

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.08.024

低填充 P-Si 基阻燃体系协效阻燃 PA66 的制备及性能

魏然¹, 赵明亮²

(1. 银川科技学院, 银川 750001; 2. 宁夏青龙塑料管材有限公司, 银川 750001)

摘要: 尼龙66(PA66)作为一种广泛使用的工程塑料,因其优异的力学性能和加工性能而备受青睐。然而,PA66的可燃性限制了其在某些安全要求较高的应用领域的发展。为了解决这一问题,可通过构建P-Si基协效阻燃体系,对PA66进行熔融共混改性,以期提高其阻燃性能、力学性能及热稳定性。采用熔融共混法制备PA66复合材料,利用二乙基次磷酸铝(ADP)、次磷酸铝(AHP)及纳米二氧化硅(SiO₂)构建多元协效阻燃体系,并系统研究了ADP/AHP/SiO₂协效阻燃体系对PA66性能的影响,对PA66复合材料的阻燃性能、力学性能及热稳定性进行了综合评价。实验结果表明,ADP/AHP/SiO₂协效阻燃体系显著提升了PA66的阻燃性能,当添加总量为9份时,PA66复合材料的阻燃等级达到V-0级别,极限氧指数高达34.3%。此外,PA66复合材料的拉伸性能也得到了显著提升,拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高了27%和36%。热重测试显示,PA66复合材料的热稳定性也有明显改善。ADP/AHP/SiO₂协效阻燃体系不仅显著提高了PA66的阻燃性能,还有效改善了其力学性能和热稳定性。该体系的引入为PA66的工程应用提供了有力支持,具有重要的实际应用价值和市场前景。

关键词: 尼龙66; 阻燃性能; P-Si 阻燃体系; 低填充; 性能

中图分类号: TQ341 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)08-0169-07

Preparation and performance of flame retardant PA66 by low-fill P-Si-based synergistic system

WEI Ran¹, ZHAO Mingliang²

(1. Yinchuan University of Science and Technology, Yinchuan 750001, China;

2. Ningxia Qinglong Plastic Pipe Co., Ltd., Yinchuan 750001, China)

Abstract : Nylon 66 (PA66), as a widely used engineering plastic, is highly favored for its excellent mechanical properties and processing performance. However, the flammability of PA66 limits its development in certain safety-demanding application fields. To address this issue, this study aims to improve the flame retardancy, mechanical properties, and thermal stability of PA66 by constructing a P-Si-based synergistic flame retardant system through melt-blending modification. By utilizing the melt-blending method, PA66 composites was prepared, employing aluminum diethyl hypophosphite (ADP), aluminum hypophosphite (AHP) and nano-silica (SiO₂) to build a multi-synergistic flame retardant system. A systematic study was conducted on the effects of ADP/AHP/SiO₂ synergistic flame retardant system on the performance of PA66, and a comprehensive evaluation was made on the flame retardancy, mechanical properties, and thermal stability of the PA66 composites. The experimental results indicate that ADP/AHP/SiO₂ synergistic flame retardant system significantly enhances the flame retardancy of PA66. When the total addition amount reaches 9 phr, the flame retardancy level of PA66 reaches V-0 grade, and the limiting oxygen index is as high as 34.3%. In addition, the tensile properties of PA66 have also been significantly improved, with tensile strength and modulus increasing by 27% and 36%, respectively. Thermogravimetric analysis shows that the thermal stability of PA66 has also been significantly improved. The introduction of the ADP/AHP/SiO₂ synergistic flame retardant system not only significantly improves the flame retardancy of PA66 but also effectively improves its mechanical properties and thermal stability. The discovery of this system provides strong support for engineering application of PA66 and has important practical application value and market prospects.

Keywords : nylon 66 ; flame retardant performance ; P-Si flame retardant system ; low filling ; performance

通信作者: 赵明亮, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为塑料加工工程

收稿日期: 2024-06-01

引用格式: 魏然, 赵明亮. 低填充 P-Si 基阻燃体系协效阻燃 PA66 的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(8): 169-175.

WEI Ran, ZHAO Mingliang. Preparation and performance of flame retardant PA66 by low-fill P-Si-based synergistic system[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(8): 169-175.

尼龙66(PA66)由己二酸和己二胺缩聚而成,是一种半结晶热塑性聚合物,因其优异的力学和电气性能、高耐化学性和耐磨性以及易于加工而广泛应用于现代工业^[1]。然而,PA66的亚甲基含量较高,导致其阻燃性能较差,燃烧时会产生大量的热量和烟雾,且燃烧的PA66熔体的滴落促进了火势的进一步蔓延,从而带来了较高的安全风险^[2]。因此,有必要制备出更高阻燃性能的PA66。

在无卤阻燃剂的研究领域,磷系化合物因其低烟生成率而成为研究的焦点^[3]。鉴于单一阻燃元素或官能团的化合物阻燃效率有限^[4],通常需要通过复合多种元素或官能团来增强阻燃性能。磷酸氧氯、二苯基磷氯、苯基二氯磷酸酯和苯基磷酸二氯等含磷化合物因其高效的阻燃性能和分子设计的灵活性,在阻燃合成中被广泛用作原料^[5-7]。Zou等^[8]合成了含磷、硫和氮的阻燃剂,并将其应用于环氧树脂,研究发现其燃烧过程中分解产生的过氧化自由基和二氧化硫可捕获气相中的自由基,同时在凝聚相中生成的磷酸促进了环氧树脂的脱水反应,形成碳层,提高了材料的阻燃性能。Cheng等^[9]利用六氯环三磷氮烷与2-氨基苯并噻唑反应合成了新型阻燃剂,并发现其在凝聚相中分解生成的磷酸盐和硫酸盐能够催化形成密集的富含磷的碳层,从而增强材料阻燃效果。

此外,对PA66阻燃改性的最简便的技术是将基体与阻燃剂物理共混后,进行熔融挤出^[10]。众所周知,添加剂的份量越多,对于复合材料的机械性能影响越大。用于阻燃改性的共混物已经研究了几十年,并且已经应用协效体系来探索最少的添加量,以在材料性能损失最小的前提下获得较好的阻燃效果^[11]。廉萌等^[12]通过二乙基次磷酸铝(ADP)/氰尿酸三聚氰胺盐(MCA)/SiO₂协效阻燃PA66,当总添加量为17 phr时复合材料的阻燃等级达到了V-0级。许松江等^[13]通过熔融共混加入15 phr烷基次磷酸盐/磷杂菲改性PA66,发现复合材料的阻燃性能达到了V-0级。

虽然目前已有的协效体系能显著改善PA66的阻燃性能,但因其添加量大,导致PA66的力学性能受到较大的影响。在众多阻燃剂中,次磷酸铝(AHP)在受热时会分解成磷酸盐,这些磷酸盐可以与PA66基体反应形成炭层。这些炭层虽然可以有效减缓氧气和热量传递到材料内部,抑制燃烧过

程,但是完整炭层的形成效率较慢,限制了最终的阻燃效果。所以,笔者利用ADP热解后产生的大量磷自由基与燃烧过程中产生的活性氧自由基和氢自由基反应,中断燃烧的链反应,从而降低燃烧速率,在一定程度上补偿了基体燃烧时完整炭层形成过程中的阻燃效果。同时,SiO₂的存在也能提升炭层的密度与稳定性,进一步改善复合材料的阻燃性能。因此,笔者提出ADP/AHP/SiO₂协效阻燃体系以较少的添加量来达到理想的阻燃效果,并系统研究了ADP/AHP/SiO₂协效阻燃体系对PA66复合材料阻燃性能、力学性能和热稳定性的影响,深入分析其作用机制。通过对阻燃性能、力学性能和热稳定性的研究与分析,探讨该阻燃体系在提升PA66复合材料综合性能方面的潜在价值,为其工程应用提供可靠支持。

1 实验部分

1.1 主要原料

尼龙66(PA66):瑞安华峰集团有限公司;

AHP:潍坊奥创化工有限公司;

二乙基次磷酸铝(ADP):广东翁江化学试剂有限公司;

硅酸钠(Na₂SiO₃):上海罗恩试剂有限公司;

磷酸(H₃PO₄):阿拉丁试剂有限公司;

氢氧化钠(NaOH):浙江中兴化学有限公司;

分散剂:ADR4468,德国巴斯夫股份公司。

1.2 仪器及设备

冷冻干燥机:LGJ-10 N,北京亚星仪科科技有限公司;

电热鼓风烘箱:DHG-9076A,上海精宏实验设备有限公司;

高速搅拌机:HHS-50,海拉克机械有限公司;

双螺杆挤出机:TSE-35,南京达力特挤出机械有限公司;

注塑注射成型机:TY-200,大禹机械有限公司;

伺服控制拉力试验机:T-AI7000-L10,高铁检测仪器有限公司;

冲击试验机:JBS-3002,济南联工测试技术有限公司;

洛氏硬度计:FENIX 200ACL,铁诺仪器有限公司;

垂直燃烧测定仪:CZF2,南京江宁分析仪器厂;

极限氧指数(LOI)仪:JF3,南京江宁分析仪器

厂;

热重(TG)联用仪: Diamond TG-DTA/Spectrum GX, Perkin Elmer 公司;

扫描电子显微镜(SEM): Nano Sem 200, 美国 FEI 公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Spotlight 200i, 美国 Perkin Elmer 公司;

1.3 样品制备

首先,制备浓度为 0.5 mol/L 的 Na_2SiO_3 水溶液,之后在上述溶液中加入 6 mol/L 的 H_3PO_4 水溶液,使得混合溶液的 pH 值小于 2。其次,将混合溶液搅拌 1 h 后加入 NaOH 溶液调节 pH 值为中性。最后将上述溶液静置 12 h 得到硅凝胶物质,再将其冷冻干燥处理 24 h 制得纳米 SiO_2 留用。

将 PA66 放入电热恒温鼓风烘箱,在 80 °C 条件下干燥 12 h 以去除水分。然后利用高速搅拌机(搅拌时间: 10 min, 转速: 300 r/min)将干燥 PA66 以及各助剂按不同的比例充分混合(表 1),并利用双螺杆挤出机在 240, 260, 260, 220, 220, 200, 200, 260, 275 °C(机头)温度下以转速 400 r/min 将混合物料进行熔融共混挤出造粒。然后,对造粒之后的改性粒子在 100 °C 烘箱中烘干水分。最后利用注塑成型机在 250~280 °C 下将改性粒子注射成型,得到用于测试的阻燃 PA66 复合材料标准试样。具体的制备流程如图 1 所示。

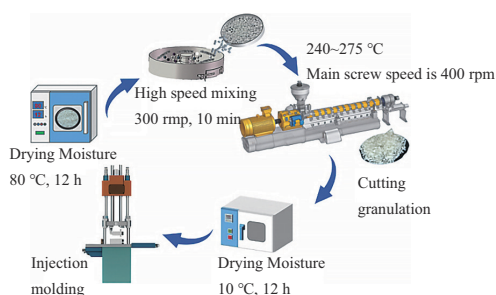


图 1 阻燃 PA66 复合材料制备工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart of preparation of flame retardant PA66 composite

1.4 性能测试与表征

利用伺服控制拉力试验机,根据 GB/T 1040-2018 和 GB/T 9341-2008 来分别测试样品的拉伸和弯曲性能;

利用冲击试验机,根据 GB/T 1843-2008 进行悬臂梁冲击试验;

利用洛氏硬度计,根据 GB/T 3398-2008 测试样品硬度;

表 1 阻燃尼龙 66 复合材料配方

Tab. 1 Formula of flame retardant nylon 66 composite

Sample	PA66	ADR4468	ADP	AHP	phr
					SiO_2
S1	100	/	/	/	/
S2	100	0.2	4	1	/
S3	100	0.2	4	2	/
S4	100	0.2	4	3	/
S5	100	0.2	4	4	/
S6	100	0.2	4	4	0.5
S7	100	0.2	4	4	1

利用垂直燃烧测定仪,根据 GB/T 2408-2008 测试样品的 UL94 阻燃等级;

利用 LOI 仪,根据 GB/T 2406-2009 测试样品的 LOI 值;

利用热重联用仪,对样品进行 TG 测试;

利用 SEM 对复合材料燃烧炭层的微观结构进行测试,在 SEM 观察之前,对材料的断裂面进行喷金操作;

利用 FTIR 仪测试了不同复合材料的化学组成,测试波数范围为 400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为 2 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能分析

阻燃 PA66 复合材料的阻燃性能及燃烧炭层见表 2 和图 2 所示。纯 PA66(S0)的 UL94 阻燃级别为 V2,熔滴现象明显(图 2 h),其 LOI 值仅为 27.6%。由图 2a 可知,纯 PA66 的燃烧炭层疏松,有大量的孔洞,不具备隔热隔氧的条件^[14]。随着阻燃剂 ADP 和 AHP 的加入,PA66 复合材料的阻燃级别提高,其 LOI 值也随着 AHP 含量进一步的添加而提高(S2 ~ S5)。当 AHP 的添加量为 4 份时,PA66 复合材料(S5)的 LOI 值达到了 32.5%,同时有少量的熔滴现象产生(图 2h)。相比纯 PA66 而言,添加 ADP 和 AHP 的 PA66 复合材料的阻燃性能得到的明显的提升。这是因为 ADP 和 AHP 在受热时会分解产生大量磷系自由基,这些磷系自由基会与空气中的高活性自由

表 2 不同阻燃 PA66 复合材料的阻燃性能

Tab. 2 Flame retardancy of PA66 composites with different flame retardant

Sample	LOI/%	UL94
S1	27.6	V-2
S2	28.3	V-1
S3	29.7	V-1
S4	30.7	V-1
S5	32.5	V-1
S6	33.2	V-0
S7	34.3	V-0

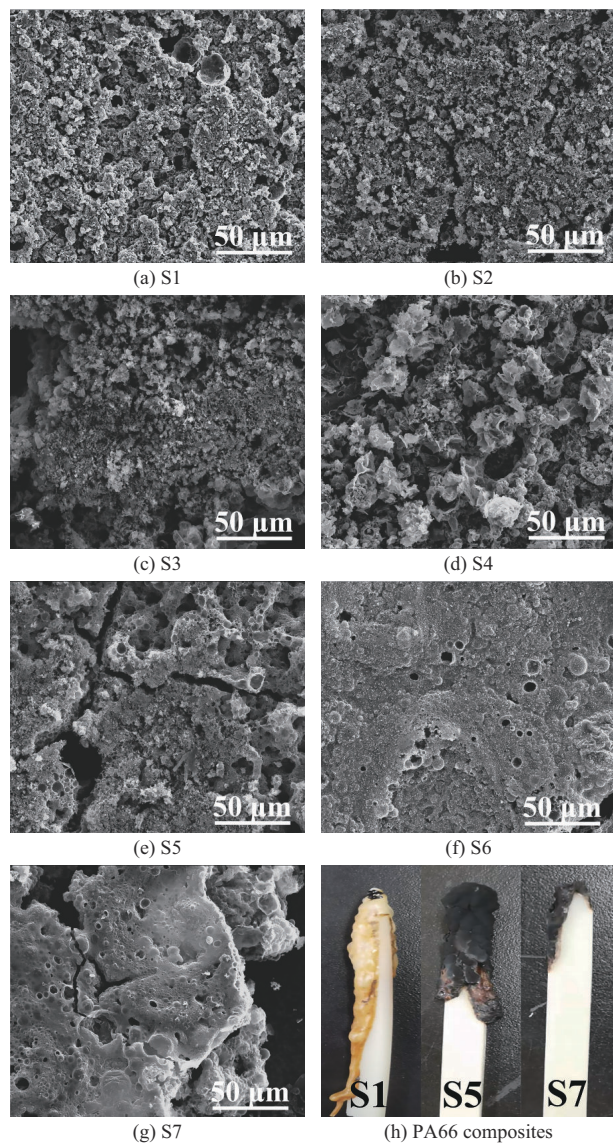


图2 不同阻燃PA66复合材料的燃烧炭层

Fig. 2 Combustion carbon layers of different flame-retardant PA66 composites

基结合生成难燃化合物^[15-16]。并且,ADP分解后还会反应产生聚偏磷酸,其可以促进PA66燃烧炭层的形成,炭层可以起到隔绝氧气及热量的作用,从而进一步提升复合材料的阻燃性能^[17]。但是,由于阻燃剂的添加量较少,难以形成完整且致密的炭层,所以会伴随少量的熔滴现象。当进一步在阻燃体系中加入SiO₂时,PA66复合材料(S6,S7)的阻燃级别达到了V-0级。其中,SiO₂含量为1份的PA66复合材料(S7)的LOI值更是高达34.3%。这是由于在PA66复合材料燃烧时SiO₂可以参与炭层的形成,SiO₂的表面能较低,在材料燃烧时会向表面迁移,使得最终形成的炭层厚实致密(图2h),这可以更好地

防止熔滴现象和隔热隔氧,从而有效中断PA66的燃烧反应,提升复合材料的阻燃性能^[18]。

2.2 力学性能分析

图3为不同阻燃PA66复合材料的力学性能。由图3a可知,纯PA66的硬度为103.66 HRV,随着ADP、AHP和SiO₂的添加,PA66复合材料的硬度没有发生明显的变化,这可能是因为刚性颗粒SiO₂的含量较低。由图3b可知,PA66复合材料的悬臂梁冲击强度随着ADP和AHP含量的增多而降低,当ADP/AHP的总含量为8份时,PA66复合材料的缺口冲击强度降到4.73 kJ/m²,相比于纯PA66降低29%。并且,SiO₂的加入同样降低了PA66复合材料的缺口冲击强度,其中,添加4份ADP、4份AHP、1份SiO₂的PA66复合材料(S7)的缺口冲击强度最低,为4.57 kJ/m²,相比于纯PA66降低了32%。这可能是由于这些填料的加入限制了PA66分子链的位移,当复合材料受到外力冲击时,PA66分子链没法及时移动来吸收掉外力载荷,导致其冲击强度减小。由图3c可知,PA66复合材料的断裂伸长率也是随着阻燃剂的加入而降低。当阻燃剂的总含量为9份时,PA66复合材料的断裂伸长率降到最低,为3.12%,相比于纯PA66降低了71%。这可能是因为加入的填料在PA66基体中分散不够均匀,当PA66复合材料受到外力时会发生局部的应力集中,这使得PA66复合材料在填料团聚处易发生断裂^[19]。此外,由图3d可知,PA66复合材料的拉伸强度及其弹性模量随着ADP和AHP的加入而增高,同时,SiO₂的加入进一步增强了PA66复合材料的拉伸强度及其弹性模量,且从增强趋势来看,SiO₂对于复合材料的拉伸性能增强效应更加明显。其中,加入纳米SiO₂后的S7的拉伸强度及其弹性模量最大,分别达到了75.77 MPa和2898.12 MPa,与纯PA66相比分别提升了27%和36%。这是因为纳米SiO₂本身具有一定的力学强度,可以对复合材料的拉伸强度及其弹性模量起到一定的增强作用^[20]。由图3e可知,PA66复合材料的弯曲强度及其弹性模量随着填料的加入而降低。其中S7的弯曲性能最低,其弯曲强度及其弹性模量分别达到96.63 MPa和1579.39 MPa,相比于纯PA66分别降低了35%和34%。这可能是因为SiO₂硬度较高,增加了PA66复合材料的脆性,使其在受到弯曲载荷时更易发生损伤^[21]。

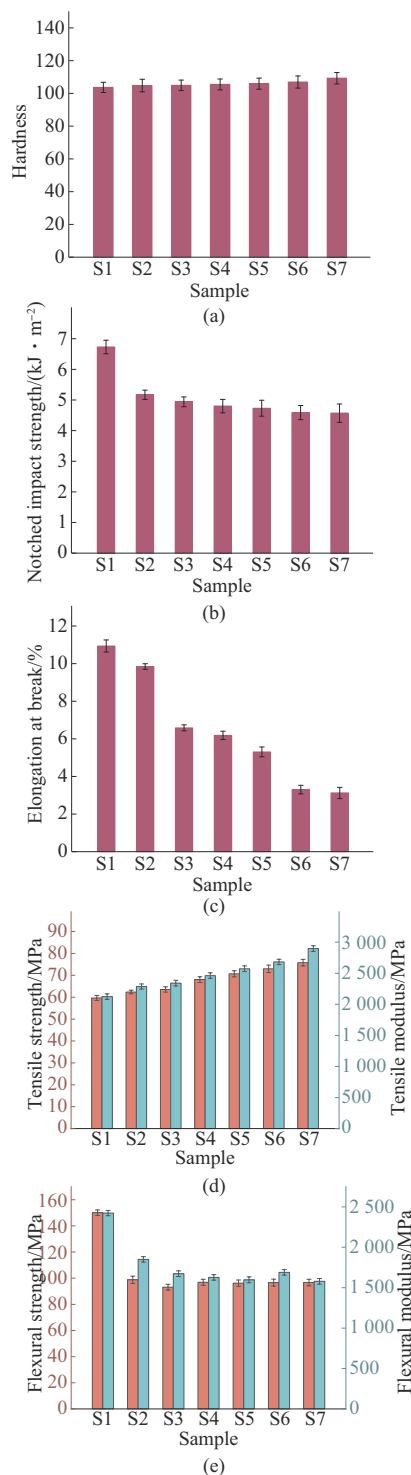


图3 不同阻燃PA66复合材料的力学性能

Fig. 3 Mechanical properties of different flame-retardant PA66 composites

2.3 热稳定性分析

为进一步研究阻燃PA66复合材料的热稳定性,分别对纯PA66(S1),添加4份ADP/4份AHP的PA66复合材料(S5)及添加4份ADP/4份AHP/1 phr SiO₂的PA66复合材料(S7)进行了热失重测试,结果如图

4所示。由图4a可知,纯PA66在氮气气氛下是一步热解,且残炭率仅为3.2%,几乎完全热解,这说明纯PA66热稳定性极差。在加入4份ADP/4份AHP后,PA66复合材料的初始分解温度开始向低温区域偏移,这是因为ADP和AHP发挥作用,在低温区域开始热解^[22]。随后在加入1份SiO₂后,PA66复合材料的初始分解温度与S5相比并未发生较大的偏移,这说明纳米SiO₂在PA66复合材料的初始受热阶段并不直接参与反应。但是,由PA66复合材料热解结束后的残炭率可知,S7的残炭率最大,达到了9.2%。这可能是因为磷系阻燃剂在促进PA66复合材料热解成炭的过程中,纳米SiO₂可以参与成炭反应^[23],使得PA66复合材料的热解成炭效率提升,这一作用也在UL94测试中有所体现。由图4b可知,纯PA66约在473.34℃处有一个热解峰,这是因为PA66分子链遭大规模破坏分解所致^[24]。在加入ADP和AHP后,PA66复合材料约在454.85℃和498.12℃处出现了两个热解峰。前者是因为阻燃剂的出现导致PA66提前热解炭化所致,后者是因为随着温度持续的升高,热量通过炭层进一步导致PA66炭化。此外,在加入纳米SiO₂后,PA66复合材料约在同样

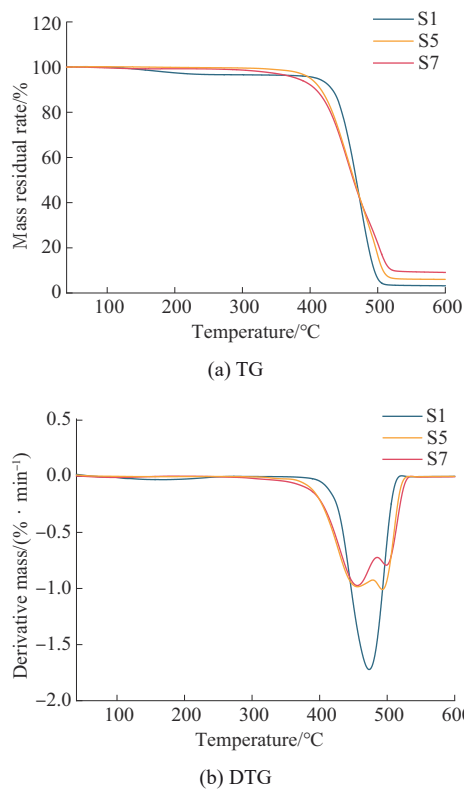


图4 不同阻燃PA66复合材料的热解曲线

Fig. 4 Pyrolysis curves of different flame-retardant PA66 composites

的位置出现了两个热解峰,第一个热解峰的峰高与S5相差不大,但是,第二个热解峰远远低于S5,这也进一步说明纳米 SiO_2 主要是在第二阶段促进PA66复合材料炭化,进而提升PA66复合材料的热稳定性。

2.4 FTIR 分析

图5为不同PA66复合材料的FTIR曲线。如图5所示,在S1的FTIR曲线中, $3\,298\text{ cm}^{-1}$ 出现的吸收峰为N—H伸缩峰, $2\,928, 2\,863\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为C—H反对称峰, $1\,632\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为N—H面内弯曲峰, $1\,468\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为酰胺类C=O伸缩峰,这些峰为PA66的特征峰^[25-27]。在S1的FTIR曲线中,在 $1\,123\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了宽峰,为P=O和P—O的吸收峰^[28, 29],这是因为复合材料中AHP和ADP的存在。在PA66复合材料燃烧时,AHP与ADP会分解产生一些磷酸产物来限制复合材料进一步的燃烧。在S7的FTIR曲线中,除了 $1\,453\text{ cm}^{-1}$ 处出现了Si—O的吸收峰外,其余特征峰与S5基本一致,这是由于PA66中加入了 SiO_2 ^[18]。纳米 SiO_2 会在PA66复合材料燃烧时促进更高密度炭层的形成,提升PA66复合材料的阻燃性能。

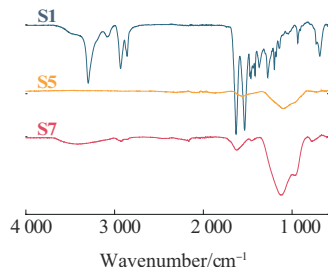


图5 不同阻燃PA66复合材料的FTIR曲线

Fig. 5 FTIR curves of different flame retardant PA66 composites

3 结论

(1)ADP/AHP/ SiO_2 协效阻燃体系对于PA66的阻燃性能具有较强的提升作用。助剂的添加总量仅为9份时PA66的阻燃性能可达到V-0级,LOI值可达34.3%。其阻燃体系的协效作用主要在固相发挥作用,当ADP/AHP促进PA66燃烧炭层的形成时, SiO_2 能够迁移至材料表面提升炭层的密度,使得PA66复合材料具有理想的阻燃性能。

(2)由于纳米 SiO_2 具有一定的力学强度,ADP/AHP/ SiO_2 协效体系可提升PA66复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量,相比于纯PA66分别提升了27%和36%。

(3)ADP/AHP可导致PA66提前热解炭化,且在

炭化后期纳米 SiO_2 能够促进PA66复合材料炭层形成效率,进而提高PA66复合材料的热稳定性。

参考文献

- [1] WANG Wengui, WANG Fan, LI Heng, 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, 2023, 140(8). DOI:10.1002/app.53536.
- [2] WU Yanpeng, YANG Tonghui, CHENG Yongchang, et al. Synthesis phosphorus - sulfur reactive flame retardant for polyamide 66 with high flame retardant efficiency and low smoke[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 214. DOI: 10.1016/j. polymdegradstab.2023.110378.
- [3] ZHOU Xia, QIU Shuilai, MU Xiaowei, et al. Polyphosphazenes-based flame retardants: A review[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 202. DOI:10.1016/j.compositesb.2020.108397.
- [4] WANG Cheng, HUO Siqu, YE Guofeng, et al. AP/Si-containing polyethylenimine curing agent towards transparent, durable fire-safe, mechanically-robust and tough epoxy resins[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451. DOI: 10.1016/j. compositesb. 2020.108397.
- [5] HUANG Shengchao, DENG Cong, ZHAO Zeyong, et al. Phosphorus-containing organic-inorganic hybrid nanoparticles for the smoke suppression and flame retardancy of thermoplastic polyurethane[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 178. DOI: 10.1016/j. polymdegradstab.2020.109179.
- [6] HUO Siqu, YANG Shuang, WANG Jun, et al. A liquid phosphorus-containing imidazole derivative as flame-retardant curing agent for epoxy resin with enhanced thermal latency, mechanical, and flame-retardant performances[J]. Journal of hazardous materials, 2020, 386. DOI: 10.1016/j. jhazmat. 2019.121984.
- [7] CHU Fukai, QIU Shuilai, ZHANG Shenghe, et al. Exploration on structural rules of highly efficient flame retardant unsaturated polyester resins[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 608: 142-157.
- [8] ZOU Jiahao, DUAN Huajun, CHEN Yongsheng, et al. AP/N/S-containing high-efficiency flame retardant endowing epoxy resin with excellent flame retardance, mechanical properties and heat resistance[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 199. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108228.
- [9] CHENG Jianwen, WANG Jun, YANG Shuang, et al. Aminobenzothiazole - substituted cyclotriphosphazene derivative as reactive flame retardant for epoxy resin[J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 146. DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104412.
- [10] GAO Junchang, WU Yadong, LI Jun, et al. A review of the recent developments in flame-retardant nylon composites[J]. Composites Part C: Open Access, 2022, 9. DOI: 10.1016/j. jcomc.2022.100297.
- [11] 宋广杰, 侯春曰, 郑毅. 阻燃聚酰胺66的研究现状及发展趋势

- [J]. 合成纤维, 2023, 52(8): 1-3.
- SONG Guangjie, HOU Chunyue, ZHENG Yi. Research status and development trend of flame retardant polyamide 66[J]. Synthetic fiber, 2023, 52(8): 1-3.
- [12] 廉萌, 麻景龙, 杨飞, 等. ADP/MCA/SiO₂ 协效阻燃 PA66 复合材料的制备与性能 [J]. 现代材料加工应用, 2023, 35(5): 13-16.
- LIAN Meng, MA Jinglong, YANG Fei, et al. Preparation and properties of ADP/MCA/SiO₂ synergistic flame retardant PA66 composites[J]. Modern Materials Processing and Application, 2023, 35(5): 13-16.
- [13] 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 phosphinate/phosphaphenanthrene synergistic flame retardant PA66[J]. Application of Engineering Plastics, 2023, 51(9): 152-157.
- [14] FU Hao, CUI Yihua, LV Jipeng. Fire retardant mechanism of PA66 modified by a "trinity" reactive flame retardant[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(1). DOI: 10.1002/app.47488.
- [15] FENG Haisheng, QIU Yong, QIAN Lijun, et al. Flame inhibition and charring effect of aromatic polyimide and aluminum diethylphosphinate in polyamide 6 [J]. Polymers 2019, 11(1). DOI: 10.3390/polym11010074.
- [16] XIAO Xiong, HU Shuang, ZHAI Jinguo, et al. Thermal properties and combustion behaviors of flame-retarded glass fiber-reinforced polyamide 6 with piperazine pyrophosphate and aluminum hypophosphite[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 125(1): 175-185.
- [17] 程博, 安晓航, 李定华, 等. ATH/ADP 配比诱导 EVA 阻燃性能及机理转变[J]. 无机材料学报, 2024 (1): 1-8.
- CHENG Bo, AN Xiaohang, LI Dinghua, et al. Flame retardancy and mechanism transformation of EVA induced by the ratio of ATH/ADP[J]. Journal of Inorganic Materials, 2024 (1): 1-8.
- [18] ZHAN Zhaoshun, LI Bin, XU Miaojun, et al. Synergistic effects of nano-silica on aluminum diethylphosphinate/polyamide 66 system for fire retardancy[J]. High Performance Polymers, 2015, 28(2): 140-146.
- [19] 周杰睿, 王益文, 冯新星, 等. DOPO 衍生物/PA66 复合材料的制备及性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2022, 47(5): 678-686.
- ZHOU Jierui, WANG Yiwen, FENG Xinxing, et al. Preparation and properties analysis of DOPO derivatives /PA66 composites[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University (Natural Science Edition), 2022, 47(5): 678-686.
- [20] 徐翔民, 李迎, 张予东, 等. 母料法制备尼龙 66/SiO₂ 纳米复合材料及其力学性能研究[J]. 新乡学院学报(自然科学版), 2010, 27(4): 51-54.
- XU Xiangmin, LI Ying, ZHANG Yudong, et al. Preparation of nylon 66/SiO₂ nanocomposites by masterbatch method and study on their mechanical properties[J]. Journal of xinxiang university (Natural Science Edition), 2010, 27(4): 51-54.
- [21] LI Heng, CHEN Limiao, LI Zhongbei, et al. Synergistic effect of SiO₂ doped g-C₃N₄ and ammonium polyphosphate on flame retardancy of PA6 composites[J]. Journal of Polymer Research, 2023, 30(10). DOI: link.springer.com/article/10.1007/s10965-023-03707-5.
- [22] YAO Qiang, CAO Weihong, ZHAO Yueying, et al. Synthesis and application of hybrid aluminum dialkylphosphinates as highly efficient flame retardants for polyamides[J]. 2023, 15(23). DOI: 10.3390/polym15234612.
- [23] KUNDU C K, SONG Lei, HU Yuan. Sol-gel coatings from DOPO-alkoxysilanes: Efficacy in fire protection of polyamide 66 textiles[J]. European Polymer Journal, 2020, 125(1). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109483.
- [24] 苗月珍, 王昕彤, 谢梦舒, 等. 尼龙 66 及其复合材料的热分解动力学[J]. 材料研究学报, 2020, 34(8): 599-604.
- MIAO Yuezheng, WANG Xintong, XIE Mengshu, et al. Thermal decomposition kinetics of nylon 66 and its composites[J]. Journal of Materials Research, 2020, 34(8): 599-604.
- [25] ZHANG Jingnan, LIAN Siming, HE Yifan, et al. Intrinsically flame-retardant polyamide 66 with high flame retardancy and mechanical properties[J]. RSC advances, 2021, 11(1):433-441.
- [26] WU Yanpeng, YANG Tonghui, CHENG Yongchang, et al. Flame retardancy and mechanical properties of melt-spun pa66 fibers prepared by end-group blocking technology[J]. Polymers, 2023, 15(5). DOI: 10.3390/polym15051183.
- [27] KUNDU C K, GANGIREDDY C S R, SONG Lei, et al. Flame retardant treatments for polyamide 66 textiles: Analysis the role of phosphorus compounds[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 182. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109376.
- [28] GUO Shangzhen, BAO Ming, NI Xiuyuan. The synthesis of meltable and highly thermostable triazine-DOPO flame retardant and its application in PA66 [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32(2): 815-828.
- [29] LI Junxiao, QIAN Lijun, WANG Xi, et al. Alloying synergistic flame retardant effect on PA6 by polyimide containing alkyl hypophosphate structure[J]. European Polymer Journal, 2024, 211. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113033.