

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.10.023

二乙烯基苯-马来酸酐共聚微球合成及在尼龙 6 阻燃中应用

王利,张胜,谷晓昱,孙军,李洪飞

(北京化工大学材料科学与工程学院,先进功能高分子复合材料北京市重点实验室,北京 100029)

摘要:采用二乙烯基苯-马来酸酐共聚微球、石墨烯、己二胺、苯基磷酰二氯制备出了低卤阻燃剂(FR),用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)、能谱分析(EDS)对低卤阻燃剂FR进行了表征,然后将其作为协效阻燃剂与阻燃剂二乙基次膦酸铝(OP930)进行复配加入到尼龙 6(PA6)中,通过熔融共混制备复合材料。并用极限氧指数(LOI)、UL-94 等方法表征了复合材料的阻燃性能,通过万能拉伸仪测试研究了复合材料的力学性能。结果表明:合成的低卤阻燃剂FR与OP930具有协效作用,且当PA/(FR+OP930)的质量比为85/15(其中FR/OP930质量比为1/2)时,复合材料的阻燃性能达到UL94 V-0级,LOI从纯PA6的21.7%提高到33.4%,且拉伸强度能保持在29.98 MPa。

关键词:二乙烯基苯-马来酸酐共聚微球;石墨烯;协效阻燃;尼龙6

中图分类号:TQ323.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-3539(2018)10-0117-04

Synthesis and Application of Divinyl Benzene-maleic Anhydride Copolymer Microsphere in Nylon 6 as Flame Retardant

Wang Li, Zhang Sheng, Gu Xiaoyu, Sun Jun, Li Hongfei

(Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology Institute, Beijing Key Laboratory of Advanced Functional Polymer Composites, Beijing 100029, China)

Abstract : A low halogen flame retardant(FR) was prepared with divinyl benzene -maleic anhydride copolymer microspheres, graphene, hexamethylenediamine, phenyl phosphoryl chloride. FR was characterized by Fourier transformation infrared spectrometer(FTIR) and energy dispersive X-Ray spectroscopy(EDS), then as a coordinated effect of flame retardants and flame retardant phosphonic acid diethyl time aluminum (OP930) compound with join nylon6 (PA6), composite materials were prepared by twin screw extruder blending. Characterization of the flame retardant properties of composites were tested according to limiting oxygen index(LOI) and UL -94 methods, its thermal stability have been characterized by using thermogravimetric analyzer(TG), the mechanical properties of composite materials was studied by universal tensile tester test. The results show that the synthesis of low halogen flame retardant FR and OP 930 has synergies effect, and when the quality of the PA/(FR+OP930) is 85/15 (including FR/OP930 quality ratio=1/2), the UL94 testing of the composite can reach level of V-0, oxygen index is 33.4% from 21.7% of pure PA6, and also maintain tensile strength at 29.98 MPa.

Keywords : divinyl benzene -maleic anhydride copolymer microsphere ; graphene ; assist effective flame retardant ; nylon 6

尼龙 6 (PA6) 是重要的通用工程塑料,具有很好的力学强度,而被广泛用于结构部件。且有耐热、摩擦系数低、耐磨损、自润滑、耐油性能好等特点,广泛用于汽车配件等^[1]。但纯 PA6 极易燃烧,未经阻燃的 PA6 阻燃等级较低,垂直燃烧只能达到 UL94 V-2 级,氧指数为 24% 左右,燃烧过程中产生滴落,极容易引发火灾,PA6 阻燃改性由此成为一个日益关注的课题^[2-4]。

常见的卤系阻燃剂如溴系阻燃剂具有良好的阻燃效果,其通常为气相阻燃^[5],但是一般的卤系阻燃剂不仅对环境有一定的危害,同时也会对人体产生积累性危害^[6-8]。虽然国内现在还在使用含卤阻燃剂,但是国外已经开始明令禁止使用^[9-10]。常见的无卤阻燃剂如红磷由于储存不便以及自身颜色等方面限制了其在尼龙中的应用。三聚氰胺盐,虽有较好的阻燃效率,但其热稳定性较差,同时易吸潮使

通讯作者:李洪飞,博士,副教授,主要从事以塑料为主的聚合物成型、加工和改性研究 E-mail: hfl@mail.buct.edu.cn

收稿日期:2018-07-28

引用格式:王利,张胜,谷晓昱,等.二乙烯基苯-马来酸酐共聚微球合成及在尼龙 6 阻燃中应用[J].工程塑料应用,2018,46(10):117-120.

Wang Li, Zhang Sheng, Gu Xiaoyu, et al. Synthesis and application of divinyl benzene-maleic anhydride copolymer microsphere in nylon 6 as flame retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10):117-120.

得制品性能较差。

目前,塑料的阻燃技术主要向低卤、无卤阻燃方向发展,其方法是以添加安全、无毒、无害的环保型无机阻燃剂为主^[11-14]。二乙烯基苯-马来酸酐共聚微球(DM)含有大量的马来酸酐基团,对基体有良好的相容性,且有很好的成炭作用,笔者采用DM、石墨烯、己二胺、苯基磷酰二氯等合成制备出了低卤阻燃剂(FR),并探究了其于二乙基次磷酸铝(OP930)复配对PA6的协效阻燃作用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: 112, 中国石油化工股份有限公司石家庄炼化分公司;

DM: 直径 $0.8\mu\text{m}$, 北京化工大学;

石墨烯: 苏州碳丰石墨烯科技有限公司;

己二胺: 分析纯, 济南世纪通达化工有限公司;

苯基磷酰二氯: 纯度 98%, 淄博怡仁化工科技有限公司;

二乙基次磷酸铝: OP930, 科莱恩化工(中国)有限公司。

1.2 主要设备及仪器

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Tensor-27 型, 美国 Bruker 公司;

能谱分析(EDS)仪: S-4700 型, 日本 HITACHI 公司;

烘箱: DGX-9073 B-2 型, 上海福玛实验设备有限公司;

微型双螺杆挤出机: KS-20 型, 武汉市瑞鸣塑料机械制造有限公司;

注塑机: XDL-108 型, 常州豪屹塑化有限公司;

LOI 测定仪: JF-3 型, 南京江宁分析仪器有限公司;

垂直燃烧测试仪: CZF-3 型, 南京江宁分析仪器有限公司;

拉伸试验机: WDW-50E 型, 济南试金集团有限公司;

热重(TG)分析仪: TA Q50 型, 美国 TA 仪器公司。

1.3 样品制备

(1) 阻燃剂制备。

将 200 mg 石墨烯溶于 100 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中, 超声分散 30 min 后, 加入 20 g 己二胺, 继续超声 30 min, 得到胺化石墨烯(HGO), 然后将反应物转移至三口烧瓶中, 在油浴锅磁力搅

拌下, 加入 2 g DM, 反应 4 h, 再加入 8 g 苯基磷酰二氯常温反应 24 h, 经过洗涤、抽滤、旋蒸等处理后得到黏稠液体, 在 100°C 下烘干得到黑色固体。

(2) 复合材料制备。

将 PA6, FR 和 OP930 放入 90°C 烘箱中干燥 4 h 后, 然后按照表 1 配方混合均匀, 在挤出机中熔融挤出造粒, 挤出机的三段温度依次设置为 200, 210, 225°C , 用注塑机在 240°C 下注塑成标准样条进行阻燃性能和力学性能测试, 具体配方见表 1。

表 1 PA6/FR/OP930 共混物的配方 %

试样编号	PA6	FR	OP930
1 [#]	100	0	0
2 [#]	90	0	10
3 [#]	90	10	0
4 [#]	90	3.3	6.7
5 [#]	85	0	15
6 [#]	85	15	0
7 [#]	85	5	10

1.4 性能测试

FTIR 测试: 用溴化钾压片法测定合成阻燃剂的 FTIR 谱图, 扫描次数为 32 次。

UL-94 测试: 按照 ISO 4589-2-2016 在 CZF-3 型水平垂直燃烧测定仪上进行测试, 样品尺寸为 $100\text{ mm} \times 13\text{ mm} \times 3.2\text{ mm}$ 。

LOI 测试: 按照 ISO 4589-2-2016, 在 LOI 仪上进行测试, 样品尺寸为 $100\text{ mm} \times 6.5\text{ mm} \times 3.2\text{ mm}$ 。

TG 测试: 利用 TG 仪, N_2 速率 50 mL/min , 加热速率 10°C/min , 温度为 $30 \sim 800^{\circ}\text{C}$, 样品质量约为 $3 \sim 5\text{ mg}$ 。

拉伸性能测试: 按 ISO 527-2012 测试, 拉伸速率 10 mm/min , 样品尺寸为 $50\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 。

EDS 测试: 利用 EDS 仪, 加速电压为 20 kV, 检测成分元素种类及含量。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

(1) FTIR 分析。

图 1 为 DM, DM-HGO 和 FR 的红外谱图。由图 1 可以看出, 在 2955 cm^{-1} 处是 C—H 键的吸收峰, 在 1895 cm^{-1} 处是 C=O 键的非对称振动吸收峰, 1780 cm^{-1} 的峰则是 C=O 对称振动吸收峰, 1223 cm^{-1} 处是五元环的振动吸收峰, 相对 DM, DM-HGO 在 3418 cm^{-1} 出现了 N—H 键的伸缩振动峰, 1739 cm^{-1} 和 1626 cm^{-1} 是 —CO—N— 的特征峰, 由此可以推断, HGO 中的氨基和酸酐发生了

反应,形成了酰胺键。3[#]是加入了苯基磷酰二氯后的特征谱图,在1665 cm⁻¹处是氨基反应生成的酰胺键,在1257 cm⁻¹处出现了P=O的特征峰,推测该聚合物就是目标产物。

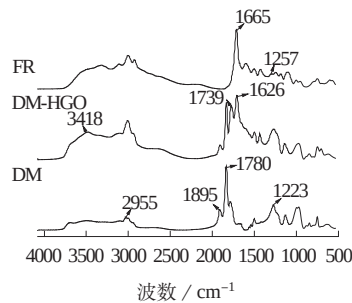


图1 DM,DM-HGO和FR的FTIR谱图

(2) EDS 分析。

图2为阻燃剂元素定量结果。表2为阻燃剂元素定量结果。

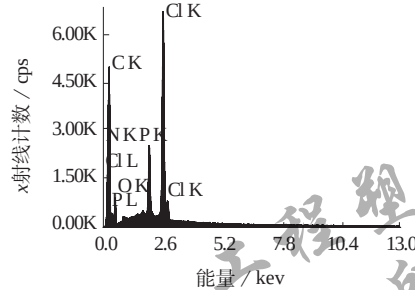


图2 阻燃剂元素定量结果

表2 阻燃剂元素定量结果

元素	质量百分比/%	物质的量百分比/%
C	58.7	69.1
N	13.7	13.8
O	12.1	10.7
P	3.6	1.7
Cl	11.9	4.8

由表2可以看出,该阻燃剂含有C,N,O,P,Cl元素,与制备过程中的元素一致,且Cl元素的质量百分比为11.9%,物质的量百分比为4.8%,由此可知该阻燃剂是一种低卤阻燃剂。

2.2 阻燃性分析

表3为PA6及其复合体系的燃烧性能测试结果,由表中的数据可以看出,纯PA6阻燃性能比较差,LOI值仅为21.7%,不能通过UL94等级,并且在燃烧过程中具有较为严重的熔滴现象,引燃脱脂棉,具有较高的火灾危险性。在PA6基体中加入10% OP930后,复合材料的LOI提高到28.4%,达到UL94 V-1等级。在体系中单独加入合成阻燃剂时复合材料氧指数几乎没有提高,且有滴落,仅能达到UL94 V-2,当体系中加入3.3%合成阻燃剂作为

协效剂与6.7%OP930复配时,复合材料体系LOI值提高到了26.6%,通过UL94 V-2等级。但是加入5%合成阻燃剂作为协效剂与10%OP930复配时,体系的LOI值进一步提高到33.4%,与纯PA相比,LOI值提高了54%,并且没有熔滴,达到UL94 V-0等级,体系的阻燃效果达到最好,这可能是因为在燃烧过程中合成的阻燃剂里与二乙基次膦酸铝发生了反应,合成的阻燃剂在加入5%时对OP930有协效效果,有效提高了体系的阻燃性能。

表3 PA复合材料的LOI和UL94测试结果

试样	LOI/%	UL94	
		滴落	等级
PA6	21.7	有	NR
PA6 / OP930(90 / 10)	28.4	无	V-1
PA6 / FR (90 / 10)	22.1	有	V-2
PA6 / FR / OP930(90 / 3.3 / 6.7)	26.6	有	V-2
PA6 / OP930(85 / 15)	31.5	无	V-0
PA6 / FR(85 / 15)	24.4	有	V-1
PA6 / FR / OP930(85 / 5 / 10)	33.4	无	V-0

图3为PA6,PA6 / 15% FR,PA6 / 15% OP930,PA6 / 5% FR / 10% OP930氧指数测试后的残炭图片。由图3可以看到,纯PA6在燃烧后会有熔融并迅速滴落,火焰会随着熔滴继续燃烧,没有残炭的形成。PA / 15% FR体系相对于纯PA6熔滴减少,但还是不能形成炭层,PA / 15% OP93体系相对纯PA6,没有熔滴,且能够形成炭层,阻碍火焰的继续燃烧,但表面炭层强度较低。PA6 / 5% FR / 10% OP930体系相对于PA / 15% OP930和PA / 15% FR体系没有熔滴,且能形成更加致密的炭层,有效阻隔热量、氧气以及可燃性挥发物的扩散。



(a) (b) (c) (d)
a—PA6 ; b—PA6 / 15% FR ;
c—PA6 / 15% OP930 ; d—PA6 / 5% FR / 10% OP930

图3 PA6复合材料氧指数测试后的残炭照片

2.3 热稳定性分析

图4为PA6复合材料的TG曲线,由图4可以看出,加入阻燃剂以及协效剂后,体系的初始分解温度提前,这是由于体系中磷系阻燃剂的提前分解为酸源所致。可以看出复配后的TG曲线是高于理论值曲线的,5% FR和10% OP930的加入相比15%

FR来说,分解温度有了很大的提高,这说明两者的复配起到了一定的协效作用,有利于提高体系的热稳定性。此外复合材料的残炭率也是有所提高的,由图4可知,纯PA6是没有残炭剩余的,而加入5%FR和10%OP930后,复合材料残炭量可以提高到3.23%。

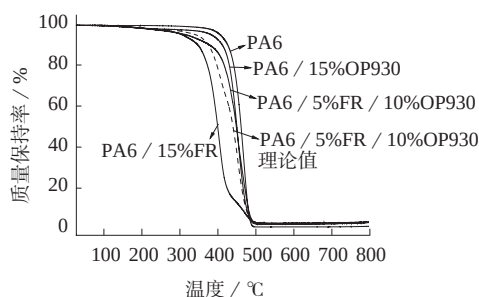


图4 PA6复合材料的TG曲线

2.4 力学性能分析

表4为PA复合材料的力学性能数据。由表4可知,纯PA6的拉伸强度为57.78 MPa,断裂伸长率可以达到62.45%。加入阻燃剂后,由于与基体的相容性问题,导致复合材料的力学性能明显下降。随着阻燃剂OP930含量的增加,复合材料的拉伸强度有明显的降低,当加入15%OP930时,PA复合材料的拉伸强度将至30.21 MPa。同时当只添加15%合成阻燃剂FR时,PA复合材料的拉伸强度有大幅度降低至26.01 MPa,当FR和OP930两者复配加入时,复合材料的拉伸强度相对于单独添加FR时有所提高,可能是由于FR中大量的酸酐基团增加了PA基体与阻燃剂之间的相容性,进一步体现了两者之间有一定的协效作用。

表4 PA复合材料的力学性能参数

试样	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
PA6	57.78	62.45
PA6 / OP930 (90 / 10)	43.37	28.08
PA6 / FR (90 / 10)	27.45	22.00
PA6 / FR / OP930 (90 / 3.3 / 6.7)	38.64	24.12
PA6 / OP930 (85 / 15)	30.21	19.34
PA6 / FR (85 / 15)	26.01	16.44
PA6 / FR / OP930 (85 / 5 / 10)	29.98	18.46

3 结论

采用DM、石墨烯、己二胺、苯基磷酸二氯制备出了低卤阻燃剂和阻燃剂OP930复配,通过熔融共混的方法制备PA复合材料。通过LOI法和UL94垂直燃烧法确定出,当FR与OP930为1:2时为最佳。从实验数据可以看出,当PA6/(FR+OP930)的质量比为85/15(其中FR/OP930质量比为1/2)

时,复合材料的阻燃性能最佳,其UL94测试能达到V-0级别,LOI可达33.4%。

参考文献

- [1] 刘金鹏. 汽车零部件的塑料化趋势及尼龙产品的目标市场定位[D]. 天津: 天津大学, 2013.
Liu Jinpeng. Engineering plastics application and nylon target market in the automotive parts[D]. Tianjin: Tianjin University, 2013.
- [2] 秦旭峰, 李玲. 尼龙阻燃的研究进展[J]. 当代化工研究, 2012, 9(2):6-8.
Qin Xufeng, Li Ling. Research progress of nylon flame retardant[J]. Contemporary Chemical Research, 2012, 9(2):6-8.
- [3] Yuan Zhigang, Su Qian, Li Xue, et al. Flame retardancy of aluminium dipropylphosphinate in nylon 6[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(5):108-112.
- [4] 王旭东, 敖玉辉, 尚磊, 等. 一种磷氮系阻燃剂的合成、表征及对尼龙6的阻燃性能研究[J]. 应用化工, 2012, 41(8):1402-1404.
Wang Xudong, Ao Yuhui, Shang Lei, et al. Synthesis, characterization and research on flame retardant performance of nylon 6 with phosphor-nitrogen flame retardant[J]. Applied Chemistry Industry, 2012, 41(8):1402-1404.
- [5] Brebu M, Jakab E, Sakata Y. Effect of flame retardants and Sb_2O_3 synergist on the thermal decomposition of high-impact polystyrene and on its debromination by ammonia treatment[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2007, 79:346-352.
- [6] 张雨山, 高春娟, 蔡荣华. 溴系阻燃剂的应用研究及发展趋势[J]. 化学工业与工程, 2009, 26(5):460-466.
Zhang Yushan, Gao Chunjuan, Cai Ronghua. Application research and development trend of bromine flame retardants[J]. Chemical Industry and Engineering, 2009, 26(5):460-466.
- [7] 王海军. 氯系阻燃剂的市场现状及未来趋势分析[J]. 江苏氯碱, 2015(5):7-9.
Wang Haijun. Market situation and future trend analysis of chlorine flame retardants[J]. Jiangsu Chlorine-Alkali, 2015(5):7-9.
- [8] 朱婧文, 耿存珍, 张丽珠, 等. 溴系阻燃剂的环境毒理学研究进展[J]. 环境科技, 2012, 25(5):62-67.
Zhu Jingwen, Geng Cunzhen, Zhang Lizhu, et al. Advances in environmental toxicology of bromine flame retardants[J]. Environmental Technology, 2012, 25(5):62-67.
- [9] Chen Xiaosui, Yu Zhongzhen, Liu Wei, et al. Synergistic effect of decabromodiphenyl ethane and montmorillonite on flame retardant of polypropylene[J]. Polymer Degradation & Stability, 2009, 94:1520-1525.
- [10] Chen Xiaosui, ZhangSheng, Xu GuoZhi, et al. Mechanical, flammability, and crystallization behavior of polypropylene composites reinforced by aramid fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125:1166-1175.

(下转第127页)

- thin films[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 460:408–413.
- [12] Supat B, Sumpun W, Pimpaporn S, et al. Curcumin-sensitized TiO₂ for enhanced photodegradation of dyes under visible light[J]. J Nanopart Res, 2014, 16:2 336.
- [13] Li Guoxing, Wang Ming, Huang Xingliang, et al. Effect of Zinc Maleate / Zinc Oxide complex on thermal stability of poly(vinyl chloride)[J]. Journal of Applied Polymer science, 2015(41464):1–9.
- [14] 查汝华. 不同形貌氧化物的制备及性能研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2015:118–137.
- Zha Ruhua. Nanostructured oxides with unusual morphologies: Synthesis and Properties[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015:118–137.
- [15] Abu-Abdeen M. Static and dynamic mechanical properties of poly(vinyl chloride)loaded with aluminum oxide nanopowder[J]. Materials and Design, 2011(33):523–528.
- [16] Ljerka K K, Ana P, Stjepko K, et al. Properties of UV protective films of poly(vinylchloride) / TiO₂ nanocomposites for food packaging[J]. Polymer Bulletin, 2017(74):1 387–1 404.
- [17] Baller J, Becker N, Ziehmer M, et al. Interactions between silica nanoparticles and an epoxy resin before and during network formation[J]. Polymer, 2009, 50(14):3 211–3 219.
- [18] Jeanne M H, William R C, Zhan Chen. Molecular structural changes of plasticized PVC after UV light exposure[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2013(117):16 336–16 344.
- [19] Yang Tengchun, Takafumi N, Minoru I, et al. Effect of titanium dioxide particles on the surface morphology and the mechanical properties of PVC composites during quv accelerated weathering[J]. Polymer Composites, 2016, doi:10.1002 / pc.23537.

万华宁波高性能材料项目启动

万华宁波高性能材料研究院及系列产业化项目在宁波大榭开发区举行了奠基开工典礼。该研究院项目总投资约 70 亿元,计划在 2020 年年中竣工;系列产业化项目计划在 2018~2021 年间陆续开工并建成。项目建成后,万华宁波工业园产值有望在现有基础上翻一番。

据介绍,万华宁波高性能材料研究院未来将主要从事非化学类合成的聚氨酯新材料、特种异氰酸酯、环保表面材料、高性能改性材料等系列的研究开发及产业化,计划 5 年内形成 150 件以上发明专利、10 年内拥有 10 项达到国际一流水平的重大研发成果和 300 件以上发明专利。研究院将建立集基础研究—工艺开发—工程化—产业化—产品应用于一体的创新体系,改变当前我国一些高端化工材料产品技术被跨国化工巨头垄断、产品大量依赖进口的局面,树立绿色、低碳、高效的行业新形象。

大榭开发区党工委副书记、管委会常务副主任江国梁认为,该项目将有力推动大榭建设全球最大最具竞争力的 MDI, HDI 制造中心,中国最大的水性树脂制造基地和化工新材料应用开发中心,将填补浙江在高端化工新材料产品、体系、市场等方面的空白。

(中国化工报)

扩大产能,西布尔提高 TPE 产量

俄罗斯西布尔公司在沃罗涅日的工厂每年增加 5 万 t 苯乙烯基聚物热塑性弹性体(TPE)的产量。

通过扩建,沃罗涅日工厂每年可生产约 8.5 万 t TPE,并且将增加化合物和黏合剂的新等级。这些针对屋顶和道路建设终端市场的产品将使西布尔更好地满足市场对 TPE 日益增长的需求。“随着新产能的投入,西布尔将能够完全满足未来的国内需求,”西布尔的总经理 Pavel Lyakhovich 说,“最重要的是,我们将继续进军欧洲 TPE 市场,新的等级将提升我们的出口潜力。”

目前,西布尔没有披露此次投资具体的金额,也没有给出 TPE 扩建项目的时间表。此前,该公司投资约 7 000 万美元用于扩大类似规模的产能。

西布尔在沃罗涅日工厂扩大 TPE 的生产的同时,继续推进老化设备和设施的退役工作,最近停止了乳胶生产,减少了橡胶生产线的数量。西布尔公司表示,腾出的空间被用于安装新设备并建立“先进的环保生产”。

西布尔是俄罗斯最大的天然气加工及石化产品公司,目前拥有 3 座生产通用、特种合成橡胶和热塑性弹性体的合成橡胶工厂,合成橡胶产能为 57.2 万 t/年。

(中国橡胶网)

(上接第 120 页)

- [11] 李联峰,李凡.我国阻燃尼龙的发展现状[J].工程塑料应用, 2011, 39(11):89–92.
- Li Lianfeng, Li Fan. Development status of flame retardant nylon in China[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(11):89–92.
- [12] 黄泽彬,吴先明,陈瑜,等.高耐热无卤阻燃尼龙 6 研究[J].广东化工, 2015, 42(9):71–72.
- Huang Zebin, Wu Xianming, Chen Yu, et al. Study on high-heat, halogen free and flame retardant nylon 6[J]. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(9):71–72.

- [13] 郝冬梅,林倬仕,陈涛,等.无卤阻燃改性增强尼龙 6 性能的研究[J].塑料助剂, 2012(1):43–46.
- Hao Dongmei, Lin Zhuoshi, Chen Tao, et al. Research on halogen-free flame retardant modification to enhance the properties of nylon 6[J]. Plastics Assistant, 2012(1):43–46.
- [14] 汤洪梅.三聚氰胺氰尿酸盐阻燃尼龙 6 的机理研究[J].塑料工业, 2011, 39(S2):28–30.
- Tang Hongmei. Mechanism of flame retardant nylon6 by melamine urate[J]. Plastics Industry, 2011, 39(S2):28–30.