

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.09.024

烷基次膦酸盐/磷杂菲协效阻燃 PA66 性能的影响

许松江¹, 杨光², 祁钰昭¹, 向宇姝², 张道海¹, 宝冬梅¹, 杨照²

(1. 贵州民族大学化学工程学院, 贵阳 550025; 2. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014)

摘要: 为提高尼龙 66 (PA66) 的阻燃性能、热稳定性以及综合力学性能, 以二异丁基次膦酸铝盐 (APBA) 为阻燃剂, 9, 10-二氢-9, 10-二氧杂-10-磷菲-10-氧杂-2, 3-环氧丙烷 (DIDPO) 为协效剂, 通过熔融共混制备无卤阻燃 PA66 复合材料。并通过垂直燃烧测试 (UL94)、极限氧指数测试 (LOI)、热重 (TG) 分析仪以及扫描电子显微镜 (SEM) 等手段研究了材料的阻燃性能、热稳定性、力学性能及成炭性能。结果表明, 单独添加 APBA 阻燃剂时, 复合材料的 LOI 值和阻燃等级随着阻燃剂的增多而增加, 当 APBA 添加质量分数达到 15% 时, 其阻燃复合材料可通过 UL94 V-0 阻燃等级, LOI 值达到了 34.6%, 残炭量小于 1%, 显示其具有一定的气相阻燃作用, 但其力学性能较纯 PA66 有明显下降, 其中拉伸强度、弯曲强度、冲击强度分别下降了 22.31%, 3.15%, 24.00%。进一步研究发现: PA66/15% (APBA+DIDPO) (2:1) 复合材料的 UL94 垂直燃烧也可达 V-0 级, LOI 值为 35.4%; 残炭量高达 8.55%, 较 PA66/15% APBA 复合材料相比, 其拉伸强度、弯曲强度分别提高了 11.27%, 1.62%。说明 DIDPO 的加入, 提升了复合材料在凝聚相的阻燃作用, 有较好的协效阻燃作用, 且复配阻燃较单一阻燃复合材料的力学性能更加优异。

关键词: 尼龙 66; 二异丁基次膦酸铝盐; 9, 10-二氢-9, 10-二氧杂-10-磷菲-10-氧杂-2, 3-环氧丙烷; 复配; 阻燃性能
中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)09-0152-06

Effect of Alkyl Phosphonates/Phosphozapene on Synergistic Flame Retardant Properties of PA66

Xu Songjiang¹, Yang Guang², Qi Yuzhao¹, Xiang Yushu², Zhang Daohai¹, Bao Dongmei¹, Yang Zhao²

(1. School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Institute of Materials Industry Technology, Guiyang 550014, China)

Abstract : In order to improve the flame retardant, thermal stability and comprehensive mechanical properties of nylon 66 (PA66), halogen-free flame retardant PA66 composites were prepared by melt blending with aluminum diisobutylphosphinate (APBA) as flame retardant and 9, 10-dihydro-9, 10-dioxo-10-phosphaphenanthrene-10-oxa-2, 3-epoxypropane (DIDPO) as synergistic flame retardant. The flame retardant properties, thermal stability, mechanical properties and charring properties of the materials were studied by means of vertical combustion test (UL94), limiting oxygen index (LOI) test, thermogravimetric (TG) analyzer and scanning electron microscopy (SEM). The results show that when APBA flame retardant is added alone, the LOI value and flame retardant grade of the composite increase with the increase of flame retardant. When the addition amount of APBA reach 15%, the flame retardant composite could pass the UL94 V-0 flame retardant grade, the LOI value reach 34.6%, and the carbon residue is less than 1%, indicating that it has a certain gas phase flame retardant effect, but its mechanical properties are significantly lower than those of pure PA66. The tensile strength, bend strength and impact strength are decreased by 22.31%, 3.15% and 24.00%, respectively. Further study found that the UL94 vertical combustion of PA66/15% (APBA+DIDPO) (2:1) composites can also reach UL94 V-0 level, and the LOI value is 35.4%. Compared with PA66/15% APBA composites, the tensile and bend strength of PA66/15% APBA composites are increased by 11.27% and 1.62% respectively. It shows that the addition of DIDPO improves the flame retardant effect of the composite material in the condensed phase, has a good synergistic flame retardant effect, and the mechanical properties of the composite flame retardant composite are better than those of the single flame retardant composite.

Keywords : nylon 66 ; aluminum diisobutylphosphinate ; DIDPO ; compound ; flame retardant performance

基金项目: 国家自然科学基金项目(52163001, 51863004), 贵州省省级科技计划项目(CXTD[2021]005)

通信作者: 向宇姝, 副研究员, 主要从事阻燃剂的合成及阻燃材料开发应用; 杨照, 工程师, 主要从事聚合物改性研究

收稿日期: 2023-06-28

引用格式: 许松江, 杨光, 祁钰昭, 等. 烷基次膦酸盐/磷杂菲协效阻燃 PA66 性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(9): 152-157.

Xu Songjiang, Yang Guang, Qi Yuzhao, et al. Effect of alkyl phosphonates/phosphozapene on synergistic flame retardant properties of PA66 [J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(9): 152-157.

尼龙 66 (PA66)作为五大工程塑料之一,由于具有力学强度高、耐热性好,有较高的拉伸、压缩强度、耐化学腐蚀性、自润滑性等特点,被广泛应用于电力、交通运输、机械、国防等领域范围^[1-3]。但 PA66 燃烧过程中会生成大量浓烟、带火熔滴和有毒气体,会对人们的财产和生命造成巨大威胁,限制了它在机械、交通工具、建筑等行业中应用,因此 PA66 材料阻燃改性研究受到了人们的高度重视^[4]。

近年来烷基次膦酸盐和磷杂菲类阻燃剂作为环保型磷系阻燃剂,因其生烟性、毒性和腐蚀性均较低、阻燃性能优异以及环境友好等优点而被应用到阻燃复合材料中^[5-7]。烷基次膦酸盐阻燃剂具有独特的分子结构,不易发生水解,热稳定性好,同时其磷含量大,具备双重阻燃效果^[8-10]。目前已经商业化的德国克莱恩公司所研发的烷基次膦酸盐阻燃剂 ExolitOP 系列证实了烷基次膦酸盐类阻燃剂应用在 PA6 和 PA66 中有较好的阻燃效果^[11-12]。而 9,10-二氢-9,10-二氧杂-10-磷菲-10-氧杂-2,3-环氧丙烷(DIDOPO)含有环状刚性基团和 P—C 键,热稳定性高,受热后会使得聚合物脱水炭化,生成的炭层可有效隔绝热量和氧气,在凝聚相发挥阻燃作用^[13]。王欣欣等^[14]制备了 PA6/DIDOPO 复合材料,当添加量达到 12% 时,其复合材料阻燃等级达到 UL94 V-0,同时弯曲强度达到了 97 MPa,与纯 PA6 相比提升了 34.7%,说明 DIDOPO 在 PA6 中具有较好的成炭性能和力学性能,但关于烷基次膦酸盐和 DIDOPO 在 PA66 中的协效阻燃应用却鲜有报道。

因此,笔者将自制的二异丁基次膦酸铝(APBA)阻燃剂添加到 PA66 中,通过热失重(TG),垂直燃烧(UL94),极限氧指数(LOI)以及扫描电子显微镜(SEM)等测试研究其改性材料阻燃性能和力学性能,并选择以成炭能力优异的 DIDOPO 作为协效剂,进一步探索两者协效阻燃作用,期望获得综合性能良好的阻燃复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA66:101L,上海稳运塑化有限公司;

APBA:自制^[15];

DIDOPO:工业级,贵州恒煜新材料股份有限公司。

APBA 和 DIDOPO 结构式如图 1 所示。

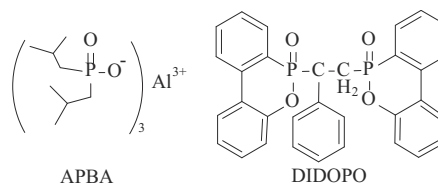


图 1 阻燃剂 APBA 和 DIDOPO 的结构式

1.2 主要设备及仪器

TG 分析仪: TG-55 型,美国 TA 公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司;

垂直燃烧试验仪: SH-300 型,广州信禾电子设备有限公司;

LOI 值测定仪: JF-3 型,南京江宁区分析仪器厂;

微机控制电子万能试验机: WDW-10C 型,上海华龙测试仪器公司;

摆锤式冲击试验机: ZBC1400-B 型,美斯特工业系统(中国)有限公司;

SEM: QUANTA FEG-250 型,美国 FEI 公司;

切粒机: PC-250 型,汕头市泰生塑料机械有限公司。

1.3 样品制备

将 PA66, APBA 及 DIDOPO 阻燃剂粉末放置真空干燥箱中,在 75 °C 条件下干燥 10 h。按照表 1 的配方将其均匀混合后,利用双螺杆挤出机进行挤出,随后过水冷却,将挤出物切粒放置在真空烘箱中,在 80 °C 条件下干燥 10 h。利用注塑成型机将复合材料分别注塑,得到垂直燃烧测试、LOI 测试和力学性能测试所用的标准样条,将标准样条放置 48 h,再进行 LOI 值、垂直燃烧、力学性能等测试表征,记录每一项实验结果所得数据;复合材料的挤出和注塑具体参数见表 2。

表 1 阻燃 PA66 复合材料的配方设计

编号	PA66	APBA	DIDOPO
纯 PA66	100	/	/
PA66/10%APBA	90	10	/
PA66/15%APBA	85	15	/
PA66/20%APBA	80	20	/
PA66/15%(APBA+DIDOPO)(3:1)	85	11.25	3.75
PA66/15%(APBA+DIDOPO)(2:1)	85	10	5
PA66/15%(APBA+DIDOPO)(1:1)	85	7.5	7.5
PA66/15%(APBA+DIDOPO)(1:2)	85	5	10
PA66/15%(APBA+DIDOPO)(1:3)	85	3.75	11.25

表2 复合材料的挤出和注塑参数

加工方式	一区~五区/℃	主机转速/(r·min ⁻¹)	喂料转速/(r·min ⁻¹)	保压压力/MPa	冷却时间/s
挤出	220,225,230,235,240	200	9		
注塑	225,230,235,240,245			10	10

1.4 性能测试与结构表征

TG分析:称取5~5.5 mg样品,升温速率10 °C/min,气体流速60 mL/min,氮气气氛,室温~700 °C。

UL94测试:按照GB/T 2408-2021,采用垂直燃烧测试仪测试材料的垂直燃烧等级,样条尺寸为(125±5) mm×(13.0±0.3) mm×(3.0±0.2) mm。

LOI测试:按照GB/T 2406.2-2009,采用全自动LOI测试仪测试材料的LOI值,样条尺寸为(80±5) mm×(10±0.5) mm×(4.0±0.25) mm。

SEM分析:采用SEM进行分析(以20 kV的加速电压对燃烧后的残炭断口表面进行真空喷金处理)。

力学性能测试:按照GB/T 1040.2-2006、GB/T 9341-2008以及GB/T 1843-2008进行拉伸、弯曲、冲击性能测试。拉伸速率设定为50 mm/min,弯曲速率设定为2 mm/min,缺口尺寸为2 mm。

2 结果与讨论

2.1 PA66及其复合材料的阻燃性能

纯PA66及其复合材料的LOI值和UL94测试结果见表3。通过实验结果发现,纯PA66的LOI值为26.2%,燃烧速度快,离火不能自熄,且燃烧时有融滴滴落引燃脱脂棉,属于易燃材料,阻燃等级为UL94 V-2级。随着APBA阻燃剂的增加,复合材料的LOI值逐渐增加,较纯PA66提升了29.0%,32.1%,36.6%,均达到难燃等级;且垂直燃烧结果也呈现相似的趋势,阻燃等级随着阻燃剂的增多而增加。当APBA添加量为15%时,就使材料能达到UL94 V-0级别,说明随着APBA添加量的增加,燃烧时间逐渐降低,LOI值明显上升,阻燃等级有所提升,能够有效提高PA66的阻燃性能。加入DIDOPO与APBA进行复配以后发现,其阻燃复合材料的燃烧时间(t_1+t_2)分别为59.09,52.8,11.22,3.22,0.96 s,燃烧时间逐渐缩短,对应LOI值整体呈上升趋势。实验数据表明:随着DIDOPO添加量的持续增加,会使复合材料的阻燃性能逐步下降,其原因可能是由于DIDOPO作为协效剂,添加量过多会造成团聚现象的发生,对其阻燃性能有一定影响^[6]。综合来

看,固定总添加量为15%的条件下,单一和复配阻燃剂在PA66中均具有较好的阻燃作用,但PA66/15%(APBA+DIDOPO)(2:1)的燃烧时间最短,LOI值最高,说明复配阻燃剂的阻燃效果优于单一阻燃剂,APBA与DIDOPO有良好的协效阻燃作用。

表3 PA66/APBA复合材料的LOI和UL94试验测试结果

试样	LOI/%	UL94等级(3.2 mm)	t_1 /s	t_2 /s	滴落
纯PA66	26.2	V-2	5.79	2.26	有
PA66/10%APBA	33.8	V-1	4.22	7.98	无
PA66/15%APBA	34.6	V-0	3.65	1.59	无
PA66/20%APBA	35.8	V-0	0.27	0.66	无
PA66/15%(APBA+DIDOPO)(3:1)	34.2	V-0	0.44	0.52	无
PA66/15%(APBA+DIDOPO)(2:1)	35.4	V-0	0.82	2.70	无
PA66/15%(APBA+DIDOPO)(1:1)	34.0	V-1	1.25	9.97	无
PA66/15%(APBA+DIDOPO)(1:2)	31.9	N. R.	5.61	47.19	有
PA66/15%(APBA+DIDOPO)(1:3)	28.8	N. R.	37.64	21.45	有

2.2 PA66及其复合材料的热稳定性能

此实验在氮气氛围下以10 °C/min的升温速率,对PA66及其复合材料进行TG分析,TG和DTG曲线图如图2所示。

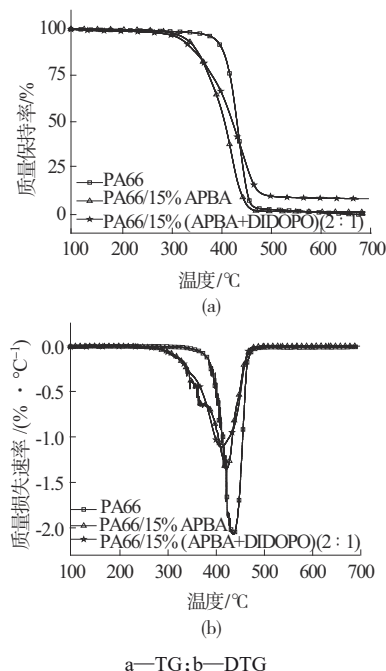


图2 PA66/APBA复合材料的TG和DTG图

表4为PA66/APBA复合材料在氮气氛围下的TG数据。从表4可以看出,纯PA66的 $T_{5\%}$ 为388.03 °C, T_{max} 为437.70 °C, R_{max} 为2.07%/°C,700 °C

下残炭量为0。添加APBA阻燃剂后,复合材料的 $T_{5\%}$ 较纯PA66分别降低了13.56%,15.20%,16.75%, $R_{\max}$ 分别降低了29.47%,34.30%,43.00%,残炭量无明显变化。说明阻燃剂的加入使材料的热分解温度提前,减缓了材料的热分解速率,且从残炭量可知,阻燃剂的加入基本没有改变PA66的热分解过程,大部分材料在高温过程中分解挥发到气相中。这可能是APBA阻燃剂优先分解,释放出的含磷自由基和化合物可与燃烧过程中产生的 $H\cdot$ 和 $HO\cdot$ 自由基反应,导致燃烧反应终止,在气相发挥阻燃作用^[10,14]。加入DIDOPO后,协效阻燃复合材料的 $T_{5\%}$ 和 $R_{\max}$ 下降更为明显,但残炭量显著提升。其中PA66/15%(APBA+DIDOPO)(2:1)复合材料的残炭量最高,达到了8.55%。这可能是DIDOPO在受热分解后会形成磷酸和偏磷酸,脱水生成聚偏磷酸使得聚合物脱水炭化,生成的炭层能够在聚合物表面有效隔绝热量和氧气,促进基体成炭,在凝聚相起到了阻碍热量和氧气传递的作用,使得复合阻燃材料在气相和凝聚相协效阻燃^[13]。但随着DIDOPO添加量的增多,其残炭量会逐渐降低,这可能因为DIDOPO作为协效剂在PA66的相容性较差,易出现团聚现象^[16],复合材料成炭能力有所下降;同时因为总添加量相同,APBA的添加量会逐渐减少,在气相阻燃能力下降,这与垂直燃烧结果一致。综合以上分析发现PA66/15%(APBA+DIDOPO)(2:1)复合材料为最佳复配比例的阻燃复合材料,具有良好的阻燃效果。

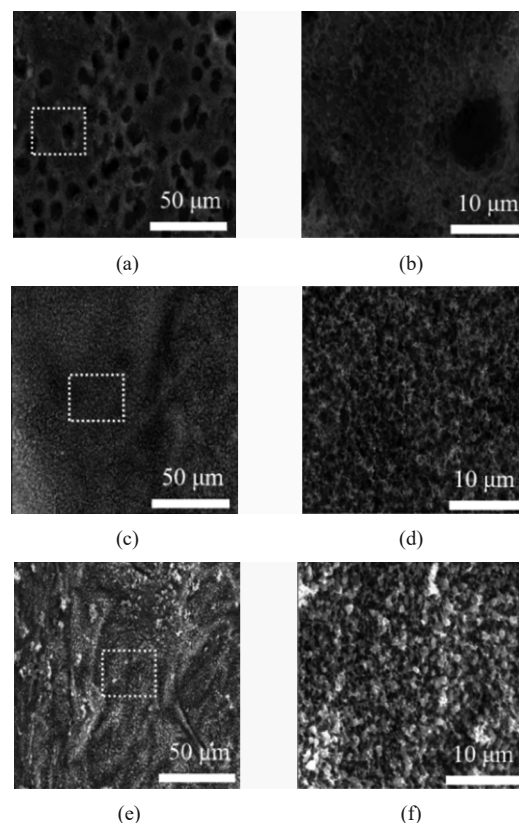
表4 PA66/APBA 复合材料在氮气氛围下的TG数据

试样	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$R_{\max}/(\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	700 $^{\circ}\text{C}$ 残炭量/%
纯PA66	388.03	437.70	2.07	0
APBA	317.40	373.30	1.05	0.97
PA66/10%APBA	335.41	429.07	1.46	0.065
PA66/15%APBA	329.05	422.89	1.36	0.07
PA66/20%APBA	323.03	420.53	1.18	0.06
PA66/15%(APBA+DIDOPO)(3:1)	318.96	413.37	1.14	4.56
PA66/15%(APBA+DIDOPO)(2:1)	317.88	410.24	1.03	8.55
PA66/15%(APBA+DIDOPO)(1:1)	334.10	413.37	1.09	5.66
PA66/15%(APBA+DIDOPO)(1:2)	331.00	440.78	0.75	6.62
PA66/15%(APBA+DIDOPO)(1:3)	332.00	414.49	0.91	4.00

注: $T_{5\%}$ 是起始分解温度, $T_{\max}$ 是最大分解温度, $R_{\max}$ 是最大热分解速率。

2.3 PA66及其复合材料的成炭分析

采用SEM对PA66及其复合材料生成的炭层(LOI测试后的残炭)进行微观形貌进行分析,见图3所示。图3a为纯PA66炭层照片,图3b为PA66/15%APBA复合材料炭层照片,图3c为PA66/15%(APBA+DIDOPO)(2:1)复合材料炭层照片。从图3可以看出,纯PA66燃烧后的炭层表面疏松多孔且不连续;PA66/15%APBA阻燃复合材料在燃烧后形成的炭层连续但较疏松,呈蜂窝孔状,隔热隔氧的效果一般;而复配的PA66/15%(APBA+DIDOPO)(2:1)阻燃复合材料燃烧后形成的炭层致密且连续。放大对比观察发现PA66/15%APBA阻燃复合材料炭层的形貌为小颗粒堆积炭层,而PA66/15%(APBA+DIDOPO)(2:1)阻燃复合材料炭层的形貌为片状堆积炭层。这充分地说明DIDOPO阻燃剂的添加提高了复合材料的残炭能力,与热重测试结果一致。因此,在两者复配后的阻燃样品中,APBA和DIDOPO阻燃剂能够协效阻燃PA66,在气相和凝聚相共同发挥阻燃作用,促进基材形成了更加致密规整的炭层结构,有更好阻隔屏障作用,进一步证实



a, b—纯PA66炭层;c, d—PA66/15% APBA 复合材料炭层;

e, f—PA66/15%(APBA+DIDOPO)(2:1)复合材料炭层

图3 PA66及其复合材料的SEM照片(左图 $\times 2\ 000$,右图 $\times 10\ 000$)

其在固相能发挥阻燃作用,所以有更好阻燃效果。

2.4 PA66及其复合材料的力学性能

PA66及其复合材料的力学测试数据如图4所示。由图4可知,纯PA66拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别为78.0、89.0 MPa和10.0 kJ/m²。添加APBA阻燃剂后,与纯PA66相比,其力学性能明显下降,拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度分别下降22.31%, 3.15%, 24.00%。而PA66/15%(APBA+DIDPO)(2:1)复合材料的力学性能虽然较纯PA66略微下降,但是较PA66/15%APBA复合材料相比,拉伸强度、弯曲强度分别提高了11.27%, 1.62%, 缺口冲击强度有所下降。PA66/15%(APBA+DIDPO)(2:1)复合材料的拉伸、弯曲强度均比PA66/15%APBA的复合材料高,可能是由于DIDPO和聚酰胺分子间的极性键发生交联反应以及P—C键作用,使其拉伸、弯曲强度有所增加,并且添加一定量的DIDPO阻燃剂后,该材料也会因其添加而产生有一定的增塑作用,也会导致其拉伸、弯曲强度的提升。PA66复合材料的缺口冲击强度下降的原因可能是因为阻燃剂的复配在PA66基体中的分散效果不好,发生了团聚现象,导致材料产生一定的缺陷,从而减弱了材料的弯曲强度^[17]。以上分析证实了APBA+DIDPO复配体系中最优配比(2:1)在兼顾阻燃性能的同时,又能进一步提升其拉伸和弯曲强度,具有良好的协效阻燃作用,为复合材料的实际应用提供了一定借鉴意义。

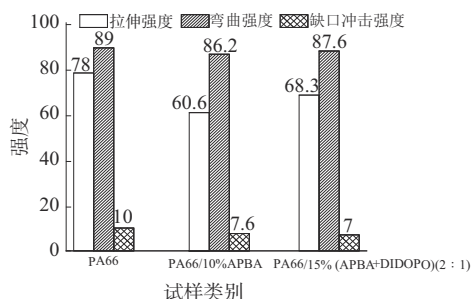


图4 PA66及其复合材料的力学性能

3 结论

将阻燃剂APBA和(APBA+DIDPO)分别添加至PA66中制备8种阻燃复合材料,对比研究了PA66及其复合材料热稳定性、阻燃性能以及力学等性能的影响,探究其阻燃规律。其结论如下:

(1)当阻燃剂APBA的添加量为15%时,复合材料的LOI值比PA66提高了32.06%,达到了34.6%。

阻燃等级达到UL94 V-0,主要在气相发挥阻燃作用;与纯PA66相比,其力学性能明显下降,其中拉伸强度、弯曲强度、冲击强度分别下降了22.31%, 3.15%, 24.00%。

(2)加入DIDPO后,PA66/15%(APBA+DIDPO)(2:1)复合材料的阻燃等级达到UL94 V-0,LOI值高达35.4%;其成炭性能也有显著提升,在气相和凝聚相共同发挥阻燃作用,综合力学性能也有所改善,说明两者复配在PA66中具有良好的协效作用。

参考文献

- [1] Wang W G, Wang F, Li H, et al. Synthesis of phosphorus-nitrogen hybrid flame retardant and investigation of its efficient flame-retardant behavior in PA6/PA66[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 140(8). DOI:10.1002/app.53536.
- [2] Lyu W Y, Lyu J, Zhu C B, et al. Thermal stabilities and flame retardancy of polyamide 66 prepared by in situ loading of amino-functionalized polyphosphazene microspheres[J]. Polymers, 2022, 15(1). DOI:10.3390/polym15010218.
- [3] Guo S Z, Bao M, Ni X Y. The synthesis of meltable and highly thermostable triazine-DOPO flame retardant and its application in PA66[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 32(2):815-828.
- [4] 冯建立,王学军. PA66阻燃改性研究进展[J]. 塑料工业, 2023, 51(1):23-29.
Feng J L, Wang X J. Research progress on flame retardant modified polyamide PA66[J]. Plastics Industry, 2023, 51(1):23-29.
- [5] 李珊珊,乔辉,张杰,等. 烷基次膦酸盐在PET材料中的阻燃性能[J]. 塑料, 2018, 47(2):1-10.
Li S S, Qiao H, Zhang J, et al. Flame retardant properties of alkyl phosphinate acid salts in PET materials[J]. Plastics, 2018, 47(2):1-10.
- [6] 朱德振. 基于烷基次膦酸盐的阻燃PA6和PA66纤维制备及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
Zhu D Z. Preparation and performance of flame retardant polyamide6 and 6, 6 fibers based on metal salts of alkylphosphinate[D]. Shanghai: Donghua University, 2017.
- [7] 许磊. 绿色环保二烷基次膦酸盐阻燃剂的合成及其应用研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
Xu L. Study on the synthesis and application of environment-friendly dialkyl phosphinate acid aluminum flame retardant [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2017.
- [8] Braun U, Scharrel B, Fichera M. 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(8):1 528-1 545.
- [9] 郑剑波. 新型高聚磷氮阻燃剂的合成及应用研究[D]. 苏州: 苏州

- 科技学院,2014.
- Zheng J B. Synthesis and application of new polymer phosphorus-nitrogen flame retardants[D]. Suzhou: Suzhou Institute of Science and Technology,2014.
- [10] 钟宏波,向宇姝,金松,等. 异丁基次磷酸铝的热降解和裂解行为分析[J]. 塑料科技,2018,46(10):104–107.
- Zhong H B, Xiang Y S, Jin S, et al. Thermal degradation and pyrolysis behavior of aluminum mono-isobutylphosphite[J]. *Plastics Technology*,2018,46(10):104–107.
- [11] Velencoso M, Battig A, Markwart J, et al. Molecular firefighting-how modern phosphorus chemistry can help solve the challenge of flame retardancy[J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*,2018,57(33):10 450–10 467.
- [12] Wilke A, Langfeld K, Ulmer B, et al. Halogen-free multicomponent flame retardant thermoplastic styrene-ethylene-butylene-styrene elastomers based on ammonium polyphosphate – expandable graphite synergy[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*,2017,56(29):8 251–8 263.
- [13] 徐文静,龙丽娟,徐国敏,等. DOPO 衍生物/聚乳酸复合材料的热降解、阻燃及力学性能[J]. 复合材料学报,2021,38(9):2 841–2 854.
- Xu W J, Long L J, Xu G M, et al. Thermal degradation, flame retardancy and mechanical properties of DOPO derivatives/poly(lactic acid) composites[J]. *Journal of Composites*,2021,38(9):2 841–2 854.
- [14] 王欣欣,何文涛,徐国敏,等. 氨基碳纳米管/DOPO 衍生物的协效阻燃及其对尼龙 6 性能的影响[J]. 高分子学报,2019,50(4):419–428.
- Wang X X, He W T, Xu G M, et al. Synergistic flame retardancy of amine-based multi-walled carbon nanotubes/DOPO derivatives and its effect on the properties of nylon 6[J]. *Journal of Macromolecules*,2019,50(4):419–428.
- [15] 金松,向宇姝,于杰,等. 一种新型烷基磷系阻燃剂的合成及其在尼龙 6 中的应用[J]. 塑料工业,2017,45(1):9–13.
- Jin S, Xiang Y S, Yu J, et al. Synthesis of a novel alkyl-substituted phosphinate and its application in PA6[J]. *Plastic Industry*,2017,45(1):9–13.
- [16] Gao J, He W T, Xiang Y S, et al. Terminal group effects of DOPO-conjugated flame retardant on polyamide 6: Thermal stability, flame retardancy and mechanical performances[J]. *Frontiers in Chemistry*,2022,10. DOI:10.3389/fchem.2022.1002569.
- [17] Zhang D H, Shang X Y, Luo J Y, et al. Flame retardancy properties and rheological behavior of PP/DiDOPO conjugated flame retardant composites[J]. *Frontiers in Chemistry*,2022,10. DOI:10.3389/fchem.2022.933716.