

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.12.002

ZDP与EPT/ATO协同阻燃PA6的性能*

朱德振,刘可,李圆圆,肖茹

(东华大学材料科学与工程学院,纤维材料改性国家重点实验室,上海 201620)

摘要:以二乙基次膦酸锌(ZDP), *N,N'*-乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺(EPT)和三氧化二锑(ATO)组成阻燃体系与聚己内酰胺(PA6)经熔融共混制得阻燃PA6。利用热失重、炭层形貌分析、傅立叶变换红外光谱、裂解气相色谱-质谱、差示扫描量热、垂直燃烧和极限氧指数(LOI)测试研究其阻燃及热性能。结果表明,ZDP与EPT/ATO具有协同阻燃作用,当PA6,ZDP,EPT与ATO配比为44:3:2:1时,阻燃PA6的UL 94达到V-0级,LOI为29.4%;与纯PA6相比,结晶温度与热失重残炭率均有所提高,分别为188.8℃和8.7%,熔融温度几乎不变,最大热失重温度约为435.9℃;燃烧产生的次膦酸自由基、溴自由基和EPT残留物可以捕获燃烧区自由基,提高了离火自熄性;燃烧形成的连续致密孔隙状交联炭层具有抗滴落的作用。

关键词:阻燃;聚己内酰胺;二乙基次膦酸锌;*N,N'*-乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺;三氧化二锑

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)12-0008-06

Properties of PA6 Synergistic Flame Retarded by ZDP Combined with EPT / ATO

Zhu Dezhen, Liu Ke, Li Yuanyuan, Xiao Ru

(College of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai - 201620, China)

Abstract : Zinc Diethylphosphinate (ZDP), *N,N'*-ethylene-bis(tetrabromophthalimide) (EPT), antimony trioxide (ATO) and polycaprolactam (PA6) was blended in twin screw to produce flame-retardant PA6. Flame-retardant and thermal properties of flame-retardant PA6 were studied by TG, morphology of char layers, FTIR, Py-GC/MS, DSC, UL 94 and LOI tests. The results show that ZDP with EPT/ATO have synergy flame-retardant efficiency, and UL 94 and LOI results reach to V-0 and 29.4%, when the ratio of PA6, ZDP, EPT and ATO is 44:3:2:1. Compared with pure PA6, its crystallization temperature and residual char's mass improved more or less, which were 188.8 °C and 8.7%, respectively. The melting temperature is almost unchanged and the maximum thermo-gravimetric temperature is about 435.9℃; During burning, the phosphinate free radical, Br• and residues of EPT can react with free radical of fire zone, and improving the self-extinguishing-away-fire. After burning, there are continuous compact and porous cross-linked charring layers formed, having anti-dripping effect.

Keywords : flame retardant ; polycaprolactam ; zinc diethylphosphinate ; *N,N'*-ethylene-bis (tetrabromophthalimide) ; antimony trioxide

聚己内酰胺(PA6)具有耐磨性和自润滑性优良、力学强度较高、耐热性和电绝缘性能良好等特点,广泛应用于汽车组件、设备配件、电子及其它产品中,是重要的工程塑料品种。但是PA6的极限氧指数(LOI)只有21%~22%,在空气中即可被引燃,因此非常有必要对其进行阻燃处理^[1-2]。

目前,用于PA6的添加型阻燃剂主要有溴系阻燃剂(BFRs)、磷系阻燃剂(PFRs)等。BFRs常与三氧化二锑(ATO)一起使用,J. S. Lee等^[3]的研究结果表明,当BFRs与ATO一起使用时,只添加单独使用BFRs的1/3~1/2,即可达到相同的阻燃效果,表现出很好的阻燃及协同效率^[4-5]。而*N,N'*-乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺(EPT)作为一种

相对环保型的BFRs,尤其适用于聚酰胺(PA)和聚酯等高加工温度材料。Feng Xiping等^[6]在聚丙烯中加入15%的EPT与5%的ATO,材料的LOI即可达到28%,垂直燃烧测试达到UL 94 V-0级,表现为离火自熄行为。但是燃烧产生的溴化物耐热性差,导致材料抗熔滴效果差^[4]。而另一方面,用于PA阻燃的PFRs中发展最好的当属烷基次膦酸盐类(APM),它不仅与PA具有相容性良好、磷

* 国家自然科学基金项目(21374015)

联系人:肖茹,教授,研究方向为纤维材料的功能化和高性能化

收稿日期:2016-10-08

含量高和促进成炭作用优异的优点,而且对阻燃后 PA 的力学性能影响较小^[7-9]。Si Mingming 等^[10]在聚对苯二甲酸乙二酯中添加 8% 的 APM 与 2% 的 ATO 时,材料的 LOI 提高到 33.6%,燃烧测试达到 UL 94 V-0 级。虽然 ATO 的加入提高了炭层的致密性,残炭量得到提升,但是 APM 添加量较少时,阻燃材料的离火自熄性较差。Y. T. Lee 等^[11]为了改善热塑性树脂的抗滴落性能,将 1%~10% 的 PFRs, BFRs 和 ATO 协同用于热塑性树脂阻燃,再加入 0.005%~0.05% 的碳纳米管,阻燃树脂表现出优异的抗滴落性,燃烧测试达到 UL 94 V-0 级。

为了改善 BFRs 和 APM 作为单一阻燃组分用于 PA6 时,阻燃 PA6 抗滴落与自熄性等阻燃性能提高不明显的现象,笔者将二乙基次膦酸锌 (ZDP) 与 EPT / ATO 协同用于 PA6 的阻燃改性,并对其阻燃性能及热性能进行了表征分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6 切片: M2800, 广东新会美达锦纶股份有限公司;

ZDP: Exolit OP 950, 科莱恩化工(中国)有限公司;

ATO: 平均粒径小于 2 μm , 上海宸锋铝业贸易有限公司;

EPT: SAYTEX BT-93W, 上海成再成化工有限公司;

改性羟基硬脂酸镁: KPW-12P, 淄博海曼拓邦化工科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: SHJ-20 型, 南京杰恩特机电有限公司;

微型注塑机: WZS-10 型, 上海新硕精密机械有限公司;

高速混合机: SHR10A 型, 张家港市福田机械有限公司;

真空干燥箱: DZF-6050 型, 上海精宏实验设备有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Quanta250 型, 美国 FEI 公司;

热失重 (TG) 仪: TG209F1 型, 德国耐驰公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q20 型, 美国 TA 公司;

垂直燃烧测定仪: M601 型, 青岛山纺仪器有限公司;

LOI 仪: M606 型, 青岛山纺仪器有限公司;

裂解气相色谱-质谱 (Py-GC/MS) 仪: QP-2010 型, 日本岛津公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet-6700 型, Bruker 公司。

1.3 阻燃 PA6 的制备

先将 PA6 切片和阻燃剂在 120℃ 真空干燥箱中烘干 48 h, 然后按照表 1 实验配方, 将 PA6 切片与阻燃剂及加工助剂在 80℃, 400 r/min 的高速混合机中混合均匀, 经双螺杆挤出机共混造粒得到不同配比的阻燃 PA6 母粒。其中, 双螺杆挤出机一到五区挤出温度依次为 200, 245, 250, 255, 250℃, 机头温度为 250℃。进料速度维持在 3 kg/h 左右, 双螺杆转速为 150~200 r/min, 切粒机转速控制在 250~300 r/min。

将制得的阻燃 PA6 母粒在 120℃ 真空干燥箱中烘干 48 h 后, 经注塑机制成标准样条, 注塑温度为 250~260℃。

表 1 阻燃 PA6 配方

编号	PA6	ZDP	EPT	ATO	%
1 [#]	100.0				
2 [#]	88.0	12.0			
3 [#]	84.0		12.0		4.0
4 [#]	88.0	5.0	5.0		2.0
5 [#]	88.0	6.0	4.0		2.0

1.4 性能测试与表征

垂直燃烧等级按 ASTM D3801-2010 测试, 试样尺寸为 127 mm × 12.7 mm × 3.2 mm;

LOI 按 GB/T 2406.2-2009 测试, 试样尺寸为 150 mm × 10 mm × 4 mm;

Py-GC/MS 测试条件: 样品加热至 500℃, 保温 20 s, 色谱柱的进样温度为 280℃, MS 检测器扫描的起始时间为 1 min, 结束时间为 30 min, 扫描的时间间隔维持在 0.3 s, 质核比从 33 到 500;

FTIR 测试分析: 采用溴化钾压片法表征样品残炭结构, 扫描范围 400~4000 cm^{-1} ;

燃烧炭层形貌采用 SEM 进行观察;

TG 测试: 样品量约 5 mg, 空气气氛, 流速为 20 mL/min, 以 15℃/min 从室温升至 750℃;

高温 DSC 测试: 样品量约 5 mg, 氮气气氛, 流速为 50 mL/min, 以 10℃/min 从室温升至 360℃;

DSC 测试: 样品量约 5 mg, 氮气气氛, 流速为 50 mL/min, 先以 10℃/min 从室温升至 250℃, 然后以 10℃/min 降至 100℃。

2 结果与讨论

2.1 阻燃机理

(1) 燃烧行为。

阻燃 PA6 的垂直燃烧和 LOI 测试结果列于表 2。

表 2 阻燃 PA6 的 LOI 和垂直燃烧测试结果

编号	LOI/%	垂直燃烧测试结果 (3.2 mm)				
		等级	t_1 /s	t_2 /s	熔滴	是否引燃脱脂棉
1 [#]	22.4	V-2	16.2	7.2	大量	是
2 [#]	21.1	V-2	0.0	22.5	大量	是
3 [#]	26.1	V-2	2.2	3.4	4.0 滴	是
4 [#]	26.3	V-2	0.0	0.0	3.0 滴	是
5 [#]	29.4	V-0	0.0	0.0	0.5 滴	否

注: t_1 是第一次点燃样品后,样品的平均燃烧时间; t_2 是第二次点燃样品后,样品的平均燃烧时间;熔滴是通过记录 5 组测试结果得出的平均熔滴的数量。

实验结果证明,与 1[#] 样品相比,2[#] 样品在垂直燃烧测试时火焰持续燃烧,不产生滴状熔滴,而产生块状滴落物,说明 ZDP 提高了 PA6 燃烧时的熔体强度,具有良好的成炭作用,但较差的离火自熄性会导致斯科菲尔德效应^[12],即当加入抗滴落剂或成炭剂后,热塑性树脂阻燃性能会变差,表现为火焰持续燃烧。而 3[#] 样品虽然没有达到 UL 94 V-0 级,但熔滴明显减少,离火自熄性能得到提高。5[#] 样品达到 UL 94 V-0 级,LOI 为 29.4%,燃烧过程几乎不产生熔滴,且离火自熄性优异。这可能是因为 ZDP 以

凝聚相阻燃机理为主,燃烧过程中形成交联炭层,且 ATO 进一步提高了 ZDP 成炭作用;而 EPT/ATO 主要在气相中发挥作用,稀释燃烧区可燃性气体,捕捉燃烧区自由基,使抗滴落及自熄性都得到提高。另外与 5[#] 样品相比,添加总量相同的 4[#] 样品并没有达到 UL 94 V-0 级,LOI 只有 26.3%。这主要是由于 BFRs 用于聚合物阻燃时,与其它阻燃剂相比,在同等条件下,LOI 值会偏低。一般情况下,促进炭层作用更易得到较高 LOI 值^[4],因此减少 EPT 含量,增加 ZDP 含量更有利于提高 LOI。

(2) 高温裂解产物。

图 1 及表 3 为 5[#] 样品总离子流色谱图及对应的谱峰数据。

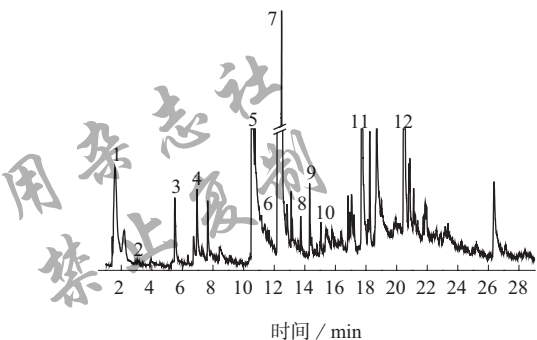


图 1 5[#] 样品的总离子流色谱图

表 3 5[#] 样品的热裂解产物

峰位置	保留时间/min	起始时间/min	终止时间/min	峰面积占比/%	物质
1	1.596	1.345	1.980	2.71	CO ₂
2	3.080	2.860	3.335	0.08	HBr
3	5.503	5.415	5.775	0.67	环戊酮
4	6.947	6.685	7.220	1.09	己烯腈
5	10.536	10.475	10.710	3.06	氨基己酸
6	11.374	11.275	11.760	0.49	6-氨基-1-己基磷酸
7	12.484	12.160	12.520	81.16	己内酰胺
8	13.730	13.690	13.930	0.24	溴辛醇
9	14.317	14.280	14.405	0.40	叔丁基吡啶
10	15.044	15.015	15.085	0.08	4-(4-吗啉基)-1,3-二胺苯
11	17.750	17.650	17.835	5.21	N,N'-1,6-己二基二(甲酰胺)
12	20.515	20.395	20.645	4.81	1,8-氮杂环十四烷-2,9-二酮

由图 1 及表 3 可知,阻燃 PA6 主要裂解产物是己内酰胺(7 号峰),占裂解产物总成分的 81.16%,其易燃性是造成 PA6 阻燃性能差的原因之一。此外还产生了一些腈类(4 号峰)、线性氨基酸(5 号和 6 号峰)及环状胺(12 号峰)等物质。阻燃 PA6 裂解产物大多是环状化合物,而开环反应所需能量较高,因此环状物质可以提高炭层热稳定性,且环状物质(如环戊酮和氮杂环烷烃等)与二聚体腈类化合物发生交联反应,可促进成炭。更重要的是检测到了 6-氨基-1-己基磷酸的次磷酸裂解碎片、含有溴

自由基(Br•)的溴辛醇和溴化氢,以及 4-(4-吗啉基)-1,3-二胺苯、N,N'-1,6-己二基二(甲酰胺)的 EPT 残留碎片。在燃烧中 ZDP 与 EPT 受热分解产生次磷酸自由基和 Br•,两者与可燃性小分子自由基结合,降低可燃性气体燃烧几率。而 EPT 残留碎片可与 PA6 分子中—NH₂ 结合,并且苯环类物质燃烧需要更高能量,可淬灭自由基和稀释可燃性气体。因此 ZDP 与 EPT 具有气相阻燃的作用。

(3) 降解残炭结构。

采用 FTIR 对 TG 测试后的残炭进行分析,结果

如图 2 所示。

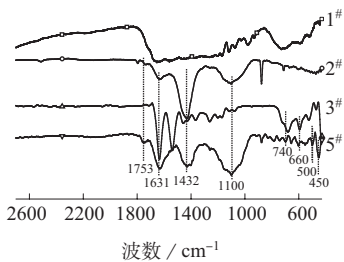
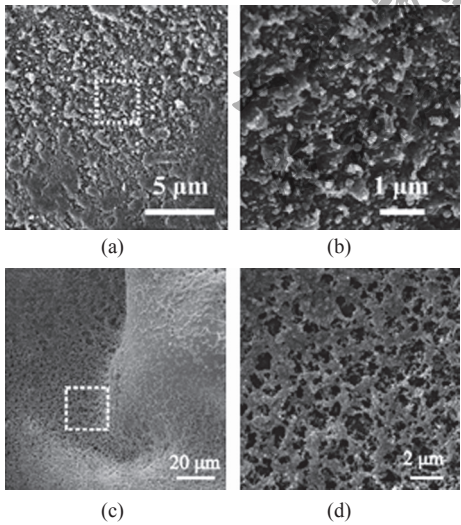


图 2 残炭成分的 FTIR 谱图

由图 2 可知,在 1753 cm^{-1} 和 1631 cm^{-1} 处对应于 $\text{C}=\text{O}$ 和芳香环结构,在 1432 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_3$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动峰, 1100 cm^{-1} 处为 $\text{P}-\text{O}$ 特征吸收峰。与 2[#] 样品相比,5[#] 和 3[#] 样品在 660 cm^{-1} 和 740 cm^{-1} 处出现了 $\text{Ar}-\text{Br}$ 和 ATO 的吸收峰,而 5[#] 样品在 450 cm^{-1} 和 500 cm^{-1} 处出现的可能是 $\text{Zn}-\text{O}$ 和 $\text{Sb}-\text{O}$ 的吸收峰^[10,13-15],正是由于 $\text{Zn}-\text{O}$ 和 $\text{Sb}-\text{O}$ 的存在才使得燃烧炭层更加致密,说明 ATO 可以提高 ZDP 的成炭作用。

(4) 燃烧炭层形貌。

阻燃 PA6 样品的燃烧炭层形貌如图 3 所示。



a—3[#]; b—a 图方框内的放大图; c—5[#]; d—c 图方框内的放大图

图 3 LOI 测试后阻燃 PA6 燃烧炭层的 SEM 图

由图 3a、图 3b 可以看出,3[#] 样品的燃烧炭层表面粗糙,凹凸不平,并未形成交联网状及孔隙结构,易产生熔滴,分布在基体表面的颗粒状物质可能是不完全降解的 EPT / ATO。由图 3c、图 3d 可以看出,5[#] 样品的表面产生大量结构复杂的致密孔隙,这可能是因为表面 ZDP 受高温分解后通过化学交联成炭,材料内部无氧降解产生的小分子物质只能从炭层表面薄弱部位挥发,高强度部位交联凝结,形成众多孔洞,最终形成交联网络结构。5[#] 样品与 3[#] 样品

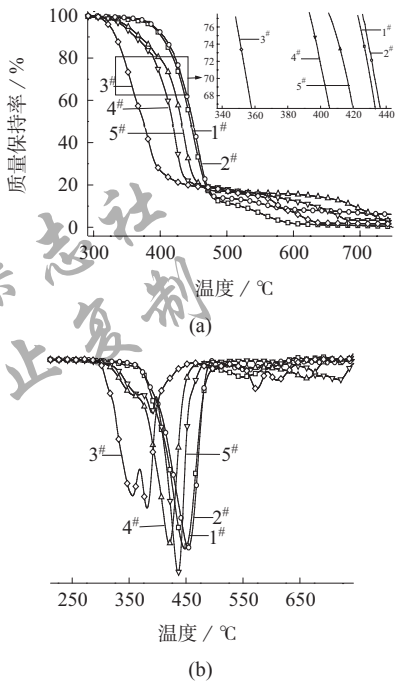
相比,迁移到炭层表面的 EPT / ATO 明显减少,这有利于其在内部发挥阻燃作用,减少可燃性气体产生,最终达到阻燃的效果。

2.2 热性能分析

为进一步研究 ZDP 与 EPT / ATO 对 PA6 热降解性能和热转变行为的影响,分别采用 TG 和 DSC 进行表征分析。

(1) 热降解性能。

图 4 和表 4 是阻燃 PA6 的 TG / DTG 曲线及相关数据。



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 4 阻燃 PA6 的 TG / DTG 曲线 (空气气氛)

表 4 阻燃 PA6 的 TG / DTG 测试数据 (空气气氛)

样品	温度 / $^{\circ}\text{C}$			700 $^{\circ}\text{C}$ 下残炭率 / %
	$T_{5\%}$	$T_{50\%}$	最大热失重温度	
1 [#]	388.4	445.0	448.2	0.8
2 [#]	390.3	448.9	453.7	6.9
3 [#]	324.4	374.8	381.7	1.7
4 [#]	345.3	418.4	420.6	6.4
5 [#]	351.1	431.8	435.9	8.7

注: $T_{5\%}$ 代表起始分解温度, $T_{50\%}$ 代表失重 50% 时的温度。

由图 4 和表 4 可以看出,2[#] 样品的 $T_{5\%}$ 和最大失重温度比 1[#] 样品稍有增加,700 $^{\circ}\text{C}$ 时的残炭率为 6.9%。这主要是因为凝聚相阻燃的 ZDP 会促进 PA6 形成交联炭层,提高了 PA6 残炭率和热稳定性。3[#] 样品与 1[#] 样品相比, $T_{5\%}$ 降低 64 $^{\circ}\text{C}$, 其分解温度为 300 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$, 远低于 1[#] 样品的 350 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$ 。这可能是因为 EPT 的热稳定性比 PA6 较低,裂解产生的自由基与 PA6 主链反应,促进了 PA6 分解,使得

PA6 分解温度降低。4[#] 和 5[#] 样品的分解温度在 350 ~ 450℃, 远高于 3[#] 样品, 更接近于 2[#] 样品, 介于两者之间。与 4[#] 样品相比, 5[#] 样品的 $T_{5\%}$ 和最大热失重温度稍有提高, 分别为 351.1℃ 和 435.9℃, 说明增加 ZDP 含量和降低 EPT 含量有利于提高样品的热稳定性。另外 5[#] 样品在 700℃ 时的残炭率最高, 为 8.7%。这是因为加入的 ATO 可以提高 ZDP 的成炭作用, 提高 PA6 残炭量^[6]。500℃ 后主要发生 PA6 环化交联, 生成腈类物质及与 ATO 相互作用等。

为了研究 ZDP 与 EPT/ATO 在 PA6 降解前是否存在交联固化行为, 采用高温 DSC 进行测试, 由于通过 TG 测试已知当环境温度高于 350℃ 时, 阻燃 PA6 开始发生分解反应, 因此考察阻燃 PA6 的交联固化行为时, 主要测定 350℃ 内阻燃 PA6 吸放热行为, 结果如图 5 所示。

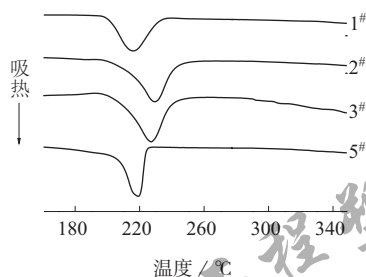


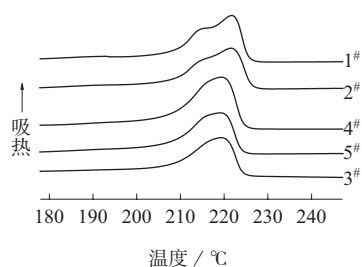
图 5 阻燃 PA6 高温 DSC 升温曲线

由图 5 可知, 1[#], 2[#], 3[#] 样品在 350℃ 范围内都没有出现交联固化峰, 说明纯 PA6 及单独加入 ZDP 或 EPT/ATO 后, 在热失重降解前都不发生交联固化行为。而 5[#] 样品在 300 ~ 350℃ 也没有出现交联固化峰, 说明 5[#] 样品降解前并不发生固化反应, 而是 PA6 分子链断裂的同时, 金属离子与分子链碎片直接成键, 形成交联炭层。

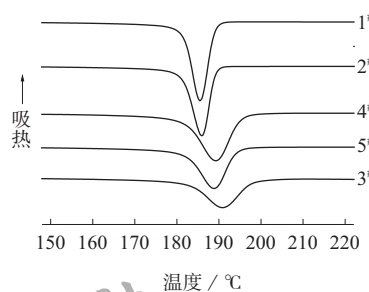
(2) 热转变行为。

图 6 和表 5 分别是阻燃 PA6 的 DSC 升温、降温曲线及相关数据。

PA6 的结晶形态有 α 和 γ 两种晶型, 主要以 α 晶型为主, γ 晶型作为一种不稳定晶型会使得 PA6 的热稳定性能变差, 并且在较低温度下发生热转变。由图 6a 可以看出, 1[#] 样品曲线的 213℃ 和 220℃ 附近的峰为 PA6 的 γ 和 α 晶型峰, 加工助剂 (改性羟基硬脂酸镁) 的加入导致 PA6 在结晶过程产生 γ 晶型。而继续加入 ZDP 后, 发现 2[#] 样品的 γ 晶型峰变弱, 说明 ZDP 有利于 PA6 形成 α 晶型。并且与 1[#] 样品相比, 2[#] 样品的 T_m 几乎没有发生变化, 维持在 221℃ 附近。当加入 EPT/ATO 后, 3[#], 4[#], 5[#] 样品



(a)



(b)

a—升温曲线; b—降温曲线

图 6 阻燃 PA6 的 DSC 曲线 (氮气气氛)

表 5 阻燃 PA6 的 DSC 测试结果 (氮气气氛)

编号	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
1 [#]	221.4	67.5	185.4	70.3
2 [#]	221.5	58.8	186.0	69.9
3 [#]	219.3	64.9	190.9	67.0
4 [#]	218.8	71.5	189.1	72.5
5 [#]	219.2	63.6	188.8	66.9

注: T_m 代表熔融温度, ΔH_m 代表熔融焓, T_c 代表结晶温度, ΔH_c 代表结晶焓。

的 γ 晶型峰逐渐变弱甚至消失, α 晶型峰宽化, 5[#] 样品的 T_c 提高到 188.8℃, 这是因为 EPT 分子中酰亚胺键与 PA6 分子中酰胺键可以形成氢键, 阻碍了分子链运动, 有利于形成 α 晶型, PA6 在低温下的热稳定性得到提高。在降温过程中, 氢键的形成有利于提高分子链的规整性, 提高 PA6 高温下微晶的稳定性, 加快晶核生长, 因此随着 EPT 含量增多, 结晶度和 T_c 升高^[13], PA6 在较低温度下热稳定性得到提高。

3 结论

(1) ZDP 与 EPT/ATO 具有良好的协同阻燃作用, 5[#] 样品的燃烧性能达到 UL 94 V-0 级 (3.2 mm), LOI 达到 29.4%, 抗滴落及自熄性得到明显改善。

(2) 凝聚相中 5[#] 样品形成致密的交联炭层。因为在热分解之前并没有发生交联固化反应, 所以交联炭层的形成可能是产生的离子键导致的。而在气相中裂解产生的次膦酸自由基、Br• 和 EPT 残留物

可以捕获可燃性小分子自由基,起到淬灭火焰和稀释可燃性气体的作用。

(3) 由于 EPT 与 PA6 氢键作用,使得 5[#] 样品的 T_c 有所提高,达到 188.8℃;并且因为燃烧过程中 ZDP 与 ATO 交联成炭作用使得 5[#] 样品在 700℃时的残炭率达到 8.7%;但是由于 EPT 耐热性差导致 5[#] 样品最大热失重温度约为 435.9℃。

参考文献

- [1] Li Lili, Wu Zhihao, Jiang Shuaishuai, et al. Effect of halloysite nanotubes on thermal and flame retardant properties of polyamide 6 / melamine cyanurate composites[J]. Polymer Composites, 2014, 36(5):892-896.
- [2] Li Maolin, Zhong Yuhua, Wang Zheng, et al. Flame retarding mechanism of polyamide 6 with phosphorus-nitrogen flame retardant and DOPO derivatives[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 133(6). doi: 10.1002/app.42932.
- [3] Lee J S, Park K Y, Lee S A, et al. Thermoplastic resin composition having excellent flame retardancy, colorability and thermal stability:US, 20130168619 A1[P]. 2013-04-07.
- [4] Papachlimitzou A, Barber J L, Losada S, et al. A review of the analysis of novel brominated flame retardants[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1219:15-28.
- [5] Zhang Mengmei, Buekens A, Li Xiaodong. Brominated flame retardants and the formation of dioxins and furans in fires and combustion[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 304:26-39.
- [6] 冯西平, 范跃芳, 华万森, 等. 阻燃剂 N, N' -乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺的合成及应用研究 [J]. 应用化工, 2011, 40(11):1 983-1 987, 1 990.
Feng Xiping, Fan Yuefang, Hua Wansen, et al. Study on the synthesis and application of flame retardant N, N' -ethylenebis(tetrabromophthalimide)[J]. Applied Chemical Industry, 2011, 40(11):1 983-1 987, 1 990.
- [7] Ramani A, Dahoe A E. On flame retardancy in polycaprolactam composites by aluminium diethylphosphinate and melamine polyphosphate in conjunction with organically modified montmorillonite nanoclay[J]. Polymer Degradation & Stability, 2014, 105:1-11.
- [8] Horrocks A R, Smart G, Hörold S, et al. The combined effects of zinc stannate and aluminium diethyl phosphinate on the burning behaviour of glass fibre-reinforced, high temperature polyamide (HTPA)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 104:95-103.
- [9] Duquesne S, Fontaine G, Cérin-Delaval O, et al. Study of the thermal degradation of an aluminium phosphinate-aluminium trihydrate combination[J]. Thermochimica Acta, 2013, 551(1):175-183.
- [10] 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 retardant of PET[J]. Acta Polymerica Sinica, 2013 (12):1 483-1 491.
- [11] Lee Y T, Ahn S H, Lee S A, et al. Thermoplastic resin composition with anti-dripping properties:US, 8927642[P]. 2015-01-06.
- [12] Briggs A W, Satzotti D M, Schmitt T E. Flame retardant fibers, yarns, and fabrics made therefrom:WO, 2012040332 A2[P]. 2012-03-29.
- [13] Deng Xin, Dai Wenli, Zheng Yunlong. Coloring effect of the organic hybrid of polyamide 6 and N, N' -ethylene-bis(tetrabromophthalimide)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(1):594-600.
- [14] Ma Xuchu, Zhang Zude, Li Xuebing, et al. Micro-sized Sb_2O_3 , octahedra fabricated via a PEG-1000 polymer-assisted hydrothermal route[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(10):3 824-3 829.
- [15] Chen Mingjun, Xu Yingjun, Rao Wenhui, et al. Influence of Valence and Structure of Phosphorus-Containing Melamine Salts on the Decomposition and Fire Behaviors of Flexible Polyurethane Foams[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(21):8 773-8 783.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2016 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 17 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 2004~2016 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 400 元/套。

2. 2000~2016 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2016 年 17 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 3 300 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>