

建筑用化学品

壳聚糖基阻燃剂制备及其在防火涂层中应用

王娜, 王树伟, 滕海伟, 王升, 方庆红

(沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 以生物材料壳聚糖 (CTS)、季戊四醇磷酸酯 (PEPA)、二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) 为原料, 制备壳聚糖基膨胀型阻燃剂 (PMC)。并通过 FTIR、XRD、TG 对阻燃剂的结构及热性能进行了表征; 以不同阻燃剂对水性环氧树脂涂层进行阻燃化改性, 制备了 3 种阻燃涂层 EP1、EP2 和 EP3, 并将阻燃涂层用做钢结构的防护涂层。用 TG、极限氧指数 (LOI)、UL-94、SEM 对样品的热性能及阻燃性能进行了表征, 用附着力实验仪测试了涂层的附着力。结果表明: 当 PMC 质量分数为 10% 时, EP3 可通过 UL-94 V-0 测试; 相比纯 EP 涂层, 500 °C 时, EP3 残炭量提高 47%, LOI 可达 25.5%。附着力测试结果表明, PMC 的添加不会降低涂层的附着力。

关键词: 膨胀型阻燃剂; 水性环氧涂层; 壳聚糖; 季戊四醇磷酸酯; 生物基; 建筑用化学品

中图分类号: TQ314 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 11-1968-06

Preparation of a Chitosan-based Flame Retardant and Its Application in Fireproofing Coating

WANG Na, WANG Shu-wei, TENG Hai-wei, WANG Sheng, FANG Qing-hong

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: A chitosan-based intumescent flame retardant (PMC) was synthesized by using chitosan (CTS), pentaerythritol phosphate (PEPA) and diphenyl-methane-diisocyanate (MDI) as raw materials. FTIR, XRD and TG were used to characterize the structure and thermal stability of PMC. Subsequently, different flame-retardants were used in preparing fire-retardant epoxy resin (EP) coatings to improve their flame-retardant properties. Three obtained flame retardant coatings, named EP1, EP2 and EP3, were used as protective coatings for steel structure. The thermal properties and flame retardancy of the samples were characterized by TG, limiting oxygen index (LOI), UL-94 and SEM, and the adhesions of the coatings were measured using adhesion tester. The results showed that the mass fraction of PMC in EP was 10%, the obtained EP3 could meet the standard of UL-94 V-0 rating with a LOI value of 25.5%. The amount of residual carbon of EP3 increased by 47% compared with that of pure EP coating at 500 °C. The adhesion experiment results showed that the addition of PMC could not affect the bonding strength between the coating and the substrate.

Key words: intumescent flame retardant; waterborne epoxy coating; chitosan; PEPA; bio-based; building chemicals

Foundation items: BaiQianWan Talents Program of Liaoning Province ([2017]62); Finance Refers to Top Talents of Liaoning Province ([2016]864); Shenyang Municipal Science and Technology Program (17-51-6-00); Innovative Talents Program of Universities in Liaoning Province ([2017]053); Technological Innovation Talents Program for Youngs and Middles of Shenyang (RC170118)

高分子材料与人们的生产生活有着紧密联系, 带来方便的同时也带来危险。其易燃、易引发火灾

的特性严重威胁了人们的生命财产安全。阻燃剂是一类能够阻止高分子材料被引燃或抑制火焰传播的

收稿日期: 2017-12-04; 定用日期: 2018-03-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170982

基金项目: 辽宁省百千万人才工程 ([2017]62); 辽财指高端人才 ([2016]864); 沈阳市科技计划项目 (17-51-6-00); 辽宁省高校创新人才计划 ([2017]053); 沈阳市中青年科技创新人才计划 (RC170118)

作者简介: 王娜 (1977—), 女, 教授, 博士, 电话: 024-8938469, E-mail: iamwangna@sina.com。

助剂, 在高分子材料阻燃化处理中有着广泛应用。其中, 膨胀型阻燃剂 (IFR) 是近年来发展极快的一类无卤阻燃剂, 不仅具有良好的阻燃效果和热稳定性, 而且还具有低烟、低毒、低添加量等优点, 是一种绿色、环保的阻燃剂^[1-3]。

IFR 由炭源、酸源和气源构成。聚合物燃烧时, 三源协同作用, 在材料表面形成致密的多孔泡沫炭层, 能够起到抑制材料降解、阻挡热源和隔绝氧源的作用。传统膨胀型阻燃剂多采用石油裂解产生的多羟基化合物作为炭源, 如季戊四醇、酚醛树脂等。但是, 随着石油资源的日益枯竭及石油资源应用所带来的污染, 人们不得不寻找新的炭源。许多带有羟基结构的生物基材料都是天然的炭源材料, 如淀粉^[4-5]、纤维素^[6]、壳聚糖^[7-8]、环糊精^[9-11]等。采用自然界存在的生物基材料来制备阻燃剂符合阻燃剂绿色、环保战略的发展要求, 且可降低对石油产品的依赖。

本文以来源广泛、天然富碳的生物基材料壳聚糖 (CTS) 为炭源, 与淀粉、纤维素等相比, 壳聚糖具有反应活性较高的氨基且可为阻燃剂提供氮元素, 有利于不燃性气体生成; 同时, 引入酸源季戊四醇磷酸酯 (PEPA), 并通过气源二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) 共价键合, 制得集炭源、酸源和气源于一体的化学稳定阻燃剂大分子 PMC。将其应用在钢结构防火涂层中, 考察了该阻燃剂对水性环氧树脂涂层阻燃性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

水性环氧树脂 (AR555) 和氨基固化剂 (AQ419), 工业级, 美国 Air Products and Chemicals 公司; 季戊四醇磷酸酯 (PEPA), 工业级, 广州喜嘉化工有限公司; 二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI), 质量分数 98%, 阿拉丁试剂公司; 壳聚糖 (CTS)、甲苯, AR, 国药集团化学试剂有限公司。

Nicolet IR560 型衰减全反射红外光谱仪, 高铁检测仪器有限公司; S-3400 型扫描电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; STA449C 型热失重分析仪, 德国 NETZSCH 公司; JF-3 氧指数仪、CZF-3 型水平垂直燃烧测定仪, 南京江宁分析仪器有限公司; AT07487 型拉开法附着力测试仪, 美国 DeFelsko 公司。

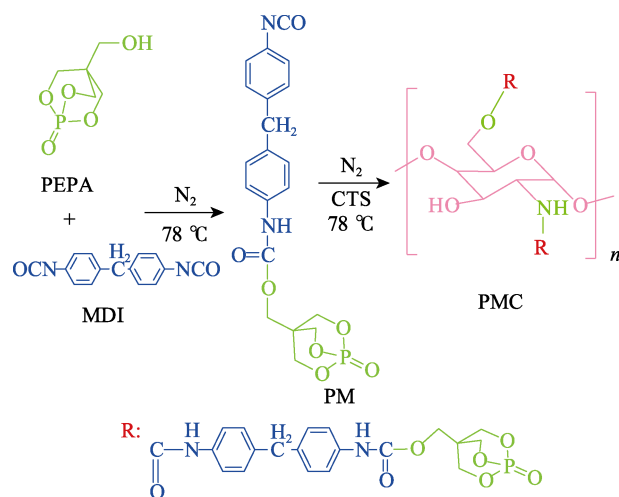
1.2 壳聚糖基膨胀型阻燃剂的制备

取 50 g PEPA、300 mL 无水乙醇, 加入 500 mL 三口瓶中, 水浴加热至液体沸腾, 趁热过滤, 冷却结晶, 过滤, 80 °C 下真空干燥 24 h, 得到纯化后的 PEPA。

取 50 g CTS、300 mL 蒸馏水, 加入 500 mL 三口瓶中, 90 °C 下搅拌溶解, 趁热过滤, 冷却结晶, 过滤, 80 °C 下真空干燥 24 h, 得到纯化后的 CTS, 待用。

取 3.8 g MDI、150 mL 甲苯 (分子筛除水) 加入三口瓶中, N₂ 保护下, 78 °C 下电磁搅拌至溶液澄清。取 2.7 g 纯化后的 PEPA, 分 9 次加入到三口瓶中, 每次间隔 30 min, 继续反应 6 h, 制得活化中间体 PM。

取 2.7 g 纯化后的 CTS 加入到上述活化中间体 PM 反应液中, 电磁搅拌下反应 6 h。室温下, 甲苯离心洗涤 3 次, 所得产物 80 °C 真空干燥 24 h, 即制得壳聚糖基膨胀型阻燃剂 PMC。合成路线如下所示:



1.3 水性环氧阻燃涂层的制备

称取一定量的水性环氧树脂, 分别加入适量蒸馏水与阻燃剂, 并进行球磨分散处理 (350 r/min), 制得混合液。加入相应质量氨基固化剂 AQ419, 磁力搅拌, 制得水性环氧树脂阻燃涂料, 喷涂在 Q235A 碳钢基底表面上, 室温下固化 7 d。复合阻燃体系具体配方见表 1。

表 1 水性环氧阻燃涂层复合材料配方

Table 1 Formulation of waterborne epoxy flame retardant coating composites

样品	水性环氧树脂/g	固化剂/g	蒸馏水/g	PEPA/g	CTS/g	PMC/g
EP0	60	20	20	—	—	—
EP1	57	19	20	2	2	—
EP2	57	19	20	—	—	4
EP3	54	18	20	—	—	8

注: —表示未添加。

1.4 性能测试

用 Nicolet IR560 型衰减全反射红外光谱仪测定

样品的红外吸收光谱;用 STA449C 综合热分析仪测定样品的热失重曲线, N₂ 气氛, 升温速率为 10 /min, 温度范围 40~800 ;用 S-3400 型扫描电子显微镜观察残炭表面形貌, 测试前对试样进行喷金处理;用 JF-3 型氧指数仪, 按 GB/T 2406—2009 测试阻燃涂层样条极限氧指数;用 CZF-3 型水平垂直燃烧测定仪, 按 ASTM D3801—2010 对阻燃涂层样条进行 UL-94 测试。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

PEPA、CTS、PMC 和 MDI 的红外光谱图见图 1。图 1a 中, 3388 cm⁻¹ 处为 —OH 的伸缩振动吸收峰, 1300 cm⁻¹ 处为 P=O 的弯曲振动吸收峰, 1020 cm⁻¹ 处为 P—O—C 的伸缩振动吸收峰, 914, 854, 770 cm⁻¹ 处为笼状结构的特征吸收峰, 以上均为 PEPA 的特征吸收峰^[12]。图 1b 中, 3425 cm⁻¹ 处为 —OH、—NH 的伸缩振动吸收峰, 1650、1598 cm⁻¹ 处为 —NH 的弯曲振动吸收峰^[13]。与图 1a、b 相比, 图 1c 中存在 P=O 和 P—O—C 吸收峰, 且在 1735 cm⁻¹ 处出现了新的 C=O 伸缩振动吸收峰, 在 1602、1515 cm⁻¹ 处出现了苯环上 C=C 的吸收峰, 这些新出现的吸收峰归属于 MDI。图 1c、d 相比可知, 图 1d 出现在 2274 cm⁻¹ 处的 N=C=O 吸收峰在参与反应后消失; MDI 在参与反应后, 其 C=O 及苯环上吸收峰偏移。以上分析表明产物中 PMC 结构的存在。

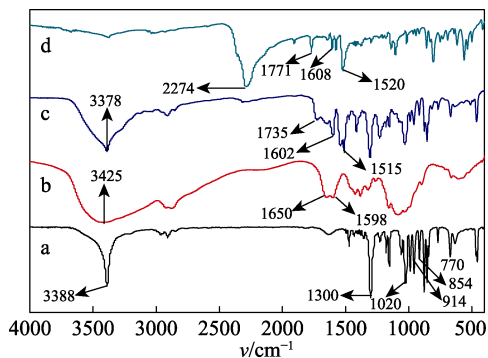


图 1 (a) PEPA、(b) CTS、(c) PMC、(d) MDI 的红外光谱图
Fig. 1 FTIR spectra of (a) PEPA, (b) CTS, (c) PMC and (d) MDI

2.2 X 射线衍射分析

PEPA、CTS 和 PMC 的 X 射线衍射图见图 2。图 2a 中, PEPA 在 2θ = 13.78°、16.64°、18.35°、19.98°、23.46°、28.38°、30.04°、31.17° 处有尖锐的特征峰出现。图 2b 中, CTS 只在 2θ = 20.0° 处出现了一个宽峰。图 2c 与 2a 相比, PEPA 结晶区衍射峰仍然存在, 但强度变弱, 且图 2c 在 2θ = 13.78°、

16.64°、23.46° 和 31.17° 处的衍射峰几乎消失, 这表明 PEPA 参与的反应主要发生在部分晶区或非晶区, MDI 与 CTS 的引入使 PEPA 结构稍有改变, 与袁建丽^[14]等的分析结果类似。

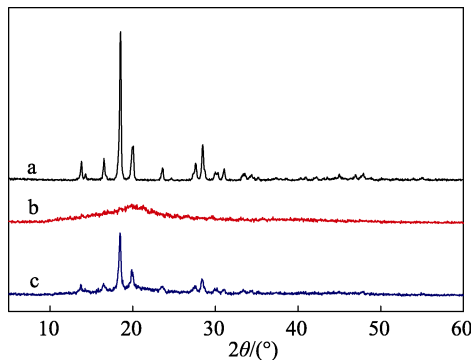


图 2 (a) PEPA、(b) CTS、(c) PMC 的 X 射线衍射图谱
Fig. 2 XRD patterns of (a) PEPA, (b) CTS and (c) PMC

2.3 热失重分析

PEPA、CTS 和 PMC 的热失重曲线见图 3。

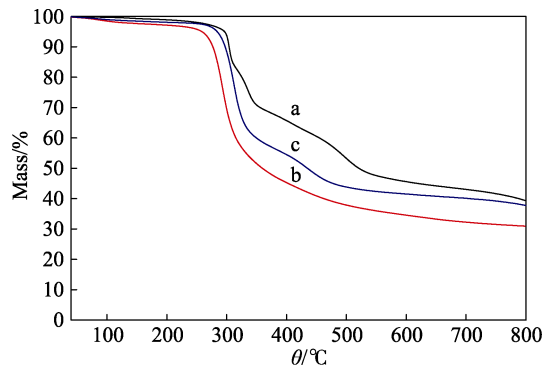


图 3 (a) PEPA、(b) CTS、(c) PMC 的 TG 曲线
Fig. 3 TG curves of (a) PEPA, (b) CTS and (c) PMC

由图 3 可知, 含有 P 元素的 PEPA 初始分解温度在 298 , 600 时残炭量为 45.4%; CTS 的初始分解温度在 254 , 600 时残炭量为 34.6%, 而 PMC 的初始分解温度介于二者之间。由图 3c 可知, PMC 初始分解温度在 284 , 600 时残炭量为 41.5%, 800 时残炭量为 37.7%。PMC 分两步降解, 前期失重主要是其结构中 P—O—C 断裂, 脱水生成偏磷酸及多聚磷酸, 促进形成炭层所致^[15-16]; 370 以后的分解主要是其结构中 C—N、N—H 和 C—O 等化学键断裂, 并释放 CO₂、NO₂ 等气体小分子所致。所以, 集炭源、酸源、气源于一体的化合物 PMC, 不仅具有较多的残炭, 还能释放不燃性小分子气体。

2.4 阻燃涂层的热失重分析

阻燃涂层 TG 曲线及相应数据见图 4 及表 2。

由图 4 可知, 阻燃涂层的分解温度比纯 EP 涂层 (EPO) 的低, 这主要是因为阻燃剂中 P—O—C 在 220~280 就开始分解, 通过分解吸热来保护树

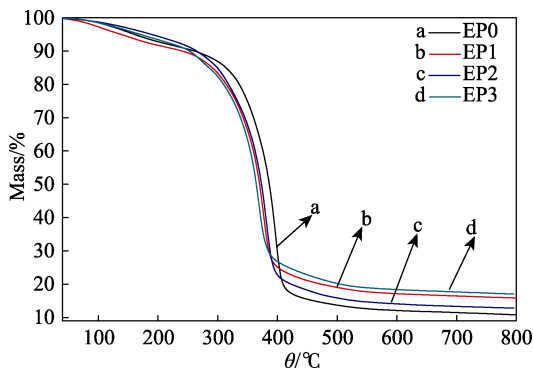


图 4 不同阻燃涂层的 TG 曲线
Fig. 4 TG curves of different flame retardant coatings

表 2 阻燃涂层 TG 分析结果
Table 2 TG analysis results of flame retardant coatings

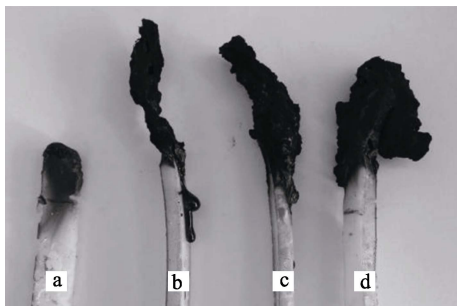
	$T_d/$	$T_{max}/$	500	残炭量/%	800	残炭量/%
EP0	260	400		13.7		10.8
EP1	256	377		19.0		15.8
EP2	241	386		15.8		12.8
EP3	238	373		20.2		17.1

注: T_d —初始分解温度, T_{max} —最大热失重速率所对应温度。

脂基体^[16-18]。阻燃涂层分解速率比纯 EP 涂层慢, 高温质量保持率较高, 500 °C 下涂层残炭量从 EP0 的 13.7% 提高到 EP3 的 20.2%, 这是由于含磷基团生成脱水性磷的含氧酸, 并促进有机物脱水炭化, 致使残炭量增加^[19-21]。EP1 与 EP2 分别添加质量分数 5% 的 PEPA/CTS 和 PMC, 500 °C 下残炭量分别为 19.0% 和 15.8%。残炭量不同的原因是, PMC 中引入了含 N 气源, 受热后释放了不燃性气体分子 [N₂、NH₃、NO_x(x=1、2) 等], 使得残炭量下降。当 PMC 质量分数达到 10% 时, EP3 在 500 °C 下残炭量达到 20.2%, 比 EP2 的残炭量提高了 27.8%。

2.5 阻燃样条的阻燃性分析

利用 LOI 和 UL-94 测试了 EP0、EP1、EP2、EP3 的阻燃性能, 结果见图 5。图 5 中 a、b、c、d 分别为 EP0、EP1、EP2 和 EP3 阻燃样条燃烧后的数码照片。LOI 测试结果见表 3。



a—EP0; b—EP1; c—EP2; d—EP3

图 5 不同阻燃涂层 LOI 测试残炭照片

Fig. 5 Photographs of chars after LOI test of different flame retardant coatings

表 3 不同样品氧指数测试结果
Table 3 LOI test results of different samples

	样品			
	EP0	EP1	EP2	EP3
LOI/%	19.5	22.4	23.4	25.5

从图 5 与表 3 可知, EP0 样条燃烧有熔融、滴落现象, 生成少量残炭, LOI 仅为 19.5%; 在添加质量分数 5% PEPA/CTS 时, EP1 样条燃烧仍伴有轻微熔融、滴落现象, 但生成致密炭层, 且 LOI 达到 22.4%; 当添加质量分数 5% PMC 时, EP2 样条燃烧产生不燃性气体并使炭层膨胀, LOI 提升到 23.4%; 当 PMC 的添加量达到质量分数 10% 时, EP3 样条燃烧无熔融、滴落现象, 并生成致密的膨胀炭层, LOI 达到 25.5%。EP1 与 EP2 对比, 进一步证明引入含 N 气源的 PMC 分解时会产生更多的不燃性气体 (N₂、NH₃、NO_x 等) 将炭层膨胀, 并促进 LOI 进一步提升。膨胀型阻燃剂作用机理为: 首先, PMC 中有机磷结构断裂生成磷酸, 再脱水生成偏磷酸, 并最终聚合成聚磷酸^[16, 22]; 然后, 酸源促进基体成炭, 生成燃点较高的残炭层; 最后, C—N、N—H 等断裂, 释放出不燃性气体, 将炭层膨胀并稀释树脂表面氧气浓度, 阻止燃烧反应进行。三源协效生成致密膨胀性炭层, 起到良好阻燃作用, PMC 阻燃机理如图 6 所示。

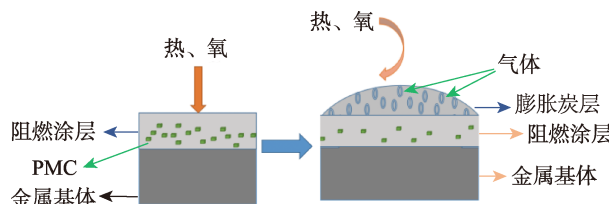


图 6 PMC 阻燃机理

Fig. 6 Flame retardancy mechanism of PMC

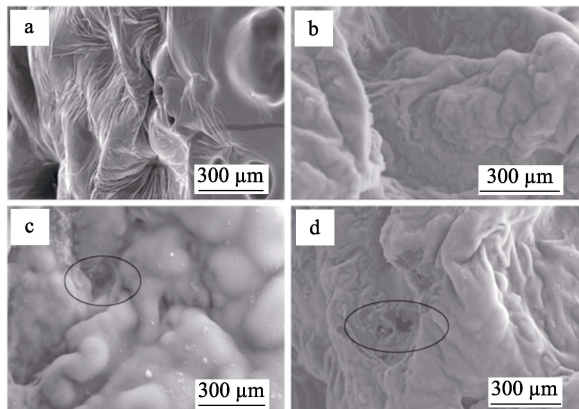
UL-94 测试结果见表 4。由表 4 可知, EP0 无法通过 UL-94 测试。当加入不同含量的阻燃剂时, 阻燃样条的 UL-94 有不同程度的提高, 当 PMC 添加量达到样条总质量的 10% 时, EP3 的 UL-94 可以达到 V-0 级, 具有较好阻燃性。

表 4 不同样品 UL-94 测试结果
Table 4 UL-94 test results of different samples

	样品			
	EP0	EP1	EP2	EP3
UL-94	燃烧	V-1	V-1	V-0

2.6 残炭表面 SEM 分析

不同阻燃涂层 LOI 测试后扫描电子显微镜照片见图 7。



a—EP0; b—EP1; c—EP2; d—EP3

图 7 不同阻燃涂层 LOI 测试后扫描电子显微镜照片
Fig. 7 SEM images of chars after LOI test of different flame retardant coatings

图 7 中 a、b、c、d 分别为图 5 中 EP0、EP1、EP2 和 EP3 样条上部的 SEM 照片。由图 7 可知，EP0 样条燃烧后树脂表面形成一层薄薄炭层；EP1 样条在燃烧后表面形成致密的炭层；EP2 和 EP3 在燃烧后表面除形成致密炭层外还伴有很多孔洞，这些孔洞是在释放 PMC 分解产生的不燃气体过程中形成的。这些不燃性气体不仅将炭层膨胀，还稀释燃烧物表面的氧气浓度，阻止了燃烧反应的继续进行。

2.7 阻燃涂层的附着力测试

图 8 中 a、b、c、d 分别代表 EP0、EP1、EP2 和 EP3 的附着力测试结果。由图 8 可知，阻燃涂层的附着力均大于纯 EP 涂层的附着力，可能由于阻燃剂的加入降低了环氧树脂的内聚力，且阻燃剂所带极性基团增强了涂层与金属基体间的附着力。4 组试样中，EP2 涂层的附着力最大，说明该质量分数的阻燃填料能够最大限度降低环氧树脂的内聚力，且所含的可利用极性基团的数量达最大值。而 EP3 涂层附着力下降，数值接近纯 EP 涂层，可能的原因是阻燃填料的添加量过大，分散效果稍差，如果再加大阻燃剂用量，将会大大降低涂层的附着力。

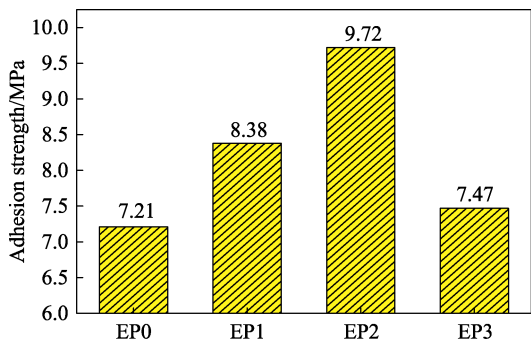


图 8 不同阻燃涂层附着力测试

Fig. 8 Adhesion tests of different flame retardant coatings

3 结论

(1) 采用 FTIR、XRD、TG 对 PMC 进行了表征，证明 PMC 已经成功合成；

(2) 采用 TG 对阻燃涂层的热性能及成炭性能进行了表征，阻燃涂层分解温度与纯 EP 涂层相比稍有降低，但 500 与 800 残炭量明显高于纯 EP 涂层，展示出良好的热稳定性；

(3) PMC 质量分数为 5% 时，EP2 的 LOI 比 EP1 的高，体现了三源协效的阻燃作用。当 PMC 质量分数达到 10% 时，EP3 的 LOI 达到了 25.5%，比纯 EP 提高了 30.8%，并可通过 UL-94 V-0 测试；

(4) 通过 SEM 和 LOI 数码照片可看出，添加 PMC 的阻燃涂层表面可形成致密的膨胀炭层，膨胀型阻燃剂带有炭源、酸源、气源，阻燃剂在受热分解后，三源协效阻止高分子材料继续燃烧，起到较好阻燃作用；

(5) 通过附着力测试涂层基本性能，质量分数 10% PMC 阻燃剂的加入不会降低涂层的附着力。

生物基材料有着来源广泛、价格低廉的特点，而且可自然循环、绿色环保，以生物基材料为炭源的膨胀型阻燃剂符合阻燃剂绿色、环保战略的发展要求，具有很好的应用价值和社会效益。本实验室接下来将进一步设计以壳聚糖、环糊精为基体的生物基膨胀型阻燃剂大分子，并进行深入研究，提高阻燃效率。

参考文献:

- [1] Wang Na, Hu Lidong, Babu Heeralal Vignesh, *et al.* Effect of tea saponin-based intumescent flame retardant on thermal stability, mechanical property and flame retardancy of natural rubber composites[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2016, 128(2): 1-10.
- [2] Qu Hao (屈皓), Huo Lili (霍丽丽), Gao Rong (高荣), *et al.* Preparation of starch-based intumescent flame retardant and its applications[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2014, 30(10): 169-173.
- [3] Wen Panyue, Tai Qilong, Hu Yuan, *et al.* Cyclotriphosphazene-based intumescent flame retardant against the combustible polypropylene [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(29): 8018-8024.
- [4] Wang Jingjing, Qian Ren, Zheng Wenge, *et al.* Improved flame-retardant properties of poly(lactic acid) foams using starch as a natural charring agent[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(4): 1422-1430.
- [5] Zhang Shuidong, Liu Fang, Peng Huaqiao, *et al.* Preparation of novel C-6 position carboxyl corn starch by a green method and its application in flame retardance of epoxy resin[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 116(1): 87-96.
- [6] Hu Weizhao, Wang Bibo, Wang Xin, *et al.* Effect of ethyl cellulose microencapsulated ammonium polyphosphate on flame retardancy, mechanical and thermal properties of flame retardant poly(butylene succinate) composites[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2014, 117(1): 27-38.
- [7] Wang Fei (王斐), Deng Qigang (邓启刚), Chen Zhaohui (陈朝晖),

- et al.* Preparation of degraded chitosan flame retardant containing phosphorus and its application in the treatment of linen fabric[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(4): 461-465.
- [8] Liu Xiaodong, Gu Xiaoyu, Sun Jun, *et al.* Preparation and characterization of chitosan derivatives and their application as flame retardants in thermoplastic polyurethane[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 167: 356-363.
- [9] Wang Bibo, Qian Xiaodong, Shi Yongqian, *et al.* Cyclodextrin microencapsulated ammonium polyphosphate: preparation and its performance on the thermal, flame retardancy and mechanical properties of ethylene vinyl acetate copolymer[J]. *Composites Part B Engineering*, 2015, 69(3): 22-30.
- [10] Zheng Zaihang, Zhang Long, Liu Yan, *et al.* A facile and novel modification method of β -cyclodextrin and its application in intumescent flame-retarding polypropylene with melamine phosphate and expandable graphite[J]. *Journal of Polymer Research*, 2016, 23(4): 74.
- [11] Zhang Luchong, Wu Wei, Li Jiahui, *et al.* New insight into the preparation of flame-retardant thermoplastic polyether ester utilizing β -cyclodextrin as a charring agent[J]. *High Performance Polymers*, 2016, 29(4): 422-430.
- [12] Balabanovich A I. Thermal decomposition study of intumescent additives: pentaerythritol phosphate and its blend with melamine phosphate[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 435(2): 188-196.
- [13] Bao Wenyi (鲍文毅), Xu Chen (徐晨), Song Fei (宋飞), *et al.* Preparation and properties of cellulose/chitosan transparent films[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2015, (1): 49-56.
- [14] Yuan Jianli (袁建丽), Qu Hao (屈皓), Liu Bingbing (刘冰冰), *et al.* Preparation of intumescent flame retardant by hydrolyzed starch as the carbon source and its application[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2016, 44(5): 154-156.
- [15] Guo Junhong (郭军红), Guo Yongliang (郭永亮), Mu Bo (慕波), *et al.* Preparation and flame retardant performance of DOPOHM/acrylic resin composites[J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2017, 34(2): 138-145.
- [16] Wang Zhiguo (王志国), Liang Bing (梁兵). Synthesis of a new phosphorus-nitrogen flame retardant GAP-DOPO and its flame retardant performance for epoxy resin[J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2017, 34(4): 382-388.
- [17] Gu Liqiang, Chen Guoan, Yao Youwei. Two novel phosphorus-nitrogen-containing halogen-free flame retardants of high performance for epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 108: 68-75.
- [18] Xiao Ling, Sun Dechao, Niu Tianli, *et al.* Syntheses and characterization of two novel 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-based flame retardants for epoxy resin[J]. *High Performance Polymers*, 2014, 26(1): 52-59.
- [19] Wang Junsheng, Wang Deyi, Liu Yun, *et al.* Polyamide-enhanced flame retardancy of ammonium polyphosphate on epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 108(4): 2644-2653.
- [20] Luo Qinqin, Yuan Yanchao, Dong Chunlei, *et al.* High performance fire-retarded epoxy imparted by a novel phenophosphazine-containing antilflaming compound at ultra-low loading[J]. *Materials Letters*, 2016, 169: 103-106.
- [21] Jiao Chuanmei, Dong Juan, Chen Xilei, *et al.* Influence of T31 content on combustion and thermal degradation behaviors on flame-retardant epoxy composites[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 114(3): 1201-1206.
- [22] Guo Junhong (郭军红), Wang Xinyuan (王心远), Lu Fuyou (路富有), *et al.* Preparation and properties of phosphorus-containing flame retardant waterborne polyurethane emulsion[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(5): 578-582.
- (上接第 1955 页)
- [8] Zhang Guanghua, Zheng Hua, Guo Mingyuan, *et al.* Synthesis of polymeric fluorescent brightener based on coumarin and its performances on paper as light stabilizer, fluorescent brightener and surface sizing agent[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 367: 167-173.
- [9] Yang Xudong, Yang Xue, Li Zhenyu, *et al.* Photoluminescent carbon dots synthesized by microwave treatment for selective image of cancer cells[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2015, 456: 1-6.
- [10] Liang Qinghua, Ma Wangjing, Shi Yao, *et al.* Easy synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from gelatin and their luminescent properties and applications[J]. *Carbon*, 2013, 60: 421-428.
- [11] Li Libo, Yu Bin, You Tianyan. Nitrogen and sulfur co-doped carbon dots for highly selective and sensitive detection of Hg(II) ions[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2015, 74: 263-269.
- [12] Kong Weiguang, Wu Huizhen, Ye Zhenyu, *et al.* Optical properties of pH-sensitive carbon-dots with different modifications[J]. *Journal of Luminescence*, 2014, 148: 238-242.
- [13] Tian Jian, Leng Yanhua, Zhao Zhenhuan, *et al.* Carbon quantum dots/hydrogenated TiO₂ nanobelt hetero structures and their broad spectrum photocatalytic properties under UV, visible, and near-infrared irradiation[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 419-427.
- [14] Alam Al-Mahmud, Liu Yanan, Park Mira, *et al.* Preparation and characterization of optically transparent and photoluminescent electrospun nanofiber composed of carbon quantum dots and polyacrylonitrile blend with polyacrylic acid[J]. *Polymer*, 2015, 59: 35-41.
- [15] Barati Ali, Shamsipur Mojtaba, Abdollahi Hamid. Hemoglobin detection using carbon dots as a fluorescence probe[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2015, 71: 470-475.
- [16] Gupta V, Chaudhary N, Srivastava R. Luminescent graphene quantum dots for organic photovoltaic devices[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(26): 9960-9963.
- [17] Li Yan, Hu Yue, Zhao Yang, *et al.* An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(6): 776-780.
- [18] Zhang Guanghua, Zheng Hua, Liu Guojun, *et al.* Synthesis and application of a multifunctional fluorescent polymer based on coumarin[J]. *Bioresources*, 2015, 11(1): 373-384.
- [19] Tian Ruixue (田瑞雪). The surface groups regulation and properties research of carbon quantum dots[D]. Taiyuan: North University of China(中北大学), 2014.
- [20] Hou Juying, Tian Zhengbin, Xie Huizhi, *et al.* A fluorescence resonance energy transfer sensor based on quaternized carbon dots and Ellman's test for ultrasensitive detection of dichlorvos[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2016, 232: 477-483.
- [21] Zhong Dan, Zhuo Yan, Feng Yuanjiao, *et al.* Employing carbon dots modified with vancomycin for assaying gram-positive bacteria like staphylococcus aureus[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2015, 74: 546-553.
- [22] Pan Dengyu, Zhang Jingchun, Li Zhen, *et al.* Observation of pH-, solvent-, spin-, and excitation-dependent blue photoluminescence from carbon nanoparticles[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(21): 3681-3683.
- [23] Zhang Guanghua (张光华), Xu Hailong (徐海龙), Guo Jing (郭锦鹤), *et al.* Synthesis and properties of new yellowing inhibitor with fluorescence whitening[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2012, 63(10): 3358-3364.