

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.04.022

有机次膦酸盐复配型阻燃剂阻燃 LGFPA6 的制备^{*}

祝煥^{1,2}, 何文涛², 于杰², 秦舒浩²

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 国家复合材料改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要:采用新型有机次膦酸盐复配型阻燃剂制备无卤阻燃长玻纤增强尼龙 6(LGFPA6) 复合材料。通过垂直燃烧 (UL94)、极限氧指数 (LOI)、热重 (TG) 分析、差示扫描量热 (DSC) 仪及力学性能测试系统研究了阻燃剂含量对 LGFPA6 复合材料性能的影响。结果表明, 阻燃剂质量分数为 15% 时, 可使阻燃 LGFPA6 复合材料的阻燃等级达到 UL94 V-0 级, LOI 为 28.0%, 力学性能最佳。TG 分析表明, 阻燃剂降低了 LGFPA6 的热稳定性, 促进基体成炭。DSC 结果表明, 阻燃剂质量分数为 15% 时, 对 LGFPA6 的结晶性能影响最小。阻燃剂质量分数为 15% 时, 复合材料的综合性能最好。

关键词:长玻纤增强尼龙 6; 阻燃性能; 热性能; 力学性能; 结晶性能

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)04-0095-05

Preparation of Long Glass-Fiber Reinforced Polyamide 6 with Novel Organophosphate Complexes as Flame Retardant

Zhu Huan^{1,2}, He Wentao², Yu Jie², Qin Shuhao²

(1. College of Materials Science and Metallurgy Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: Halogen-free flame retarded long glass-fiber polyamide 6 composites were prepared with novel organophosphate complexes as flame retardant. The properties of the flame retarded LGFPA6 were studied by UL 94 vertical burning tests, limite oxygen index tests (LOI), thermogravimetric (TG) analysis, differential scanning calorimeter (DSC) and mechanical measurements. The results show that V-0 rating was reached in UL94 vertical burning test and LOI is increased to 28% when the mass fraction of flame retardant is 15%. Moreover, remarkable improvements in mechanical properties are also achieved. The results of TG indicates that the thermal stability of the flame retarded LGFPA6 composites are reduced compared to LGFPA6 and flame retardant promotes matrix charring. The DSC suggests that the minimal effect on the crystallization of LGFPA6 is maintained when mass fraction of the flame retardant is 15%. When the mass fraction of flame retardant is 15%, the best comprehensive performance is obtained.

Keywords: long glass fiber reinforced polyamide 6; flame retardant; thermal property; mechanical property; crystal property

在长玻纤增强尼龙 6(LGFPA6) 复合材料中, 由于 LGF 的引入可大大提高其力学性能、耐疲劳性、耐磨性、耐热性和耐蠕变性等, 被广泛应用于电子电气、汽车运输、航空航天等领域, 故自 20 世纪 70 年代开发以来, 其应用越来越受到重视。但是由于玻纤的“烛心效应”, 使得 LGFPA6 极易燃烧, 且燃烧火焰大, 不自熄, LGF 质量分数为 25% 时, 极限氧指数 (LOI) 仅为 21.6%, 达到 UL 94 垂直燃烧测试的 HB 级^[1], 因此对阻燃要求严格的场合, 提高 LGFPA6 复合材料的阻燃性能, 成为首要解决的问题。阻燃 GF 增强 PA(RPGFPA) 的研究起源于 20 世纪 70 年代, 采用的阻燃剂主要是卤系阻燃剂^[2],

但由于存在安全和环保问题, 国际范围内已经限制或禁止了一些卤系阻燃剂的使用, 因此开发无卤阻燃 LGFPA6 产品, 实现 LGFPA6 无卤化和安全性阻燃成为今后 LGFPA6 材料的趋势及研究方向。

基于有机次膦酸盐膨胀型阻燃剂是近年来新开发的无卤环保、高效阻燃剂, 克服了常用磷氮膨胀阻燃剂的热稳定性差、与聚合物相容差的缺点, 其热

^{*} 贵州省科学技术项目 (20134005), 国家科技支撑计划项目 (2013BAB07B03), 贵州省科技计划项目 (20116023)

联系人: 何文涛, 博士, 主要研究方向为无机纳米粒子的表面修饰及其在聚合物中的应用

收稿日期: 2014-01-15

稳定性高,热分解温度高于 300℃,结构中的烷基可大大提高与聚合物的相容性。U.Braun 等^[3-5]研究了基于有机次膦酸盐复配型阻燃剂的阻燃机理,其研究表明,基于二乙基次膦酸盐复配型阻燃剂发挥了固相阻燃和气相阻燃的作用,国内也研究了苯基次膦酸铝和异丁基次膦酸铝及其复配型阻燃剂的阻燃机理^[6-8]。然而关于不同含量有机次膦酸盐复配型阻燃剂阻燃 LGFPA6 性能的研究并没有系统性的相关报道。因此,笔者研究了有机次膦酸盐复配型阻燃剂阻燃 LGFPA6 的性能,研究了阻燃剂含量对 LGFPA6 阻燃性能、热稳定性能、力学性能和结晶行为的影响,为有机次膦酸盐阻燃剂在聚合物中的应用提供一定的指导。

1 实验部分

1.1 原材料

LGFP6 : 中国重庆复合材料国际股份有限公司;

PA6 : 1013B, 日本宇部公司;

有机次膦酸盐复配型阻燃剂 Exolit OP1312 : 主要组分为二乙基次膦酸铝 (AlPi)、三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP) 和硼酸锌 (ZnB) (微米级), 上海广宾贸易有限公司。

1.2 仪器及设备

同向双螺杆挤出机: CET20 型, 科倍隆科亚机械制造有限公司;

注塑机: CJ80MZ2C NC II 型, 震德塑料机械厂;

LOI 仪: JF-3 型, 南京江宁区分析仪器厂;

水平-垂直燃烧测试仪; SH5300 型, 广州信禾电子设备有限公司;

热重 (TG) 分析仪: Q50 型, 美国 TA 公司;

微机控制电子万能试验机: WDW-10C 型, 上海华龙测试仪器公司;

液晶式摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q10 型, 美国 TA 公司。

1.3 实验方法

将 OP1312 阻燃剂在 120℃ 下烘干 4 h, PA6 在 100℃ 下烘干 6 h, LGF 质量分数为 15%。采用母粒法制备阻燃剂母粒, 烘干后, 按表 1 的实验配方注塑成标准试样。

1.4 性能测试及表征

LOI 按 GB/T 2406-1993 测试, 试样尺寸为 $(80 \pm 5) \text{ mm} \times (10 \pm 0.5) \text{ mm} \times (4 \pm 0.25) \text{ mm}$, 将所有

表 1 阻燃 LGFPA6 配方

试样编号	OP1312 质量分数 / %
A	0
B	12
C	15
D	18
E	20

试样点燃 30 s 后移开点火器, 观察火焰在 180 s 燃烧情况并记录。

垂直燃烧测试按 GB/T 2408-1996 测试, 试样尺寸为 $(80 \pm 5) \text{ mm} \times (10 \pm 0.5) \text{ mm} \times (4 \pm 0.5) \text{ mm}$ 。

TG 分析: 为防止试样吸水, 将待测试样于红外烤灯下制备成薄片块状, 试样质量为 10 mg 左右, 以 20℃/min 的升温速率, 升温至 800℃, 测试氛围为 N₂, 流速 60 mL/min。

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率为 50 mm/min。

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试, 弯曲速率为 2 mm/min。

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试。

DSC 分析: 称量 5~7 mg 试样, 在流速为 40 mL/min 的 N₂ 保护下测试, 以 10℃/min 升温速率从 40℃ 升温至 300℃, 恒温 5 min 以消除热历史, 以 10℃/min 降温速率降至 40℃, 再以 10℃/min 升温速率升温至 300℃, 得到结晶熔融曲线。

2 结果与讨论

2.1 LOI 和垂直燃烧分析

表 2 列出 LGFPA6 和阻燃 LGFPA6 复合材料的 LOI 和 UL 94 垂直燃烧测试结果。

表 2 LGFPA6 和阻燃 LGFPA6 复合材料的 LOI

和垂直燃烧测试结果			
试样编号	LOI / %	UL 94 (4 mm)	有无滴落
A	21.6	不能通过	有
B	25.5	HB	无
C	28.0	V-0	无
D	31.7	V-0	无
E	31.8	V-0	无

由表 2 可看出, LGFPA6 的 LOI 仅为 21.6%, 不能通过 UL 94 垂直燃烧测试, 遇火即被点燃, 燃烧时发热量大, 有熔滴滴落, 且可引燃脱脂棉, 火灾危害性极高。加入阻燃剂后, 可显著提高 LGFPA6 的阻燃性。加入质量分数为 12% 的阻燃剂后, 阻燃等级虽然并没有达到 UL 94 V-0 级, 但可抑制其有熔滴滴落的现象, 从而大幅降低火灾现场的危害性; 随着阻燃剂含量的增加, 其 LOI 逐渐增大, 当阻燃剂质量分数为 15% 时, LOI 值已达到 28%, 阻燃等级

达到 UL 94 V-0 级,说明阻燃剂具有很好的阻燃效果。

阻燃剂在 LGFPA6 中的阻燃机理包括:(1)阻燃剂中 MPP 组分在较高温度下吸热升华,带走聚合物表面的大量热量,并伴随释放大量的惰性气体 N_2 和 NH_3 ,延缓聚合物的热裂解过程,稀释可燃性气体和氧气浓度,减缓燃烧速率^[9-10],同时, MPP 可在聚合物表面形成聚磷酸炭层,阻隔热、氧和可燃性气体进入聚合物内部,减缓燃烧过程^[5,11]; (2)阻燃剂中 AlPi 组分在受热时,产生二乙基次膦酸气体,稀释可燃气体和氧气浓度^[3-5],金属铝粒子起到火焰抑制剂的作用^[12],由于二乙基次膦酸铝中磷含量较高,在燃烧过程中,可能生成 $PO\cdot$,捕获燃烧过程中形成的高能量自由基 $H\cdot$ 和 $HO\cdot$,转化为稳定的自由基 $HPO\cdot$,切断自由基连锁反应,抑制燃烧过程^[13]; (3) U.Braun 等^[3,5]报道了 MPP 分解产生的磷酸与 AlPi 中的铝反应生成磷酸铝阻隔层和 ZnB 中的 B 反应生成磷酸硼阻隔层,这两种阻隔层可更好地阻碍热、氧进入聚合物内部,从而提高阻燃性,使 LOI 值增大。另外,在实验过程中可明显观察到,添加阻燃剂的试样在燃烧过程中形成了致密的炭层,熄灭之后不能再次点燃,说明阻燃剂在燃烧过程中确实形成了有效阻隔保护层。

2.2 热稳定性分析

图 1 给出了阻燃剂的 TG 和 DTG 曲线。由图 1 可得阻燃剂的起始热分解温度 ($T_{5\%}$) 为 407.4℃,最大热分解速率温度 (T_{max}) 为 473.2℃,800℃的质量保持率为 18.95%,这说明阻燃剂在加热过程中,大部分物质挥发成为气相物质。

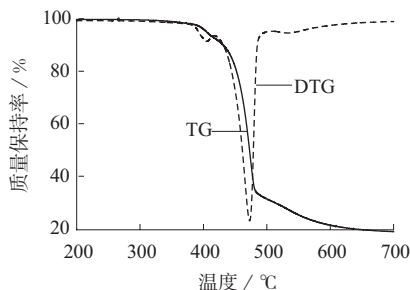


图 1 阻燃剂的 TG 和 DTG 曲线

图 2 和图 3 分别给出了 LGFPA6 和阻燃 LGFPA6 的 TG 曲线和 DTG 曲线,相关 TG 数据列于表 3。由图 2、图 3 和表 3 可知, LGFPA6 的 $T_{5\%}$ 为 394.9℃,存在两个热降解过程,在 431.8℃出现一个小的平台,这主要是由于 GF 在聚合物表面可形成阻隔作用,从而使热释放速率有所减缓,最大热

失重速率温度为 471.1℃,800℃的质量保持率为 15.9%,残余物主要是 GF^[7,14]。与 LGFPA6 相比,加入阻燃剂后,阻燃 LGFPA6 复合材料的热降解行为发生明显改变,当 OP1312 质量分数为 12%、18% 和 20% 时,阻燃 LGFPA6 复合材料的 DTG 曲线仅为一个峰, OP1312 质量分数为 15% 时,其 DTG 曲线有两个热释放速率几乎一样的峰;且随着阻燃剂添加量的增加,热释放速率峰值逐渐降低。与 LGFPA6 相比,试样 B, C, D 和 E 的 $T_{5\%}$ 分别降低了 0.6, 1.5, 0.9, 31℃, T_{max} 分别降低了 37.2, 36.1, 38.4, 35.3℃, 质量保持率分别增加了 0.24%, 5.68%, 3.68% 和 8.54%,且当阻燃剂质量分数大于 12% 时实际质量保持率均高于理论质量保持率,说明阻燃剂的加入降低了 LGFPA6 的热稳定性,促进 LGFPA6 成炭,降低了热释放速率峰值,且随着阻燃剂含量的增加,其促进成炭作用越明显,热释放速率峰值越低。

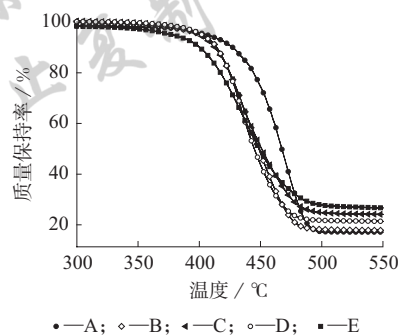


图 2 LGFPA6 和阻燃 LGFPA6 复合材料的 TG 曲线

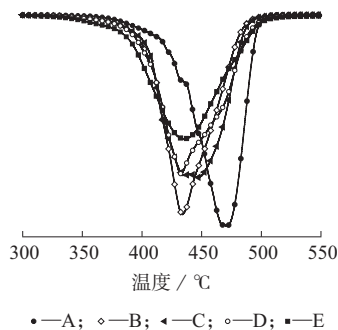


图 3 LGFPA6 和阻燃 LGFPA6 复合材料的 DTG 曲线

表 3 阻燃 LGFPA6 复合材料的 TG 数据

试样编号	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	质量保持率/%	理论质量保持率/%
A	394.9	471.1	15.86	—
B	394.3	433.9	16.10	16.27
C	393.4	435.0	21.54	16.36
D	394.0	432.7	19.54	16.45
E	363.9	435.8	24.40	16.51

阻燃剂中的三聚氰胺聚磷酸盐组分在高于 200℃时会转化为聚焦磷酸盐和磷酸,并产生一系

列不同的小分子^[10],致使聚合物起始热分解温度降低,且含氮磷的阻燃剂具有催化聚合物提前降解并通过交联促进成炭的作用^[9],含量越多促进提前降解作用越明显;同时阻燃剂在热分解过程中可形成聚磷酸、磷酸铝和磷酸硼阻隔层^[3,5],且随着阻燃剂含量增多,形成的阻隔层含量越多,阻隔作用越明显,对挥发物逸出的阻碍作用越强,从而进一步降低热释放速率峰值。

2.3 力学性能

表4示出了LGFP A6和阻燃LGFP A6复合材料的力学性能。由表4表明,随着阻燃剂添加量的增加,阻燃LGFP A6复合材料的弯曲弹性模量逐渐增大,而拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度均呈现先上升后下降的趋势,且均在阻燃剂质量分数为15%时达到最大值。与LGFP A6相比,最大增幅分别对应为28.7%,12.0%和52.2%。

表4 LGFP A6和阻燃LGFP A6复合材料的力学性能

试样编号	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa	缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)
A	104.8	164.4	4724.1	9.0
B	113.0	168.7	4934.2	9.2
C	134.9	184.1	5929.0	13.7
D	131.7	183.2	6325.4	12.8
E	98.5	152.5	6732.1	9.6

加入的阻燃剂可分布于LGF与PA6的基体界面处,由于阻燃剂颗粒粒径小(微米级),其具有很大的比表面积,可增大相界面,增大阻燃剂颗粒、GF和PA6基体之间的相互作用;另外,阻燃剂颗粒可起到力的传递效应,即当复合材料受到外力作用时,外力可通过相界面传递给阻燃剂颗粒,阻燃剂颗粒受力后发生变形,通过界面传递给连续相和GF,增大复合材料的受力能力^[15],宏观上表现为拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量增大。同时微米级的阻燃剂颗粒在受力时可引发大量引纹,阻燃剂颗粒之间的基体也可发生塑性形变,吸收冲击能量,增大冲击强度^[15]。但由于过量的阻燃剂颗粒易团聚形成缺陷,且团聚的阻燃剂颗粒分布在GF与聚合物基体之间破坏了粘结能力,在受力时界面脱粘,降低其力学性能,这与左晓玲等^[1]和Zhao Bin等^[16]所得的结果一致,证实阻燃剂对于阻燃LGFP A6复合材料的力学性能有一最佳用量。采用的阻燃剂的最佳质量分数为15%,主要因为质量分数15%时的阻燃剂粒子在聚合物基体中的分布较均匀。

2.4 DSC分析

图4和表5给出了LGFP A6和阻燃LGFP A6

复合材料的DSC曲线和数据。由表5可知,与LGFP A6相比,阻燃LGFP A6复合材料的熔融温度(T_m)略微升高,且随着阻燃剂添加量的增加, T_m 升高越明显,阻燃剂质量分数为12%,15%,18%和20%, T_m 分别升高了0.3,0.4,0.6和0.9℃。且阻燃剂的加入均使熔程(ΔT_m)值变大,可能是由于阻燃剂的加入导致LGFP A6结晶不完善所致^[17]。

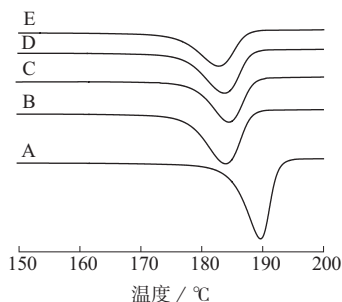


图4 LGFP A6和阻燃LGFP A6复合材料的降温DSC曲线

表5 DSC数据

试样编号	ΔW	T_m	T_c	ΔT_m
A	4.6	221.7	189.1	20.6
B	7.2	222.0	183.6	21.5
C	5.9	222.1	184.2	20.7
D	6.9	222.3	183.7	20.9
E	6.7	222.6	182.9	22.2

注: ΔW 为半峰宽; T_c 为结晶温度。

根据图4和表5均可看出,与LGFP A6结晶曲线相比,阻燃LGFP A6复合材料的 T_c 向低温偏移,即阻燃LGFP A6复合材料在较低的温度下开始结晶,说明阻燃剂粒子影响PA6分子链的有序重排,一定程度上抑制了PA6的结晶过程^[18],也可能因为阻燃剂粒子团聚限制了PA6大分子链的运动能力^[19],从而使得阻燃LGFP A6在冷却时于较低温度下结晶过程才能发生。同时可看出阻燃LGFP A6复合材料的结晶放热峰的宽度变宽,进一步证实阻燃剂加入导致结晶不均匀,降低了结晶速率。由表5可看出,阻燃LGFP A6复合材料的 ΔW 均变大,说明阻燃LGFP A6晶粒尺寸大小分布均较LGFP A6差;但在所有阻燃复合材料中,C试样的 ΔW 增大幅度最小, T_c 降低最少, ΔT_m 最小,说明其晶粒尺寸分布相对较均匀,对LGFP A6复合材料的结晶性能影响最小。

3 结论

(1)在LGFP A6中加入有机次膦酸盐复配型阻燃剂后,LGFP A6的LOI不断提高。当阻燃剂质量分数为15%时,复合材料的LOI从21.6%提高到28%,阻燃等级达到UL 94 V-0级。说明有机次膦

酸盐复配型阻燃剂具有较好的阻燃效果。

(2) 在 LGFPA6 中加入有机次膦酸盐复配型阻燃剂后,热稳定性降低,热释放速率显著降低,促进 LGFPA6 基体成炭。随着阻燃剂添加量增加,阻燃 LGFPA6 复合材料的热释放速率峰值降低越明显,800℃时质量保持率得到提高。

(3) 在 LGFPA6 中加入有机次膦酸盐复配型阻燃剂后,拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度均表现为先升高后降低,且均在阻燃剂质量分数为 15% 时达到最大值;弯曲弹性模量则随着阻燃剂添加量增加,呈现逐渐增大趋势。说明在实际应用中,阻燃剂最佳质量分数应在 15% 左右。

(4) 在 LGFPA6 中加入有机次膦酸盐复配型阻燃剂后,降低了 LGFPA6 结晶温度和结晶速率,晶粒尺寸不均匀程度增加,阻燃剂质量分数为 15% 时,其对 LGFPA6 结晶行为影响最小。

参考文献

- [1] 左晓玲,张凯舟,邵会菊,等. 阻燃型 LGF/PA6 复合材料的制备及阻燃机理研究[J]. 塑料工业,2013,41(6):103-109.
Zuo Xiaoling, Zhang Kaizhou, Shao Huiju, et al. Preparation and flame-retardant mechanism of flame retarded LGF/PA6 composites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(6):103-108.
- [2] 王章郁. 三聚氰胺聚磷酸盐阻燃玻纤增强尼龙 6 及尼龙 66 的研究[D]. 成都: 四川大学,2007.
Wang Zhangyu. Study on the flame retardance of glass fiber reinforced polyimide and polyamide 66 by melamine polyphosphate[D]. Chengdu:Sichuan University, 2007.
- [3] Braun U, Scharrel B, Mario A F, et al. Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6, 6[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92:1 528-1 545.
- [4] Braun U, Scharrel B. Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine cyanurate in glass-fibre-reinforced poly(1,4-butylene terephthalate)[J]. Macromol Mater Eng, 2008, 293:206-217.
- [5] Braun U, Bahr H, Scharrel B. Fire retardancy effect of aluminum phosphinate and melamine polyphosphate in glass fiber reinforced polyamide 6[J]. e-Polymers, 2010, 41:1-14.
- [6] 罗园,胡志,林公澎,等. 苯基次膦酸铝用于玻纤增强 PBT 的无卤阻燃[J]. 高分子材料科学与工程,2011,27:109-111.
Luo Yuan, Hu Zhi, Lin Gongpeng, et al. Flame retardancy of glass-fibre reinforced PBT composites with aluminum phenylphosphinate[J]. Polymer Materials and Engineering, 2011, 27: 109-111.
- [7] Zhao Bin, Hu Zhi, Chen Li, et al. A phosphorus-containing inorganic compound as an effective flame retardant for glass-fiber-reinforced polyamide 6[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119:2 379-2 385.
- [8] Hu Zhi, Chen Li, Zhao Bin, et al. A novel efficient halogen-free flame retardant system for polycarbonate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96: 320-327.
- [9] Ramani A, Hagen M, Hereid J, et al. Interaction of a phosphorus-based FR, a nanoclay and PA6—Part 1:Interaction of FR and nanoclay[J]. Fire Mater, 2009, 33:273-285.
- [10] Ramani A, Hagen M, Hereid J, et al. Interaction of a phosphorus-based FR, a nanoclay and PA6—Part 2:Interaction of the complete PA6 polymer nanocomposites[J]. Fire Mater, 2010, 34:77-93.
- [11] Tai Qilong, Yuen R K K, Yang Wei, et al. Iron-montmorillonite and zinc borate as synergistic agents in flame-retardant glass fiber reinforced polyamide 6 composites in combination with melamine polyphosphate[J]. Composites, Part A:Appl Sci Manufac, 2012, 43: 415-422.
- [12] Braun U, Bahr H, Sturm H. Flame retardancy mechanisms of metal phosphinates and metal phosphinates in combination with melamine cyanurate in glass-fiber reinforced poly(1,4-butylene terephthalate):The influence of metal cation[J]. Polym Adv Technol, 2008, 19:680-692.
- [13] 韩新宇,杨丽,毕成良,等. 烷基次膦酸盐作为阻燃剂的应用研究[J]. 天津化工,2009,23(2):12-14.
Han Xinyu, Yang Li, Bi Chengliang, et al. Application of flame retardants as alkyl phosphinates[J]. Tianjin Chemical Industry, 2009, 23(2):12-14.
- [14] Isitman N A, Gunduz H O, Kaynak C, et al. Nanoclay synergy in flame retarded / glass fibre reinforced polyamide 6[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94:2 241-2 250.
- [15] 王国全,王秀芬. 聚合物改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2011.
Wang Guoquan, Wang Xiufen. Polymer modification[M]. Beijing:China Light Industry Press, 2011.
- [16] Zhao Bin, Chen Li, Wang Yuzhong. Thermal degradation and fire behaviors of glass fibre reinforced PA6 flame-retarded by combination of aluminum hypophosphite with malamine derivatives[J]. Fire and Polymers VI:New Advances in flame Chemistry and Science, 2012, 1 118:167-182.
- [17] Kiliaris P, Constantine D, Pfaendner P R. Polyamide 6 filled with melamine cyanurate and layered silicates:evaluation of flame retardancy and physical properties[J]. Macro-molecular Materials and Engineering, 2008, 293:740-751.
- [18] Qin Jun, Zhang Huan, Chen Liping, et al. The structure and properties of HDPE / EAA-hydrocalcite master batch nanocomposites[J]. Advanced Mater Resin, 2012, 450-451:715-718.
- [19] Cheng Liping, Shi Wenjian, Zhang Huan, et al. Effect of processing method on the structure and properties of HDPE / EAA / LDHs nanocomposites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 112:1 351-1 358.