quanbiao, Zhang Youqiang, Wang Dapeng, Wang Qingzhao

(School of Chemistry and Environment Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: Development status at home and abroad of ultrahigh molecular weight polyethylene (PE-UHMW) film were introduced, and preparation methods, research progress and application fields of the material of PE-UHMW film were summarized. The future trend was pointed out.

Keywords: ultrahigh molecular weight polyethylene; preparation method; research progress

膜是两相之间的一个不连续区间,其厚度在几微米到几毫米之间,作为选择性传递物质的屏障。大多数膜为固体膜,无论是在产量、品种、功能还是应用上,固体膜占99%以上,其中尤其以有机高分子聚合物膜材料为主。

超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)膜是以PE-UHMW为聚合物基体,经加工制成的一定厚度的膜材料。而PE-UHMW以其优异的抗冲击性、耐磨性、自润滑性而成为用途广泛的工业原材料,其抗冲击性居塑料之首,抗应力开裂能力是普通高密度聚乙烯的200倍,密度约为 0.935 g/cm^3 ,广泛应用于纺织、化工、包装、建筑、农业、造纸、食品、军事、医疗、体育等领域^[1-2],因此制备PE-UHMW膜材料具有重要的实用价值。

1 发展现状

膜技术产业近年来高速发展,在当代工业发展中扮演着战略性角色,国家把膜产业定位为战略性新兴产业^[3],尤其是塑料薄膜,我国塑料薄膜的产量年均增长速度达到了15%,需求量每年超过9%^[4],2012年我国塑料薄膜产量已达970万t,农膜达160万t,高端工业膜材料在40~50万t^[5]。此外,行业间的竞争愈来愈激烈,目前国内塑料薄膜出现结构性供需矛盾,传统的薄膜逐渐被淘汰,高新薄膜供不应求^[6]。欧洲膜主要应用在医药和生物技术方面,其次为食品和饮料,德国是膜生产用机械设备制造大国,也是该地区最大的膜市场,约占欧洲膜市场总额的30%^[7]。

PE-UHMW膜作为一种有机高分子膜材料,主要分为

无孔膜和微孔膜,无孔膜由于其非极性的结构特点和优良的耐低温性,对水蒸气和其他极性材料有很好的阻隔作用,可用作包装阻隔材料;微孔膜由于具有均匀稳定的微孔结构,良好的自润滑性和化学稳定性,应用于污水处理等过滤领域。

1.1 国外PE-UHMW膜材料的发展现状

国外对PE-UHMW膜的研究起步较早。20世纪80年代,美国DeWAL公司^[8]首先推出多孔的PE-UHMW薄膜系列产品Uni-Pore,不仅具有高效过滤和排气作用,而且具有极高的强度、耐用性和耐化学药品性。现在DeWAL公司生产PE-UHMW膜材料产品一直处于行业领先地位,通过烧结、挤压、车削等生产的PE-UHMW膜材料产品有20多种,广泛应用于汽车行业、工业设备等。其中,DW402系列PE-UHMW膜厚度小至0.3 mm,用作机械设备的结构支撑层、减磨层;DW404系列的PE-UHMW膜,由于向其中加入了少量碳黑,大量生产出无孔、不透明的黑色薄膜。

Nitto Denko公司^[8]以PE-UHMW粉末为原料进行烧结成型,经过切削加工成厚度为0.5~2 mm的PE-UHMW薄膜。其膜保持了PE-UHMW本身的优良特性,而且具有良好的透气透湿性,加工性能良好,可进行热封闭加工、微孔加工、冲孔等。此外,Nitto Denko公司采用多孔制备技术,

联系人:王庆昭,教授,博士,主要研究方向为高分子材料的成型与加工

收稿日期:2016-08-17

使用膜成型和改性领域的尖端技术生产了具有分离和空气渗透功能的产品。

日本帝人公司^[9]曾在爱媛县的松山工厂生产 PE-UHMW 薄膜,为了扩大生产,帝人公司与荷兰国家矿业集团合资成立企业投资 65 亿日元建造了年产 1 500 万 m² 的 PE-UHMW 薄膜装置。此外,日本的三井化学、旭化成,美国的 3M、蒙特尔、HOLLY,荷兰的 DSM 等企业均已生产不同用途的 PE-UHMW 膜材料。

1.2 国内 PE-UHMW 膜材料的发展现状

由于国外技术的垄断及国内科研水平的相对落后,国内 PE-UHMW 膜材料经过多年的发展虽然已具有初步的市场竞争力,但 PE-UHMW 膜的研究还没有成熟,研究开发比较缓慢。东华大学展开了对 PE-UHMW 微孔膜、复合膜的制备和生产技术的研究,经过研究取得了一定的成果,并申请了一批 PE-UHMW 膜的专利^[10-12],在关键技术上走在了世界前列。佛山佛塑科技有限公司^[13]研究了 PE-UHMW 薄膜的生产工艺流程,探讨了影响物理力学性能的主要因素以及生产中常见的问题和解决办法,指出了平膜法双向拉伸技术的优越性。北京化工大学^[14]以 PE-UHMW、石蜡油和 SiO₂ 为原料挤出片材,经拉伸、冷却定型、萃取制备了 PE-UHMW 微孔薄膜,设计了一条新工艺路线,并结合加工成型的生产状况,确定了成型出微孔隔膜的工艺流程、物料配比和工艺参数,为 PE-UHMW 膜材料的国产化积累了经验。

目前,由于 PE-UHMW 膜生产技术还不成熟,其应用和生产尚且处于起步阶段,国内企业所生产销售的 PE-UHMW 薄膜,所用 PE-UHMW 的分子量一般在 300 万以上,生产的薄膜吸水率小于 0.01%,厚度范围 0.05~2 mm。江苏泰氟隆科技有限公司采用进口纳米级原料自主研发开发出分子量达 900 万以上的新型 PE-UHMW 薄膜,薄膜厚度范围 0.05~0.50 mm,宽度范围在 100~300 mm。此外,泰氟隆科技有限公司^[15]还有效地解决了薄膜表面存在不完全塑化的晶点颗粒和水纹状痕迹的问题,加工中向 PE-UHMW 原料中加入了一定量的颜料所生产的彩色薄膜解决了遮色性差及透光明显等缺点,满足了 PE-UHMW 薄膜超薄、宽幅、颜色均匀等要求。迪源电子科技有限公司生产的 PE-UHMW 薄膜原料分子量在 400 万以上,薄膜厚度为 0.1~1.5 mm,幅宽大于 300 mm,颜色常用的有黑色、本色(半透明白色)、乳白色(不透明)三种。

2 制备方法

随着市场对高性能膜材料的需求量逐渐增大,研发技术的日渐成熟,许多电气公司、化工企业、矿业集团纷纷将目光投向 PE-UHMW 膜,其生产工艺也受到人们的关注。

PE-UHMW 从原料到膜材料的成型工艺过程环节比较多,制备方法多样,加工性能也存在一定的差异,笔者主要介绍颗粒烧结法、熔体拉伸法、热致相分离法制备 PE-UHMW 膜的 3 种方法。

2.1 颗粒烧结法

颗粒烧结法是在一定温度和压力下,将聚合物原料放入模具中模压,通过机械压实后进行烧结,然后熔融冷却,使熔融的聚合物表面粘结在一起^[16]。这种方法制备的关键因素是控制压力、烧结温度和烧结时间。如果压力太小,导致产品质地不密实,产品力学性能差;如果压力过高,就会消耗额外功率,增加生产成本。若时间短、温度低制品就会塑化不透,存有白芯;反之会发生变色降解^[17]。由于 PE-UHMW 的挤出加工难度较大,较难控制,而直接进行颗粒烧结、模压成型不受其黏度大的影响,且成本低,设备简单,易于操作,生产的制品内应力低,翘曲变形小,力学性能稳定,是 PE-UHMW 材料的首选制备成型方法,也是最早的制备方法。

深圳冠力新材料有限公司^[18]利用一般烧结、自由烧结、高速成型三种加工方法制得了 PE-UHMW 薄膜,可作为生产锂电池隔膜的原料。将经过硅烷类偶联剂处理的粒度为 59~82 μm 的多孔无机填料加入到 PE-UHMW 原料中,以增加位阻,减小在模具中的收缩率,然后经过常温压制成型、烧结、保压冷却、脱模等步骤,最后车、铣、刨、锯成所需要的 PE-UHMW 薄膜。这种制备工艺提高了加热的均匀性,节约电能,且制品密度和尺寸均匀稳定。迪源电子科技有限公司使用分子量 400 万以上的 PE-UHMW,经过烧结、膜压、切削、分卷等工艺制备厚度 0.05~2 mm 范围的 PE-UHMW 薄膜,拉伸强度为 32 MPa,使用寿命 10 a 以上。江苏泰氟隆科技有限公司^[15]将分子量高达 900 万以上的 PE-UHMW 树脂通过模具、热压机,经压坯、烧结得到坯料,再将所得坯料车削加工,最终制得厚度范围为 0.025~0.8 mm、宽度范围为 5~700 mm 的 PE-UHMW 新型薄膜,其吸水率小于 0.01%,拉伸强度为 38 MPa,性能达到了美国 ASTM 标准要求,被广泛应用于电脑周边、电器、煤矿开采、造船、交通、汽车等众多领域^[19-20]。曲阜市海华高科技公司^[21]发明了一种无纬 PE-UHMW 薄膜的制备方法,将分子量大于等于 900 万的 PE-UHMW 原料烘干后,装入压力为 14 MPa 的模具预冷压,余料继续加入施压;模具内外采用电磁加热,温度升高至 245℃,自动恒温 7 h;向模具内外层双螺旋循环槽通压缩空气,缓慢冷却至 160℃,随后水冷却至 80℃;将冷却后的 PE-UHMW 毛坯顶出模具,降至室温,在液氮中放置 4 h,取出迅速加压 14 MPa,保压氮气保护加热至 160℃,削成 PE-UHMW 无纬薄膜。这种方法消除了化学浸渍对环境

的污染,绿色节能环保。

颗粒烧结、模压成型加工 PE-UHMW 在世界发达国家占有成型方法的 60% 以上,国内占 85% 以上,此种方法制备的薄膜孔径大小和孔隙率易受原料粒径大小和分布等条件影响,制得的微孔膜的孔径大小不一,且微孔分布不均匀,不能用来作为制造要求较高的材料。此外,这种制备方法生产的产品质量不稳定、生产效率低,所以应用范围有所缩小。随着对 PE-UHMW 的深入研究,加工设备的不断改进,此种制备方法所占的比例逐渐降低。

2.2 熔体拉伸法

熔体拉伸法的原理是将聚合物在热的条件下熔融,在较高的挤出牵引应力场下结晶,形成垂直于挤出方向平行排列的片晶晶体结构,在张紧条件下根据要求进行热定型得到膜材料。熔体拉伸包括单向拉伸和双向拉伸,单向拉伸使得高分子链单向取向,折叠链逐渐转变为伸直链,可用作光学延迟膜;双向拉伸,高分子链呈双轴取向状态,晶片之间的连接链段增加,在一定程度上可以通过改变膜的平面取向度,使薄膜性能表现出各向异性,制作偏振片。双向拉伸后的薄膜拉伸强度、弹性模量明显提高,光学性能、阻隔性能及耐热耐寒性能得以改善^[22]。

目前,国内外对利用熔体拉伸法制备 PE-UHMW 膜材料的研究越来越热,取得了一定的成果。陈晔等^[23]将高密度聚乙烯(PE-HD)和一定量的 PE-UHMW 溶于浓度为 0.5%~0.7% 的二甲苯溶液制成铸膜液,铸膜液均匀地分散在加热温度约为 130℃ 的玻璃板上,溶剂挥发后,将熔体膜(厚度约为 0.5 μm)以 40 mm/s 的速度垂直拉起,制得厚约 50 nm 的 PE-UHMW 薄膜。加入 PE-UHMW 的薄膜形成了纤维晶,纤维晶由伸直链组成,长度在微米范围。加入 PE-UHMW 后薄膜的拉伸强度是原来的 2 倍。

刘阜东^[24]将 PE-UHMW、聚乙烯蜡、增塑剂和抗氧化剂混合,通过单螺杆挤出机形成管材,在模具出口处将管材纵向剖开,展成板型材,通过两道加热通道,进行两次拉伸,经压延、定型、收卷制得 PE-UHMW 膜片材料,膜片厚度为 0.01 mm 以上,根据不同的使用场所,加工时通过调整管材厚度和压延机的压辊速度生产厚度不同的膜片,其拉伸强度在 300 MPa 以上,且加工产品成本低,生产效率高。

王庆昭^[25]提供了一种 PE-UHMW 薄膜的熔融挤出、拉伸成膜生产工艺,在 PE-UHMW 中引入解缠结剂石墨烯和聚乙烯蜡,降低熔体分子链的缠结密度及分子链之间的粘滞阻力,使熔体流动速率达到 0.2~2.0 g/10 min,制得 PE-UHMW 改性料,然后通过挤出机经过薄膜成型模具形成锥形膜,锥形膜预拉伸后进入压延辊压延、定型,在热拉伸箱中横向拉伸,横向拉伸温度 90~120℃,拉伸倍率 3~5 倍,

再纵向拉伸,纵向拉伸温度 90~130℃,拉伸倍率 3~6 倍,纵横拉伸比为 1:1,最终制备的薄膜厚度 20~30 μm,拉伸强度大于 300 MPa,弹性模量大于 1000 MPa。

日本群馬大学^[26-27]利用熔体双向拉伸法制备出 PE-UHMW 薄膜,研究加热过程中双向拉伸薄膜的相变化以及分子量不同的相行为。随着拉伸的进行,分子链首先解缠结,无定型向六方晶系过渡,继续拉伸六方晶系转变为斜方晶系。在电子显微镜、广角 X 射线衍射、X 射线小角散射下观察发现,随着温度升高折叠链减少,伸展链逐渐增多,在 130~150℃ 的范围内,斜方晶系转变为六方晶系,到 150℃ 时斜方晶系消失。

2.3 热致相分离法

热致相分离法(TIPS)是制备聚合物微孔膜的一种方法。在聚合物的熔点以上,将聚合物溶于高沸点、低挥发性的稀释剂中,形成均相溶液,溶液经过降温冷却,聚合物与稀释剂之间发生 S-L 分离或 L-L 分离,用萃取剂除去其中的稀释剂后,在薄膜上出现微孔结构。利用 TIPS 法制备微孔膜这种技术可以有效地控制膜内孔径的大小和孔的结构形态,根据实际需要,生产蜂窝式或网状微孔膜,拓宽了膜材料的范围,此外,这种方法容易实现连续化生产,适用面广,而且产生厚度截面上各向相同的微孔结构,用于控制释放^[28]。

早在 1981 年,美国 A. J. Castro 就提出了这种方法并申请专利,之后 Lloyd 等和 Matsuyama 等系统地研究了相分离的机理、TIPS 的影响因素、膜的形成和不同体系中气孔的控制等问题。

TIPS 因其可控参数多,能得到多样的微孔态结构成为微孔膜主要制备方法。Ding Huaiyu 等^[29]分别以二苯醚和十氢萘为稀释剂,制备 PE-UHMW 微孔膜,在扫描电镜下观察微孔结构,研究发现 PE-UHMW/二苯醚体系在不同条件下可以制备出具有开孔和网络微孔结构的膜,制备的微孔膜具有更好的微孔结构和更高的孔隙率,孔隙率可高于 45%。

顾旭等^[30]以 PE-UHMW/PE-HD 为基体,液体石蜡为溶液,制备孔径为 1 μm 的 PE-UHMW/PE-HD 微孔膜,PE-HD 降低了体系的黏度,同时减缓了体系的结晶速度,改善了加工性能。研究表明,冷却速率对微孔形态有重要的影响,在 16℃/min 降温速率下,PE-UHMW 薄膜的孔隙率并没有随 PE-HD 的加入有显著变化,但是在 2℃/min 降温速率下,孔隙率与微孔半径随着 PE-HD 含量的增加而先增大然后趋于不变,因此,以较低降温速率冷却时,PE-HD 的加入改变了微孔形态,并使孔径变大。此外,PE-UHMW/PE-HD 微孔膜在 135℃ 时发生闭孔,在 160℃ 时薄膜依然保持原来形状而不塌缩。

浙江大学^[31]利用 TIPS 法,以液体石蜡为稀释剂,在转

矩流变仪中熔融混合,通过模具压延成膜,迅速置于水中使之发生热致相分离,用无水乙醇将 PE-UHMW/液体石蜡体系中液体石蜡萃取出,真空干燥 24 h,制得 PE-UHMW 微孔膜。利用扫描电镜观察不同分子量 PE-UHMW 微孔膜的图像发现:随着 PE-UHMW 分子量和浓度增加、冷却速度增大,微孔膜的孔径、孔隙率、水通量均有下降趋势。

纵观 TIPS 法制备 PE-UHMW 微孔膜的研究进展,尽管已有日本的旭化成、美国 3M 公司等企业采用此种方法制备锂离子电池隔膜,但是绝大多数还局限于实验室研究阶段,将此种制备方法工业化,扩大其应用范围,还需要进一步的努力。

3 应用领域

以 PE-UHMW 为基体,加工制成的 PE-UHMW 膜材料因其稳定的化学性质、良好的力学和热学性能,被广泛地应用在各个领域。

3.1 脚垫材料

据市场调查显示,目前 PE-UHMW 薄膜 90% 应用于脚垫加工,而其中高达 95% 用于鼠标脚垫,相比传统鼠标脚垫所用的聚四氟乙烯 (PTFE),PE-UHMW 更加耐磨,成本比 PTFE 要低 50%。因此,PE-UHMW 薄膜正逐渐取代 PTFE 材料,成为脚垫市场的首选原材料^[32]。

3.2 锂电池隔膜

隔膜是锂离子电池的重要组成部分,PE-UHMW 作为动力锂离子电池隔膜材料可显著提高隔膜的强度,由于 PE-UHMW 超高的相对分子量,材料变得不易溶解和熔融流动,高温下能保持尺寸稳定,耐温性能突出,PE-UHMW 隔膜孔径分布均匀,具有良好的透气性,能保障电池的安全^[33]。

3.3 包装材料

PE-UHMW 膜本身无味、无毒、无污染、无腐蚀性,达到了美国食品与药品管理局和美国农业部对卫生安全的标准,允许直接与食品、药品接触,因此可将其加工作为食品、医药的包装材料^[34]。

3.4 胶带

PE-UHMW 胶带是将 PE-UHMW 薄膜作为基材,并加带剥离衬垫的一种压敏性粘合胶带。这种 PE-UHMW 胶带常应用于标签粘贴机、注瓶机和自动销售机等各种输送机械设备上,作为其光滑面、导轨面、台面的封套,输送带的导向盖及滑动面的滑动材料。与其他树脂薄膜粘合的胶带相比,这种胶带防水、防潮,有更大的冲击强度、耐磨损性和自润滑性,在较宽的温度范围内不致脆裂,仍具有良好的韧性和耐磨损性,而且这种胶带还能防噪音,吸收震动冲击。

4 展望

PE-UHMW 由于具有优异的力学性能、物理性能、

化学性能、热学性能已成为人们关注的焦点,目前我国的 PE-UHMW 板材、片材的生产量大幅度提高,而 PE-UHMW 膜的应用集中在锂电池隔膜、鼠标脚垫的原料上,用量少、市场份额低且多以 PE-UHMW 微孔膜为主。

我国 PE-UHMW 膜材料的研究还处于起步阶段,尚未成熟,今后 PE-UHMW 薄膜将朝着多样化发展,以适应市场的需求。从膜本身特性来说,随着科技进步和制备工艺的日趋完善,PE-UHMW 薄膜将朝着大宽幅、更薄的方向发展,无孔膜将占据重要的市场地位;从制备方法上来说,颗粒烧结-车削加工制备 PE-UHMW 薄膜的生产工艺将逐渐被熔体挤出-拉伸成膜的工艺所取代,这种在低于 PE-UHMW 熔点温度下进行单向、双向拉伸取向的方法,使 PE-UHMW 晶区与非晶区结构发生重大改变,能大大提高膜的拉伸性能,制备的 PE-UHMW 薄膜性能更加稳定,此外,这种制备工艺实现了连续生产,操作简单,降低成本,提高了工作效率。将 PE-UHMW 薄膜贴附在船体或者海上金属平台的表面,具有良好的防腐作用,同时因其摩擦系数小可以减小船体的前行阻力、节能减耗,而且还可以大大减少海洋生物的附着,延长船体或海上平台的寿命,市场前景广阔。

参考文献

- [1] 刘英,等.国外塑料,2005,23(11):36-40.
Liu Ying, et al. World Plastics, 2005, 23(11):36-40.
- [2] 王庆昭,等.工程塑料应用,1997,25(3):17-20.
Wang Qingzhao, et al. Engineering Plastics Application, 1997, 25(3):17-20.
- [3] 尤金德.中国石油和化工经济分析,2013(11):49-52.
You Jinde. Economic Analysis of China Petroleum and Chemical Industry, 2013(11):49-52.
- [4] 佚名.塑料科技,2016,44(5):27.
Anon. Plastics Science and Technology, 2016, 44(5):27.
- [5] 赵允贵.塑料包装,2015,25(2):5-10.
Zhao Yungui. Plastics Packaging, 2015, 25(2):5-10.
- [6] 王保营.塑料包装,2015,25(6):1-6.
Wang Baoying. Plastics Packaging, 2015, 25(6):1-6.
- [7] 陈亚楠,等.中国膜行业标准化现状分析 [C]//中国环境科学学会学术年会论文集.成都:[出版者不详],2014:7134-7141.
Chen Yanan, et al. Analysis of standardization of China film industry present situation[C]//Proceedings of the symposium of Chinese society for environmental sciences. Chengdu:[s.n.], 2014:7134-7141.
- [8] 郭子贤,等.超高分子量聚乙烯膜研究进展 [C]//第四届中国膜科学与技术报告会论文集.北京:[出版者不详],2010:818-820.

- Guo Zixian, et al. Research progress of ultra high molecular weight polyethylene film[C]//Proceedings of the fourth China film science and technology report. Beijing:[s.n.], 2010:818-820.
- [9] 佚名. 上海化工, 2002(2):31.
Anon. Shanghai Chemical Industry, 2002(2):31.
- [10] 王新鹏, 等. 中国, 201010255533.6[P]. 2010-08-17.
Wang Xingpeng, et al. China, 201010255533.6[P]. 2010-08-17.
- [11] 王新鹏, 等. 中国, 201010255598.0[P]. 2010-08-17.
Wang Xingpeng, et al. China, 201010255598.0[P]. 2010-08-17.
- [12] 于俊荣, 等. 中国, 201410649146.9[P]. 2014-11-14.
Yu Junrong, et al. China, 201410649146.9[P]. 2014-11-14.
- [13] 冯润财, 等. 塑料工业, 2013, 41(4):102-108.
Feng Runcai, et al. China Plastics Industry, 2013, 41(4):102-108.
- [14] 赵忠华, 等. 塑料, 2001, 30(4):55-58.
Zhao Zhonghua, et al. Plastics, 2001, 30(4):55-58.
- [15] 赵文杰, 等. 中国, 201510150897.0[P]. 2014-04-01.
Zhao Wenjie, et al. China, 201510150897.0[P]. 2014-04-01.
- [16] 方晓峰, 等. 塑料科技, 2012, 40(3):110-113.
Fang Xiaofeng, et al. Plastics Science and Technology, 2012, 40(3):110-113.
- [17] 余黎明. 化学工业, 2012, 30(9):1-5.
Yu Liming. Chemical Industry, 2012, 30(9):1-5.
- [18] 洪力东, 等. 中国, 201110343743.5[P]. 2011-11-02.
Hong Lidong, et al. China, 201110343743.5[P]. 2011-11-02.
- [19] 赵文杰. 中国, 201220075708.X[P]. 2012-03-02.
Zhao Wenjie. China, 201220075708.X[P]. 2012-03-02.
- [20] 赵文杰. 中国, 201220075710.7[P]. 2012-03-02.
Zhao Wenjie. China, 201220075710.7[P]. 2012-03-02.
- [21] 韦静, 等. 中国, 201510310495.2[P]. 2015-06-09.
Wei Jing, et al. China, 201510310495.2[P]. 2015-06-09.
- [22] 佚名. 中国塑料, 2009, 23(7):101-104.
Anon. China Plastics, 2009, 23(7):101-104.
- [23] 陈晔, 等. 材料科学进展, 1989, 6(3):563-566.
Chen Ye, et al. Chinese Journal of Materials Research, 1989, 6(3):563-566.
- [24] 刘阜东. 中国, 201010506628.0[P]. 2010-10-14.
Liu Fudong. China, 201010506628.0[P]. 2010-10-14.
- [25] 王庆昭. 中国, 201310652853.9[P]. 2013-12-05.
Wang Qingzhao. China, 201310652853.9[P]. 2013-12-05.
- [26] Hiroki U, et al. Journal of Physical Chemistry B, 2015, 119:15 909-15 918.
- [27] Satomi K, et al. Journal of Physical Chemistry B, 2015, 119:5 062-5 070.
- [28] 徐又一, 等. 高分子膜材料[D]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Xu Youyi, et al. Polymer film Materials[D]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [29] Ding Huaiyu, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105:3 355-3 362.
- [30] 顾旭, 等. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(12):138-146.
Gu Xu, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(12):138-146.
- [31] 张春芳, 等. 功能材料, 2007, 38:2 731-2 734.
Zhang Chunfang, et al. Journal of Functional Materials, 2007, 38:2 731-2 734.
- [32] 黄安平, 等. 高分子通报, 2012(4):127-132.
Huang Anping, et al. Polymer Bulletin, 2012(4):127-132.
- [33] 张洪锋, 等. 中国造纸, 2015, 34(2):55-60.
Zhang Hongfeng, et al. China Pulp & Paper, 2015, 34(2):55-60.
- [34] 姜雪枫. 山东工业技术, 2015(8):57.
Jiang Xuefeng. Shandong Industrial Technology, 2015(8):57.

(上接第 108 页)

- [13] 陈佳, 刘学清, 邹立勇, 等. 次磷酸铝阻燃剂的合成及其在 PBT 中的应用[J]. 江汉大学学报: 自然科学版, 2015, 43(5):420-426.
Chen Jia, Liu Xueqing, Zou Liyong, et al. Synthesis of aluminum hypophosphite flame retardant and its application in PBT[J]. J. Jianghan Univ. Nat Sci Ed, 2015, 43(5):420-426.
- [14] Kiliaris P, Papaspyrides C, Xalter R, et al. Study on the properties of polyamide 6 blended with melamine polyphosphate and layered silicates[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97:1 215-1 222.
- [15] 司明明, 丁率, 郝建薇, 等. 纳米 Sb_2O_3 与次磷酸铝阻燃聚对苯二甲酸乙二醇酯协同作用研究[J]. 高分子学报, 2013, (12):1 483-1 491.
Si Mingming, Ding Shuai, Hao Jianwei, et al. Synergistic effect of nano- Sb_2O_3 and aluminum phosphinate on flame retardancy of PET[J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(12):1 483-1 491.

欢迎投稿、欢迎订阅、欢迎刊登广告