

新型磷氮阻燃剂 TGICA-DOPO 的合成及其对乙烯基酯树脂阻燃性能的影响

陶晓晓, 段华军*, 董文静, 汪鑫

(武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘要: 以异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC)、丙烯酸和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)为主要原料,合成了一种含 P 和 N 元素的新型阻燃添加剂 TGICA-DOPO,将其应用在乙烯基酯树脂(VER)中可以制备具有良好阻燃性能的 TGICA-DOPO/VER 复合材料。通过 FTIR 光谱、核磁共振(³¹P-NMR 和 ¹H-NMR)等对 TGICA-DOPO 的分子结构进行了表征;通过极限氧指数(LOI)测试、TGA 和 DMA 研究了 TGICA-DOPO/VER 树脂体系的阻燃性能和耐热性能。结果表明,当树脂体系中 TGICA-DOPO 的质量分数为 30wt% 时, LOI 达到 35;当体系中 TGICA-DOPO 的质量分数为 25wt% 时,树脂浇铸体在 800℃ 下的残炭量提高了 322%; FTIR 和 SEM 测试结果表明,燃烧时 TGICA-DOPO 有助于形成高致密、连续炭层,隔绝了热量和空气向基材的传递,从而在凝聚相中发挥阻燃作用。

关键词: 乙烯基酯树脂; P-N 系阻燃剂; 阻燃机制; 极限氧指数; 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)07-1731-07

Preparation of a novel flame retardant TGICA-DOPO and its effects on the properties of vinyl ester resin

TAO Xiaoxiao, DUAN Huajun*, DONG Wenjing, WANG Xin

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: A novel flame retardant containing P and N was successfully synthesized via the addition reaction between triglycidyl isocyanurate (TGIC), acrylic acid and 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO). A flame retardant composite material TGICA-DOPO/vinyl ester resin (VER) was prepared by applying it to VER. The structure of TGICA-DOPO is characterized by FTIR, ¹H and ³¹P nuclear magnetic resonance (NMR). The flame retardancy and thermal properties of TGICA-DOPO/VER resin system were respectively investigated by limited oxygen index (LOI) measurement, TGA and DMA. The results show that the LOI value of the resin system containing 30wt% TGICA-DOPO is improved to 35. TGA results indicate that the char yields of VER casting containing 25wt% TGICA-DOPO under 800℃ is increased by 322%. The FTIR and SEM results indicate that TGICA-DOPO promotes the formation of continuous, compact and intumescent char layer which can reduce the efficiency of heat- and oxygen-exchange.

Keywords: vinyl ester resin; P-N containing flame retardant; flame-retardant mechanism; limited oxygen index; 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide

乙烯基酯树脂(VER)作为一种复合材料树脂基体,具有良好的耐腐蚀性能和力学性能^[1-2]。近

年来,VER 广泛应用于复合材料管道、储罐、烟囱等装置中^[3-4]。但常见 VER 的阻燃级别较低,极大

收稿日期: 2017-07-25; 录用日期: 2017-09-15; 网络出版日期: 2017-10-26 13: 15

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171026.002>

基金项目: 国家自然科学基金(51373129)

通讯作者: 段华军, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高性能树脂基体 E-mail: dhj@whut.edu.cn

引用格式: 陶晓晓, 段华军, 董文静, 等. 新型磷氮阻燃剂 TGICA-DOPO 的合成及其对乙烯基酯树脂阻燃性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(7): 1731-1737.

TAO Xiaoxiao, DUAN Huajun, DONG Wenjing, et al. Preparation of a novel flame retardant TGICA-DOPO and its effects on the properties of vinyl ester resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(7): 1731-1737 (in Chinese).

的限制了它在复合材料某些领域的应用，提高 VER 的阻燃性能成为一个亟待解决的问题。Mao 等^[5]通过二戊烯、顺丁烯二酸酐、环氧氯丙烷和二磷酸丁醇之间的相互反应合成了一种具有阻燃性能的乙烯基酯单体-甲基丙烯酸酐和磷酸二丁酯改性的马来化二戊烯二缩水甘油酯(MDDMD)。龚兵等^[6]用一种具有阻燃特性的交联剂代替苯乙烯制备了一种具有阻燃性能的 VER。这类 VER 由于分子结构中 P 含量较低，阻燃性能不高。含有 P 和 N 元素的阻燃添加剂是一类被广泛研究的阻燃剂^[7-11]。P-N 阻燃体系易形成膨胀炭层^[8-13]，P-N 协同效应显著^[14]，具有高阻燃效率、抑烟^[15-16]等优点。

本论文通过异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC)与丙烯酸、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)之间的相互反应合成了一种同时含有 P 和 N 元素的阻燃添加剂 TGICA-DOPO，并将其应用到普通 VER 中，旨在研制出一种具有良好阻燃性能的 VER。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

乙烯基酯树脂(901)，工业品，上纬(上海)精

细化工有限公司；9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)，工业品，惠州盛世达科技有限公司；异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC)，工业品，武汉拉那白医药化工有限公司；丙烯酸，化学纯，国药集团化学试剂有限公司；甲基氢醌，分析纯，广州苏喏化工有限公司；N,N-二甲基苄胺，99%，阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 TGICA-DOPO 的合成

在装有搅拌器、冷凝管和温度计的 250 mL 三口烧瓶中，加入 TGIC (47.6 g, 0.16 mol)、丙烯酸 (36.3 g, 0.504 mol) 和 0.43wt% 的阻聚剂甲基氢醌，匀速搅拌，升温至 80℃，待反应物溶化并呈无色透明液体时，加入 0.5wt% 催化剂 N,N-二甲基苄胺，控制反应物温度为 115℃，保温反应 3.5 h^[17]，得到中间产物三(环氧丙基)异氰尿酸丙烯酸酯(TGICA)。去掉冷凝装置，分批加入 DOPO (108.9 g, 0.504 mol)，快速搅拌，保持反应温度在 115~140℃，反应 8~10 h。反应结束即得最终产物。TGICA-DOPO 的合成路线如图 1 所示。

1.3 TGICA-DOPO/VER 及其浇铸体试样的制备

准确称取一定量的 VER 和 TGICA-DOPO 加入到三口烧瓶中，加热至 90℃，搅拌，直至变成均

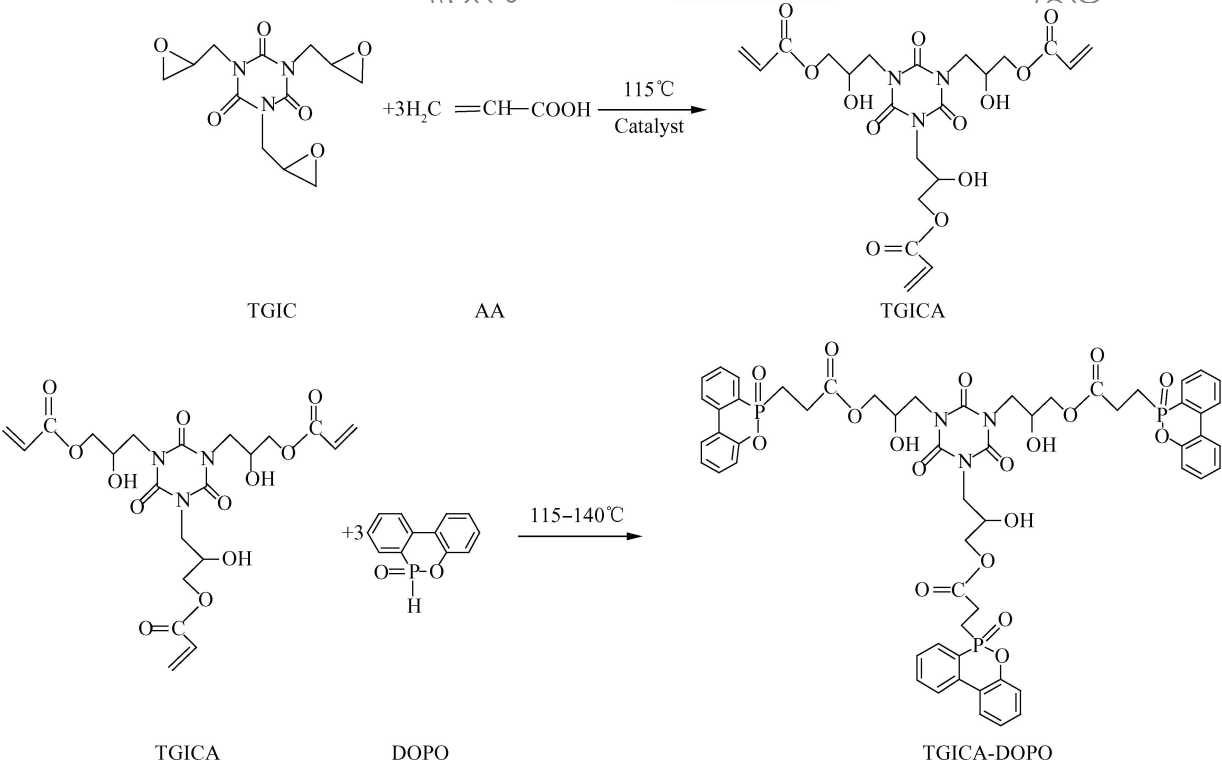


图1 异氰尿酸三缩水甘油酯-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(TGICA-DOPO)的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of triglycidyl isocyanurate acrylate 9,10 -dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide(TGICA-DOPO)

匀的溶液, 即得到 TGICA-DOPO 改性的 VER。然后将其降温至 60℃, 加入 2wt% 的过氧化苯甲酰 (BPO), 搅拌至 BPO 完全溶解, 再在 -0.1 MPa 的真空度下脱泡 5 min。最后浇注到 70℃ 预热的金属

模具中, 移入烘箱中固化, 冷却脱模即得到树脂浇铸体试样。树脂的固化制度为: 80℃/2 h+100℃/2 h+140℃/2 h。VER 浇铸体试样的配方如表 1 所示。

表 1 TGICA-DOPO/VER 浇铸体配方及其 P、N 元素含量
Table 1 Formulas and P, N content of TGICA-DOPO/VER castings

Sample	TGICA-DOPO/g	VER/g	BPO/g	Mass fraction of P/%	Mass fraction of N/%
Pure VER	0	100	2	0	0
TGICA-DOPO/VER-1	20	80	2	1.6	0.7
TGICA-DOPO/VER-2	25	75	2	2.0	0.9
TGICA-DOPO/VER-3	30	70	2	2.4	1.09

Notes: DOPO—9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphine-10-oxide; TGICA—Triglycidyl isocyanurate acylate; BPO—Benzoyl peroxide; VER—Vinyl ester resin.

1.4 性能测试与表征

采用 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪(美国赛默飞仪器有限公司), 进行产物红外测试, 溴化钾压片法, 测试波数范围为 400~4 000 cm⁻¹。采用 Bruker AV400 NMR 谱仪(瑞士), 测试产物¹H-NMR 和³¹P-NMR, 其中¹H-NMR 采用氘代氯仿做溶剂;³¹P-NMR 采用氘代二甲基亚砷(DMSO-d₆)做溶剂。采用 JF-3 型氧指数测试仪(南京市江宁区分析仪器厂), 按照标准 GB/T 8924—2005^[18]进行氧指数测试。采用 NETZSCH STA449F3 型热失重分析仪(美国 TA 公司), 进行热失重测试(TGA), N₂ 气氛, 升温速率为 10℃/min, 测试温度区域为 0~800℃。采用 Pyris Diamond 型动态热机械分析仪(美国 Perkin Elmer)进行固化产物玻璃化转变温度测试, 测试条件为弯曲模式, 频率为 1 Hz, 升温速率为 2℃/min。采用 JSM-IT300 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社)对样品燃烧后的残炭形貌进行表征。采用 NDJ-8S 旋转黏度计(上海平轩仪器设备厂), 根据 GB/T 7193—2008^[19]对树脂进行黏度测试。

2 结果与讨论

2.1 TGICA-DOPO 的结构

图 2 为 TGICA-DOPO、TGIC 和 DOPO 的红外图谱。TGICA-DOPO 的特征峰如下: 1 693 cm⁻¹ 和 1 464 cm⁻¹ 处分别为 C=O 的特征吸收峰和 C—N 的伸缩振动峰。1 200 cm⁻¹ 处为 P=O 的特征吸收峰。1 595 cm⁻¹ 处为 P—Ph 的特征吸收峰^[20]。757 cm⁻¹ 和 915 cm⁻¹ 处为 P—O—Ph 的特征吸收峰。这些特征吸收峰表明 TGICA-DOPO 分子结构中

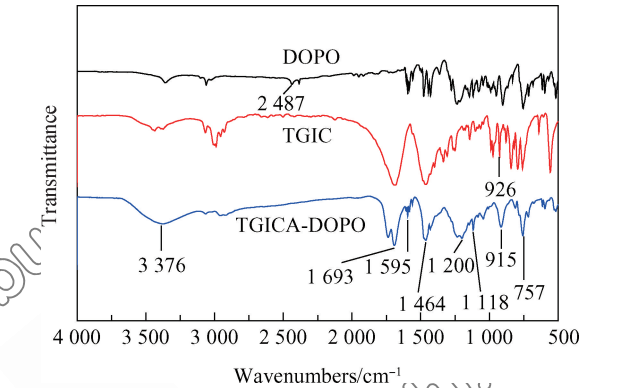


图 2 TGICA-DOPO、TGIC 和 DOPO 的红外光谱
Fig. 2 FTIR spectra of TGICA-DOPO, TGIC and DOPO

2 487 cm⁻¹ 处的 P—H 伸缩振动吸收峰和 926 cm⁻¹ 处环氧基团的特征吸收峰都消失了, 此外在 3 376 cm⁻¹ 和 1 118 cm⁻¹ 处出现了仲羟基的特征吸收峰^[21]。这表明 TGIC 的环氧基团和 DOPO 的 P—H 键都发生了反应。

图 3 为 TGICA-DOPO 的¹H-NMR 和³¹P-NMR 图谱。由图 3 (a) 可知, 化学位移在 7.08~8.00 ppm 处为 DOPO 基团上的苯环氢(H_a); 化学位移在 2.14~2.48 ppm 处为 CH₂ 氢(H_b); 化学位移在 2.50~2.80 ppm 处为 CH₂ 氢(H_c); 化学位移在 3.40~3.98 ppm 处为 CH₂ 氢(H_d); 化学位移在 3.98~4.08 ppm 处为 CH 氢(H_e); 化学位移在 4.08~4.16 ppm 处为 CH₂ 氢(H_f); 化学位移在 4.16~4.56 ppm 处为 OH 氢(H_g)。H_a: H_b: H_c: H_d: H_e: H_f: H_g = 8: 1.98: 1.99: 1.95: 0.95: 1.87, 与理论值 8: 2: 2: 2: 1: 2 非常接近。

从图 3 (b) 可知, TGICA-DOPO 在 36.2 ppm 处有一个吸收峰, 而 DOPO 中 P 原子的化学位移

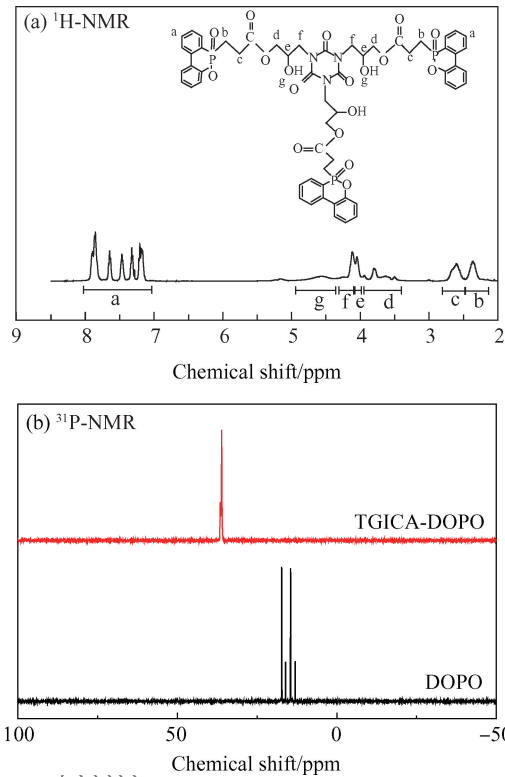


图3 TGICA-DOPO的¹H-NMR和³¹P-NMR图谱
Fig. 3 ¹H-NMR and ³¹P-NMR spectra of TGICA-DOPO

在 17.4~12.8 ppm, 这说明有新的含磷化合物生成了。综合红外和核磁测试结果可知 TGICA-DOPO 被成功合成。

2.2 TGICA-DOPO/VER 的阻燃性能

TGICA-DOPO/VER 浇铸体的极限氧指数 (LOI)测试结果列于表 2 中。结果表明, 纯 VER 浇铸体的 LOI 值很低, 仅为 19.8, 极易燃烧; 当加入 TGICA-DOPO 阻燃剂后, VER 浇铸体的 LOI 值明显上升; 当 TGICA-DOPO 的含量为 30wt% 时, VER 浇铸体的 LOI 值达到最大值, 为 35, 相对于纯 VER 提高了 77%。可知 TGICA-DOPO 对 VER 具有优异的阻燃效果, 这是基于阻燃剂中同时含有的 P 和 N 元素对 VER 具有协同阻燃作用。

表 2 TGICA-DOPO/VER 浇铸体试样的热性能与氧指数 (LOI) 测试结果

Table 2 Thermal and limited oxygen index (LOI) test results of TGICA-DOPO/VER casting samples

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{5\text{wt}\%}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	Char yields at 800 $^\circ\text{C}/\%$	LOI/ $\%$
Pure VER	124.6	365	420.3	2.7	19.8
TGICA-DOPO/VER-1	112.9	354.4	419.4	11.4	33
TGICA-DOPO/VER-2	108.4	327.4	412.4	11.1	34.5
TGICA-DOPO/VER-3	105.2	309	414.4	9.15	35

Notes: $T_{5\text{wt}\%}$ —Initial degradation temperature; T_{max} —Temperature at the maximum decomposition rate; Char yield—Residuary mass fraction of sample.

2.3 TGICA-DOPO/VER 的热稳定性能

图 4 为纯 VER 浇铸体和 TGICA-DOPO/VER 浇铸体的 DTG 和 TG 曲线, 相应的热分解特征数据列于表 2。可知, TGICA-DOPO/VER 浇铸体的初始分解温度和最大分解温度稍低于纯 VER, 这是由于 TGICA-DOPO 阻燃剂中 P—C 键容易断裂。但 TGICA-DOPO/VER 浇铸体在高温下的残炭量明显高于纯 VER。800 $^\circ\text{C}$ 下纯 VER 浇铸体的残炭量仅为 2.7%, 但加入 25wt% 的阻燃剂后树脂体系浇铸体的残炭量达到 11.4%, 相对于纯 VER 提高了 322%。高残炭量可以减少可燃气体的生成, 抑制材料燃烧热的释放; 另一方面高残炭可以在材料和燃烧区域间起到阻隔作用, 阻止热量和质量的传递, 降低 TGICA-DOPO/VER 浇铸体的降解速率。

从图 4(a) 可知, TGICA-DOPO/VER 浇铸体的最大热失重速率比纯 VER 低, 且随着阻燃添加剂含量的增加, TGICA-DOPO/VER 浇铸体的最大热失重速率也逐渐降低。这说明 TGICA-DOPO/VER 浇铸体的热分解速率比纯 VER 慢, 进一步说明了高残炭可减缓 TGICA-DOPO/VER 浇铸体的降解。

2.4 TGICA-DOPO/VER 的玻璃化转变温度

图 5 为纯 VER 浇铸体和 TGICA-DOPO/VER 浇铸体的损耗因子 ($\tan\theta$) 随温度的变化曲线, 相应的玻璃化转变温度 (T_g) 列于表 2。由图 5 可知, 随着阻燃添加剂含量的增加, $\tan\theta$ 的峰值温度逐渐向低温移动。说明随着阻燃添加剂含量的增加, TGI-CA-DOPO/VER 浇铸体的 T_g 逐渐降低, 但下降的幅度较小, 当添加剂的含量为 20wt% 时, TGICA-DOPO/VER 浇铸体的 T_g 值仅下降了 9.4%。这是由于 TGICA-DOPO 是一种添加型阻燃剂, 加入 VER 中会增加分子链段之间的距离从而降低交联密度; 另一方面, TGICA-DOPO 分子中含有杂环和联苯环结构, 是一种刚性的大体积分子, 会增加

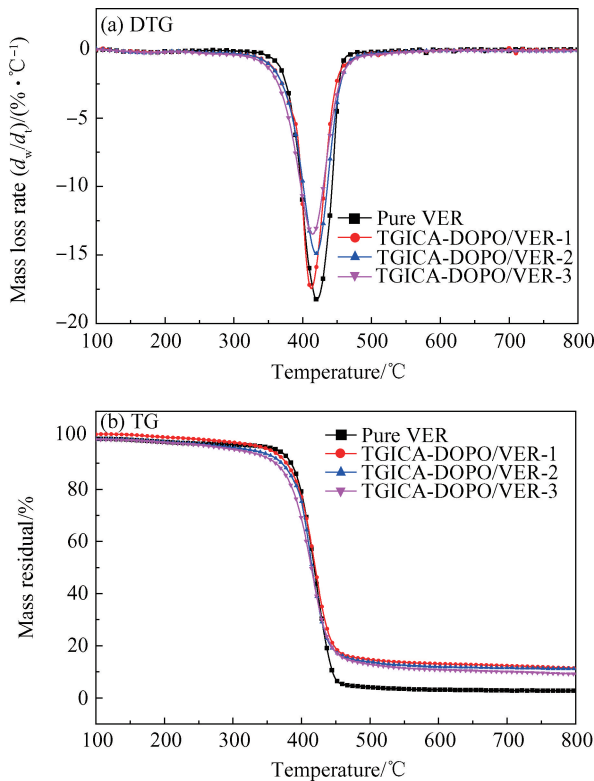


图 4 TGICA-DOPO/VER 浇铸体试样在 N₂ 氛围下的 DTG 和 TG 曲线

Fig. 4 DTG and TG curves of TGICA-DOPO/VER casting samples under N₂ atmosphere

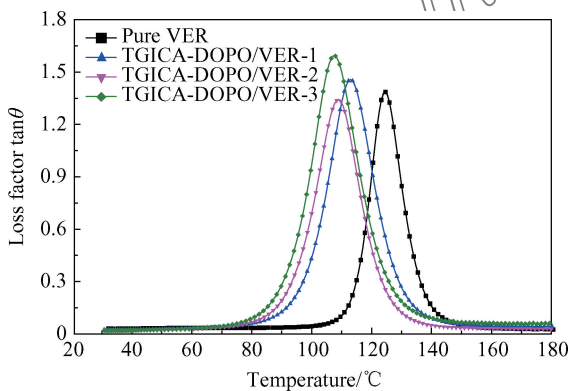


图 5 TGICA-DOPO/VER 浇铸体试样的损耗因子随温度变化的曲线

Fig. 5 Loss factor curves of TGICA-DOPO/VER casting samples varying with temperature

树脂链段的旋转势垒。这两方面的因素相互作用使加入少量 TGICA-DOPO 时, VER 浇铸体的 T_g 值下降幅度不大。

2.5 TGICA-DOPO/VER 的残炭分析

图 6 列出了各组分 TGICA-DOPO/VER 的残炭红外光图谱。所有图谱均在 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 和

$1\,450\text{ cm}^{-1}$ 处出现了芳烃的吸收峰。除此之外, 添加了 TGICA-DOPO 阻燃剂的 VER 浇铸体的残炭在 $1\,735\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 、 915 cm^{-1} 、 755 cm^{-1} 和 717 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰。 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 为 P—O—P 的吸收峰, 915 cm^{-1} 和 755 cm^{-1} 为 P—O—C 的吸收峰, 这是由于 DOPO 基团分解产生含磷片段与树脂基体中氢和氧结合形成了磷酸或多聚磷酸类物质。 $1\,735\text{ cm}^{-1}$ 和 717 cm^{-1} 处分别为 C=O 伸缩振动和 C—O—C 对称伸缩振动吸收峰。这说明阻燃剂热解形成了含磷化合物, 能催化树脂基体脱水炭化, 进而形成高密度的炭层, 发挥凝聚相阻燃作用。

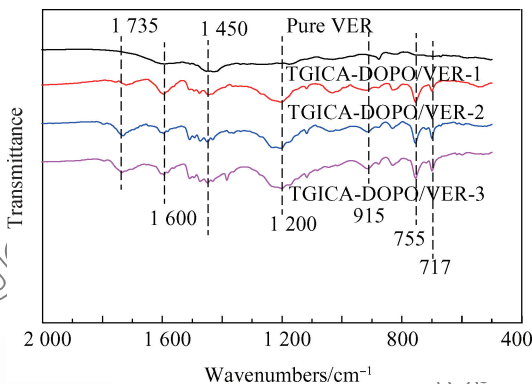


图 6 TGICA-DOPO/VER 残炭的红外光谱图
Fig. 6 FTIR spectra of the char residues of TGICA-DOPO/VER

将纯 VER 浇铸体和含有 30wt% 阻燃添加剂的 VER 浇铸体样条燃烧后取其残炭, 用扫描电镜分析其形貌。残炭的扫描电镜图像如图 7 所示。可观察到, 纯 VER 浇铸体炭层外表面膨松多孔隙, 内表面较连续, 但仍有许多孔隙。这是由于纯 VER 浇铸体燃烧时成炭性差, 这样的多孔残炭结构不利于阻隔氧气和燃烧时产生的热量向基材的传递^[22-25], 从而促进燃烧循环进行。而 TGICA-DOPO/VER-3 浇铸体残炭表现出很好的致密性和连续性, 几乎没有孔隙的产生。这种致密的炭层结构能有效阻断燃烧过程中的热、氧交换, 发挥凝聚相阻燃作用, 从而提高了 TGICA-DOPO/VER 浇铸体的阻燃性能。

2.6 TGICA-DOPO/VER 的其它性能

表 3 为 TGICA-DOPO/VER 与纯 VER 在 60°C 下的黏度测试结果。可知, 加入 TGICA-DOPO 后, 树脂的黏度增大了许多, 且随着添加剂含量的增加, TGICA-DOPO/VER 的黏度逐渐增大, 这将降低树脂的工艺性能。

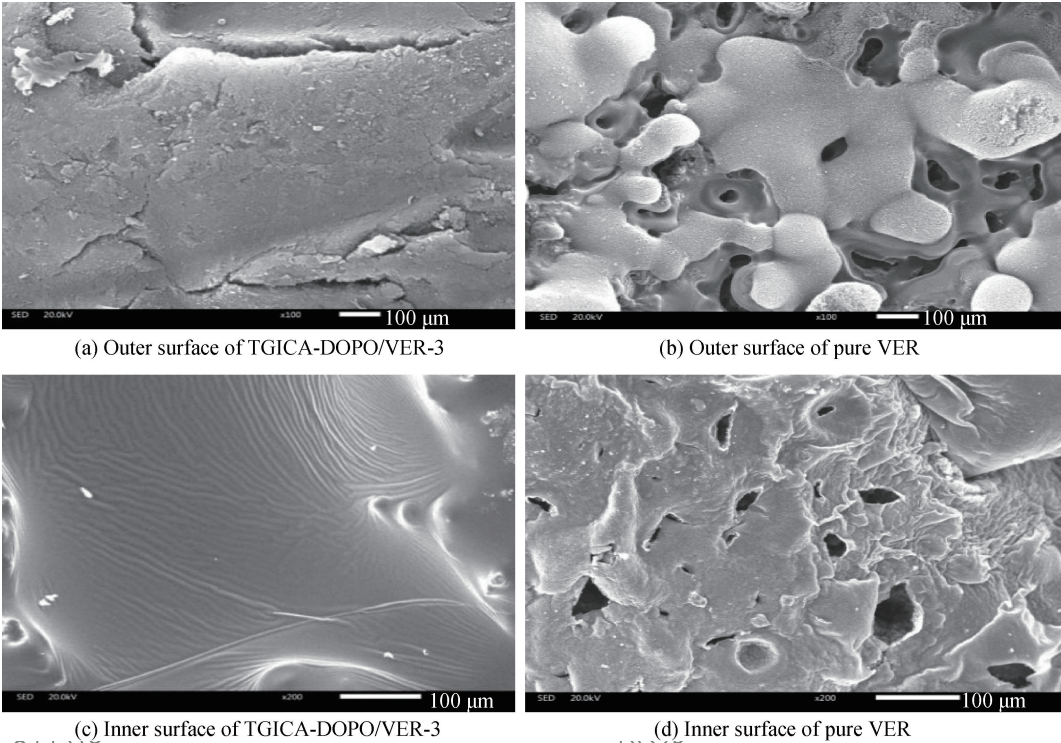


图 7 TGICA-DOPO/VER-3 与纯 VER 试样燃烧后的残炭外表面和内表面的 SEM 图像
Fig. 7 SEM images of the outer surface and inner surface of TGICA-DOPO/VER and pure VER after ignition

表 3 60℃ 下 TGICA-DOPO/VER 的黏度测试结果
Table 3 Viscosity test results of TGICA-DOPO/VER at 60℃

Sample	Pure VER	TGICA-DOPO/VER-1	TGICA-DOPO/VER-2	TGICA-DOPO/VER-3
Viscosity/(Pa·s)	0.18	1.13	1.80	2.14

加入阻燃添加剂后 TGICA-DOPO/VER 体系固化前呈现半透明状态；固化后，浇铸体的透明度较纯 VER 略有降低，但整体仍表现出良好的透明性。

同时 TGICA-DOPO 作为一种添加剂加入到 VER 中，会降低分子交联密度，极可能降低 VER 浇铸体的力学性能。

3 结 论

(1) FTIR、¹H-NMR 和³¹P-NMR 分析表明，本研究成功合成了一种含有较高 P 和 N 元素含量的阻燃添加剂异氰尿酸丙烯酸酯(TGICA)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)。

(2) 极限氧指数(LOI)测试结果表明，TGICA-DOPO 对普通乙烯基酯树脂(VER)具有优异的阻燃性能。当体系中 TGICA-DOPO 的质量分数为 30wt%时，TGICA-DOPO/VER 浇铸体的氧指数达到 35，相对于纯 VER，提高了 77%。

(3) TGICA-DOPO 对 VER 耐热性的影响较小。当 TGICA-DOPO 的添加量为 20wt% 时，TGICA-DOPO/VER 浇铸体的玻璃化转变温度(*T_g*)值相对纯 VER 仅下降了 9.4%。

(4) TGICA-DOPO/VER 浇铸体的残炭形貌表征进一步证实了阻燃添加剂 TGICA-DOPO 能促进 VER 浇铸体燃烧时形成高致密连续性炭层，从而在凝聚相发挥阻燃效果。

参考文献：

[1] ARRIETA J S, RICHAUDE E, FAYOLLE B, et al. Thermal oxidation of vinyl ester and unsaturated polyester resins[J]. Polymer Degradation & Stability, 2016, 129: 142-155.

[2] 熊涛, 杨斌, 熊杰, 等. 乙烯基酯树脂浇铸体的高应变率压缩响应行为[J]. 复合材料学报, 2006, 23(6): 46-51. XIONG T, YANG B, XIONG J, et al. Effect of strain rate on the compression behavior of vinyl ester resin casting[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(6): 46-51 (in Chinese).

[3] PRICE D, PYRAH K, HULL T R, et al. Flame retardance of poly (methyl methacrylate) modified with phosphorus-

- containing compounds[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2002, 77(2): 227-233.
- [4] SHAMSUDDOHA M, DJUKIC L P, ISLAM M M, et al. Mechanical and thermal properties of glass fiber-vinyl ester resin composite for pipeline repair exposed to hot-wet conditioning[J]. *Journal of Composite Materials*, 2017, 51(11): 1605-1617.
- [5] MAO W, LI S, LI M, et al. A novel flame retardant UV-curable vinyl ester resin monomer based on industrial dipentene: Preparation, characterization, and properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(41): 44084.
- [6] 龚兵, 李玲, 董风云, 等. 阻燃性乙烯基酯树脂复合材料的研究[J]. *纤维复合材料*, 2006, 23(4): 14-17.
- GONG B, LI L, DONG F Y, et al. Study on flame retardant vinyl ester resin matrix composites[J]. *Fiber Composites*, 2006, 23(4): 14-17 (in Chinese).
- [7] YANG S, WANG J, HUO S, et al. Preparation and flame retardancy of an intumescent flame-retardant epoxy resin system constructed by multiple flame retardant compositions containing phosphorus and nitrogen heterocycle[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2015, 119: 251-259.
- [8] HUO S, WANG J, YANG S, et al. Synthesis of a novel phosphorus-nitrogen type flame retardant composed of maleimide, triazine-trione, and phosphaphenanthrene and its flame retardant effect on epoxy resin[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2016, 131: 106-113.
- [9] ZANG L, WAGNER S, CIESIELSKI M, et al. Novel star-shaped and hyperbranched phosphorus-containing flame retardants in epoxy resins[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(7): 1182-1191.
- [10] 鲁小城, 闫红强, 王华清, 等. 阻燃苧麻/酚醛树脂复合材料的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2011, 28(3): 1-5.
- LU X C, YAN H Q, WANG H Q, et al. Preparation and properties of flame retarded ramie/phenolic resin composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2011, 28(3): 1-5 (in Chinese).
- [11] 宋艳, 许亮, 李锦春, 等. 新型磷氮型阻燃剂的制备及其阻燃聚氨酯泡沫塑料[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(11): 2461-2467.
- SONG Y, XU L, LI J C, et al. Synthesis of novel flame retardant containing phosphorus and nitrogen and its application in retardant polyurethane foam plastic[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(11): 2461-2467 (in Chinese).
- [12] YANG S, WANG J, HUO S, et al. Preparation and flame retardancy of a compounded epoxy resin system composed of phosphorus/nitrogen-containing active compounds[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2015, 121: 398-406.
- [13] YANG S, WANG J, HUO S, et al. Synthesis of a phosphorus/nitrogen-containing additive with multifunctional groups and its flame-retardant effect in epoxy resin[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(32): 7777-7786.
- [14] 卢林刚, 陈英辉, 赵瑾, 等. DOPMPC-APP-MWCNTs 协同阻燃环氧树脂的制备[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(1): 101-107.
- LU L G, CHEN Y H, ZHAO J, et al. Preparation of DOPMPC-APP-MWCNTs intumescent flame-retardant epoxy resin[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(1): 101-107 (in Chinese).
- [15] PERRET B, SCHARTEL B, KAI S, et al. A new halogen-free flame retardant based on 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide for epoxy resins and their carbon fiber composites for the automotive and aviation industries[J]. *Macromolecular Materials & Engineering*, 2011, 296(1): 14-30.
- [16] PERRET B, SCHARTEL B, STÖB K, et al. Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation[J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47(5): 1081-1089.
- [17] 汤杨, 单文伟, 曾光明, 等. 三(环氧丙基)异氰尿酸丙烯酸酯的合成及应用[J]. *热固性树脂*, 2005, 20(3): 13-15.
- TANG Y, SHAN W W, ZENG G M, et al. Study on synthesis of triglycidyl isocyanurate acrylate and its behaviors in UV coating[J]. *Thermosetting Resin*, 2005, 20(3): 13-15 (in Chinese).
- [18] 中国国家标准化管理委员会. 纤维增强塑料燃烧性能试验方法: 氧指数法: GB/T 8924—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for flammability characteristic of fiber reinforced plastics: Oxygen index method: GB/T 8924—2005 [S]. Beijing: China Standards Press, 2005 (in Chinese).
- [19] 中国建筑材料联合会. 不饱和聚酯树脂试验方法: GB/T 7193—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- China Building Material Federation. Test methods for unsaturated polyester resins: GB/T 7193—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2009 (in Chinese).
- [20] XU M J, XU G R, LENG Y, et al. Synthesis of a novel flame retardant based on cyclotriphosphazene and DOPO groups and its application in epoxy resins[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2016, 123: 106-114.
- [21] ZHANG Y C, XU G L, LIANG Y, et al. Preparation of flame retarded epoxy resins containing DOPO group[J]. *Thermochimica Acta*, 2016, 643: 33-40.
- [22] 卢林刚, 徐晓楠, 王大为, 等. 新型无卤膨胀阻燃聚丙烯的制备及阻燃性能[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(1): 83-89.
- LU L G, XU X N, WANG D W, et al. Preparation and flame retardancy of intumescent flame-retardant polypropylene[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(1): 83-89 (in Chinese).
- [23] XING W, JIE G, SONG L, et al. Flame retardancy and thermal properties of epoxy acrylate resin/alpha-zirconium phosphate nanocomposites used for UV-curing flame retardant films[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2011, 125(1-2): 196-201.
- [24] JIANG S, SHI Y, QIAN X, et al. Synthesis of a novel phosphorus- and nitrogen-containing acrylate and its performance as an intumescent flame retardant for epoxy acrylate[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(49): 17442-17450.
- [25] BAI Z, JIANG S, TANG G, et al. Enhanced thermal properties and flame retardancy of unsaturated polyester-based hybrid materials containing phosphorus and silicon[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2014, 25(2): 223-232.