

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.12.026

二乙基次磷酸铝在增强聚酰胺体系中的阻燃机理

陶四平, 索倩倩, 张现军

(天津金发新材料有限公司, 天津 300300)

摘要: 通过锥形量热、垂直燃烧、热重分析、傅立叶变换红外光谱以及扫描电子显微镜探究了二乙基次磷酸铝 (AlPi) 在增强聚酰胺体系中的阻燃机理。结果表明, PA66/AlPi、PA6T/AlPi、PA10T/AlPi 三种体系的凝聚相成炭能力顺序为 PA6T/AlPi > PA10T/AlPi > PA66/AlPi, 气相捕捉自由基能力顺序为 PA66/AlPi > PA6T/AlPi > PA10T/AlPi。阻燃性能主要受树脂与 AlPi 的降解温度是否匹配, 树脂结构的酰胺基团含量以及苯环含量的影响, 且影响因素间相互制约。同时明确其阻燃机理: 表面主要发生热氧降解, 形成磷酸盐和芳香族物质的炭层, 进而起到凝固相阻燃的作用; 内部以热降解为主形成磷酸盐的同时有 AlPi 气体挥发, 起到气相阻燃的作用。

关键词: 二乙基次磷酸铝; 聚酰胺; 凝聚相; 气相; 阻燃机理

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)12-0133-07

Flame Retardant Mechanism of Aluminium Dipropylphosphinate in Reinforced Polyamide System

Tao Siping, Suo Qianqian, Zhang Xianjun

(Tianjin Kingfa New Material Co. Ltd, Tianjin 300300, China)

Abstract: The flame retardant mechanism of aluminum dipropylphosphinate (AlPi) in reinforced polyamide system was studied by cone calorimetry, vertical combustion, TGA, FTIR and SEM. The results show that the coalescence ability of PA66/AlPi, PA6T/AlPi, PA10T/AlPi is PA6T/AlPi > PA10T/AlPi > PA66/AlPi, and the ability of capturing free radicals in gas phase is PA66/AlPi > PA6T/AlPi > PA10T/AlPi. The main influencing factors of flame retardant performance are whether the degradation temperature of resin and AlPi is matched, the content of amide group of resin structure and its own benzene ring, and the influencing factors are mutually restricted. At the same time, the flame-retardant mechanism is clarified: thermal oxygen degradation mainly occurs on the surface, forming the carbon layer of phosphate and aromatic substances, and then playing the role of flame-retardant in the solidification phase; thermal degradation takes place in the interior, forming the phosphate, and volatilization of AlPi gas, which plays the role of gas-phase flame-retardant.

Keywords: aluminum dipropylphosphinate; polyamide; solidification phase; gas phase; flame retardant mechanism

聚酰胺 (PA) 俗称尼龙, 因其在力学性能、化学性能、热性能方面具有突出的特点, 广泛应用于电子电器、家电、体育器材等领域, 是目前使用量最大的工程塑料之一^[1]。但是随着科技的发展与生活水平的提高, 各领域对塑料材料性能的要求也逐步提升, 其中高温阻燃 PA 的市场需求急剧扩大。其因具有优异的耐高温、耐磨、耐疲劳、高强度、低吸水率等优异性能, 在航天航空、汽车等特殊领域具有广阔的应用前景。目前工业化的高温 PA 产品有 PA46, 聚对苯二甲酰己二胺 (PA6T)、聚对苯二甲酰壬二胺

(PA9T)、聚对苯二甲酰癸二胺 (PA10T) 等^[2]。

在不同的高温阻燃 PA 产品中, 阻燃剂普遍使用的是一种高效的磷系阻燃剂——二乙基次磷酸盐, 得益于它的耐高温性高达 330℃, 适用于高温尼龙的无卤阻燃^[3]。而针对不同 PA 体系进行阻燃机理的研究层出不穷, 例如 PA66/二乙基次磷酸铝 (AlPi) 的气相阻燃机理、PA6T/DT (杜邦公司商业化产品, DT 是脂肪族链上含有取代甲基) 的凝聚相阻燃机理等^[4-7]。但是却少有针对 AlPi 在增强 PA 体系中的阻燃机理的研究, 以及探究其影响阻燃性

通信作者: 陶四平, 高级工程师, 主要从事高分子复合材料、高性能功能材料改性与应用研究 E-mail: Taosiping@kingfa.com

收稿日期: 2020-10-14

引用格式: 陶四平, 索倩倩, 张现军. 二乙基次磷酸铝在增强聚酰胺体系中的阻燃机理 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(12): 133-139.

Tao Siping, Suo Qianqian, Zhang Xianjun. Flame retardant mechanism of aluminium dipropylphosphinate in reinforced polyamide system[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(12): 133-139.

能的因素,致使每开发一个新的 PA 产品就要重新研究该体系的阻燃机理,无疑是新型 PA 产品发展的重大阻碍。所以笔者旨在探索 AlPi 对增强 PA 体系的阻燃机理,提出其燃烧模型,为新型阻燃 PA 产品的开发提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

AlPi : Exolit OP1230, 克莱恩公司;

PA66 : 金发科技股份有限公司;

PA6T : 金发科技股份有限公司;

PA10T : 金发科技股份有限公司;

玻璃纤维: 市售;

N₂, O₂ : 纯度 99.999%, 华明气体公司。

1.2 仪器与设备

热重 (TG) 分析仪: TG209F3 型, 德国耐驰仪器制造有限公司;

锥形量热仪: FTT0007 型, 英国 FTT 公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: NICOLET IS10 型, 赛默飞世尔科技公司;

扫描电子显微镜 (SEM) : S-3400N 型, 日本日立公司;

双螺杆挤出机: STS35 型, 科倍隆机械有限公司;

注塑机: MA900II / 260 型, 海天塑机集团有限公司。

1.3 试样制备

将质量分数 70% 的 PA66 与质量分数 30% 的玻纤通过挤出机进行挤出造粒, 后续将其混合物料称为 PA66。

将质量分数 52% 的 PA66、质量分数 18% 的 AlPi、质量分数 30% 的玻纤通过挤出机进行挤出造粒, 后续将其混合物料称为 PA66 / AlPi。

将质量分数 38.5% 的 PA6T、质量分数 31.5 % 的 PA66 与质量分数 30% 的玻纤通过挤出机进行挤出造粒, 后续将其混合物料称为 PA6T。

将质量分数 28.6% PA6T、质量分数 23.4% 的 PA66、质量分数 18% 的 AlPi 与质量分数 30% 的玻纤通过挤出机进行挤出造粒, 后续将其混合物料称为 PA6T / AlPi。

将质量分数 59.5% 的 PA10T、质量分数 10.5% 的 PA66 与质量分数 30% 的玻纤通过挤出机进行挤出造粒, 后续将其混合物料称为 PA10T。

将质量分数 44.2% 的 PA10T、质量分数 7.8%

的 PA66、质量分数 18% 的 AlPi、质量分数 30% 的玻纤通过挤出机进行挤出造粒, 后续将其混合物料称为 PA10T / AlPi。

造粒完成后, 将粒料烘干, 分别用注塑机注塑成标准试样。

1.4 性能测试与表征

TG 测试: 称取 5 ~ 10 mg 样品, 分别在 N₂ 和空气的气氛下以 10 K / min 的升温速率从 40℃ 升到 750℃; 在 N₂ 气氛下, 分别以 2, 5, 20 K / min 与 40 K / min 的升温速率从 40℃ 升到 750℃。

锥形量热仪测试: 在 35 kW² 的热辐照功率下进行锥形量热仪测试, 并用锥形量热仪专用软件和 Origin 软件进行数据处理与分析。

SEM 表征: 对锥形量热仪测试后的试样经喷金后用 SEM 观察炭层的形貌。

FTIR 表征: 对锥形量热仪测试后的炭层进行 FTIR 分析测试。

垂直燃烧测试: 依据 UL 94: 2014 标准对厚度为 1.5 mm 和 0.75 mm 的样条进行垂直燃烧测试。

2 结果与讨论

2.1 AlPi 的降解

为了探究 AlPi 在不同结构增强 PA 体系中的阻燃机理, 首先需要了解 AlPi 的降解, 因此分别对 AlPi 进行了不同气氛以及不同的升温速率的 TG 分析试验。

(1) AlPi 在不同气氛下的降解。

图 1 为 AlPi 在不同气氛下的 TG 与 DTG 曲线。

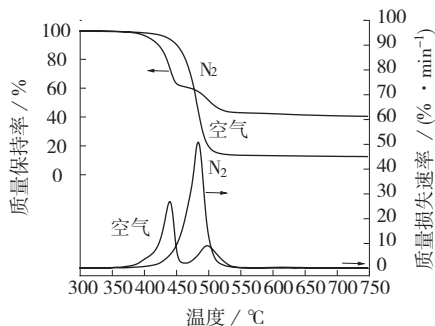


图 1 AlPi 在不同气氛下的 TG 与 DTG 曲线

由图 1 可看出, AlPi 在空气气氛下的起始降解温度比在 N₂ 气氛下明显降低, 且灰分增加, 是因为在 N₂ 气氛下 AlPi 除了降解为磷酸铝以外还有部分以次磷酸的形式挥发, 而在空气下的热氧降解的第一个降解阶段是 AlPi 降解为炭质层、磷酸铝和磷酸酯, 第二个阶段是炭质层进一步氧化为芳香族的炭层^[8-9]。

(2) AlPi 在不同升温速率下的降解。

图2为AlPi在不同升温速率下的TG与DTG曲线。由图2可看出,升温速率越低,起始降解温度和DTG峰值越低,质量保持率越高。这是因为AlPi更多分解为 AlPO_4 ,使炭层增加,而升温速率升高,AlPi更多的挥发为次磷酸,使质量保持率下降,表明AlPi的降解温度低于挥发温度,且低升温速率有利于减少挥发增加灰分。

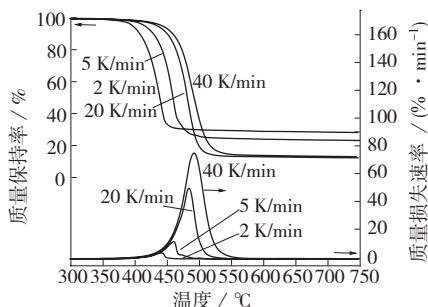
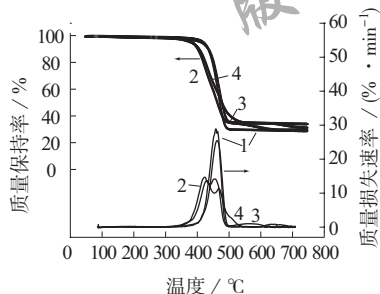


图2 AlPi在不同升温速率下的TG与DTG曲线

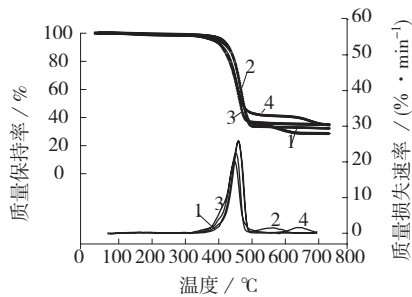
2.2 AlPi在不同结构增强PA体系中的降解

为了探究AlPi在不同结构增强PA体系中的降解,分别对PA66, PA66/AlPi, PA6T, PA6T/AlPi, PA10T, PA10T/AlPi在 N_2 和空气气氛下进行TG分析。图3~图5分别为PA66与PA66/AlPi, PA6T与PA6T/AlPi, PA10T与PA10T/AlPi在不同气氛下的TG与DTG曲线。



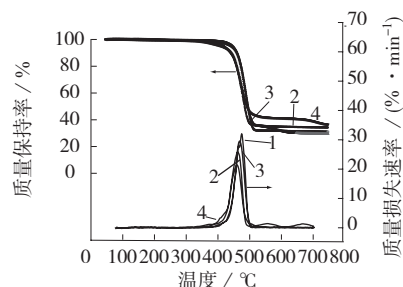
1—PA66- N_2 ; 3—PA66-空气;
2—PA66/AlPi- N_2 ; 4—PA66/AlPi-空气

图3 PA66, PA66/AlPi在不同气氛下的TG与DTG曲线



1—PA6T- N_2 ; 2—PA6T-空气;
3—PA6T/AlPi- N_2 ; 4—PA6T/AlPi-空气

图4 PA6T, PA6T/AlPi在不同气氛下的TG与DTG曲线



1—PA10T- N_2 ; 3—PA10T-空气;
2—PA10T/AlPi- N_2 ; 4—PA10T/AlPi-空气

图5 PA10T, PA10T/AlPi在不同气氛下的TG与DTG曲线

由图3~图5可看出,在 N_2 和空气气氛下,向PA66, PA6T与PA10T加入AlPi都会使起始降解温度降低,且在空气气氛下的起始降解温度低于在 N_2 气氛下的起始降解温度;在相同气氛下加入AlPi后起始降解温度顺序为PA66/AlPi < PA6T/AlPi < PA10T/AlPi。其次在空气气氛下,不论是三种树脂还是三种树脂体系分别与AlPi的共混体系,其热氧降解过程中,被烧焦的聚合物都会进一步氧化,因此TG曲线均呈现两个降解阶段。还可以看出,PA6T/AlPi和PA10T/AlPi的热氧降解形成的灰分均多于热降解,这是由于在氧气的环境下,更多AlPi被氧化成磷酸铝,而磷酸盐能够与PA的降解产物交联。

2.3 锥形量热仪测试分析

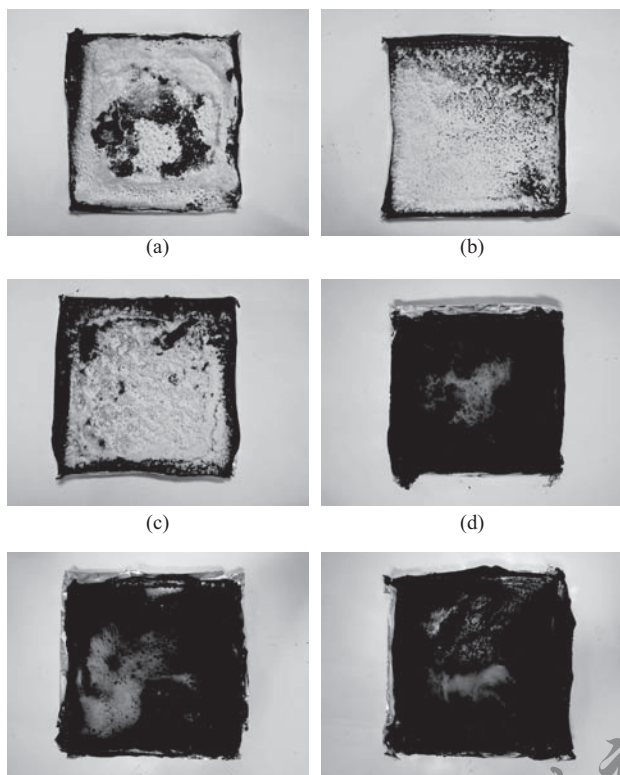
为了探究不同PA树脂的燃烧行为,分别对PA66, PA6T与PA10T三种树脂体系以及加入AlPi后的PA66/AlPi, PA6T/AlPi与PA10T/AlPi三种体系进行了锥形量热燃烧测试。

(1) 锥形量热仪测试后炭层的分析。

图6为PA66, PA66/AlPi, PA6T, PA6T/AlPi, PA10T与PA10T/AlPi六种体系进行锥形量热燃烧测试后的样品图片。从试样燃烧后的表观形貌可以看出,未加AlPi时PA66, PA6T与PA10T三种树脂体系均未有炭层形成,加入AlPi后三种体系均有炭层形成。图7为六种体系进行锥形量热测试后的样品侧面图。从图7看出,PA66, PA6T, PA10T加入AlPi后的炭层膨胀情况可以看出,PA6T/AlPi和PA10T/AlPi的膨胀情况好于PA66/AlPi。

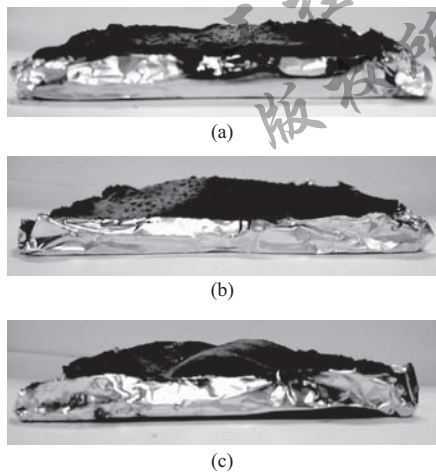
为进一步观察三种PA的阻燃体系炭层形貌,分别对PA66/AlPi, PA6T/AlPi与PA10T/AlPi锥形量热燃烧测试后样品的炭层表面和侧面进行SEM测试,如图8所示。

从图8可以看出,炭层的致密程度顺序为



(e)a—PA66 ; b—PA6T ; c—PA10T ; (f)
d—PA66 / AIPi ; e—PA6T / AIPi ; f—PA10T / AIPi

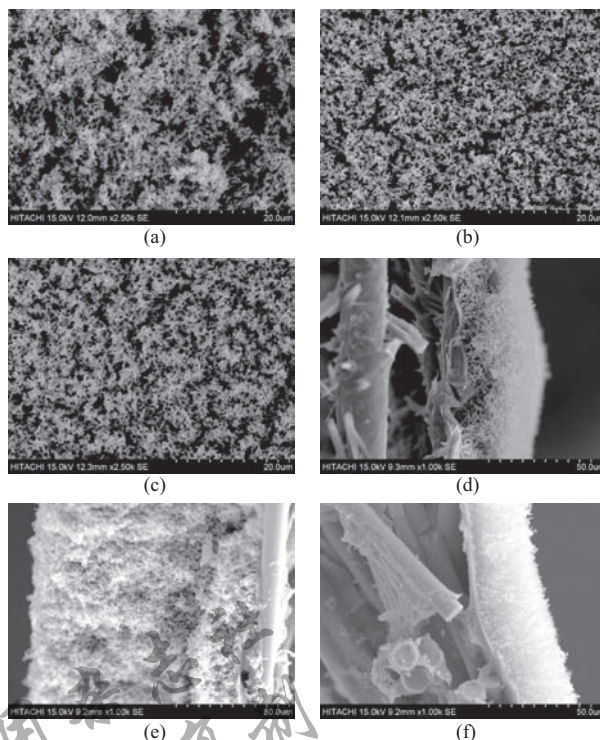
图6 锥形量热仪测试后的样品照片



a—PA66 / AIPi ; b—PA6T / AIPi ; c—PA10T / AIPi

图7 锥形量热仪测试后的样品侧面图

PA6T / AIPi > PA10T / AIPi > PA66 / AIPi, 侧面 SEM 照片中可以看出, PA6T / AIPi 的炭层厚度明显高于 PA10T / AIPi 和 PA66 / AIPi。这是受苯环不饱和度影响。苯环的不饱和度越高,越有利于凝聚成炭,三种树脂相同质量树脂的苯环含量 PA66 / AIPi : PA6T / AIPi : PA10T / AIPi = 0 : 1 : 1.26, 导致 PA66 / AIPi 阻燃体系的灰分含量较低,并且炭层的质量较差,是树脂主链不含苯环的缘故^[5]。PA10T / AIPi 的成炭能力低于 PA6T / AIPi 部分原



a—PA66 / AIPi 表面; b—PA6T / AIPi 表面; c—PA10T / AIPi 表面;
d—PA66 / AIPi 侧面; e—PA6T / AIPi 侧面; f—PA10T / AIPi 侧面

图8 炭层表面及侧面的 SEM 照片

因取决于 PA10T 与 AIPi 混合后的降解温度偏高,不利于交联成炭反应的进行。

(2) 锥形量热仪测试数据分析。

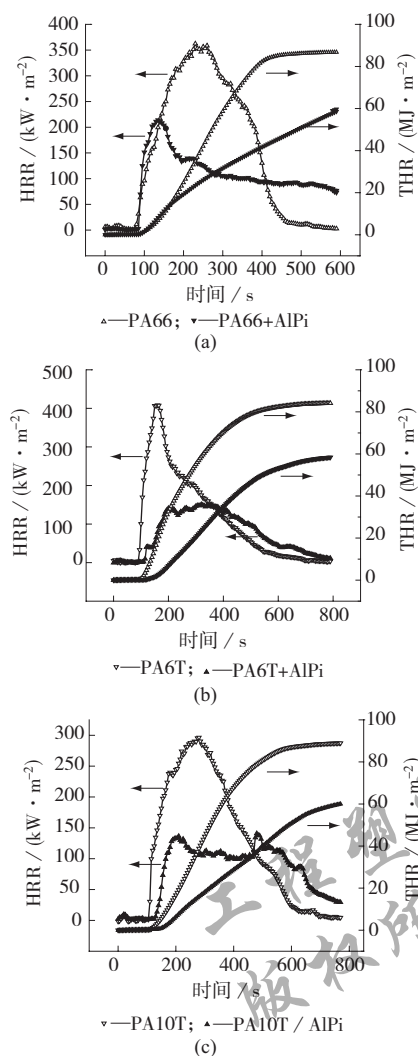
为了探究不同增强结构 PA 体系的阻燃机理,分别对 PA66 与 PA66 / AIPi, PA6T 与 PA6T / AIPi, PA10T 与 PA10T / AIPi 六种树脂体系进行锥形量热测试。表 1 为锥形量热仪测试数据。

表1 锥形量热仪测试数据

体系	TTI/ s	PHRR/ (kW · m ⁻²)	THR/ (MJ · m ⁻²)	MLR 峰值/ (g · s ⁻¹)	质量保持 率/%
PA66	63	362.43	86.5	0.137	31.1
PA66 / AIPi	76	213.90	72.9	0.106	37.5
PA6T	81	408.38	84	0.228	30.4
PA6T / AIPi	105	150.93	59.5	0.122	37.9
PA10T	97	296.43	88.8	0.126	32.6
PA10T / AIPi	122	140.94	67	0.092	37.3

注: TTI 为点燃时间; PHRR 为热释放速率峰值; THR 为累计释热; MLR 为质量损失速率。

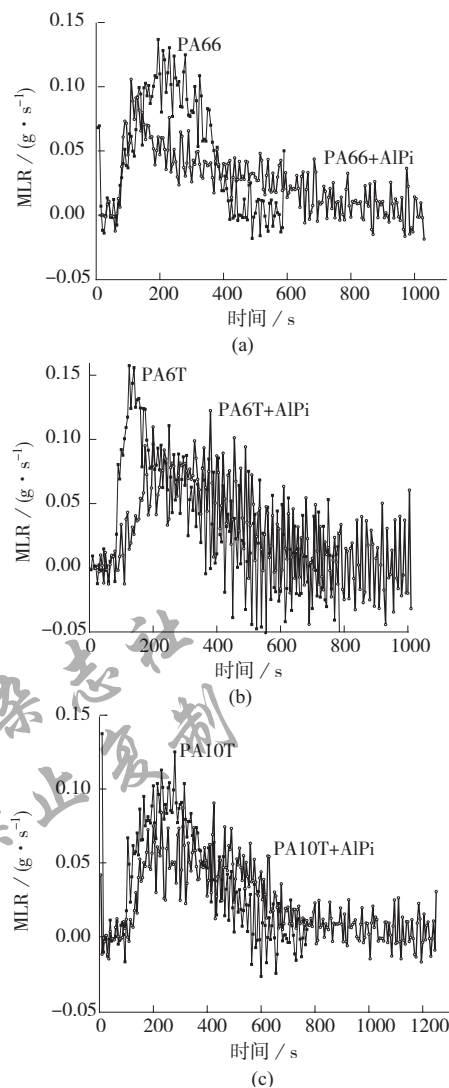
图 9 为六种体系进行锥形量热测试的热释放速率 (HRR) 与 THR 曲线。图 10 为六种体系进行锥形量热仪测试的及 MLR 曲线。从表 1 可看出, PA66, PA6T 与 PA10T 三种树脂体系加入 AIPi 后的 PHRR 明显降低, 质量保持率增加, TTI 明显延长, 且三种树脂体系的 TTI 顺序为 PA66 / AIPi < PA6T / AIPi < PA10T / AIPi, 该趋势与降解温



a—PA66 体系; b—PA6T 体系; c—PA10T 体系

图9 锥形量热仪测试的HRR与THR曲线

度相一致。除此之外 PA66, PA6T 与 PA10T 加入 AlPi 后, PHRR 较未加入 AlPi 时分别降低了 41%, 63%, 52%。从图 9 与图 10 可以看出, PA66, PA6T, PA10T 三种树脂加入 AlPi 后 HRR 和 THR 以及 MLR 均呈明显下降的趋势, 且 MLR 和 HRR 曲线相似, MLR 和 HRR 逐渐增加后呈平滑下降趋势^[10]。可见加入 AlPi 对 PA66, PA6T, PA10T 均可起到阻燃效果, 对 PA6T 的阻燃效果最好, 这与锥形量热仪测试后样品炭层的分析相一致。



a—PA66 体系; b—PA6T 体系; c—PA10T 体系

图10 锥形量热仪测试的MLR曲线

表 2 为 PA66 与 PA66/AlPi, PA6T 与 PA6T/AlPi, PA10T 与 PA10T/AlPi 六种体系进行锥形量热测试后气相阻燃相关测试数据。其中 THE 为试验结束时的累计释放热, TML 为总的质量损失, THE/TML 表征挥发物燃烧的燃烧效率, 该值的降低表示火焰的抑制或燃料的稀释^[11]。TSR 为烟的总释放量, TSR/TML 表征烟的生成速率。TCOR 为 CO 的总释放量, TCOR/TML 表征 CO 的生成速率。而烟和 CO 是烃类不完全燃烧产生的碳离子, 是气相燃烧过程

表2 锥形量热仪测试后气相阻燃相关数据

体系	THE/(MJ·m ⁻²)	TML/g	TSR/L	TCOR/g	(THE/TML)/(MJ·m ⁻² ·g ⁻¹)	(TSR/TML)/g ⁻¹	(TCOR/TML)/(g·g ⁻¹)
PA66	86.5	27.00	1105	0.625	3.20	40.92	0.023
PA66/AlPi	72.9	27.1	2142.3	2.27	2.69	79.05	0.084
PA6T	84	28.2	1994.8	1.057	2.98	69.26	0.037
PA6T/AlPi	59.5	28.3	3228.2	2.621	2.10	114.07	0.093
PA10T	88.8	29.0	2336.8	1.181	3.06	80.58	0.041
PA10T/AlPi	67	29.8	2690.6	2.828	2.24	90.29	0.095

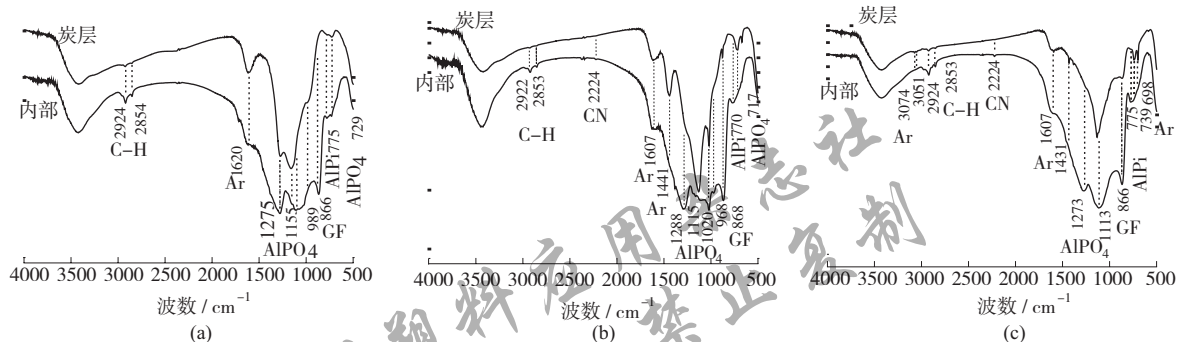
的产物,其释放量的增加是由抑制氧化过程引起的^[12]。从表2可看出,加入 AlPi 后使 PA66, PA6T 和 PA10T 的 THE/TML 较未添加前分别降低了 15.9%, 29.5% 和 26.8%, TSR/TML 分别提高了 93.2%, 64.7% 和 12.1%, TCOR/TML 提高了 265.2%、151.4% 和 131.7%。

所以通过数据比对 AlPi 在三种 PA 体系中的气相捕捉自由基能力顺序为 PA66/AlPi > PA6T/AlPi > PA10T/AlPi; 之所以 PA66/AlPi 的气相阻燃最优,是因为 PA66 与 AlPi 共混后降解温度明显降低,有利于 AlPi 与 PA66 之间反应产生二乙基次磷酸,产生较强的气相阻燃效果。另外还受树脂结构中酰

胺基团含量的影响。三种树脂相同质量的酰胺基团含量比例为 PA66/AlPi : PA6T/AlPi : PA10T/AlPi = 1.29 : 1.239 : 1, 而酰胺基团的存在有利于树脂与 AlPi 发生相互反应而产生阻燃作用^[13]。所以导致 PA66/AlPi 体系的气相阻燃能力优于其它两种体系。

(3) 灰分 FTIR 分析。

针对 PA66/AlPi、PA6T/AlPi、PA10T/AlPi 三种树脂锥形量热测试后的外部炭层及内部灰分进行 FTIR 测试,测试结果见图 11。从图 11 可以看出,炭层外部 1620 cm⁻¹ 为芳香族苯环 (β_2) 的碳,且峰明显大于内部炭层,说明外部炭层主要是热氧降解,



a—PA66/AlPi; b—PA6T/AlPi; c—PA10T/AlPi

图 11 灰分的 FTIR 图谱

内部为热降解。且 2924 cm⁻¹ 为 C—H 特征吸收峰,峰内部炭层的 C—H 特征吸收峰明显大于外部炭层,这是由于内部未完全燃烧所致。

2.4 垂直燃烧测试分析

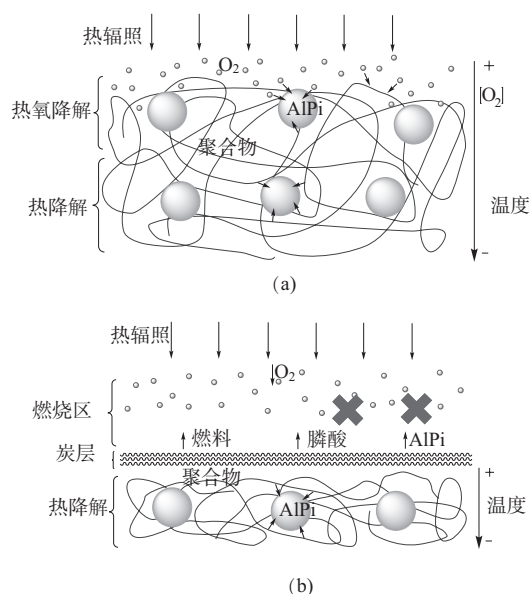
表 3 为 PA66/AlPi, PA6T/AlPi, PA10T/AlPi 三种体系垂直燃烧测试的结果。从测试结果可以看出, PA66/AlPi 虽然是以气相阻燃为主,但是因为形成的炭层厚度和致密程度均不如 PA6T/AlPi 和 PA10T/AlPi 体系,致使 PA66/AlPi 的燃烧等级为 UL 94 V-1 级,而 PA6T/AlPi 和 PA10T/AlPi 的燃烧等级为 UL 94 V-0 级,该结果也直接说明阻燃效果是气相阻燃与凝固相阻燃共同作用的结果。

表 3 垂直燃烧测试结果

试样厚度/mm	PA66/AlPi	PA6T/AlPi	PA10T/AlPi
1.5	V-1	V-0	V-0
0.75	V-1	V-0	V-0

2.5 阻燃机理

通过上述分析可以得到, AlPi 在增强 PA 体系中的燃烧过程示意图如图 12 所示。热氧降解决定了表面炭层的质量。AlPi 对氧气很敏感,空气气氛下易交联成炭。在点燃前,试样表面处于空气的氛围,所以试样表面发生热氧降解,生成磷酸铝或磷酸



a—点燃前; b—点燃后

图 12 燃烧过程示意图

酯,之后与 PA 的降解产物发生交联进一步氧化为芳香族的炭层,起到固相阻燃的作用,因此炭层质量决定了凝聚相阻燃的强弱。因热氧降解需要氧气参与,故只发生在样品表面,样品被点燃后不再发生。

因此样品内部发生热降解,产生二乙基次膦酸等物质进行气相阻燃,因此热降解过程决定了气相阻燃的强弱^[14-16]。凝聚相成炭能力顺序为 PA6T / AlPi > PA10T / AlPi > PA66 / AlPi,气相捕捉自由基能力顺序为 PA66 / AlPi > PA6T / AlPi > PA10T / AlPi,但是阻燃效果是上述两种能力的综合作用,所以通过上述研究,有针对性的去改善增强聚酰胺体系的阻燃性能。

3 结论

(1) 通过对 PA66 / AlPi, PA6T / AlPi, PA10T / AlPi 三种体系进行阻燃性能探究,得出其凝聚相成炭能力顺序为 PA6T / AlPi > PA10T / AlPi > PA66 / AlPi,气相捕捉自由基能力顺序为 PA66 / AlPi > PA6T / AlPi > PA10T / AlPi。

(2) 增强 PA / AlPi 体系是否具有高效的阻燃性能受树脂与 AlPi 的降解温度是否匹配、树脂结构的酰胺基团含量以及苯环含量的影响,且影响因素间相互制约。

(3) 燃烧过程中,表面主要发生热氧降解,形成磷酸盐和芳香族物质的炭层,进而起到凝固相阻燃的作用;内部以热降解为主形成磷酸盐的同时有 AlPi 气体挥发,起到气相阻燃的作用。

参考文献

- [1] 张传辉,麦堪成,曹明,等.高温尼龙研究进展[J].工程塑料应用,2012,40(11):95-100.
Zhang Chuanhui, Mai Kancheng, Cao Ming, et al. Research progress in heat-resistant nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(11):95-100.
- [2] 李小伟,种国双.耐高温尼龙的研究进展[J].化工新材料,2009,37(8):38-40.
Li Xiaowei, Chong Guoshuang. Advance in research of heat resistant nylon[J]. New chemical Materials, 2009, 37(8):38-40.
- [3] 张宝贵,杨丽,韩新宇,等.二乙基次膦酸盐的制备方法及应用:CN,201010213516[P].2010-11-24.
Zhang Baogui, Yang Li, Han Xinyu, et al. Preparation methods and applications of diethyl hypophosphite:CN,201010213516[P].2010-11-24.
- [4] Scharrel B. Phosphorus-based flame retardancy mechanisms—old hat or a starting point for future development[J]. Materials, 2010, 3:4 710-4 745.
- [5] Seefeldt H, Duemichen E, Braun U. Flame retardancy of glass fiber reinforced high temperature polyamide by use of aluminum diethylphosphinate:thermal and thermo-oxidative effects[J]. Polymer International, 2013, 62(11):1 608-1 616.
- [6] Horrocks A R, Smart G, Hörold S, et al. The combined effects of zinc stannate and aluminium diethyl phosphinate on the burning behaviour of glass fibre-reinforced, high temperature polyamide (HTPA)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 104:95-103.
- [7] Braun U, Scharrel B, Mario A, et al. Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6, 6[J]. Polymer Degradation & Stability, 2007, 92(8):1 528-1 545.
- [8] Samyn F, Bourbigot S. Thermal decomposition of flame retarded formulations PA6 / aluminum phosphinate / melamine polyphosphate / organomodified clay:Interactions between the constituents[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(11):2 217-2 230.
- [9] Duquesne S, Fontaine G, Cérin-Delaval O, et al. Study of the thermal degradation of an aluminium phosphinate-aluminium trihydrate combination[J]. Thermochemica Acta, 2013, 551:175-183.
- [10] Isitman N A, Gunduz H O, Kaynak C. Nanoclay synergy in flame retarded / glass fibre reinforced polyamide 6[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(12):2 241-2 250.
- [11] Braun U, Balabanovich A I, Scharrel B, et al. Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites[J]. Polymer, 2006, 47(26):8 495-8 508.
- [12] Braun U, Scharrel B, Fichera M A, et al. 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.
- [13] Levchik S V. Thermal decomposition of aliphatic nylons[J]. Polymer International, 1999, 48:532-557.
- [14] 王卫明,章震.二乙基次磷酸盐的发展以及应用[J].浙江化工,2015,46(9):39-42.
Wang Weiming, Zhang Zhen. Development and application of diethyl hypophosphite[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2015, 46(9):39-42.
- [15] Braun U, Horst B, Heinz S, et al. Flame retardancy mechanisms of metal phosphinates and metal phosphinates in combination with melamine cyanurate in glass-fiber reinforced poly(1, 4-butyleneterephthalate):The influence of metal cation[J]. Polym Adv Technol, 2008, 19:680-692.
- [16] Zhao B, Chen L, Long J W, et al. Aluminum hypophosphite versus alkyl-substituted phosphinate in polyamide 6:Flame retardance, thermal degradation, and pyrolysis behavior[J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52:2 875-2 886.