

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.10.026

硬脂酸钠表面改性复合阻燃材料及在 PE-LD 上应用^{*}

陈嘉琳¹, 张鑫¹, 李世杰², 纪丽丽², 宋文东³, 应知伟⁴

(1. 浙江海洋大学海洋科学与技术学院, 浙江舟山 316022; 2. 浙江海洋大学创新应用研究院, 浙江舟山 316022;

3. 浙江海洋大学石化与能源工程学院, 浙江舟山 316022; 4. 舟山赛莱特海洋科技有限公司, 浙江舟山 316100)

摘要:以废弃的浓海水为原料,通过一步沉淀法制备无机复合阻燃材料。采用改性剂硬脂酸钠对无机复合阻燃材料进行表面改性处理,考察了改性剂的用量、改性时间和改性温度对其分散性的影响,同时通过扫描电子显微镜(SEM)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、比表面积(BET)测试、热重(TG)分析和差示扫描量热(DSC)对改性后的复合材料进行表征。结果表明,当改性剂用量为0.04 g,改性时间为6 h,改性温度为160℃时,改性后的无机复合阻燃材料分散性最佳,与有机材料的相容性最好。将改性后的无机复合阻燃材料填充到低密度聚乙烯(PE-LD)中进行了应用研究。通过DSC结果表明,添加了改性无机复合阻燃材料的PE-LD与纯PE-LD相比,最大分解温度推迟10℃左右,说明在提高了PE-LD的热稳定性的同时可增加其阻燃性。

关键词:无机复合阻燃材料;氢氧化镁;氢氧化钙;硬脂酸钠;表面改性;表征;低密度聚乙烯

中图分类号: TQ132.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)10-0120-06

Surface Modification of Inorganic Composite Flame Retardant with Sodium Stearate and Its Application on PE-LD Composites

Chen Jialin¹, Zhang Xin¹, Li Shijie², Ji Lili², Song Wendong³, Ying Zhiwei⁴

(1. College of Marine Science and Technology, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China; 2. Innovation Application Institute, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China; 3. College of Petrochemical and Energy Engineering, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China; 4. Zhoushan SLT Ocean Technology Co. Ltd., Zhoushan 316100, China)

Abstract: The inorganic composite flame retardant materials were synthesized via one step precipitation method with desalination concentrated seawater as raw material. The composite was modified by using sodium stearate. Then the dispersion effect of modification was investigated through modifier amount, time and temperature. In the same time, the modified composite flame retardant materials was characterized by SEM, FTIR, XRD, BET, TG and DSC. It indicates that the modified composite with better dispersion effect and compatibility of organic materials can be prepared under the following conditions: the dosage of modifier is 0.04 g, modifying temperature is 160 °C, modifying time is 6 h. The modified composite is applied to polyethylene. The results show that compared with pure PE-LD, maximum decompose temperature of the low density polyethylene(PE-LD) which is added with the modified composite was retarded around 10 °C. Furthermore, the thermal stability and flame retardancy have been a obviously improvement.

Keywords: inorganic composite flame retardant materials; magnesium hydroxide; calcium hydroxide; sodium stearate; surface modification; characterization; low density polyethylene

随着国内外高分子材料性能的飞速发展以及人们对环境保护意识的重视,无机复合阻燃材料的应用和研发朝着绿色化、低毒化和高效化的方向发展^[1-3]。与其它成分单一的阻燃材料相比,无机复合阻燃材料具有不产生有毒气体、无腐蚀性、阻燃性强、稳定性好以及燃烧时无二次污染等优点;对其进行表面改性后可以提高与高分子材料的相容性,在提高应用材料的阻燃性同时又增加其稳定性^[4-7]。

舟山地处海岛地区,水资源时空地域分布不

均,导致水资源短缺,限制了当地社会经济的发展。然而海水淡化工程的引入虽然解决缺水问题,但所产生的废弃浓海水不能进一步利用,排放后不但对周围的环境造成污染,影响了人们和生物的生存和

^{*} 浙江省自然科学基金项目(LQ15E090006),舟山市科技计划项目-贝壳微纳米绿色果蔬洗洁剂产品开发(2014C11009),浙江海洋学院科研启动经费项目(21025011013)

联系人:宋文东,教授,主要从事海洋功能材料和海洋化学研究

收稿日期:2016-07-16

发展,同时限制了海水资源的综合利用^[8-9]。海水中富含大量的化学元素,其中镁元素在海水资源的利用中占有重要地位。以浓海水制备含有氢氧化镁的复合阻燃材料,创造经济价值的同时又减少了污染,并且氢氧化镁由于其具有抑烟、环保、热稳定性高、无毒等优点广泛应用到阻燃材料中^[10-12]。笔者通过利用废弃的浓海水制备无机复合阻燃材料,不仅使废弃物资源化,而且其主要成分的协同作用使得复合材料弥补了单一阻燃材料的缺点,具有更好的阻燃效果。同时,通过硬脂酸钠和无机复合阻燃材料的物理和化学作用,使其表面覆盖一层有机层,使其与高分子材料的融合性有所提高^[13-15]。从废弃浓海水提取无机复合阻燃材料,对其进行表面改性,并加深其应用研究,对我国海水资源的利用和增强国际竞争力有重要意义,并且其环保效益、经济效益、社会效益都相当明显。

1 实验部分

1.1 主要原材料

废弃浓海水:舟山市六横海水淡化有限公司;

氢氧化钠、硬脂酸钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

抗氧剂 1010:青岛金兰化工有限公司;

低密度聚乙烯(PE-LD):中国石油天然气有限公司宁夏石化分公司。

1.2 仪器及设备

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S 型,郑州长城科工贸有限公司;

高速冷冻多用途离心机:CF-16RN 型,日本日立公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet Nexus 6700 型,美国尼高力公司;

热重(TG)分析仪:TA-60WS 型,日本岛津公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):S-4800 型,日本日立公司;

X 射线衍射(XRD)仪:XRD-7000 型,日本岛津公司;

比表面积(BET)测定仪:BK122T-B 型,北京精高博科学技术有限公司;

双螺杆挤出机:HT-TE20 型,东莞市厚天精密仪器有限公司;

双辊混合机:XH-401 型,东莞市锡华检测仪器有限公司;

差式扫描量热(DSC)仪:德国耐驰仪器制造有限公司。

1.3 试样制备

(1) 浓海水预处理。

浓海水经 0.45 μm 滤膜处理后,转移至聚乙烯瓶中保存备用。

(2) 复合无机阻燃材料的制备。

移取 150 mL 浓海水,在不断搅拌的过程中按一定速度滴加 NaOH 溶液,使反应体系的 pH 值为 12~13,同时控制反应温度 40℃、反应时间 2 h 以及陈化时间 2.5 h,制得反应白色絮状悬浊液,离心去除上清液。白色沉淀在 105℃下干燥 12 h 后,研磨,得到复合无机阻燃材料,并且进行 XRD 和 FTIR 表征测试,确定其主要成分。

(3) 复合无机阻燃材料的改性。

准确称取 1.0 g 未改性复合无机阻燃材料,加入适量的改性剂和 10 mL 蒸馏水后,剧烈搅拌 30 min 使其与复合阻燃材料充分混合;将上述反应溶液转入高压反应釜中,在一定水热温度下水热适当时间,冷却至室温后离心,110℃下干燥 12 h 后得到改性复合无机阻燃材料。

(4) 复合无机阻燃材料在 PE-LD 中的应用。

将改性后的复合无机阻燃材料和一定比例的 PE-LD 在混合机中混匀,向其中加入占总质量 1% 的抗氧剂 1010,再次高速搅拌混合。经双螺杆挤出机熔融共混后挤出、冷却及干燥,通过 DSC 测试分析其最大分解温度变化初步判定阻燃效果。

1.4 测试及表征

FTIR 表征:溴化钾压片,样品与溴化钾的比例为 1 : 100。

XRD 表征:铜靶,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 20°~80°,扫描速度为 0.1°/s。

TG 表征:氮气气氛,升温速率为 10℃/min,测试范围 25~800℃。

DSC 表征:采用氮气气氛,加热速率为 10℃/min,测试范围 25~600℃。

BET 表征:测试样品的质量在 0.1~0.2 g 之间,测试温度为 200℃,加热时间 60 min,初始压力为 100.46 kPa。

SEM 表征:100 μm 下观察样品形貌及分散性。

2 结果与讨论

2.1 复合阻燃材料表征

(1) FTIR 分析。

图1为复合阻燃材料的FTIR谱图。由图1可知,在 3695.68 cm^{-1} 处有尖锐的特征吸收峰,是氢氧化镁中—OH的伸缩振动;在 3439.56 cm^{-1} 处有较宽的吸收峰,是水分子中—OH的伸缩振动,说明复合阻燃材料中含有少量的结晶水;在 1569.7 cm^{-1} 和 1411.53 cm^{-1} 处出现较强的吸收峰,是氢氧化镁和—OH的弯曲振动引起的。

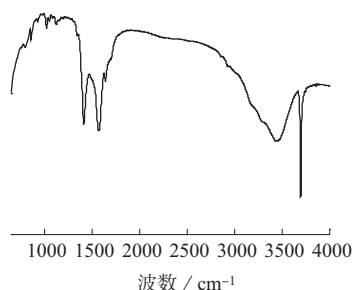


图1 复合阻燃材料 FTIR 谱图

(2) XRD 分析。

图2为复合阻燃材料XRD谱图。由图2可知,制备出的复合阻燃材料中出现氢氧化镁和氢氧化钙的特征衍射峰。衍射角 2θ 为 $18.6^\circ, 29.4^\circ, 37.9^\circ, 50.7^\circ, 58.6^\circ, 62.0^\circ, 68.3^\circ, 71.9^\circ$ 时得到的氢氧化镁特征衍射峰对应的晶面分别为(001), (100), (101), (102), (110), (111), (103), (201)。氢氧化镁属于六方晶系结构,氢氧化镁晶体(001)晶面的极性较弱,(101)晶面的极性较强。氢氧化钙为六方晶系结构,衍射角 2θ 为 $18.6^\circ, 31.7^\circ, 45.5^\circ, 48.4^\circ, 56.5^\circ, 66.2^\circ$ 时得到的氢氧化钙特征衍射峰对应的晶面分别为(001), (101), (102), (111), (200), (201)。其结果与FTIR谱图一致,由此可知,复合阻燃材料的主要成分为氢氧化镁和氢氧化钙。

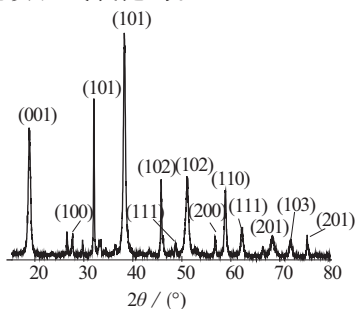
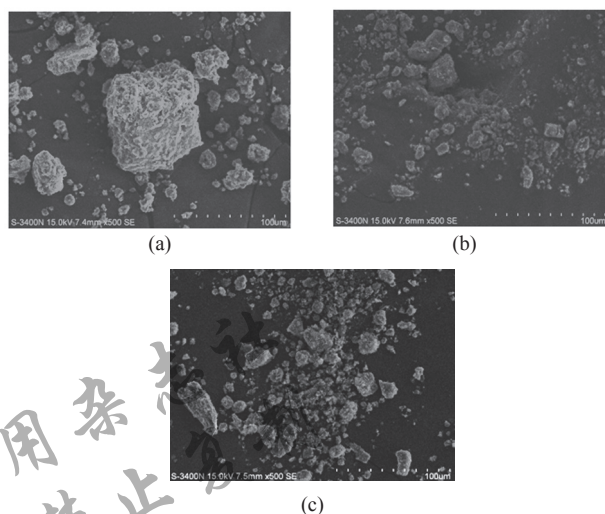


图2 复合阻燃材料 XRD 谱图

2.2 改性剂用量对复合阻燃材料分散性的影响

图3示出改性剂硬脂酸钠用量对复合阻燃材料分散性的影响(水热改性温度 200°C ,改性时间4 h)。随着改性剂用量的增加,复合无机阻燃材料分散性先是有所提高,然后下降。原因在于当改性剂用量为0.02 g时用量较少,包覆不完全;而用

量增加0.04 g时,复合无机阻燃材料表面的改性剂的吸附类型为单分子层吸附,疏水基朝外,表面包覆完全,分散性有所改善,此时所测的BET值为 $17.09859\text{ m}^2/\text{g}$;继续增加改性剂用量至0.06 g时,复合无机阻燃材料表面的改性剂吸附类型转换为多层吸附,使得其疏水性降低,分散性降低。因此,复合无机阻燃材料的最适宜改性剂用量为0.04 g。

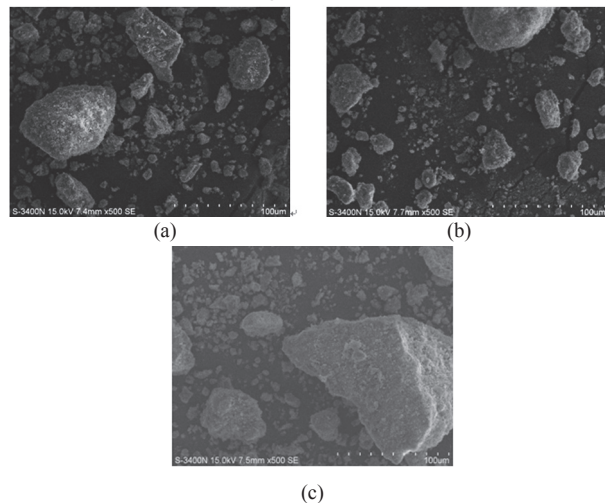


改性剂用量: a—0.02 g; b—0.04 g; c—0.06 g

图3 不同改性剂用量下复合阻燃材料的SEM照片

2.3 改性时间对复合阻燃材料分散性的影响

图4示出改性时间对复合阻燃材料分散性的影响(改性剂用量0.04 g,水热改性温度 200°C)。



改性时间: a—2 h; b—6 h; c—10 h

图4 不同改性时间下复合阻燃材料的SEM照片

由图4可看出,改性时间为2 h时,复合无机阻燃材料的团聚现象较为严重;改性时间延长至6 h时,团聚现象得到一定程度的改善,有利于晶体的结晶过程,此条件下的BET值为 $20.08017\text{ m}^2/\text{g}$;随着改性时间增加到10 h时,分散程度减弱,原因在

于水热反应环境中存在溶解—结晶—溶解过程,过长的改性时间导致结晶发生了溶解,不利于晶体的生长。

2.4 水热改性温度对复合阻燃材料分散性的影响

图 5 给出了水热改性温度对复合阻燃材料分散性的影响(改性剂用量 0.04 g,改性时间 6 h)。由图 5 可以看出,随着水热改性温度的升高,复合无机阻燃材料的分散性有了一定程度的改善,团聚性降低,其原因在于温度的升高破坏了材料表面的水分吸附层,使得其表面极性降低,分散性提高。然而,并不是水热改性温度越高分散性越好,与 160℃ 相比,180℃ 下复合无机阻燃材料的分散性明显下降,发生团聚现象,可能是由于温度过高,使得其已经长大的结晶发生了溶解,结晶之间相互粘结在一起。因此,复合无机阻燃材料最佳的水热改性温度为 160℃,在此温度下的 BET 值为 $23.78544 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

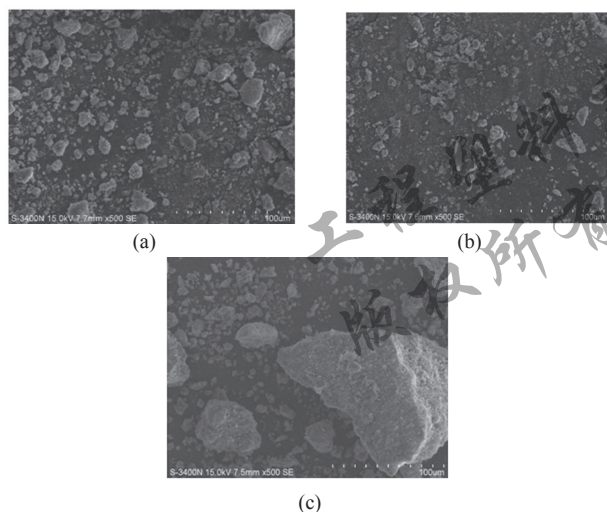


图 5 不同水热改性温度下复合无机阻燃材料的 SEM 照片

2.5 改性复合阻燃材料表征分析

(1) 改性前后复合无机阻燃材料 SEM 分析。

图 6 示出改性前后复合无机阻燃材料的 SEM 照片。

由图 6 可看出,未改性复合无机阻燃材料的团

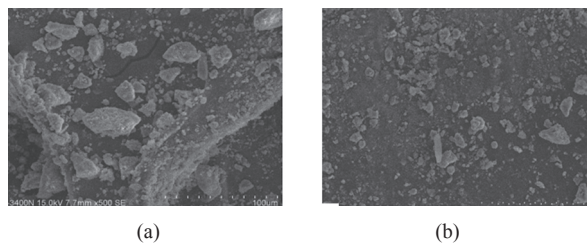


图 6 改性前后复合无机阻燃材料的 SEM 照片

聚现象很严重,团聚体积较大,原因在于未改性复合无机阻燃材料的比表面积较大,为自身稳定性存在而团聚在一起。改性后其团聚体积减小,分散性较前者有很大的提高,一方面改性剂中的高级脂肪酸根与复合无机阻燃材料中金属元素发生化学反应,生成的高级脂肪酸盐包覆在材料表面,包覆完整,且使其具有疏水性,降低了表面能,同时可以与高分子材料更好的融合^[16];另一方面高级脂肪链有一定的空间“位阻”作用,阻止其团聚在一起。

(2) 复合无机阻燃材料改性前后的 XRD 分析。

图 7 为复合无机阻燃材料改性前后的 XRD 谱图。从图 7 可以看出,改性后的无机阻燃材料并没有新的衍射峰出现,而且基本与未改性图谱一致,说明了改性剂的加入并没有影响到其结构。同时衍射角 2θ 为 $18.6^\circ, 29.4^\circ, 37.9^\circ, 50.7^\circ, 58.6^\circ, 62.0^\circ, 68.3^\circ, 71.9^\circ$ 时的峰为氢氧化镁特征衍射峰,衍射角 2θ 为 $18.6^\circ, 31.7^\circ, 45.5^\circ, 48.4^\circ, 56.5^\circ, 66.2^\circ$ 时的峰为氢氧化钙特征衍射峰,即改性前后的复合阻燃材料的主要成分都为氢氧化镁和氢氧化钙,组成相同。

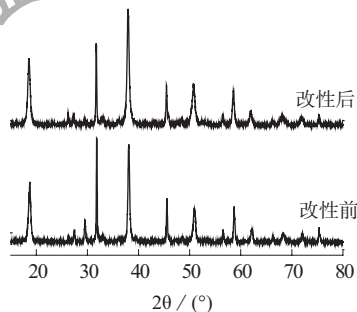


图 7 改性前、后复合无机阻燃材料的 XRD 谱图

(3) 改性后复合无机阻燃材料 FTIR 分析。

图 8 为改性后的复合无机阻燃材料 FTIR 谱图。

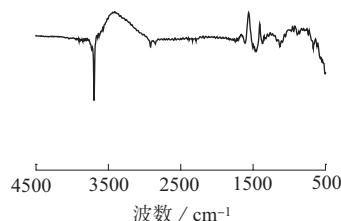


图 8 改性后复合无机阻燃材料 FTIR 谱图

从图 8 可以看出,在 3699.47 cm^{-1} 出现尖锐的吸收峰为氢氧化镁中—OH 的伸缩振动, 2916.37 cm^{-1} 和 2854.65 cm^{-1} 出现的吸收峰为脂肪族中—CH₂—和—CH₃ 中 C—H 的对称振动以及不对称振动;同时在 1458.18 cm^{-1} 出现的吸收峰为 C=O 不对称伸缩振动,说明硬脂酸钠包覆在复合无机阻燃材料表面,并与其发生了化学吸附;由此可

见,复合无机阻燃材料改性是成功的。

(4) TG 和 DSC 分析。

图 9 为改性复合无机阻燃材料 TG 图。从图 9 可以看出,在 $0 \sim 800^\circ\text{C}$ 范围内有 3 个失重平台,第 1 个失重过程在 300°C 之前,主要为硬脂酸钠分解而产生的;第 2 个失重平台在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间,由复合阻燃材料中氢氧化镁受热分解引起的;第 3 个失重平台为 $450 \sim 800^\circ\text{C}$,由硬脂酸盐与复合材料中氢氧化镁相互作用生成的硬脂酸镁受热分解以及氢氧化钙分解所产生的。

由图 10 的 DSC 图可知, $350 \sim 423^\circ\text{C}$ 之间有一个尖锐的吸热峰, 400°C 左右复合阻燃材料分解速率达到最大,由差热峰面积可知,此时其分解吸收热量为 670.7 J/g 。

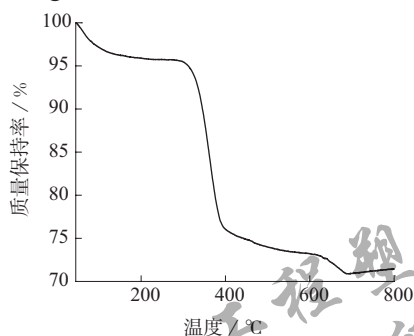


图 9 改性复合无机阻燃材料 TG 图

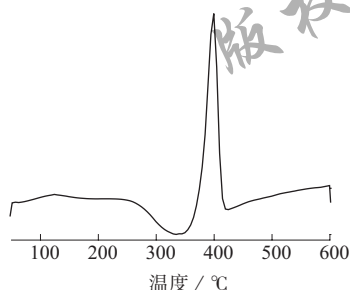


图 10 复合无机阻燃材料 DSC 图

2.6 改性复合无机阻燃材料在 PE-LD 中的应用

图 11 为纯 PE-LD 和 PE-LD / 改性复合无机阻燃材料共混体系的 DSC 曲线。从图 11 可看出,纯 PE-LD 有两个吸热峰,即 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ 为 PE-LD 的熔化过程;在 350°C 左右 PE-LD 开始分解,当温度达到 471°C 时 PE-LD 的热分解速率最大;与纯 PE-LD 相比,添加改性复合阻燃材料的 PE-LD 共混体系熔融温度基本保持不变, $300 \sim 360^\circ\text{C}$ 的吸热峰是由改性复合阻燃材料中氢氧化镁受热分解产生的。与纯 PE-LD 相比,共混体系中 PE-LD 的最大分解温度推迟 10°C 左右,原因为复合阻燃材料中氢氧化镁吸收热量分解从而降低了聚乙烯表面的热量

[17-19]。氢氧化镁生成的氧化镁覆盖在其表面降低了其分解速率,同时产生的水蒸气也降低了材料表面氧气和可燃气体的浓度,从而延迟了材料最大热分解速率,说明复合阻燃材料的添加可有助于提高 PE-LD 的阻燃性和稳定性。

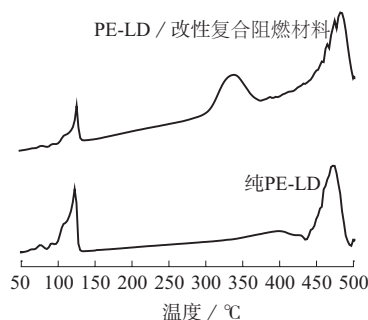


图 11 PE-LD 和 PE-LD / 改性复合阻燃材料共混体系 DSC 图

3 结论

(1) 研究了改性剂硬脂酸钠、改性时间和改性温度对复合无机阻燃材料的分散性的影响,并确定了最佳工艺条件。结果表明,当改性剂用量为 0.04 g ,改性时间为 6 h 以及改性温度为 160°C 时,复合无机阻燃材料的分散性最好,原因在于此条件下硬脂酸钠对其为单分子吸附,包覆完全,而且适宜的反应时间和温度有利于晶体的生长,不至于使长大的晶体溶解;另一方面,高级脂肪链有一定的空间“位阻”作用,阻止其团聚在一起。同时对比未改性的复合材料 SEM 发现改性后的复合材料具有更好的分散性。

(2) 对比未改性复合无机阻燃材料的 XRD,可看出硬脂酸钠对其只是物理上的包覆,并没有生成新的化学键,主要组成不变,仍为氢氧化镁和氢氧化钙;FTIR 谱图中, 2916.37 cm^{-1} 和 2854.65 cm^{-1} 出现的吸收峰为脂肪族中 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 的对称振动以及不对称振动,说明硬脂酸盐成功吸附在复合无机阻燃材料的表面,改性是成功的。

(3) 改性后复合无机阻燃材料与 PE-LD 有很好的融合性。从 DSC 图中可看到,加入改性复合无机阻燃材料的 PE-LD 与纯 PE-LD 相比,最大分解温度推迟 10°C 左右,表明其在提高材料本身的热稳定性的同时可增加其阻燃性。

参考文献

- [1] 周琳. 反渗透海水淡化后浓海水的理化性质及镁元素的可利用性研究 [D]. 舟山: 浙江海洋大学, 2015.
Zhou Lin. The physical and chemical properties of desalination brine and extraction of magnesium from desalination brine [D].

- Zhoushan: Zhejiang Ocean University, 2015.
- [2] 武海红,高春娟,骆碧君,等. 浓海水、卤水制备氢氧化镁阻燃剂研究进展[J]. 盐业与化工, 2013, 42(3): 7-11.
- Wu Haihong, Gao Chunjuan, Luo Bijun, et al. The research progress on preparation of magnesium hydroxide flame retardant from concentrated seawater and brine[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2013, 42(3): 7-11.
- [3] 常江,范天博,李雪,等. 卤水与白云石制备阻燃剂型氢氧化镁的实验研究[J]. 沈阳化工大学学报, 2014, 21(8): 20-23.
- Chang Jiang, Fan Tianbo, Li Xue, et al. Preparation of magnesium hydroxide flame retardant with brine and dolomite[J]. Journal of Shenyang University of Chemical Technology, 2014, 21(8): 20-23.
- [4] 刘磊,王建立. 氢氧化铝镁复合阻燃剂制备技术研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(1): 225-230.
- Liu Lei, Wang Jianli. Study on preparation of aluminum magnesium hydroxide composite flame retardant[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(1): 225-230.
- [5] 朱新兵,曹长年,李含雪,等. 复合改性剂对氢氧化镁的表面改性研究[J]. 青海大学学报, 2013, 31(6): 42-47.
- Zhu Xinbing, Cao Changnian, Li Hanxue, et al. Modification of magnesium hydroxide by composite modifier[J]. Journal of Qinghai University, 2013, 31(6): 42-47.
- [6] 胡晓瑜,韩充,朱晓龙,等. 氢氧化镁须制备表征及改性研究[J]. 无机盐工业, 2013, 45(9): 15-17.
- Hu Xiaoyu, Han Chong, Zhu Xiaolong, et al. Preparation, characterization, and modification of magnesium hydroxide whiskers[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, 45(9): 15-17.
- [7] Liu Jie, Xu Jiayou, Li Kaidan, et al. Synthesis and application of a novel polyamide charring agent for halogen-free flame retardant polypropylene[J]. International Journal of Polymer Science, 2013(8): 690-695.
- [8] 董泽亮,张雨山,黄西平,等. 浓海水或卤水制备氢氧化镁粉体的研究进展[J]. 化学工业与工程, 2011, 28(4): 69-73.
- Dong Zeliang, Zhang Yushan, Huang Xiping, et al. Progress in preparation of magnesium hydroxide powder from concentrated seawater and brine[J]. Chemical Industry and Engineering, 2011, 28(4): 69-73.
- [9] 吴智诚,潘丹梅,陈志,等. 高分散性片状阻燃型氢氧化镁的制备[J]. 化学学报, 2012, 70(2): 2 045-2 048.
- Wu Zhicheng, Pan Danmei, Chen Zhi, et al. Synthesis of flaky flame-retardant magnesium hydroxide with high dispersion[J]. Acta Chim Sinica, 2012, 70(2): 2 045-2 048.
- [10] Cao Huaqiang, Zheng He, Yin Jiefu, et al. Mg(OH)₂ complex nanostructures with superhydrophobicity and flame retardant effects[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(41): 17 362-17 368.
- [11] 谷静维. 纳米氢氧化镁的制备及其性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- Gu Jingwei. Research on preparation and property of nanometer magnesium hydroxide[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014.
- [12] 苏明阳,李珊珊. 双注沉淀—水热处理法制备高分散氢氧化镁[J]. 盐业与化工, 2015, 44(2): 23-26.
- Su Mingyang, Li Shanshan. Preparation of magnesium hydroxide with high dispersity by double injected precipitation—hydrothermal treatment method[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2015, 44(2): 23-26.
- [13] 黄建智,程晓玲. 油酸包覆纳米片状 Al(OH)₃/Mg(OH)₂ 复合阻燃剂的制备[J]. 广东工业大学学报, 2016, 33(2): 71-15.
- Huang Jianzhi, Cheng Xiaoling. Preparation of nanosheet Al(OH)₃/Mg(OH)₂ composite retardant coated with oleic acid[J]. Journal of Guangdong University of Technology, 2016, 33(2): 71-75.
- [14] 尹燕,徐艳春,张洋,等. 复合型表面活性剂对氢氧化镁改性的效果[J]. 沈阳化工大学学报, 2014, 28(3): 206-209.
- Yin Yan, Xu Yanchun, Zhang Yang, et al. Effect of composite surfactant on modification of magnesium hydroxide[J]. Journal of Shenyang University of Chemical Technology, 2014, 28(3): 206-209.
- [15] 房友友,王靖宇,杨谱,等. 硅烷偶联剂改性水镁石及其在 EVM 中的应用[J]. 塑料工业, 2015, 43(11): 111-114.
- Fang Youyou, Wang Jingyu, Yang Pu, et al. Modification of brucite by silane coupling agent and its application in EVM[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(5): 111-114.
- [16] 张广良,赵永红,宋鹏,等. 脂肪酸表面改性镁铝复合阻燃剂[J]. 无机盐工业, 2016, 48(3): 25-28.
- Zhang Guangliang, Zhan Yonghong, Song Peng, et al. Surface modification of Mg-Al composite retardant with acid[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(3): 25-28.
- [17] 田莹,谷晓昱,张胜,等. 无机填料填充 PE-LD/EVA 合金的导热及阻燃性能[J]. 中国塑料, 2016, 30(3): 22-27.
- Tian Ying, Gu Xiaoyu, Zhang Sheng, et al. Thermal conductivity and fire resistance of PE-LD/EVA blends filled with inorganic fillers[J]. China Plastics, 2016, 30(3): 22-27.
- [18] Li Jianxi, Zhang Cong, Chen Tao, et al. Irradiation and flame retardant effect of poly[bis(phenoxyphosphazene)] and magnesium hydroxide in LDPE composites[J]. Nuclear Science & Techniques, 2016, 26(3): 57-63.
- [19] 张鑫,杨荣,邹国享,等. 含硅阻燃大分子相容剂的制备及其在无卤阻燃聚乙烯复合材料中的协效作用[J]. 复合材料学报, 2015, 32(6): 1 618-1 624.
- Zhang Xin, Yang Rong, Zou Guoxiang, et al. Preparation of silicon-containing flame-retardant macromolecular compatibilizer and its synergistic effects on halogen-free flame-retardant polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(6): 1 618-1 624.