

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20200603.003

埃洛石复配 2-羧乙基苯基次膦酸对环氧树脂阻燃及力学性能的影响



分享本文

吕佳帅男, 狄凯莹, 蔡鹏麟, 陈晓婷*

(天津科技大学 化工与材料学院, 天津 300457)

摘要: 将埃洛石纳米管 (HNTs) 与 2-羧乙基苯基次膦酸 (CEPPA) 复配并用于环氧树脂 (EP) 阻燃改性, 制备了 CEPPA-HNTs/EP 复合材料。研究了 HNTs 与 CEPPA 的配比对 CEPPA-HNTs/EP 复合材料热稳定性、阻燃性及力学性能的影响。TG 分析表明, CEPPA 与 HNTs 复配可提高 CEPPA-HNTs/EP 复合材料的热稳定性, 促进成炭并降低分解速率。锥形量热和极限氧指数分析表明, 加入 HNTs 可降低 EP 热释放速率, 而 CEPPA 对提高 EP 的极限氧指数作用更显著。残炭的红外分析及 SEM 结果表明, 燃烧过程中 CEPPA 与 HNTs 反应生成硅铝磷酸盐促进凝聚相的脱水交联, 形成更致密的炭层。力学性能分析表明, 当 HNTs 与 EP 和 CEPPA 与 EP 的质量比分别为 6% 和 4% 时, CEPPA-HNTs/EP 复合材料的拉伸强度和冲击强度分别提高了 19.4% 和 17.3%, 冲击断面的 SEM 图像显示 CEPPA-HNTs/EP 复合材料呈韧性断裂。

关键词: 环氧树脂; 埃洛石纳米管 (HNTs); 2-羧乙基苯基次膦酸 (CEPPA); 阻燃; 力学性能

中图分类号: TQ323.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)01-0120-09

Effects of halloysite nanotubes and 2-carboxyethyl phenylphosphonic acid on flame retardant and mechanical properties of epoxy resin

LV Jiashuainan, DI Kaiying, CAI Penglin, CHEN Xiaoting*

(College of Chemical Engineering and Materials, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Halloysite nanotubes (HNTs) were compounded with 2-carboxyethyl phenylphosphonic acid (CEPPA) and used for modification of epoxy (EP) to prepare CEPPA-HNTs/EP composite. The effects of the ratios of CEPPA and HNTs on the thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of the CEPPA-HNTs/EP composite were studied. TG analysis shows that the combination of CEPPA and HNTs can improve the thermal stability of the CEPPA-HNTs/EP composites, promote the carbonization and reduce the decomposition rate. The analyses of cone and limiting oxygen index show that adding HNTs can reduce the heat release rate, while CEPPA has a more significant effect on the increasing of oxygen index. The FTIR and SEM of the carbon residue show that the reaction of CEPPA and HNTs during the combustion produce silica-aluminate, which promotes the dehydration and cross-linking of the condensed phase. The analysis of mechanical properties shows that when mass ratio of HNTs to EP is 6%, mass ratio of CEPPA to EP is 4%, the tensile strength and impact strength of CEPPA-HNTs/EP composite are increased by 19.4% and 17.3%, respectively. SEM morphologies of impact sections of CEPPA-HNTs/EP composite show the characteristics of ductile fracture.

Keywords: epoxy resin; halloysite nanotubes (HNTs); 2-carboxyethyl phenylphosphonic acid (CEPPA); flame retardant; mechanical properties

环氧树脂 (EP) 具有良好的黏接性、耐腐蚀性、绝缘性及优良的力学性能, 被广泛应用于电子电

器、航空航天等领域。但 EP 易燃, 其极限氧指数仅为 20% 左右^[1-3], 在应用中存在巨大的火灾隐

收稿日期: 2020-03-26; 录用日期: 2020-06-02; 网络首发时间: 2020-06-03 17:28:11

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200603.003>

通信作者: 陈晓婷, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为纳米阻燃技术、阻燃剂开发及应用等 E-mail: chenxt@tust.edu.cn

引用格式: 吕佳帅男, 狄凯莹, 蔡鹏麟, 等. 埃洛石复配 2-羧乙基苯基次膦酸对环氧树脂阻燃及力学性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(1): 120-128.

LV Jiashuainan, DI Kaiying, CAI Penglin, et al. Effects of halloysite nanotubes and 2-carboxyethyl phenylphosphonic acid on flame retardant and mechanical properties of epoxy resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(1): 120-128(in Chinese).

患；同时固化后的 EP 存在内应力大、抗冲击性能差等缺点^[4-7]。因此，对 EP 进行阻燃增韧改性是该领域的重要研究方向。

添加阻燃剂是提高 EP 阻燃性能的常用方法。与反应型阻燃剂相比，添加型阻燃剂操作和加工工艺简便，在实际应用中使用较普遍。随着人们安全环保意识的日益增强，高效、无烟、低毒、无污染的有机磷系阻燃剂备受关注，成为当前阻燃剂发展的热点之一^[8-10]。由于 2-羧乙基苯基次膦酸 (CEPPA) 具有阻燃性能好、稳定性优良、环保等优点，同时在较少添加量的情况下能起到较大阻燃作用，已被广泛应用于聚酯等的阻燃改性^[11-12]。但添加型阻燃剂由于与基材相容性较差，通常会降低基体树脂的力学性能，不能满足其使用要求^[13]。

埃洛石纳米管 (HNTs) 由铝氧八面体和硅氧四面体晶格错位卷曲而成，是一种天然的环境友好的管状纳米材料，具有优良的热稳定性和力学性能。相比于碳纳米管，HNTs 在聚合物基体中更易分散，可以从天然黏土沉积物中获得，来源广泛且价格便宜，是一种应用前景良好的纳米材料^[14-16]。HNTs 作为改性剂有很好的环境友好性及生物相容性；HNTs 是一种无机矿物绿色阻燃协效剂，在阻燃复配体系中，可通过改变阻燃剂的阻燃途径或促进聚合物基体表面成碳来提高阻燃效果，同时其纳米结构可起到提高力学性能的作用^[17-19]。丁勇等^[20]采用埃洛石与聚磷酸铵进行复配后对硅橡胶进行改性，其阻燃性能和力学性能均明显改善；王亚飞等^[21]采用埃洛石与聚丙烯进行共混，大幅提高了聚丙烯的阻燃性能和力学性能。

本文采用 HNTs 与 CEPPA 复配对 EP 进行改性，研究了 HNTs 和 CEPPA 的配比对 EP 的热稳定性、阻燃性和力学性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

环氧树脂 E51 (EP)，北京通联恒兴科技有限公司；改性甲基六氢苯酐固化剂，常州市润翔化工有限公司；2-羧乙基苯基次膦酸 (CEPPA)，纯度>99%，溧阳市凯信化工有限公司；埃洛石纳米管 (HNTs)，纯度>98%，广州润沃材料科技有限公司；丙酮，分析纯，天津景洪化工有限公司。

1.2 CEPPA-HNTs/EP 复合材料的制备

将 2 g 的 HNTs 分散在 100 mL NaOH 稀溶液中，

室温搅拌 24 h，离心分离并水洗多次至 pH 值为 7。在 80℃ 条件下烘干 24 h，得到表面羟基化的 HNTs (h-HNTs)。

以 EP 质量为基准，按表 1 配方制备 EP 复合材料。首先，将 h-HNTs 分散在少量丙酮中，超声分散 5 min，然后加入一定量的 CEPPA，超声分散 5 min，再加入 EP，超声分散 10 min。减压蒸馏除去丙酮，加入固化剂改性甲基六氢苯酐 (MeHHPA)，搅拌并真空脱气 30 min 得到预聚体。将预聚体倒入预热好的模具中，80℃ 固化 0.5 h，最后升温至 120℃ 固化 2.5 h。

表 1 2-羧乙基苯基次膦酸-埃洛石纳米管/环氧树脂 (CEPPA-HNTs/EP) 复合材料的配比 (与 EP 的质量比)
Table 1 Formulation of 2-carboxyethyl phenylphosphonic acid-halloysite nanotubes/epoxy (CEPPA-HNTs/EP) composites (Mass ratio to EP)

Sample	Component/%			
	EP	CEPPA	h-HNTs	MeHHPA
EP	100	0	0	80
10HNTs/EP	100	0	10	80
2CEPPA-8HNTs/EP	100	2	8	80
4CEPPA-6HNTs/EP	100	4	6	80
6CEPPA-4HNTs/EP	100	6	4	80
8CEPPA-2HNTs/EP	100	8	2	80
10CEPPA/EP	100	10	0	80

Notes: h-HNTs—Surface hydroxylated HNTs; MeHHPA—Methyl-hexahydrophthalic anhydride.

1.3 测试与表征

采用热重分析仪 (TGA Q 600 SDT，美国 TA 公司) 对样品进行 TG 分析，升温速率为 10℃/min，空气气氛、N₂ 气氛，样品用量为 5~10 mg；采用氧指数分析仪 (HC900-2，江宁县方山分析仪器设备厂) 按照 GB/T 2406—1993^[22] 测定极限氧指数，试样尺寸为 100 mm×10 mm×3 mm；采用水平垂直燃烧测定仪 (南京上元分析仪器有限公司) 按照 GB/T 2408—2008^[23] 进行测试；采用锥形量热仪 (CONE007，英国 FTT 公司) 按照 ISO 5660—1：2002^[24] 进行测试，测试外部热流量辐射强度为 50 kW/m²，以火焰熄灭为测试结束标志，试样尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm，以铝箔包裹四周避免边缘燃烧现象，测试位置为水平位置；采用电子扫描显微镜 (JSM-6380LV 扫描电镜，日本 JEOL 公司) 对燃烧后的碳层进行观察，加速电压为

10 kV; 采用红外光谱仪 (VECTOR 22, 德国 Bruker 公司) 对碳层进行 FTIR 分析, KBr 压片, 扫描 16 次, 分辨率为 4 cm^{-1} ; 采用微型控制电子万能试验机 (CMT4503, 深圳新三思材料检测公司) 按照 GB/T 1040—2006^[25] 对样品进行拉伸性能测试, 试样尺寸为 $100\text{ mm}\times10\text{ mm}\times4\text{ mm}$, 拉伸速率为 5 mm/min , 标距为 25 mm ; 采用简支梁冲击强度测试仪 (ZBC-1400-1, 深圳新三思材料检测公司) 按照 GB/T 1843—2008^[26] 对样品进行无缺口冲击强度测试, 试样尺寸为 $80\text{ mm}\times10\text{ mm}\times4\text{ mm}$, 跨距为 60 mm ; 采用电子扫描显微镜 (JSM-6380LV 扫描电镜, 日本 JEOL 公司) 观察冲击断面。

2 结果与讨论

2.1 CEPPA-HNTs/EP 复合材料的热稳定性

图 1 为 EP、HNTs/EP、CEPPA/EP 和 CEPPA-HNTs/EP 复合材料在 N_2 和空气的 TG 和 DTG 曲线。表 2 为 EP、HNTs/EP、CEPPA/EP 和 CEPPA-HNTs/EP 复合材料的 TG、极限氧指数 (LOI) 及垂直燃烧 (UL-94) 测试结果。可知, 在 N_2 气氛下, TG 曲

线只有一个分解过程, 而在空气气氛下, 曲线均出现两次分解过程, 第二个失重过程 ($500\sim700^\circ\text{C}$) 是由于残炭在高温条件下氧化分解^[27]。单独加入 CEPPA 时, CEPPA/EP 复合材料的初始分解温度低于纯 EP, 表明 CEPPA 降低了 EP 的热稳定性; 但加入 h-HNTs 提高了 EP 的热稳定性, 加入 h-HNTs 后的所有复合材料初始分解温度均高于纯 EP。在 N_2 氛下, 单独加入 h-HNTs 或 CEPPA, HNTs/EP 和 CEPPA/EP 复合材料的残炭量均提高, 分别为 14.7% 和 10.8%; 同时加入 h-HNTs 和 CEPPA 时, 4CEPPA-6HNTs/EP 复合材料的残炭量最高, 为 15%。HNTs 含有 Si—O 键和 Al—O 键, 高温条件下可形成阻隔结构, 因此可在凝聚相发挥阻燃作用。当 h-HNTs 与 CEPPA 复配时, 硅-磷协同作用进一步促进聚合物基体成炭。一般来说, 高温下形成炭层有利于隔氧隔热, 同时减少可燃性气体的生成量, 起到阻燃作用。聚合物升温过程中的失重速率代表可燃性小分子物质的生成速率^[8]。从表 2 可知, h-HNTs 和 CEPPA 均能降低 EP 的失

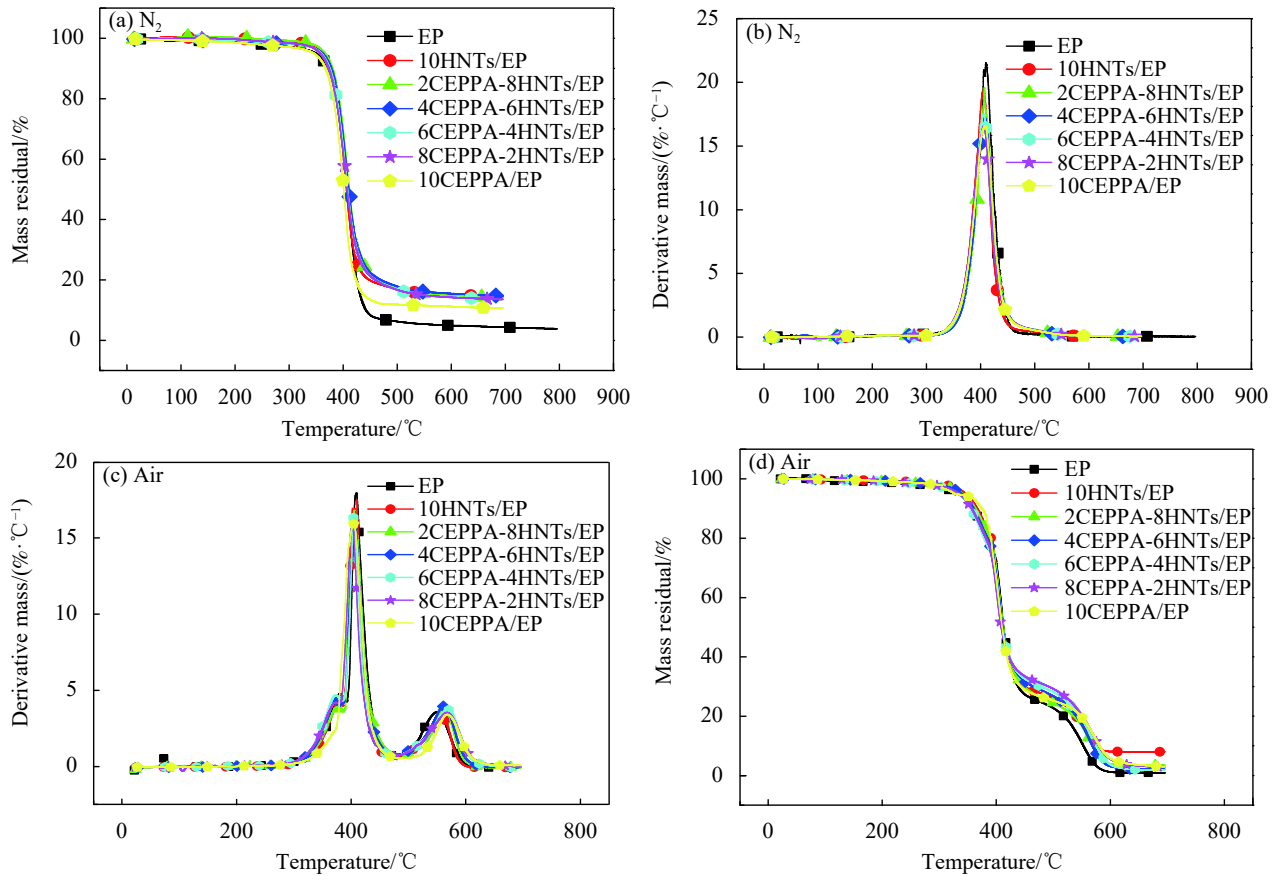


图 1 EP、HNTs/EP、CEPPA/EP 和 CEPPA-HNTs/EP 复合材料在 N_2 和空气的 TG 和 DTG 曲线
Fig. 1 TG and DTG curves of EP, HNTs/EP, CEPPA/EP and CEPPA-HNTs/EP composites in N_2 and air

表 2 EP、HNTs/EP、CEPPA/EP 和 CEPPA-HNTs/EP 复合材料的 TG、极限氧指数 (LOI) 及垂直燃烧 (UL-94) 测试结果

Table 2 TG, limiting oxygen index (LOI) and vertical burning (UL-94) test values of EP, HNTs/EP, CEPPA/EP and CEPPA-HNT/EP composites

Sample	N ₂ atmosphere				Air atmosphere					LOI/ %	UL-94
	T _i / ℃	T _{max} / ℃	R _{max} / (%·min ⁻¹)	C at 700℃/%	T _i / ℃	T _{max1} / ℃	T _{max2} / ℃	R _{max} / (%·min ⁻¹)	C _{700℃} /%		
EP	351	408	21.5	4.1	332	409	549	18.0	1.0	22.7	—
10HNTs/EP	360	403	19.3	14.7	346	406	558	17.0	8.0	24.9	V-1
2CEPPA-8HNTs/EP	366	406	19.6	14.4	341	405	561	16.9	3.5	25.5	V-1
4CEPPA-6HNTs/EP	362	405	17.3	15.0	339	407	561	16.2	2.2	26.4	V-0
6CEPPA-4HNTs/EP	359	405	17.5	13.9	334	405	567	16.4	1.8	27.6	V-0
8CEPPA-2HNTs/EP	357	404	16.5	13.8	335	401	566	16.1	2.8	28.9	V-0
10CEPPA/EP	346	405	16.5	10.8	327	404	567	16.0	3.0	29.4	V-1

Notes: T_i—5% mass loss temperature; T_{max}—Peak temperature of DTG cures; R_{max}—Maximum rate of mass loss; C_{700℃}—Char yield at 700℃.

重速率，随着 CEPPA 质量比的增加，复合材料的失重速率逐渐减小，表明 CEPPA 对 EP 的热分解过程影响较大。此外，在空气气氛下，纯 EP 的第二个最大失重温度最低为 549℃，加入阻燃剂后，CEPPA-HNTs/EP 复合材料的第二个最大失重温度均升高了 10℃ 以上。由此可知，加入阻燃剂后，EP 基复合材料残炭的热解延迟，说明残炭的抗氧化能力明显增强^[27]。

2.2 CEPPA-HNTs/EP 复合材料的阻燃性能

由表 2 可知，与纯 EP 相比，添加 h-HNTs 的 HNTs/EP 复合材料 LOI 有一定提高。但相较于 h-HNTs，CEPPA 对 EP 的 LOI 影响更显著，EP 基复合材料的 LOI 随着 CEPPA 含量的增加而增大。纯 EP 的 UL-94 等级为无级别，CEPPA/EP、HNTs/EP 和 2CEPPA-8HNTs/EP 复合材料的 UL-94 等级达 V-1 级，当 CEPPA 与 h-HNTs 复配加入至 EP 中时，4CEPPA-6HNTs/EP、6CEPPA-4HNTs/EP、8CEPPA-

2HNTs/EP 复合材料 UL-94 等级均达到 V-0 级，表明 CEPPA 和 h-HNTs 有一定的协同阻燃效果。

图 2 为 EP、CEPPA/EP 和 CEPPA-HNTs/EP 复合材料的热释放速率 (HRR) 和热释放总量 (THR) 曲线。表 3 为 EP、CEPPA/EP 和 CEPPA-HNTs/EP 复合材料的锥形量热测试结果。可以看出，CEPPA 可降低 EP 的最大热释放率 (PHRR)，CEPPA/EP 复合材料的 PHRR 较纯 EP 降低了约 22.5%。h-HNTs 和 CEPPA 复配后可进一步降低 EP 的 PHRR，当 HNTs 与 EP 的质量比为 6% 和 CEPPA 与 EP 的质量比为 4% 时，CEPPA-HNTs/EP 复合材料的 PHRR 较纯 EP 降低了约 38.7%。h-HNTs 和 CEPPA 复配体系也可使 EP 的热释放总量降低，当 HNTs 与 EP 的质量比为 6% 和 CEPPA 与 EP 的质量比为 4% 时，CEPPA-HNTs/EP 复合材料较纯 EP 减小了约 10%，有效燃烧热 (EHC) 也减小，表明 HNTs 和 CEPPA 复配体系有气相阻燃作用。

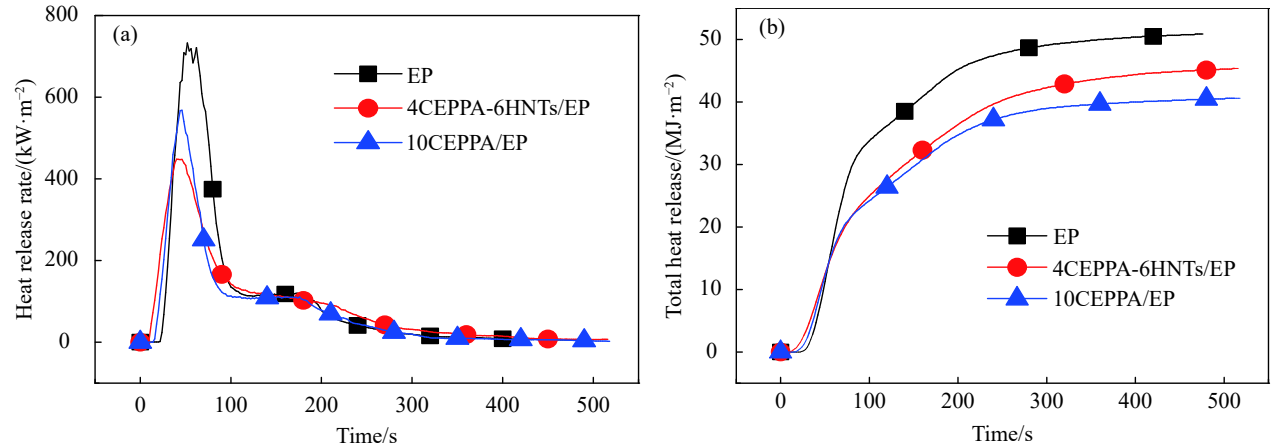


图 2 EP、CEPPA/EP 和 CEPPA-HNTs/EP 复合材料的热释放速率 (HRR) 和热释放总量 (THR) 曲线

Fig. 2 Heat release rate (HRR) and total heat release (THR) curves of EP, CEPPA/EP and CEPPA-HNTs/EP composites

表 3 EP、CEPPA/EP 和 CEPPA-HNTs/EP 复合材料的锥形量热测试结果

Table 3 Data of cone calorimeter test of EP, CEPPA/EP and CEPPA-HNTs/EP composites

Sample	TTI/s	PHRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	EHC/(MJ·kg ⁻¹)
EP	22	733.0	50.9	27.43
4CEPPA-6HNTs/EP	8	448.2	45.4	22.00
10CEPPPA/EP	10	568.5	40.6	22.97

Notes: TTI—Time to ignition; PHRR—Peak heat release rate; THR—Total heat release; EHC—Effective heat of combustion.

图 3 为 EP、HNTs/EP 和 CEPPA-HNTs/EP 复合材料燃烧后残炭的 FTIR 图谱。可知，HNTs/EP 复合材料在 806 cm⁻¹ 处出现很小的 Si—O 振动峰，这可能是由于 HNTs 的形状和结构在燃烧过程中被破坏；但 CEPPA-HNTs/EP 复合材料在 1 078 cm⁻¹ 处出现较强的 Si—O 振动峰，与 HNTs/EP 复合材料相比有明显红移，这是由于在燃烧过程中 h-HNTs 与 CEPPA 反应生成硅铝磷酸盐 (SAPO)，而 SAPO 作为一种酸性催化剂，可以促进磷酸的形成并增强氧化脱水交联碳化的过程，从而使残炭表面更致密^[17,28]。此外，与 EP 相比，CEPPA-HNTs/EP 复合材料在 1 320 cm⁻¹ 处出现 P=O 的特征峰，表明 CEPPA 除气相阻燃作用外，也有凝聚相阻燃作用^[28]。HNTs 和 CEPPA 复配对 EP 进行改性时产生协同效果。

图 4 为 EP、HNTs/EP、CEPPA-HNTs/EP 和 CEPPA/EP 复合材料燃烧后残炭的 SEM 图像。可以看出，纯 EP 燃烧后残炭较为疏松，形成的炭层孔洞稀疏且大小不规则，EP 的阻燃性能较差；CEPPA/EP 复合材料燃烧后几乎没有孔洞产生，形

成的炭层致密，使复合材料阻燃效果较好；HNTs/EP 复合材料的炭层形成许多致密的炭层孔洞，与纯 EP 相比，具有一定的阻燃效果；而 CEPPA-HNTs/EP 复合材料燃烧后的炭层更加致密连续且几乎没有孔洞产生，可有效阻隔火焰区与凝聚相之间的热、氧传递，进而延缓聚合物的热分解，表明 CEPPA-HNTs/EP 复合材料具有凝聚相阻燃作用。

2.3 CEPPA-HNTs/EP 复合材料的力学性能

图 5 为 EP、HNTs/EP、CEPPA/EP 和 CEPPA-HNTs/EP 复合材料的拉伸强度。图 6 为 EP、HNTs/EP、CEPPA/EP 和 CEPPA-HNTs/EP 复合材料的冲击强度。可知，随着 CEPPA 添加量的增加，EP 的拉伸强度和冲击强度均降低，这可能是由于 CEPPA 在 EP 基体中易发生团聚，且界面结合力较低所致。但添加 h-HNTs 可以改善 EP 的力学性能，其中 10HNTs/EP、2CEPPA-8HNTs/EP、4CEPPA-6HNTs/EP 和 6CEPPA-4HNTs/EP 复合材料的拉伸强度和冲击强度均优于纯 EP。当 HNTs 与 EP 的质量比为 6%，CEPPA 与 EP 的质量比为 4% 时，CEPPA-HNTs/EP 复合材料的拉伸强度和冲击强度较纯 EP 分别提高了 19.4% 和 17.3%。图 7 为 EP、HNTs/EP、CEPPA-HNTs/EP 和 CEPPA/EP 复合材料冲击断面的 SEM 图像。可知，纯 EP 和 CEPPA/EP 复合材料的冲击断面较为光滑，呈脆性断裂的特点；而 HNTs/EP 和 CEPPA-HNTs/EP 复合材料冲击断面呈现褶皱，粗糙度增加，发生韧性断裂^[29-30]。HNTs 具有强度高和比表面积大的特点，与 EP 复合可起到增强增韧作用。本研究中采用稀碱液对 HNTs 进行羟基化处理，提高了 HNTs 表面的—OH 含量^[31]。表面的—OH 可加强 HNTs 在极性基体树脂中的分散性，同时—OH 可与环氧基团反应，提高界面黏接力。由此可见，将 HNTs 与 CEPPA 复配，在获得良好阻燃性的同时，还可提高 EP 的力学性能。

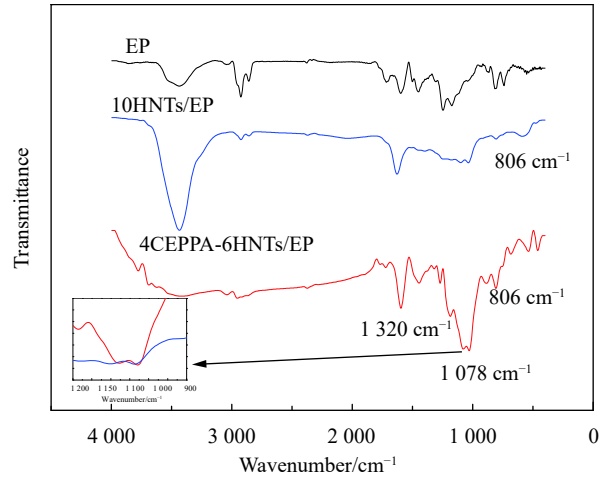


图 3 EP、HNTs/EP 和 CEPPA-HNTs/EP 复合材料燃烧后残炭的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of char of EP, HNTs/EP and CEPPA-HNTs/EP composites after burning

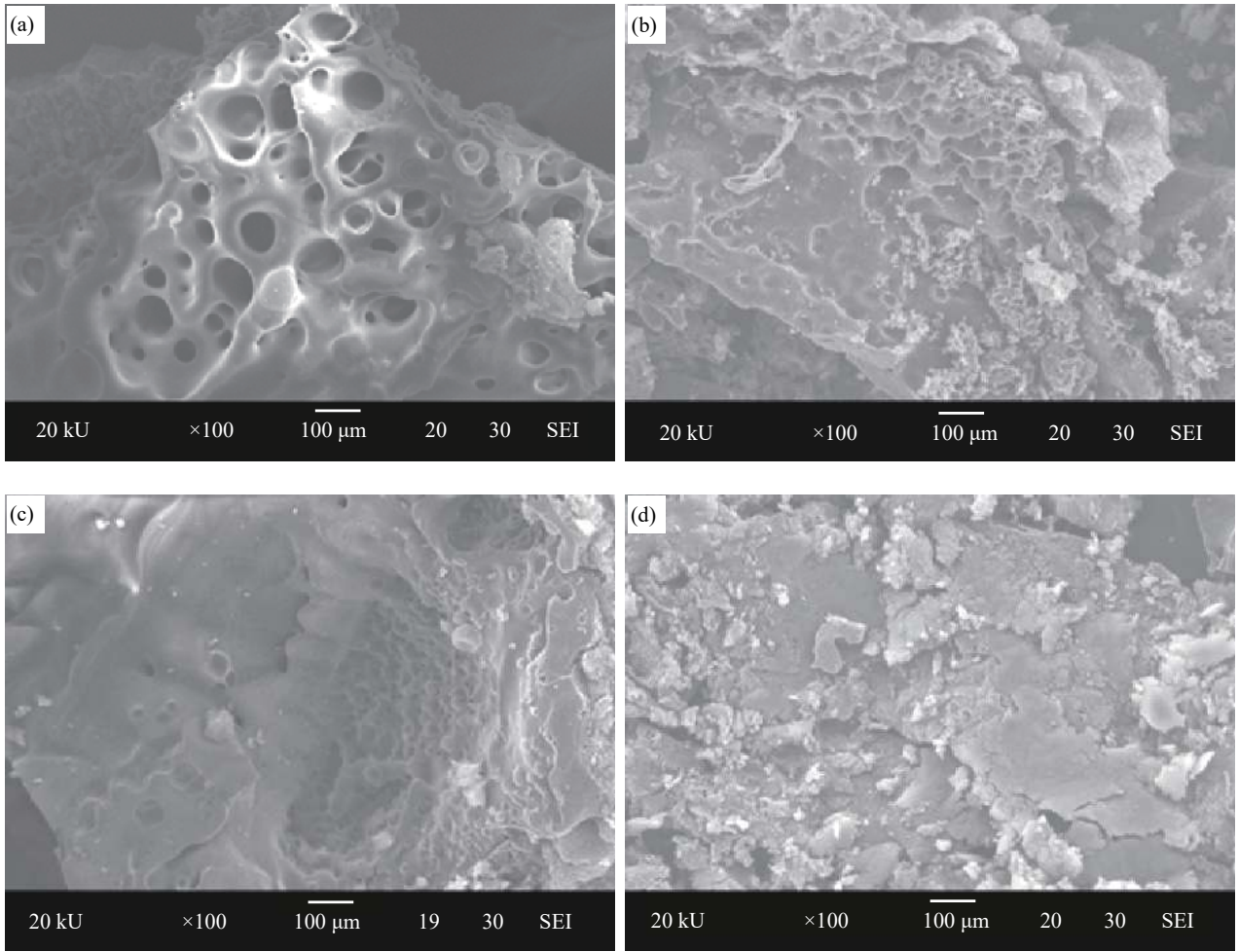


图 4 EP (a)、10HNTs/EP (b)、4CEPPA-6HNTs/EP (c)、10CEPPA/EP (d) 复合材料燃烧后残炭的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of residual carbon after combustion of EP (a), 10HNTs/EP (b), 4CEPPA-6HNTs/EP (c), 10CEPPA/EP (d) composites

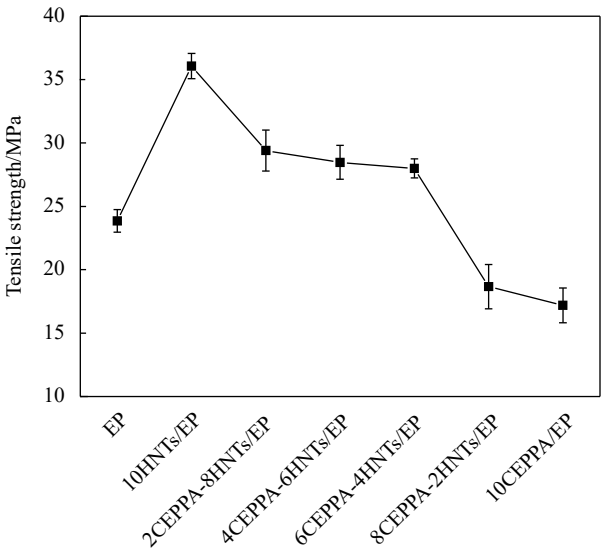


图 5 EP、HNTs/EP、CEPPA/EP 和 CEPPA-HNTs/EP 复合材料的拉伸强度

Fig. 5 Tensile strength of EP, HNTs/EP, CEPPA/EP and CEPPA-HNTs/EP composites

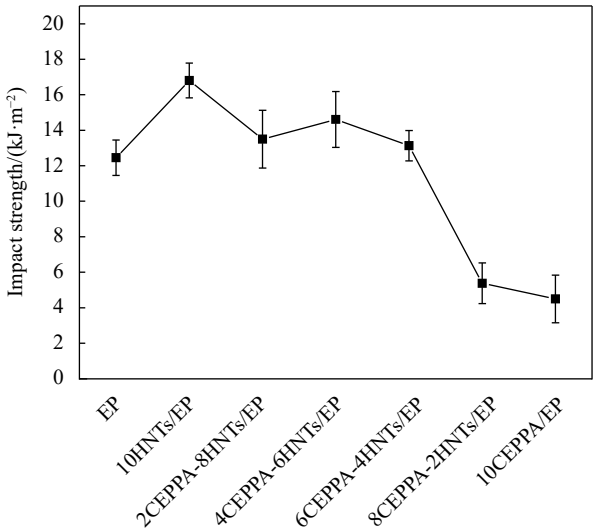


图 6 EP、HNTs/EP、CEPPA/EP 和 CEPPA-HNTs/EP 复合材料的冲击强度

Fig. 6 Impact strength of EP, HNTs/EP, CEPPA/EP and CEPPA-HNTs/EP composites

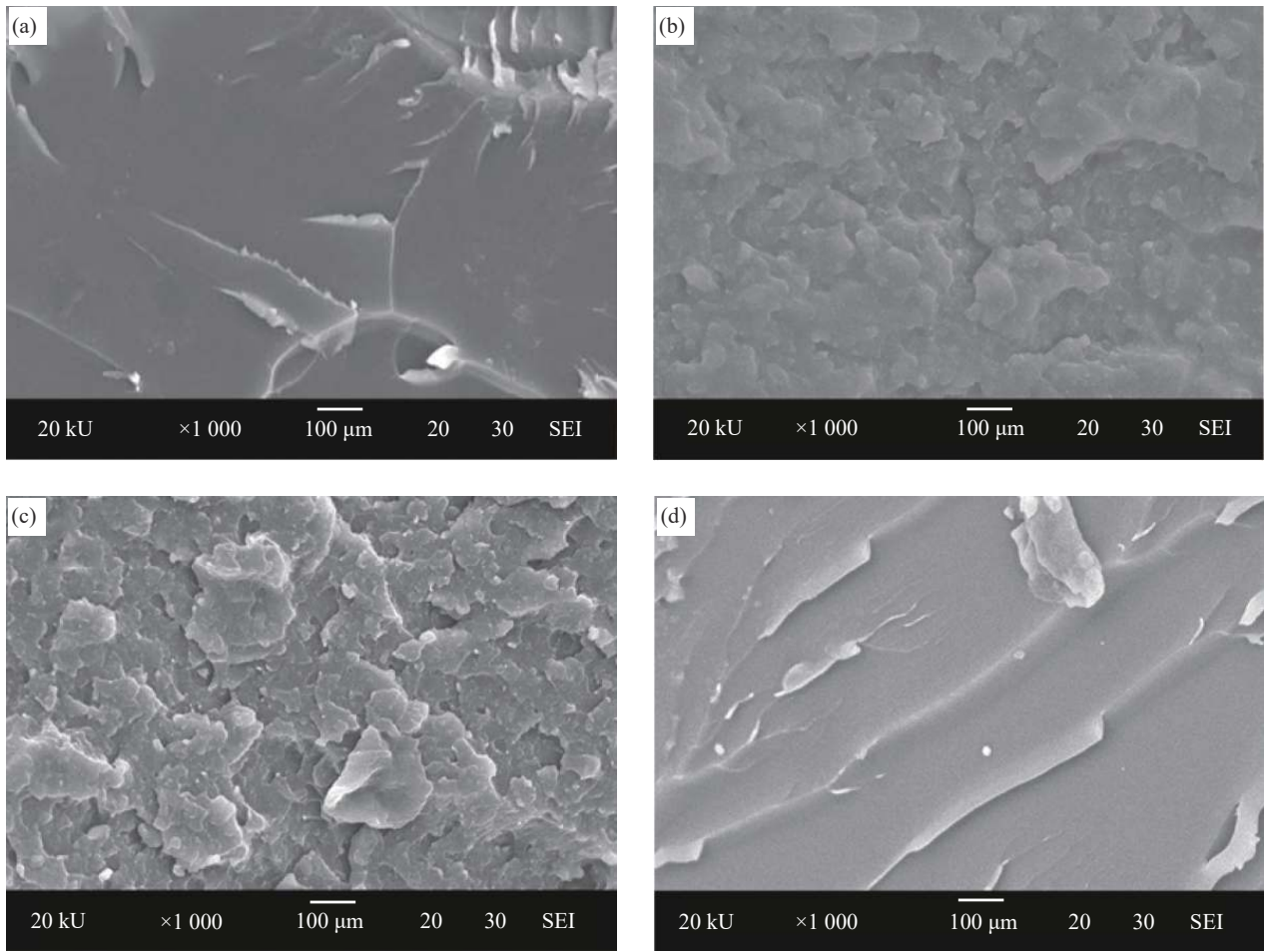


图 7 EP (a)、HNTs/EP (b)、CEPPA-HNTs/EP (c) 和 CEPPA/EP (d) 复合材料冲击断面的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of impact section of EP (a), HNTs/EP (b), CEPPA-HNTs/EP (c) and CEPPA/EP (d) composites

3 结论

(1) 埃洛石纳米管 (HNTs) 与阻燃剂 2-羧乙基苯基次磷酸 (CEPPA) 复配应用于环氧树脂 (EP) 制备 CEPPA-HNTs/EP 复合材料, HNTs 和 CEPPA 可以发挥协同阻燃作用。HNTs 和 CEPPA 复配阻燃体系兼具气相及凝聚相阻燃机制, HNTs 和 CEPPA 在燃烧中发生相互作用, 起到减缓分解、促进成炭的协同效果。

(2) 加入 HNTs 有效降低了 EP 的热释放速率。HNTs 可以提高 EP 的力学性能, 有明显的增强增韧的作用。

(3) 当 HNTs 与 EP 的质量比为 6%、CEPPA 与 EP 的质量比为 4% 时, CEPPA-HNTs/EP 复合材料的综合性能最优。

参考文献:

[1] 王玉忠, 陈力. 新型阻燃材料[J]. 新型工业化, 2016, 6(1): 38-61.

WANG Yuzhong, CHEN Li. New flame retardant materials[J]. The Journal of New Industrialization, 2016, 6(1): 38-61(in Chinese).

[2] 廖利敏, 李建凤, 黄茜. 阻燃材料的研究及应用综述[J]. 山东化工, 2019, 48(17): 87-88.

LIAO Limin, LI Jianfeng, HUANG Xi. Research and application of flame retardant materials[J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48(17): 87-88(in Chinese).

[3] MA T, GUO C. Synergistic effect between melamine cyanurate and a novel flame retardant curing agent containing a caged bicyclic phosphate on flame retardancy and thermal behavior of epoxy resins[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, 124: 239-246.

[4] 李娟, 刘青, 曹佳丽, 等. 阻燃环氧树脂研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2016, 33(6): 76-80.

LI Juan, LIU Qing, CAO Jiali, et al. Research progress of flame retardant epoxy resin[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2016, 33(6): 76-80(in Chinese).

[5] VEIENCOSO M M, BATTING A, MARKWART J C, et al. Molecular firefighting-how modern phosphorus chemistry

- can help solve the flame retardancy task[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(33): 10450-10467.
- [6] CHIU S H, WU C L, LEE H T, et al. Synthesis and characterization of novel flame retardant polyurethanes containing designed phosphorus units[J]. *Journal of Polymer Research*, 2016, 23(10): 205.
- [7] LI J J, DUAN R T, ZHANG J B, et al. Phosphorus-containing poly(ethylene terephthalate): Solid-state polymerization and its sequential distribution[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 2(15): 5326-5333.
- [8] 王志国, 梁兵, 刘徐越. 磷氮阻燃剂 PDAB-DOPO 的制备及阻燃环氧树脂复合材料性能研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(12): 68-71.
- WANG Zhiguo, LIANG Bing, LIU Xuyue. Preparation of phosphorous-nitrogen PDAB-DOPO and its flame retardant epoxy resin[J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46(12): 68-71(in Chinese).
- [9] 程振宁, 汪凌峰, 李皓, 等. 2-羧乙基苯基次膦酸阻燃/固化环氧树脂[J]. *塑料*, 2016, 45(2): 54-57.
- CHENG Zhenning, WANG Lingfeng, LI Hao, et al. 2-carboxyethyl phenylphosphinic acid flame retardant/cured epoxy resin[J]. *Plastics*, 2016, 45(2): 54-57(in Chinese).
- [10] 刘学清, 刘继延, 蔡少君, 等. 甲基丁基次膦酸铝/环氧树脂阻燃复合材料性能研究[J]. *塑料工业*, 2012, 40(2): 79-82.
- LIU Xueqing, LIU Jiyan, CAI Shaojun, et al. Study on properties of aluminum methyl butylphosphinate/epoxy resin composite[J]. *China Plastics Industry*, 2012, 40(2): 79-82(in Chinese).
- [11] 邹政平, 肖啸, 田杰, 等. 无卤阻燃型环氧树脂的研究进展[J]. *合成树脂及塑料*, 2020, 37(1): 97-102.
- ZOU Zhengping, XIAO Xiao, TIAN Jie, et al. Research progress of halogen-free flame retardant epoxy resin[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2020, 37(1): 97-102(in Chinese).
- [12] 吴伟国. 含 P、N、Si 的阻燃环氧树脂的研究进展[J]. *合成材料老化与应用*, 2017, 46(5): 120-125.
- WU Weiguo. Research progress of flame retardant epoxy resins containing P, N, and Si[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2017, 46(5): 120-125(in Chinese).
- [13] 董美丽, 武保林, 胡泊. 有机磷阻燃剂对环氧树脂性能的影响[J]. *消防科学与技术*, 2017, 36(12): 1698-1702.
- DONG Meili, WU Baolin, HU Po. The effect of organic-phosphorus flame retardant on the performance of epoxy resin[J]. *Fire Science and Technology*, 2017, 36(12): 1698-1702(in Chinese).
- [14] 袁智慧, 牛永平, 汪小伟, 等. 环氧树脂增韧机理及研究进展[J]. *热固性树脂*, 2019, 34(6): 65-70.
- YUAN Zhihui, NIU Yongping, WANG Xiaowei, et al. Toughening mechanism and research progress of epoxy resin[J]. *Thermosetting Resin*, 2019, 34(6): 65-70(in Chinese).
- [15] 胡芳芳, 聂小安. 碳纳米管增强环氧树脂基复合材料研究进展[J]. *热固性树脂*, 2019, 34(1): 60-65.
- HU Fangfang, NIE Xiaohan. Research progress of carbon nanotube reinforced epoxy-based composites[J]. *Thermosetting Resin*, 2019, 34(1): 60-65(in Chinese).
- [16] YUAN P, TAN D Y, ANNABI-BERGAYA F. Properties and applications of halloysite nanotubes: Recent research advances and future prospects[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 112-113: 75-93.
- [17] ATTIA N F, HASSAN M A, NOUR M A, et al. Flame-retardant materials: Synergistic effect of halloysite nanotubes on the flammability properties of acrylonitrile-butadiene-styrene composites[J]. *Polymer International*, 2014, 63(7): 1168-1173.
- [18] EMAD S G, YOONA R, SHIMA H, et al. Halloysite nanotubes as smart flame retardant and economic reinforcing materials: A review[J]. *Thermochimica Acta*, 2018, 669: 173-184.
- [19] BOONKONGKAEW M, SIRISINHA K. Halloysite nanotubes loaded with liquid organophosphate for enhanced flame retardancy and mechanical properties of polyamide 6[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(14): 10181-10193.
- [20] 丁勇, 罗远芳, 薛锋, 等. 改性埃洛石复配聚磷酸铵对硅橡胶阻燃性能和力学性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(10): 58-64, 71.
- DING Yong, LUO Yuanfang, XUE Feng, et al. Effect of modified halloysite compound ammonium polyphosphate on flame retardancy and mechanical properties of silicone rubber[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2017, 33(10): 58-64, 71(in Chinese).
- [21] 王亚飞, 赵静, 蔡学明, 等. 聚丙烯/埃洛石纳米管复合材料的力学性能及阻燃性能[J]. *中国塑料*, 2016, 30(8): 39-42.
- WANG Yafei, ZHAO Jing, CAI Xueming, et al. Mechanical and flame retardant properties of polypropylene/halloysite nanotube composites[J]. *China Plastics*, 2016, 30(8): 39-42(in Chinese).
- [22] 中国国家标准化管理委员会. 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.
- Standardization Administration of the people's Republic of China. *Plastics: Determination of flammability by oxygen index: GB/T 2406—1993*[S]. Beijing: China Standards Press, 1994(in Chinese).
- [23] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 燃烧性能的测定 水平法和垂直法: GB/T 2408—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- Standardization Administration of the people's Republic of China. *Plastics: Determination of burning charac-*

- teristics: Horizontal and vertical test: GB/T 2408—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2009(in Chinese).
- [24] International Organization for Standardization. Reaction-to-fire tests: Heat release, smoke production and mass loss rate Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method): ISO 5660—1 : 2002[S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2002.
- [25] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 拉伸性能的测定: GB/T 1040—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- Standardization Administration of of the people's Republic of China. Plastics: Determination of tensile properties: GB/T 1040—2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2007 (in Chinese).
- [26] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 悬臂梁冲击强度的测定: GB/T 1843—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- Standardization Administration of of the people's Republic of China. Plastics: Determination of izod impact strength: GB/T 1843—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2009(in Chinese).
- [27] TAN Z W, SUN J, ZHANG M, et al. Phosphorus-containing polymers from THPS II: Synthesis and property of phosphorus-containing hyperbranched aromatic-aliphatic polyamides[J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2015, 18(3): 222-231.
- [28] ZHENG T C, NI X Y. Loading organophosphorous flame retardant to halloysite nanotubes for modifying UV-curable epoxy resin[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(62): 57122-57130.
- [29] 刘聪, 罗远芳, 贾志欣, 等. PVC/改性埃洛石纳米管纳米复合材料的制备与性能[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2011, 39(6): 71-76.
- LIU Cong, LUO Yuanfang, JIA Zhixin, et al. Preparation and properties of PVC/modified halloysite nanotube nanocomposites[J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2011, 39(6): 71-76(in Chinese).
- [30] DENG S Q, ZHANG J N, YE L, et al. Toughening epoxies with halloysite nanotubes[J]. *Polymer*, 2008, 49(23): 5119-5127.
- [31] ZENG S S, CHRISTOPHER R, LIU J J, et al. Facile hydroxylation of halloysite nanotubes for epoxy nanocomposite applications[J]. *Polymer*, 2014, 55(25): 6519-6528.