



# 新型 P、N 协效阻燃剂的制备及其在 PA66 中的应用

王益文<sup>1</sup>, 周杰睿<sup>1</sup>, 冯新星<sup>2</sup>, 张华鹏<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室, 杭州 310018;

2. 军事科学院系统工程研究院军需工程技术研究所, 北京 100010)

**摘要:** 为获得适用于聚酰胺 66(PA66)的协效型阻燃剂,以植酸(Phytic acid, PA)和三聚氰胺(Melamine, MEL)为原料,采用超分子自组装法制备一种 P、N 协效型阻燃剂三聚氰胺植酸盐(Melamine-phytate, MPA),再将 MPA 与 PA66 熔融共混制备成复合材料,通过垂直燃烧仪、极限氧指数仪、锥形量热仪、电子万能试验机等对其阻燃性能、力学性能进行表征,并提出该阻燃剂可能的阻燃机理。结果表明:MPA 可提升 PA66 的阻燃性能,当 PA66/MPA 复合材料中 MPA 质量分数达到 8% 时,垂直燃烧等级达到 UL94 V-0 级,极限氧指数大于 27%,热释放速率峰值和烟雾释放总量显著降低;随着阻燃剂 MPA 含量的提升,PA66/MPA 复合材料的力学性能有所下降,当 MPA 质量分数达到 8% 时,拉伸强度与断裂伸长率分别下降 27.4% 和 24.1%;MPA 可能的阻燃机理为 P、N 协效阻燃,二者同时在凝聚相和气相发挥作用,从而提升 PA66 的阻燃性能。该结果可为工程应用中协效化阻燃 PA66 的制备提供一定参考。

**关键词:** 植酸; 自组装法; 阻燃剂; PA66; 复合材料; 协效阻燃

**中图分类号:** TS195.644

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2022)11-0806-08

## Preparation of new P-N synergistic flame retardant and its application in PA66

WANG Yiwen<sup>1</sup>, ZHOU Jierui<sup>1</sup>, FENG Xinxing<sup>2</sup>, ZHANG Huapeng<sup>1</sup>

(1. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Fiber Materials and Manufacturing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Institute of Military Engineering, Institute of Systems Engineering, Academy of Military Sciences, Beijing 100010, China)

**Abstract:** In order to obtain a synergistic flame retardant suitable for polyamide 66 (PA66), a P-N synergistic flame retardant, melamine phytate (MPA) was prepared by means of supramolecular self-assembly, with phytic acid (PA) and melamine (MEL) as raw materials. Then MPA and PA66 were fabricated into composite materials by means of melt blending. Their flame retardancy and mechanical properties were characterized by vertical combustion tester, limiting oxygen index meter, cone calorimeter, and electronic universal testing machine, etc. Finally, we put forward the possible flame retardant mechanism of the proposed flame retardant. The results indicated that: MPA can elevate the flame retardancy of PA66, and when the mass fraction of MPA in the PA66/MPA composite reached 8%, the vertical combustion reached UL94 V-0, the limiting oxygen index was greater than 27%, and the peak heat release rate and total smoke emission significantly fell. With the rise of MPA content in the flame retardant, the mechanical properties of the PA66/MPA composite decreased. When the mass fraction of

收稿日期: 2022-01-11 网络出版日期: 2022-05-09

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(52003242)

作者简介: 王益文(1997-), 男, 江西上饶人, 硕士研究生, 主要从事聚合物阻燃方面的研究。

通信作者: 张华鹏, E-mail: roczhp@163.com

MPA was up to 8%, the tensile strength and elongation at break fell by 27.4% and 24.1% respectively. The possible flame retardant mechanism of MPA was the synergistic flame retardancy of P and N, both of which played a role in the condensed phase and the gas phase simultaneously, thereby improving the flame retardancy of PA66. These results can provide a certain reference for the preparation of the synergistic flame retardant PA66 in engineering applications.

**Key words:** phytic acid; self-assembly; flame retardant; PA66; composite material; synergistic flame retardant

## 0 引言

聚酰胺 66(PA66)是一种重要的工程塑料,耐化学性能、耐电性能及耐磨性能优良,被广泛应用于交通运输、航空航天、军事装备等领域<sup>[1-2]</sup>。但 PA66 易燃烧,且燃烧时会产生较多带焰熔滴,从而引起火势的迅速蔓延,故提升 PA66 的阻燃性能对拓宽其应用场景具有重要意义。当前,对聚合物材料进行阻燃改性的主流方法是向基体中直接加入阻燃剂,其中应用最为广泛的是卤素系阻燃剂<sup>[3]</sup>。卤素系阻燃剂具有热稳定性高、价格低廉的优点,然而该类阻燃剂燃烧时产生的二恶英、呋喃等有毒物质会在人体富集,对健康造成严重危害,因而开发新型无卤阻燃剂已成为国际主流趋势<sup>[4-6]</sup>。

在无卤阻燃领域,传统的单一元素阻燃剂往往需要较大添加剂量才能起到阻燃效果,难以满足实际应用需求。随着阻燃技术的发展,具有多元素协同作用的协效型阻燃剂逐渐进入公众视野,其中 P、N 协效型阻燃剂因具有效率高、毒性低、发烟量少的优点而备受关注,该类阻燃剂可在凝聚相与气相共同发挥阻燃效果<sup>[7-10]</sup>。Guo 等<sup>[11]</sup>以含磷的 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物和含氮的三聚氰酸三丙烯酯为原料,通过加成反应合成了一种可用于 PA66 的磷氮协效型阻燃剂 DT,在 DT 分子中 P、N 元素间的协同作用下,该阻燃剂有效提升了 PA66 的阻燃性能。Yang 等<sup>[12]</sup>以植酸和六(对氨基苯氧基)-环三磷腈为原料,合成了 P、N 协效阻燃剂 HACP-PA,并将其与聚乳酸制备成复合材料。当该复合材料中阻燃剂含量达到 5%时,垂直燃烧等级达到 UL94 V-0 级,热释放速率峰值与总放热量分别下降了 15.3%和 21.4%。上述阻燃剂均在较低的添加量下提升了材料的阻燃性能,但也存在制备流程复杂、原料成本较高的缺陷,限制了其在生产应用中的进一步推广。因此,寻求更加适用的协效型阻燃剂对实现 PA66 的高效化阻燃具有重要意义。

植酸(Phytic acid, PA)是一种环境友好、可生物降解的富磷酸,在谷物、蔬菜和油菜籽等作物中含量丰富<sup>[13]</sup>。从阻燃的角度看,植酸分子含磷量较高,燃烧时生成的磷酸类化合物可促进聚合物基体脱水成炭,从而抑制燃烧反应的进行<sup>[14-15]</sup>。三聚氰胺(Melamine, MEL)是一种发展较为成熟的氮系防火填料,具有廉价易得、环保无毒的优势。三聚氰胺在燃烧过程中会释放出较多不可燃性气体,从而稀释基体周围氧气与可燃性挥发物的浓度,在气相发挥出阻燃作用<sup>[16]</sup>。因此,将植酸、三聚氰胺的优势整合到同一分子中,有望发挥 P、N 协效的阻燃效果。

本文以植酸和三聚氰胺为原料,采用超分子自组装法制备了 P、N 协效型阻燃剂三聚氰胺植酸盐(Melamine-phytate, MPA),将其与 PA66 熔融共混制备成复合材料,分析该阻燃剂对 PA66 的阻燃性能、力学性能的影响,并提出可能的阻燃机理。本文的研究结果可为工程应用中协效化阻燃 PA66 的制备提供一定参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料和仪器

实验原料:植酸(PA, 70%水溶液),购自上海阿拉丁生化科技有限公司;三聚氰胺(MEL, 纯度 $\geq 99.9\%$ ),购自上海麦克林生化科技有限公司;PA66 切片(EP158),购自浙江华峰集团有限公司。

主要仪器:Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 美国热电公司);TG209F1 型热重分析仪(TGA, 德国 NETZSCH 公司);UItra55 扫描电子显微镜(德国 Carl Zeiss SMT 公司);5943 型万能材料试验机(美国 Instron 公司);DHG-9036A 电热恒温鼓风干燥烘箱(上海精宏试验设备有限公司);SHR-10A 型高速混合机(张家港恒丰机械厂);SJZS-10CG 微型锥形双螺杆挤出机(武汉瑞鸣塑料机械制造有限公司);HTF-85 注塑机(浙江海天机械有限公司);CC-1 锥形量热仪(美国 Govmark 公

司)和 JF-3 氧指数测定仪(江宁分析仪器有限公司);FHZ-32 水平垂直燃烧仪(温州方圆仪器分析有限公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 阻燃剂 MPA 的制备

以植酸和三聚氰胺为原料,采用超分子自组合法合成阻燃剂 MPA。首先,将 30.2 g MEL 用 500 mL 去离子水均匀分散于三口烧瓶中,80 ℃水

浴加热,搅拌 15 min。然后,将 31.4 g 植酸水溶液缓慢滴入三口烧瓶中,将反应温度保持在 80 ℃并继续搅拌 0.5 h。最后,将白色产物抽滤并用去离子水洗涂 5~6 次,于 70 ℃真空烘箱中干燥至恒重,即得到阻燃剂 MPA。MPA 的合成路线如图 1 所示。带有磷酸基团的 PA 分子会与带有一NH<sub>2</sub>基团的 MEL 分子在离子间吸引力、 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用下形成 MPA 聚集体。

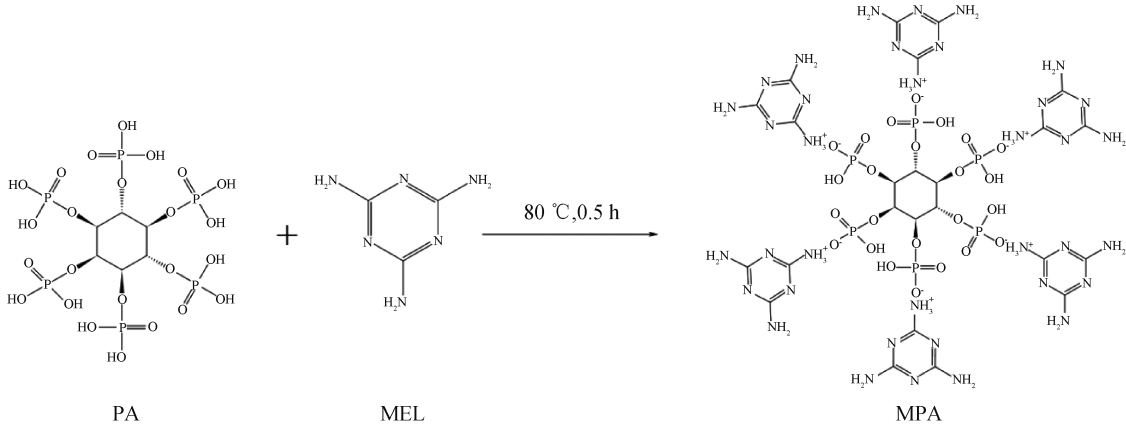


图 1 阻燃剂 MPA 合成路线

#### 1.2.2 PA66/MPA 复合材料的制备

将所需的 PA66 提前在 80 ℃的电热鼓风干燥烘箱中干燥 12 h,按 PA66 质量分数的 4%、6%和 8%在高速混合机(转速 1150 r/min)中混合均匀后,通过双螺杆挤出机将该混合物挤出造粒(进料区至模头区温度依次为 265、270、275、270 ℃和 270 ℃),并用注塑机在 275 ℃下注塑成型为标准测试样条备用。复合材料配方如表 1 所示。

表 1 PA66/MPA 复合材料配方

样品	PA66/g	阻燃剂 MPA/g
PA66	100	0
PA66/MPA-4.0	96	4
PA66/MPA-6.0	94	6
PA66/MPA-8.0	92	8

### 1.3 测试与表征

红外光谱分析(FTIR):采用溴化钾压片法将 MPA 制备成透明薄片并测试,以确定阻燃剂中所含基团。测试波数范围为 4000~400 cm<sup>-1</sup>,扫描 32 次。

热失重分析(TG):取 6 mg 左右样品,在氮气氛围中以 10 ℃/min 的升温速率升温至 800 ℃,气体流量为 60 mL/min。

垂直燃烧测试(UL-94):依照《塑料燃烧性能的测定 水平法和垂直法》(GB/T 2408—2008)标准进行,样条尺寸为 130 mm×13 mm×3.2 mm。

极限氧指数测试(LOI):依照《塑料燃烧性能试验方法 氧指数法》(GB/T 2406—93)标准进行,样条尺寸为 127 mm×12.7 mm×3 mm。

锥形量热分析:依照《燃烧热释放速率测试》(ISO 5660—1)标准进行,样品尺寸为 100 mm×100 mm×25 mm,为防止样品边缘燃烧,使用铝箔包裹四周。

扫描电镜测试(SEM):对 LOI 测试获得的残炭表面喷金处理,观察残炭形貌,加速电压为 5 kV。

力学性能测试:采用万能材料试验机测定材料的拉伸性能,依据《塑料拉伸性能的测定 第 2 部分:模塑和挤塑塑料的试验条件》(GB/T 1040.2—2006)标准进行,所用样品条为哑铃型,拉伸速率为 2 mm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MPA 的化学结构及热稳定性分析

图 2 为 MEL 与阻燃剂 MPA 的红外光谱对照图。由图 2 可见,3128~3441 cm<sup>-1</sup> 处的多峰对应 MEL 中—NH<sub>2</sub>基团的伸缩振动,1551、1434、815 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰分别对应 C=N(伸缩)、C—N(拉伸)和三嗪环的振动。与 PA 分子反应后,—NH<sub>2</sub>基团特征峰几乎消失。同时因为环氮的质子化,C=N、C—N 和三嗪环的特征峰分别红移至

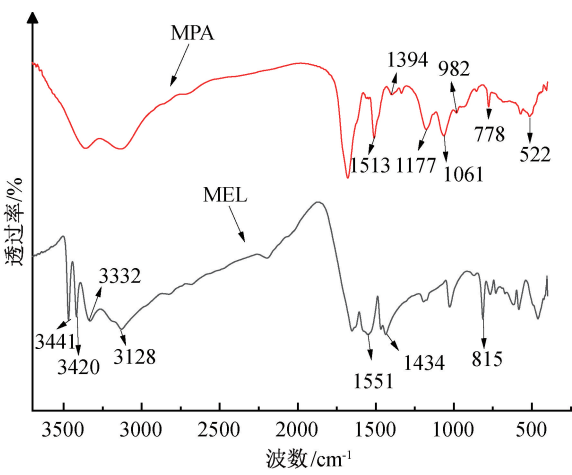
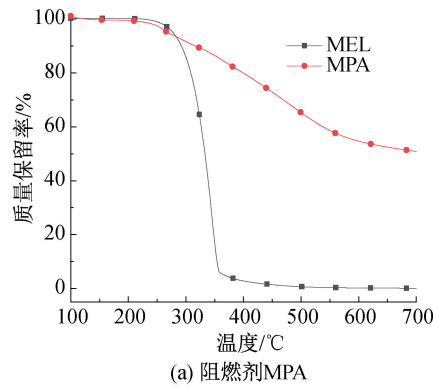


图 2 MEL 与 MPA 的红外光谱图

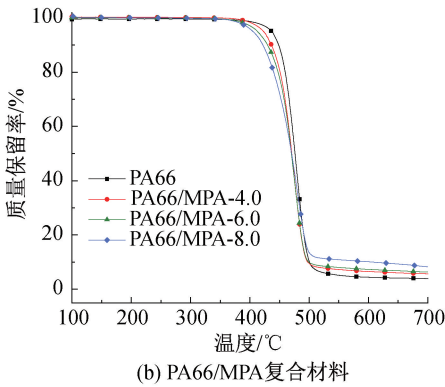
1513、1394  $\text{cm}^{-1}$  和 778  $\text{cm}^{-1}$ [17]。新出现的特征峰分别为 1177  $\text{cm}^{-1}$  (P=O 伸缩振动)、1061  $\text{cm}^{-1}$



(a) 阻燃剂MPA

(P—O 伸缩振动)、982  $\text{cm}^{-1}$  (P—O—C 伸缩振动) 和 522  $\text{cm}^{-1}$  (P—O 弯曲振动)。以上结果表明,通过超分子自组装法,成功制备了阻燃剂 MPA。

MPA 及 PA66/MPA 复合材料在氮气氛围下的 TG 曲线如图 3 所示。由图 3 可见,MEL 表现出一步分解的特性,几乎没有残炭形成。而与 PA 分子反应形成聚集体后的 MPA 表现出良好的热稳定性,在 700  $^{\circ}\text{C}$  时仍有超过 40% 的残炭存在。通过分析该复合材料的热重曲线可知,与 PA66 相比,PA66/MPA 复合材料的初始分解温度降低且残炭含量得到提升。这是由于 MPA 的提前分解,生成了聚磷酸盐和磷酸等小分子化合物,该类含磷化合物可催化 PA66 降解,在凝聚相促进基体脱水成炭[18]。实际燃烧过程中,覆盖在表面的炭层可以起到阻隔作用,抑制基体与火焰间的热传递效率,从而延缓火势的蔓延。



(b) PA66/MPA 复合材料

图 3 阻燃剂 MPA 及 PA66/MPA 复合材料的 TG 曲线

2.2 阻燃性能分析

为研究 PA66/MPA 复合材料的阻燃性能,测试了其极限氧指数和垂直燃烧等级,结果如表 2 和图 4 所示。由表 2 可知,PA66 的极限氧指数为 24.2%,易被引燃,随着阻燃剂 MPA 的加入,复合材料的极限氧指数逐渐增加。当 MPA 质量分数为 8% 时,复合材料极限氧指数达到 28.4%,此时可将其视为难燃材料。垂直燃烧试验可用于研究材料燃烧时的抗熔滴性能。由图 4 可知,PA66 被点燃后,由于高温下聚合物熔体黏度较低,会产生较多带焰熔滴,能够引燃下方脱脂棉,仅达到 UL94 V-2 等级。随着复合材料中 MPA 含量的逐渐提高,熔滴现象得到改善。当 MPA 质量分数为 6% 时,熔滴减少,在滴落时已基本无焰,无法引燃下方脱脂棉。当 MPA 质量分数达到 8% 时,已无熔滴产生,此时复合材料可达到 UL94 V-0 的阻燃等级。这主要是由于 MPA 的高含磷量使其拥有较好的脱水性,可在凝聚相促进 PA66 基体表面成炭。炭化层在燃烧时

可起到阻隔作用,降低火焰与凝聚相间的热传递效率,从而提升其抗熔滴性能。极限氧指数与垂直燃烧结果表明,MPA 作为阻燃剂,可提升 PA66 的阻燃性能,在较低的添加量(8%)下实现良好的阻燃效果。

表 2 PA66 与 PA66/MPA 复合材料的  
氧指数及垂直燃烧测试结果

MPA 质量 分数/%	LOI/%	阻燃等级 UL94	熔滴情况
0	24.2	V-2	滴落并引燃
4	25.3	V-1	滴落,未引燃
6	26.7	V-1	微滴落,未引燃
8	28.4	V-0	无滴落

2.3 燃烧过程分析

为进一步探究 MPA 的阻燃机理,通过锥形量热仪研究了 PA66/MPA 复合材料的燃烧行为,得到的热释放速率、烟雾释放量曲线,如图 5 所示。国际上一般认为热释放速率尤其是热释放速率峰值是评估材料火灾危险性的主要依据之一[19]。从图 5



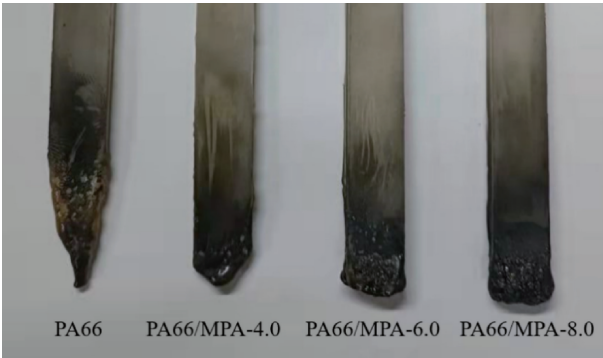


图4 PA66及PA66/MPA复合材料垂直燃烧后数码照片

(a)可知,与PA66相比,当MPA质量分数达到8%时,复合材料热释放速率峰值从786.25 kW/m<sup>2</sup>降至327.22 kW/m<sup>2</sup>,下降了57.3%。比较二者的峰型,可发现PA66的峰型较为陡峭,说明其在被点燃后放热速率会迅速上升,并在达到较高的峰值后迅速下降,直至燃尽,呈现出典型的非炭化燃烧特征<sup>[19]</sup>。

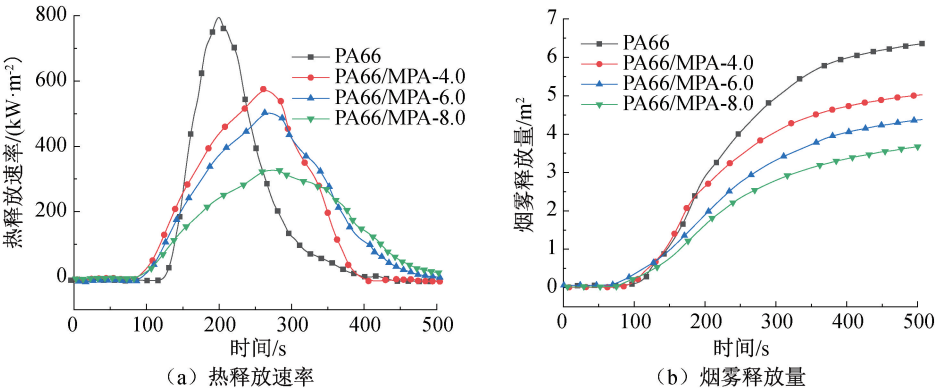


图5 阻燃PA66/MPA复合材料的热释放速率和烟雾释放量曲线

2.4 残炭分析

为研究炭层对复合材料阻燃性能的影响,通过扫描电镜分析了PA66/MPA复合材料燃烧后的残炭,结果如图6所示。由图6可见,PA66燃烧后的炭层较稀疏,存在明显的孔洞。稀疏的炭层无法阻隔氧气和热量的传递,无法为基体提供屏障保护。而PA66/MPA复合材料的炭层呈现出连续且致密的形貌特征,已基本无孔洞或裂纹出现。这主要是由于MPA在燃烧过程中会分解产生磷酸、多磷酸盐等含磷化合物,该类化合物可在凝聚相促进基体脱水成炭。覆盖在表面的致密炭层可在燃烧时起到隔热、隔氧的作用,并同时减缓可燃性挥发物的释放,从而抑制基体的进一步燃烧,提升材料的阻燃性能。

PA66/MPA复合材料燃烧后的残炭拉曼光谱图如图7所示。D峰和G峰的积分强度比( $I_D/I_G$ )值可反映C原子晶格缺陷程度,一般认为该比值越小,炭层质量越好<sup>[23]</sup>。图7显示了PA66与PA66/MPA-

而PA66/MPA复合材料的热释放速率峰型较宽,峰值也更低,说明材料燃烧时的放热速率得到降低。这主要是由于阻燃剂MPA的加入促进了PA66基体脱水成炭,炭层能够在表面起到良好的阻隔作用。火灾发生时,产生的有毒有害烟雾会对生命安全造成巨大威胁,已成为火灾致死的重要原因,因此烟雾抑制能力在降低聚合物火灾危险性方面同样具有重要意义。由图5(b)可知,随着复合材料中MPA含量的逐渐提升,材料燃烧的烟雾释放量逐渐降低,当MPA的质量分数达到8%时,复合材料的烟雾释放量由6.21 m<sup>3</sup>降至3.64 m<sup>3</sup>,下降了41.2%,这主要是由于MPA分解产生的NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>等不可燃性气体可在气相稀释基体周围的氧气及可燃性挥发物浓度。同时,含P阻燃剂高温下生成的PO·自由基会捕捉火焰中的活性自由基H·和OH·,从而起到中断燃烧链式反应进程的作用<sup>[21-22]</sup>。

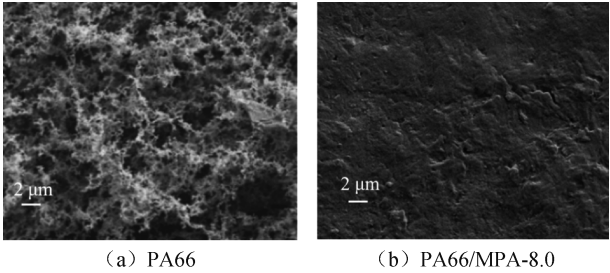


图6 PA66及PA66/MPA复合材料燃烧后的残炭SEM图

8.0的燃烧残炭拉曼光谱,1350 cm<sup>-1</sup>处的D峰对应无定型碳的对称振动,1600 cm<sup>-1</sup>处的G峰对应SP<sup>2</sup>杂化碳的伸缩振动,为有序结构。对D峰和G峰相对面积比进行计算后,得出相应的 $I_D/I_G$ 值。与PA66相比,PA66/MPA-8.0的 $I_D/I_G$ 值由2.83降至2.47,说明MPA作为阻燃剂可促进PA66在燃烧过程中产生更多的微晶碳,故残炭石墨化程度更高。拉曼测试结果表明,MPA在燃烧时可促进PA66形成较高质量的炭层,在凝聚相发挥一定的阻燃作用。

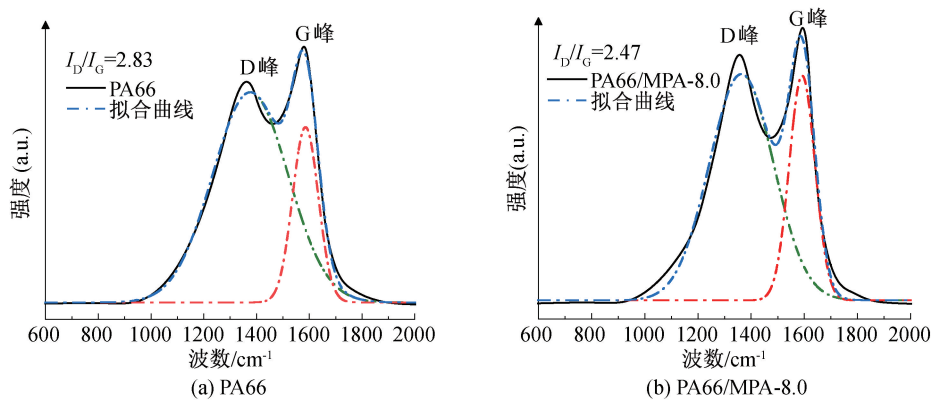


图 7 PA66 与 PA66/MPA-8.0 的残炭拉曼光谱图

## 2.5 力学性能分析

传统阻燃剂尤其是无粒子阻燃剂与聚合物基体的相容性较差,往往需要较大剂量的添加才能起到阻燃效果<sup>[23]</sup>,这会对材料的力学性能产生明显影响。图 8 显示了 PA66 及 PA66/MPA 复合材料的拉伸强度与断裂伸长率。与 PA66 相比,复合材料的拉伸强度与断裂伸长率有所降低,当 MPA 添加量达到 8% 时,拉伸强度由 77.4 MPa 降至 56.5 MPa,下降了 27.4%,断裂伸长率由 62.3% 降至 47.2%,下降了 24.1%。这主要是由于熔融加工过程中 MPA 的微量分解会生成含磷化合物,催化了 PA66 的降解,从而导致其力学性能下降<sup>[25]</sup>。

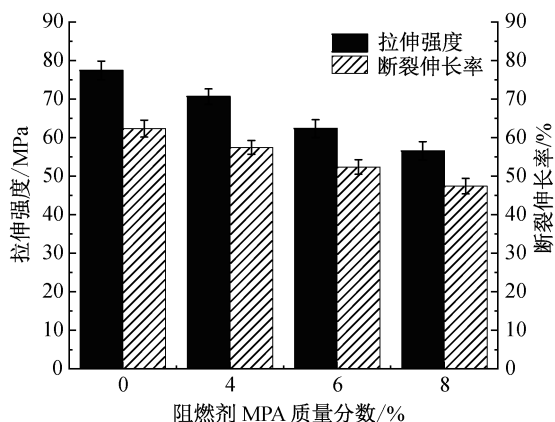


图 8 PA66 与 PA66/MPA 复合材料的拉伸强度及断裂伸长率

图 9 为阻燃剂 MPA 的表面及 PA66/MPA-8.0 复合材料淬断面 SEM 图。由图 9 可见,阻燃剂 MPA 呈典型的二维片状结构,在 SEM 图像中未观察到明显的 MPA 团聚体,说明 MPA 可较好地分散在 PA66 基体中。这主要是由于 MPA 中有机基团的存在,使其与 PA66 基体间具有较好的相容性<sup>[26]</sup>,因此 MPA 的适量添加未造成复合材料力学性能的明显下降。

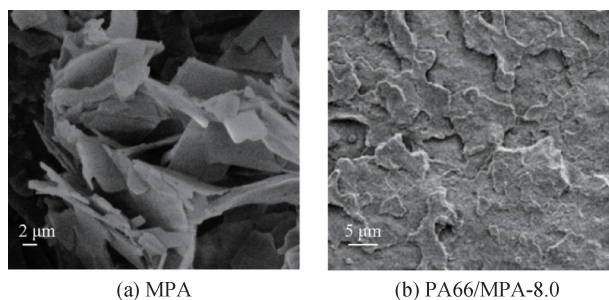


图 9 MPA 及 PA66/MPA-8.0 复合材料淬断面 SEM 图像

## 2.6 阻燃机理

基于上述结果,本文提出了 MPA 可能的阻燃机理,示意图如图 10 所示。图 10 表明:在气相中,MPA 的分解会释放出  $\text{NH}_3$  等不可燃性气体,起到稀释基体周围氧气与可燃性挥发物的作用,从而抑制材料的燃烧。随着温度的升高,MPA 生成的含 P 自由基可捕捉火焰中活性  $\text{H}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$  自由基,起到自由基猝灭作用;在凝聚相中,MPA 分解生成的磷酸、多磷酸等小分子化合物可促进 PA66 基体成炭,致密的炭层可抑制燃烧时热量的传递及可燃性挥发物向燃烧区的扩散,降低燃烧裂解反应的强度,从而延缓燃烧过程的进行。

## 3 结 论

本文采用超分子自组合法,以植酸和三聚氰胺为原料,合成了 P、N 协效型阻燃剂 MPA,将其与 PA66 制备成复合材料后,对该复合材料的阻燃性能与力学性能进行了表征,并提出了可能的阻燃机理,主要结论如下:

a) MPA 可提升 PA66 的阻燃性能。当 PA66/MPA 复合材料中 MPA 质量分数达到 8% 时,材料的极限氧指数升至 28.4%,垂直燃烧等级达到 UL94 V-0 级别,与此同时,复合材料的热释放速率峰值与烟雾释放总量显著降低,这对降低其火灾风险具有重要意义。

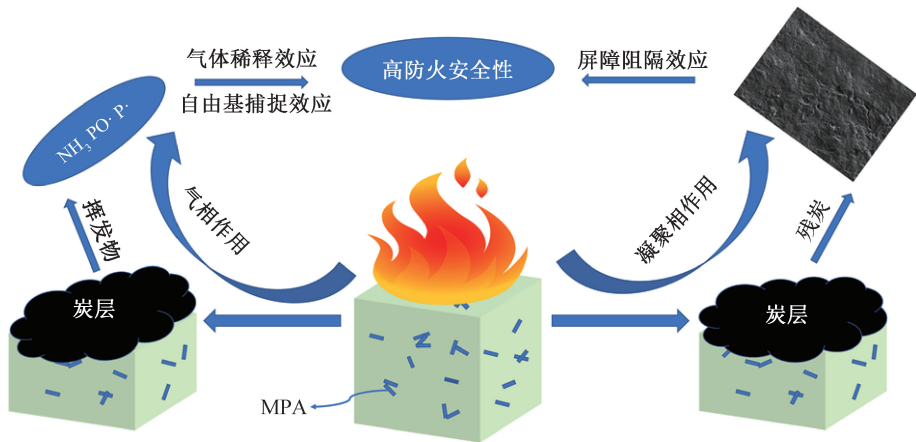


图 10 PA66/MPA 复合材料可能的阻燃机理示意图

b)MPA 的加入会对 PA66 的力学性能产生一定影响,当其添加量达到 8%时,复合材料的拉伸强度与断裂伸长率分别下降 27.4%与 24.1%,这主要是由于熔融加工过程中 MPA 的微量分解催化了 PA66 的降解。

c)MPA 在 PA66 中可能的阻燃机理为 P、N 协效阻燃。在凝聚相中,MPA 分解产物可促进 PA66 脱水成炭,起到阻隔作用;在气相中,MPA 释放的不可燃性气体会对氧气和可燃性挥发物起到稀释作用,同时,该阻燃剂高温下生成的含 P 自由基对火焰中活性自由基的捕捉也有助于提升其阻燃性能。

参考文献:

[1] Bai Y P, Huang L, Huang T, et al. Synthesis and characterization of a water-soluble nylon copolyamide [J]. Polymer, 2013, 54(16): 4171-4176.

[2] Luo D, Duan W F, Liu Y, et al. Melamine cyanurate surface treated by nylon of low molecular weight to prepare flame-retardant polyamide 66 with high flowability[J]. Fire and Materials, 2019, 43(3): 323-331.

[3] 李占冲,孟凡涛,魏春城,等. 无卤阻燃聚乙烯的研究进展[J]. 塑料工业, 2022, 50(1): 1-5, 19.

[4] Milbrath M O G, Wenger Y, Chang C W, et al. Apparent half-lives of dioxins, furans, and polychlorinated biphenyls as a function of age, body fat, smoking status, and breast-feeding[J]. Environmental Health Perspectives, 2009, 117(3): 417-425.

[5] Renner R. Government Watch: In US, flame retardants will be voluntarily phased out [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(1): 14-15.

[6] 郑骏驰,舒帮建,孙兆懿,等. 阻燃 PA6 复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(11): 149-155.

[7] Qian X D, Song L, Yuan B H, et al. Organic/inorganic flame retardants containing phosphorus, nitrogen and silicon: preparation and their performance on the flame retardancy of epoxy resins as a novel intumescent flame retardant system[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 143(3): 1243-1252.

[8] Li J F, Jiang W. Synthesis of a novel P-N flame retardant for preparing flame retardant and durable cotton fabric[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 174: 114205.

[9] Tao W, Hu X, Sun J H, et al. Effects of P-N flame retardants based on cytosine on flame retardancy and mechanical properties of polyamide 6 [J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 174: 109092.

[10] 赵智奎,张金凯,张乃恩,等. 一种含磷、氮的新型阻燃剂的合成及其在聚丙烯中的应用[J]. 化工新型材料, 2018, 46(7): 258-261.

[11] 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, 2021, 32(2): 815-828.

[12] Yang W X, Zhang H J, Hu X P, et al. Self-assembled bio-derived microporous nanosheet from phytic acid as efficient intumescent flame retardant for polylactide [J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 191: 109664.

[13] Gao Y Y, Deng C, Du Y Y, et al. A novel bio-based flame retardant for polypropylene from phytic acid[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 161: 298-308.

[14] Cheng X W, Tang R C, Guan J P, et al. An eco-friendly and effective flame retardant coating for cotton fabric based on phytic acid doped silica Sol approach [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 141: 105539.

- [15] 蒋宝林, 凌红, 朱蓉琪, 等. 苯并噁嗪/含磷环氧/双氰胺三元体系阻燃性能的研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(7): 77-81, 94.
- [16] Levinta N, Corobea M C, Vuluga Z, et al. Bio-based polyamide 1010 with a halogen-free flame retardant based on melamine-Gallic acid complex[J]. Polymers, 2020, 12(7): 1482.
- [17] Lv P, Wang Z Z, Hu K L, et al. Flammability and thermal degradation of flame retarded polypropylene composites containing melamine phosphate and pentaerythritol derivatives [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90(3): 523-534.
- [18] Laufer G, Kirkland C, Morgan A B, et al. Intumescent multilayer nanocoating, made with renewable polyelectrolytes, for flame-retardant cotton[J]. Biomacromolecules, 2012, 13(9): 2843-2848.
- [19] 何前锋, 平鹏, 鲁红典. 碳纳米管-草酸锌/聚氨酯泡沫的制备与性能[J]. 塑料, 2017, 46(4): 6-8, 15.
- [20] Stoliarov S I, Crowley S, Lyon R E, et al. Prediction of the burning rates of non-charring polymers [J]. Combustion and Flame, 2009, 156(5): 1068-1083.
- [21] Li M L, Zhong Y H, Wang Z, et al. Flame retarding mechanism of Polyamide 6 with phosphorus-nitrogen flame retardant and DOPO derivatives[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(6): 42932.
- [22] 许博, 朱向东, 姚可欣, 等. RDP 与葫芦脲协同阻燃聚碳酸酯的研究[J]. 中国塑料, 2018, 32(1): 44-50.
- [23] Cai W, Hu Y X, Pan Y, et al. Self-assembly followed by radical polymerization of ionic liquid for interfacial engineering of black phosphorus nanosheets: enhancing flame retardancy, toxic gas suppression and mechanical performance of polyurethane[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 561(2020): 32-45.
- [24] 李双庆, 汤溢融, 杨永波. 阻燃尼龙研究进展[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(2): 132-138.
- [25] Sun J H, Qian L J, Li J. Flame retardancy and mechanical properties of polyamide 6 modified by multiple reactions with furan-phosphamide [J]. Polymer, 2020, 210(8): 122994.
- [26] Hou Y B, Liu L X, Qiu S L, et al. DOPO-Modified Two-Dimensional Co-Based Metal-Organic Framework: Preparation and Application for Enhancing Fire Safety of Poly(lactic acid)[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(9): 8274-8286.

(责任编辑:张会巍)