

橡塑助剂

苯并噁嗪协效二乙基次磷酸铝阻燃 PA66 的研究

鲁哲宏¹, 冯伟丽¹, 康兴隆¹, 刘保英², 房晓敏^{1,2*}, 丁涛^{1,2}

(1. 河南大学 化学化工学院 功能有机分子工程研究所, 河南 开封 475004; 2. 阻燃与功能材料河南省工程实验室, 河南 开封 475004)

摘要: 以双酚 A 型苯并噁嗪 (BOZ) 为成炭协效剂, 二乙基次磷酸铝 (ADP) 为阻燃剂, 通过熔融共混制备了阻燃尼龙 66 (PA66) 复合材料。通过垂直燃烧测试 (UL94)、极限氧指数 (LOI)、锥形量热 (Cone)、SEM 以及 TGA 等考察了复合材料的协同阻燃性能及作用机制。结果表明: BOZ 和 ADP 具有良好的协同阻燃效应。适量 BOZ 的引入不但可以提高材料的阻燃性能, 还可以改善材料的热稳定性, 并且对材料的力学性能影响不大。添加占体系质量分数 0.3% BOZ 和质量分数 7.7% ADP 时, ADP/BOZ 阻燃 PA66 复合材料的垂直燃烧达到 UL94 V-0 级, LOI 达到了 32.8%, 拉伸强度、弯曲强度分别为 81.52、111.11 MPa。阻燃机理研究表明: ADP/BOZ 和 ADP 都是以气相阻燃作用为主的气相和凝聚相协同阻燃机制。

关键词: PA66; 二乙基次磷酸铝; 苯并噁嗪; 阻燃机理; 协效; 橡塑助剂

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2019)02-0322-06

Research of Flame Retardant PA66 Composites with Benzoxazine and Diethyl-Phosphate Aluminum

LU Zhe-hong¹, FENG Wei-li¹, KANG Xing-long¹, LIU Bao-ying², FANG Xiao-min^{1,2*}, DING Tao^{1,2}

(1. Institute of Functional Organic Molecular Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, Henan, China; 2. Henan Engineering Laboratory of Flame-Retardant and Functional Materials, Kaifeng 475004, Henan, China)

Abstract: Flame-retardant nylon 66 (PA66) composites were prepared by melt blending process using bisphenol A benzoxazine (BOZ) as synergist and diethyl-phosphate aluminum (ADP) as flame retardant. The synergistic flame retardant effects and mechanism of PA66 composites were investigated by means of UL94 vertical combustion test, limiting oxygen index (LOI) value, cone calorimeter test (Cone), SEM and TGA. The results showed that BOZ and ADP had good synergistic effect on flame retardant properties of PA66. The introduction proper amount of BOZ could not only improve the flame retardant properties of the PA66 composites, but also enhance the thermal stability, and have little influence on the mechanical properties of the material. When the adding amounts of BOZ and ADP were 0.3% and 7.7% (mass fraction), respectively, the prepared ADP/BOZ/PA66 composites could pass UL94 V-0 flammability rating, the LOI value reached 32.8%, the tensile strength was 81.52 MPa, and the bending strength was 111.11 MPa. The flame retardant mechanism revealed that both ADP/BOZ and ADP were dominated by gas phase flame-retardant mechanism and accompanying condensed phase flame-retardant mechanism simultaneously.

Key words: PA 66; diethyl-phosphate aluminum; benzoxazine; flame retardant mechanism; synergistic effect; rubber and plastics auxiliaries

Foundation items: National Natural Science Foundation of China-Youth Science Fund (51703051); Science and Technology Development Plan of Henan Province (162102210023, 162300410018)

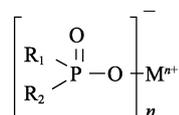
收稿日期: 2018-06-20; 定用日期: 2018-11-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180445

基金项目: 国家青年科学基金项目 (51703051); 河南省科技发展计划项目 (162102210023, 162300410018)

作者简介: 鲁哲宏 (1995—), 男, 硕士生。联系人: 房晓敏 (1974—), 女, 教授, 硕士生导师, E-mail: xmfang@henu.edu.cn。

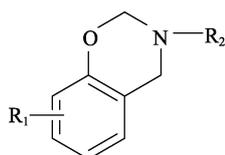
PA66 具有良好的耐磨性、耐腐蚀、耐油性和电性能,力学性能优异,且易于加工,应用领域广泛^[1-3]。但是,其受热易燃烧^[3-5],极限氧指数(LOI)约 23%,并且燃烧过程中常伴有熔滴,易引发二次危害^[6],因而必须对 PA66 进行阻燃改性。常用的卤系阻燃剂在受热分解实现阻燃效果的同时释放出有毒气体,应用受到限制,无卤阻燃是未来发展的必然方向。磷系阻燃剂通常可以在气相和凝聚相同时发挥阻燃作用^[7],阻燃效率相对较高,是实现无卤化的重要途径。

二烷基次磷酸盐是一类新型的无卤阻燃剂,属于有机磷系列的绿色环保型阻燃剂^[8-11],可在气相和凝聚相同时发挥阻燃作用,阻燃效率高,并且具有耐热性高、分散性好、无毒、低烟以及相容性好等突出优点^[12-14],二烷基次磷酸盐结构如下所示。



金属阳离子的存在可防止阻燃剂挥发损失,同时具有抑烟作用。文献报道,二烷基次磷酸盐阻燃剂可用于 PA6 的阻燃。金松^[13]等合成了异丁基次磷酸铝阻燃剂,通过熔融共混法制备了阻燃 PA6 复合材料。当阻燃剂质量分数为 20%时,复合材料 LOI 值为 26.4%,UL94 测试达到 V-0 级。程宝发^[15]等将二乙基次磷酸铝应用于阻燃 PA6 中,质量分数为 22%时,复合材料的 LOI 值为 33.5%,UL94 测试达到了 V-0 级。但是还鲜有二烷基次磷酸盐用于阻燃 PA66 的报道。

苯并噁嗪(BOZ)是近年来发展起来的一种新型热固性树脂^[16-19],具有优异的抗静电性和耐热性,较强的分子结构设计能力及超高残炭率(可达 60%~70%)等优点,其分子结构中的氮和羟基可以形成氢键,具有灵活的设计性^[20-22]。单体结构如下所示:



本文拟采用二乙基次磷酸铝(ADP)为主阻燃剂,双酚 A 型 BOZ 作为协效成炭剂,用于阻燃 PA66,并对复合材料的阻燃性能和力学性能进行了综合评价和分析,以研究 BOZ 和 ADP 在阻燃 PA66 中的协效作用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PA66, EPR27, 平顶山神马股份有限公司; ADP, 美国 Clariant 公司; 聚四氟乙烯粉(PTFE), 美国杜邦公司; 双酚 A 型 BOZ, 实验室自制^[22]。

SHR-10A 高速搅拌混合机, 张家港格兰机械有限公司; AK22 同向双螺杆挤出机, 南京科亚化工成套装备公司; SZ-100/800 注塑成型机, 苏州常风有限公司; JF-3 氧指数测定仪、CZF-5 垂直燃烧测定仪, 南京市江宁区分析仪器厂; WDW-20E 电子万能试验机、DZY-90 缺口制样机, 济南恒思盛大仪器有限公司; zbc8400-C 摆锤式冲击试验机, 美斯特工业系统有限公司; TGA/DSC3+热失重分析仪, 梅特勒公司; FTT 锥形量热仪, 英国 FTT 公司; JSM-7610F 电子扫描显微镜, 日本电子株式会社。

1.2 试样制备

PA66 复合材料的配方见表 1。

表 1 PA66 复合材料配方
Table 1 Formula of PA66 composites

样品	w(PA66)/%	w(ADP)/%	w(BOZ)/%	w(PTFE)/%
1 [#]	99.7	0	0	0.3
2 [#]	91.7	8	0	0.3
3 [#]	89.7	10	0	0.3
4 [#]	91.7	7.7	0.3	0.3
5 [#]	91.7	7.5	0.5	0.3
6 [#]	91.7	7.2	0.8	0.3

按表 1 称取 PA66、ADP、BOZ 以及 PTFE, 90 °C 下干燥 8 h 后, 将各组分在高速搅拌机下混合均匀, 然后经双螺杆挤出机挤出, 得到均匀的颗粒状粒料, 挤出机各段温度分别为 260、265、265、265 和 260 °C, 螺杆转速为 120 r/min。所得粒料在 100 °C 烘干 4 h 后, 使用注塑机注塑成标准试样, 进行相关测试, 注塑温度为 265~270 °C。

1.3 性能测试与表征

垂直燃烧性能(UL94)按 GB/T2408—2008^[23]测试, 样条规格为 125 mm×13 mm×3.2 mm; LOI 按 GB/T2406.2—2009^[24]测试, 样条规格为 80 mm×10 mm×4 mm; 锥形量热仪测试按 ISO 5660—1:2015^[25]测试, 样品规格为 100 mm×100 mm×6 mm, 热辐射功率为 50 kW/m²; 锥形量热测试之后得到的残炭, 经过真空喷金处理观察残炭表面形貌, 加速电压为 5 kV, 放大倍数为 10000 倍; 热失重测试温度范围 25~800 °C, 升温速率 10 °C/min, 氮气气氛, 气体流速为 50 mL/min。

按 GB/T1040.1—2006^[26]测试样品的拉伸强度,

样条为 1A 型哑铃型标准样条, 厚度为 4 mm, 跨距 64 mm, 拉伸速率为 50 mm/min; 按 GB/T9341—2008^[27]测试样品的弯曲模量, 样条规格为 80 mm×10 mm×4 mm, 测试速率为 2 mm/min; 按 GB/T1043—2008^[28]测试样品的缺口冲击强度, 标准样条规格为 80 mm×10 mm×4 mm, 缺口为 2 mm 深 V 型。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能分析

阻燃 PA66 复合材料的 UL94 和 LOI 测试结果见表 2。

表 2 PA66 复合材料的阻燃性能
Table 2 Flame retardant properties of PA66 composites

样品	LOI/%	UL94	熔滴现象
1 [#]	21.5	V-2	Yes
2 [#]	30.3	V-0	No
3 [#]	32.3	V-0	No
4 [#]	32.8	V-0	No
5 [#]	30.5	V-0	No
6 [#]	28.8	V-2	Yes

由表 2 可见, 1[#]样品为空白对照, 添加质量分数 0.3% 的 PTFE 是为了改善熔滴滴落现象。实验中发现, 1[#]样品点燃后剧烈燃烧, UL94 测试为 V-2 级, LOI 值为 21.5%, 燃烧过程中伴有熔滴滴落。添加阻燃剂 ADP 后, 复合材料的阻燃性能得到很大改善, 当 ADP 添加质量分数 8% 时, 2[#]试样的 UL94 测试达到 V-0 级, 无熔滴现象, LOI 也上升到 30.3%。ADP 质量分数为 10% 时, 3[#]试样的垂直燃烧也达到 UL94 V-0 级, LOI 提高到 32.3%, 说明添加 ADP 能显著提高 PA66 的阻燃性能。

为进一步提高阻燃效率, 探究 BOZ 和 ADP 在 PA66 阻燃中的协效作用, 保持阻燃剂 ADP 和 BOZ 的总添加量, 改变二者的配比, 发现添加质量分数分别为 7.7% ADP、0.3% BOZ 时, 4[#]试样保持 UL94 V-0 阻燃级别, LOI 值也提高到了 32.8%, 不仅高于

质量分数 8% ADP 的 2[#]试样, 也高于添加质量分数 10% ADP 的 3[#]试样。可见, 少量 BOZ 的加入能够大幅度提高 PA66/ADP 体系的阻燃性能, 也表明 ADP 和 BOZ 之间有着显著的协效阻燃作用。但是, 随着 BOZ 的质量分数逐步提高到 0.8% 时, UL94 下降到 V-2 级, LOI 值也下降到 28.8%。说明 ADP 和 BOZ 的协同作用和二者的配比有关, 为了保持阻燃性能, BOZ 的质量分数不易超过 0.5%。由于 6[#]试样阻燃性能不佳, 因此, 下文未继续对其考察。

2.2 锥形量热仪分析

阻燃 PA66 复合材料的热释放速率 (HRR) 曲线见图 1, 具体数据见表 3。1[#]样品一经点燃, 剧烈燃烧, 直至燃烧完全, HRR 曲线中表现为一个高而尖锐的峰, 热释放速率峰值 (pkHRR) 达 1168.16 kW/m²。ADP 的添加使复合材料的热释放速率明显降低, 并且随 ADP 添加量的增加, PA66 复合材料的热释放更加缓和。添加质量分数 10% ADP 的复合材料 (3[#]) 的 pkHRR 下降到 535.06 kW/m², 比 1[#]样品下降了 54.2%。引入少量协效剂 BOZ 后, 阻燃 PA66 试样 4[#]和 5[#]的热释放更加缓和, 热释放速率峰值和总释热量不但低于阻燃剂总添加质量分数同为 8% 的 2[#]试样, 还低于阻燃剂质量分数为 10% 的 3[#]试样。说明 BOZ 和 ADP 具有较好的协同阻燃作用, 二者复配可更有效抑制燃烧, 减缓复合材料的热释放速率和热释放量。

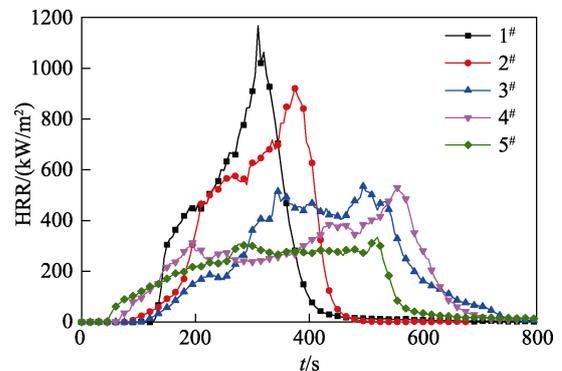


图 1 阻燃 PA66 复合材料的 HRR 曲线
Fig. 1 HRR curves of flame retardant PA66 composites

表 3 锥形量热仪测试结果
Table 3 Results of cone calorimeter tests

样品	TTI/s	pkHRR/(kW/m ²)	THR/(MJ/m ²)	EHC/(MJ/kg)	SEA/(m ² /kg)	avCO/(kg/kg)	avCO ₂ /(kg/kg)	残炭量/%
1 [#]	108	1168.16	151.39	25.06	46.6	0.03	2.03	10.1
2 [#]	110	920.32	155.46	23.35	332.4	0.06	1.74	11.9
3 [#]	120	535.06	164.04	23.16	457.2	0.06	1.65	12.2
4 [#]	76	517.48	150.32	21.27	422.5	0.07	1.51	15.3
5 [#]	60	334.19	111.48	20.97	370.9	0.06	1.52	15.9

注: TTI 是使材料表面有光火焰燃烧时所维持的点燃时间; pkHRR 是热速率释放峰值; THR 是总释热量; EHC 是有效燃烧热; SEA 是比消光面积; avCO 是平均一氧化碳释放量; avCO₂ 是平均二氧化碳释放量; 残炭量为残炭质量分数。

有效燃烧热 (EHC) 主要反映可燃性挥发物在气相燃烧中的燃烧程度, 结合比消光面积 (SEA), 可用于阻燃机理的探究。1[#]样品的 EHC 最高, 其次是 2[#]和 3[#]试样, 4[#]和 5[#]试样最低, 这和热释放速率分析结果一致, 说明 ADP/BOZ 的阻燃效果优于单独使用 ADP, 但是差距不大。2[#]~5[#]样品的 SEA 显著高于 1[#]样品, 并且随 ADP 添加量增大而增大。这是因为阻燃剂的加入抑制了复合材料分解产生的可燃性挥发物在气相的充分燃烧, 而产生较多的烟。燃烧之后的残炭量也和 SEA 有着类似的变化趋势, 说明 ADP 是以气相阻燃机理为主, 并且在气相和凝聚相协同发挥阻燃作用。引入成炭剂 BOZ 后, 4[#]和 5[#]

的 SEA 和残炭量均高于 2[#]试样, 说明少量 BOZ 的引入不但有助于阻燃体系更好地发挥气相阻燃效果, 还可以使复合材料形成更多残炭层, 阻隔可燃物、氧气以及热量的交换, 发挥凝聚相阻燃作用, 气相和凝聚相作用协同, 因而具有更优异的阻燃性能。此外, 对比 4[#]和 5[#]试样, 并结合 UL94 和 LOI 测试结果可见, 随着 BOZ 添加量的增大, BOZ/ADP 阻燃体系的气相阻燃效果降低而凝聚相阻燃效果持续升高, 但二者协效的最终阻燃效果降低。

2.3 残炭形貌分析

锥形量热测试后阻燃 PA66 复合材料残余炭层的照片见图 2。



图 2 锥形量热测试后阻燃 PA66 复合材料残余炭层的照片

Fig. 2 Photographs of carbon residual layer after cone calorimeter test

如图 2 所示, 1[#]样品完全燃烧, 无炭层生成。仅添加 ADP 的试样 2[#]和 3[#]有明显的炭层, 但炭层表面有破裂和孔洞; 添加 BOZ 协效后, 4[#]和 5[#]的炭层表面更加致密。

锥形量热测试后阻燃 PA66 复合材料残余炭层的微观形貌图见图 3。可以观察到仅添加 ADP 的试样 2[#]和 3[#]残炭中观察到多孔和松散的炭结构, 炭层上的气孔为挥发性可燃气体和燃烧热的传递提供了通道, 隔热隔氧作用较差, 难以发挥凝聚相阻隔作用, 说明其主要以气相阻燃机理为主。但添加 BOZ 协效后, 炭层明显增厚, 因此强度也增大, 4[#]和 5[#]表面观察到许多闭孔气泡, 增强了隔热隔氧作用, 说明凝聚相阻燃作用增强, 与前述阻燃机理分析一致。

2.4 热失重分析

阻燃 PA66 复合材料的 TG 和 DTG 曲线分别见

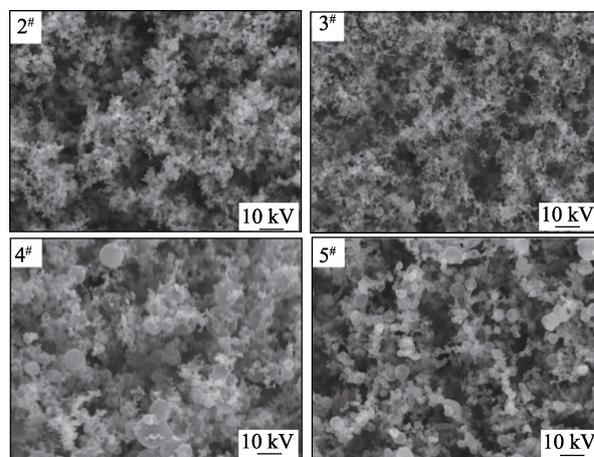


图 3 锥形量热仪测试后炭层的微观形貌

Fig. 3 Microscopic morphologies of carbon residual layer after cone calorimeter test

图 4 和 5, 具体数据见表 4。由图 4、5 可见, 1[#]样

品的热稳定性比添加阻燃剂的 PA66 复合材料更好, 初始热分解温度 (热失重 5%) 为 374 °C, 452 °C 时降解速率达到最大值, 800 °C 时热解完全没有残余物。添加阻燃剂后, 材料的分解温度提前, 这是由于复合材料在燃烧时阻燃剂小分子先分解发挥阻燃作用。单独添加质量分数 8% 的 ADP 时, 2# 样品热失重 5% 的温度提前至 316 °C。相比而言, 添加协效剂 BOZ 之后, 4# 和 5# 样品的初始热分解温度比 2# 样品显著提高, 并且随着 BOZ 添加量的增多呈上升趋势。当 ADP 质量分数为 7.5% 时, 质量分数 0.5% 的 BOZ 使 5# 样品热失重 5% 的温度相比 2# 样品提高了 45 °C。这表明 BOZ 在改善复合材料热稳定性方面发挥积极作用。从 800 °C 的残炭量来看, ADP 阻

燃试样和 ADP/BOZ 阻燃试样的残炭量均为 2.8%~2.9%, 这也辅证说明两种阻燃体系都是以气相阻燃作用为主的气相和凝聚相协同阻燃机制。

2.5 力学性能分析

PA66 复合材料的力学性能如图 6 所示。

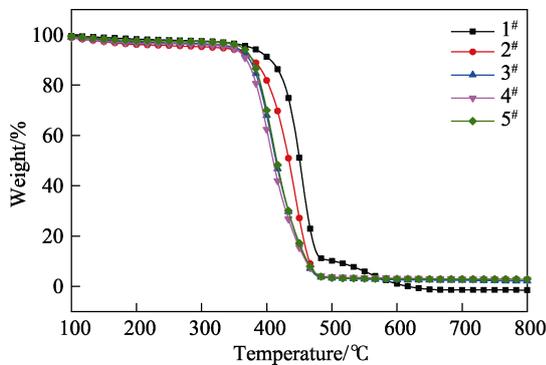


图 4 复合材料的 TG 曲线

Fig. 4 TG curves of PA66 composites

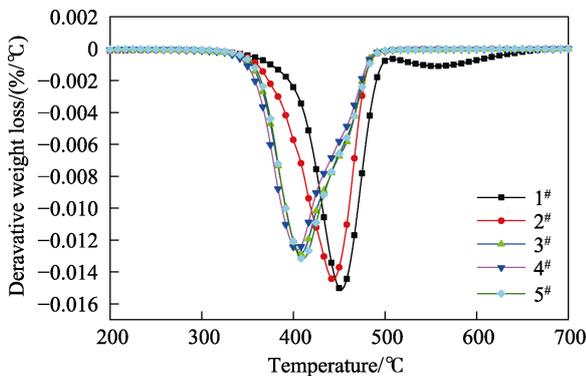


图 5 复合材料的 DTG 曲线

Fig. 5 DTG curves of PA66 composites

表 4 复合材料热失重分析 (TG) 数据

Table 4 TG data of PA66 composites

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	800 °C 残炭量/%
1#	374	405	450	452	0
2#	316	379	434	443	2.8
3#	350	374	414	408	2.9
4#	341	368	409	404	2.8
5#	361	378	415	410	2.9

注: $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 、 $T_{50\%}$ 分别为样品热失重 5%、10%、50% 的温度, T_{max} 为最快分解温度, 残炭量指质量分数。

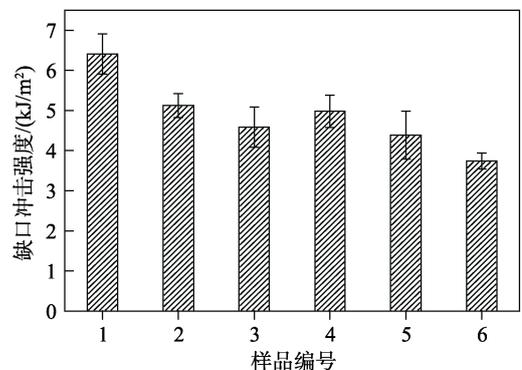
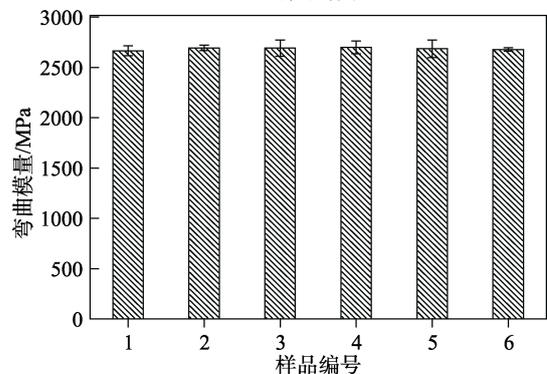
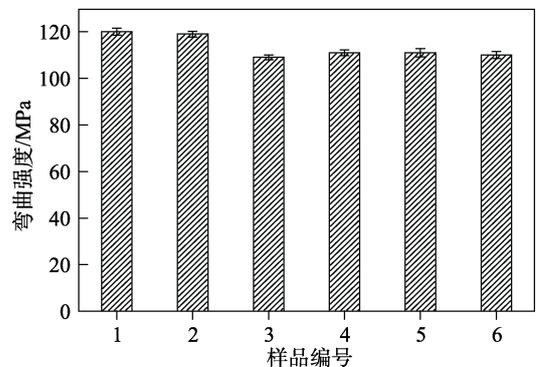
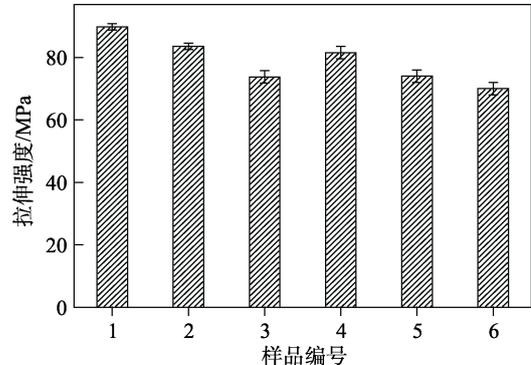


图 6 PA66 复合材料的力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of PA66 composites

随着 ADP 添加量的增加, 复合材料的弯曲模量变化较小, 拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度总体上均呈降低趋势。与 1# 样品相比, 阻燃 PA66 样

品的弯曲模量变化较小, 弯曲强度下降幅度不到 10%, 而拉伸强度和缺口冲击强度下降明显, 这是由于阻燃剂与基体界面相容性不好, 分散不均, 导致界面能提高, 因而力学性能下降。综合考虑复合材料的力学性能, 当 ADP 的质量分数为 8% 时复合材料力学性能最佳, 其拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量和缺口冲击强度分别为 83.49 MPa、119.75 MPa、2695 MPa、5.124 kJ/m²。添加 BOZ 后拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量变化幅度均不大, 但缺口冲击强度随 BOZ 添加量的增多而显著下降。当阻燃剂总添加量保持质量分数为 8% (0.3% BOZ 和 7.7% ADP 复配) 时, 试样 4[#] 的拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量和缺口冲击强度分别为 81.52 MPa、111.11 MPa、2700 MPa、4.981 kJ/m², 与试样 2[#] 相比, 力学性能变化不大, 表明少量添加 BOZ 对材料的力学性能影响较小。

3 结论

(1) ADP 对 PA66 有良好的阻燃性能, 添加质量分数 8% ADP 时, PA66/ADP 复合材料不仅保持良好的力学性能, UL94 测试达到了 V-0 级, LOI 也达到了 30.3%。

(2) 成炭剂 BOZ 和 ADP 具有很好的复配协效阻燃作用, 并且协同效果和二者的配比有关。其阻燃机理是以气相阻燃作用为主的气相和凝聚相协同阻燃机制。当 BOZ 的质量分数为 0.3%, ADP 质量分数为 7.7% 时, 二者复配阻燃 PA66 复合材料的垂直燃烧达到 UL94 V-0 级, LOI 达到了 32.8%, pkHRR 由 1168.16 kW/m² 下降到 517.48 kW/m², THR 由 151.39 MJ/m² 下降到 150.32 MJ/m², 并且力学性能保持良好。可见, BOZ 的引入不但可以促进提高复合材料的阻燃性能, 还能改善其初始热稳定性, 对力学性能的影响也不大, 后续还可以对 BOZ 进行结构设计和化学改性进一步提高其协同效果。

参考文献:

- [1] Kelnar I, Stephan M, Jakisch L, *et al.* Ternary reactive blends of nylon-6 matrix with dispersed rigid brittle polymer and elastomer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 74(6): 1404-1411.
- [2] Chen J, Wu W, Chen C, *et al.* Toughened nylon66/nylon6 ternary nanocomposites by elastomers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 115(1): 588-598.
- [3] Chow W S, Ishak Z A M. Polyamide blend-based nanocomposites & 58: A review[J]. *Express Polymer Letters*, 2015, 9(3): 211-232.
- [4] Rathi S, Dahiya J B. Effect on thermal behaviour of polyamide 66/clay nanocomposites with inorganic flame retardant additives[J]. *Indian Journal of Chemistry*, 2012, 51(12): 1677-1685.
- [5] Kelnar I, Stephan M, Jakisch L, *et al.* Influence of the component reactivity on the properties of ternary reactive blends Nylon 6/rigid brittle polymer/elastomer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78(9): 1597-1603.
- [6] Zhan Z S, Li B, Xu M J, *et al.* Synergistic effects of nano-silica on aluminum diethylphosphinate/polyamide 66 system for fire retardancy[J]. *High Performance Polymers*, 2016, 28(2): 140-146.
- [7] He W T, Zhu H, Zhang P C, *et al.* Pyrolysis and flammability behavior of long (glass fiber)-reinforced polyamide 6 by aluminum alkylphosphinate-based flame retardants in combination with organic montmorillonite[J]. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2018, 24(1): 27-36.
- [8] Tang G, Wang X, Jiang S D, *et al.* Thermal degradation and combustion behaviors of flame retarded glass fiber reinforced polyamide 6 composites based on cerium hypophosphite[J]. *Polymer Composites*, 2016, 37(10): 3073-3082.
- [9] Huang W J, He W T, Long L J, *et al.* Highly efficient flame-retardant glass-fiber-reinforced polyamide 6T system based on a novel DOPO-based derivative: Flame retardancy, thermal decomposition, and pyrolysis behavior[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2018, 148: 26-41.
- [10] Lu Zhehong (鲁哲宏), Ban Dasai (班大赛), Li Hao (李豪), *et al.* Research progress of flame retardant modified nylon[J]. *Chemical Research (化学研究)*, 2018, 29(3): 310-316.
- [11] Xiao X, Hu S, Zhai J G, *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 & Calorimetry*, 2016, 125(1): 1-11.
- [12] Kaynak C, Polat O. Influences of nanoclays on the flame retardancy of fiber-filled and unfilled polyamide-6 with and without aluminum diethylphosphinate[J]. *Journal of Fire Sciences*, 2015, 33(2): 87-112.
- [13] Jin Song (金松), Xiang Yushu (向宇姝), Yu Jie (于杰), *et al.* Synthesis of a novel alkyl-substituted phosphinate and its application in PA6[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2017, 45(1): 9-13.
- [14] Zou L Y, Zhou M, Liu J Y, *et al.* Flame-retardant thermoplastic polyester based on multiarm aluminum phosphinate for improving anti-dripping[J]. *Thermochimica Acta*, 2018, 664: 118-127.
- [15] Cheng Baofa (程宝发), Ma Tenghao (马腾昊), Li Xiangmei (李向梅), *et al.* Flame retardant performance of PA 6/ADP composites[J]. *China Synthetic Resin and Plastics (合成树脂与塑料)*, 2016, 33(4): 24-28.
- [16] Wang Junliang (王军亮), Lu Zhehong (鲁哲宏), Li Hao (李豪), *et al.* Research progress of polybenzoxazines: design and synthesis[J]. *Chemical Research (化学研究)*, 2018, 29(2): 213-220.
- [17] Zhang H C, Gu W, Zhu R Q, *et al.* Nitrogen configuration of polybenzoxazine carbide[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2015, 34(3): 245-250.
- [18] Wang Junliang (王军亮), Lu Zhehong (鲁哲宏), Li Hao (李豪), *et al.* Progress on flame retardant modification of polybenzoxazines[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2018, 34(5): 183-190.
- [19] Kiskan B, Yagci Y. Self-healing of poly(propylene oxide)-polybenzoxazine thermosets by photoinduced coumarin dimerization[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2015, 52(20): 2911-2918.
- [20] Hu Xiaolan (胡晓兰), Lan Qian (兰茜), Liu Gang (刘刚), *et al.* Flame retardant modification of benzoxazine resin and its glass fiber reinforced composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2015, 32(6): 1714-1720.
- [21] Takeichi T, Kawauchi T, Agag T. High performance polybenzoxazines as a novel type of phenolic resin[J]. *Polymer Journal*, 2008, 40(12): 1121-1131.
- [22] Kimura H, Matsumoto A, Hasegawa K, *et al.* New thermosetting resin from bisphenol A-based benzoxazine and bisoxazoline[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 72(12): 1551-1558.
- [23] Standardization Administration of the People's Republic of China (中国国家标准化管理委员会). Plastics—Determination of burning characteristics—characteristics—Horizontal and vertical test (塑料燃烧性能的测定水平法和垂直法): GB/T2408-2008[S]. Beijing: Standards Press of China (北京: 中国标准出版社), 2008: 8-4.
- [24] Standardization Administration of the People's Republic of China (中国国家标准化管理委员会). Plastics—Determination of burning behaviour by oxygen index—Part 2: Ambient-temperature test (塑料用氧指数法测定燃烧行为第 2 部分: 室温试验): GB/T 2406. 2-2009[S]. Beijing: Standards Press of China (北京: 中国标准出版社), 2009: 6-15.
- [25] International Organization for Standardization. Reaction to fire tests—Heat release, smoke production and mass loss rate—Part 1: Heat release rate (Cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement) (对火反应试验—热释放、产烟量及质量损失率, 第 1 部分: 热释放速率(锥形量热法)): ISO5660-1:2015[S]. 2015:3-31.
- [26] Standardization Administration of the People's Republic of China (中国国家标准化管理委员会). Plastics—Determination of tensile properties—Part 1: General principles (塑料—拉伸性能的测定第 1 部分: 总则): GB/T1040.1-2006[S]. Beijing: Standards Press of China (北京: 中国标准出版社), 2006: 8-24.
- [27] Standardization Administration of the People's Republic of China (中国国家标准化管理委员会). Plastics—Determination of flexural properties (塑料—弯曲性能的测定): GB/T9341-2008[S]. Beijing: Standards Press of China (北京: 中国标准出版社), 2008: 8-4.
- [28] Standardization Administration of the People's Republic of China (中国国家标准化管理委员会). Plastics—Determination of Charpy impact properties (塑料—简支梁冲击性能的测定): GB/T 1043-2008[S]. Beijing: Standards Press of China (北京: 中国标准出版社), 2008: 8-4.