

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.10.002

三聚氰胺聚磷酸盐协效二乙基次磷酸铝阻燃 PLA

谭旭, 郭聪, 耿丽, 毕成良

(天津理工大学环境科学与安全工程学院, 天津 300384)

摘要: 为研究三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)协同二乙基次磷酸铝(ADP)对聚乳酸(PLA)的阻燃效果及阻燃机理,采用熔融共混工艺制备了不同ADP/MPP配比的PLA/ADP/MPP复合材料,并通过热重分析、垂直燃烧、极限氧指数(LOI)、锥形量热(CCT)和扫描电子显微镜(SEM)等对复合材料的阻燃性能进行分析。结果表明,MPP作为协效剂,与ADP协同阻燃效果明显,当ADP和MPP的质量分数分别为13.3%和6.7%时,可使PLA的LOI提高至36.2%,垂直燃烧等级达到V-0级,同时残炭率由纯PLA的0.9%提升至6.35%,MPP协同ADP对催化PLA成炭具有较为明显的作用;CCT测试结果表明,当ADP和MPP的质量分数分别为13.3%和6.7%时,MPP协同ADP有效提高了PLA材料的阻燃性能,阻燃指数达到了1.18,平均热释放速率和热释放速率峰值分别降低至105 kW/m²和331.6 kW/m²,与纯PLA相比,降幅分别为55.3%和27.6%,且烟生成速率和总烟释放显著下降;SEM表征结果表明,当ADP和MPP的质量分数分别为13.3%和6.7%时,材料的炭层结构连续致密且强度大,能有效隔绝基体与外界的气体接触和热交换,ADP/MPP阻燃体系的凝聚相和气相相互补充作用达到最佳效果,阻燃能力最好。

关键词: 聚乳酸;二乙基次磷酸铝;三聚氰胺聚磷酸盐;协同阻燃;阻燃体系

中图分类号: TQ323.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)10-0008-06

MPP Synergized with ADP Flame Retardant PLA

Tan Xu, Guo Cong, Geng Li, Bi Chengliang

(School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract : In order to study the flame retardant effect and flame retardant mechanism of melamine polyphosphate (MPP) synergized with aluminum diethylphosphinate (ADP) on polylactic acid (PLA), PLA/ADP/MPP composites with different proportions of ADP/MPP were prepared by melt blending process, the flame retardant properties of the composites were analyzed by thermogravimetric analysis, vertical combustion, limiting oxygen index (LOI), cone calorimetry (CCT) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that MPP synergized with ADP has a significant flame-retarding effect with MPP as a synergist, when 13.3 wt% ADP and 6.7 wt% MPP are added to PLA, the LOI of PLA can be increased to 36.2%, the vertical combustion level can reach V-0, and the residual carbon rate is increased from 0.9% of pure PLA to 6.35%, and MPP synergized with ADP has a more obvious effect on catalyzing PLA charcoal. The CCT results show that when 13.3 wt% ADP and 6.7 wt% MPP are added to PLA, MPP and ADP effectively improve the flame retardant performance of PLA, the flame retardant index reaches 1.18, and the average heat release rate and peak heat release rate decrease to 105 kW/m² and 331.6 kW/m², respectively, which decrease by 55.3% and 27.6% respectively compared to pure PLA, and the smoke formation rate and total smoke release of PLA decrease significantly. When 13.3 wt% ADP and 6.7 wt% MPP are added to PLA, the carbon layer structure of the composite is continuous, dense and strong, which can effectively isolate the gas contact and heat exchange between the matrix and the outside, the condensation and gas phase complementary effects of ADP/MPP flame retardant system achieve the best, and the flame retardant ability is the best.

Keywords : polylactic acid ; aluminum diethylphosphinate ; melamine polyphosphate ; synergistic flame retardant ; flame retardant system

基金项目: 天津市教委科研计划项目(2018KJ140)

通信作者: 毕成良, 博士, 讲师, 主要研究方向为烷基次磷酸盐绿色合成技术开发及其阻燃应用研究

收稿日期: 2023-08-03

引用格式: 谭旭, 郭聪, 耿丽, 等. 三聚氰胺聚磷酸盐协效二乙基次磷酸铝阻燃 PLA[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(10): 8-13.

Tan Xu, Guo Cong, Geng Li, et al. MPP synergized with ADP flame retardant PLA[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(10): 8-13.

塑料制品以其特有的优异性能,如化学性能稳定、耐磨性强、质轻、加工成本低、着色性好等特点,在近几十年来被广泛应用于生活和工业的各个领域^[1]。然而,绝大多数塑料不易降解,对生态环境造成了巨大冲击。为解决环境问题,将传统石油基材料替换为可生物降解的绿色高分子材料^[2]已成为主流趋势。目前市场上最受欢迎的可降解材料为聚乳酸(PLA),它是一种可在淀粉或玉米中提取的生物基聚合物。PLA不仅是可再生资源,还能被生物完全降解,又因其具有良好的生物相容性和机械加工性能等特点^[3],被广泛应用于纺织、包装、医疗卫生用品等领域^[4]。然而由于PLA为聚酯结构^[5],属于易燃材料,在高温环境下易降解,从而限制了其在电子电器、IT及汽车工业等领域的应用。因此,为了扩大PLA应用领域,对其进行阻燃改性是非常必要的^[6-7]。

磷系阻燃剂^[8]因具有资源丰富、低毒、低烟密度、高效,并且对环境友好等优点,被应用于PLA阻燃改性领域。二乙基次膦酸铝(ADP)作为非常有代表性的磷系阻燃剂,其含有铝元素的同时又具有较高的含磷量,在高温受热时会生成致密的氧化铝层,还可作为酸源,促进基体在受热过程中生成碳层,从而对基体受热燃烧产生双层阻隔作用^[9-10]。氮系阻燃剂主要是以气源的形式对基体进行阻燃,其受热时会产生水蒸气和氨气等大量不燃气体,从而对基体受热产生的可燃气体进行稀释,达到阻燃的效果^[9]。三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)^[11-12]作为氮系阻燃剂,因其具有无滴落、无毒、低烟密度等优点,广泛应用于塑料、合成橡胶等材料的阻燃。MPP与ADP进行复配时,具有P-N协同作用^[13],可以减少聚合物燃烧时的烟气排放量并提高其阻燃性能^[14]。戴静等^[13]采用三聚氰胺-甲醛(MF)树脂对ADP进行包覆,得到MF@ADP微胶囊,并将其与MPP按质量比为2:1进行复合。当复配阻燃剂质量分数为25%时,其阻燃的低密度聚乙烯(PE-LD)复合材料的极限氧指数(LOI)提升至30.6%,形成了稳定性更高的P/N/O高聚物碳层,减少了PE-LD产生的烟雾量,使材料的阻燃等级达到UL 94 V-0级。Zhang等^[15]将ADP和MPP加入环氧树脂(EP)中制备了环氧膨胀涂层,当ADP与MPP质量比为3:1、复配阻燃剂质量分数为20%时,环氧膨胀涂层的热释放速率(HRR)峰值(pHRR)和总热释放(THR)分别降低了

52.5%和41.7%,质量损失为47.1%,最大膨胀比为10,高温受热时形成了结构良好的焦炭层。唐启恒等^[16]将质量比为1:2的ADP和MPP加到竹纤维增强聚丙烯复合材料中,复配阻燃剂质量分数为30%时,LOI达到31.2%,pHRR和THR较未添加阻燃剂的复合材料分别提高了22.1%和21.9%,残炭率提高了175%。

笔者采用不同配比的ADP和MPP对PLA材料进行协同阻燃研究,并通过热重(TG)分析、垂直燃烧、LOI、锥形量热和扫描电子显微镜(SEM)等测试方法对材料的阻燃性能进行研究分析,为磷氮协同阻燃PLA的研发和应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA:4032D,美国Nature Work公司;

ADP:磷含量为23%~24%,上海麦克林生化科技有限公司;

MPP:纯度≥99%,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 主要设备与仪器

电子天平:BSA224S型,梅特勒托利多科技有限公司;

真空干燥箱:DZS-6020型,上海一恒科技仪器有限公司;

小型双螺杆挤出机:SHJ-20型,北京泽岛机械有限公司;

小型造粒机: SJ25-ZLF03型,北京泽岛机械有限公司;

小型立式注塑机:CREE-1775D-40型,东莞科锐仪器科技有限公司;

TG分析仪:SDTQ600型,美国Waters公司;

LOI测定仪:JF-3型,南京江宁分析仪器有限公司;

水平垂直燃烧测试仪:TTech-GBT2408型,泰斯泰克(苏州)检测仪器科技有限公司;

锥形量热仪: Dual Cone Calorimeter型,英国Fire Testing Technology Limited公司;

SEM:S4800型,日本Hitachi公司。

1.3 试样制备

首先将PLA, MPP, ADP原料分别放入70℃的真空干燥箱中干燥5h,然后按表1的配比将其混合均匀,再通过双螺杆挤出机挤出造粒,将各区域温度设定在165~175℃,其中机头温度设定为165℃,

螺杆转速为 60 r/min。将所得粒料放入 70 °C 的真空干燥箱中干燥 2 h, 然后将其放入温度为 180 °C 的小型立式注塑机中成型, 模具温度为 50 °C, 最终得到所需规格的 PLA 复合材料标准试样成品。

表1 PLA 复合材料各组份质量分数 %

样品编号	PLA	ADP	MPP
PLA	100	0	0
PLA/ADP	80	20	0
PLA/4ADP/1MPP	80	16	4
PLA/2ADP/1MPP	80	13.3	6.7

1.4 性能测试

TG分析:称取样品质量 3~5 mg 进行分析, 氮气气氛, 流量为 50 mL/min, 测试温度区间为室温至 600 °C, 升温速率为 10 °C/min。

阻燃性能测试:LOI 按照 GB/T 2406.2-2009 测试, 样品尺寸为 80 mm×(10±0.5) mm×(4±0.25) mm; 垂直燃烧性能按照 GB/T 2408-2021 测试, 样品尺寸为(125±5) mm×(13±0.5) mm×(3±0.25) mm。

锥形量热测试:按 ISO 5660-1 进行测试, 样品尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm, 辐射热通量为 35 kW/m²。

SEM分析:取微量锥形量热测试后的残炭, 表面喷金后置于电镜样品舱内观测残炭的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 PLA 复合材料热稳定性分析

图 1 和图 2 为纯 PLA 材料及 PLA 复合材料的 TG 和 DTG 曲线, 相关 TG 分析数据列于表 2。根据图 1、图 2 和表 2 可知, PLA 复合材料失重 5% 时的温度 ($T_{5\%}$) 和降解速率最大时的温度 (T_{max}) 与纯 PLA 相比, 都有较明显的下降。导致这种现象的主要原因是 ADP, MPP 阻燃剂受热提前分解, ADP 分解会生成偏磷酸和聚磷酸^[9], 从而对 PLA 基体产生催化降解作用, 致使 PLA 复合材料的 $T_{5\%}$ 和 T_{max} 均提前, 而 ADP 分解产生的挥发性气体和 MPP 受热分解产生的水蒸气、氨气也是导致这一现象的原因之一^[13]。

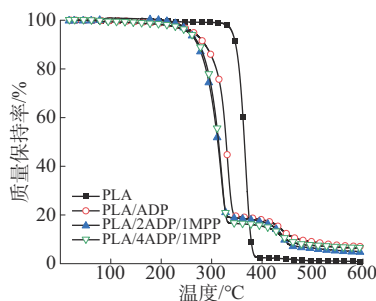


图1 纯 PLA 及 PLA 复合材料的 TG 曲线

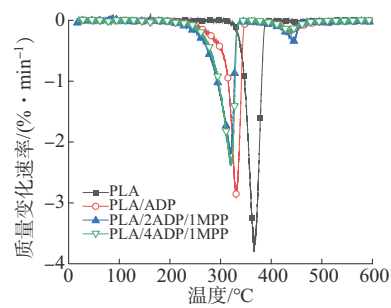


图2 纯 PLA 及 PLA 复合材料的 DTG 曲线

表2 纯 PLA 及 PLA 复合材料 TG 分析数据

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	600 °C 残炭率/%
PLA	340.9	365.3	0.90
PLA/ADP	263.8	330.7	7.05
PLA/4ADP/1MPP	256.6	320.2	4.97
PLA/2ADP/1MPP	254.5	318.3	6.35

注: $T_{5\%}$ 为失重 5% 时的温度; T_{max} 为降解速率最大时的温度。

根据图可知, 纯 PLA 热解过程中只出现了一个分解阶段(300~400 °C), 而添加了 ADP 和 ADP/MPP 阻燃剂的 PLA 复合材料出现了两阶分解(250~350 °C 和 400~500 °C), 且在图 2 DTG 曲线上出现了明显的“双峰”。原因是 ADP 在加热过程中会提前发生热解^[17], 从而引起第 1 阶段的分解且分解初始温度提前, ADP 中的磷元素受热生成磷酸, 致使样品表面脱水形成炭层, 抑制了基体的燃烧, 但因刚形成的碳层强度不足且不紧密, 随着温度升高而破裂, 导致二次分解。

根据图 2 DTG 曲线发现, 与纯 PLA 材料相比, 添加阻燃剂的 PLA 复合材料最大热降解速率有显著降低, 其中 PLA/2ADP/1MPP 复合材料的最大热降解速率(最大质量变化率)最低, 而最大热降解速率的降低有利于残炭量的增加^[18]。由表 2 可知, 与纯 PLA 相比, PLA 复合材料的残炭率均有显著提高, 其中 PLA/2ADP/1MPP 复合材料的残炭率提高了 5.45%, 达到 6.35%, 残炭率提高的主要原因是 ADP 受热分解生成 PO· 自由基, 与 H· 或 HO· 反应生成磷酸多聚体覆盖在材料表面, 同时 ADP 降解生成的焦磷酸铝也可形成保护层, 抑制基体的燃烧并提高其成炭能力^[19]。

2.2 PLA 复合材料 LOI 和垂直燃烧测试分析

纯 PLA 材料及其 PLA 复合材料的 LOI 和垂直燃烧测试结果见表 3。由表 3 可以看出, 纯 PLA 材料的 LOI 值仅为 20%, 剧烈燃烧并伴有严重的熔滴现象, 未通过垂直燃烧测试。而 PLA/ADP 复合材料的 LOI 值提高到了 25%, 垂直燃烧等级达到了 V-1。

表3 纯PLA及PLA复合材料阻燃性能测试结果

样品	LOI/%	垂直燃烧测试结果 (3 mm)		
		等级	是否熔滴	是否引燃 脱脂棉
PLA	20.0	无等级	是	是
PLA/ADP	25.0	V-1	是	否
PLA/4ADP/1MPP	34.5	V-0	否	否
PLA/2ADP/1MPP	36.2	V-0	否	否

与之相比 PLA/2ADP/1MPP 和 PLA/4ADP/1MPP 复合材料的 LOI 值分别达到了 36.2% 和 34.5%，提升巨大，在垂直燃烧过程中也均表现出了良好的自熄性，未产生熔滴现象，垂直燃烧等级都达到了 V-0。通过对比发现，MPP 的加入能够有效缓解 PLA/ADP 体系的熔滴现象，且大幅提升了 PLA 材料的 LOI 值，有研究表明 MPP 受热分解会释放含氮惰性气体，同时分解 $PO\cdot$ 自由基，能中断链式反应并促进凝聚相炭层的生成^[19]，另外氮磷化合物会形成 P—C，P—N—P 和 P—O—P 等化学键，在残炭中形成一种焦炭结构的糊状物质，起到覆盖作用^[20]。因此在阻燃剂质量分数为 20% 不变的前提下，ADP/MPP 阻燃体系对于 PLA 材料的阻燃效果要明显优于 ADP 阻燃剂，说明 ADP 和 MPP 在阻燃 PLA 材料过程中发挥了协效作用。

2.3 PLA 复合材料锥形量热分析

表 4 为纯 PLA 材料及 PLA 复合材料的锥形量热分析数据，图 3 为对应的 HRR 曲线。根据图 3 和表 4 可以看出，纯 PLA 材料的 HRR 曲线呈现出典型的尖峰，pHRR 高达 458.1 kW/m^2 ，THR 为 83.7 MJ/m^2 ，表明纯 PLA 材料燃烧迅速且剧烈。PLA 复合材料的 pHRR 和 THR 均有不同程度的下降，其中 PLA/ADP 复合材料的 pHRR 和 THR 较纯 PLA 分别下降了 20.7% 和 8.3%，说明 ADP 对基体具有优异的阻燃效果。与只含 ADP 的复合材料相比，ADP/MPP 阻燃体系对 pHRR 的影响更加明显，其中 PLA/2ADP/1MPP 复合材料的 pHRR 降幅达到了 27.6%，THR 下

表4 纯PLA及PLA复合材料锥形量热数据

样品	TTI/ s	THR/ ($\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	pHRR/ ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	AvHRR/ ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	TSP/ m^2	FRI
PLA	73	83.7	458.1	235	22.0	1.00
PLA/ADP	61	76.7	363.2	205	4.0	1.15
PLA/4ADP/ 1MPP	59	75.5	383.5	125	3.8	1.07
PLA/2ADP/ 1MPP	56	75.0	331.6	105	4.8	1.18

注：TTI 为点燃时间；THR 为总热释放，pHRR 为热释放速率峰值；AvHRR 为热释放速率均值；TSP 为总烟释放；FRI 为无量纲阻燃指数。

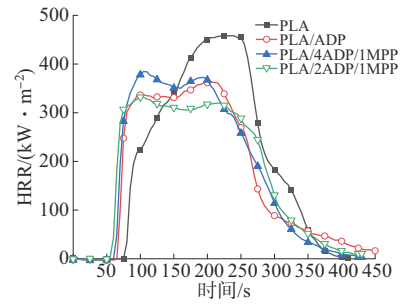


图3 纯PLA及PLA复合材料的HRR曲线

降 10.4%，另外其平均 HRR ($AvHRR$) 较纯 PLA 下降了 55.3%，这意味着 HRR 曲线更加平缓^[17]。说明 ADP 和 MPP 在 PLA 基体中产生了协同效果，PLA 材料的阻燃性能得到较明显的提升。

图 4 和图 5 为纯 PLA 材料及 PLA 复合材料的烟生成速率 (SPR) 和总烟释放 (TSP)。根据图 4 和图 5 可知，纯 PLA 材料在 204 s 时的 SPR 达到最大，为 $0.148 \text{ m}^2/\text{s}$ ，其 TSP 高达 22.0 m^2 ，而 PLA 复合材料的 SPR 和 TSP 与之相比均有显著降低，说明阻燃剂对 PLA 基体的抑烟效果明显。其中 PLA/4ADP/1MPP 复合材料的 TSP 与纯 PLA 相比降幅高达 82.7%，抑烟能力优于只添加 ADP 的复合材料，表现最出色，说明 MPP 和 ADP 在抑烟效果上产生了协同作用。但 TSP 并非随着基体中 MPP 含量的不断提高而持续降低，PLA/2ADP/1MPP 复合材料的 TSP 与 PLA/4ADP/1MPP 相比反而有升高的趋势，这种现象的原因是 MPP 受热分解会产生含氮气体，当

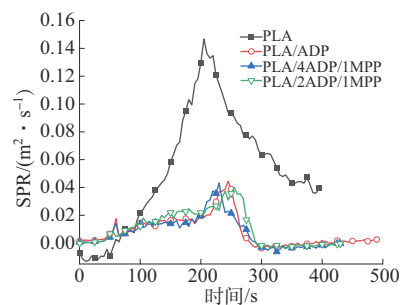


图4 纯PLA及PLA复合材料的SPR曲线

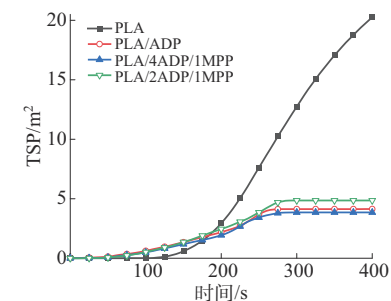


图5 纯PLA及PLA复合材料的TSP曲线

MPP含量增加时,其受热分解产生的含氮气体也随之增加,致使TSP升高。

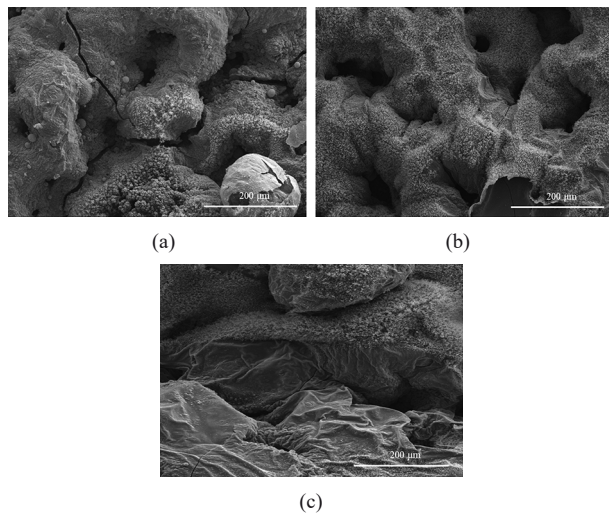
为进一步了解PLA复合材料的阻燃性能,基于锥形量热相关数据计算无量纲阻燃指数(FRI)^[21],FRI值越高说明复合材料的阻燃性能越好,具有更高的热稳定性,计算公式见公式(1),计算结果见表4。PLA复合材料的FRI相比于纯PLA均有不同程度的提升,其中PLA/2ADP/1MPP复合材料FRI值最高,达到了1.18,说明其阻燃性能最好,MPP协同ADP明显提高了PLA材料的阻燃性能。

$$I = \frac{\left[Q_{\text{THRn}} \times \left(\frac{p_{\text{HRRn}}}{t_n} \right) \right]}{\left[Q_{\text{THRc}} \times \left(\frac{p_{\text{HRRc}}}{t_c} \right) \right]} \quad (1)$$

式中: I 为FRI; Q_{THRn} , p_{HRRn} , t_n 分别为纯PLA的THR,pHRR和TTI; Q_{THRc} , p_{HRRc} , t_c 分别为PLA复合材料的THR,pHRR和TTI。

2.4 PLA复合材料残炭形貌分析

图6为PLA复合材料的残炭SEM照片。从图6a可以看出,当在基体中只加入ADP时,PLA/ADP复合材料形成了大量的炭层,但炭层结构非常松散且存在大量孔洞和缝隙,炭层强度低,对于基体内部的可燃气体与外界氧气热交换不能起到较好的隔绝作用^[9]。在图6b中发现,PLA/4ADP/1MPP复合材料炭层的孔洞有所增加,主要原因是MPP受热分解产生的大量气体冲破基体表面所致,但炭层除孔洞外的其它位置表现得更加紧密,说明MPP的加入在一定程度上提高了炭层的强度。图6c中,PLA/



a—PLA/ADP; b—PLA/4ADP/1MPP; c—PLA/2ADP/1MPP

图6 PLA复合材料的残炭SEM照片

2ADP/1MPP复合材料的炭层孔洞明显减少,表面光滑致密且强度显著提升,能有效隔绝基体与外界的气体接触和热量交换^[9]。说明当ADP和MPP质量比为2:1时,凝聚相和气相的相互补充作用达到最佳,MPP协同ADP能对PLA基体产生最佳的阻燃效果。

3 结论

(1)在600℃下,与纯PLA相比,添加了质量分数20%阻燃剂的PLA复合材料残炭率有明显的提高。其中PLA/2ADP/1MPP复合材料残炭率达到了6.35%,说明ADP/MPP阻燃体系具有催化PLA成炭的作用。

(2)与纯PLA相比,PLA/ADP复合材料的LOI由20%提升至25%,垂直燃烧等级达到V-1级,PLA/2ADP/1MPP复合材料的LOI显著提升至36.2%,垂直燃烧等级达到V-0级,证明ADP,MPP对PLA具有良好阻燃效果,ADP和MPP在阻燃过程中发挥了协同作用。

(3)与纯PLA相比,PLA复合材料的pHRR和THR均有明显的降低,PLA/2ADP/1MPP复合材料的pHRR和AvHRR较纯PLA分别降低了27.6%和55.3%,阻燃效果最好。MPP协同ADP对PLA材料的抑烟能力也有明显改善。样品中PLA/2ADP/1MPP复合材料的FRI提升最大,说明ADP和MPP质量比为2:1时,阻燃剂对PLA阻燃效果最好。

(4)根据样品残炭的SEM照片对比可知,PLA/2ADP/1MPP复合材料的炭层强度最大,结构致密并且表面光滑、孔洞减少,ADP/MPP阻燃体系的凝聚相和气相相互补充作用达到最佳效果。

参考文献

- [1] 吕强. 焦磷酸哌嗪类阻燃剂阻燃PLA性能[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(3):55-59.
Lyu Qiang. Properties of piperazine pyrophosphate flame retardants using in PLA[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(3): 55-59.
- [2] Nampoothiri K M, Nair N R, John R P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(22):8 493-8 501.
- [3] Rasal R M, Janorkar A V, Hirt D E. Poly(lactic acid) modifications [J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3):338-356.
- [4] Juan J B, Eduardo V L. Reduction of molar mass loss and enhancement of thermal and rheological properties of recycled poly(lactic acid) by using chain extenders obtained from RAFT chemistry[J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 153(C). DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104628.

- [5] Gupta B, Revagade N, Anjum N, et al. Preparation of poly(lactic acid) fiber by dry-jet-wet spinning. II. Effect of process parameters on fiber properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(6):3 774-3 780.
- [6] Jin Xiaodong, Cui Suping, Sun Shibing, et al. The preparation of a bio-polyelectrolytes based core-shell structure and its application in flame retardant polylactic acid composites[J]. *Composites Part A*, 2019, 124. DOI:10.1016/j.compositesa.2019.105485.
- [7] Wang Deyi, Song Yanpeng, Lin Ling, et al. A novel phosphorus-containing poly(lactic acid) toward its flame retardation[J]. *Polymer*, 2011, 52(2):233-238.
- [8] Li Qifei, Li Bin, Zhang Shengqiang, et al. Investigation on effects of aluminum and magnesium hypophosphites on flame retardancy and thermal degradation of polyamide 6[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(3):1 782-1 789.
- [9] 杨正,王振华,鲁世科,等.硼酸锌协效二乙基次膦酸铝阻燃PA6[J].*中国塑料*,2022,36(1):120-127.
Yang Zheng, Wang Zhenhua, Lu Shike, et al. Synergistic effect of zinc borate and aluminum diethylphosphinate on flame retardancy of PA6[J]. *China Plastics*, 2022, 36(1):120-127.
- [10] 程宝发,马腾昊,李向梅,等.聚酰胺6/二乙基次膦酸铝复合材料的阻燃性能[J].*合成树脂及塑料*,2016,33(4):24-28.
Cheng Baofa, Ma Tenghao, Li Xiangmei, et al. Flame retardant performance of PA 6/ADP composites[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2016, 33(4):24-28.
- [11] 卢林刚,徐晓楠,王大为,等.新型无卤膨胀阻燃聚丙烯的制备及阻燃性能[J].*复合材料学报*,2013,30(1):83-89.
Lu Lingang, Xu Xiaonan, Wang Dawei, et al. Preparation and flame retardancy of intumescent flame-retardant polypropylene[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(1):83-89.
- [12] Wang Jun, Cai Xufu. Synergistic effect of a novel charring agent with ammonium polyphosphate on flame retardancy and thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer[J]. *Polymer International*, 2012, 61(5):703-710.
- [13] 戴静,陈伟佳,刘犇,等. MPP协同MF@ADP阻燃低密度聚乙烯性能研究[J].*中国安全生产科学技术*,2022,18(6):191-197.
Dai Jing, Chen Weijia, Liu Ben, et al. Study on properties of MPP synergistic MF@ADP flame retardant low density polyethylene [J]. *Journal of Safety Science and Technology*, 2022, 18(6): 191-197.
- [14] 潘健,贾丽霞,刘瑞.含磷阻燃剂协同效应的研究进展[J].*印染助剂*,2021,38(6):6-13.
Pan Jian, Jia Lixia, Liu Rui. Research progress on synergistic effect of phosphorus-containing flame retardant[J]. *Textile Auxiliaries*, 2021, 38(6):6-13.
- [15] Zhang Feng, Xing Liping, Wang Yapeng, et al. Heat transfer and burning behavior of ADP/MPP epoxy intumescent coatings[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2023, 84. DOI:10.1016/j.jip.2023.105080.
- [16] 唐启恒,方露,郭文静. MPP和ADP复合阻燃剂对比对竹纤维/聚丙烯复合材料性能的影响[J].*林业工程学报*,2020,5(4):87-92.
Tang Qiheng, Fang Lu, Guo Wenjing. Effect of the mixture ratio of MPP/ADP composites flame retardant on the properties of bamboo/polypropylene composites[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2020, 5(4):87-92.
- [17] 陈雅君,毛小军,钱立军,等.二乙基次膦酸铝和OMMT在PLA中协同阻燃作用研究[J].*工程塑料应用*,2015,43(3):19-24.
Chen Yajun, Mao Xiaojun, Qian Lijun, et al. Synergistic effect between aluminum hypophosphite and OMMT in flame-retarded PLA[J]. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(3):19-24.
- [18] 周姗姗.新型磷氮阻燃剂的合成及其聚乳酸复合材料阻燃性的研究[D].天津:天津理工大学,2021.
Zhou Shanshan. Synthesis a new phosphorus-nitrogen-based flame retardant and study on the flame retardance of poly(lactic acid) composites[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2021.
- [19] 肖雄,叶文,许保云.磷氮阻燃剂/协效剂对PA9T的阻燃性、热稳定性的影响[J].*塑料科技*,2022,50(1):4-8.
Xiao Xiong, Ye Wen, Xu Baoyun. Effect of phosphorus nitrogen flame retardant/synergist on flame retardancy and thermal stability of PA9T[J]. *Plastics Science and Technology*, 2022, 50(1):4-8.
- [20] 董林峰. N-P协同阻燃剂的合成与应用[D].泰安:山东农业大学,2018.
Dong Linfeng. Synthesis and application of phosphorous-nitrogen containing heat-resistants[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2018.
- [21] Henri V, Baljinder K K, Mohammad R S. Flame retardancy index for thermoplastic composites[J]. *Polymers*, 2019, 11(3). DOI: 10.3390/polym11030407.