

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2013.03.009

无卤阻燃三元乙丙橡胶的研究进展

蔡淑容¹, 王进², 曾智², 杨娜¹

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007; 2. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要: 综述了无机金属化合物阻燃剂、硅系阻燃剂、膨胀型阻燃剂、磷系阻燃剂、磷-氮协效阻燃剂等阻燃三元乙丙橡胶的研究现状, 提出无卤阻燃三元乙丙橡胶未来的发展方向, 即: 开发多功能化、高效的无卤阻燃剂, 制备聚合物/纳米复合材料阻燃剂, 开发协效阻燃配方等。

关键词: 三元乙丙橡胶; 无卤阻燃; 阻燃剂

中图分类号: TQ333.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2013)03-0041-05

Progresses in Research of Halogen-Free Flame Retardant Ethylene Propylene Diene Monomer Compound

Cai Shurong¹, Wang Jin², Zeng Zhi², Yang Na¹

(1. School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Zhuzhou Times New Material Technology CO., LTD, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The recent progress in halogen-free flame retardant ethylene propylene diene monomer (EPDM) was reviewed, including inorganic metal hydroxide flame retardant, silicon-based flame retardant, intumescent flame retardant, phosphorous flame retardant, phosphorus-nitrogen synergistic flame retardant EPDM compound. The development direction of halogen-free flame retardant EPDM compound is put forward as the development of multi-functional and effective halogen-free flame retardant, preparation of polymer/nanometer composite flame retardant and development of synergistic flame retardant formulation.

Key words: ethylene propylene diene monomer; halogen-free flame retardant; flame retardant

0 引言

三元乙丙橡胶(ethylene propylene diene monomer, EPDM)是乙烯、丙烯和非共轭二烯的共聚物, EPDM分子主链为饱和结构, 仅分子侧链有少量不饱和基团, 独特的分子结构使EPDM具有优异的耐老化、耐臭氧、耐腐蚀、电绝缘等性能^[1-2], 被广泛应用于建筑^[3-4]、汽车配件^[5-6]、电缆电线^[7-8]等领域。但EPDM属于碳氢材料, 氧指数仅为19左右, 非常容

易燃烧, 且燃烧时生烟量较大, 这些都极大限制了其应用。为了解决其易燃的问题, 需在EPDM中添加阻燃剂。传统的阻燃方法是在EPDM中添加阻燃效率较高的卤/锑阻燃体系, 这类阻燃剂添加量小, 对材料的力学性能和加工性能影响较小, 但在燃烧时会产生大量的烟雾以及有毒、有腐蚀性的卤化氢气体, 造成二次污染^[9-10], 很多国家颁布了关于限制使用卤素阻燃剂的法规。目前, 国内外对EPDM阻燃的研究方向由传统的卤素阻燃剂向无毒、无卤、绿

收稿日期: 2012-12-04

作者简介: 蔡淑容(1989-), 女, 湖南株洲人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为功能化高分子材料,

E-mail: 416410013@qq.com

色环保的阻燃剂转变。本文对国内外关于 EPDM 无卤阻燃的研究现状进行了总结与分析,并提出了 EPDM 无卤阻燃研究的发展方向。

1 无机金属化合物阻燃剂

常用的无机金属化合物阻燃剂有铝酸钙、碳酸钙、硼酸锌、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等,其中, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 阻燃剂占无机金属化合物阻燃剂用量的 80% 以上,其具有稳定性好、不挥发、无毒、腐蚀性小且价格低廉等优点。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的阻燃机理为: $\text{Al}(\text{OH})_3$ 可作为填充剂降低可燃性高分子材料的浓度,在高温时受热分解脱水,脱水形成的水蒸气可稀释氧气和可燃性气体的浓度,并带走一部分热量,抑制橡胶温度的升高;同时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 脱水后在橡胶表面生成的金属氧化物覆盖物,可阻止橡胶继续燃烧,起到阻燃的作用^[11-12]。但是这类阻燃剂存在阻燃效率低、与橡胶的相容性差等缺点,需要在较高的添加量时才能获得适中的阻燃性能,而添加量过大必将会影响基材的力学性能和加工性能。通常用于改善无机氢氧化物阻燃性能的方法有:采用表面改性处理^[13],使用粒径较小的微米级或纳米级的氢氧化物^[14],与其他阻燃剂协同复配^[15]。

杨清芝等人^[16]利用高填充氢氧化铝制备无卤阻燃三元乙丙橡胶。研究发现:填充 160 份氢氧化铝时,三元乙丙橡胶的拉伸强度为 5.3 MPa;用乙烯基三乙氧基硅烷对氢氧化铝进行表面改性后,三元乙丙橡胶的拉伸强度增至 5.9 MPa,氧指数由 30 降为 29;而对氢氧化铝进行机械粉碎使其粒径变小后,三元乙丙橡胶的拉伸强度由 7.9 MPa 增至 9.1 MPa,氧指数由 26.5 增至 29.0;将氢氧化铝与其他阻燃剂如氢氧化镁、三氧化二锑、硼酸锌等并用,发现单用氢氧化铝高填充三元乙丙橡胶的氧指数最高。

李波等人^[17]通过采用锥形量热仪测定 EPDM 燃烧过程中热释放速率等燃烧特性,并分析燃烧产物形貌的方法,研究了不同用量的氢氧化铝及氢氧化镁对 EPDM 阻燃特性的影响。结果表明:高填充氢氧化物的 EPDM 适用于制备低烟无卤阻燃橡胶;阻燃协效剂红磷和硼酸锌可有效地促进成炭,提升材料的阻燃性能,但增大了材料燃烧时的总发烟量;添加适量的炭黑有助于提升橡胶的阻燃性能,但填充石蜡油不利于阻燃,且助燃现象较突出。

2 硅系阻燃剂

硅系阻燃剂按结构可分为无机硅类阻燃剂和有机

硅类阻燃剂。无机硅类阻燃剂主要是通过燃烧时在基材表面形成 SiO_2 覆盖层,起到隔热和屏蔽的作用,但其阻燃效率不高,一般不单独使用。有机硅类阻燃剂是近年来开发的一种环境友好型无卤阻燃剂,主要有硅油、硅树脂、硅橡胶、有机硅烷醇酰胺和笼型倍半硅氧烷等,具有高效、无毒、低烟、防滴落和无污染等优点^[18]。笼型倍半硅氧烷是一种新型的有机-无机杂化材料,其内部是由 Si, O 组成的无机骨架,外部被有机取代基覆盖,具有优异的热稳定性能、阻燃性能和介电性能,因此具有良好的应用前景^[19-22]。

高均驰等人^[23]利用自行合成的笼型八苯基倍半硅氧烷(octaphenylsilsequioxane, OPS)与 EPDM、硫化剂等制得复合材料,并测定了该复合材料的力学性能、氧指数、UL-94 阻燃性能和热稳定性能。结果表明:加入 20 份 OPS,可使 EPDM 的拉伸强度增加一倍,初始热分解温度提高 19 °C,氧指数提高 18.5%,热释放速率降低 18.3%。

A. Vannier 等人^[24]采用八甲基低聚倍半硅氧烷(octamethylsilsesquioxane, OMPOSS)和 Exolit OP950(磷酸酯化合物)作为阻燃剂,并与回收 PET(polyethylene terephthalate)复配,探讨其协效阻燃作用。OP950 和 OMPOSS 的加入能促进燃烧过程中炭层的形成,且能有效抑制熔体滴落,当 OP950 与 OMPOSS 质量比为 9:1 时,复合体系的氧指数最高,最大热释放速率降至最低,燃烧后膨胀炭层均匀致密,协同作用较明显。

3 膨胀型阻燃剂

膨胀型阻燃剂是目前制备无卤环保阻燃橡胶的一种重要材料。膨胀型阻燃剂是以碳、氮、磷元素为核心成分的复合阻燃剂,通常由碳源(成炭剂)、酸源(脱水剂)和气源(膨胀剂)3部分组成。膨胀型阻燃剂主要有聚磷酸铵、三聚氰胺、季戊四醇等。添加了膨胀型阻燃剂的橡胶在燃烧时会在表面形成一种均匀的炭质泡沫层,此炭层可起到隔热、隔氧、抑烟的作用,能较好地阻止燃烧。膨胀型阻燃剂具有阻燃效果较好、低烟、低毒、无腐蚀气体、成本低廉等优点,因而被广泛应用于聚合物的阻燃^[25-26]。

李波等人^[27]采用复合型膨胀阻燃剂 NP430 制备了阻燃 EPDM 材料。结果表明,膨胀型阻燃剂 NP430 对 EPDM 有较好的阻燃效果,且酸源乙烯-醋酸乙烯共聚物(ethylene vinyl acetate, EVA)和碳源高苯乙烯(high styrene, HS)树脂并用,其协同阻燃效果

更好;当EPDM/EVA/HS并用比为80:8.6:11.4、阻燃剂NP430用量为90份时,其极限氧指数可达47.6。然而,填充炭黑、白炭黑、碳酸钙、可膨胀石墨等无机填料,则会导致燃烧气体的逸出,严重不利于膨胀过程,将导致膨胀型阻燃剂不能发挥作用。

杜隆超等人^[28]通过合成新型膨胀阻燃剂PDP(pentaerythritol tetra(o-diaminobenzene phosphoramidate)),将3种膨胀活性组分集于一个有机分子中,制备阻燃EPDM材料。结果表明,当PDP的添加量为60份时,EPDM的极限氧指数达30,UL-94测试结果为FV-0级。力学测试结果显示,增加PDP的含量,能提高EPDM的阻燃性能,但会损害其力学性能。

4 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂可分为无机磷系阻燃剂和有机磷系阻燃剂两大类。

无机磷系阻燃剂主要有红磷、磷酸铵盐和聚磷酸铵等,具有稳定性能好、不挥发、无卤、无毒等优点,但也存在阻燃效率不高、易吸潮等缺点,红磷还存在着色问题,会影响制品的颜色。刘斌等人^[29]以红磷为阻燃剂制备了三元乙丙橡胶。结果表明:当红磷的添加量为9份时,三元乙丙橡胶的氧指数达到饱和;红磷与 $Mg(OH)_2$ 在三元乙丙橡胶中起到了加和阻燃的效果, SiO_2 对红磷在三元乙丙橡胶中的阻燃效果有抑制作用。

有机磷系阻燃剂包括磷酸酯、亚磷酸酯、麟酸酯、有机磷盐、氧化磷、烷基次磷酸、磷杂环化合物及聚合物磷(麟)酸酯等。有机磷系阻燃剂主要通过凝聚相阻燃机理发挥阻燃作用。当燃烧发生时,有机磷系阻燃剂会在高温下分解生成磷酸和不可燃气体,磷酸在高温下分解成偏磷酸,偏磷酸可聚合成聚偏磷酸。其中,偏磷酸是一种黏性物质,可形成一层磷酸-偏磷酸-聚偏磷酸膜,该膜的沸点高达300℃。此膜覆盖在橡胶表面,可起到隔绝空气、阻止自由基逸出的效果;聚偏磷酸为强酸,可使聚合物脱水炭化,在橡胶表面形成炭层,进一步隔绝空气,提高阻燃效果^[30]。

与卤素阻燃剂相比,磷系阻燃剂在赋予材料良好阻燃性能的同时,还具有生烟量少、不易形成有毒气体和腐蚀性气体等优势,且不会影响基材的力学性能与加工性能。有机磷系阻燃剂被认为是最有可能代替卤素阻燃剂的品种之一。

目前,磷系阻燃剂应用于聚合物阻燃的报道较多,但是应用于阻燃橡胶材料的报道还较少见到,其

主要用作协效阻燃剂,其中最常用的是磷-氮协效阻燃剂。

5 磷-氮协效阻燃体系

磷-氮协效阻燃体系具有磷系阻燃剂和氮系阻燃剂的优点,通过在磷系阻燃剂中加入氮元素,能够起到提高热稳定性能、降低生烟量等效果,同时能够减少阻燃剂的用量。由于磷氮阻燃元素间的协同和增效作用,磷-氮协效阻燃体系成为近年来无卤阻燃材料研究的热点,被认为是今后无卤阻燃发展的方向之一^[31-33]。

程宪涛等人^[34]利用三聚氰胺氰尿酸盐和二乙基次磷酸铝为复配阻燃剂,以次磷酸铝为协效剂,制备了无卤阻燃三元乙丙橡胶材料。研究表明,当三聚氰胺氰尿酸盐的用量为76份,二乙基次磷酸铝的用量为14份,次磷酸铝的用量为10份时,EPDM垂直燃烧级别达FV-0级,氧指数为30,且EPDM具有良好的加工性能和力学性能。

李明猛等人^[35]制备了磷氮阻燃剂三聚氰胺聚磷酸盐,用于阻燃玻纤增强尼龙6,在阻燃体系中引入成炭催化剂杂多酸(catalyst heteropolyacid, HPA)和阻燃改性剂CR。结果表明,在阻燃体系中添加2%的杂多酸和2%的CR时,玻纤增强尼龙6可达到UL-94 1.6 mm V-0级的阻燃性能,并具有良好的力学性能。

6 研究展望

三元乙丙橡胶是一种重要的合成橡胶,其用量仅次于丁苯橡胶与顺丁橡胶,成为世界第三大合成橡胶。同时,随着经济的发展以及人们环保意识的增强,新型无卤、环保、高效阻燃剂将逐渐取代传统的卤素阻燃剂。

无卤阻燃三元乙丙橡胶未来的研究方向主要表现在以下3个方面:

1) 开发多功能化、高效的无卤阻燃剂。当前使用的阻燃剂普遍存在功能单一、阻燃效率低、与橡胶基体材料相容性不好等缺点。因此,开发新型无卤阻燃剂,综合提高三元乙丙橡胶的阻燃性能、物理性能以及应用适用性等,是今后无卤阻燃三元乙丙橡胶的一个主要发展方向。

2) 制备聚合物/纳米复合材料阻燃剂。聚合物/纳米复合材料具有优异的力学性能、气密性、抗溶剂性、热稳定性和阻燃性,近年来受到人们的广泛关注。聚合物/纳米复合材料已显示出作为阻燃材料的良好市场发展前景,特别是在降低材料释热性能

及满足环保要求上^[36]。目前,研究较多的纳米层状无机阻燃剂为层状双氢氧化物和层状硅酸盐,其中,聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料应用于聚合物已多有报道^[37],但利用层状硅酸盐纳米复合材料制备无卤阻燃橡胶的研究还较少见,这将是下一步研究的重点。

3) 开发协效阻燃配方。制备新的阻燃剂往往存在较大的困难,使用常见的阻燃剂,利用不同阻燃剂之间的协同和增效作用,从而在不增加甚至减少阻燃剂用量的情况下提高材料的阻燃性能,这将是今后无卤阻燃研究的重要方向之一。

参考文献:

- [1] Chin Yu-Ren. Manufacturing Techniques for EPDM[J]. European Rubber Journal, 1999, 181(1): 7.
- [2] Cavdar S, Özdemir T, Usanmaz A. Comparative Study on Mechanical, Thermal, Viscoelastic and Rheological Properties of Vulcanised EPDM Rubber[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2010, 39(6): 277-282.
- [3] 吕文良,邢海强.三元乙丙橡胶卷材在地下防水工程中的应用[J].建筑科学,2002,18(6):42-44.
Lü Wenliang, Xing Haiqiang. Application of EPDM in Underground Waterproof Engineering[J]. Building Science, 2002, 18(6): 42-44.
- [4] 卢绮云.三元乙丙橡胶在广州地铁工程中的应用[J].广东建材,2003(6):11-13.
Lu Qiyun. Application of EPDM in Guangzhou Metro Project[J]. Guangdong Building Materials, 2003(6): 11-13.
- [5] 江镇海.三元乙丙橡胶(EPDM)在汽车零部件中的应用[J].汽车与配件,2002(13):33.
Jiang Zhenhai. Application of EPDM in Automobile Parts [J]. Automobile and Parts Technology, 2002(13): 33.
- [6] 陈学武,张军.轿车用耐高温乙丙橡胶混炼胶料的研制[J].弹性体,2001,11(5):45-47.
Chen Xuewu, Zhang Jun. Development of Resistance to High-Temperature EPDM Compounded Rubber Stock Used for Cars[J]. China Elastomerics, 2001, 11(5): 45-47.
- [7] 许建雄,郭一帆.三元乙丙橡胶在线缆行业中应用和改性[J].电线电缆,2001(6):30-32.
Xu Jianxiong, Guo Yifeng. The Application of EPDM in the Wire and Cable Industry and Its Modification[J]. Electric Wire and Cable, 2001(6): 30-32.
- [8] 王福志,曾学忠,李继涛,等.乙丙橡胶电力电缆绝缘一步法硅烷交联工艺[J].电线电缆,2005(2):22-24.
Wang Fuzhi, Zeng Xuezhong, Li Jitao, et al. Cabsil Process of EPR Power Cables Compound[J]. Electric Wire and Cable, 2005(2): 22-24.
- [9] 徐晓楠,陈南,徐文毅,等.十溴二苯乙烷阻燃聚合物材料的性能评价研究[J].火灾科学,2005,15(2):101-105.
Xu Xiaonan, Chen Nan, Xu Wenyi, et al. Research on the Properties of Flame Retarded Polymer Materials Using Decabrominated Dipheny Ethane[J]. Fire Safety Science, 2005, 15(2): 101-105.
- [10] Lu S Y, Hamerton I. Recent Developments in the Chemistry of Halogen-Free Flame Retardant Polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(8): 1661-1712.
- [11] Song Guolin, Ma Sude, Tang Guoyi, et al. Preparation and Characterization of Flame Retardant Form-Stable Phase Change Materials Coposed by EPDM Paraffin and Nano Magnesium Hydroxide[J]. Energy, 2010, 35(5): 2179-2183.
- [12] 郭建华,罗昆,曾幸荣.氢氧化铝填充型阻燃硅橡胶的性能研究[J].橡胶工业,2007,54(8):471-474.
Guo Jianhua, Luo Kun, Zeng Xingrong. Study on Properties of Flame Retardant Silicone Rubber Filled with Aluminium Hydroxide[J]. China Rubber Industry, 2007, 54(8): 471-474.
- [13] 肖亚明,冯晓明.改善氢氧化铝阻燃性能的研究[J].中国粉体技术,2005(3):44-46.
Xiao Yaming, Feng Xiaoming. Research on Improving Flame-Retardant Performance of Aluminum Hydroxide[J]. China Poeder Science and Technology, 2005(3): 44-46.
- [14] 柳学义,刘亚青,卫芝贤.超细氢氧化铝粉末的制备及其阻燃性能[J].化工进展,2006,25(2):218-222.
Liu Xueyi, Liu Yaqing, Wei Zhixian. Preparation of Superfine Powder of Al(OH)₃ and Research as Fire Retardant [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006, 25(2): 218-222.
- [15] 郭加喜,罗权焜.氢氧化铝复合阻燃剂对EPDM硫化胶性能的影响[J].特种橡胶制品,2006,27(6):15-18,22.
Guo Jiayi, Luo Quankun. Effect of Composite Flame Retardants on Properties of EPDM Vulcanizate[J]. Special Purpose Rubber Products, 2006, 27(6): 15-18, 22.
- [16] 杨清芝,张殿荣,刘晓燕.氢氧化铝在乙丙橡胶共混物中的阻燃性研究[J].橡胶工业,1995,42(2):76-79,82.
Yang Qingzhi, Zhang Dianrong, Liu Xiaoyan. Study on Flame Retardant Aluminium Hydroxide in EPR[J]. China Rubber Industry, 1995, 42(2): 76-79, 82.
- [17] 李波,张立群,马晨,等.无卤阻燃三元乙丙橡胶燃烧性能的影响因素[J].特种橡胶制品,2011,32(1):7-12,39.
Li Bo, Zhang Liqun, Ma Chen, et al. Effect Factors of the Combustion Property of Halogen-Free Flame-Retardant EPDM[J]. Special Purpose Rubber Products, 2011, 32(1): 7-12, 39.
- [18] 梁广财.有机硅阻燃剂的制备以及在工程塑料中的应用[D].广州:华南理工大学,2005.

- Liang Guangcai. Preparation and Application of Silicone Flame Retardant in Engineering Plastics[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2005.
- [19] Dasari A, Yu Z Z, Mai Y W, et al. Roles of Graphite Oxide, Clay and POSS During the Combustion of Polyamide 6[J]. *Polymer*, 2009, 50(6): 1577-1587.
- [20] Huang Junchao, He Chaobin, Xiao Yang, et al. Polyimide/POSS Nanocomposites: Interfacial Interaction, Thermal Properties and Mechanical Properties[J]. *Polymer*, 2003, 44(16): 4491-4499.
- [21] Franchini E, Galy J, Gérard J F, et al. Influence of POSS Structure on the Fire Retardant Properties of Epoxy Hybrid Networks[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(10): 1728-1736.
- [22] Bourbigot Serge, Turf Thomas, Bellayer Séverine, et al. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as Flame Retardant for Thermoplastic Polyurethane[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(8): 1230-1237.
- [23] 高钧驰, 杨荣杰. EPDM/POSS复合材料的阻燃性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(4): 63-66.
- Gao Junchi, Yang Rongjie. Flame Retardancy of EPDM/POSS Composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2010, 26(4): 63-66.
- [24] Vannier A, Duquesne S, Bourbigot S, et al. The Use of POSS as Synergist in Intumescent Recycled Poly(Ethylene Terephthalate)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(4): 818-826.
- [25] 刘定福, 梁基照. 聚丙烯膨胀阻燃改性研究进展[J]. *塑料科技*, 2010, 38(3): 115-119.
- Liu Dingfu, Liang Jizhao. Progress in Modification Research of Intumescent Flame Retardant for Polypropylene[J]. *Plastics Science and Technology*, 2010, 38(3): 115-119.
- [26] 郭建华, 曾幸荣, 李红强, 等. 膨胀型阻燃剂对热硫化硅橡胶阻燃性能的影响[J]. *弹性体*, 2011, 21(4): 5-9.
- Guo Jianhua, Zeng Xingrong, Li Hongqiang, et al. Effect of Intumescent Flame Retardant on Flame-Retarded Properties of Silicone Rubber Vulcanizates[J]. *China Elastomerics*, 2011, 21(4): 5-9.
- [27] 李波, 张立群, 马晨, 等. 膨胀型阻燃剂NP430对三元乙丙橡胶阻燃性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2012, 59(3): 154-160.
- Li Bo, Zhang Liqun, Ma Chen, et al. Influence of Intumescent Flame Retardant NP430 on Flame Retardancy of EPDM[J]. *China Rubber Industry*, 2012, 59(3): 154-160.
- [28] 杜隆超, 盛俭发, 章于川, 等. 一种新型膨胀阻燃剂的合成及无卤阻燃乙丙橡胶[J]. *安徽大学学报: 自然科学版*, 2012, 36(1): 87-93.
- Du Longchao, Sheng Jianfa, Zhang Yuchuan, et al. Synthesis of a Novel Intumescent Flame Retardant and Its Application in Halogen Free Flame Retardant Ethylene Propylene Diene Terpolymer[J]. *Journal of Anhui University: Natural Science Edition*, 2012, 36(1): 87-93.
- [29] 刘斌, 刘庆峰, 王德生, 等. 红磷在三元乙丙橡胶阻燃材料中的应用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2001, 17(1): 170-172.
- Liu Bin, Liu Qingfeng, Wang Desheng, et al. The Application of Red Phosphorus in Retardant EPDM[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2001, 17(1): 170-172.
- [30] Pecht M, Deng Yuliang. Electronic Device Encapsulation Using Red Phosphorus Flame Retardants[J]. *Microelectronics Reliability*, 2006, 46(1): 53-62.
- [31] 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: 55-67.
- Ou Yuxiang, Li Jianjun. Fire Retardant-Property, Manufacture and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 55-67.
- [32] 唐林生, 刘全美, 李永强, 等. 新型磷氮阻燃剂对尼龙6的阻燃作用[J]. *塑料工业*, 2011, 39(8): 110-113.
- Tang Linsheng, Liu Quanmei, Li Yongqiang, et al. Flame Retardancy of New Phosphorus-Nitrogen Flame Retardant on PA6[J]. *China Plastics Industry*, 2011, 39(8): 110-113.
- [33] 黄竹谋. 磷-氮系膨胀型阻燃剂的合成、表征及在防火涂料中的应用[D]. 镇江: 江苏大学, 2010.
- Huang Zhumou. Synthesis, Characterization and Application of Phosphorus-Nitrogen Intumescent Flame Retardant in Fire-Retardant Coating[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2010.
- [34] 程宪涛, 姜宏伟. 次磷酸铝协效MCA阻燃三元乙丙橡胶的研究[J]. *弹性体*, 2011, 21(3): 59-63.
- Cheng Xiantao, Jiang Hongwei. Study on the Flame Retardancy of Aluminium Phosphinate in Combination with Melamine Cyanurate in EPDM Rubber[J]. *China Elastomerics*, 2011, 21(3): 59-63.
- [35] 李明猛, 陈英红, 王琪. 氮磷无卤阻燃剂阻燃玻纤增强尼龙6的研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(1): 241-245.
- Li Mingmeng, Chen Yinghong, Wang Qi. N-P Halogen Free Flame Retardant and Flame Retardant Glass Fiber Reinforced Nylon 6[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2006, 22(1): 241-245.
- [36] Ma Haiyun, Song Ping'an, Fang Zhengping. Flame Retarded Polymer Nanocomposites: Development, Trend and Future Perspective[J]. *Sci. China Chem.*, 2011, 54(2): 302-313.
- [37] Serge Bourbigot, Fabienne Samyn, Thomas Turf, et al. Nanomorphology and Reaction to Fire of Polyurethane and Polyamide Nanocomposites Containing Flame Retardants[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(3): 320-326.