

文章编号: 1000-3851(2012)01-0073-06

# 阻燃化改性海泡石纤维的制备及其结构与性能

李少先<sup>1</sup>, 胡小平<sup>\*1,2</sup>, 王玉忠<sup>2</sup>, 谢长琼<sup>1</sup>, 贺小春<sup>1</sup>

(1. 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 绵阳 621010;

2. 高分子材料工程国家重点实验室(四川大学), 成都 610064)

**摘要:** 采用具有高活性端基的膨胀型阻燃剂 3, 9-二氯-2, 4, 8, 10-四氯代-3, 9-二磷螺环-3, 9-二氧-[5. 5]-十一烷(SPDPC)-己二胺共聚物(PSPHD)对海泡石纤维(SEP)进行阻燃化接枝改性, 并对改性海泡石纤维(PSPHD-SEP)的结构及热性能进行了 SEM、TEM、XPS、FTIR、XRD、TGA 和 DTG 测试。采用熔融共混制备了 SEP/LDPE(低密度聚乙烯)和 PSPHD-SEP/LDPE 复合材料。SEM 和 TEM 显示, 接枝前后海泡石纤维表面形貌有明显变化。XPS、FTIR 和 XRD 分析表明, 阻燃齐聚物 PSPHD 通过与 SEP 表面羟基反应对其进行阻燃接枝改性, 这对 SEP 纤维的结构有一定影响, 但并未造成结构的根本破坏。TGA 和 DTG 测试分析表明, 阻燃接枝改性改变了海泡石纤维的热分解历程, 证明在海泡石表面确实发生了接枝反应。当 PSPHD-SEP 的质量分数为 5% 时, PSPHD-SEP/LDPE 复合材料的极限氧指数值(LOI)可达 23。

**关键词:** 海泡石纤维; 膨胀型阻燃剂; 接枝; 表征; 性能

**中图分类号:** TB332 **文献标志码:** A

## Preparation, structure and properties of sepiolite fiber by flame retardancy modification

LI Shaoxian<sup>1</sup>, HU Xiaoping<sup>\*1,2</sup>, WANG Yuzhong<sup>2</sup>, XIE Changqiong<sup>1</sup>, HE Xiaochun<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Mianyang 621010, China)

2. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering(Sichuan University), Chengdu 610064, China)

**Abstract:** An intumescent flame retardant 3, 9-dichloro-2, 4, 8, 10-tetraoxa-3, 9-diphosphaspiro-[5. 5]undecane-3, 9-dioxide (SPDPC)-hexamethylenediamine copolymer (PSPHD) molecules containing active end-group were grafted onto the sepiolite (SEP) surface via condensation between acryl chloride of PSPHD and hydroxyl groups existed on sepiolite surface successfully. The modified sepiolite were characterized by SEM, TEM, XPS, FTIR, XRD, TGA. SEP/LDPE and PSPHD-SEP/LDPE composites were prepared by melt blending. SEM and TEM photographs illustrate that the surface morphology of sepiolite changes rapidly. The results of XPS, FTIR and XRD show a grafting modification effect on the structure of SEP, but no destruction. The results of TGA and DTG confirm that there really exists a grafting reaction between PSPHD and SEP, the thermal degradation process of SEP change through grafting. The limiting oxygen index (LOI) test results indicate that the flame retardancy of LDPE can be improved with the addition of PSPHD-SEP or SEP, the LOI value of PSPHD-SEP/LDPE composite reaches 23 with 5% mass fraction of PSPHD-SEP.

**Keywords:** sepiolite fibers; intumescent flame retardant; graft; characterization; properties

高分子材料由于其本身质轻、强度高、介电性能优异、耐腐蚀等优点而广泛应用于国民经济的各个领域。然而高分子材料最致命的弱点是极易燃

烧, 传统的添加阻燃剂的方法通常不能兼顾材料的力学性能和阻燃性能。近年来, 许多具有独特结构的天然无机矿物材料, 在阻燃高分子领域受到重

收到初稿日期: 2010-12-30; 收到修改稿日期: 2011-05-10; 网络出版时间: 2011-09-01 10:02:09

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20110901.1002.008.html

DOI: CNKI:11-1801/TB.20110513.1007.001

基金项目: 国家自然科学基金(50973091); 高分子材料工程国家重点实验室开放课题基金(KF200907)

通讯作者: 胡小平, 博士, 副研究员, 主要从事高分子合成和聚合物材料改性研究 E-mail: huxiaoping@swust.edu.cn

视<sup>[1-6]</sup>,如蒙脱土、坡缕石、蛭石等,在提高聚合物材料热稳定性和阻燃性能的同时,还能增强材料的力学性能。

海泡石作为纤维状富镁硅酸盐黏土矿物,结构中具有两层连续的硅氧四面体和中间的镁氧八面体通过公共氧原子相互联结形成 2:1 的层状结构。这样的层状结构重复镂空堆叠形成了其独特的孔道结构,可交换的离子、基团和水分子都在其中,有很强的离子交换能力和吸附能力,这给海泡石提供了巨大的改性空间。由于空心结构的存在,海泡石具有质轻高强的优点,并且海泡石价格低廉,既可提高材料的力学性能又可降低成本,在复合材料领域的应用前景广阔<sup>[7-8]</sup>。通常在制备聚合物基复合材料时,首先要解决的是海泡石与聚合物的相容性问题。目前,国内外多数研究集中于采用吸附或接枝表面活性剂、偶联剂等对海泡石纤维表面进行有机化改性,取得了一定进展<sup>[9-10]</sup>。然而,同时对海泡石进行有机化兼阻燃化改性的研究较少。目前对无机矿物和有机阻燃剂复配研究较多<sup>[6-11]</sup>,但对无机矿物进行阻燃接枝化改性,制备阻燃效率较高的无机阻燃剂的研究较少。

本研究中采用具有一定分子量的 3,9-二氯-2,4,8,10-四氯代-3,9-二磷螺环-3,9-二氧-[5.5]-十一烷(SPDPC)-己二胺共聚物(PSPHD)对海泡石纤维进行接枝改性,在对海泡石有机化改性的同时,实现海泡石的阻燃化改性,以期达到增强和协效阻燃的效果。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

海泡石(SEP):河南内乡东风海泡石厂;盐酸,36%~38%;N,N-二甲基甲酰胺,分析纯;二甲亚砜,分析纯,成都科试试剂有限公司;PSPHD 实验室自制,聚合度 30~50;低密度聚乙烯(SEP),中国石油燕山石化有限公司。

### 1.2 PSPHD 的合成

在有氮气保护和尾气吸收装置的四口烧瓶中加入适量的 SPDPC,在恒压漏斗中加入已融化好的己二胺,氮气保护下常温滴加,滴加完成后逐步升温至 120 °C,反应体系变黏稠,加强搅拌。由于反应放热,体系自身会进一步升温,控制温度于 150 °C,反应至无酸性气体放出,产物以二甲亚砜做溶剂,乙醇为沉淀剂提纯,即得到膨胀型阻燃齐

聚物 PSPHD<sup>[12]</sup>。

### 1.3 海泡石的接枝改性

原始 SEP 经水洗,球磨粉碎 12 h 后,与 3% 的稀盐酸水溶液按质量比 1:20 的比例在 80 °C 的条件下酸化 12 h,抽滤、洗涤、烘干得到酸化后的 SEP 纤维。将 5 g 处理后的酸化海泡石纤维、3 g SPDPC 和 400 mL 甲苯加入到 500 mL 的四口烧瓶中,超声分散,然后在氮气保护的条件下回流反应 12 h,抽滤、洗涤、烘干得双螺环接枝海泡石纤维(SPDPC-SEP)。将 5 g SPDPC-SEP 置于 500 mL 三口烧瓶中,将 2.5 g 膨胀型阻燃齐聚物 PSPHD 与 N,N-二甲基甲酰胺混合溶解并加入到三口烧瓶中,超声分散 30 min,随后在氮气保护下加热到 110 °C 反应 24 h,抽滤、真空烘干最终得到目标产物阻燃化改性海泡石纤维(PSPHD-SEP),其中 PSPHD 的质量分数约为 10%。

### 1.4 实验样条制备

将 SEP 纤维及 PSPHD-SEP 纤维分别按 0.5%、1%、1.5%、3%、5% 的质量分数与 LDPE 共混,采用 TE35 型同向高速排气式双螺杆混炼挤出机(南京科亚科技发展有限公司)挤出、冷却、造粒,再通过 PS630BM/BK2084A/C 型立式注塑机(深圳震威立塑机械制造有限公司)注塑制得相应标准测试样条。

### 1.5 测试与表征

采用日本株式会社 JSM-5900LV 型扫描电子显微镜(SEM),粉末样品粒径分析模式,样品粘于导电胶上,喷金后测试。

采用美国 FEI 公司的 Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电镜(TEM),高分辨模式分析,乙醇分散。

X 射线光电子能谱(XPS)实验使用英国 Kratos 公司的 XSAM800 多功能表面分析系统,AlK<sub>α</sub>(1486.6 eV)X 光枪工作在 12 kV×15 mA 功率下,分析器采用高倍,固定减速比,高分辨模式。谱仪用 Au(Binding Energy Au<sub>4f</sub>=84.0 eV)和 Ag(Binding Energy Ag<sub>3d</sub>=386.3 eV)标样校正。数据采集、加工和处理系统采用 DS300 数据系统。样品碾磨成粉末后进测试。

采用日本理学电机公司 D/max II A X 型射线衍射仪(XRD)对样品进行分析,Cu 靶,K<sub>α</sub>射线,扫描电压为 20 kV,电流为 50 mA,扫描范围为 5°~80°,扫描速度为 2°/min,λ=0.15406 nm。

采用美国 Nicolet 仪器公司 Nicolet 380 型智能

傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对改性前后海泡石的表面基团进行分析。采用 FW-4 型压片机进行 KBr 压片, 扫描范围  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

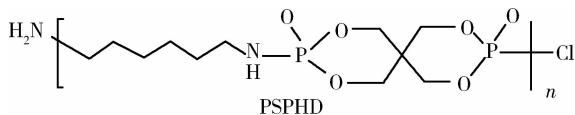
采用德国 NETZSCH STA409-CD 型同步热分析仪 (TG/DTG) 对有机改性前后海泡石纤维的热稳定性和 SEP/LDPE 复合材料进行分析,  $\text{N}_2$  气氛, 流速为  $80 \text{ mL/min}$ , 升温速率  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , 温度范围分别为从室温到  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

极限氧指数用 JF-3 氧指数仪按 ISO4589-1984 规定的标准程序进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膨胀型阻燃剂改性海泡石纤维原理

膨胀型阻燃剂 PSPHD 的分子式如下:



PSPHD 中包含有高活性的磷酰氯端基, 容易和 SEP 纤维表面的  $\text{Si-OH}$ 、 $\text{Mg-OH}$  发生反应, 同时在另一侧的端基  $\text{NH}_2$  和分子链中的  $-\text{NH}-$  单元也有与硅羟基吸附的可能, 在接枝与吸附的双重作用下, PSPHD 可以较好地改性 SEP 纤维。

### 2.2 接枝改性海泡石纤维的元素含量及化学键变化

#### 2.2.1 XPS 测试分析

图 1 为接枝前后海泡石纤维的 XPS 图谱。可以看到, 在对 PSPHD-SEP 的测试中出现了  $\text{P}_{2s}$ 、 $\text{P}_{2p}$  和  $\text{N}_{1s}$  等元素的信号, 而且  $\text{C}_{1s}$  峰明显增强<sup>[13]</sup>, 说明阻燃齐聚物 PSPHD 出现在海泡石的表面。经 PSPHD 改性后, 海泡石中 Mg 元素的含量显著下降, 如表 1 所示。Mg 元素 (特别是位于海泡石结构边缘的单元) 较活跃, 可能与 PSPHD 发生交换, 形成 Mg 的离子化合物使得 Mg 元素从海泡石结构中游离出来。

表 1 XPS 能谱中 SEP、PSPHD-SEP 所含元素及元素含量

Table 1 Elements and elements content of SEP and PSPHD-SEP in XPS

	Mole fraction/%						
	Si	O	Mg	Ca	P	N	C
SEP	28.59	61.14	9.21	1.05	—	—	—
PSPHD-SEP	26.84	62.12	4.32	—	1.84	0.87	4.01

#### 2.2.2 红外测试分析

图 2 为接枝前后海泡石纤维的红外光谱。可以看出, 在海泡石的红外光谱中位于  $3440 \text{ cm}^{-1}$  的是

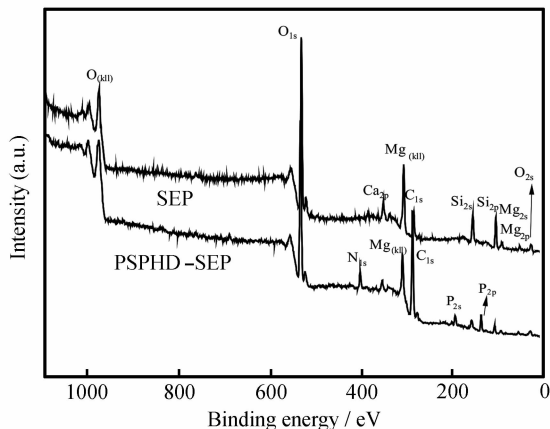


图 1 接枝改性前后海泡石纤维 SEP 和 PSPHD-SEP 的 XPS 谱图  
Fig. 1 X-ray photoelectron spectroscopes of sepiolite fibers SEP and PSPHD-SEP (before and after modification)

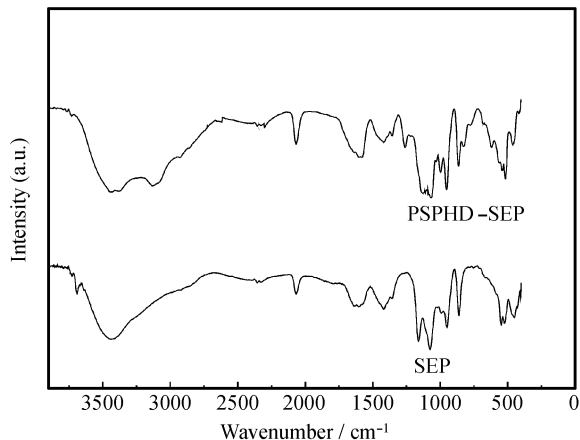


图 2 接枝前后海泡石纤维 SEP 和 PSPHD-SEP 的 FTIR 谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of sepiolite fibers SEP and PSPHD-SEP (before and after modification)

$\text{Si-OH}$  的伸缩振动吸收峰, 位于  $1610 \text{ cm}^{-1}$  为  $\text{Si-OH}$  的弯曲振动吸收峰,  $1418 \text{ cm}^{-1}$  为海泡石结构中配位水的弯曲振动吸收峰,  $3700 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是由于  $\text{Mg-OH}$  的伸缩振动造成的,  $1200$ 、 $950 \text{ cm}^{-1}$  和  $860 \text{ cm}^{-1}$  为海泡石主体结构中  $\text{Si-O}$ 、 $\text{Si-O-Si}$  等结构的对称反对称伸缩振动吸收峰<sup>[14]</sup>。在 PSPHD-SEP 的红外光谱中  $826$  与  $618 \text{ cm}^{-1}$  两处出现了双螺环结构的特征吸收峰。在  $2930 \text{ cm}^{-1}$  附近出现的弱吸收峰为 PSPHD 中的  $-\text{CH}_2-$  的特征峰。  $1260 \text{ cm}^{-1}$  处的红外吸收峰代表  $\text{P=O}$  的存在<sup>[12]</sup>。紧邻  $3442 \text{ cm}^{-1}$   $-\text{OH}$  吸收峰出现了  $3383 \text{ cm}^{-1}$   $-\text{NH}_2$  的吸收峰。  $3129 \text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰是由于 PSPHD 分子链中  $-\text{NH}-$  与海泡石表面活性基团缔合产生的。最重要的特征变化在  $1000 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰在接枝前后由尖锐变

宽，这是由于接枝后生成一定的 Si—O—P 键，其吸收峰也位于  $1000\text{ cm}^{-1}$  附近<sup>[15]</sup>，与酸化后海泡石的特征吸收峰发生一定的重叠所致。另外，位于  $3690\text{ cm}^{-1}$  附近原始海泡石中 Mg—OH 的特征吸收峰明显减小，这说明 PSPHD 与海泡石纤维表面的 Mg—OH 发生了反应，使 Mg—OH 减少。从以上分析结果证实 PSPHD 在海泡石表面发生反应。

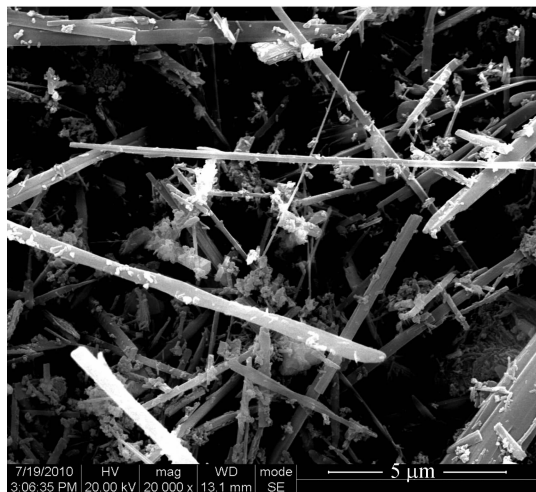
### 2.3 接枝改性海泡石纤维形貌及结构

图 3 为海泡石纤维在接枝前后形貌对比的 SEM 和 TEM 照片。如图 3(a) 所示，海泡石为微纳级的纤维状矿物，接枝前，海泡石纤维轮廓清晰，海泡石纤维表面有白色碎屑。在改性后(图 3(b))，部分海泡石纤维被阻燃剂分子包裹变得模糊。通过对比海泡石改性前后的 TEM 照片(图 3(c)、3(d))，可以更清晰地看到：海泡石纤维接枝后，在纤维表面和孔道口出现了大量的树

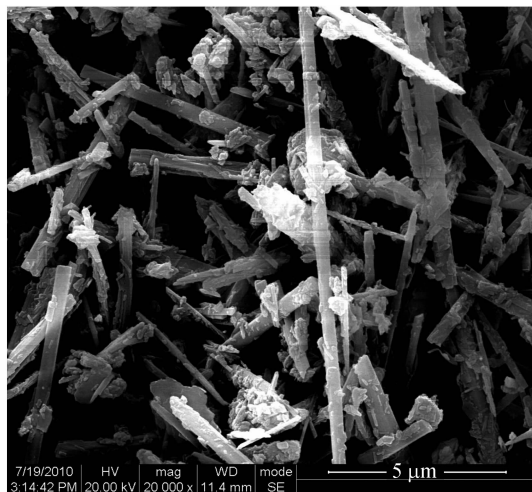
枝状阻燃剂分子，明显改变了海泡石纤维的表面形貌。

图 4 为接枝改性前后海泡石纤维的 XRD 曲线。可以清楚地看到，在 PSPHD—SEP 中位于  $2\theta=13.5^\circ(040)$ 、 $2\theta=19.4^\circ(060)$  和  $2\theta=21.2^\circ(131)$  处的衍射峰发生了显著的变化。结合前面的红外测试和 XPS 结果认为这是由于阻燃剂分子与海泡石表面活性基团之间发生化学反应，生成了一定量的共价键引起的，导致海泡石纤维的部分结构变化，这与 Turhan 等<sup>[9]</sup>对海泡石改性研究结果相似。

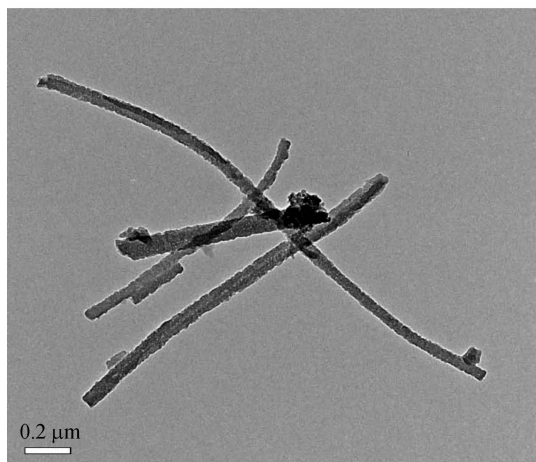
海泡石纤维的(110)面反映的是纤维的孔道结构，其特征衍射峰在接枝后几乎没有偏移。这是由于海泡石 Si—O—Mg 层链状结构单元镂空堆叠构成的孔道结构相对稳定<sup>[16-17]</sup>，PSPHD 在接枝后并未对海泡石纤维的孔道结构产生较大影响，这与 TEM 所观察到的结果相同。



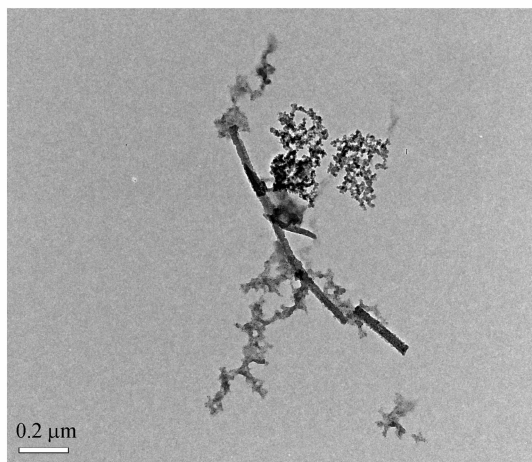
(a) SEP



(b) PSPHD-SEP



(c) SEP



(d) PSPHD-SEP

图 3 接枝前后海泡石纤维 SEP 和 PSPHD—SEP 的 SEM 和 TEM 照片

Fig. 3 SEM and TEM photographs of sepiolite fibers SEP and PSPHD—SEP (before and after modification)

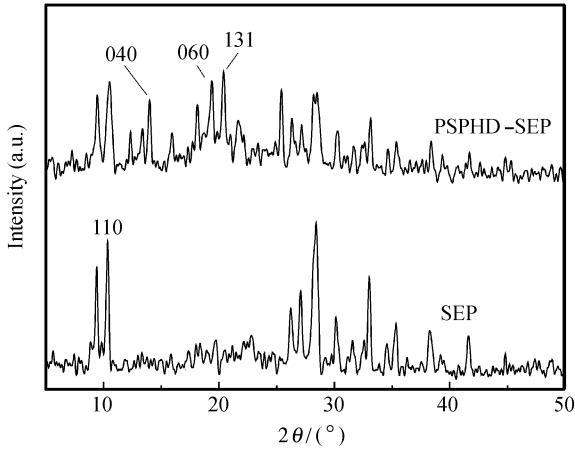


图4 接枝前后海泡石纤维 SEP 和 PSPHD-SEP 的 XRD 谱图  
Fig.4 XRD patterns of sepiolite fibers SEP and PSPHD-SEP (before and after modification)

## 2.4 接枝改性海泡石纤维的热性能分析

海泡石的热失重过程即海泡石纤维的失水过程<sup>[18]</sup>。图5为接枝前后海泡石纤维 SEP 和 PSPHD-SEP 的 TG(a)、DTG(b) 曲线。由图5(a)可以看

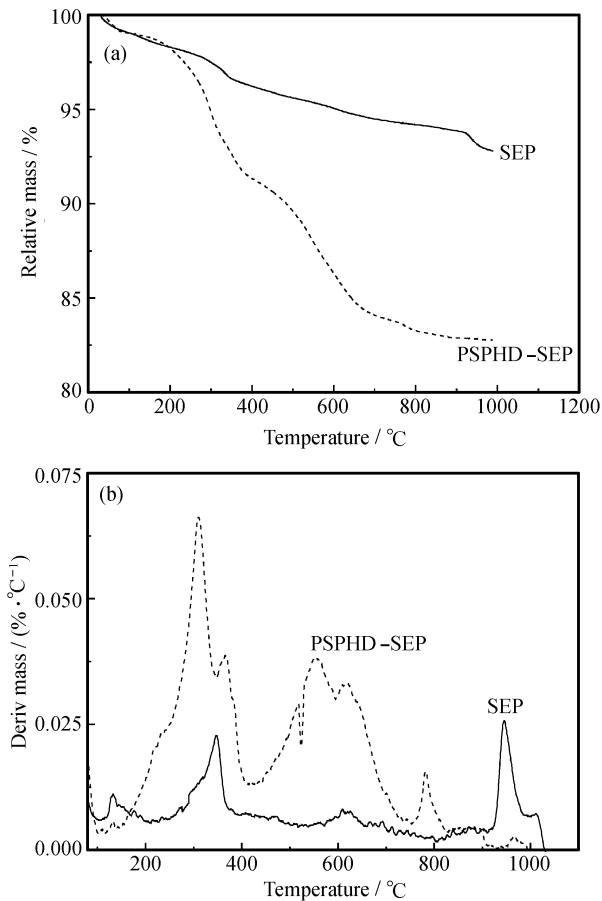


图5 接枝前后海泡石纤维 SEP 和 PSPHD-SEP 的 TG(a)、DTG(b) 曲线

Fig.5 TG(a) and DTG(b) curves of sepiolite fibers SEP and PSPHD-SEP (before and after modification)

出, SEP 在 20~1000 °C 升温过程的总失重率约为 7%, 而 PSPHD-SEP 的总失重率约为 17%, 比 SEP 增加 10%。由图 5(b) 可以看出, 20~1000 °C 下海泡石的失水过程分以下几步: 100~200 °C, 海泡石失去其表面的吸附水出现热失重峰值; 350 °C 处出现的热失重峰, 是由于海泡石失去其孔道中的沸石水和一些较自由的配位水; 在 500~600 °C, 海泡石失去大部分支撑其结构的配位水; 在 SEP 的 TG 和 DTG 曲线上可以明显地看到在 900~1000 °C, 海泡石完全失水、脱羟基, 此时, 热失重速率又达到了一个峰值。在 PSPHD-SEP 的 DTG 曲线上, 100~200 °C 之前, 由于接枝齐聚物中的小分子和海泡石中原有小分子挥发, DTG 曲线出现了热失重速率峰值, 在 300 °C 和 350 °C 下, 接枝后海泡石的失重速率增大, DTG 曲线出现了分裂的峰, 这是由于齐聚物的热分解成炭、海泡石在该温度区失去沸石水及部分自由的配位水共同引起的; 在 500~600 °C 期间, 先期炭层所包覆的阻燃齐聚物进一步热分解引起快速失重并形成更致密的炭结构, 同时, 海泡石失去配位水; 800 °C 时, DTG 出现的峰为部分 PSPHD 所成炭的进一步分解所致, 这是在海泡石上的 PSPHD 炭层分解造成的, 因此, SEP 在此温度下无失重过程; 在 900~1000 °C 区间, 由于脱羟基而造成的失重速率明显减小, 这是由于这些羟基在 PSPHD 接枝过程中已经被大量反应掉了, 这一变化表明 Si-OH 参加了接枝反应。

## 2.5 SEP/LDPE 和 PSPHD-SEP/LDPE 的热性能和阻燃性能

海泡石/聚乙烯复合材料的热性能测试如图 6 所示。在 SEP 和 PSPHD-SEP 的添加量同为 5% 时, PSPHD-SEP/LDPE 的初始分解温度略高于 SEP/LDPE; 在热分解后期, 残余率也略高。但 PSPHD-SEP 和 SEP 对 LDPE 热降解历程的影响差异并不明显, 这是由于海泡石纤维上的阻燃剂含量较少, 所起的作用并不明显, 等同于一般有机改性剂所产生的影响。但在燃烧性能的测试中, 阻燃化接枝改性海泡石则表现出了更好的阻燃效率。

海泡石/聚乙烯复合材料氧指数的测试结果如表 2 所示。可以看出, 复合材料的氧指数值随海泡石增多而增大, 但对未改性海泡石纤维来说变化并不明显。在添加量相同的条件下, PSPHD-SEP/LDPE 的极限氧指数更高, 当改性海泡石纤维的添加量为 5% 时, 复合材料极限氧指数可达 23, 表明

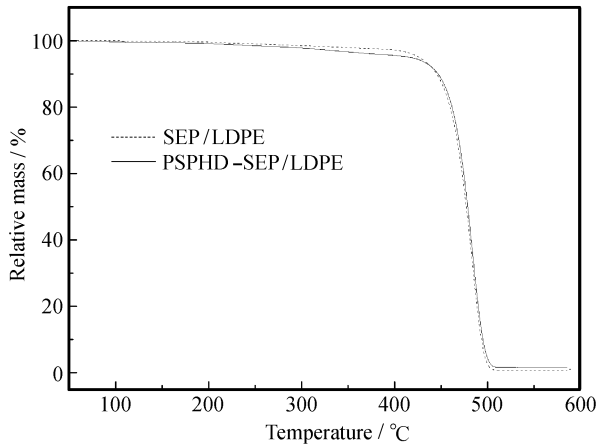


图 6 添加海泡石纤维质量分数 5% 时 SEP/LDPE 和 PSPHD-SEP/LDPE 复合材料的热重曲线

Fig. 6 TG curves of SEP/LDPE and PSPHD-SEP/LDPE with 5% mass fraction of sepiolite fibers

表 2 不同海泡石纤维质量分数 SEP/LDPE、PSPHD-SEP/LDPE 复合材料的氧指数值

Table 2 LOI values of SEP/LDPE and PSPHD-SEP/LDPE composites with different mass fractions of sepiolite fibers

Mass fraction/%	0.5	1.0	1.5	3.0	5.0
SEP/LDPE	17.7	18.0	18.1	18.5	18.8
PSPHD-SEP/LDPE	18.0	18.9	20.0	21.3	23.0

阻燃化改性海泡石纤维具有一定的阻燃效果和更好的阻燃效率。

### 3 结论

(1) 采用阻燃齐聚物 PSPHD 成功地对海泡石 (SEP) 纤维进行了阻燃化接枝改性。

(2) 接枝前后, 海泡石的形貌、结构、热性能都有明显变化, 改性后 PSPHD-SEP 的总热失重比改性前 SEP 增加了 10%。

(3) 阻燃化改性海泡石对 PSPHD-SEP/LDPE 复合材料的热性能影响较小, 但能够提高海泡石的阻燃性能。当 PSPHD-SEP 的质量分数为 5% 时, PSPHD-SEP/LDPE 复合材料的 LOI 值可达 23。

### 参考文献:

[1] 黄国波, 高建荣, 贾建洪, 等. 有机磷氮系-蒙脱土/LDPE 纳米复合材料的制备及阻燃性能 [J]. 复合材料学报, 2010, 27(6): 45-52.  
Huang Guobo, Gao Jianrong, Jia Jianhong, et al. Preparation and flammability properties of phosphorus - nitrogen - montmorillonite/LDPE nanocomposites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(6): 45-52.

[2] Xue S Q, Reinholdt M, Pinnavaia T J. Palygorskite as an epoxy polymer reinforcement agent [J]. Polymer, 2006, 47

(10): 3344-3350.

[3] Liu H, Yi J H. Polystyrene/magnesium hydroxide nanocomposite particles prepared by surface-initiated in-situ polymerization [J]. Appl Surf Sci, 2009, 255(11): 5714-5720.

[4] Manias E, Touny A, Wu L, et al. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites: Review of the synthetic routes and materials properties [J]. Chem Mater, 2001, 13(10): 3516-3523.

[5] Xie S B, Zhan S M, Wang F S, et al. Preparation, structure and thermomechanical properties of nylon - 6 nanocomposites with lamella - type and fiber - type sepiolite [J]. Compos Sci Technol, 2007, 67(11/12): 2334-2341.

[6] Ge X G, Wang D Y, Wang C, et al. A novel phosphorus - containing copolyester/montmorillonite nanocomposites with improved flame retardancy [J]. Eur Polym J, 2007, 43(7): 2882-2890.

[7] Kuang W X, Facey G A, Detellier C, et al. Nanostructured hybrid materials formed by sequestration of pyridine molecules in the tunnels of sepiolite [J]. Chem Mater, 2003, 15(26): 4956-4967.

[8] Kuang W X, Facey G A, Detellier C. Organo - mineral nanohybrids: Incorporation, coordination and structure role of acetone molecules in the tunnels of sepiolite [J]. Mater Chem, 2006, 16(2): 179-185.

[9] Turhan Y, Turan P, Doğan M, et al. Characterization and adsorption properties of chemically modified sepiolite [J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(6): 1883-1895.

[10] Alkan M, Tekin G, Namil H. FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2005, 84(1-3): 75-83.

[11] Barbosa R, Araujo E M, Melo T J A, et al. Comparison of flammability behavior of polyethylene/brazilian clay nanocomposites and polyethylene/flame retardants [J]. Materials Letters, 2007, 61(11/12): 2575-2578.

[12] 胡小平, 杨俊, 李晓燕, 等. 熔融聚合法制备一种具有双螺环结构的膨胀型阻燃剂及性能研究 [J]. 中国塑料, 2009, 23(4): 71-75.  
Hu Xiaoping, Yang Jun, Li Xiaoyan, et al. Properties of a intumescent flame retardant containing SPDPC prepared by melting polymerization [J]. China Plastics, 2009, 23(4): 71-75.

[13] Aznar A J, Sanz J, Eduardo R H. Mechanism of the grafting of organosilanes on mineral surfaces IV: Phenyl derivatives of sepiolite and poly(organosiloxanes) [J]. Colloid Polym Sci, 1992, 270(2): 165-176.

[14] Jia D, Liu J Q, Yao X F, Wang Y L. Modification of sepiolite by treatment with methyl triethoxysilane [J]. Journal of Wuhan University of Technology: Mater Sci Ed, 2004, 19(1): 44-47.

[15] Narain R P, Kumar D. Synthesis of some adhesives containing Si-O-P linkages [J]. Int J Adhesion and Adhesives, 1993, 13(3): 189-192.

[16] Brindley G W. X-ray and electron diffraction data for sepiolite [J]. The American Mineralogist, 1959, 44(1): 495-498.

[17] Eduardo R H. Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite [J]. J Mater Chem, 2001, 11(1): 86-91.

[18] Tartaglione G, Tabuani D, Camino G. Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2008, 107(1/2): 161-168.