

含硫功能聚磷腈微纳米球的合成及其在环氧树脂阻燃中的应用

贺梦¹, 张冲¹, 郭晓东¹, 王馨¹, 马淑曼¹, 刘雄瑞¹, 徐建中¹, 马海云^{*1, 2}

(1. 河北大学 化学与环境科学学院, 保定 071002; 2. 河北省分析科学技术重点实验室, 保定 071002)

摘要: 以六氯环三磷腈(HCCP)、4,4'-二羟基二苯硫醚(TDP)为原料合成了一种环交联型的聚磷腈(PTP)微纳米球, 并将其加入到环氧树脂(EP)中制备成 PTP 微纳米球/EP(PTP/EP)复合材料, 研究其阻燃性能。采用 FTIR 和 SEM 对 PTP 微纳米球进行表征; TG 分析考察 PTP/EP 复合材料的热稳定性; 极限氧指数(LOI)和锥型量热分析(CONE)对 PTP/EP 复合材料进行阻燃性能测试。研究结果表明, PTP 微纳米球具有不溶不熔的特性, 粒径在 500 nm~3 μm 之间, 且拥有优异的热稳定性和成炭性, 起始热分解温度高达 453.2℃, 800℃残炭为 74.3%。PTP 微球的加入显著提高了 EP 的阻燃性能。当 PTP 微纳米球添加量仅为 5wt% 时, PTP/EP 的热释放速率峰值降低了 55.43%, LOI 值从纯 EP 的 25.6% 提高到了 30.4%。PTP 微球的加入还提高了 EP 的力学性能。PTP 微纳米球因其不溶不熔的特点在 EP 中充当增强剂, 在受热燃烧时充当高效的阻燃剂。本研究为功能性阻燃剂的研发提供了新思路。

关键词: 磷腈; 微纳米球; 阻燃; 环氧树脂; 功能性; 微观结构; 复合材料

中图分类号: O6332; O631.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2019)03-0584-08

Synthesis of sulfur containing polyphosphazene micro-nano sphere and its application in flame retarded epoxy resin

HE Meng¹, ZHANG Chong¹, GUO Xiaodong¹, WANG Xin¹, MA Shuman¹,
LIU Xiong Rui¹, XU Jianzhong¹, MA Haiyun^{*1, 2}

(1. School of Chemistry and Environmental Sciences, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. Key Laboratory of Analytical Science and Technology of Hebei Province, Baoding 071002, China)

Abstract: The cyclic crosslinking poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-thiobisphenol) (PTP) micro-nano spheres were synthesized using hexachlorocyclotriphosphazene (HCCP) and 4,4'-thiobisphenol (TDP) as raw materials. The obtained PTP spheres were applied in flame retarded epoxy resin (EP) to prepare PTP/EP composites. The PTP spheres were characterized by FTIR and SEM. The thermal stability of PTP/EP composites was investigated by TG, and the flame retardancy was carried out by limiting oxygen index test (LOI) and cone calorimetry (CONE) tests. The results show that the PTP spheres are neither soluble in any organic solvents nor meltable at high temperature. The sphere size is about 500 nm~3 μm and possesses excellent thermal stability and charring ability. The initial decomposition temperature is as high as 453.2℃ and the char residue is 74.3% at 800℃. The addition of PTP spheres can significantly improve the flame retardancy of EP. The peak heat release rate (PHRR) of PTP/EP composite is reduced by 55.43% and the LOI value is increased from 25.6% to 30.4% when merely 5wt% of PTP added. The addition of PTP microspheres also enhanced the mechanical strength of EP. The mechanical strength of PTP/EP composites is also improved with the incorporation of PTP spheres. The PTP spheres can act as a reinfor-

收稿日期: 2018-04-26; 录用日期: 2018-06-05; 网络出版时间: 2018-07-11 16:22

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180711.001>

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(新教师类)(20131301120006); 河北大学高层次人才引进启动基金

通讯作者: 马海云, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高分子纳米材料 E-mail: coffee1123@126.com

引用格式: 贺梦, 张冲, 郭晓东, 等. 含硫功能聚磷腈微纳米球的合成及其在环氧树脂阻燃中的应用[J]. 复合材料学报, 2019, 36(3): 584-591.

HE Meng, ZHANG Chong, GUO Xiaodong, et al. Synthesis of sulfur containing polyphosphazene micro-nano sphere and its application in flame retarded epoxy resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(3): 584-591 (in Chinese).

cing agent at room temperature due to the insolubility and infusibility, and also acts as the flame retardant under combustion. The study provides a new ideas and methods for functional flame retardants.

Keywords: phosphazene; micro-nano spheres; flame retardant; epoxy resin; functionality; microstructure; composites

环氧树脂(EP)因具有优异的力学性能、热稳定性、耐化学性、电绝缘性、胶黏性及加工性等特点被广泛应用于涂料及黏合剂等行业^[1-4]。然而, EP 的易燃性使其在交通运输、电子行业及建筑业的使用受到限制^[5], 因此对 EP 进行阻燃改性势在必行。近年来, 针对 EP 的阻燃进行了大量研究, 其中含卤阻燃剂具有较高的阻燃效率, 但因其燃烧过程中放出有毒气体, 逐渐被限制使用^[6]。目前, 无卤阻燃剂主要有含 P^[5, 7-10]、含 Si^[11-13]、含 N^[8, 14]、含 S^[15] 的阻燃剂。这些阻燃剂凭借无毒无卤、无熔融滴落和高效阻燃等优势呈现出广阔前景。

磷氮系无卤阻燃剂中的磷腈类阻燃剂, 分子中 P、N 具有较好的协同作用, 是一种多功能的有机-无机杂化材料^[6-6]。其中六氯环三磷腈(HCCP)含有高含量的 N 和 P, 具有良好的阻燃性能。HCCP 主链为 N、P 交替的六元环状结构, 稳定性良好; 侧链为活性极强的磷氯单键, 易于发生亲核反应, 以及骨架中无机基团(—P=N—)的存在, 为合成功能性材料提供了极大可能^[16-18]。

本研究中以 HCCP、4,4'-二羟基二苯硫醚(TDP)为原料合成了一种环交联型的不溶不熔聚磷腈(PTP)微纳米球, 并将其添加到 EP 中, 研究其阻燃性能。考察 PTP 对 EP 的阻燃效果及力学性能的影响。制备的 PTP 微纳米球含有的 N、P、S 三种阻燃元素, 预期会起到良好的阻燃效果。PTP 中的活性羟基使其在 EP 基体中具有良好的分散性, 提高力学性能。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

六氯环三磷腈(HCCP), 分析纯, 淄博蓝印化工有限公司; 4,4'-二羟基二苯硫醚(TDP), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 三乙胺(TEA), 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 乙腈(ACN), 分析纯, 天津市华东试剂厂; 环氧树脂(EP, EP-44), 环氧值为 0.41~0.47 mol/100 g, 巴陵石化环氧树脂厂; 间苯二胺, 分析纯, 麦克林化学试剂有限公司。

1.2 PTP 微纳米球的合成

首先称取 1.8 g TDP 溶解于 75 mL ACN 中, 三颈瓶中加入 2.1 mL 的 TEA, 在双频超声微波合成仪(XH-300UL-2 型, 北京祥鸽科技发展有限公司)中超声 10 min, 混合均匀。然后将 0.9 g HCCP 溶于 75 mL ACN 中, 并滴加到上述混合溶液中, 滴加时间为 1.5 h, 滴加完毕后体系反应 0.5 h。最终将反应产物经 ACN、去离子水各洗 3 遍后离心, 60℃真空干燥 12 h 至恒重。PTP 微纳米球合成过程如图 1 所示。

1.3 PTP/EP 复合材料的制备

称取 50 g EP 于锥形瓶中, 60℃水浴磁力搅拌 10 min, 将 EP 与 PTP 微球按一定配比混合(PTP 含量分别为 0、1wt%、3wt%、5wt%), 搅拌 30 min, 充分混合, 再称取 5.5 g 间苯二胺加入上述混合体系中, 搅拌 20 min(全过程在真空状态下操作)。将混合物倒入预热好的模具中浇铸, 真空 60℃条件下脱气 20 min, 最后将样条在 80℃固化

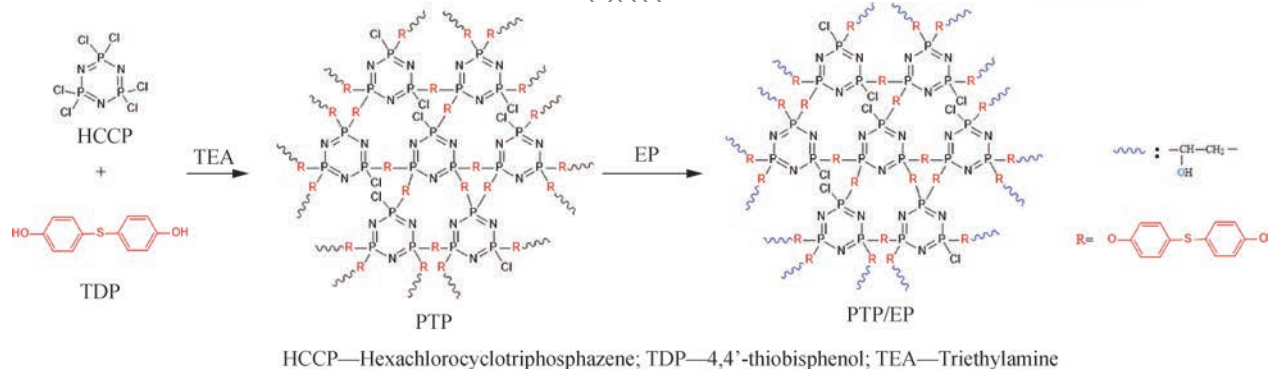


图1 聚磷腈(PTP)微纳米球和 PTP/环氧树脂(EP)复合材料的合成

Fig. 1 Synthesis of poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-thiobisphenol) (PTP) microspheres and PTP/epoxy resin(EP) composites

2 h, 之后升温至 150℃继续固化 3 h, 得到测试样条。

1.4 表征与测试方法

FTIR 分析采用德国 Bruker 公司的 TENSOR-27 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片, 扫描步频为 2 cm^{-1} , 扫描范围为 $4\,000\sim400\text{ cm}^{-1}$; TGA 分析采用德国 Netzsch 公司的 STA 449CQMS403C 型热重分析仪, N_2 流速为 20 mL/min , 升温速率为 10°C/min , 测试温度范围为 $30\sim800^\circ\text{C}$; 采用日本 JEOL 公司的 JSM-7500F 型 SEM 对样品的粒径、形貌特征、元素组成和样条断面进行分析, 观察前对试样表面进行喷金处理; 采用南京江宁分析仪器厂的 HC-3 型临界氧指数测试仪, 按照 GB/T 2406—1993^[19] 标准测定极限氧指数(LOI), 试样尺寸为 $120.0\text{ mm}\times6.5\text{ mm}\times3.0\text{ mm}$; 采用英国 FTT 公司的锥形量热仪进行燃烧实验, 热辐射功率为 35 kW/m^2 , 试样尺寸为 $100.0\text{ mm}\times100.0\text{ mm}\times3.0\text{ mm}$; 根据 ASTM D638—14^[20] 标准对 PTP/EP 复合材料的应力-应变行为进行表征, 按要求将复合材料裁剪成哑铃型, 试样长为 100 mm , 宽为 6 mm , 标距为 30 mm ; 采用深圳三思纵横科技股份有限公司的微机控制电子万能拉伸试验机进行拉伸性能测试, 拉伸速度为 2 mm/min 。

2 结果与讨论

2.1 PTP 微纳米球的微观结构

图 2 为 PTP 微球的 SEM 图像, 图 3 为 PTP 微球的尺寸及元素分布。合成的 PTP 为白色流散性粉末, SEM 图像显示, PTP 为标准球状, 微球表面粗糙, 由许多小颗粒堆积而成。PTP 微纳米球粒径尺寸在 $500\text{ nm}\sim3\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 平均粒径约为 $2\text{ }\mu\text{m}$ (图3(a))。对 PTP 微纳米球表面进行成分分析可

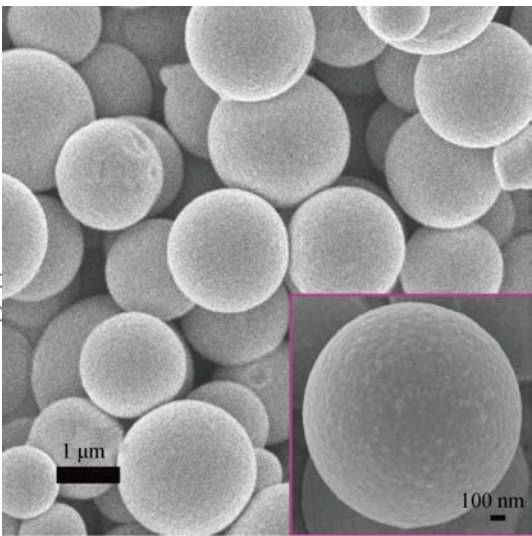


图 2 PTP 微纳米球的 SEM 图像
Fig. 2 SEM image of PTP micro-nano spheres

知, PTP 表面主要由 C、O、P、N、S 组成, 此外还有少量的 Cl 元素残留(图 3(b))。

图 4 为 HCCP、TDP 和 PTP 的红外光图谱。可知, PTP 微球的特征吸收峰包括 $1\,584\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,485\text{ cm}^{-1}$ 处的苯环碳碳双键($\text{C}=\text{C}(\text{Ph})$)共振吸收峰、 $1\,239\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,180\text{ cm}^{-1}$ 处的砷基($\text{O}=\text{S}=\text{O}$)共振吸收峰、 $1\,180\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{P}=\text{N}$ 吸收峰、 877 cm^{-1} 处的 $\text{P}-\text{N}$ 的共振吸收峰、 955 cm^{-1} 处的 $\text{P}-\text{O}-(\text{Ph})$ 的共振吸收峰。这些吸收峰的存在证明 PTP 微球保留了 TDP 和 HCCP 的基本骨架结构, 此外在 PTP 微球中 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 键的生成证明 PTP 是由 HCCP 与 TDP 缩聚反应得到。

2.2 PTP/EP 复合材料的热稳定性

图 5 为 PTP 微球及阻燃 PTP/EP 复合材料在

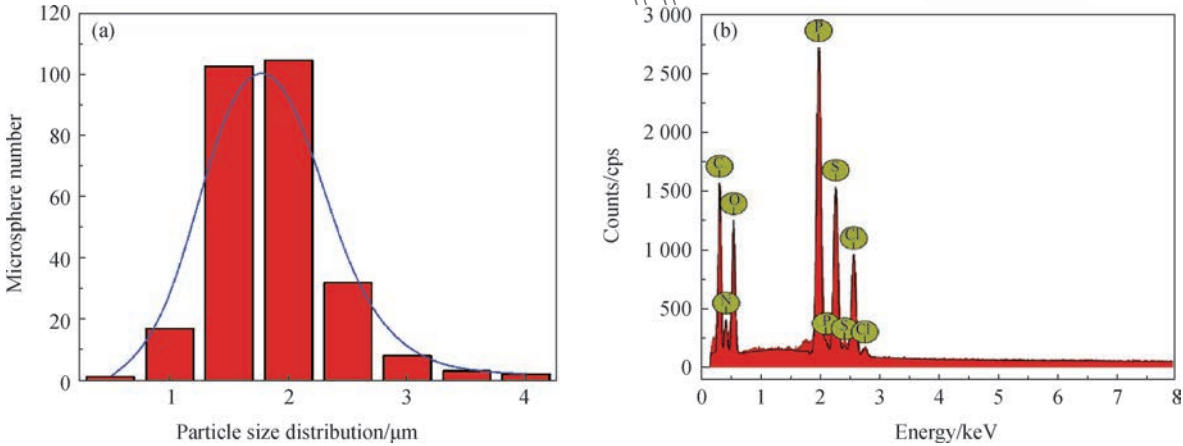


图 3 PTP 微纳米球的粒径分布(a)及元素分析(b)
Fig. 3 Size distribution (a) and elemental analysis (b) of PTP micro-nano spheres

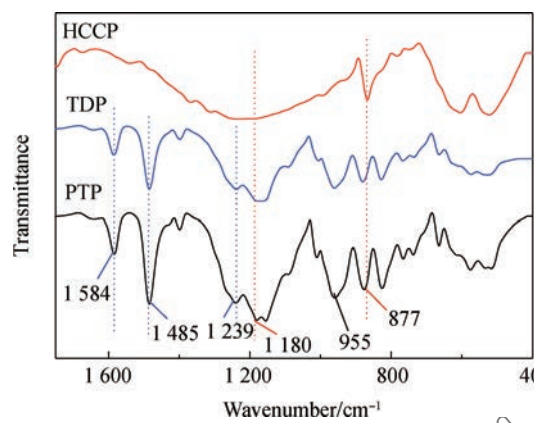


图4 HCCP、TDP 和 PTP 微球的 FTIR 图谱
Fig. 4 FTIR spectra of HCCP, TDP and PTP microsphere

N₂ 氛围中, 升温速率为 10℃·min 时的热失重及热失重微分曲线, 相关的热稳定性主要数据列于表 1。可以看出, PTP 微纳米球具有优异的热稳定性, 5%失重温度为 453.2℃, 其降解主要是一步完成, 热降解温度范围在 450~600℃ 之间; 当温度达到 800℃ 时, PTP 微球残炭率为 74.3%, 具有极高的成炭性, 说明 PTP 微球在受热时非分解气化, 更趋向于脱水成炭。纯 EP 的初始热分解温度为 366.8℃, 主要降解温度区间为 450~600℃。与之相比, PTP/EP 复合材料的热降解行为与纯 EP 有较大差别, 表明 PTP 的加入改变了 EP 的热降解行为。PTP/EP 复合材料 5% 失重温度和热降解速率随 PTP 微球加入量的增加呈明显降低趋势, 且更早趋于稳定, 说明 PTP 对 EP 的初始降解有着催化作用; PTP 微纳米球的加入能显著提高 PTP/EP 复合材料的残炭率, 当阻燃剂添加量为 5wt% 时, 残炭量从纯 EP 的 16.0% 增加到 24.7%, 提高了

54.5%, 残炭率显著高于理论值(理论值由纯 EP 和 PTP 各自残炭率相加得到, 为 19.7%), 说明 PTP 微纳米球在催化 EP 降解的同时能促进 EP 交联成炭。

表 1 PTP 微球、EP 和 PTP/EP 复合材料的热重分析
Table 1 Thermogravimetric properties of PTP microspheres, EP and PTP/EP composites

Sample	T _{5%} /℃	T _{max} /℃	Char residue at 800℃/%
PTP	453.2	487.7	74.3
Pure EP	366.8	379.0	16.0
1wt% PTP/EP	352.7	377.2	18.9
3wt% PTP/EP	338.4	372.4	21.1
5wt% PTP/EP	326.8	339.2	24.7

Notes: T_{5%}—5% mass loss temperature; T_{max}—Maximum mass loss temperature.

2.3 PTP/EP 复合材料的阻燃性能

图 6 为 EP 和 PTP/EP 复合材料的 LOI 值, 图 7 为 EP 和 PTP/EP 复合材料 LOI 测试后样条残炭。可知, 纯 EP 的 LOI 值仅为 25.6%, 燃烧过程中产生大量浓烟和极少量残炭, 并且有严重熔融滴落现象。极少量 PTP 微纳米球的加入即能改善 EP 的阻燃性能, PTP/EP 复合材料的 LOI 值大幅上升。当 PTP 添加量仅为 5wt% 时, LOI 值提升到 30.4%, 燃烧速度明显减慢, 烟释放量显著降低, 且有大量残炭生成(图 7), 融滴现象消失。

图 8 为 PTP/EP 复合材料的各项燃烧参数随时间变化曲线。可知, 纯 EP 被点燃后, 热释放速率(HRR)迅速增加, 曲线陡峭, 在 110 s 达到峰值, 为 1 368.25 kW·m⁻²。添加 PTP 微纳米球阻燃剂后, PTP/EP 复合材料的 HRR 显著降低, 当 PTP 微球添加量 5wt% 时, 其峰值降低到 609.88 kW·m⁻², 降幅为 55.43%。且 PTP/EP 复合材料最大热释放

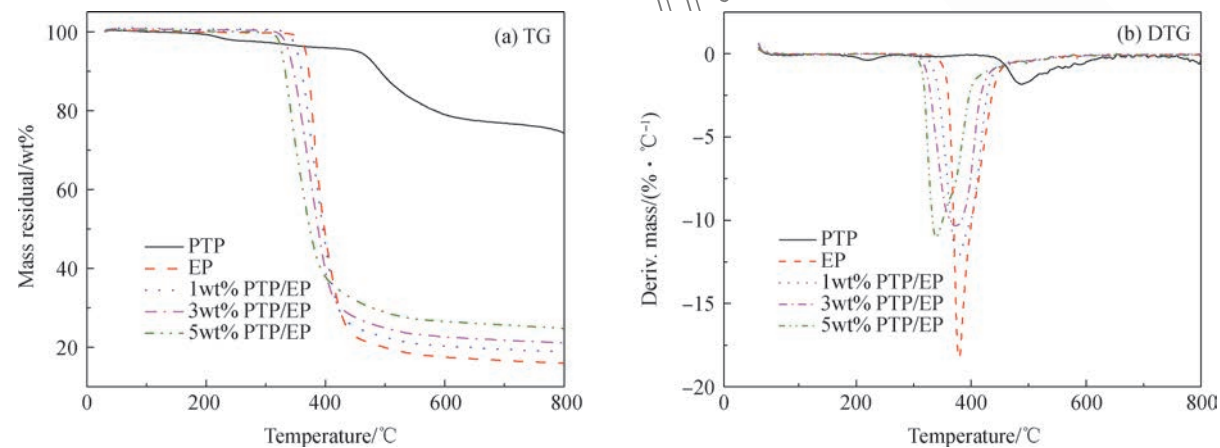


图 5 PTP 微球、EP 和 PTP/EP 复合材料的 TG 和 DTG 曲线
Fig. 5 TG and DTG curves of PTP microspheres, EP and PTP/EP composites

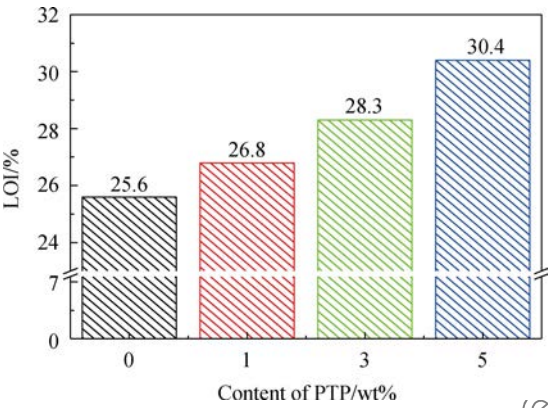


图6 PTP/EP复合材料的极限氧指数(LOI)
Fig. 6 Limited oxygen index (LOI) of PTP/EP composites

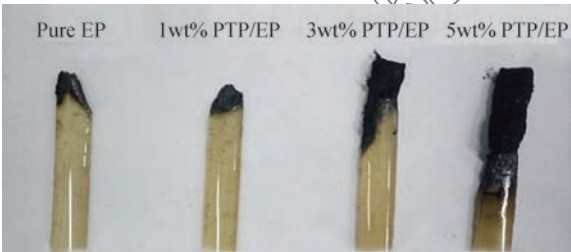


图7 PTP/EP复合材料 LOI 测试后样条残炭
Fig. 7 Char residue of PTP/EP samples after LOI tests

速率的温度明显提前,热释放速率、总放热量、总释烟量及CO和CO₂的释放均显著降低。因此PTP能显著延缓EP基材的燃烧,大大降低EP燃

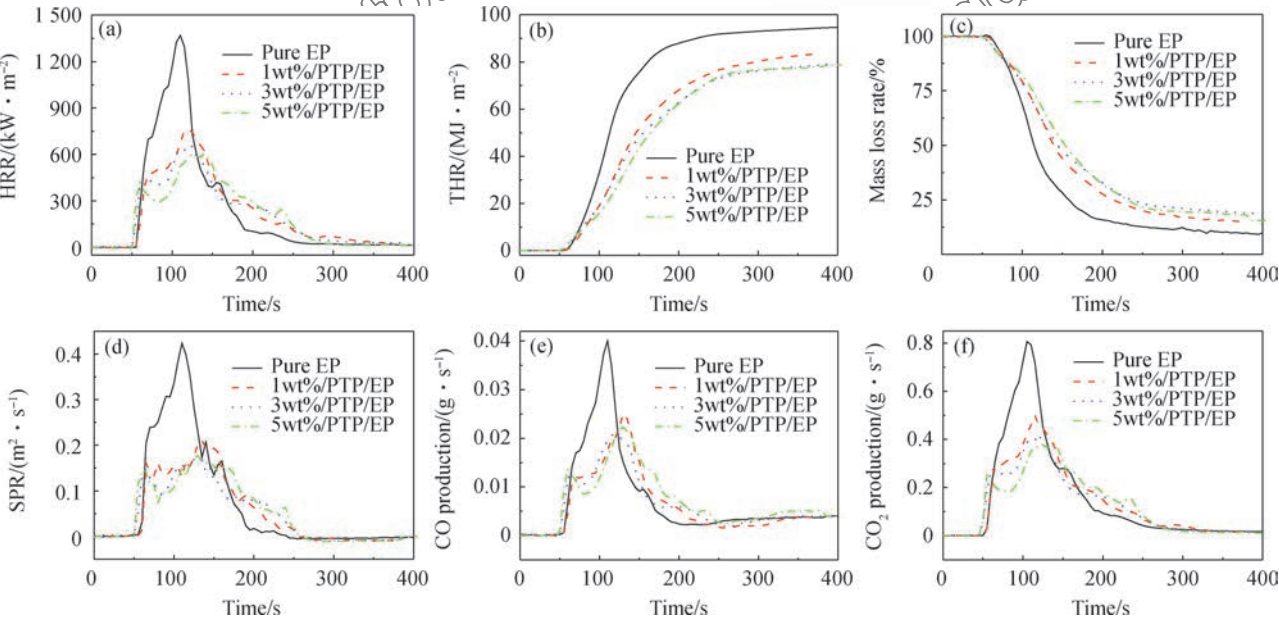


图8 PTP/EP复合材料的热释放速率(HRR)(a)、总放热量(THR)(b)、质量损失速率(c)、总释烟量(SCR)(d)、CO(e)和CO₂(f)释放量随时间变化曲线
Fig. 8 Heat release rate (HRR)(a), total heat release (THR)(b), mass loss rate (c), smoke production rate (SCR)(d), CO(e) and CO₂(f) production curves vs time of flame retarded PTP/EP composites

烧时的危险性和对环境的危害。

2.4 PTP/EP 复合材料的炭层形貌

图9为不同组分PTP/EP复合材料锥形量热燃烧测试后的宏观炭层形貌,图10为PTP/EP复合材料的残炭微观形貌。由图9可知,纯EP燃烧后残炭几乎无剩余,残留物为极少量的孤立碎屑;相较于纯EP,仅仅添加1wt%的PTP微纳米球,PTP/EP复合材料燃烧后即能形成大量的膨胀炭层。残炭中部出现少量气孔,表面光滑,有金属光泽;且随着PTP微纳米球的增加,炭层膨胀厚度逐渐增加,且炭层更加致密。由图10可知,纯EP炭层质地很薄,表面凹凸不平,内外表面都出现很多贯穿炭层的深凹孔洞和裂缝,不能有效阻隔热质传递;而PTP/EP复合材料炭层致密厚实,残炭粒子紧密堆积从而形成有效的隔离保护层。残炭内表面有浅层凹陷,此为气源分解产生不燃性气体冲击熔融炭层所致。这种片层浅凹结构能够支撑起炭层,有效进行热传递,还可使炭层强度增大,使其长时间暴露在高温下仍不塌陷。

2.5 PTP/EP 复合材料的应力-应变行为

图11为EP和PTP/EP复合材料拉伸应力-应变曲线。结果显示,添加阻燃剂PTP微纳米球后,PTP/EP复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均有提高,随着PTP添加量的增大,EP的拉伸强度呈先

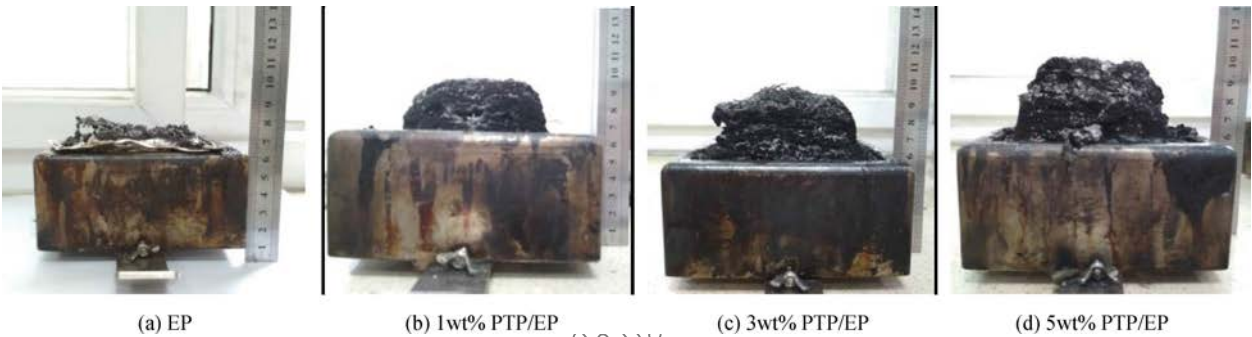


图 9 EP 和 PTP/EP 复合材料锥形量热测试后的宏观炭层形貌
Fig. 9 Macro carbon layer morphologies of EP and PTP/EP composites after cone calorimeter tests

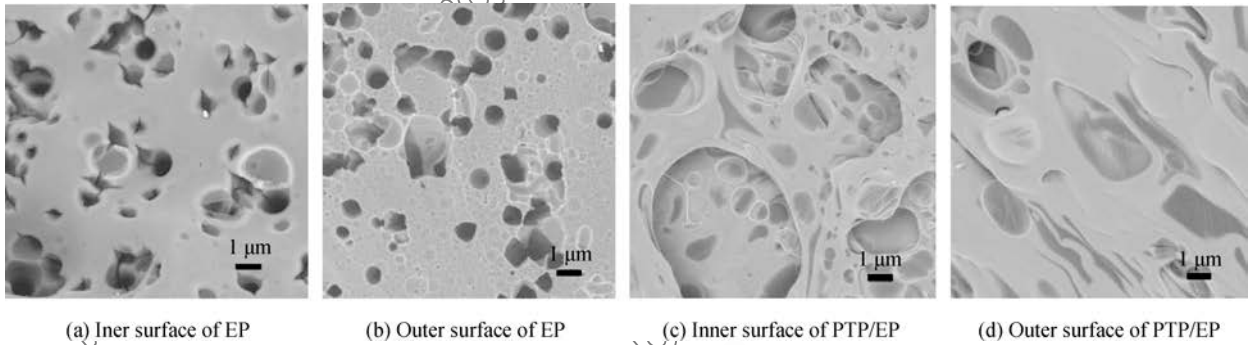


图 10 PTP/EP 复合材料燃烧后微观炭层形貌
Fig. 10 Micro morphologies of PTP/EP composites after combustion

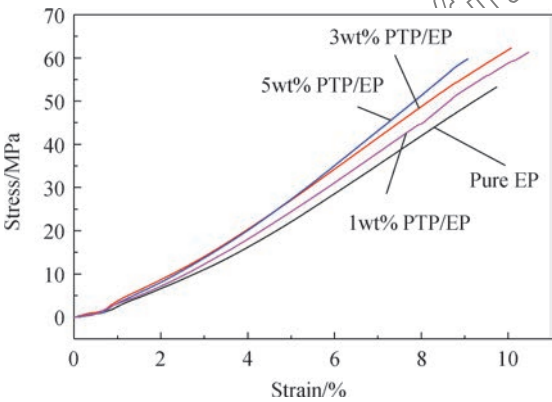


图 11 EP 和 PTP/EP 复合材料的应力-应变曲线
Fig. 11 Stress-strain curves of EP and PTP/EP composites

升高后降低的趋势, 当 PTP 含量为 3wt% 时达到最优, 由纯 EP 的 64 MPa 提高到 71 MPa, 且断裂伸长率也有所提高, 说明 PTP 对 EP 有增强效果, 且存在最佳添加量。在对高分子材料的阻燃研究中, 阻燃性能的提高往往伴随力学性能的恶化。PTP 微纳米球具有类似无机阻燃剂 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等) 不溶不熔的特点, 且表面有丰富的活性羟基, 使其与 EP 间界面作用增强, 在拥有阻燃

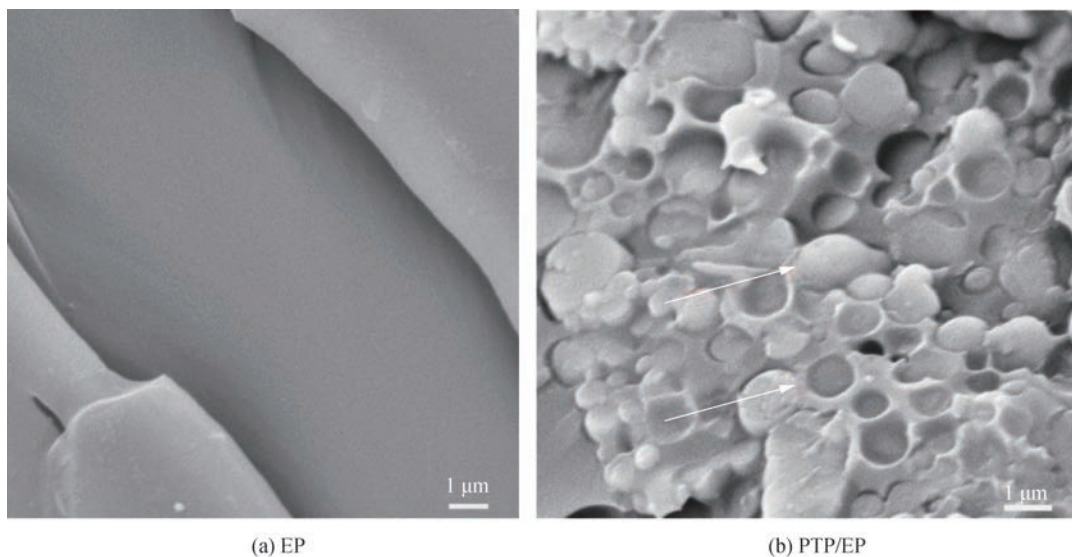
性能的同时能兼顾提高材料的力学性能。

图 12 为 EP 和 PTP/EP 复合材料经液氮脆断后的断面 SEM 图像。可知, 纯 EP 样条断面光滑平整, 表现为典型的脆性断裂; 而阻燃后环氧样条的断面则较为粗糙, 而且 PTP 微纳米球在 EP 中均匀分散, 两者结合紧密, 从断面处可以明显看到 PTP 微球被拔出的界面。说明阻燃剂与基材间有很强的界面作用, 相容性良好。当受到外力时, PTP 微纳米球能够有效地进行能量传递和消耗, 从而分散和传递载荷, 提高 PTP/EP 复合材料力学性能。

3 结 论

(1) 采用六氯环三磷腈 (HCCP) 和二羟基二苯硫醚 (TDP) 为原料合成得到环状交联型不溶不熔的磷腈 (PTP) 微纳米球, 平均粒径为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。PTP 具有优异的热稳定性与成炭性, 初始热分解温度高达 453.2°C , 800°C 时成炭率高达 74.3%。

(2) PTP 微纳米球对环氧树脂 (EP) 具有催化成炭效应。PTP 微纳米球对 EP 具有优异的阻燃效果。加入极少量的 PTP 即能显著提高 EP 的极限



(a) EP (b) PTP/EP

图 12 EP 和 PTP/EP 复合材料断面微观形貌

Fig. 12 Fracture morphologies of EP and PTP/EP composites

氧指数(LOI)、降低 EP 燃烧时的热释放速率和热释放量,并且降低有毒有害气体的释放。

(3) PTP 微球的加入还提高了 EP 的力学性能,使 EP 的拉伸强度显著提升。

(4) PTP/EP 复合材料的阻燃性能的显著提高归因于 PTP 本身高的 P、N、S 含量,其固相阻燃机制产生大量的膨胀炭层从而在燃烧时对基体形成有效保护。力学性能的改善是由于 PTP 微纳米球本身的不溶不熔特性及 PTP 本身富含羟基使其与 EP 基体良好相容,因此在 EP 基体中起到增强剂的作用。本研究合成得到的新型 PTP 微纳米球在极少量的添加下即能同时提高 PTP/EP 的阻燃性能和力学性能,为新型阻燃剂的开发和利用提供了研究思路。

参考文献:

- [1] 秦浩,王洋,孟姗姗,等.多壁碳纳米管/聚醚砜-环氧树脂复合材料的制备及力学性能[J].复合材料学报,2014,31(4): 931-936.
QIN H, WANG Y, MENG S S, et al. Preparation and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes/polyethersulphone-epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(4): 931-936 (in Chinese).
- [2] 谭行,廖庆玲,曾黎明,等. DOPO-PHBA 反应型阻燃剂的合成及其与 TGIC 复配体系对环氧树脂性能的影响[J].复合材料学报,2018,35(3): 485-492.
TAN X, LIAO Q L, ZENG L M, et al. Synthesis of DOPO-PHBA reactive flame retardant and its effect on properties of

epoxy resin with TGIC[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(3): 485-492 (in Chinese).

- [3] MARIAPPAN T AND WILKIE C A. Flame retardant epoxy resin for electrical and electronic applications[J]. Fire and Materials, 2014, 38(5): 588-598.
- [4] TAN Y, SHAO Z B, CHEN X F, et al. Novel multifunctional organic inorganic hybrid curing agent with high flame-retardant efficiency for epoxy resin[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(32): 17919-17928.
- [5] 卢林刚,陈英辉,赵瑾,等. DOPO-MPC-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 DOPO-MPC-APP-MWCNTs intumescent flame-retardant epoxy resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(1): 101-107 (in Chinese).
- [6] 袁小亚. 纳米膨胀阻燃季戊四醇二磷酸酯双磷酸蜜胺-有机改性蒙脱土/聚乳酸复合材料的制备及阻燃性能[J].复合材料学报,2012,29(3): 36-41.
YUAN X Y. Preparation and intumescently flame-retardant properties of spirocyclic pentaerythritol bisphosphorate disphosphoryl melamine organomodified montmorillonite/poly-lactide nanocomposite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(3): 36-41 (in Chinese).
- [7] CARJA I D, SERBEZEANU D, VLAD-BUBULAC T, et al. A straightforward, eco-friendly and cost-effective approach towards flame retardant epoxy resins[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(38): 16230-16241.
- [8] TANG S, WACHTENDORF V, KLACK P, et al. Enhanced flame-retardant effect of a montmorillonite/phosphaphenanthrene compound in an epoxy thermoset[J]. RSC

- Advances, 2017, 7(2): 720-728.
- [9] ZHAO X M, XIAO D, ALONSO J P, et al. Inclusion complex between beta-cyclodextrin and phenylphosphonicdiamide as novel bio-based flame retardant to epoxy: Inclusion behavior, characterization and flammability[J]. Materials & Design, 2017, 114: 623-632.
- [10] MA C, YU B, HONG N N, et al. Facile synthesis of a highly efficient, halogen-free, and intumescent flame retardant for epoxy resins; thermal properties, combustion behaviors, and flame-retardant mechanisms[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(41): 10868-10879.
- [11] HUANG Y W, SONG S Q, YANG Y, et al. Decomposable double-walled hybrid nanorods: formation mechanism and their effect on flame retardancy of epoxy resin composites[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3 (31): 15935-15943.
- [12] QIU S L, XING W Y, FENG X M, et al. Self-standing cuprous oxide nanoparticles on silica@ polyphosphazene nanospheres: 3D nanostructure for enhancing the flame retardancy and toxic effluents elimination of epoxy resins via synergistic catalytic effect[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 309: 802-814.
- [13] 魏振杰, 刘伟区, 李宏, 等. 含磷有机硅杂化环氧树脂固化体系性能研究[J]. 高分子学报, 2012(2): 148-153.
- WEI Z J, LIU W Q, LI H J, et al. Properties of phosphorus containing organic silicon/epoxy hybrid resin[J]. Acta Polymerica Sinica, 2012(2): 148-153 (in Chinese).
- [14] YANG S, ZHANG Q X, HU Y F. Synthesis of a novel flame retardant containing phosphorus, nitrogen and boron and its application in flame-retardant epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 133: 358-366.
- [15] JIAN R, WANG P, DUAN W, et al. Synthesis of a novel P/N/S-containing flame retardant and its application in epoxy resin: Thermal property, flame retardance, and pyrolysis behavior[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(44): 11520-11527.
- [16] QIU S L, XING W Y, MU X W, et al. A 3D nanostructure based on transition-metal phosphide decorated heteroatom-doped mesoporous nanospheres interconnected with graphene: Synthesis and applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(47): 32528-32540.
- [17] YANG S, WANG J, HUO S Q, et al. Synthesis of a phosphorus/nitrogen-containing compound based on maleimide and cyclotriphosphazene and its flame-retardant mechanism on epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 126: 9-16.
- [18] ZHAO B, LIANG W J, WANG J S, et al. Synthesis of a novel bridged cyclotriphosphazene flame retardant and its application in epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 133: 162-173.
- [19] 国家技术监督局. 塑料燃烧性能试验方法 氧指数法: GB/T 2406—1993[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- State Bureau of Technical Supervision. Plastics—Determination of flammability by oxygen index: GB/T 2406—1993[J]. Beijing: China Standards Press, 1994 (in Chinese).
- [20] ASTM International. Standard test method for tensile properties of plastics: ASTM D638-14[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2014.