复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 28 卷 第 3 期 6 月 2011 年
Vol. 28 No. 3 June 2011

文章编号：1000-3851(2011)03-0035-07

SBA-15/PDCPD复合材料的阻燃性能

陆 昶*，刘继纯，刘宪俊，张玉清
（河南科技大学 化工与制药学院，高分子科学与纳米技术校重点实验室，洛阳 471003）

摘 要： 分别采用介孔分子筛 SBA-15 原位聚合及 SBA-15 负载催化剂六氯化钨原位聚合的方法制备了SBA-15/聚双环戊二烯(PDCPD)复合材料，研究了 SBA-15/PDCPD 复合材料的阻燃性能。研究结果表明：采用原位聚合方法制备的复合材料，SBA-15 孔道中的双环戊二烯(DCPD)单体难以发生聚合反应生成 PDCPD 分子链，SBA-15 易团聚，导致复合材料的阻燃性能没有明显改善；采用 SBA-15 负载催化剂原位聚合的方法制备的复合材料，在 SBA-15 孔道中大量生成 PDCPD 分子链。SBA-15 的孔壁起到隔热作用，延缓介孔内聚合物分子链的热分解，使复合材料的热稳定性明显提高，水平燃烧速率下降，SBA-15 与 PDCPD 的质量比为 3∶100 时，复合材料的极限氧指数由 PDCPD 的 20.1 增至 21.7，表明 SBA-15 可提高 PDCPD 的阻燃性能。

关键词： 聚双环戊二烯；介孔分子筛；负载；复合材料；阻燃
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Flame-retardant properties of SBA-15/PDCPD composites

LU Chang*, LIU Jichun, LIU Xianjun, ZHANG Yuqing
(Key Lab of Polymer Science and Nanotechnology, Chemical Engineering & Pharmaceutics School, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: The mesoporous molecular sieve SBA-15/polydicyclopentadiene(PDCPD) composites were prepared by in-situ polymerization (method 1) and in-situ polymerization with SBA-15 supported catalyst tungsten hexachloride (method 2) methods. The flame-retardant properties of SBA-15/PDCPD composites were studied. The results show that the polymerization of dicyclopentadiene(DCPD) monomer is difficult to occur in the pores of SBA-15 by method 1 and SBA-15 particles congregate, resulting in the minor improvement of the flame-retardant performances of composite. Method 2 is beneficial to the formation of PDCPD molecular chains in the pores of SBA-15. The thermal insulation property of SBA-15 hole walls can delay the pyrolysis process of PDCPD molecular chains located in the hole, resulting in the effective improvement of the heat-resistance of the composite and the decrease of horizontal burning rate. The limiting oxygen index of composite improves from 20.1 to 21.7 when the mass ratio of SBA-15 to PDCPD is 3∶100, indicating that SBA-15 can improve the flame-retardant of PDCPD.

Keywords: polydicyclopentadiene; mesoporous molecular sieve; support; composite; flame-retardant

聚合物材料制品大多数易燃(极限氧指数(LOI)＝17%～20%)，在一定情况下易诱发火灾[1]。卤系阻燃剂阻燃效率高且适应性广，但其在燃烧过程中会生成大量的烟和有毒且具腐蚀性的气体，可导致由火所不能引起的对电路开关和其它金属物件的腐蚀及对环境的污染。各发达国家相继出台了一系列的阻燃标准和法规，限制卤素阻燃剂在高分子材料中的应用，研制无卤、无毒、低烟、高效的环境友好型无机阻燃剂是我国当前阻燃研究的热点之一[2-7]。氢氧化铝、氢氧化镁为目前常用的无机阻燃剂，由于该类阻燃剂在较高的添加量下(质量分数常常达到 40%以上)才能达到可用的阻燃级别，而添加量过高势必对聚合物的力学性能、加工性能产生不利影响，因此，开发低添加量无机阻燃剂日益受到人们关注。

聚双环戊二烯(PDCPD)是一种新型高抗冲热固性工程塑料，由来源于乙烯裂解 C_5 馏分中的单体双环戊二烯(DCPD)在主催化剂六氯化钨(WCl_6)

收稿日期： 2010-04-29；**收修改稿日期：** 2010-11-02
基金项目： 国家自然科学基金(51003024)；河南省教育厅自然科学基金(2009A430008)；河南省科技攻关资助项目(092102210296)
通讯作者： 陆 昶，博士，副教授，主要从事聚合物基复合材料的研究 E-mail: luchang139@126.com

和助催化剂一氯二乙基铝(Al－Et_2Cl)的催化作用下，通过开环移位聚合制得。PDCPD 通常由反应注射成型(RIM)工艺制成各种大型/超大型、可涂装、有优良冲击性能的制件，主要应用于耐化学品容器、汽车零部件以及其他体育用品、医疗设备、银行 ATM 机器的耐用零件。PDCPD 虽然力学性能优异，但易燃，且燃烧时会释放大量的黑烟和有毒气体，并伴有熔滴现象致使火焰传播，严重地限制了 PDCPD 的进一步应用。

介孔分子筛作为一种孔道尺寸为 2～50 nm，且孔道尺寸连续可调的新型无机纳米材料，在催化材料和载体、传感器、吸附剂及化学组装等方面有广泛应用[8-10]。近年来，关于介孔分子筛/聚合物复合材料的文献报道发现[11-17]，由于介孔分子筛孔道尺寸较大，聚合物分子链可进入分子筛孔道，与孔道外聚合物分子链相互作用，使聚合物分子链与介孔分子筛形成网络结构，增强聚合物与分子筛界面作用力，有利于提高其相容性；同时介孔分子筛孔壁具有优异的隔热性，还可改善聚合物的耐热性能。研究结果表明，在较低的介孔分子筛添加量下(质量分数低于 5%)，聚合物的力学及耐热性能明显改善，有利于提高其阻燃性能。

本文作者以 SBA-15 型介孔分子筛为催化剂载体，负载 WCl_6，采用 RIM 工艺，通过原位聚合的方法，制备介孔分子筛SBA-15/PDCPD复合材料，以期利用介孔分子筛孔壁的隔热性，在较低的添加量下，改善 PDCPD 的阻燃性能。

1　实　验

1.1　主要原料

WCl_6：分析纯，长沙华京粉体材料有限公司；DCPD：分析纯，浙江杭州杨利石化有限公司，使用前经除水及液化；Al-Et_2Cl：工业级，南京双联化工；Pluronic P123($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$，$M_r=5800$)，Sigma-aldrich 公司提供；正硅酸乙酯(TEOS)：分析纯，天津市巴斯夫化工有限公司；其它试剂皆为分析纯。

1.2　样品的制备

1.2.1　介孔分子筛的制备

以 P123 为模板剂，TEOS 为硅源。具体操作：称取定量 P123 和 2 mol/L 的 HCl 及水混合，40 ℃恒温水浴锅搅拌 2 h，再逐滴滴入 TEOS，继续搅拌 5 h 后加入水热反应釜，于 100 ℃烘箱中晶化 48 h，蒸馏水洗涤并抽滤，烘干得 SBA-15 原粉，3 ℃/min 程序升温到 300 ℃恒温 2 h 继续升至 540 ℃焙烧 3 h，即得白色粉末状的 SBA-15 介孔分子筛。

1.2.2　SBA-15 负载催化剂的制备

SBA-15 真空干燥后，于氩气气氛下加入 WCl_6，再注入适量无水甲苯，甲苯用量以能覆盖分子筛粉末为准，超声振荡 30 min，于旋转蒸发仪中将甲苯抽干，即得负载型催化剂粉末。

1.2.3　SBA-15/PDCPD 复合材料的制备

采用实验室自行设计的 RIM 模拟装置制备 SBA-15/PDCPD 复合材料，反应装置如图 1 所示。具体成型工艺如下：以高压氩气作为推动力，推动钢罐内反应料液经过实验室自制的混合头注入缓冲瓶，最后于常压下将混合料液注入经真空泵抽真空的模具模腔内。反应液在模具中于 75 ℃下反应 1 h 后开模取出样品。

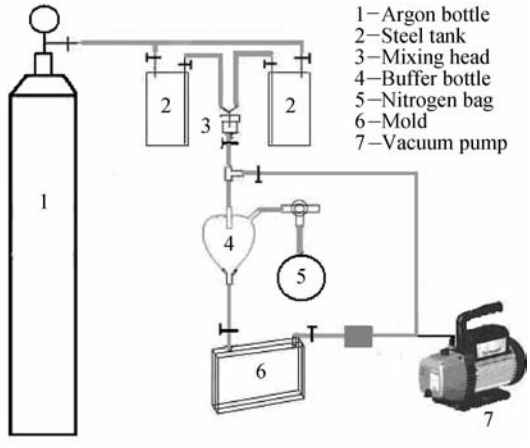


图 1　实验室自制反应注射成型装置

Fig. 1　RIM device developed in our lab

PDCPD 的制备：将配置好的 DCPD-WCl_6 及 DCPD-(Al-Et_2Cl)，在隔绝水、氧的条件下分别转移至两个钢罐，采用上述成型工艺制取样品。反应液中 DCPD、Al-Et_2Cl、WCl_6 物质的量之比为 1200∶20∶1。

分别采用以下两种方法制备 SBA-15/PDCPD 复合材料：(1)将配置好的 DCPD-WCl_6-(SBA-15)及 DCPD-(Al-Et_2Cl) 反应液，在隔绝水、氧的条件下分别转移至两个钢罐，采用上述成型工艺制取样品。反应液中 DCPD、Al-Et_2Cl、WCl_6 的物质的量之比为 1200∶20∶1。(2)将配置好的 DCPD/负载 WCl_6 的 SBA-15 及 DCPD/Al-Et_2Cl，在隔绝水、氧的条件下分别转移至两个钢罐，采用上述成型工艺制取样品。反应液中 DCPD、Al-Et_2Cl、

WCl_6 物质的量之比为 1200∶20∶1。

1.3　测试与表征

将 SBA-15 粉末制成的悬浮液滴在带有碳膜的孔径为 74 μm 的铜网上，溶剂挥发后用 Philips CM100 型 TEM 观察，加速电压 200 kV，电子束流小于 10 mA。将制品于液氮中冷却 24 h 后冲击断裂，将断裂面喷金处理，用 JSM-5610LV 型 SEM 观察试样断裂面形貌。采用 X′Perl MPD Pro 型 X 射线衍射仪，辐射源为 Cu $K\alpha$ 靶，Ni 滤波，管压 40 kV，管流 100 mA，扫描范围为 0.5°～10°(2θ)。用德国 NETZSCH STA409PC 型热重分析仪进行热失重分析，温度范围为 30～800 ℃，氮气流量为 100 mL/min，升温速率为 10 ℃/min。

燃烧性能测试：分别按照 GB/T 2408—1996 和 GB/T 2406—1993 测定水平燃烧性能和氧指数。

有氧高温处理实验：将试样制成宽约 1 cm 块状物称重后置于坩埚内，在马弗炉中 600 ℃处理 3 h 后，拍照观察形貌，并按照下式计算复合材料的残留率：

$$R=\frac{H}{H_0}\times 100\% \qquad (1)$$

式中：R 为残留率；H_0 为复合材料初始质量；H 为复合材料高温处理后的残留质量。

2　结果与讨论

2.1　SBA-15/PDCPD 复合材料表征

图 2 为 SBA-15 负载 WCl_6 前后的 XRD 谱图。可以看到，未负载催化剂的 SBA-15 在 0.86°处的强衍射峰，以及在 2.62°和 4.63°处的两个弱衍射峰，分别对应着 SBA-15 的(100)、(110)和(200)三个衍射晶面，显示了该样品的六方相孔道结构。对于负载催化剂样品，也可以明显地观察到这三个特征峰，表明 SBA-15 负载催化剂后仍然保持了 SBA-15 的介孔结构。但强特征衍射峰强度降低，弱衍射峰向大角度移动，$d_{(110)}$ 和 $d_{(200)}$ 晶相峰半峰宽变小，这对应 SBA-15 本体结构的收缩，说明 WCl_6 负载进入 SBA-15孔间后使孔道空间变小。XRD 结果表明 SBA-15 孔道负载有 WCl_6，且 SBA-15 二维六方有序的孔道结构没有被破坏。

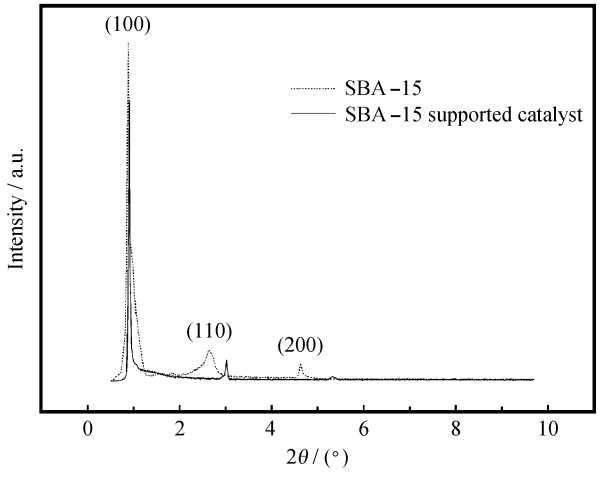
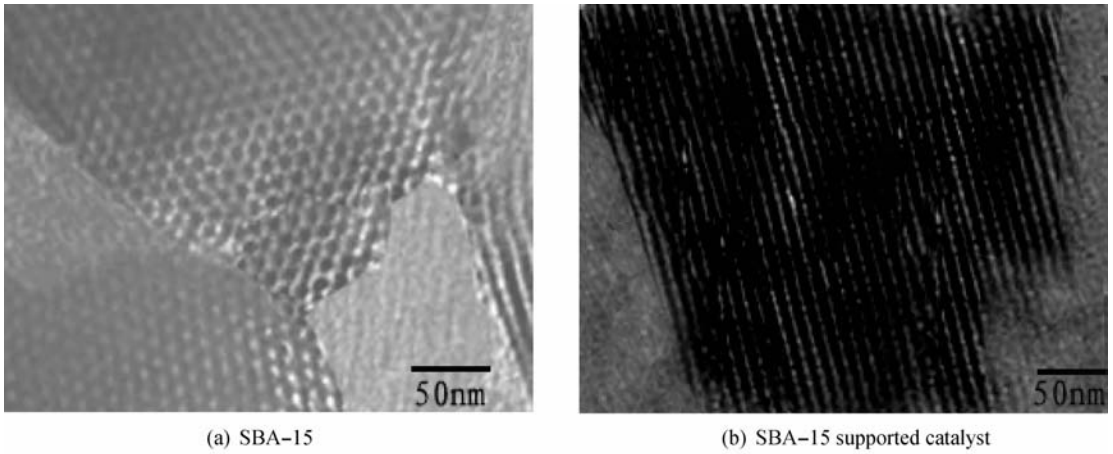


图 2　SBA-15 及 SBA-15 负载催化剂后的 XRD 图

Fig. 2　XRD patterns of SBA-15 and SBA-15 supported catalyst

图 3 为介孔分子筛负载催化剂前后的 TEM 图。图中黑色条纹是分子筛的孔壁，颜色较浅的条纹是分子筛的孔道，而颜色较深的黑色阴影则是聚集的催化剂颗粒。由图中可以清晰地看到 SBA-15 介孔分子筛长程有序的介孔排列。负载催化剂后的介孔分子筛仍然保持了良好的介孔结构，分子筛的孔



(a) SBA-15　　(b) SBA-15 supported catalyst

图 3　SBA-15 (a)及 SBA-15 负载催化剂后(b)的 TEM 图

Fig. 3　TEM micrographs of SBA-15 (a) and SBA-15 supported catalyst (b)

道结构并没有被破坏，实验结果与 XRD 结果一致。

图 4 为SBA-15与 DCPD 质量比为 3∶100 的 SBA-15/DCPD 混合液反应前后 XRD 谱图。由图中可知，采用两种不同的方法制备的 SBA-15/PDCPD 复合材料的强衍射峰都与 SBA-15 相似，强且尖锐，表明复合材料中的分子筛孔道没有被破坏。采用方法 1 制备的纳米复合材料中SBA-15的特征衍射峰与 SBA-15/DCPD 混合液的基本重叠，衍射峰强度与位置未发生明显变化，说明介孔分子筛孔道内的单体难以发生聚合反应，使得孔道中生成 PDCPD 分子链少。对于采用方法 2 制备的 SBA-15/PDCPD 复合材料，其强衍射峰强度明显减弱，峰形变宽且向大角方向移动，弱衍射峰完全消失，说明介孔分子筛孔道内 DCPD 发生聚合反应，生成的PDCPD分子链占据了孔道内部空间。

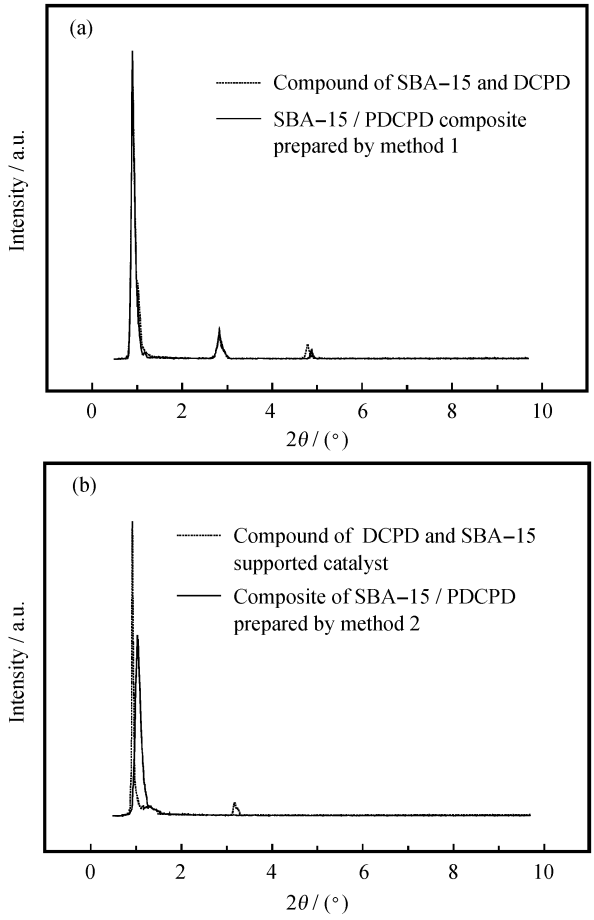


图 4　质量比为 3∶100 的 SBA-15 和 DCPD 混和液反应前后的 XRD 谱图

Fig. 4　XRD patterns of the admixture of SBA-15 and DCPD with the mass ratio of 3∶100

该实验结果表明，采用方法 2 制备的 SBA-15/PDCPD复合材料，聚合物分子链可在分子筛孔道中生成；而采用方法 1 制备的 SBA-15/PDCPD 复合材料，分子筛孔道中生成聚合物分子链较少。

图 5 为 PDCPD 及SBA-15与 PDCPD 质量比为 3∶100 采用两种方法制备的 SBA-15/PDCPD复合材料的 TG 曲线图。

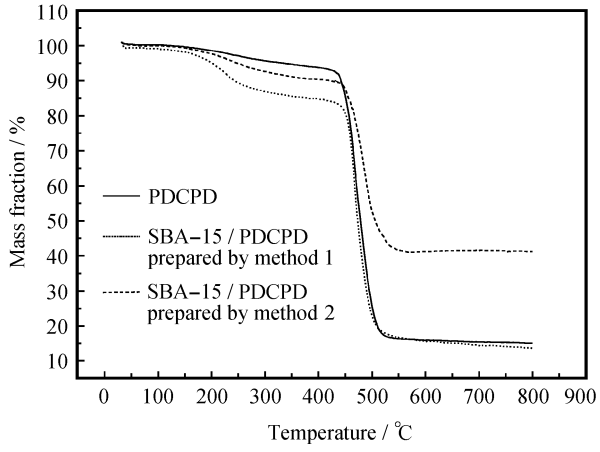


图 5　PDCPD 及用两种方法制备的质量比为 3∶100 的 SBA-15/PDCPD复合材料的 TG 曲线

Fig. 5　TG curves of PDCPD and SBA-15/PDCPD with the mass ratio of 3∶100 prepared by two methods

图中各样品的热失重都存在两个阶段：100 ℃附近的失重为第一阶段，主要为残留 DCPD 单体的挥发及低聚合度 PDCPD 的热分解。在此阶段，PDCPD 单体的失重率明显小于复合材料，表明介孔分子筛对聚合反应具有一定的阻聚作用，导致单体转化率下降。而采用方法 1 制备的 SBA-15/PDCPD 复合材料的单体失重率明显高于采用方法 2 制备的样品，这可能是由于分子筛孔道中未聚合的 DCPD 单体挥发所致，说明采用方法 1 制备复合材料会导致孔道中的单体转化率较低。在 420 ℃附近出现的热失重为第二阶段，主要是由 PDCPD 热分解造成。对于采用方法 1 制备的复合材料，其 TG 曲线与 PDCPD 相差不大；对于采用方法 2 制备的复合材料，除第一阶段初始分解温度 T_{onset1} 稍有降低之外，材料的第二阶段初始分解温度 T_{onset2}、热失重一半对应温度 $T_{1/2}$、热分解结束温度 T_{end} 以及热残留率都有明显提高，如 T_{onset2} 由 PDCPD 的 381.00 ℃上升至432.60 ℃，$T_{1/2}$ 提高了 48.30 ℃，T_{end} 提高了 53.30 ℃，特别是热失重残余率由 14.03%增至 40.32%，具体数据如表 1 所示。上述实验结果表明，采用方法 2 制备的复合材料，大量聚合物分子链在分子筛孔道中生成，介孔分子筛纳米尺寸孔道对聚合物分子链运动的限制及

介孔孔壁良好的绝热性及阻隔性，有效缓解了孔道内聚合物分子链的热分解及分解产生低分子物质的挥发，从而提高了材料的耐热性能；而对于采用方法1制备的复合材料，由于单体在介孔孔道中转化率低，孔道中生成聚合物较少，使得SBA-15仅以填充的方式分散于PDCPD中，从而使其耐热性能没有改善。

表1　PDCPD及采用两种不同方法制备SBA-15/PDCPD复合材料的热重数据

Table 1　TGA data of PDCPD and SBA-15/PDCPD composites prepard by two different methods

Samples	Temperature/℃				Residual/%
	T_{onset1}	T_{onset2}	$T_{1/2}$	T_{end}	
PDCPD	104.23	381.00	472.40	550.60	14.03
SBA-15/PDCPD (3/100) by method 1	99.87	377.20	471.40	551.60	12.64
SBA-15/PDCPD (3/100) by method 2	103.56	432.60	520.70	603.90	40.32

2.2　SBA-15/PDCPD复合材料的阻燃性能

表2为不同体系的水平燃烧性能。可以看出，PDCPD极易燃烧，燃烧旺盛，并伴有浓黑烟产生。采用方法1制备样品的燃烧现象与PDCPD类似，其水平燃烧速率甚至比PDCPD更快，说明采用该方法对PDCPD的阻燃性能没有改善。而对于采用方法2制备的样品，体系的水平燃烧速率及生烟量明显下降，说明采用方法2有利于提高体系的阻燃性能。

表3为PDCPD及质量比为3∶100的SBA-15/PDCPD复合材料的LOI值。可知，SBA-15/PDCPD复合材料的制备方法对体系的氧指数影响较大：采用方法1制备的样品氧指数较PDCPD略有提高，而采用2制备的样品氧指数有较大幅度的提高。该结果进一步说明采用方法2更有利于提高体系的阻燃性能。

图6为不同SBA-15添加量下采用方法2制备样品的LOI曲线。由图中可知，在较低的SBA-15添加量下(≤5%)，复合材料的LOI值较PDCPD都得到一定程度的提高，且体系LOI值随SBA-15含量的增加出现先上升后下降的趋势；当SBA-15与PDCPD的质量比为3∶100时，其LOI值达到最大值，从20.1%增加到21.7%。这可能是因为当SBA-15含量过大时，单体转化率有一定程度的下降，少量单体的存在就能使燃烧得以延续，复合材料的燃烧速度虽然降低，但其耐燃性却得以增强，使燃烧维持下去，LOI值降低。

表3　PDCPD及采用两种不同方法制备的SBA-15/PDCPD复合材料的LOI值

Table 3　LOI values of PDCPD and SBA-15/PDCPD composites prepard by two different methods

Samples	PDCPD	Method 1	Method 2
LOI/%	20.1	20.3	21.7

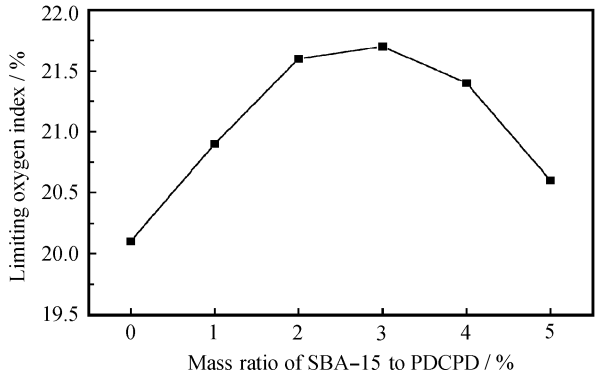


图6　不同SBA-15含量下SBA-15/PDCPD复合材料的LOI曲线

Fig. 6　LOI curve of SBA-15/PDCPD composites with different mass ratio of SBA-15 to PDCPD

以上研究结果表明，PDCPD与介孔分子筛的制备方法对体系阻燃性能有较大影响：采用方法1对PDCPD阻燃性能的改善不明显；采用方法2可大幅降低PDCPD的水平燃烧速率，提高其氧指数，从而改善其阻燃性能。

图7为质量比为3∶100的SBA-15/PDCPD复合材料的SEM图。可以看出，采用方法1制备的样品中SBA-15粒子粒径较大，且可清晰看到无机粒子拔出的痕迹，表明采用方法1制备的样品中SBA-15有团聚现象；而采用方法2制备的样品中SBA-15

表2　PDCPD和SBA-15/PDCPD复合材料的水平燃烧性能

Table 2　Horizontal burning properties of the PDCPD and SBA-15/PDCPD composites

Samples	Dripping	Smoke release	Residue	Burning speed (mm · min^{-1})
PDCPD	No dripping	Very dense black smoke	A little residue	21.6
SBA-15/PDCPD (3/100) by method 1	No dripping	Very dense black smoke	A little residue	23.1
SBA-15/PDCPD (3/100) by method 2	No dripping	A little black smoke	Much residue	16.7

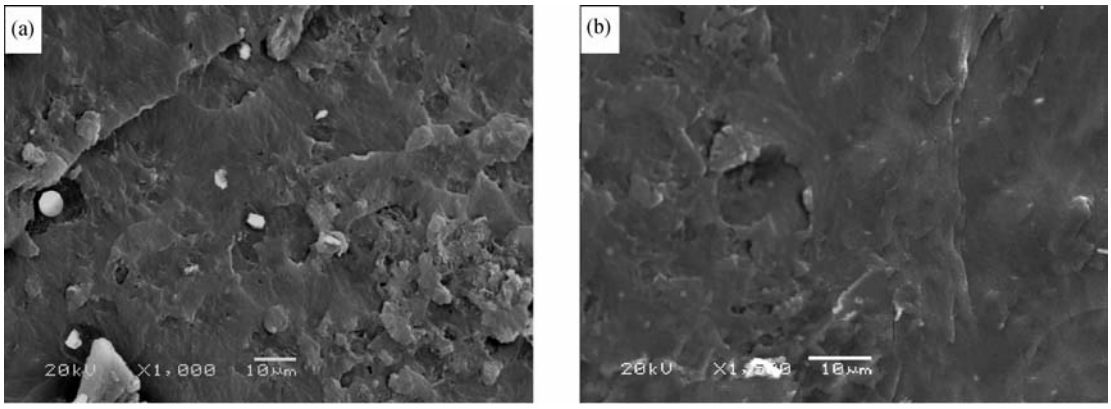


图 7　采用方法 1(a)及方法 2(b)制备的 SBA-15/PDCPD 复合材料 SEM 图

Fig. 7　SEM micrographs of SBA-15/PDCPD composites prepared by method 1 (a) and method 2 (b)

粒子粒径较小，说明 SBA-15 粒子的团聚不明显。研究结果表明，无机阻燃剂的粒径大小影响体系阻燃性能，即无机阻燃剂粒径越小，对基体树脂阻燃性的改善越明显[18]。SEM 结果表明采用方法 2 制备的样品中介孔分子筛在 PDCPD 中的粒径小于方法 1，使其有利于改善 PDCPD 的阻燃性能。

图 8 为 PDCPD 及 SBA-15/PDCPD 复合材料的有氧高温热处理结果，其结果与 TG 结果一致：采用方法 2 制备复合材料的残留率明显高于采用方法 1 制备的复合材料。说明由于 PDCPD 分子链在 SBA-15 孔道中大量生成，而 SBA-15 较厚的孔壁和极大的孔道表面层能阻碍热降解产生的可挥发性小分子向外界迁移，减缓外界氧气向材料内部渗透；同时，其纳米级孔道能限制位于孔道内分子链的热运动，极大降低孔内树脂分子链的热分解，使其有氧高温残余量明显提高。

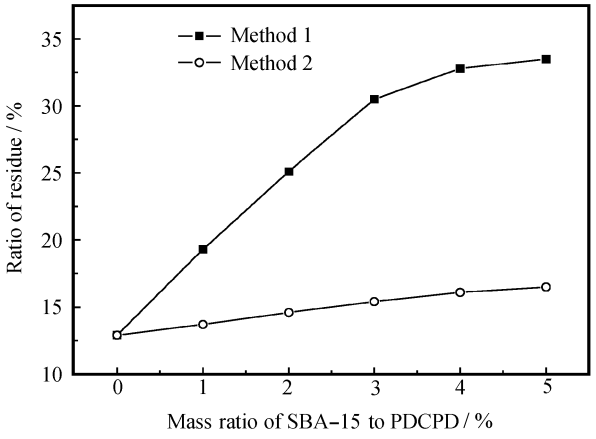


图 8　在空气氛围中采用两种不同方法制备的 SBA-15/PDCPD 复合材料的热失重结果

Fig. 8　Thermo-gravimetric results of SBA-15/PDCPD composites prepared by two different methods in atmosphere

图 9 为 PDCPD 及质量比为 5∶100 的 SBA-15/PDCPD 复合材料的有氧高温处理照片。可见经高温处理后，残留物为黑色，表明 PDCPD 受热分解，形成焦化炭层；对于 PDCPD 及采用方法 1 制备的样品，其焦炭层塌陷破坏，并形成细小颗粒；

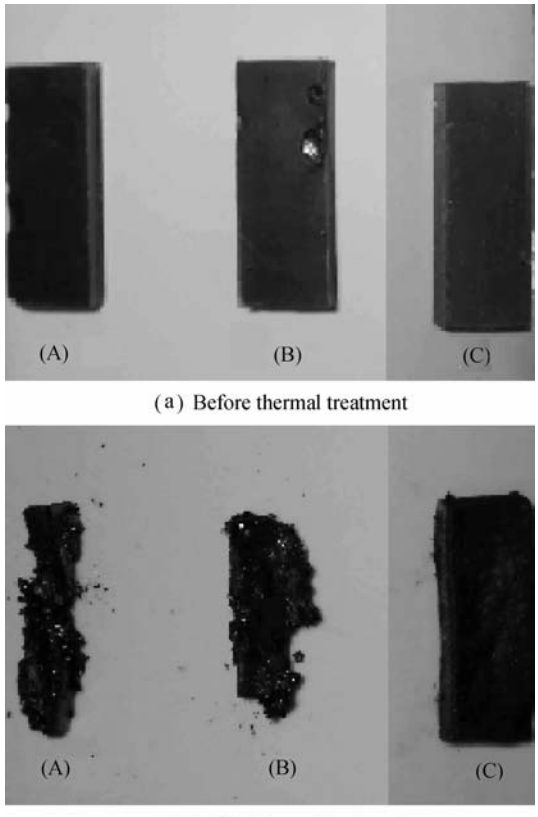


图 9　热处理前后 PDCPD (A)、采用方法 1 (B)及方法 2(C)制备的 SBA-15/PDCPD 复合材料的形貌

Fig. 9　Morphologies of PDCPD (A) and SBA-15/PDCPD composites prepared by method 1 (B) and method 2 (C) before and after thermal treatment

而采用方法 2 制备的样品焦炭层没有出现塌陷现象，样品的形貌能较好的保持，说明其焦炭层更为致密、稳定。

由此可知，采用方法 2 提高 PDCPD 的阻燃性能可归结于以下原因：由于介孔分子筛孔道中可容纳大量的 PDCPD 分子链，分子筛纳米级孔道可延缓、甚至阻止火焰向其内 PDCPD 分子链的传播，使得参与燃烧的聚合物数量下降；同时，由于 PDCPD 分子链为交联结构，孔道中 PDCPD 分子链可与孔道外 SBA-15 粒子周围 PDCPD 分子链以交联键结合，使得 SBA-15 粒子与 PDCPD 分子链形成交联网络结构，可限制 PDCPD 分子链的运动，提高其热分解温度，促使聚合物形成结构致密、稳定性高的炭层，从而有效抑制热量扩散、聚合物降解生成的挥发性可燃产物的逸出和蔓延以及氧气的供应等，有利于提高其阻燃性能。而采用方法 1 制备的样品，由于 PDCPD分子链较难进入 SBA-15 孔道，使得 SBA-15 仅以填充的方式与 PDCPD 复合，在较低的添加量下，其对 PDCPD 的阻燃性能没有改善。

3　结　论

(1)采用原位复合的方法制备的介孔分子筛 SBA-15/PDCPD（聚双环戊二烯）复合材料，由于 PDCPD 分子链较难进入 SBA-15 孔道，使得体系的阻燃性能相比PDCPD没有明显改善。

(2) SBA-15 可用于负载 DCPD 催化剂 WCl_6。采用 SBA-15 负载催化剂，催化聚合-原位复合的方法制备的复合材料，PDCPD 分子链可进入 SBA-15孔道，使得体系的极限氧指数明显提高，水平燃烧速率下降。SBA-15与 PDCPD 的质量比为 3∶100时，体系的极限氧指数由 20.1% 增至 21.7%，具有明显的阻燃效果。

参考文献：

[1] 汪关才，卢忠远，胡小平，张建华. 无机阻燃剂的作用机理及研究现状 [J]. 材料导报，2007，21(2)：47-50.
Wang Guancai，Lu Zhongyuan，Hu Xiaoping，Zhang Jianhua. Mechanism and research status of inorganic flame retardant [J]. Materials Review，2007，21(2)：47-50.

[2] Zhang X G，Gao F，Qu M H，et al. Investigation of interfacial modification for flame retardant ethylene vinylacetate copolymer/alumina trihydrate nanocomposites [J]. Polymer Degradation and Stability，2005，87：411-418.

[3] Li Z Z，Qu B J. Flammability characterization and synergistic effects of expandable graphite with magnesium hydroxide in halogen-free flame-retardant EVA blends [J]. Polymer Degradation and Stability，2003，81：401-408.

[4] Laoutid F，Ferry L，Lopez C，Crespy A. Red phosphuros/aluminium oxide compositions as flame retardants in recycled poly (ethylene terephthalate) [J]. Polymer Degradation and Stability，2003，82：357-363.

[5] Weil E D，Levchik S V. Commercial flame retardancy of unsaturated polyester and vinyl resins：Review [J]. Journal of Fire Sciences，2004，22(4)：293-303.

[6] Wang Y M，Gao J P，Ma Y Q，Agarwal U S. Study on mechanical properties，thermal stability and crystallization behavior of PET/MMT nanocomposites [J]. Composites，2006，37：399-407.

[7] Pramoda K P，Liu T X，Liu Z H，He C B，Sue H J. Thermal degradation behavior of polyamide 6/clay nanocomposites [J]. Polymer Degradation and Stability，2003，81：47-56.

[8] 詹望成，卢冠忠，王艳芹. 介孔分子筛的功能化制备及催化性能研究进展 [J]. 化工进展，2006，25(1)：1-7.
Zhan Wangcheng，Lu Guanzhong，Wang Yanqin. Preparation and catalytic activities of functionalized mesoporous molecular sieves [J]. Chemical Industry and Engineering Progress，2006，25(1)：1-7.

[9] Gómez J M，Deere J，Goradia D，Cooney J，Magner E，Hodnett B K. Transesterification catalyzed by trypsin supported on MCM-41 [J]. Catalysis Letters，2003，88(3/4)：183-186.

[10] Selvam P，Mohapatra S K. Thermally stable trivalent iron-substituted hexagonal mesoporous aluminophosphate (FeHMA) molecular sieves：Synthesis，characterization and catalytic properties [J]. Journal of Catalysis，2006，238(1)：88-89.

[11] 王　娜，李明天，张军旗，张劲松. MCM-41填加量与偶联修饰对复合材料拉伸性能的影响 [J]. 复合材料学报，2005，22(2)：27-33.
Wang Na，Li Mingtian，Zhang Junqi，Zhang Jinsong. Effect of the content of MCM-41 and coupling modification on composite tensile properties [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2005，22(2)：27-33.

[12] Zhang F A，Lee D K，Pinnavaia T J. PMMA-mesocellular foam silica nanocomposites prepared through batch emulsion polymerization and compression molding [J]. Polymer，2009，50：4768-4774.

[13] 李明天，王　娜，魏　巍，张劲松. PF/MCM-41纳米复合材料的制备及其耐热性 [J]. 材料研究学报，2006，20(3)：314-318.
Li Mingtian，Wang Na，Wei Wei，Zhang Jinsong. Preparation and heat-resistance of PF/MCM-41 nanocomposites [J]. Chinese Journal of Materials Research，2006，20(3)：314-318.

[14] Run M T，Wu S Z，Zhang D Y，Wu G. A polymer/mesoporous molecular sieve composite：Preparation，structure and properties [J]. Materials Chemistry and Physics，2005，105：341-347.

[15] He J，Shen Y B，Evans D G. A nanocomposite structure based on modified MCM-48 and polystyrene [J]. Microporous and Mesoporous Materials，2008，109：73-83.

[16] Oscar A A，Marcos B. Gómez C，Rodolfo D S. Preparation and characterization of polyaniline-containing Na-AlMCM-41 as composite material with semiconductor behavior [J]. Journal of Colloid and Interface Science，2005，292：509-516.

[17] Wang N，Li M T，Zhang J S. Polymer-filled porous MCM-41：An effective means to design polymer-based nanocomposite [J]. Materials Letters，2005，59：2685-2688.

[18] 贾修伟. 纳米阻燃材料 [M]. 北京：化学工业出版社，2005：186-189.