

橡塑助剂

磷氮阻燃剂的合成及其在环氧树脂中的应用

闫亚男, 梁 兵*

(沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:由亚磷酸、乙腈和苯膦酰二氯(PPDC)合成了一种添加型阻燃剂——苯膦酰二氨基双乙基四膦酸(PAEP A)。通过 FTIR 和 ESI-MS 对 PAEP A 的结构进行了表征。并将 PAEP A 混入环氧树脂(EP)中制备了阻燃环氧树脂,通过 TGA、UL-94 测试和 LOI 测试考察了用三乙烯四胺(TETA)固化的环氧树脂的阻燃性和热性能。结果表明,当 $w(P)=2.6\%$ 时,环氧热固性材料表现出优异的阻燃性能,并通过了 UL94 实验的 V-0 等级,LOI 为 29.8%。热重分析结果表明:800 °C 的残炭量为 17.7%。SEM 结果表明:EP/TETA 体系中的 PAEP A 明显促进环氧树脂形成更致密、丰富的密封炭层,以提高燃烧过程中基体的阻燃性能。

关键词: 环氧树脂; 阻燃; PAEP A; 力学性能; 橡塑助剂

中图分类号: TB324; O627.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2019)02-0316-06

Synthesis of Phosphorus-nitrogen Flame Retardant and Its Application in Epoxy Resin

YAN Ya-nan, LIANG Bing*

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

Abstract: A novel flame retardant additive, phenylphosphonium diaminobisethyltetraphosphonic acid (PAEP A), was synthesized from phosphoric acid, acetonitrile and phenylphosphonic dichloride (PPDC). The structure of PAEP A was characterized by FTIR and ESI-MS. PAEP A was blended into epoxy resin to prepare flame-retardant epoxy resins. The flame-retardant and thermal properties of epoxy resins cured with triethylene tetramine (TETA) were investigated by TGA, vertical burning test (UL-94), and limiting oxygen index (LOI). The results revealed that the epoxy thermosets containing 2.6% phosphorus exhibited excellent flame retardancy and passed the UL 94 V-0 rating, its LOI value was 29.8%. The residual char yield at 800 °C was 17.7%. The morphology characterization of char residue by SEM showed that a denser, richer sealing residue char could be formed by the presence of PAEP A in EP/TETA system, which improved the flame-retardant properties of the matrix during combustion.

Key words: epoxy resin; flame retardant; PAEP A; mechanical properties; rubber and plastics auxiliaries

Foundation item: International Scientific and Technological Cooperation and Exchange Projects of China (2013DFA51200)

环氧树脂(EP)作为一种重要的热固性聚合物材料,具有优异的机械性能、电绝缘性能、热导率和耐化学腐蚀性能^[1-2]。但环氧树脂材料易燃,其极限氧指数仅为 19.8%,存在巨大的火灾隐患,对环氧树脂进行阻燃意义非凡^[3-5]。目前采用的传统且广

泛的做法是在环氧树脂中混入固化剂之后再加入阻燃剂^[6-9]。含磷、氮的阻燃剂具有阻燃效率高、在燃烧过程中无有毒有害物质产生、添加量小等优点,成为了阻燃环氧树脂的研究热点^[10-13]。

沈聃^[14]等合成了二苯氧基磷酸三聚氰胺盐

收稿日期: 2018-09-11; 定用日期: 2018-10-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180673

基金项目: 国家国际科技合作与交流专项资助项目(2013DFA51200)

作者简介: 闫亚男(1993—),女,硕士生。联系人: 梁 兵(1968—),男,教授,电话: 024-89387760, E-mail: lb1007@163.com。

(MDHP), 并将其作为添加型阻燃剂应用于环氧树脂中。阻燃性能测试结果表明, LOI 在 $w(\text{MDHP})=5\%$ 时即可达到 32.9%。李霁^[15]等合成了聚苯氧基磷酸-2-10-氢-9-氧杂-磷杂菲基对苯二酚酯 (POPP), 复配聚磷酸铵 (APP), 阻燃环氧树脂。阻燃测试结果表明, 当总加入量为 15%, 即 $w(\text{POPP})=5\%$, $w(\text{APP})=10\%$ 时, 其 LOI 可达到 33.8%。来方^[16]等以聚苯氧基磷酸联苯二酚酯 (PBPP) 与聚磷酸铵 (APP) 组成复合阻燃剂, 对环氧树脂 (EP) 进行阻燃改性。结果表明, 当 $w(\text{PBPP})=10\%$ 时, LOI 为 29.6%, UL94 V-0 级, 且残炭量提高。

基于以上实验, 本文以亚磷酸、乙腈和苯磷酰二氯为原料, 合成了一种磷氮阻燃剂苯磷酰二氨基双乙基四磷酸 (PAEPA), 利用其阻燃环氧树脂。通过 FTIR、ESI-MS 和 TGA 对 PAEPA 结构和热性能进行了表征。将 PAEPA 应用于环氧树脂的阻燃处理, 用 TGA、SEM 对复合材料的热性能及残炭结构进行了表征, 使用氧指数分析仪、垂直燃烧测试仪对试样进行了燃烧测试。本文旨在研究一种高磷含量的环氧树脂阻燃剂, 使酸源、碳源、气源结合在一个分子上, 有助于发挥磷、氮的协同作用, 在提高环氧树脂阻燃性的同时减少对力学性能的影响, 同时, 在加工过程使用常温固化剂, 以期在常温下能够进行合成反应, 节约资源。

1 实验部分

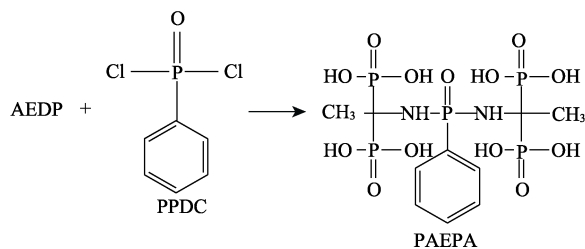
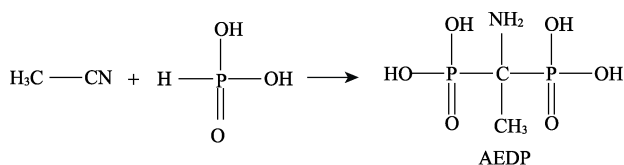
1.1 试剂与仪器

亚磷酸、乙腈、苯、三乙烯四胺 (TETA), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 苯磷酰二氯, CP, 上海海曲化工有限公司; 甲醇、*N,N'*-二甲基甲酰胺, AR, 天津富裕精细化工有限公司; 无水乙醇, AR, 天津恒兴化学试剂制造公司。

Nexus-470 型红外光谱仪, 美国热电公司; AB Sciex x500r 型质谱仪, 上海 Sciex 公司; STA 449C 型综合热分析仪, 德国耐驰仪器制造有限公司; CZF-3 型垂直燃烧测定仪, 武汉格莱莫检测设备有限公司; S-3400N 型扫描电镜, 日本 Hitachi 公司; JF-3 型氧指数分析仪, 南京江宁分析仪器厂; GT-7045-MDL 型数字冲击试验机, TCS-2000 型电脑系统拉力试验机, 高铁科技股份有限公司。

1.2 PAEPA 的制备

PAEPA 的合成路线如下所示:



向装有回流冷凝管、温度计和滴液漏斗的 250 mL 三口瓶中加入 260 g 亚磷酸, 开启搅拌, 升温至 140 °C, 用滴液漏斗加入 33 g 乙腈, 2 h 内滴毕, 在 140 °C 反应 12 h。反应结束后得到白色黏稠液体, 用甲醇沉淀后, 经过滤、洗涤、干燥后得到白色粉末, 即为中间体 1-氨基亚乙基二磷酸 (AEDP)^[17]。

在装有磁力搅拌和温度计的 250 mL 三口瓶中加入 19.5 g (0.1 mol) 苯磷酰二氯和 50 mL 苯, 分批次加入 34.6 g (0.2 mol) 中间体, 20 °C 恒温反应 6 h, 将产物用 *N,N'*-二甲基甲酰胺 (DMF) 沉淀, 用无水乙醇洗涤两次, 在 70 °C 的真空烘箱干燥, 得到白色粉末, 即为设计的阻燃剂苯磷酰二氨基双乙基四磷酸 (PAEPA)。该阻燃剂溶解性差, 不能完全溶于溶剂 DMSO、乙腈、甲苯、重水、苯、甲醇、丙酮、二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃及 DMF 等氘代试剂中, 因此未进行核磁测试。

1.3 阻燃环氧树脂复合材料的制备

将合成的阻燃剂 PAEPA 以不同的添加量添加到环氧树脂中。在 80 °C 下搅拌后, 将温度降至 30~40 °C, 并加入固化剂三乙烯四胺 (TETA)。混合均匀后, 将混合物注入到预热的聚四氟乙烯 (PTFE) 模具, 在 80 °C 下固化 4 h, 自然冷却至室温, 研磨后脱模, 确保样品尺寸一致 (冲击样条尺寸为 100 mm×10 mm×3.0 mm, 拉伸样条尺寸为 100 mm×10 mm×3.0 mm 哑铃型, LOI 测试样条尺寸为 130 mm×6.5 mm×3.0 mm, 垂直燃烧测试样条尺寸为 130 mm×13.0 mm×3.0 mm), 即可获得阻燃环氧复合材料^[18]。PAEPA/E-51 阻燃体系配比见表 1。

表 1 PAEPA/E-51 阻燃环氧树脂复合材料配方
Table 1 Formula of PAEPA/E-51 flame retardant epoxy resin composite materials

	样品			
	EP-0	EP-1	EP-2	EP-3
E-51/g	100	100	100	100
PAEPA/g	0	9.0	11.2	13.5
TETA/g	12.4	12.4	12.4	12.4
w(P)/%	0	2.2	2.6	3.1

其中: $w(\text{P})\% = (\text{PAEPA 质量} / \text{体系总质量}) \times 29.1\% \times 100$; 29.1% 是 PAEPA 分子结构中 P 的质量分数, %。下同。

1.4 结构表征与性能测试

FTIR: 测试扫描范围 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 16 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。取样品在研钵中与 KBr 研磨均匀, 压片后进行测试。ESI-MS: 在 AB Sciex x500r 型质谱仪上获得质谱。TGA: 空气或氮气的气氛下, 每分钟升温 $10\text{ }^\circ\text{C}$, 气流速率 50 mL/min , 使用的坩埚材质为 Al_2O_3 , 测试范围从室温到 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 样品质量为 10 mg 。LOI: 将试样竖直地固定在玻璃燃烧筒中, 点燃试样的顶端, 调节氧浓度, 直至火焰熄灭。UL94: 试样、本生灯均垂直放置, 喷灯口与试样的距离在 10 s 内不变, 有熔融物或滴落物时, 应将喷灯倾斜 45° , 对试样施加 10 s 后, 应立即移开喷灯, 使其不对试样的续燃产生影响。拉伸性能测试: 采用拉力机测定, 10 mm/min 的拉伸速率。冲击性能测试: 采用冲击试验机测定, 冲击速度为 2.9 m/s 。

2 结果与讨论

2.1 PAEPA 的结构及热性能表征

2.1.1 PAEPA 的红外及质谱表征

AEDP、PPDC 和 PAEPA 的红外光谱图如图 1 所示。

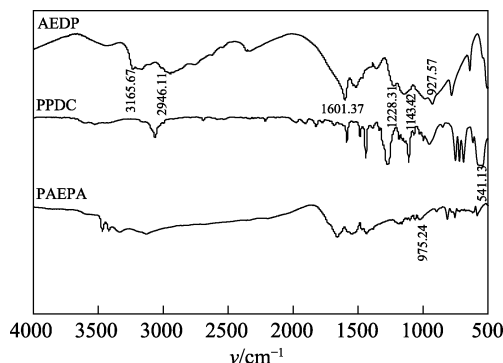
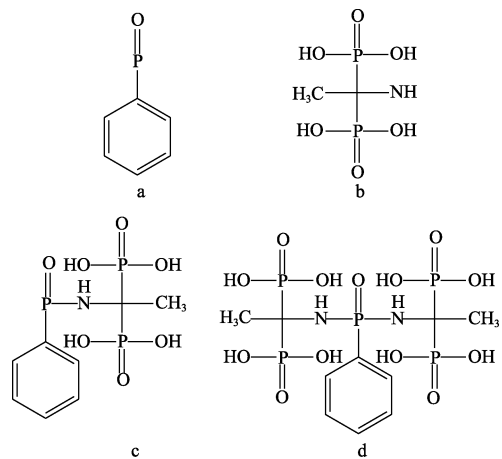


图 1 AEDP、PPDC 和 PAEPA 的红外光谱图
Fig. 1 FTIR spectra of AEDP, PPDC and PAEPA

如 AEDP 的曲线所示, 在 3165.67 和 1601.37 cm^{-1} 处的特征峰是 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动吸收峰, 2946.11 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动吸收峰, 1228.31 cm^{-1} 是 $-\text{P}=\text{O}$ 的吸收峰^[19], 1143.42 cm^{-1} 是 $-\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰, 927.57 cm^{-1} 是 $-\text{P}-\text{OH}$ 的吸收峰^[20]。如 PPDC 的曲线所示, 541.13 cm^{-1} 处为 $\text{P}-\text{Cl}$ 键的吸收峰^[21]; 与 AEDP 和 PPDC 的曲线相比较, PAEPA 的曲线中, 在 975.24 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 此处为 $\text{P}-\text{N}$ 键的吸收峰^[22]。由此初步确定目标产物 PAEPA 已经成功地被合成出来。

对样品进行了质谱分析, 结果显示: m/Z 为 124.1187、203.9980、327.2742、532.2474 分别对应下图中的 a, b, c 和 d。质谱测试结果与理论值一致,

进一步证实了所设计的结构已经成功合成。



2.1.2 PAEPA 的热性能表征

PAEPA 的 TG-DTG 曲线如图 2 所示。

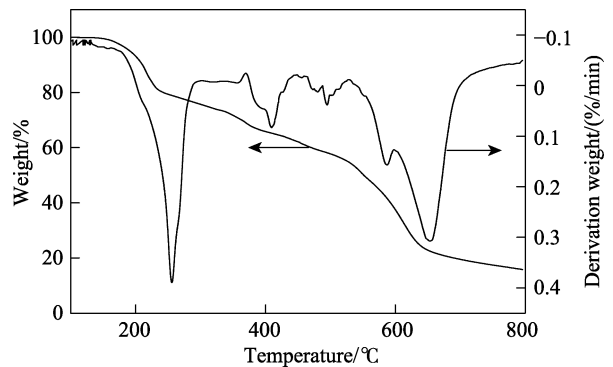


图 2 PAEPA 的 TG-DTG 曲线图
Fig. 2 TG-DTG curve of PAEPA

图 2 中, 从 TG 曲线来看, 初始分解温度 ($T_{5\%}$) 为 $191.2\text{ }^\circ\text{C}$, 最大热分解速率发生在 $255.7\text{ }^\circ\text{C}$ 。由 DTG 曲线可知, 在 255.7 、 420 、 511 及 $664.9\text{ }^\circ\text{C}$ 处分别出现了 4 个主要热失重峰, 此处为热失重的主要部分。产物的分解主要分为 4 个阶段, 第一阶段为 $191\sim 310\text{ }^\circ\text{C}$, 对应含磷结构的分解, 脱水成偏磷酸和多磷酸; 第二阶段为 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 生成 N_2 、 CO_2 和 NH_3 不可燃气体, 使热降解速率加快; 第三阶段为 $511.1\text{ }^\circ\text{C}$, 对应 PAEPA 的分解; 第四阶段为 $664.9\text{ }^\circ\text{C}$, 对应苯环结构分解。由图 2 可见, 氮气中 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时的残炭量为 30.39% , $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时的残炭量约为 17.70% , 表明阻燃剂具有良好的热稳定性和成炭能力^[23]。

2.2 PAEPA/E-51 的阻燃及力学性能

2.2.1 PAEPA/E-51 的热分解性能

图 3 和 4 分别为空气气氛下不同样品的 TG 和 DTG 曲线, 相应热分析数据列于表 2。其中, 残炭量指残炭占加热前样品的质量分数。

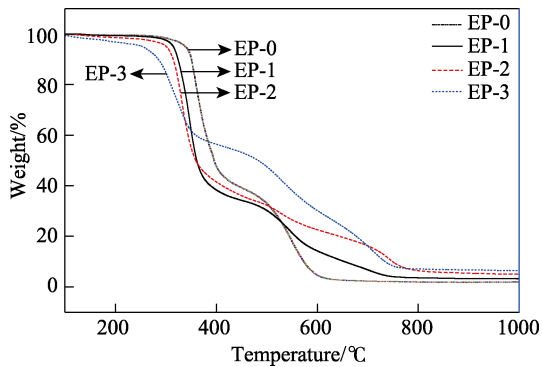


图3 环氧树脂复合材料的TG曲线

Fig. 3 TG curves of epoxy resin composite materials

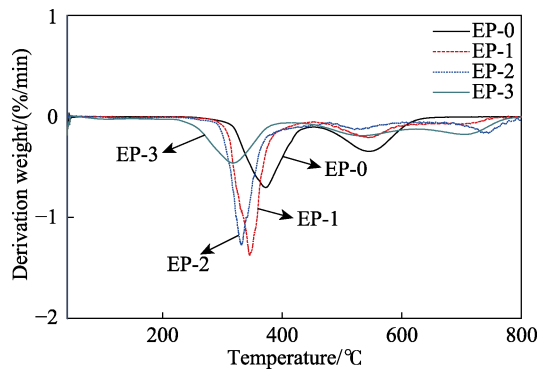


图4 环氧树脂复合材料的DTG曲线

Fig. 4 DTG curves of epoxy resin composite materials

表2 不同样品的热分析数据

Table 2 Thermal analysis data of different samples

	样品			
	EP-0	EP-1	EP-2	EP-3
w(P)/%	0	2.2	2.6	3.1
$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	338.7	314.7	301.0	254.0
$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	371.8	348.9	330.4	317.9
残炭量/%	2.0	3.3	5.1	6.4

从图3、表2可知, 纯环氧树脂EP-0的初始分解温度 $T_{5\%}$ 为338.7℃, 环氧树脂复合材料EP-1到EP-3的初始分解温度分别为314.7、301.0和254.0℃, 说明添加PAEPA后, 由于含磷结构的阻燃剂的分解温度相对较低, 在220~280℃, P—O—C开始分解^[24], 及其分解和催化作用, 导致环氧树脂复合材料的分解温度下降; 从DTG曲线可知, EP-0的最大失重速率温度(T_{max})发生在371.8℃, EP-1、EP-2、EP-3的最大失重速率温度分别发生在348.9、330.4和317.9℃, 且失重速率逐渐减小, 说明PAEPA的加入在一定程度上可以延缓环氧树脂热分解, 降低燃烧速度^[25]。

由表2可知, 与EP-0相比, EP-1、EP-2、EP-3在1000℃的残炭量由2.0%分别提高到3.3%、5.1%

和6.4%, 这也证明了PAEPA有一定的成炭作用。

2.2.2 PAEPA/E-51 阻燃环氧树脂复合材料的阻燃性能和力学性能

环氧树脂复合材料的阻燃性能及力学性能在表3和表4中列出。

表3 PAEPA/E-51 阻燃环氧树脂复合材料的阻燃性能

Table 3 Flame retardant performance of flame retardant epoxy resin composite materials

	样品			
	EP-0	EP-1	EP-2	EP-3
w(P)/%	0	2.2	2.6	3.1
LOI/%	21.1	26.7	29.8	31.3
UL-94	No rating	V-1	V-0	V-0

表4 PAEPA/E-51 阻燃环氧树脂复合材料的力学性能

Table 4 Mechanical properties of flame retardant epoxy resin composite materials

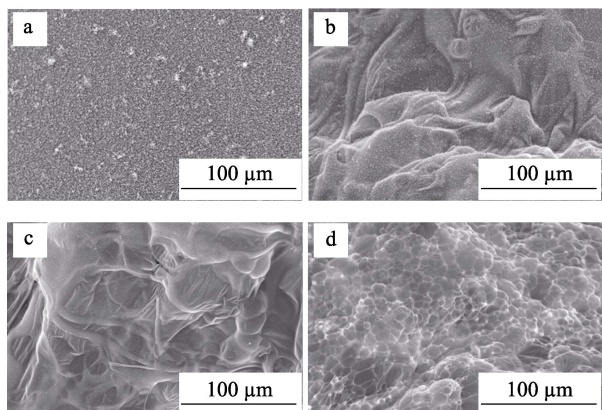
	样品			
	EP-0	EP-1	EP-2	EP-3
w(P)/%	0	2.2	2.6	3.1
拉伸强度/MPa	4.3	44.4	36.8	35.2
冲击强度/(kJ/m ²)	8.0	6.6	5.3	4.9

从表3中可以看出, 纯环氧树脂EP-0的LOI值仅为21.1%, UL-94测试没有等级, 表明环氧树脂材料是易燃的。当w(P)=2.2%时, 材料的LOI值从21.1%增加到26.7%, 材料通过UL-94 V-1级。随着阻燃剂的增加, 体系磷含量逐渐增大, 材料的氧指数逐渐增加。当w(P)=3.1%, 材料成功通过UL-94垂直燃烧试验V-0级, 氧指数达到31.3%, 表明阻燃剂具有良好的阻燃性^[26]。主要是因为阻燃剂PAEPA在燃烧过程中分解产生的磷酸和多磷酸及其它物质能催化环氧树脂的碳酸化, 燃烧后形成的炭层可以抑制可燃气体、氧气和热量进入材料内部, 为内部材料提供保护, 从而提高材料的阻燃性。

由表4可知, PAEPA/EP-51与纯EP相比, 力学性能略有下降, 当w(P)=2.2%时, 拉伸强度和冲击强度分别达到44.4 MPa和6.6 kJ/m², 力学性能最好。随着磷含量的增加, 即PAEPA添加量的增加, 机械性能逐渐降低, 可能是因为添加量越大, 体系的黏度越大, 并且阻燃剂在基质中的分散性变差。同时, PAEPA的分子结构更加坚硬, 当它与环氧树脂反应时, 过量的PAEPA会增加反应位点的空间位阻, 导致体系的交联密度降低, 力学性能下降。

2.2.3 PAEPA/E-51 阻燃环氧树脂复合材料燃烧后的残炭扫描电镜图

样品燃烧后残炭的微观形貌见图5。



a—EP-0; b—EP-1; c—EP-2; d—EP-3

图 5 不同样品燃烧后残炭表面的 SEM 图

Fig. 5 Residue char surface of different samples

如图 5a 所示, EP-0 样品燃烧后表面平整, 无膨胀现象; 由图 5b~d 可见, EP-1 的膨胀炭层小且不够致密; EP-2 的膨胀炭层较为密集; EP-3 拥有最紧密, 最多的炭层。通过添加 PAEPA, 可以使环氧树脂复合材料的炭层具有更致密和更光滑的表面, 形成良好的炭层起到阻止氧气扩散和抑制分解气体释放的作用, 可有效防止火焰区与下层材料之间的热传递, 从而保护下层材料免于进一步燃烧, 延缓聚合物的热解。除此之外, 此炭层还能够用来阻止热量以及氧气向燃烧着的内层熔融态材料传递, 进而限制了火焰的蔓延和传播, 证明了所合成的阻燃剂在凝聚相中起到良好阻燃作用^[27]。

3 结论

(1) 本文成功合成了磷氮阻燃剂 PAEPA, 并制备了 PAEPA/EP 复合材料, 结果表明合成的阻燃剂对环氧树脂具有良好的阻燃效果;

(2) TGA 测试结果表明: 添加阻燃剂降低了环氧树脂的热稳定性, 但改善了材料的炭形成性能。残炭量从 2.0% 增加到 6.4%, 大大提高了材料的阻燃性;

(3) 当 $w(P)=3.1\%$ 时, 环氧树脂复合材料通过 UL-94V-0 水平, LOI 为 31.3%。添加 PAEPA 会略微损害环氧树脂的机械性能。当 $w(P)=2.2\%$ 时, PAEPA/E-51 复合材料的拉伸强度和冲击强度分别为 44.4 MPa 和 6.6 kJ/m²。

(4) 纯环氧树脂燃烧后几乎没有残余, 而添加了 PAEPA 的环氧树脂复合材料燃烧后有致密的炭层生成, 表明合成的阻燃剂对环氧树脂的阻燃有明显作用。下一步将考察 PAEPA 与其他阻燃剂或者固化剂复配后对环氧树脂性能的影响, 从而更好地提高环氧树脂的阻燃性能及力学性能, 扩大其应用范围。

参考文献:

- [1] Xu Xiaohuan (徐小欢), Chu Xueqing (褚雪青), Zeng Wei (曾巍), *et al.* Aluminum-organophosphorus hybrid nanorod flame retardant improves flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin [J]. *Yunnan Chemical Industry* (云南化工), 2018, 45(5): 83-86.
- [2] Dong Meili (董美丽). Effect of composite flame retardant on flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin [D]. *Shenyang: Shenyang Aerospace University* (沈阳航空航天大学), 2018.
- [3] Han Mingxuan (韩明轩), Xu Miaojun (许苗军), Li Bin (李斌). Synthesis of new phosphorus-containing flame retardants and properties of flame retardant epoxy resins [J]. *Plastic* (塑料), 2015, 44(5): 65-69.
- [4] Gao Huiyan (高慧妍), Zou Qiang (邹强). Research progress of halogen-free flame retardant epoxy resin materials [J]. *Petrochemical Technology* (石化技术), 2017, 24(3): 257-257.
- [5] Tan Xing (谭行), Zeng Liming (曾黎明), Xu Renxin (徐任信). Synthesis of DOPO-PHBA reactive flame retardant and its effect on the performance of epoxy resin with TGIC composite system [J]. *Journal of Composite Materials* (复合材料学报), 2018, 35(3): 485-492.
- [6] Xu Mj, Zhao W, Li B, *et al.* Synthesis of a phosphorus and sulfur-containing aromatic diamine curing agent and its application in flame retarded epoxy resins [J]. *Fire and Materials*, 2015, 39(5): 518-532.
- [7] Xiao L, Sun D C, Niu T L, *et al.* Syntheses of two DOPO-based reactive additives as flame retardants and co-curing agents for epoxy resins [J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2014, 189(10): 1564-1571.
- [8] Liu Chuan (刘川). Preparation of two phosphorus-nitrogen flame retardants and study on flame retardant epoxy resin [D]. *Ha Erbing: Northeast Forestry University* (东北林业大学), 2017.
- [9] Xu Puqin (徐卜琴), Zhang Yanchong (张岩冲), Xu Guilong (徐桂龙), *et al.* Preparation of phosphorus-nitrogen modified phenolic resin and study on flame retardant properties of cured epoxy resin [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报), 2018, 32(3): 653-658.
- [10] Chen Haoran (陈浩然), Chen Guofu (陈国富), Li Jinru (李金儒). Preparation of new phosphorus-containing flame retardant and its application in epoxy resin system [J]. *Fiber Composites* (纤维复合材料), 2017(2): 12-15.
- [11] Luo Hang (罗航), Cai Xufu (蔡绪福). Synthesis of nitrogen-containing flame retardant and its application in epoxy resin [J]. *Engineering Science and Technology* (工程科学与技术), 2018, 50(4): 1-7.
- [12] Wang Zhiguo (王志国), Liang Bing (梁兵). Synthesis of phosphorus-nitrogen flame retardant GAP-DOPO and its flame retardant properties for epoxy resin [J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2017, 34(4): 382-388.
- [13] Shao Zhiheng (邵志恒), Li Jilu (李纪录), Chen Xianming (陈显明). Synthesis of halogen-free reactive phosphorous nitrogen flame retardant and study on its flame retardant modified epoxy resin [J]. *Xiamen Journal of Xiamen University: Natural Science* (厦门大学学报: 自然科学版), 2018, (1): 25-31.
- [14] Shen Dan (沈聃), Chen Li (陈力), Xu Yingjun (徐英俊). Flame

- retardant modified epoxy resin of diphenoxy phosphate melamine salt[J]. *Chemical Research and Application (化学研究与应用)*, 2017, 29(7): 1050-1055.
- [15] Li Pei (李霏), Fu Hai (付海), Zhao Ou (赵欧). Effect of polyphosphate flame retardant combined with ammonium polyphosphate on flame retardancy of epoxy resin[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2017, 38(2): 294-302.
- [16] Lai Fang (来方), Fu Hai (付海), Zhao Ou (赵欧). Effect of polyphenoxy phosphate bisphenolate/ammonium polyphosphate intumescent flame retardant on flame retardancy of epoxy resin[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2017, (4): 692-699.
- [17] Ai C C, Xiao Y, Chen S P, *et al.* Solid state structures of anhydrous 1-aminoethylidenediphosphonic acid[J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 2011, 41(8): 1202-1207.
- [18] Liu Weishi (刘伟时), Zhang Tie (张铁), Chen Shanshan (陈珊珊). Boron-nitrogen flame retardant and magnesium hydroxide synergistic flame retardant epoxy resin[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2017, 33(5): 36-41.
- [19] Wang P, Yang F, Li L, *et al.* Flame-retardant properties and mechanisms of epoxy thermosets modified with two phosphorus-containing phenolic amines[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(37). DOI: 10.1002/app.43953.
- [20] Song S Q, Ma J J, Cao K, *et al.* Synthesis of a novel dicyclic silicon/phosphorus hybrid and its performance on flame retardancy of epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 99: 43-52.
- [21] Vagapova L I, Gazizov A S, Burirov A R, *et al.* New nucleoside analogs derived from adenosine and methylenebisphosphonic acids[J]. *Journal of General Chemistry*, 2016, 86(11): 2564-2566.
- [22] Gu L-m, Chai C-p, Luo Y-j. Preparation and performance evaluation of phosphorus-nitrogen synergism flame-retardant water-borne coatings for cotton and polyester fabrics[J]. *Journal of Polymer Research*, 2016, 23(64): 1-10.
- [23] Liu X L, Liang B. Impact of a novel phosphorus-nitrogen flame retardant curing agent on the properties of epoxy resin[J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(12). DOI: 10.1088/2053-1591/aa9dba.
- [24] Gu L, Chen G, Yao Y. Two novel phosphorus-nitrogen-containing halogen-free flame retardants of high performance for epoxy resin[J]. *England Polymer Degradation & Stability*, 2014, 108: 68-75.
- [25] Yue X, Li J, Liu P, *et al.* Investigation of flame-retarded poly (butylene succinate) composites using MHSH as synergistic and reinforced agent[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, (5): 1-12.
- [26] Xie C, Zeng B, Gao H, *et al.* Improving thermal and flame-retardant properties of epoxy resins by a novel reactive phosphorus-containing curing agent[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2014, 54(5): 1192-1200.
- [27] Jiao C, Zhang C, Dong J, *et al.* Combustion behavior and thermal pyrolysis kinetics of flame-retardant epoxy composites based on organic-inorganic intumescent flame retardant[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2015, 119(3): 1759-1767.

(上接第 307 页)

- [13] He Xiuwen (和秀文), Zhou Jianfei (周建飞), Wang Yanan (王亚楠), *et al.* Application method and action mechanism of an amphoteric polyurethane retanning agent[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工程)*, 2017, 27(1): 5-12.
- [14] Xu Wei (许伟), An Qiufeng (安秋凤), Hao Lifen (郝丽芬). Synthesis of fluorinated acrylates water-and oil-repellent agent[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工程)*, 2010, 20(6): 35-39.
- [15] Homola A, James R O. Preparation and characterization of amphoteric polystyrene latices[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1977, 59(1): 123-134.
- [16] Harding I H, Healy T W. Purification of amphoteric polystyrene latex colloids[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1982, 89(1): 185-201.
- [17] Kawaguchi H, Hoshino H, Ohtsuka Y. Titrimetric characterization of amphoteric latex[J]. *Colloids & Surfaces*, 1983, 6(3): 271-281.
- [18] Shen Shujuan (沈淑娟), Fang Qiyun (方绮云). The basic principle and application of spectral analysis[M]. Beijing: Higher Education Press (高等教育出版社), 1988.
- [19] He Rong (贺荣). Studies on the synthesis, characterization and properties of MDI-type waterborne polyurethane[D]. Guangzhou: South China University of Technology Guangzhou (华南理工大学), China, 2014.
- [20] Shao Xiaojuan (邵小娟). The synthesis and modification of waterborne polyester polyurethane[D]. Xi'an: Xi'an Polytechnic University (西安工程大学), 2012.
- [21] Sheng Songsong (盛松松). Synthesis and modification of sulfonated waterborne polyurethane for application in water-based ink[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2016.
- [22] Wang X C, Zong Y S, Qiang T T. Synthesis and properties of castor oil-based waterborne polyurethane-acrylate hybrid latex using a emulsifier-free method[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2014, 45(15): 15070-15074.
- [23] Li Ganghui (李刚辉), Li Xin (李新), Yin Zhaoxia (银召霞), *et al.* Preparation and characterization of imidazole blocked waterborne polyurethane retanning agent[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2011, 42(7): 1215-1218.