

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.06.009

氨基三亚甲基磷酸锆对 EVAC 复合材料性能的影响

王波¹, 刘思啸²

(1. 太原科技大学化学与生物工程学院, 太原 030021; 2. 山西百奥曼特新材料技术有限公司, 太原 030024)

摘要: 针对乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVAC) 易燃的缺点, 采用纤维素/聚磷酸铵 (APP) 作膨胀型阻燃剂, 并加入氨基三亚甲基磷酸锆 (Zr-ATMP) 以改善其与 EVAC 的相容性, 采用熔融共混法制备了 EVAC 复合材料, 通过万能拉力机、热重分析仪、燃烧测试仪等分析了 Zr-ATMP 添加量对材料力学性能、热稳定性、阻燃性能的影响。结果表明, Zr-ATMP 的添加有利于增强纤维素/APP 与 EVAC 基体的相容性进而提高复合材料的力学性能, 拉伸强度和断裂伸长率最高可达 11.37 MPa 和 136.02%; 少量 Zr-ATMP 能够提高材料的高温热稳定性; Zr-ATMP 和纤维素/APP 共同发挥气相和凝聚相阻燃作用, 大幅提高 EVAC 的阻燃性能, 当 Zr-ATMP 添加量 3 份时, 复合材料的极限氧指数为 31%, 燃烧等级达到 V-0 级。

关键词: 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物; 氨基三亚甲基磷酸锆; 协同阻燃

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)06-0048-05

Effect of Nitrogen-based Trimethylene Zirconium Phosphate on Properties of EVAC Composites

Wang Bo¹, Liu Sixiao²

(1. School of Chemistry and Biological Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Shanxi Bio-Mater New Material Technology Co., Ltd., Taiyuan 030024, China)

Abstract: In view of the flammability of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVAC), cellulose / ammonium polyphosphate (APP) was used as inflatable flame retardant, nitrogen-based trimethylene zirconium phosphate (Zr-ATMP) was added to improve its compatibility with EVAC, and EVAC composite was prepared by melt blending method. The effects of Zr-ATMP addition on the mechanical properties, thermal stability and flame retardant properties of the composites were analyzed by means of universal tension machine, thermogravimetric analyzer and combustion tester. The results show that the addition of Zr-ATMP is beneficial to enhance the compatibility between cellulose / APP and EVAC matrix, and improve the mechanical properties of composites. The tensile strength and elongation at break of composites are up to 11.37 MPa and 136.02%, respectively. The thermal stability in high temperature is improved by a small amount of Zr-ATMP. The flame retardancy of the composites is that the cellulose / APP / Zr-ATMP plays a role in the flame retardation of both in gas phase and condense phase, so it improves greatly the flame retardancy of EVAC. The LOI of the composites reaches to 31% and V-0 rating when the content of Zr-ATMP is 3phr.

Keywords: ethylene-vinyl acetate copolymer; nitrotrimethylene zirconium phosphate; synergistic flame retardant

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVAC) 具有良好的柔韧性、抗环境应力开裂性、抗老化性、化学稳定性、耐磨性及填料相容性^[1-3], 且无毒无害, 是一类具有优异综合性能的高分子材料。EVAC 材料应用广泛, 可作为保温或密封材料、薄膜以及汽车配件等^[4-7], 也可以采用与其它树脂混合的方式生产共混材料。尽管 EVAC 材料具有优良的综合性能, 但其极

易燃烧, 且在燃烧时会产生大量烟雾及有毒有害气体^[8-10], 这在很大程度上限制了 EVAC 材料的发展, 因此, 对 EVAC 材料的阻燃改性的研究迫在眉睫。

聚磷酸铵 (APP)^[11] 含有磷、氮元素, 在受热分解时不仅能够释放氨气等不可燃气体, 起到稀释复合材料周围可燃气体的作用, 同时还分解生成磷酸类产物, 此类产物能够在 EVAC 复合材料的外围形成

通信作者: 王波, 副教授, 主要研究方向为聚合物功能化改性

收稿日期: 2021-03-30

引用格式: 王波, 刘思啸. 氨基三亚甲基磷酸锆对 EVAC 复合材料性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(6): 48-52.

Wang Bo, Liu Sixiao. Effect of nitrogen-based trimethylene zirconium phosphate on properties of EVAC composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6): 48-52.

一层液膜,阻断外界与 EVAC 复合材料之间气体、热量等的交换^[12]。纤维素来源广泛,价格低廉,是良好的成炭剂,燃烧时可包覆在聚合物的表面,阻止其进一步燃烧^[13]。将纤维素作为“碳源”,与 APP 以物理共混的方式进行复配可组成一种绿色的膨胀型阻燃剂。但 APP 具有很强的极性,纤维素为大分子且粒径较大,这与非极性的 EVAC 基体相容性较差。当大量的纤维素/APP 添加到 EVAC 基体中,会导致 EVAC 的力学性能明显降低。少量的氨基三亚甲基磷酸锆(Zr-ATMP)的加入有利于增强纤维素/APP 与 EVAC 基体的相容性^[14],此外 Zr-ATMP 在催化 EVAC 成炭、减缓燃烧速率、改善炭层结构等方面效果显著。

笔者通过熔融共混方式制备 EVAC/纤维素/APP/Zr-ATMP 复合材料并测试其力学性能,利用热失重、氧指数以及垂直燃烧实验等测试对其热稳定性和阻燃性能进行了表征,同时研究了 EVAC 复合材料残炭的形态和组成,揭示了其阻燃机理。

1 实验部分

1.1 主要原料

EVAC: EVAC-250,美国杜邦公司;

微晶纤维素(MCC):工业级,江西百盈生物技术有限公司;

APP:微米级,镇江星星阻燃剂有限公司;

氨基三亚甲基磷酸(ATMP):分析纯,上海沃凯试剂有限公司;

氧氯化锆:分析纯,上海沃凯试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

注塑机: FT-150 型,苏州丰铁机械有限公司;

双螺杆挤出机: SHJ-20 型,南京亚杰挤出设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-4800 型,日本日立公司;

氧指数测试仪: JF-3 型,南京江宁分析仪器厂;

水平垂直燃烧测试仪: CZF-3 型,南京江宁分析仪器厂;

万能试验机: M10 型,美国 Instron 公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet iS50 型,美国 Thermo Scientific 公司;

热重(TG)分析仪: TGA-1 型,瑞士 Mettler Toledo 公司。

1.3 试样制备

(1) MCC/APP 阻燃剂(MA)的制备。

将 MCC 与 APP 按 1/5 的质量比混合均匀,烘干备用,得到 MCC/APP 混合物 MA。

(2) Zr-ATMP 的制备。

量取 15 mL ATMP 液体于三口烧瓶中,称量 5.0 g 氧氯化锆,将其充分溶解于 50 mL 去离子水中并将其缓慢滴入上述溶液中,并在 90℃下搅拌反应 48 h。随后反应液经过离心,洗涤至中性,将滤渣干燥,研磨之后得到白色粉末,命名为 Zr-ATMP。

(3) 阻燃复合材料的制备。

将 EVAC, MA, Zr-ATMP 在 50℃下烘干 12 h,然后按照表 1 配比充分混合,在双螺杆挤出机中挤出、造粒,随后在注塑机中注塑成型。

表 1 EVAC/MA/Zr-ATMP 阻燃复合材料质量配方 份

样品名称	EVAC	MA	Zr-ATMP
EVAC/MA	100	50	0
EVAC/MA/Zr-1	100	50	1
EVAC/MA/Zr-2	100	50	2
EVAC/MA/Zr-3	100	50	3
EVAC/MA/Zr-4	100	50	4

1.4 性能测试

SEM 分析: 加速电压 10 kV,观察复合材料的断面和残炭形貌。

TG 分析: 在 N₂ 气氛下,气体流速为 20 mL/min,样品质量 5~10 mg,温度从室温升至 600℃,升温速率为 10℃/min。

拉伸性能按 GB/T 1040.1-2006 测试,拉伸速率 10 mm/min。

垂直燃烧性能按 GB/T 2408-1996 测试。

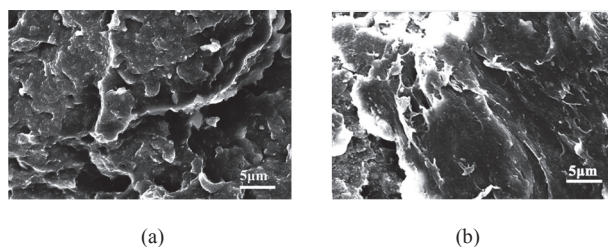
极限氧指数(LOI)按 GB/T 10707-2008 测试。

FTIR 分析: 扫描范围 400~4000 cm⁻¹,使用 ATR 附件直接扫描法,扫描次数 64 次。

2 结果与讨论

2.1 EVAC 复合材料的断面形貌

图 1 为 EVAC 复合材料的断面 SEM 照片。如图 1a 所示,当只添加 MA 时, EVAC/MA 复合材料断面的大量粒子团聚且存在由粒子拔出引起的缝



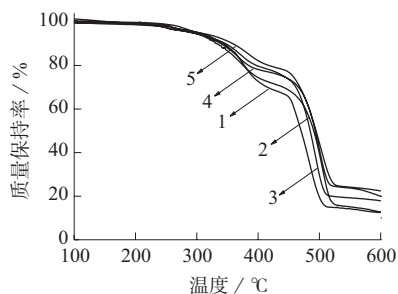
(a) (b)
a—EVAC/MA; b—EVAC/MA/Zr-3

图 1 EVAC 复合材料的断面 SEM 照片

隙和孔洞。产生这一现象的原因主要是 APP 粒子和 MCC 粒子具有较强的极性,产生的表面效应较强,出现在基体中分布不均匀的现象,因此与 EVAC 基体的相容性差,易发生团聚,这样容易造成应力集中点增加,从而降低复合材料的力学性能。而添加 Zr-ATMP 后,如图 1b 所示,观察到 EVAC/MA/Zr-3 复合材料断面出现粒子团聚与拔出的情况明显减少,孔洞基本消失,这主要是由于 Zr-ATMP 中 P=O 等极性官能团与 APP 和 MCC 形成氢键,促进相容;另一方面, Zr-ATMP 主链的有机骨架促进了其与 EVAC 基体的相容性,从而有利于填料与基体的相容。当 Zr-ATMP 添加量较少时,在基体中分布均匀,有效发挥了其自身与填料、基体的结合作用,使填料与基体更加紧密的结合,从而促进力学性能的提升。

2.2 EVAC 复合材料的热性能

图 2 为 EVAC 复合材料的 TG 曲线。由图 2 可知, EVAC 复合材料的热失重分为两个过程:第一个过程在 310~400℃,主要是由于 MCC 受热分解^[15];第二个过程在 400~510℃,主要归因于 APP 受热分解生成磷酸盐和次磷酸等,同时促进 EVAC 和 MCC 的进一步分解。相应数据均列在表 2 中,其中 T_5 为起始分解温度, T_{50} 为分解半寿温度。由表 2 可知, EVAC 复合材料均在 300℃ 左右开始分解,这表明体系的热稳定性良好。从 T_{50} 来看, EVAC/MA 的 T_{50} 为 470.1℃,当添加了 Zr-ATMP 之后, EVAC 复合材料的 T_{50} 提高,从这一方面来说, Zr-



1—EVAC/MA; 2—EVAC/MA/Zr-1; 3—EVAC/MA/Zr-2;
4—EVAC/MA/Zr-3; 5—EVAC/MA/Zr-4

图 2 EVAC 复合材料的 TG 曲线

表 2 EVAC 复合材料的 TG 曲线参数

样品名称	T_5 /℃	T_{50} /℃	残炭率/%
EVAC/MA	302.7	470.1	12.51
EVAC/MA/Zr-1	295.9	490.7	12.77
EVAC/MA/Zr-2	296.1	490.8	17.88
EVAC/MA/Zr-3	297.7	490.7	20.26
EVAC/MA/Zr-4	305.1	494.3	22.39

ATMP 的加入使高温状态下材料的热稳定性能提高。另一方面,随着 Zr-ATMP 的加入, EVAC 复合材料的残炭量明显增加。添加 4 份 Zr-ATMP 的复合材料的残炭率达到 22.39%,这说明少量 Zr-ATMP 的添加能够提升复合材料的高温热稳定性,同时生成的炭层更厚,这主要是因为 Zr-ATMP 的加入,一方面能够起到催化成炭的作用,另一方面,其生成的产物具有优良的热稳定性,可进一步增强炭层,有效阻隔了基体在高温下的分解与挥发,大大降低了材料的热降解速率,提高了残炭的剩余率,这对 EVAC 的阻燃性能有显著影响。

2.3 EVAC 复合材料的力学性能

表 3 为 EVAC 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率。由表 3 可知,未添加 Zr-ATMP 的 EVAC/MA 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别为 8.45 MPa 和 89.62%。当 Zr-ATMP 添加量为 1 份时, EVAC/MA/Zr-1 复合材料的断裂伸长率最高,可达 136.02%,与 EVAC/MA 复合材料相比,提高了 46.4%;当 Zr-ATMP 添加量为 3 份时, EVAC/MA/Zr-3 复合材料的拉伸强度为 11.37 MPa,这主要是因为少量 Zr-ATMP 的添加使得 MA 和 EVAC 基体的相容性提高,同时 Zr 和 EVAC 中 VA 链段的酯基产生局部交联,这使得 Zr-ATMP 起到了一定的增强、增韧作用,因而 EVAC 复合材料的力学性能提高。当 Zr-ATMP 的添加量进一步加大时,由于填料粒子之间的团聚,导致 EVAC 复合材料力学性能降低。当 Zr-ATMP 添加量为 4 份时, EVAC/MA/Zr-4 复合材料的断裂伸长率降到了 103.82%,拉伸强度则降到 9.99 MPa。

表 3 EVAC 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率

样品名称	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率/%
EVAC/MA	8.45	89.62
EVAC/MA/Zr-1	9.02	136.02
EVAC/MA/Zr-2	9.93	120.52
EVAC/MA/Zr-3	11.37	107.52
EVAC/MA/Zr-4	9.99	103.82

2.4 EVAC 复合材料的阻燃性能

表 4 列出了 EVAC 复合材料阻燃性能测试结果。当不添加 Zr-ATMP 时, EVAC/MA 复合材

表 4 EVAC 复合材料的阻燃性能测试结果

样品名称	氧指数/%	垂直燃烧等级	是否有熔滴
EVAC/MA	27.2 ± 0.5	V-1	是
EVAC/MA/Zr-1	28.5 ± 0.3	V-1	是
EVAC/MA/Zr-2	30.0 ± 0.3	V-0	否
EVAC/MA/Zr-3	31.0 ± 0.2	V-0	否
EVACMA/Zr-4	29.5 ± 0.4	V-1	是

料的 LOI 值为 27.2%, 燃烧时有明显的熔滴现象, 垂直燃烧等级为 V-1 级, 这说明 MA 的加入使得 EVAC 的 LOI 有了明显的升高, 然而成炭效果有限, 无法生成致密、阻隔性强的炭层, 且其抗熔滴性能一般。随 Zr-ATMP 添加量的增大, EVAC 复合材料的 LOI 值逐渐提高, EVAC/MA/Zr-2 和 EVAC/MA/Zr-3 复合材料的 LOI 值分别可达到 30.0% 和 31.0%, 且垂直燃烧等级均达到了 V-0 级。这说明添加 Zr-ATMP 后 EVAC 复合材料的成炭能力进一步增强, 这主要是因为 Zr-ATMP 的加入对 MCC 的成炭起到了催化作用, 炭层变得连续致密, 阻燃性能得到提高。但随着 Zr-ATMP 的添加量继续增大, EVAC 复合材料的阻燃性能下降, EVAC/MA/Zr-4 的 LOI 值为 29.5%, 同时垂直燃烧等级下降到 V-1 级, 这可能是因为过量 Zr-ATMP 的加入使其在 EVAC 基体中分布不均, 进而形成不均一的炭层, 致使 EVAC 复合材料的阻燃性能降低。

2.5 EVAC 复合材料残炭和阻燃机理

图 3 为 EVAC/MA/Zr-3 样品残炭的红外谱图。图中 1753 cm^{-1} 处未观察到 $\text{C}=\text{O}$ 键的特征吸收峰, 说明在残炭内部没有酯基残留^[16]。EVAC 复合材料的 FTIR 图中存在 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰和 $\text{P}-\text{OH}$ 的弯曲振动峰, 此外, 在 1233 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{P}=\text{O}$ 的特征峰, 980 cm^{-1} 处为磷酸盐或磷酸中 $\text{P}-\text{O}$ 的特征吸收峰, 说明 APP 热分解产生了磷酸类产物。在 1380 cm^{-1} 处出现了一 CH 特征峰, 说明残炭中仍然存在少量的碳元素, 表明 EVAC 复合材料未完全燃烧。另外, 720 cm^{-1} 处存在残炭 $\text{O}-\text{Zr}-\text{O}$ 的特征吸收峰, 说明热解过程中 Zr-ATMP 的分解产物与其它物质的分解产物发生交联。FTIR 结果表明 Zr-ATMP 的添加能够催化 EVAC 分解成炭, 进一步起到增强炭层的作用。

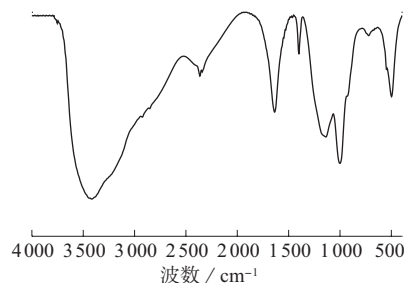


图 3 EVAC/MA/Zr-3 样品的残炭红外谱图

图 4 为 EVAC/MA/Zr-3 样品残炭的 SEM 照片。EVAC 复合材料表面形成均一且致密的炭层, 且存在尺寸不一的颗粒, 有效地阻断了复合材料内

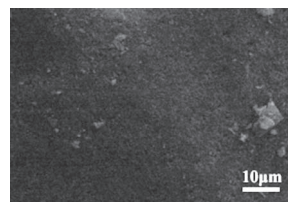


图 4 EVAC/MA/Zr-3 样品的残炭 SEM 照片

部与外界之间的质量和热量的传递, 形成一层有效的屏障, 从而改善了复合材料的阻燃性能。

综上所述, EVAC 复合材料燃烧时, APP 和 Zr-ATMP 分解释放出不可燃性气体 (N_2 , H_2O , NH_3 等) 可与 MCC 炭化产生的 H_2O 在气相中共同作用, 使炭层膨胀, 同时可稀释 EVAC 复合材料周围的可燃气体, 充分发挥其阻燃效果; 另一方面, APP 燃烧过程产生的其它产物 (如磷酸、焦磷酸和聚磷酸等) 催化 MCC 裂解脱水, 脱水后形成的无机炭为炭层主要组成部分, 在复合材料表面覆盖上一层致密的阻隔膜, 能有效阻隔火焰、热量和可燃气体^[17-18]。Zr-ATMP 的加入可进一步催化成炭, 这主要归因于锆原子的核外电子层具有空轨道, 对于夺取碳原子中的核外电子有积极作用, 促进其生成碳正离子, 使得 MCC 在材料表面快速脱水炭化, 形成炭层^[19], 而焦磷酸锆作为 Zr-ATMP 的分解产物, 具备粒径小、热稳定性能高等优点, 其易在炭层表面均匀分布, 很大程度上提升了炭层强度以及其致密性。MA 和 Zr-ATMP 的协同作用使得 EVAC 在燃烧过程中成炭更为迅速, 炭层的阻隔性能更强, 自熄性能也获得了很大的提升, 阻燃效果大大提高。

3 结论

(1) 力学性能测试表明, EVAC/MA 复合材料添加 Zr-ATMP 之后, 因填料粒子相容性差及团聚导致的裂缝、孔隙和粒子拔出等现象大大减少, MA 与 EVAC 基体之间的相容性变好; 同时少量的 Zr-ATMP 能够起到增强和增韧作用, 提高材料的力学性能。当 Zr-ATMP 添加量为 3 份时增强效果最好, EVAC/MA/Zr-3 的拉伸强度达到 11.37 MPa; 当 Zr-ATMP 添加量为 1 份时增韧效果最好, EVAC/MA/Zr-1 断裂伸长率达到 136.02%。

(2) 氧指数和垂直燃烧测试结果表明, 适量 Zr-ATMP 与 MA 产生的协同作用可显著改善 EVAC 的阻燃性能。当 Zr-ATMP 添加量在 1 份以上时, EVAC 复合材料的炭层连续且致密, 燃烧时熔滴现象消失。当添加 3 份 Zr-ATMP 时, 复合材料的 LOI

值达到 31.0%,垂直燃烧达到 V-0 级。

(3) 残炭分析结果表明, EVAC/MA/Zr-ATMP 复合材料燃烧后生成具有石墨结构的炭层,其中 Zr-ATMP 受热裂解产生的焦磷酸锆具有填充炭层孔隙、增强炭层致密度的作用, EVAC 复合材料的阻燃性能得到显著提高。

参考文献

- [1] 张建耀. 硅烷交联无卤阻燃 EVA 的制备与性能 [J]. 塑料, 2018, 47(2):41-45, 49.
Zhang Jianyao. Preparation and properties of silane-crosslinked halogen-free flame retardant poly(ethylene-co-vinyl acetate) composite[J]. Plastics, 2018, 47(2):41-45, 49.
- [2] 李嘉玮, 王新龙. EVA 的阻燃研究进展 [J]. 中国塑料, 2016, 30(4):6-11.
Li Jiawei, Wang Xinlong. Research progress in the flame retardancy of EVA[J]. China Plastics, 2016, 30(4):6-11.
- [3] 邹海波, 李宾, 袁晓, 等. 功能填料对乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 的复合改性及性能 [J]. 材料科学与工程学报, 2020, 38(6):928-933, 1013.
Zhou Haibo, Li Bin, Yuan Xiao, et al. Modification of ethylene-vinyl acetate copolymer compound with functional filler and its performance[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2020, 38(6):928-933, 1013.
- [4] 接家振. 我国 EVA 生产现状及发展前景 [J]. 化工管理, 2015 (8):74-75.
Jie Jiazhen. Production status and development prospect of EVA in China[J]. Chemical Enterprise Management, 2015(8):74-75.
- [5] Yao Meng, Wu Hongjuan, Liu Hao, et al. In-situ growth of boron nitride for the effect of layer-by-layer assembly modified magnesium hydroxide on flame retardancy, smoke suppression, toxicity and char formation in EVA[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020. doi:10.1016/j.polydegradstab.2020.109417.
- [6] 顾浦中, 蒋荷, 刘淑君. EVA 无卤阻燃的研究进展 [J]. 安徽化工, 2017, 43(6):5-7.
Gu Puzhong, Jiang He, Liu Shujun. Research progress in halogen-free fire retardant ethylene-vinyl acetate copolymer[J]. Anhui Chemical Industry, 2017, 43(6):5-7.
- [7] 李弓, 权亮亮, 李兵. EVA 对石蜡物理性能影响的研究 [J]. 当代化工, 2020, 49(9):1915-1919.
Li Gong, Quan Liangliang, Li Bing. Study on effect of EVA on physical properties of paraffin wax[J]. Contemporary Chemical Industry, 2020, 49(9):1915-1919.
- [8] Liang Bing, Hong Xiaodong, Zhu Ming, et al. Synthesis of novel intumescent flame retardant containing phosphorus, nitrogen and boron and its application in polyethylene[J]. Polymer Bulletin, 2015, 72(11):2967-2978.
- [9] Tian Wenxiang, Zhang Yan, Liu Jiajia, et al. Rapid electrothermal response and excellent flame retardancy of ethylene-vinyl acetate electrothermal film[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(5):1088-1098.
- [10] Wang Jingyu, Shi Hui, Zhu Pinlei, et al. Effect of natural basalt fiber for EVA composites with nickel alginate-brucite based flame retardant on improving fire safety and mechanical properties[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(4):713-721.
- [11] Huang Zhe, Ruan Bo, Wu Jin, et al. High-efficiency ammonium polyphosphate intumescent encapsulated polypropylene flame retardant[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020. doi:10.1002/app.50413.
- [12] Cárdenas M A, García-López D, Gobernado-Mitre I, et al. Mechanical and fire retardant properties of EVA / clay / ATH nanocomposites—Effect of particle size and surface treatment of ATH filler[J]. Polymer Degradation & Stability, 2008, 93(11):2032-2037.
- [13] 张水洞, 汪鹏, 吴荣星, 等. 过氧化氢氧化再生纤维素及其阻燃、吸附性能 [J]. 化工学报, 2016, 67(6):2401-2409.
Zhang Shuidong, Wang Peng, Wu Rongxing, et al. Preparation and properties of oxidized regenerated cellulose by hydrogen peroxide[J]. CIESC Journal, 2016, 67(6):2401-2409.
- [14] Chang M K, Hwang S S, Liu S P. Flame retardancy and thermal stability of ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposites with alumina trihydrate and montmorillonite[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2014, 20(4):1596-1601.
- [15] Jenny Alongi, Alberto Frache. Flame retardancy properties of α -zirconium phosphate based composites[J]. Polymer Degradation & Stability, 2010, 95(9):1928-1933.
- [16] Zhang Jianyao. Preparation and flame retardancy of a novel flame-retardant poly(ethylene-co-vinyl acetate) / aluminum hydroxide composites containing phosphorus[J]. Polymer Composites, 2011, 32(12):1970-1978.
- [17] Hendriks H S, Meijer M, Muilwijk M, et al. A comparison of the in vitro cyto- and neurotoxicity of brominated and halogen-free flame retardants: Prioritization in search for safe(r) alternatives[J]. Archives of Toxicology, 2014, 88(4):857-869.
- [18] 闫爱华, 周志强, 吴泽. 可膨胀石墨 / 聚磷酸铵协同阻燃聚乙烯的研究 [J]. 化学工程师, 2006, 20(3):48-50.
Yan Aihua, Zhou Zhiqiang, Wu Ze. Study on synergistic flame retardant polyethylene with expandable graphite and ammonium polyphosphate[J]. Chemical Engineer, 2006, 20(3):48-50.
- [19] 吕昕冉. 氢氧化镁的表面改性及其复合阻燃尼龙 6 研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
Lyu Xinran. Study on surface modification of magnesium hydroxide and its composite flame retardant nylon 6[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.