

DOI:10.16356/j.1005-2615.2015.05.021

双酚 A 型 2,2-对氨基苯甲酸苯基氧化膦本质阻燃 PA66

吕文晏¹ 崔益华¹ 张绪杰¹ 张响¹ 成沂南¹ 袁锦瑶² 张伟²

(1 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京, 211106;

2 南京立汉化学有限公司, 南京, 210012)

摘要:以自合成的双酚 A 型 2,2-对氨基苯甲酸苯基氧化膦(BNNPO)、己二胺及 PA66 盐为原料,通过高温高压(280 °C, 1.7 MPa)聚合制备了本质阻燃 PA66 树脂。红外分析表明 BNNPO 盐含有 N-P 膨胀结构;热分析表明阻燃 PA66 树脂较纯 PA66 有更优异的热稳定性;极限氧指数及垂直燃烧法结果显示阻燃 PA66 具有良好的阻燃性能,当 BNNPO 含量达 4.5 wt% 时,极限氧指数(Limiting oxygen index, LOI)及垂直燃烧水平(UL94)分别达 28% 和 V-0;锥形量热法及扫描电镜分析发现 BNNPO 以气相及凝聚相协同阻燃作用于 PA66 基体材料;力学性能结果显示 BNNPO 的引入对 PA66 的力学性能影响较小。

关键词:PA66; 阻燃性能; 力学性能; 阻燃机理

中图分类号:TQ.323.6

文献标志码:A

文章编号:1005-2615(2015)05-0760-07

Essential Flame Retardancy PA66 Polymerized with 2,2-(Amino Acid-Phenyl Phosphine Oxide) Propane

Lü Wenyan¹, Cui Yihua¹, Zhang Xujie¹, Zhang Xiang¹,
Cheng Yinan¹, Yuan Jinyao², Zhang Wei²

(1 College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China;
2 Nanjing Lihan Chemical Co., Ltd., Nanjing, 210012, China)

Abstract: A flame retardancy PA66 resin is prepared by the reaction between hexamethylenediamine and 2,2-(amino acid-phenyl phosphine oxide) propane (BNNPO) synthesized in the lab. The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) results reveal that BNNPO contains N-P groups. The thermogravimetric analysis (TGA) results show that BNNPO possesses significantly the thermal stability. Meanwhile, the FTIR results reveal that BNNPO is grafted in the main chain of PA66 successfully. Compared with the pure PA66, the flame retardancy PA66 is provided with excellent thermal stability by TGA results. The limiting oxygen index (LOI) and UL-94 test results of flame retardancy PA66 reach to 28% and V-0 respectively when the content of BNNPO prepolymer reaches to 4.5 wt%. The flammability and flame retardancy mechanism of flame retardancy PA66 resin are also studied by the cone calorimeter and the scanning electron microscope (SEM) respectively. The mechanical property results show that the flame retardancy PA66 resin keeps the favorably mechanical properties when introducing BNNPO.

Key words: PA66; flame retardancy property; mechanical properties; flame retardancy mechanism

基金项目:江苏省重点科技支撑(BE2013012-3)资助项目;江苏高校优势学科建设工程资助项目。

收稿日期:2015-07-05;修订日期:2015-08-30

通信作者:崔益华,男,教授,博士生导师,E-mail:cuiyh@nuaa.edu.cn。

尼龙(Polyamide, PA)66 是一种广泛应用的工程塑料,具有高熔点、高强度、耐磨等优点,但 PA66 的易燃性阻止了其在航空、电气、军工等特殊领域的应用^[1]。为了提高 PA66 的阻燃性能,国内外学者对 PA66 的阻燃改性做了大量的研究,开发了多种阻燃性能优异的产品^[2-5]。但多数阻燃 PA66 含卤簇化合物,燃烧时会产生大量有毒浓烟及腐蚀性气体,不仅污染环境,而且危害人类健康;同时大大降低了 PA66 的冲击强度,限制了 PA66 的应用领域。因此开发无卤、高效阻燃 PA66 已成为该领域研究的重要方向。

国内外主要通过共混将阻燃剂分散到基体材料中,挤出成型制备具有阻燃性能的复合材料。此方法工艺简单、易于产业化,但添加型阻燃剂的引入会导致分散性不均匀、产生不良界面效应等,对阻燃材料的力学性能影响较大,特别是冲击强度下降明显;同时为了满足阻燃要求,阻燃剂添加量一般高于 15 wt%,生产成本高^[1-5]。

目前应用于 PA66 的阻燃剂主要有氮系、磷系、无机黏土及氮磷协效体系。李杰等^[6]采用三聚氰胺尿酸盐(MCA)/聚氨酯(TPU)复合阻燃剂阻燃 PA66,解决了单独使用 MCA 阻燃 PA66 熔滴引燃脱脂棉问题,可使 1.6 mm 样条通过 UL94 V-0 级别;但阻燃剂的加入使材料的力学性能有所下降,尤其是冲击强度下降明显。

Jou 等^[7]研究了红磷阻燃玻纤增强 PA66 复合材料的阻燃性能。极限氧指数(Limiting oxygen index, LOI)及垂直燃烧(UL94)水平测试结果显示:随着红磷(P)含量的增加,复合材料的阻燃性能提高,当质量比为 P:PA66:GF=16:61:23 时,复合材料的 LOI 为 30.7%,氮指数(Limiting nitrogen index, LNI)为 58.2%,UL94 达到 V-0 级。但是复合材料的冲击强度下降明显。

Yang 等^[8]采用原位插层和共混插层制备了有机蒙脱土(OMMT)/PA66 纳米复合材料。实验结构表明:OMMT 的含量对复合材料的力学性能和结构影响较为明显,当 OMMT 含量为 7 wt% 时,复合材料的 LOI 值为 26.4%,残炭率为 6.37%,但是冲击强度较纯 PA66 下降了 50%。

Liu 等^[9]通过三聚氰胺尿酸盐(MCA)分子自组装制备了新型的微胶囊红磷(MERP)。将 MERP 填充到玻璃纤维增强 PA66,当 MERP 含量为 35 wt%,玻璃纤维增强 PA66 的氧指数达

31,UL94 垂直燃烧同样达 V-0 级别。拉伸强度由 126 MPa 下降到 110 MPa,缺口冲击强度由 118 J/m 下降到 67.5 J/m。研究表明 MERP 改善 PA66 阻燃性能主要是因为 N-P 的协同效应以及 MERP 与 PA66 良好的相容性。

综上所述,添加型阻燃 PA66 主要对阻燃材料的冲击强度影响较大。相反,本质阻燃为近年来提出的新的阻燃方向,将阻燃剂接枝到基体材料的主链或支链上,以期减小阻燃剂的用量及降低对力学性能的不利影响。本质阻燃 PA66 目前国内外鲜有报道。因此本文以双酚 A、苯基磷酰二氯、对氨基苯甲酸为原料,合成了一种含有多苯环,且结构中含有 N-P 结构及双端羧基的阻燃剂:双酚 A 型 2,2-对氨基苯甲酸苯基氧化磷(BNNPO)。N-P 结构能起到膨胀阻燃的效果,活泼双端羧基可与己二胺成盐反应形成类似 PA66 盐的预聚体,通过聚合反应将有效阻燃成分接枝到 PA66 树脂主链上,以提高 PA66 树脂的阻燃性能,同时保持 PA66 优异的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

对氨基苯甲酸(AR):阿拉丁试剂有限公司;双酚 A(AR):南京化学试剂有限公司;苯基磷酰二氯(工业级):山东宏昱化工有限公司;己二胺(AR):南京化学试剂有限公司;PA66 盐(工业级):鞍山国瑞化学有限公司。

1.2 主要仪器及设备

反应釜:GSH-2L 型,威海环宇化工设备有限公司;傅里叶变换红外分析仪:FTIR-8400S,日本 SHIMADZU 公司;差示扫描热分析仪:Pyris 1,美国 Perkin Elmer 公司;锥形量热仪:FTT0030,英国 FTT 公司;极限氧指数仪:K-R2406S,苏州凯特尔仪器设备有限公司;万能力学实验机:XWW-5A,上海皆准仪器设备有限公司;扫描电子显微镜:JSM-6010PLUS/LA In Touch Scope,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

1.3.1 合成 BNNPO

以苯基磷酰二氯、双酚 A、对氨基苯甲酸为原料两步法合成终产物 BNNPO,合成工艺如图 1 所示。取 0.1 mol 的双酚 A 溶于乙酸中,加入催化剂 $AlCl_3$,升温至 60 °C,缓慢滴加 0.21 mol 的苯基磷酰二氯,反应 4 h 后直至无 HCl 排除,减压蒸馏

去掉多余的苯基磷酰二氯,加入 0.2 mol 对氨基苯甲酸继续升温至 110 °C 反应 4 h,反应产物经减压抽滤,反复水洗后真空干燥 12 h,即得白色终产物 BNNPO。

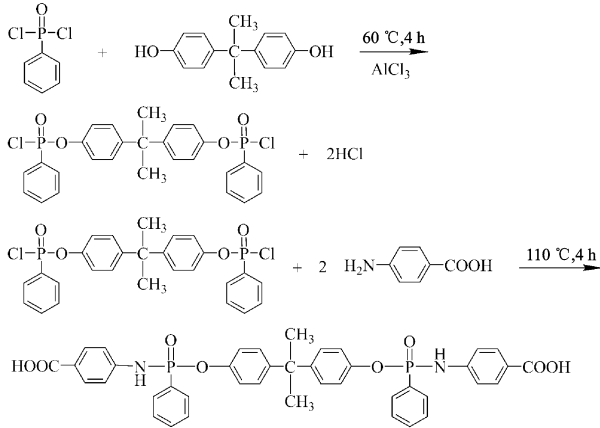


图1 BNNPO 反应方程式

Fig. 1 Synthetic route of BNNPO

1.3.2 合成 BNNPO 本质阻燃 PA66 树脂

将 BNNPO 与己二胺溶于乙醇,升温至 60 °C 反应 2 h,成盐后经烘干按一定比例参与 PA66 聚合,聚合条件为 1.7 MPa,210 °C 保压反应 1 h,然后降至常压,升温至 280 °C 保温 1 h。反应结束后抽真空排除未反应完全的小分子及水分子等,然后升至常压自然冷却。反应式如图 2 所示。聚合物经破碎后注塑成拉伸试样(60 mm×10 mm×4 mm)、弯曲试样(80 mm×10 mm×4 mm)、缺口冲击试样(80 mm×10 mm×4 mm)、阻燃试样(120 mm×10 mm×3.2 mm),注塑条件如表 1 所示。配方及阻燃 PA66 物理常数如表 2 所示。

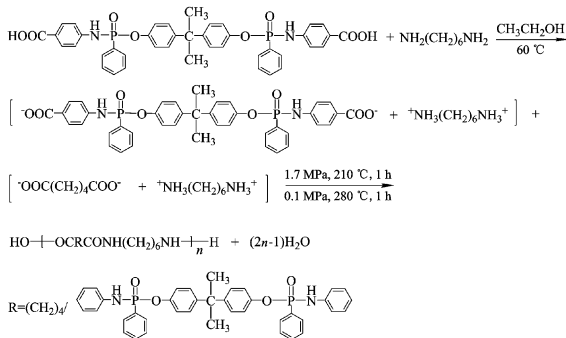


图2 BNNPO 本质阻燃 PA66 反应式

Fig. 2 Synthetic route of PA66 polymerized with BNNPO

表1 阻燃 PA66 试样注塑参数

Tab. 1 Injection parameters of anti-flame PA66

参数	第一段	第二段	第三段	第四段
温度/°C	255	260	260	255

表2 阻燃 PA66 配方及物理常数

Tab. 2 Formulation and physical constant of anti-flame PA66

试样编号	BNNPO 预聚物/g	PA66 预聚物/g	特性黏度 $[\eta]$ / (dl·g ⁻¹)	熔值 MFR / (g·(10 min) ⁻¹)
1	0	1 000	106.1	40
2	15	985	105.5	42
3	30	970	104.3	46
4	45	955	102.4	49

2 结果与讨论

2.1 BNNPO 结构分析

图 3 显示了 BNNPO 红外图谱,从图 3 中可以看出,BNNPO 结构中含有 3 306 cm⁻¹ (P-N-H), 2 500~3 000 cm⁻¹ (-OH), 1 674 cm⁻¹ (C=O), 1 604 cm⁻¹ (C=C), 1 180 cm⁻¹ (P=O), 1 316, 1 122, 1 017 cm⁻¹ (C-H), 1 265 cm⁻¹ (C-N), 1525 cm⁻¹ (N-H) 等特征官能团。同时对氨基苯甲酸特征峰-NH₂ (3 463 cm⁻¹ 和 3 332 cm⁻¹), 苯基磷酰二氯 (DCPPO) 特征峰 P-Cl (550 cm⁻¹) 消失,终产物 BNNPO 出现了新的特征峰 P-N-H (3 306 cm⁻¹),说明反应已发生。

图 4 显示了 BNNPO 核磁氢谱,从图 4 中可以发现化学位移在 $\delta=10.2 \times 10^{-6}$ 证明 BNNPO 含有羧氢, $\delta=6.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-6}$ 证明 BNNPO 含有苯环氢, $\delta=2.5 \times 10^{-6}$ 证明 BNNPO 含有胺氢, $\delta=2.3 \times 10^{-6}$ 证明 BNNPO 含有甲基氢。综合红外及核磁可以确定 BNNPO 的结构。

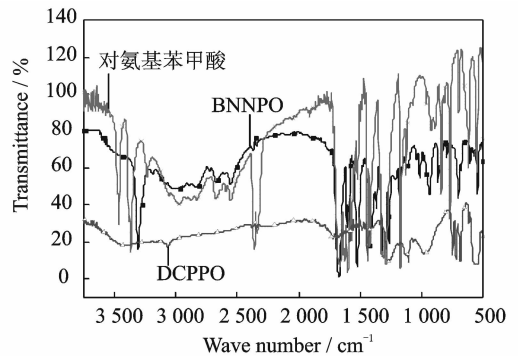


图3 BNNPO 红外图谱

Fig. 3 FTIR of BNNPO

2.2 BNNPO 盐红外分析

BNNPO 盐红外图谱如图 5 所示,吸收峰在 3 250 cm⁻¹ (P-N-H 伸缩振动), 3 000 cm⁻¹ (-OH), 2 900 cm⁻¹ 及 2 800 cm⁻¹ (CH₃ 的 C-H 伸缩振动), 1 700 cm⁻¹ (C=O), 1 650 cm⁻¹ (N-C=O), 1 600 cm⁻¹ (COO⁻), 1 600~1 515 cm⁻¹ (N-H 弯曲振动), 1 460, 1 300, 1 250 cm⁻¹ (CH₂), 1 190 cm⁻¹ (芳香族氧化磷), 1 250~1 000 cm⁻¹, 900~650 cm⁻¹ (芳烃) 说明 BNNPO 与己二胺已成功成盐^[6]。

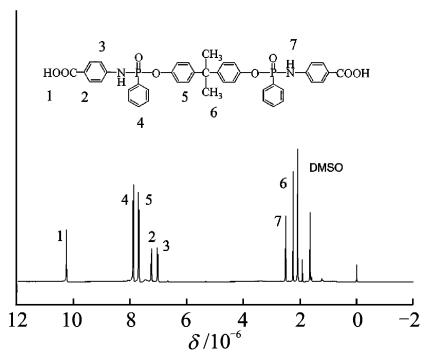


图 4 BNNPO 核磁氢谱

Fig. 4 ¹H NMR spectra of BNNPO

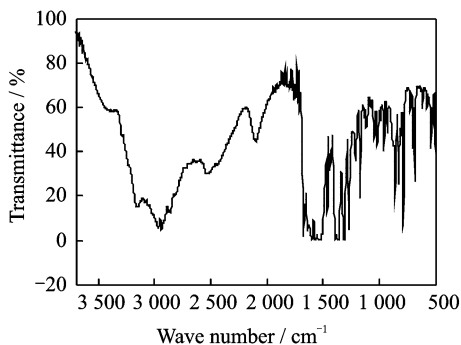


图 5 BNNPO 盐红外图谱

Fig. 5 FTIR of BNNPO salt

2.3 BNNPO 盐热稳定性分析

BNNPO 盐热重-微商热重法 (Thermogravimetric-Derivative thermogravimetric, TG-DTG) 分析图谱如图 6 所示。BNNPO 盐最大分解温度高于 250 °C, 足以满足 PA66 聚合所需温度 (210 °C)。从 DTG 曲线可以发现 PDPPD 盐受热分解主要分为 3 个阶段: 第一阶段分布在 250~300 °C, 主要是 COO⁻+NH₃ 键的断裂; 第二阶段分布在 350~400 °C, 主要是 N-P 断裂; 第三阶段分布在 400~450 °C, 主要为含氮小分子的生成及聚磷酸的转化^[7]。

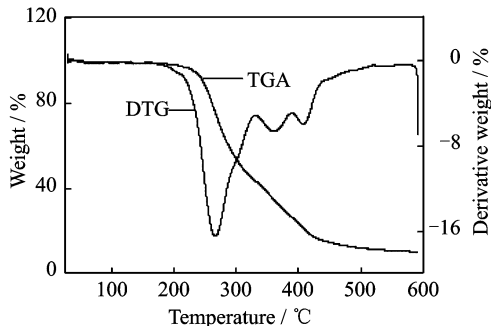


图 6 BNNPO 盐 TG-DTG 图谱

Fig. 6 TG-DTG curves of BNNPO salt

2.4 阻燃 PA66 红外分析

阻燃 PA66 树脂红外图谱如图 7 所示。从图 7

中可以看出:与纯 PA66 相比较,BNNPO 阻燃 PA66 吸收峰在 3 500~3 300 cm⁻¹ 峰更宽,强度更大,这是由于 BNNPO 阻燃 PA66 主链上含有 O=P-N-H 键,芳基氧化磷具有强吸电子性,可与 N-H 键共轭,增强了 N-H 振动强度^[8]。结合图 5 BNNPO 盐红外图谱,可证明 BNNPO 已成功接枝到 PA66 主链。

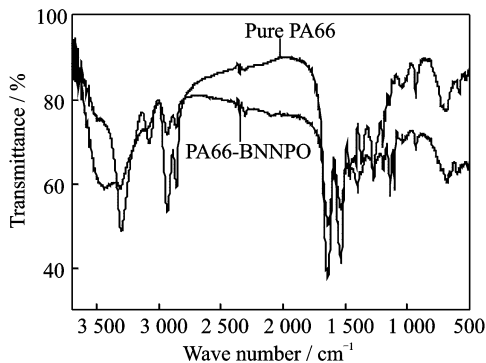


图 7 阻燃 PA66 树脂红外图谱

Fig. 7 FTIR of anti-flame PA66 resin

2.5 阻燃 PA66 热稳定性分析

图 8 显示了阻燃 PA66 树脂 TG 曲线。从图 8 中可以看出:当加入 4.5 wt% BNNPO 盐时,阻燃 PA66 初始分解温度由纯 PA66 的 385 °C 提高到 447 °C,最大分解温度由纯 PA66 的 437 °C 提高到 455 °C。这是因为 BNNPO 含有 3 个苯环,苯环较 CH₂ 链有更优异的耐热性,其次在受热分解过程中,芳基氧化磷分解产生 PO· 自由基,PO· 自由基受热进一步转化为聚磷酸、聚偏磷酸,可促进 PA66 链交联,提高 PA66 的热稳定性^[9]。

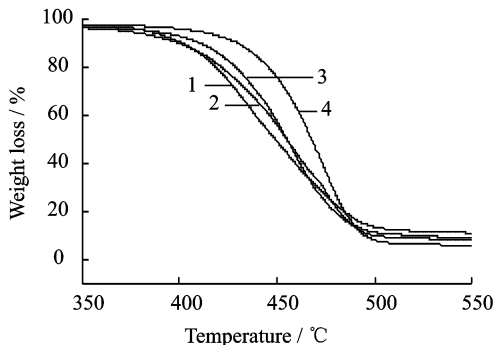


图 8 阻燃 PA66 树脂 TG 图谱

Fig. 8 TG curves of anti-flame PA66 resin

2.6 阻燃 PA66 阻燃性能分析

采用极限氧指数及垂直燃烧法测试了阻燃 PA66 树脂的阻燃性能,结果如表 3 所示。当 BNNPO 含量达到 4.5 wt% 时,阻燃 PA66 树脂 LOI 可达 28,UL94 可到 V-0 级别。这是由于 BNNPO

构中含 N-P 键,受热分解过程中,N-P 断裂产生含氮、含磷化合物。含氮化合物在高温条件下分解产生 NH_3 及 H_2O ,可起到气源的作用,促进 PA66 发泡;含磷化合物受热形成聚磷酸,可起到酸源、促进成炭作用^[10]。

表 3 阻燃 PA66 树脂阻燃性能测试结果

Tab. 3 Flame retardancy properties of PA66 resin

试样编号	氧指数/%	垂直燃烧法	熔融滴落
1	24	V-2	Yes
2	25	V-2	Yes
3	26	V-1	No
4	28	V-0	No drips

2.7 阻燃 PA66 阻燃机理分析

采用锥形量热法分析 BNNPO 阻燃 PA66 机理,从热释放速率(Heat release rate, HRR)图(图 9)及表 4 中可以看出,随着 BNNPO 含量的提高,pHRR 峰向左迁移,最大热释放量及总的热释放量(Total heat release, THR)呈下降趋势,但是总的烟释放量(Total suspended particulate, TSP)呈现先降低后升高的趋势。结合 TGA 可以得出:BNNPO 的引入可降低 PA66 的热释放速率,以气相阻燃改善 PA66 的阻燃性能,提高 PA66 的热稳定性。观察阻燃 PA66 炭层扫描电子显微镜-能谱仪(Scanning electron microscope-Energy dispersive spectrometer, SEM-EDS)分析结果(图 10)可以发现,阻燃 PA66 燃烧可形成致密的炭化层(图 10(a)),且炭化层覆盖有小孔(图 10(b)),说明了 BNNPO 结构中 N-P 能起到膨胀阻燃的作用。其中含氮化合物受热分解产生 NH_3 和 H_2O 以气相阻燃为主,含磷化合物受热生成聚磷酸、聚偏磷酸促进成炭以凝聚相阻燃为主^[11]。由 EDS 可以看出炭层表明主要富含 C, O, P 三种元素(图 10(c, d)),进一步说明了 P 作为酸源的促进成炭作用。

2.8 阻燃 PA66 力学性能分析

图 11,12 分别显示了阻燃 PA66 的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度及弯曲模量。从图 11,12 中可以看出,当 BNNPO 含量为 4.5 wt% 时,阻燃 PA66 拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量分别为 60.03 MPa, 93.04 MPa, 2.79 GPa, 较纯 PA66 分别下降了 2.15%, 0.76%, 5.74%。缺口冲击强度先降后升且高于纯 PA66, 达 7.21 kJ/m², 较纯 PA66 提高了 3%。这是由于在聚合冷却过程中, BNNPO 结构中的刚性基团苯环, 影响 PA66 的结晶性能。苯环在结晶过程中, 同时起到异相成核及抑制结晶作用, 由于苯环刚性大、位阻大, 其抑制结

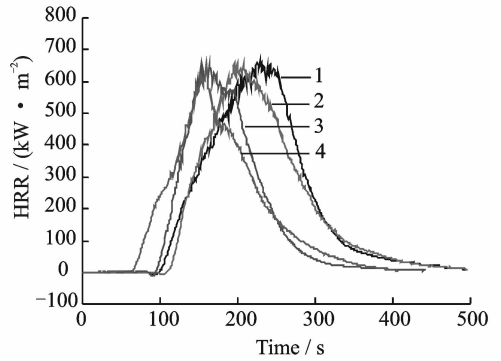


图 9 阻燃 PA66 HRR 图谱

Fig. 9 HRR curves of PA66 resin

表 4 锥形量热法测试结果

Tab. 4 Cone calorimeter data of PA66 resin

试样编号	pHRR/ (kW·m ⁻²)	THR/ (MJ·m ⁻²)	TSP/ (m ² ·kg ⁻¹)
1	662.82	94.32	7.26
2	662.26	92.32	6.56
3	660.94	91.62	7.51
4	652.02	91.33	8.42

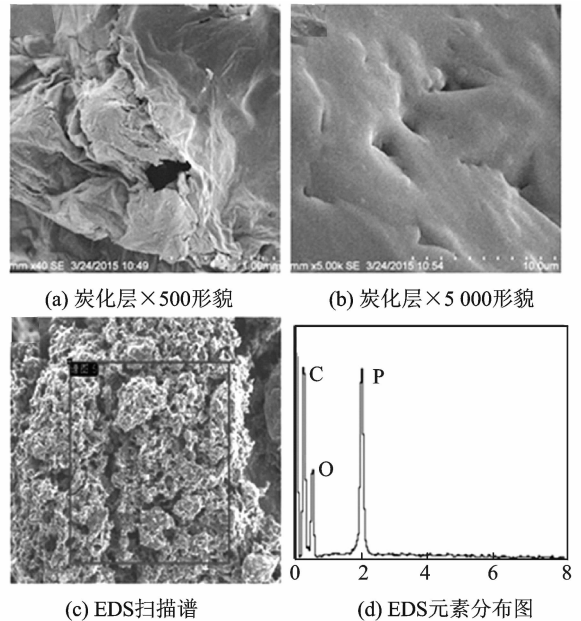


图 10 阻燃 PA66 炭化层 SEM 及 EDS 图谱

Fig. 10 SEM and EDS pictures of char layer

晶作用更为明显,因此降低了 PA66 的结晶度^[12]。这与同种聚合物结晶度低,拉伸强度、弯曲强度小,缺口冲击强度高的一般规律相符合。

2.9 阻燃 PA66 微观形貌分析

图 13 显示了 4.5 wt% BNNPO 阻燃 PA66 冲击断面不同放大倍率下微观形貌。从图 13 中可以看出,阻燃 PA66 断面以韧性断裂为主,裂纹呈不

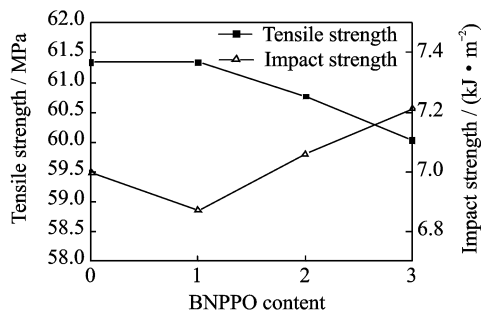


图 11 阻燃 PA66 拉伸、冲击强度

Fig. 11 Tensile and impact strength of PA66 resin

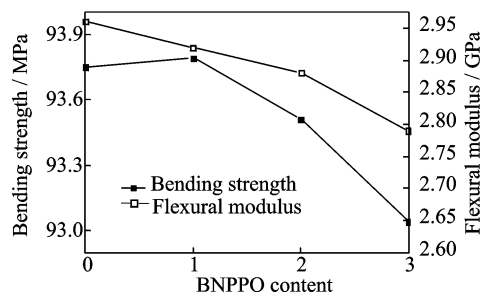


图 12 阻燃 PA66 弯曲强度及弯曲模量

Fig. 12 Bending strength and modulus of PA66 resin

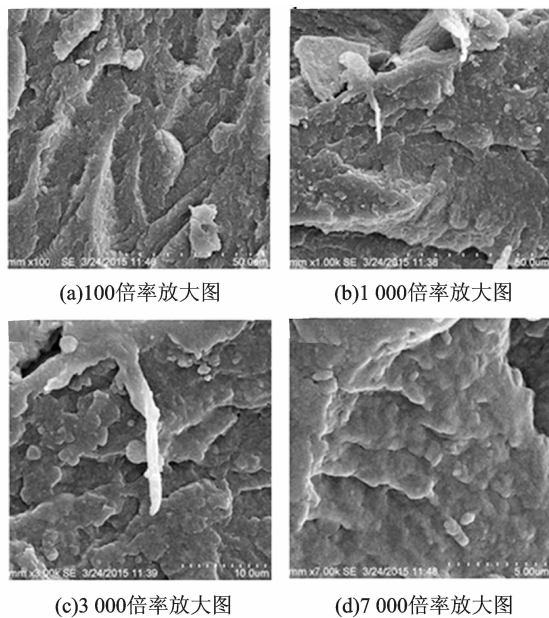


图 13 阻燃 PA66 冲击断口形貌 SEM 图谱

Fig. 13 SEM pictures of PA66 impact fracture sample

均匀撕裂状(图 13(a))。断面裂痕不光滑,且有大量飞边和毛刺(图 13(b,c)),层间滑移及堆垛明显(图 13(c)),呈鱼鳞状(图 13(d)),无明显的应力集中及交联现象。结果说明 BNNPO 的引入对 PA66 的主链结构影响较小,并未改变 PA66 的断裂方式^[13]。

3 结 论

(1) BNNPO 与己二胺反应可成盐,制备的 BNNPO 盐具有较好的热稳定性,能满足 PA66 聚合温度,且成功将 BNNPO 接枝到 PA66 主链上。

(2) BNNPO 阻燃 PA66 树脂具有较好的热稳定性,初始分解温度提高了 62 °C,最大分解温度较纯 PA66 提高了 18 °C。

(3) BNNPO 阻燃 PA66 树脂阻燃性能优异,当 BNNPO 含量为 4.5 wt% 时,LOI 及 UL94 分别达到 28% 和 V-0 级别。

(4) 当 BNNPO 含量为 4.5 wt% 时,阻燃 PA66 树脂的拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量分别较纯 PA66 分别下降了 2.15%,0.76%,5.74%,冲击强度提高了 3%,由此可见 BNNPO 对 PA66 力学性能影响不大。

参考文献:

[1] Sahyoun J, Bounor-Legaré V, Ferry L, et al. Synthesis of a new organophosphorous alkoxy silane precursor and its effect on the thermal and fire behavior of a PA66/PA6 copolymer[J]. European Polymer Journal, 2015, 66: 352-366.

[2] 秦旭峰,李玲. 尼龙的阻燃研究进展[J]. 化工中间体, 2012(2):6-8.
Qin Xufeng, Li Ling. Research progress on flame retardant nylon[J]. Chemical Intermediate, 2012(2): 6-8.

[3] 奚方立,魏俊超,陈保安,等. 三聚氰胺氰尿酸盐对玻纤增强尼龙 66 复合材料阻燃性能的影响[J]. 功能高分子学报, 2014, 27(4): 365-371.
Xi Fangli, Wei Junchao, Chen Baoan, et al. Flame retardant effect of melamine cyanurate on glass fiber reinforced nylon 66 composite [J]. Journal of Functional Polymer, 2014, 27(4): 365-371.

[4] 王丰,梁惠强,金雪峰,等. MCA 阻燃 PA66 的研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(2): 104-108.
Wang Feng, Liang Huiqiang, Jin Xuefeng, et al. Study on MCA flame retardant PA66 [J]. Engineering Plastic Applicatopn, 2015, 43(2): 104-108.

[5] 刘渊,韩忆,王琪. 三聚氰胺聚磷酸盐/硼酚醛协效体系阻燃 PA66/GF 复合材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(8):5-9.
Liu Yuan, Han Yi, Wang Qi. Investigation on melamine polyphosphate/boro-containing phenol-formaldehyde synergistic flame-retarded polyamide 66/glass fiber composite [J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8):5-9.

- [6] 李杰,刘渊,王琪. 三聚氰胺氰尿酸盐/聚氨酯复合阻燃剂阻燃 PA66 的研究[J]. 塑料工业,2006,34(12): 16-18.
Li Jie, Liu Yuan, Wang Qi. Study on flame retardation of PA66 by melamine cyanurate/TPU[J]. China Plastics Industry, 2006,34(12):16-18.
- [7] Jou W S, Chen K N, Chao D Y, et al. Flame retardant and dielectric properties of glass fibre reinforced nylon-66 filled with red phosphorous[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001,74:239-245.
- [9] Yang Xiaofeng, Li Qiaolin, Chen Zhiping, et al. Mechanical properties and flame retardancy research of montmorillonite intercalate polyamide 66 composites [J]. Journal of Composite Materials, 2009, 43: 2784-2792.
- [10] Liu Yuan, Wang Qi. Melamine cyanurate-microencapsulated red phosphorus flame retardant unreinforced and glass fiber reinforced polyamide 66[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006,91:3103-3109.
- [11] Lv P, Wang Z Z, Hu K L, et al. Flammability and thermal degradation of flame retarded polypropylene composites containing melamine phosphate and pentaerythritol derivatives[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90: 523-534.
- [11] Tai Q L, Yuen R K K, Song L, et al. A novel polymeric flame retardant and exfoliated clay nanocomposites: Preparation and properties [J]. Chemical Engineer of Journal, 2012,183: 542-549.
- [12] Kiliaris P, Papaspyrides C D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 35: 902-958.
- [13] Song L, Hu Y, He Q L, et al. Study on crystallization, thermal and flame retardant properties of nylon 66, organoclay nanocomposites by in situ polymerization[J]. Journal of Fire Science, 2008, 26: 475-492.

