

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.07.029

阻燃改性 PA66 研究进展

刘秀菊, 庞会平, 韩军慧, 李萍

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要: 简述了对尼龙 66 (PA66) 进行阻燃的基本途径, 详细阐述了适用于 PA66 的各类阻燃体系, 如卤系阻燃剂、磷系阻燃剂、氮系阻燃剂及无机填料型阻燃剂等对 PA66 的阻燃效果及研究现状, 并展望了阻燃 PA66 的发展趋势。指出无卤阻燃剂和环境友好型阻燃剂是未来阻燃 PA66 的重点发展方向, 通过包覆、微胶囊化、母粒化等技术手段开发高效阻燃剂以及阻燃剂复配技术的应用也是今后的研究重点。

关键词: 尼龙 66; 卤系阻燃剂; 磷系阻燃剂; 氮系阻燃剂; 无机阻燃剂; 进展

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)07-0144-05

Research Progress of Flame-Retardant Modification PA66

Liu Xiuju, Pang Huiping, Han Junhui, Li Ping

(Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China)

Abstract: Nylon 66 (PA66) for the basic way to flame retardant was described, flame retardants suitable for all kinds of PA66 were introduced in detail in system, such as halogen flame retardants, phosphate flame retardants, nitrogen flame retardants and inorganic filler type flame retardant. Their flame retarding effect on PA66 and research status were also introduced. The development trend of flame retardant for PA66 was prospected. It was pointed out that halogen-free flame retardant and environmentally friendly flame retardant is the key development direction in the future of flame retardant PA66, through technology means of cladding, microencapsulation and masterbatch to develop highly active flame retardant and fire retardant synergistic effect technology is the focus of future research.

Keywords: PA66; halogen flame retardants; phosphorous flame retardants; nitrogen flame retardants; inorganic filler flame retardant; progress

尼龙 66(PA66) 综合性能优异, 在汽车、电子电器、化工、建筑等领域应用广泛。其氧指数 (LOI) 为 24%^[1], 仍具有一定的可燃性, 尤其是玻璃纤维增强 PA66(GF/PA66) 在燃烧时易出现“烛芯效应”, 更易燃烧, 限制了 PA66 的应用领域。因此, 对 PA66 进行阻燃改性, 进一步提高其阻燃性能, 已成为该领域研究的重要方向。

1 PA66 的阻燃改性途径

目前, PA66 的阻燃改性主要采用两种途径实现^[2]:

(1) 采用添加型阻燃剂。

即将阻燃剂加入到 PA66 中, 通过机械共混的方法, 使阻燃剂分散在 PA66 树脂基体中, 提高 PA66 的阻燃性能。该法是目前 PA66 阻燃改性的主要方法。其特点是阻燃剂只是以物理方式分散于 PA66 树脂基体中, 不发生化学反应。可用于 PA66 的添加型阻燃剂主要包括卤系阻燃剂、磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、无机阻燃剂等。该方法的优点是使用方便, 适用面广, 但对材料的使用性能有较大影响。目前常采用复配技术将多种阻燃剂组成复配阻燃体系, 采用复配阻燃体系可提高阻燃效率, 减少阻燃剂的用量。

(2) 采用反应型阻燃剂。

即将阻燃剂作为反应单体结合到 PA66 大分子链上, 使成为 PA66 结构单元中的阻燃成分。该法的特点是稳定性好、阻燃效果持久、对材料性能影响小, 而且不存在阻燃剂挥发、迁移等问题, 毒性小, 是一种比较理想的方法。缺点是加工工艺复杂, 成本高, 所以其应用受到限制。适用于 PA66 反应型阻燃剂主要包括含磷多元醇及卤代酸酐等, 如双(羟乙基)甲基氧磷、双(4-羧苯基)苯基氧化磷、双(4-羟苯基)苯基氧化磷等。

2 PA66 的阻燃体系

目前研究应用的 PA66 阻燃体系主要有以下几类:

2.1 添加型阻燃体系

(1) 卤系阻燃体系。

卤系阻燃剂(溴系阻燃剂和氯系阻燃剂)是尼龙的最主要的阻燃剂之一, 其阻燃效率高, 耐候性和热稳定性好, 对材料的力学性能影响小。卤系阻燃剂主要是在气相中发挥

联系人: 刘秀菊, 副研究员, 主要从事复合材料成型研究

收稿日期: 2017-05-03

阻燃作用,它在受热时分解放出难燃的卤化氢(HX)气体,可以稀释空气中氧气和可燃性气体的浓度,并能消除或降低聚合物燃烧过程中产生的活性自由基,从而终止或减缓气相燃烧过程中的链式反应,起到阻燃的目的。同时,在凝聚相中卤系阻燃剂还可通过脱水反应形成炭化层,覆盖在聚合物表面隔绝空气,从而在凝聚相起到阻燃作用^[3]。卤系阻燃剂对增强和未增强 PA66 都有很好的阻燃效果,与金属氧化物、含磷化合物等协效剂配合使用,阻燃效果更佳,因此在实际应用中,卤系阻燃剂常与 Sb_2O_3 协同使用^[4]。

溴系阻燃剂与尼龙树脂的相容性好,在尼龙阻燃产品中占有相当大的市场份额。国外应用比较广泛的是聚合溴化苯乙烯,其热稳定性好,但成本高光稳定性差;国内应用较多的是十溴二苯醚(DBDPO),其含溴量高,成本低,且具有优异的热稳定性。此外适用于尼龙的溴系阻燃剂还有溴化苯乙烯(BPS)、五溴二苯醚(PBDO)、十溴二苯乙烷(DBDPE)、十四溴二苯氧基苯(saytex 120)、1,2-双(四溴邻苯二甲酰亚胺)乙烷(saytex BT-93)、1,2-双(五溴苯基)乙烷(BBPPE)、溴化环氧树脂(BER)等^[5]。徐晓楠等^[6]对 PA66、溴化聚苯乙烯阻燃 PA66、溴化聚苯乙烯与 Sb_2O_3 协同阻燃 PA66 进行了研究,通过 Coats-Redfern 法确定了体系的热分解动力学机理,推测了它们的阻燃机理。张伟等^[7]分别以溴化环氧树脂、十溴二苯醚、三聚氰胺氰尿酸盐及红磷母粒为阻燃剂,对阻燃 PA66/GF 进行研究。结果表明,三聚氰胺氰尿酸盐对 PA66/GF 的阻燃效果不太理想,而十溴二苯醚、溴化环氧树脂和红磷母粒阻燃的 PA66/GF 均可达到 UL94 V-0 级。郭建鹏等^[8]研究了以自制含溴、磷、氮的多元复合阻燃剂与 Sb_2O_3 协效阻燃 PA66/GF 材料的性能,结果表明材料的阻燃性可达 UL94 V-0 级,缺口冲击强度为 7.2 kJ/m²,综合性能良好。十溴二苯乙烷(DBDPE)是十溴二苯醚的替代物,其热稳定性、光稳定性、抗迁移性等均优于十溴二苯醚,用于尼龙阻燃的效果显著,其分子中不存在醚键,不存在生成致癌物危险,是一种优良新型溴系阻燃剂^[3,9]。Firemaster 935 的含溴量为 16%。对于未增强的 PA66,添加 16% 的 Firemaster 935 和 4% 的 Sb_2O_3 就可达到 UL94 的 V-0 级(1.6 mm),对于 PA66/GF(GF 含量为 33%)要达到同样的阻燃级别则只需添加 14% 的 Firemaster 935 和 3.5% 的 Sb_2O_3 。

在尼龙中最常用氯系阻燃剂是双(六氯环戊二烯)环辛烷(COD),COD 具有良好的阻燃效果,且绝缘性、抗紫外稳定性好。商品名有 Dechlorane 515 或 Dechlorane Plus。协效剂包括 Sb_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、硼酸锌($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$)和 Flamtard S(ZnSnO_3)等。在 PA66 中 Fe_2O_3 是 COD 最有效的单一协效剂,加入 12%COD 与 3% Fe_2O_3 可达到

UL94 V-0 级(1.6 mm)。 Fe_2O_3 与硼酸锌是最有效的混合协效剂,加入 12% COD、1.5% Fe_2O_3 与 1.5% 硼酸锌即可在 0.4 mm 厚时达到 UL94 V-0 级,而 Sb_2O_3 (2%)+硼酸锌(4%)+COD(16%) 在总添加量为 22% 时,才能达到此标准。在 25% 玻璃纤维增强聚酰胺中, Fe_2O_3 仍为最有效的协效剂,3% Fe_2O_3 +12%COD 在 0.4 mm 厚时达到 UL94 V-0 级。在锌类协效剂中,硼酸锌的阻燃协同作用优于氧化锌。协效剂 ZnSnO_3 在固相反应中成炭多,使得熔融的聚合物不易滴落,在 PA66 中与 COD 的协同作用比 Sb_2O_3 更有效,可作为 Sb_2O_3 的替代品。在 77.5% 的 PA66 中 15% 的 COD、4% 的 ZnSnO_3 以及 2% 的硼酸锌可达到 UL94 的 V-0 级(3.0~0.75 mm)。

卤系阻燃剂在燃烧过程中会产生浓烟及腐蚀性气体等,给人类健康和环境带来严重的二次灾害,所以在发达国家已经全面禁用,在世界范围内将被淘汰,低卤或无卤环保型阻燃剂开始备受关注。

(2) 磷系阻燃体系。

磷系阻燃剂是一种高效、低毒、无烟、无污染的阻燃剂,备受人们关注。磷系阻燃剂在燃烧过程中分解形成的高沸点含氧酸可以促进聚合物脱水和炭化,并形成炭化残渣保护层,使聚合物与空气隔绝,同时,脱出的水分吸收大量的热,也可降低聚合物表面温度,从而达到阻燃的效果。其优点是毒性和腐蚀性低、热稳定性好、效果持久。磷系阻燃剂即可单独使用,也可与卤系或氮系等阻燃剂配合使用^[10-11]。适用于 PA66 的磷系阻燃剂主要有红磷、聚磷酸铵、次磷酸盐、聚磷酸三聚氰胺以及反应型含磷阻燃剂等。

①红磷。

红磷是一种性能优良的无机磷系阻燃剂,其有效磷含量高,燃烧时可以产生更多的磷酸,具有高效、抑烟、低毒等优点,且能使尼龙较好地保持自身的力学性能。在 PA66 中加入少量(小于 10%)的红磷即可达到很好的阻燃效果。对于厚度为 0.8 mm 的含 35% 玻璃纤维的样品只要加入 6%~8% 的磷,便可达到 V-0 级^[12]。陈先敏等^[13]采用自制的红磷阻燃母料 RPM440W(红磷质量分数均为 40%)对 PA66/GF 的阻燃性能进行了研究,结果表明,添加 15% RPM440 和 3% 的有机纳米蒙脱土(OMMT)可使 PA66/GF(GF 质量分数均为 30%)材料氧指数达到 28% 以上,最高可到 28.9%,并且各项力学性能都保持较好。李谦等^[14]采用自制的红磷阻燃母料(RPM3025)为阻燃剂对 PA66/GF(GF 质量分数为 30%)进行阻燃改性研究,结果表明,PA66/GF 的阻燃性能达到了 1.6 mm 的 V-0 级,刚性有一定程度降低,冲击强度和断裂伸长率稍有提高。在通常的使用温度范围内,RPM3025 阻燃的 PA66/GF 能够满足热变

形温度和热稳定性的要求。

红磷带有颜色、易燃,与树脂的相容性差,表面吸湿性强,与水反应生成磷化氢(PH_3)有毒气体,不易储藏,针对这些缺点可采用包覆和微胶囊化技术来改进^[15]。在微小的红磷粉末表面包覆一层致密的有机高分子树脂,从而有效克服了普通红磷自身的缺陷,使其安全加工使用成为了可能。张志军等^[15]以包覆红磷和三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)为协效阻燃剂,配合适当的增容剂制备了阻燃PA66/GF材料,并对材料的阻燃性能、力学性能、热性能等进行了全面研究,结果表明,在100质量份增强PA66中,加入15质量份包覆红磷、5质量份MCA和6质量份增容剂时,PA66/GF材料的LOI为33%,拉伸强度为16.7 MPa,缺口冲击强度为10.5 kJ/m²,弯曲强度为145.8 MPa,具有良好阻燃性能和力学性能。张建均等^[16]制备了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 包覆红磷,并将其应用于PA66/GF的阻燃。研究表明,当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 包覆红磷用量为30份时,阻燃PA66/GF(质量比100/35)材料可达V-0级,LOI为36.5%,其值比商品化红磷母粒阻燃PA66/GF高出7.5%,且燃烧时间较短。

②聚磷酸胺(APP)。

APP是一种白色无机阻燃剂,氮磷含量高,热稳定性好,近年来发展较快。APP用于PA66的阻燃,可以降低PA66的热降解温度,促进尼龙表面形成膨胀炭层,阻断两相界面的热量传递,达到阻燃的目的。毛文英^[17]以APP、三聚氰胺为阻燃剂,氧化锌为阻燃协效剂,采用熔融共混法制得了PA66/OMMT/ SiO_2 纳米复合材料,并研究了阻燃体系对PA66性能的影响,结果表明:添加20%的阻燃剂(APP:三聚氰胺=3:2)、2.0%的氧化锌、2.0%的OMMT和1.5%的 SiO_2 时,PA66纳米复合材料的阻燃性通过了达到UL94 V-0,LOI达到32.8%。APP的主要缺点是易吸湿、热稳定性较差,加工温度不宜高于300℃。

③次膦酸盐。

次膦酸盐是一种新的环境友好型磷系阻燃剂,具有密度低、阻燃效果和热稳定性好、释热率低等特点^[18]。次膦酸盐主要是在凝聚相中发挥阻燃作用,可以有效促进炭层的形成。以次膦酸盐为活性组分和含氮协效剂配合使用,可获得良好的阻燃效果。许冬梅等^[20]研究了以次膦酸盐为基的阻燃剂阻燃PA66/GF材料的性能,结果表明,与红磷或溴-锑系阻燃的PA66/GF相比,具有明显的性能及环保优势。科莱恩有限公司^[19]研发的乙基-(1-苯基-3-羟基丙基)次膦酸钛盐用于阻燃PA66/CF,当添加量为17%(质量分数)时,复合材料的阻燃等级达到UL94 V-0。德国Clariant公司开发的Exolit OP1311和Exolit OPI312 M1均是以次膦酸盐为基的阻燃剂,用于PA66/GF的阻燃,可使材料具有良

好的加工性、阻燃性和力学性能等,材料的综合性能较佳。

(3) 氮系阻燃体系。

氮系阻燃剂是一种环保型无卤阻燃剂,其挥发性小、毒性低,近年来得到了广泛的研究和应用。其阻燃机理主要是依靠初期表面快速膨胀发泡炭化形成不燃的炭质层,隔绝氧气与里层材料的接触,以达到阻燃效果。氮系阻燃剂一般不单独阻燃尼龙,常与卤系衍生物、磷系化合物、金属氧化物等共同作用。适用于PA66氮系阻燃剂主要是三聚氰胺(MA)、MCA、聚磷酸三聚氰胺(MPP)等。

MA具有良好的阻燃效果。在PA66/GF(GF质量分数为30%)复合材料中加入质量分数为12%的MA阻燃剂,PA66/GF的阻燃性可达UL94 V-0级(0.8 mm)。MA多与含磷阻燃剂、成炭剂复配组成膨胀型阻燃体系。另外,滑石、二氧化钛等矿物质有利于提高MA的阻燃效果。MA的主要缺点是易析出起霜,可以加入偶联剂、非离子型表面活性剂等来减少或消除^[20]。

MCA具有促进炭化和发泡双重功能,是目前增长最快且用量最大的三聚氰胺系阻燃剂^[21]。刘渊^[22]、刘鹏举^[23]等采用分子设计手段制备出复合改性MCA,研究了改性MCA阻燃PA66材料的阻燃性能和力学性能,结果表明,改性MCA可在PA66树脂基体中实现超细化分散,PA66自熄时间进一步缩短,改性MCA阻燃PA66材料的阻燃级别达到UL 94 V-0级(1.6 mm),阻燃材料力学性能优良,综合性能良好。Liu Yuan等^[24]通过MCA分子自组装制得微胶囊化红磷阻燃剂,并对PA66和PA66/GF进行阻燃改性研究。结果表明,添加MCA微胶囊化红磷的PA66和PA66/GF具有稳定的阻燃性能和力学性能,MCA和微胶囊化红磷的对比对材料的阻燃协同性有较大的影响。

(4) 无机填料型阻燃体系。

无机填料型阻燃剂近年来备受人们关注。它具有热稳定性好、阻燃效果持久、毒性低、不挥发、不产生腐蚀性气体等特点。适用于PA66的无机阻燃剂主要有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Sb_2O_3 、硼酸锌以及铁的各种氧化物等。其中 Sb_2O_3 和硼酸锌主要作为协效剂使用, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在阻燃PA66的中研究应用较多^[25]。

① $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 是一种重要的适用于阻燃PA66的无机阻燃剂,具有阻燃、抑烟的双重作用。但 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面极性大,与PA66相容性较差,使用前必须进行超细处理、表面改性或微胶囊包覆等技术处理。蒋文俊等^[26]以氯化镁、氢氧化钠、尿素和硬脂酸钠为原料,采用沉淀法制备出改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉末材料,并采用熔融挤出法制备了多组不同配方的阻燃PA66复合材料。研究发现, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 单独使用时阻燃效率

低,将它与微胶囊红磷复配使用后能有效地提高材料的阻燃性能。当 PA66、微胶囊红磷和改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的质量比为 100 : 10 : 8 时, PA66 复合材料的垂直燃烧为 V-O 级, LOI 能达到 32%。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的阻燃效率不高,要达到满意的阻燃效果往往添加量很大,容易引起材料的加工性能和物理性能的下降,用氨基硅烷处理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可明显提高 PA 冲击强度。

② $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 不含卤素,无毒,而且兼具填充、阻燃、消烟等功能,是当前备受关注的新型阻燃剂。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 一般不单独使用,通常与红磷、 Sb_2O_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等其它阻燃剂复配使用。由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与塑料的相容分散性较差,使用前需要经过表面改性处理,以扩大其应用范围。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒度与性能有较大关系,粒径越小,比表面积就越大,阻燃效果就越好。

③ Sb_2O_3 。

Sb_2O_3 是目前用量最大的锑系无机阻燃剂,主要用作卤系阻燃剂的协效剂。此外, Sb_2O_3 还可与氮系阻燃剂、磷系阻燃剂以及其它无机阻燃剂等协效使用。 Sb_2O_3 的粒度越细,阻燃效果越好,为了提高阻燃效率并改善 Sb_2O_3 在 PA66 中的分散效果,通常采用较细粒度的 Sb_2O_3 。

④ 硼酸锌。

硼酸锌是一种多功能阻燃剂,具有阻燃、成炭、抑烟、防熔滴等多种功能,是目前使用最广泛的硼系阻燃剂。在 Dechlorane Plus 阻燃非增强 PA66 中,用硼酸锌完全代替 Sb_2O_3 ,仍然能达到 UL 94 V-O 级。在 PA66 / GF 中,加入硼酸锌可以降低协效剂的用量。如硼酸锌与 Sb_2O_3 的协同作为 Dechlorane Plus 阻燃 PA66 / GF (GF 质量分数为 28%) 的协效剂,当硼酸锌用量为 15%, Sb_2O_3 用量为 1%~4% 时,材料可达到 UL94 V-0 级。另外,硼酸锌与红磷在 PA66 / GF 体系中配合使用可以提高 UL94 试验级别,并可起到抑制腐蚀的效果。

2.2 反应型阻燃体系

采用反应型阻燃剂可实现分子内协同阻燃效应,阻燃效能持久,不存在挥发及迁移的问题,故近年来发展很快。目前,比较有效的方法是在 PA66 分子链上引入三芳基氧化磷,如双(4-羟苯基)苯基氧化磷、双(4-羧苯基)苯基氧化磷等阻燃基团,形成自身具有永久阻燃性的 PA66 共聚物材料。早在 20 世纪 80 年代国外就开始了用含磷单体与 PA66 共聚制备阻燃 PA66 的研究。杨晓峰等^[27]采用双(4-羧苯基)苯基氧化磷(BCPPO)作为 PA66 的共聚单体,通过缩聚反应将 BCPPO 引入到 PA66 分子结构中,达到了对 PA66 永久性阻燃的效果。

吕文晏等^[28]以自制的 1-氨基苯甲酸-3-酰胺基苯甲酸-苯基氧化磷(BNPPO)、己二胺、PA66 盐为原料,通过聚

合反应将 BNPPO 接枝到 PA66 主链上制得阻燃 PA66,结果表明,当 BNPPO 的用量为 3%(质量分数)时, LOI 为 28%,阻燃性达 UL94 V-0 级,而且材料保持了良好的力学性能,可满足工程应用。杨敏芬等^[29]以次磷酸、原甲酸三甲酯、丙烯腈等为原料合成了一种反应型阻燃剂双(2-羧基乙基)膦酸。将其作为预聚体添加到 PA66 中制备阻燃 PA66,结果表明,双(2-羧基乙基)膦酸具有良好的成炭性,800℃时的炭残留物的质量分数可达 6.36%。当双(2-羧基乙基)膦酸添加量达 4% 或者更高时,垂直燃烧性能能够达到 V-0 级。当双(2-羧基乙基)膦酸添加量为 6% 时,阻燃 PA66 的 LOI 值可以达到 28.0%。

3 结语

随着科技的进步和工业发展,阻燃尼龙的需求量将日益增大,对尼龙阻燃改性技术的研究开发越来越受到人们的重视,未来阻燃 PA66 的发展趋势如下^[30-32]:

①环保化,低毒化。随着人们对自身健康和环保意识的不断提高,含卤阻燃剂将逐渐被淘汰,无卤阻燃剂和环境友好型阻燃剂是未来阻燃 PA66 的重点发展方向,其用量将会不断增加。

②复合化。对于阻燃要求较高的 PA66 材料,单一阻燃剂通常无法满足要求,采用多种阻燃剂复配而成的复合型阻燃剂则具有优异的协同效应,即可降低阻燃剂用量,又能提高材料的阻燃性能,因此,通过复配技术开发出性能优异的复合型阻燃 PA66 是未来研发的重点方向之一。

③多功能化。在 PA66 中添加阻燃剂虽然提高了材料的阻燃性能,但往往会导致材料力学性能、电性能等下降,因此,开发多功能化的新型阻燃体系,在提高 PA66 阻燃性能的同时,减少对材料力学性能、电学性能等的负面影响,将成为阻燃 PA66 新的发展研究方向。

④高效化。随着包覆、微胶囊化、母粒化等技术手段不断创新,高效化必将成为阻燃 PA66 的发展趋势,开发高效阻燃剂,不仅能减少阻燃剂对 PA66 原有性能的影响,还可以减少阻燃剂的添加量,降低材料成本。

参考文献

- [1] 张军,纪奎江,夏延致. 聚合物燃烧与阻燃技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Zhang Jun, Ji Kuijiang, Xia Yanzhi. Combustion and flame retardant technology of polymers [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [2] 欧育湘,李建军. 阻燃剂——性能,制造及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
Ou Yuxiang, Li Jianjun. Flame retardant—properties, manufacture and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [3] 唐若谷,等. 科技通报, 2012(1): 129-133.

- Tang Ruogu, et al. Bulletin of Science and Technology, 2012(1):129-133.
- [4] 韩红丽,等.合成技术及应用,2007,22(3):34-36.
Han Hongli, et al. Synthetic Technology and Application, 2007, 22(3):34-36.
- [5] 李联峰,等.工程塑料应用,2011,39(11):89-91.
Li Lianfeng, et al. Engineering Plastics Application, 2011, 39(11):89-91.
- [6] 徐晓楠,等.工程塑料应用,2010,38(2):55-58.
Xu Xiaonan, et al. Engineering Plastics Application, 2010, 38(2):55-58.
- [7] 张伟,等.工程塑料应用,2006,34(8):50-53.
Zang Wei, et al. Engineering Plastics Application, 2006, 34(8):50-53.
- [8] 郭建鹏,等.工程塑料应用,2010,38(1):46-48.
Guo Jianpeng, et al. Engineering Plastics Application, 2010, 38(1):46-48.
- [9] 冯洪福,等.现代机械,2008(2):85-87.
Feng Hongfu, et al. Modern Machinery, 2008(2):85-87.
- [10] 吴朝亮,等.广东化工,2010,37(3):24-25.
Wu Chaoliang, et al. Guangdong Chemical, 2010, 37(3):24-25.
- [11] 杨丰科,等.应用化工,2010,39(3):524-526.
Yang Fengke, et al. Applied Chemical Industry, 2010, 39(3):524-526.
- [12] 欧育湘,等.阻燃塑料手册[M].北京:国防工业出版社,2008.
Ou Yuxiang, et al. Handbook of flame retardant plastics[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2008.
- [13] 陈先敏,等.塑料工业,2015,43(8):95-98.
Chen Xianmin, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(8):95-98.
- [14] 李谦,等.塑料工业,2013,41(S1):86-89.
Li Qian, et al. China Plastics Industry, 2013, 41(S1):86-89.
- [15] 张志军,等.工程塑料应用,2009,37(12):46-49.
Zhang Zhijun, et al. Engineering Plastics Application, 2009, 37(12):46-49.
- [16] 张建均,等.塑料工业,2011,39(8):41-44.
Zhang Jianjun, et al. China Plastics Industry, 2011, 39(8):41-44.
- [17] 毛文英.无卤阻燃尼龙66/OMMT/SiO₂纳米复合材料的研究[D].太原:中北大学,2007.
Mao Wenying. Study on halogen-free flame retardant nylon 66 / OMMT / SiO₂ nanocomposites[D]. Taiyuan: North University of China, 2007.
- [18] 曹雨,等.现代塑料加工应用,2015,27(6):35-37.
- Cao Yu, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2015, 27(6):35-37.
- [19] 科莱恩有限公司.借助环氧乙烷制备单羟基官能团化的二烷基次膦酸、二烷基次膦酸酯和二烷基次膦酸盐的方法,以及它们的用途:中国,200980137330.2[P].201-09-07.
Clariant Ltd. Process for the preparation of mono hydroxy functionalized two alkyl phosphonic acid, two alkyl phosphonate and two alkyl phosphonate using ethylene oxide and their use: CN, 200980137330.2[P]. 2011-09-07.
- [20] 王利萍,等.中国塑料,2014,28(1):12-16.
Wang Liping, et al. China Plastic, 2014, 28(1):12-16.
- [21] 金东.精细与专用化学品,2016,24(7):26-28.
Jin Dong. Fine and Specialty Chemicals, 2016, 24(7):26-28.
- [22] 刘渊,阳葵,王琪.改性三聚氰胺氰尿酸阻燃尼龙66研究[C]//2011年中国材料研讨会论文摘要集.北京:2011:394-396.
Liu Yuan, Yang Yan, Wang Qi. Study on modified flame retardant nylon 66 with melamine acid[C]//Proceedings of Chinese Materials Symposium 2011. Beijing: 2011:394-396.
- [23] 刘鹏举,等.工程塑料应用,2013,41(3):11-15.
Liu Pengju, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 41(3):11-15.
- [24] Liu Yuan, et al. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91:3 103-3 109.
- [25] 李辉,等.工程塑料应用,2011,39(4):97-99.
Li Hui, et al. Engineering Plastics Application, 2011, 39(4):97-99.
- [26] 蒋文俊,等.功能材料,2010,41(3):527-530.
Jiang Wenjun, et al. Functional Materials, 2010, 41(3):527-530.
- [27] 杨晓峰,等.工程塑料应用,2008,36(9):58-60.
Yang Xiaofeng, et al. Engineering Plastics Application, 2008, 36(9):58-60.
- [28] 吕文晏,等.工程塑料应用,2015,43(7):20-24.
Lyu Wenyan, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(7):20-24.
- [29] 杨敏芬,等.现代纺织技术,2016(6):13-18.
Yang Minfeng, et al. Advanced Textile Technology, 2016(6):13-18.
- [30] 张永,等.上海塑料,2015(1):6-9.
Zhang Yong, et al. Shanghai Plastics, 2015(1):6-9.
- [31] 秦旭峰,等.化工中间体,2012(2):6-8.
Qin Xufeng, et al. Chemical Intermediate, 2012(2):6-8.
- [32] 徐亮,等.天津科技,2016,43(12):25-27.
Xu Ling, et al. Tianjin Science & Technology, 2016, 43(12):25-27.

(上接第143页)

- Sun Xian, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(5):102-105.
- [34] 刘钰馨,等.塑料科技,2016,44(1):31-34.
Liu Yuxin, et al. Plastics Science and Technology, 2016, 44(1):31-34.
- [35] 刘海明,等.中国塑料,2013,27(11):80-83.
Liu Haiming, et al. China Plastics, 2013, 27(11):80-83.
- [36] 刘仿军,等.塑料科技,2013,41(6):49-52.
Liu Fangjun, et al. Plastics Science and Technology, 2013, 41(6):49-52.
- [37] 臧亚南,等.化工新型材料,2013,41(7):184-186.
Zang Yanan, et al. New Chemical Materials, 2013, 41(7):184-186.
- [38] 闫礼成,等.高分子材料科学与工程,2012,28(9):154-157.
Yan Licheng, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(9):154-157.