

磷腈类化合物在树脂中的阻燃应用

贾雨耀^{1,2}, 蒋琴瑶^{1,2}, 杨绍哲^{1,2}, 吴蓉^{1,2}, 白威^{1*}, 唐安斌^{3*}

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川成都 610041; 2. 中国科学院大学, 北京 101400; 3. 四川东材科技集团股份有限公司, 四川绵阳 621000)

摘要: 磷腈类化合物是近年来兴起的一种新型阻燃剂, 其内部结构富含 N、P 元素, 有较高的阻燃效率。该文阐述了高分子聚合物的阻燃机理; 六氯环三磷腈侧基的氯原子有较高的反应活性, 通过引入苯环等基团、微胶囊化、引入含有其他阻燃元素 (Si、S 等) 等方法可提高添加型磷腈阻燃剂与基体材料的相容性和阻燃效率, 详细介绍了添加型磷腈阻燃剂的研究进展及对阻燃性能的影响; 末端为活性基团的磷腈可以与基体材料进行共聚, 形成的高度交联结构能够减小对基体材料热力学等性能的劣化, 总结了反应型磷腈阻燃剂对阻燃性能和阻燃机理的影响; 综述了微纳米结构型磷腈阻燃剂及特殊功能型磷腈阻燃剂的最新研究进展; 阐述了磷腈类化合物结构对阻燃性能和阻燃机理的影响, 并且对未来磷腈类化合物的发展方向进行了展望。

关键词: 环三磷腈; 阻燃性能; 阻燃机理; 树脂

中图分类号: TQ314.24 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 05-0939-13

Flame retardant application of phosphonitrile compounds in resins

JIA Yuyao^{1,2}, JIANG Qinyao^{1,2}, YANG Shaozhe^{1,2}, WU Rong^{1,2}, BAI Wei^{1*}, TANG Anbin^{3*}

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, Sichuan, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China; 3. Sichuan EM Technology Co., Ltd., Mianyang 621000, Sichuan, China)

Abstract: Phosphonitrile compounds, rich in nitrogen and phosphorus, and with high flame-retardant efficiency, are a new type of flame retardants developed in recent years. Herein, the flame-retardant mechanism of phosphonitrile compounds was described, pointing out that the highly reactive chlorine atom in the side group of cyclophosphonitrile has been used to react with benzene groups, via microencapsulation and introduction of other flame retardant elements (Si, S, etc.) for improvement in the compatibility and flame retardant efficiency of added phosphonitrile flame retardants with base materials. The research progress on added phosphonitrile flame retardants and their effects on flame retardancy were introduced in detail, showing that phosphonitrile with the active group at the end can copolymerize with the base materials, and the highly crosslinked structures formed can reduce the degradation of the thermodynamic properties of the base materials. The influence of reactive phosphonitrile flame retardants on flame retardancy as well as the flame retardancy mechanism was further summarized. The latest research progress on micro- and nano-structured phosphonitrile flame retardants and functional phosphonitrile flame retardants were reviewed, and the effect of the phosphonitrile compound structure on flame retardancy and flame retardancy mechanism was summarized. Finally, the development direction of phosphonitrile compounds in the future was discussed.

Key words: cyclotriphosphonitrile; flame retardant properties; flame retardant mechanisms; resins

收稿日期: 2024-05-11; 定用日期: 2024-07-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240383

基金项目: 中国科学院重点部署项目 (ZDRW-CN-2023-6)

作者简介: 贾雨耀 (1999—), 男, 博士生, E-mail: 1393773448@qq.com。联系人: 白威 (1980—), 男, 研究员, E-mail: baiwei@cioc.ac.cn; 唐安斌 (1968—), 男, 研究员, E-mail: tanganbin@emtco.cn。

1907 年, 美国化学家 BAEKLAND L H 实现了高分子酚醛树脂的人工合成, 拉开了人类应用合成高分子材料的帷幕。人工合成的高分子材料具有质地轻巧、原料丰富、加工方便、性能良好、用途广泛等优点, 从 20 世纪初开始, 各类性能优良的高分子材料陆续被开发出来, 高分子材料行业也迎来了高速发展。现在, 高分子材料的应用已走入人们的日常生活, 涵盖了衣食住行等各个方面。但传统的高分子材料普遍具有易燃烧的特点, 给人们的人身以及财产安全造成了隐患^[1]。

在实际应用中, 一般采用以下的方法对高分子材料进行阻燃改性: 添加难燃物质、在分子链中引入难燃结构、涂覆难燃涂层等^[2]。目前, 有阻燃性质的元素有卤素^[3]、硅系^[4]、磺酸盐^[5]、硼系^[6]、氮(N)系^[7]、磷(P)系^[8]等。各类阻燃剂的阻燃机理不同, 多种阻燃元素复配使用, 不仅阻燃效率更高, 而且降低了阻燃剂的用量^[9]。卤系阻燃剂具有出色的阻燃效果, 但燃烧时会释放大量的有毒气体以及烟雾, 对环境产生不良的影响, 不符合绿色环保的要求。而无卤的环境友好型阻燃剂在燃烧和降解过程中烟气释放量小、降解产物对环境友好, 是未来阻燃剂发展的趋势^[10]。磷氮系阻燃剂同时含有 P 和 N 两种元素, 在气相和凝聚相中均有较好的阻燃效果且不含卤素, 因而备受关注。磷腈类化合物是由交替的—N=P 键组成, N、P 元素含量丰富, 一般分为环磷腈和聚磷腈两大类。聚磷腈是一种本质阻燃高分子化合物, 具有较好的主链柔性, 常用作高温弹性材料; 环磷腈具有类似于苯环的共轭结构, 热稳定性较高, 并且其高含量的 N、P 提供了较强的阻燃性能, 是良好的阻燃材料。六氯环三磷腈(HCCP)是环磷腈中最典型的结构, 如图 1 所示, 其 P 元素上有 2 个活泼的反应位点, 是理想的反应中间体。使用不同的基团对氯原子进行亲核取代, 可获得不同性质的环三磷腈结构单元, 所以用 HCCP 为中间体合成出的磷腈类材料被赋予了高热稳定性、阻燃性等, 同时也拥有了其他的性能, 如电绝缘性等^[11-13]。

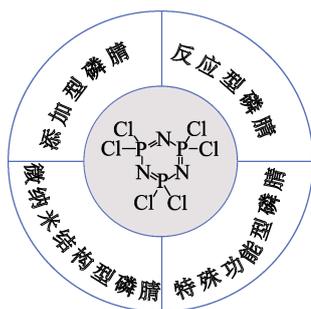


图 1 HCCP 结构式及其衍生物分类

Fig. 1 Structural formula of HCCP and its derivatives classification

由此, 添加型、反应型、微纳米结构型、特殊功能型磷腈等阻燃剂得到广泛的研究, 本文归纳总结不同类型的环磷腈阻燃剂在聚合物材料中的阻燃应用。

1 阻燃机理

1.1 燃烧过程

高分子聚合物燃烧过程示意图如图 2 所示。其在燃烧时一般分为 4 个步骤: (1) 受热熔化, 材料由于外部热源的影响由固态向液态转化; (2) 受热解聚分解, 由于外部热源持续提供能量, 高分子链的化学键开始断裂, 解聚成小分子, 同时以气态、液态和固态存在; (3) 燃烧、分解产生的可燃小分子挥发物与 O₂、H₂ 等助燃剂发生燃烧反应, 可燃性气体受热会进一步分解产生自由基 H·和·OH, 这些自由基会继续与其他分子结合发生链式反应; (4) 持续燃烧, 燃烧释放的热量再次向聚合物反馈, 循环以上的步骤, 直至燃烧完成^[14]。

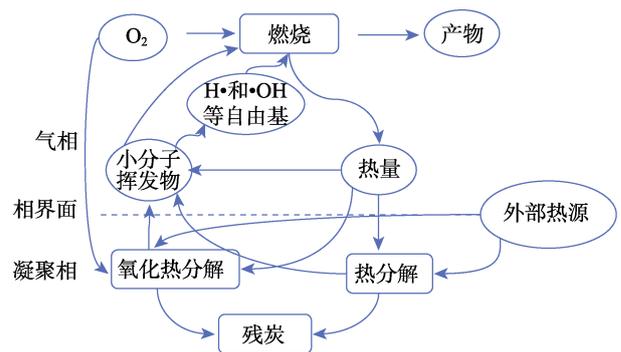


图 2 高分子聚合物燃烧过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of polymer combustion process

1.2 阻燃过程

对燃烧过程的研究可知, 阻燃作用分为凝聚相阻燃和气相阻燃。图 3 为阻燃剂的阻燃过程示意图。

在凝聚相阻燃中, 高分子材料在燃烧时形成的中间炭层可以起到隔绝热源和阻止可燃气体向表面扩散的作用, 但未经阻燃改性的高分子材料燃烧所形成的炭层不够稳定, 很容易崩塌, 无法阻隔热量, 其表面和内部也会形成较大的孔道结构, 无法隔绝气体。阻燃剂可以促进高分子链发生 Fries 重排和异构化, 也可作为基团与高分子链反应或作为交联反应的连接点与高分子链形成交联网状结构^[15], 以此来形成稳定且致密的炭层。在气相阻燃中, 空气中的 O₂ 可与高分子材料分解产生的小分子可燃挥发物发生燃烧反应。阻燃剂释放不可燃气体来稀释 O₂ 和小分子可燃挥发物, 其次是捕获·OH 和 H·, 以此来阻断燃烧链式反应^[16]。

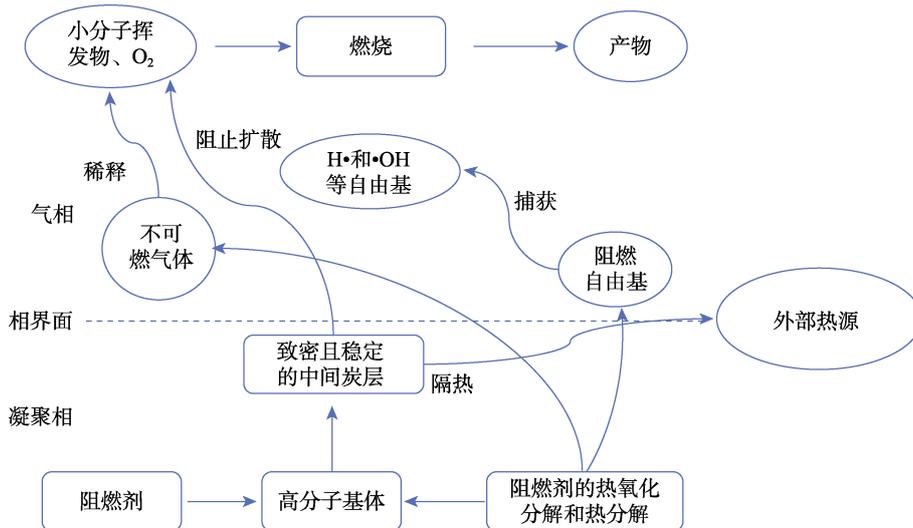


图 3 高分子聚合物阻燃过程示意图

Fig. 3 Schematic diagram of flame retardant process of polymer

2 添加型磷腈阻燃剂

以 HCCP 为基体, 使用不同的基团对氯原子进行亲核取代, 可获得不同性质的环三磷腈单体。添加型磷腈阻燃剂的末端基团为含惰性基团的单体分子, 其与高分子材料不反应, 因而加工工艺简单、应用范围广, 但同时存在添加量大、与基体相容性差等缺陷, 进而影响材料的热力学等性能。近年来, 通过在环三磷腈单体上引入与基体相似的基团来提高其相容性、引入苯环等刚性基团来提高其热稳定性、引入高阻燃性基团或结构来提高其阻燃效率。

2.1 苯环与类苯环结构

苯环结构的引入可提高高分子材料的热稳定性和含苯环结构的高分子材料的相容性。六苯氧基环三磷腈 (HPCTP) 是由苯酚和 HCCP 为前驱体合成的环三磷腈衍生物, 常被应用于环氧树脂 (EP)^[17]、聚氨酯 (PU)^[18]、聚碳酸酯 (PC)^[19]、PC/丙烯腈-丁二

烯-苯乙烯树脂 (PC/ABS) 合金^[20]、聚丙烯 (PP)^[21]、丙烯酸树脂 (PAA)^[22]等多种高分子材料, 当阻燃剂质量分数为 10%~20%时, 材料的极限氧指数 (LOI) 有明显的提升, UL-94 测试等级可达 V-0 级。

为进一步提高阻燃剂与基体的相容性和复合材料的热稳定性。SHIN 等^[23]将 HCCP 分别与苯酚、邻苯二酚、2,3-二羟基萘反应, 制备了 3 种磷腈衍生物 (HPCTP、CTCP、HNCP), 其结构式如图 4 所示。将 3 种衍生物分别以质量分数为 10%、15%、20% 与 ABS 树脂进行共混。当磷腈衍生物添加量为 20%时, HNCP/ABS 树脂相较于 HPCTP/ABS 树脂, 热失重 5%时的温度 ($T_{5\%}$) 由 275 °C 升至 375 °C, 拉伸强度由 294 kg/cm² 增至 322 kg/cm², 断裂伸长率由 8.8% 提升至 10.9%, UL-94 测试等级由 V-2 级升至 V-1 级, LOI 由 22.2% 升至 24.9%。由于萘环的引入, HNCP/ABS 树脂的热稳定性、力学性能和阻燃性能都有所提升。

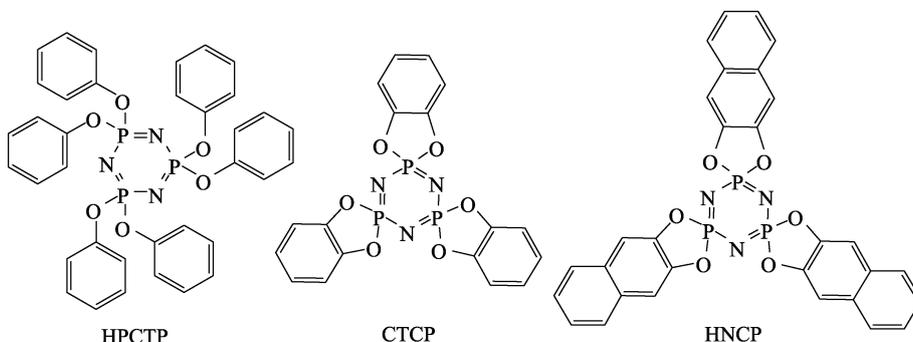


图 4 HPCTP、CTCP、HNCP 结构式

Fig. 4 Structural formula of HPCTP, CTCP, HNCP

HCCP 的引入也提高了材料的热稳定性和相容性, 但其阻燃效率提高并不明显。由于苯胺具有更

高的 N 含量, 杨明山等^[24]以苯胺作为取代基, 使用滴加工艺合成了六苯胺基环三磷腈, 将其作为无卤

阻燃剂，制备了大规模集成电路封装用 EP 模塑料 (EMC)。当阻燃剂质量分数均为 5% 时，含溴化 EP 的 EMC 其 LOI 为 28.0%，含六苯胺基环三磷腈的 EMC 其 LOI 为 35.8%，后者由于氮含量的提升，阻燃效果大大提升，且其所含的—NH—促进了固化反应，缩短了固化时间。

苯环在燃烧时具有良好的成炭性，可以在燃烧时形成稳定的炭层，因此，苯环的引入有利于阻燃效果的提升。而苯胺相较于苯酚额外含有 N，所以其阻燃效率高，在环三磷腈结构中引入一些阻燃元素或结构，是值得探究的方向。

2.2 苯环衍生物结构

苯环本身无阻燃元素，可将一些含有阻燃元素的苯环衍生物基团引入磷腈类化合物结构中。酰肼是一类热性能稳定的化合物，能够改善材料的热稳定性，同时含有较高含量的 N，N 在燃烧时所产生的 NO、N₂ 和 NO₂ 等不可燃气体可提升阻燃剂的气相阻燃效率。陈义兴等^[25]以 HCCP 为原料，与香兰醛发生亲核取代反应，制得六(4-甲酰基-2-甲氧基苯氧基)环三聚磷腈，其再与取代酰肼反应，得到相应的六(4-酰肼基-2-甲氧基苯氧基)环三磷腈类化合物，其结构式如图 5 所示。将其作为阻燃剂引入 ABS 树脂中，取代基为硝基苯时阻燃效果最好，其在 ABS 树脂中的质量分数为 10% 时，材料的 LOI 由 23.2% (添加六苯氧基环三磷腈) 提高至 38.7%，UL-94 测试等级由 V-2 级升至 V-0 级。

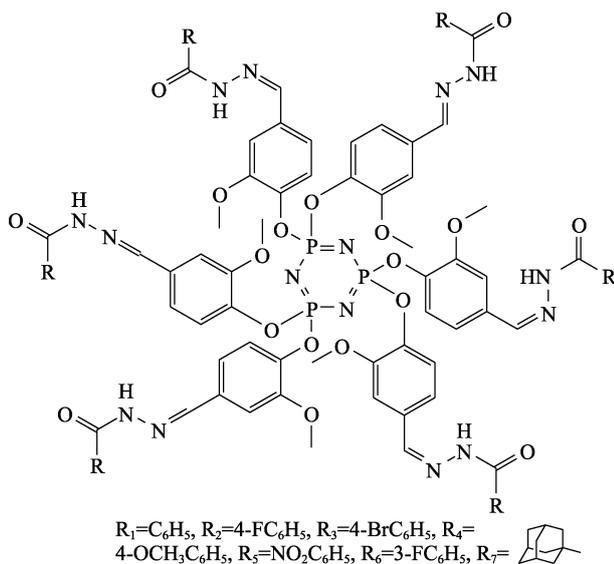


图 5 六(4-酰肼基-2-甲氧基苯氧基)环三磷腈类化合物的结构式

Fig. 5 Structural formula of hexa(4-hydrazono-2-methoxyphenoxy) cyclotriphosphonitrile compounds

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 基含磷阻燃剂的磷含量高且无烟无毒，气相阻燃效

果突出。江民文等^[26]以 HCCP、对羟基苯甲醛、苯胺和 DOPO 为原料，通过取代、缩合和加成等反应，合成了一种无机-有机杂化大分子阻燃剂六-[4-(N-苯基氨基-DOPO-甲基)苯氧基]环三磷腈 (DOPO-PCP)，其结构式如图 6 所示。以双酚 EP (DGEBA) 为原料、4,4'-二氨基二苯基砷 (DDS) 为固化剂、DOPO-PCP 为阻燃剂，制备 EP 固化物。逐步提高 DOPO-PCP 的质量分数，当其质量分数为 12.1% 时，材料的 LOI 达 36.2%，UL-94 测试等级为 V-0 级。在 700 °C 下进行热重分析，添加质量分数 12.1% DOPO-PCP 的 EP 固化物的残炭率为 28.2%，远远高于纯 DGEBA 的残炭率 (15.4%)。由锥形量热计 (Cone) 测试 EP 固化物残余质量曲线，结果显示，加入 DOPO-PCP 后，EP 固化物的残炭率由纯 EP 的 12.12% 提升至 34.41%。在燃烧时，炭层膨胀并释放大量的白烟，这是由于 DOPO 基团和苯胺基团降解，释放出难燃气体和自由基，例如：挥发性磷化物、N₂、NH₃ 和 CO₂ 等。经过 Cone 测试的炭层进行能量色散 X 射线光谱 (EDX) 分析，结果显示，炭层中分布着大量 P 和 N 元素，其中 P 的摩尔分数为 71%，N 的摩尔分数为 29%。P 主要形成磷酸与聚磷酸等，留在凝聚相中。可见，DOPO-PCP 兼具气相和凝聚相的协同阻燃机理。

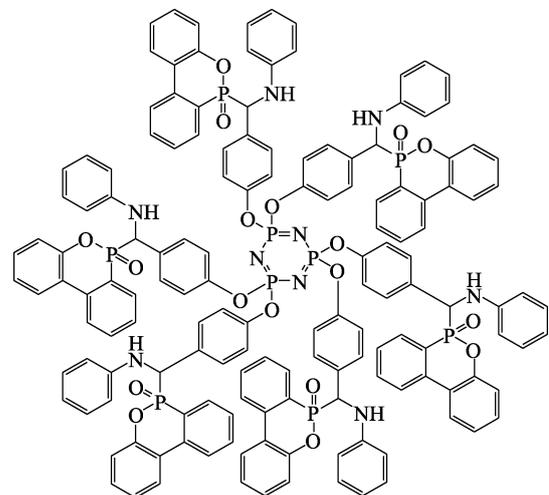


图 6 DOPO-PCP 结构式
Fig. 6 Structural formula of DOPO-PCP

XU 等^[27]以 HCCP、对羟基苯甲醛、对氨基苯酚和 DOPO 为原料，制备了含磷腈和磷杂菲基团的阻燃添加剂六[4-(对羟基苯胺基磷杂菲甲基)苯氧基]环三磷腈 (CTP-DOPO)，其结构式如图 7 所示。在 700 °C 下进行热重分析可知，添加质量分数 10.6% CTP-DOPO 的材料其残炭率由纯 DGEBA 的 14.1% 提高至 29.2%。由 Cone 测试材料的残余质量曲线，结果表明，加入 CTP-DOPO 后，材料的残炭率由

14.16% (纯 DGEBA) 提升至 41.88%。与 DOPO-PCP 的 EP 固化物^[26]相比, 其残炭率因为末端羟基的引入得到一定的提升。在阻燃性能测试中, 当 CTP-DOPO 的质量分数为 10.6% 时, 材料的 LOI 为 36.6%, UL-94 测试等级达到 V-0 级。若达到同样的效果, DOPO-PCP 的质量分数需达到 12.1%, 表明 CTP-DOPO 的阻燃效果更好, 因为末端活性基团的引入可在燃烧时更好地促进交联结构的形成, 所以残炭率会随之提升, 凝聚相阻燃效果得到了进一步的提高。

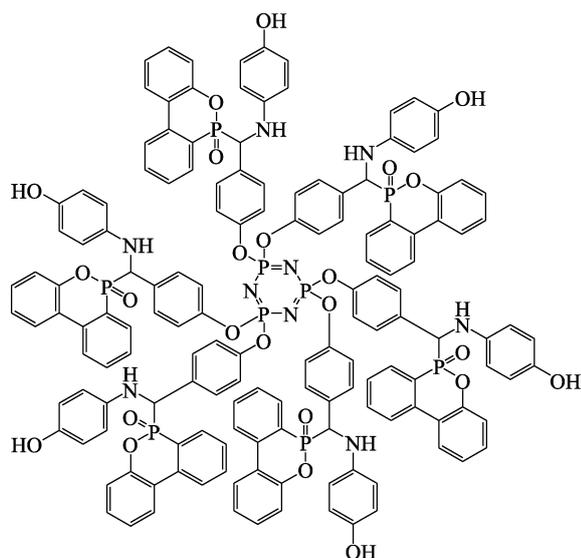


图 7 CTP-DOPO 结构式

Fig. 7 Structural formula of CTP-DOPO

在提升阻燃剂阻燃效率的同时, 材料的力学性能依然是实际应用中的重点。为了消除阻燃剂对高分子材料力学性能的影响。ATIKA 等^[28]以胍桥连 2 个席夫碱为原料, 合成了一系列具有不同末端长度 (戊基、壬基和癸基) 的六取代环三磷腈类化合物, 其结构式如图 8 所示。其中, 含壬基和癸基的六取代环三磷腈类化合物的 LOI 最高可达 26.28%, 含戊基的六取代环三磷腈类化合物的 LOI 为 25.71%。同时探究了末端基团的长短对材料力学性能的影响。结果表明, 由于烷基链中亚甲基的加入, 表现出稀

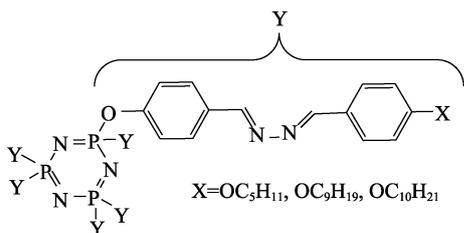


图 8 六取代环三磷腈类阻燃剂结构式

Fig. 8 Structural formula of new type of 6-substituted cyclotriphosphonitrile flame retardants

释效应, 杨氏模量由含戊基的 156.36 MPa 下降至含癸基的 99.30 MPa, 但高于纯 EP 的 58.55 MPa。因此, 制备的阻燃剂不仅提高了 EP 的阻燃性能, 同时也增强了 EP 的力学性能。

2.3 含氮杂环结构

在热固性树脂中, 多元胺类化合物是重要的固化剂, 常用的胺类固化剂含有 2 个氨基, 例如: 二氨基二苯基甲烷 (DDM)、DDS、间苯二胺 (*m*-PDA) 等, 伯胺和仲胺都可以与树脂反应形成交联结构。而磷腈类化合物拥有 6 个活性位点, 与胺类化合物结合, 可在固化过程中使树脂交联度提升; 叔胺类化合物也可作为固化剂, 其以阴离子催化聚合的方式来促进树脂进行固化。含氮杂环中存在叔胺和仲胺, 可作为固化剂或固化促进剂使用, 同时较高含量的 N 也会进一步提高磷腈类化合物的阻燃效率。HAFEZEH 等^[29]以 4-氨基-4*H*-1,2,4-三氮唑和香草醛为原料, 合成了一种环三磷腈衍生物, 命名为六 (*E*)-4-[[4*H*-1,2,4-三氮唑-4-基]亚氨基]甲基]-2-甲氧基苯基环三磷腈 (HHCTP), 其结构式如图 9 所示。当 HHCTP 质量分数为 7.5% 时, EP/HHCTP 复合材料 UL-94 测试达到 V-0 级, LOI 达 31.5%。此外, 引入质量分数为 7.5% 的 HHCTP, 提高了烟和热的抑制能力。HHCTP 的气相和凝聚相阻燃作用模式导致 EP/HHCTP 复合材料的阻燃性增强。一方面, 三唑上的孤对电子可以提供更高的氢键密度, 改变 EP 的聚集行为; 另一方面, 其作为固化促进剂促进了固化过程。质量分数 7.5% HHCTP 的加入使得 EP 的拉伸强度由 48.5 MPa 提高至 64.8 MPa, 断裂伸长率由 1.2% 升至 1.7%, 力学性能有所增强。

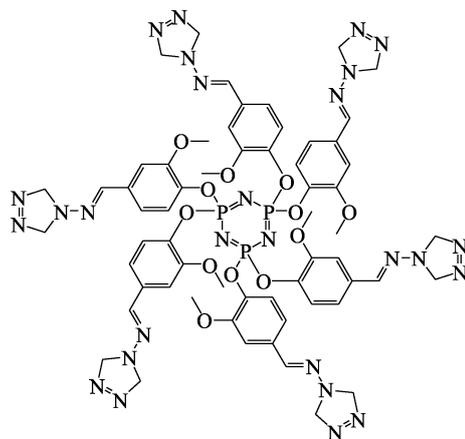


图 9 HHCTP 结构式

Fig. 9 Structural formula of HHCTP

在热塑性树脂中, 氨基和氮杂环由于无固化过程, 不能对其力学性能的提升作出贡献, 但在燃烧过程中, 氮杂环提供高的 N 含量, 氨基可以和发生

Fries 重排和异构化的高分子链反应,有助于形成更稳定的炭层。CHEN 等^[30]以三聚氯氰和胺类化合物(乙二胺、苯胺、对苯二胺)为原料,合成了 3 种不同端基的磷腈-三嗪双基团阻燃剂(A1、A2、A3),其结构式如图 10 所示。然后,分别与聚磷酸铵(APP)复合,制备阻燃聚乳酸(PLA),其中聚磷酸铵和磷腈-三嗪双基团阻燃剂的质量比为 1:1,且总添加量占复合材料质量的 20%。在燃烧测试中,PLA-20A1/APP 1:1 和 PLA-20A3/APP 1:1 复合材料在燃烧结束时的残炭率分别为 23.0%和 20.0%,而 PLA-20A2/APP 1:1 复合材料在燃烧结束时的残炭率仅为 9.3%。末端含氨基的磷腈-三嗪双基团阻燃剂(A1 或 A3)与 APP 复配后,对 PLA 树脂的阻燃性能优于不含端氨基的 A2。PLA/A1/APP 体系的阻燃性能最好,LOI 最高达 34.3%,UL-94 测试等级达 V-0 级,而 PLA/APP 体系的 LOI 为 28.1%,UL-94 测试等级为 V-2 级。

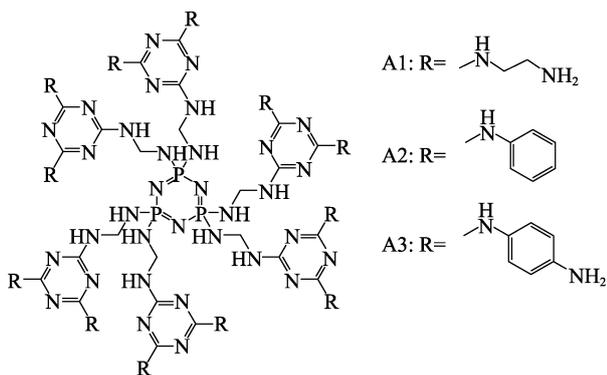


图 10 磷腈-三嗪双基团阻燃剂结构式

Fig. 10 Structural formula of phosphonitrile-triazine double group flame retardants

2.4 含其他高阻燃效率元素的基团

磺酸盐是 1 种阻燃效率极高的阻燃添加剂,往往在质量分数<1%时就可达到较高的阻燃效果。但其水溶性较高,在材料中容易被水析出,通常与其他阻燃剂共同使用。磺酸盐阻燃剂在阻燃 PC 时,通过碱金属离子参与 PC 的降解成炭过程,形成酚盐、羧酸盐结构,加速 PC 的降解和交联,促进炭层快速形成^[31]。SUN 等^[32]以 HCCP、三聚氯氰和对羟基苯磺酸钠为原料,合成了磷腈-三嗪双磺酸盐化合物(CPNS),其结构式如图 11 所示。磷腈类化合物与苯环及 PC 具有较好的相容性,解决了磺酸盐易析出的缺点。同时,制备了 CPNS 质量分数为 0.1%~0.5%的 CPNS/改性聚碳酸酯(MPC)复合材料,阻燃测试结果表明,当 CPNS 质量分数为 0.3%时,复合材料的 LOI 达 35.3%,UL-94 测试等级为 V-0 级;随着 CPNS 质量分数的增加,复合材料的 LOI 略微下降。利用 SEM 对残炭进行观察发现,

CPNS 质量分数<0.3%时,燃烧后不能形成稳定且致密的炭层,隔绝氧气和热的效果不佳;但当 CPNS 质量分数>0.3%后,燃烧后形成的炭层过于致密,表面的孔隙消失,阻燃效果主要体现在凝聚相阻燃上,气相阻燃效果减弱。

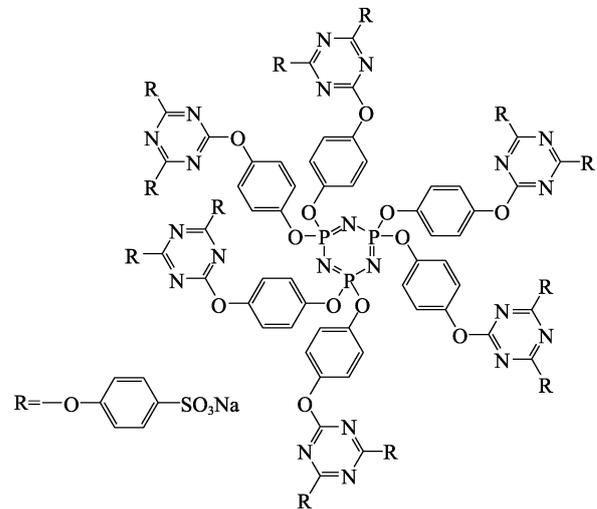


图 11 CPNS 结构式

Fig. 11 Structural formula of CPNS

硅氧烷属于有机硅系阻燃剂,其表面能较低,在材料发生燃烧时可迁移到材料的表面,并发生堆积,加速形成表面炭层,防止内部可燃气体与 O₂ 接触,抑制热量向内传递。同时,硅氧烷的支链起到防止拉链式解聚的作用,防止材料在燃烧过程中的滴落,造成二次燃烧。魏玮等^[33]以 HCCP 为基础,通过与含烯丙基的酚类化合物之间的亲核取代反应和与硅烷化合物之间的硅氢发生反应,引入了含硅化合物,制备了含有 P、N、Si 的环三磷腈基阻燃剂。当阻燃剂在 EP 中的质量分数为 6%时,复合材料的 LOI 可达 33.2%,UL-94 测试达到 V-0 级。复合材料具有优异的阻燃效率,在聚合物材料中具有广阔的应用前景。

高岭石属于较为常见的含硅纳米填料,纳米填料与材料基体之间存在强的界面相互作用,使纳米填料更好地分散在聚合物基体中,从而增强了基体材料的力学性能^[34-36]。ZHANG 等^[37]先合成了六(4-醛苯氧基)环三磷腈(HAPCP),然后用大层间距的剥离高岭石(E-Kaol)与硅烷偶联剂 KH550 进行反应得到 K-KH550,再将其接枝在 HAPCP 上,制备了目标产物 K-HAPCP,其结构式如图 12 所示。将其应用于聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的阻燃,当 K-HAPCP 质量分数为 3%、膨胀型阻燃剂(IFR)质量分数为 22%时,复合材料的 LOI 可达 40.3%。IFR 和 K-HAPCP 的阻燃效果分别作用于气相和凝固相,当 K-HAPCP 质量分数为 5%时,复合材料的阻燃效果略有下降,

表明气相和凝固相在合适的比例下协同阻燃, 才能最大限度地提升阻燃剂的阻燃性能。

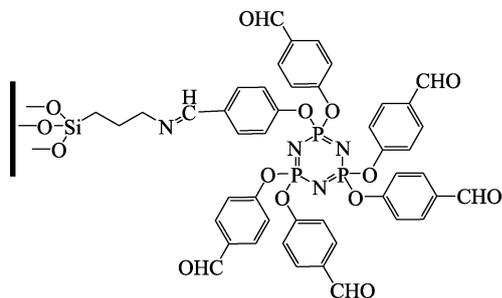


图 12 K-HAPAP 结构

Fig. 12 Structural formula of K-HAPAP

硅是一种高效的阻燃元素, 含硅的化合物往往具有较高的阻燃性能^[38-40]。蒋季成等^[41-42]利用二羟丙基硅油和苯酚钠对 HCCP 分子上的氯进行取代, 设计合成了低相对分子质量的链网状结构阻燃剂 HSPCTP, 当其质量分数为 3% 时, PC 复合材料的 LOI 达到了 28.4%, UL-94 测试为 V-0 级。合成的阻燃剂 HSPCTP 末端的活性基团可使之与 PC 基体的相容性更好, 在一定程度上增强了 PC 复合材料的力学性能, 断裂伸长率和冲击强度分别比纯 PC 提高了 174% 和 35%。

2.5 微胶囊化

微胶囊化是指用天然或合成的高分子材料将固体、液体或气体包裹起来, 形成直径在 1~1000 μm 的微胶囊。其优点在于胶囊的外部可形成一些活性基团, 以提高与基体材料的相容性, 分散更均匀; 其次, 在挑选囊材时, 可选择一些具有阻燃性质的结构和元素, 通过协同阻燃效应, 提升阻燃剂的阻燃效率。赵聪等^[43-44]首先合成了小分子阻燃剂六(4-醛基苯氧基)环三磷腈 (HAPCP)。随后, 以含有羟基的三聚氰胺-尿素-甲醛树脂 (MUF) 为囊材、HAPCP 为芯材, 采用原位聚合法设计合成了微胶囊化阻燃剂 (MCH)。当阻燃剂质量分数为 30% 时, PLA/HAPCP 复合材料的 LOI 为 27%, UL-94 测试仅为 V-1 级, PLA/MCH 复合材料的 LOI 提升至 29.8%, 且在 UL-94 测试中达到 V-0 级。PLA/MCH 也表现出比 PLA/HAPCP 更加优异的热稳定性和力学性能。

从生产工艺上看, 添加型磷腈阻燃剂在加工过程中只需要与基体材料进行简单的共混, 加工工艺简单、流程精简、加工成本低。目前, 添加型磷腈阻燃剂的重点仍在于如何提高阻燃效率和尽量避免造成基体材料性能的劣化, 硅系、磺酸盐等阻燃效率高的基团是未来磷腈阻燃单体研究的重点; 此外, 微胶囊化等避免材料性能劣化的技术也将拥有更加广阔的应用场景。

3 反应型磷腈阻燃剂

反应型磷腈的末端为活性基团, 以共聚的形式加入, 与基体材料单体形成新的高分子聚合物。磷腈拥有向外延伸的 6 个活性位点, 决定了其在共聚反应中可形成具有高度交联的结构, 增加了材料的热稳定性, 克服了添加型阻燃剂因相容性差而引起的材料性能劣化, 而且阻燃剂可以均匀且稳定地分散于材料基体中, 克服了加工过程中阻燃剂因外力影响而导致的迁移问题。六对羟基苯氧基环磷腈^[45]、六对羧基苯氧基环磷腈^[46]具有末端活性基团, 作为反应型磷腈阻燃剂, 表现出良好的热稳定性和阻燃性能。

3.1 小分子反应型磷腈阻燃剂

CHENG 等^[47]成功地合成了氨基苯并噻唑取代的环三磷腈衍生物 (ABCP), 并将其作为反应型磷腈阻燃剂与 EP 进行交联, 制备了 EP/DDS/ABCP 热固性材料。当 ABCP 质量分数为 13.3% 时, 热固性材料的 LOI 为 31.2%, UL-94 测试为 V-0 级。差示扫描量热 (DSC) 测试结果表明, ABCP 引发环氧基团的阴离子聚合, 并促进环氧基团与 DDS 之间的加成反应。热重分析结果表明, ABCP 加速了 EP 基体的热降解, 有助于形成更多的残炭。加入质量分数为 13.3% 的 ABCP 后, 热固性材料在空气条件下的热重分析测试结果表明, EP 的残炭率由 1.9% 提高至 4.0%, 热稳定性有所提升; 储能模量由 1564 MPa 增加至 1764 MPa, 材料的刚性提升。

YANG 等^[48]合成了一种反应型阻燃剂六(亚磷酸-羟基-苯氧基)-环三磷腈 (HPHPCP), 其结构式如图 13 所示, 并且制备了阻燃硬质聚氨酯泡沫 (FR-RPUFs)。

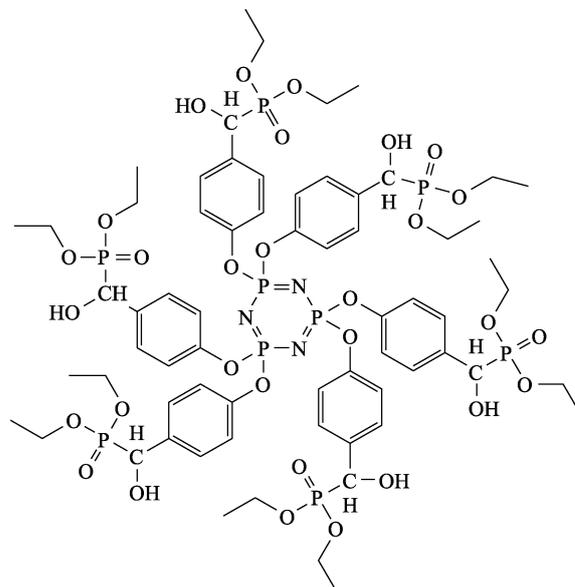


图 13 HPHPCP 的结构式

Fig. 13 Structural formula of HPHPCP

HPHPCP 的多功能反应基团导致更高的交联度,高交联度的泡沫在燃烧时形成的炭层更加稳定,可以防止泡沫破裂,并限制燃烧过程中火焰的蔓延。HPHPCP 的加入提高了体系的交联度,使 FR-RPUFs 的热稳定性、综合强度和阻燃性均明显提高。当 HPHPCP 质量分数为 10% 时,FR-RPUFs 能通过 UL-94 测试达到 HF-1 级;当 HPHPCP 质量分数为 15% 时,FR-RPUFs 的抗压强度相较于硬质聚氨酯泡沫塑料 (RPUF) 增加了 64%, LOI 达到 25%, 表现出良好的力学性能和阻燃效果;当 HPHPCP 质量分数为 25% 时, RPUF 和 FR-RPUFs 的 $T_{50\%}$ 分别为 201.4、235.9 °C, 表现出良好的热稳定性。

3.2 磷腈阻燃树脂

传统的高分子单体一般为长链型,这赋予了高分子材料一定的韧性,但交联度较低、热稳定性不高。磷腈结构含有 6 个反应位点,利用 HCCP 为原料制备高分子单体,可在赋予材料阻燃性能的同时聚合为高交联度的高分子材料。JACEK 等^[49]以 HCCP 为原料,经缩水甘油官能化,再与乙二醇 (EG)/甘油 (GLYC) 反应,合成了 2 种基于环三磷腈环的低聚醚 (HGCTP-EG 和 HGCTP-GLYC);再将低聚醚与 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯和水反应,进一步聚合生成具有阻燃效果的聚氨酯泡沫,然后在 175 °C 下进行退火处理,其泡沫阻燃性能得到进一步的提升, HGCTP-EG 的 LOI 由退火前的 21.8% 提升至 38.4%, HGCTP-GLYC 的 LOI 由退火前的 21.6% 提升至 38.2%。因为退火改变了 PU 的元素组成,其中 N 含量增加, H 含量下降,更高含量的阻燃元素导致阻燃效率增加,聚氨酯泡沫的压缩强度也得到了增强。

柏帆等^[50-51]以自制的六(4-羟基苯氧基)环三磷腈为中间体、苯胺和甲醛为原料,合成了高支化环三磷腈型苯并噁嗪 (其结构式如图 14 所示),并对其进行固化。

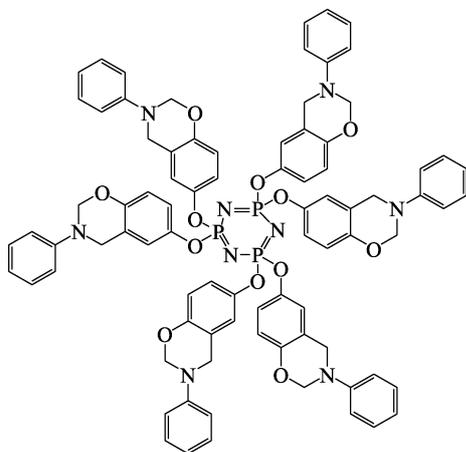


图 14 高支化环三磷腈型苯并噁嗪结构式

Fig. 14 Structural formula of highly branched cyclotriphosphonitrile type benzoxazine

对固化产物进行热稳定性和阻燃性分析,结果表明,其在 800 °C 下残炭率为 64.97%, 高于双酚 A 型聚苯并噁嗪 (PBa)、双酚 F 型聚苯并噁嗪 (PBf) 的 31.62% 和 38.60%。在阻燃性能方面,固化产物的 LOI 也大幅增高,达到了 43.5%, UL-94 测试高于 PBa 和 PBf 的 V-1 级,达到了 V-0 级, $T_{50\%}$ 为 344.1 °C, 高于 PBa 的 300.2 °C 和 PBf 的 291.9 °C。由于高支化环三磷腈型苯并噁嗪具有更高的交联度,使其具有比传统聚苯并噁嗪更为优异的热稳定性和阻燃性。

反应型磷腈阻燃剂以化学键的形式引入到大分子链中,相较于添加型磷腈阻燃剂,与基体相容性和分散性较好,提高了阻燃效率,降低了对材料性能的影响,是未来阻燃领域开展研究的重要方向之一。磷腈阻燃树脂另辟蹊径,直接作为树脂基体,具有良好的阻燃性能和高的交联度,但其韧性可能是较大的问题。反应型磷腈阻燃剂在制备工艺上较为复杂,生产和加工成本也高,限制了其应用推广。因此,开发制备工艺更简便、生产成本更低廉的反应型磷腈阻燃剂,是未来的发展趋势。

4 微纳米结构型磷腈阻燃剂

微纳米材料具有表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、介电限域效应等优异性能,且高分子微球的应用已进入新的发展高峰,若将高分子材料的微观形貌与环交联型聚磷腈的特性相结合,制备性能优异的微纳米环交联型聚磷腈,将成为磷腈化学研究的新方向。

4.1 磷腈微纳米球结构

朱元昭^[52]以 HCCP、双酚 S (BPS) 及 DDS 为原料,通过改变反应条件,可控地制备了不同形貌、尺寸和官能团的聚磷腈微纳米材料,其形貌包括球形 (PZS_NT)、管状 (PZS_SP)、辣椒状 (PZS_CLNT) 及支链状 (PZS_BNT)。当聚磷腈微纳米材料添加质量分数为 5% 时,聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)/聚(环三磷腈-co-4,4'-二羟基二苯砜)微球 (PZS) 复合材料的 LOI 均有明显的提高, UL-94 测试也由纯 PET 的 V-2 级提高到 V-0 级。其中, PET/PZS_CLNT 的 LOI 最高,达到 34.4%。所含 PZS_NT 的尺寸越小,复合材料燃烧后的残炭率越高, LOI 越大,微球粒径为 600 nm 的复合材料 LOI 为 32.7%。为进一步探究不同官能团聚磷腈微球对阻燃性能的影响,使用末端基团分别为羟基的 BPS 和氨基的 DDS,制备了 2 种尺寸为 1600 nm 的聚磷腈微球 PZS_NT 和 PDS_NT, PDS_NT 中含 N 量更多,当两者质量分数均为 5% 时,含 PDS 的 PET 复合材料 LOI 为 33.1%,

UL-94 测试等级达到 V-0 级。以上实验验证了带有末端活性基团的纳米微球与 PET 之间存在较强的氢键和 π - π 相互作用, 即使在熔融状态下也具有较好的热稳定性。PZS_NT 微球的尺寸越小, 与 PET 间的氢键和 π - π 相互作用越强, 可形成更强大的交联网络。

白藜芦醇 (REV) 是一种生物级材料, 可在葡萄叶或葡萄皮中合成, 具有绿色环保的特点。此外, 其多酚结构可用作炭化剂和反应交联剂^[53]。李宝洁^[54]以 HCCP 和 REV 为反应单体, 通过改进的合成方法, 调整两种单体的比例和浓度, 提高反应速率, 成功地合成了高度交联的聚(环三磷腈-共-白藜芦醇) (PRS) 微米球, 其结构式如图 15 所示。将 PRS 以质量分数分别为 2%、4%、6% 与 PET 进行混合, 当添加质量分数为 2% 时, PRS/PET 复合材料的 LOI 可由纯 PET 的 23.3% 提高至 28.3%, UL-94 测试达到 V-0 级。PRS 微米球和 PET 基体之间具有良好的界面相容性, PET/PRS 复合材料的断裂强度由纯 PET 的 47.57 MPa 下降至 45.14 MPa, 断裂伸长率也没有大幅下降, 而其弹性模量提升了 10.5%。

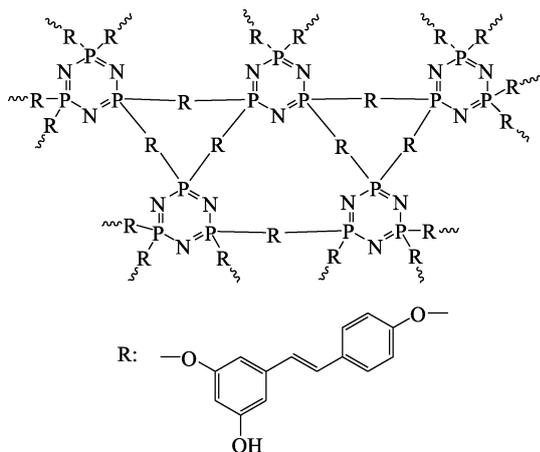


图 15 PRS 微米球结构式

Fig. 15 Structural formula of PRS microspheres

王洋钰等^[55]采用沉淀聚合法制备聚环三磷腈-共聚-(3,4-二羟基苯甲酸) [Poly(HCCP-co-PCA)] 微球。PCA 与 HCCP 的添加比例影响微球的粒径和分散性指数 (PDI)。当 $n(\text{HCCP}) : n(\text{PCA}) = 1 : 0.5$ 时, 聚磷腈微球的平均粒径为 $1.5 \mu\text{m}$, 粒径指数 (PDI) 为 0.40, 粒径更均一, 无明显的团聚现象。当 Poly(HCCP-co-PCA) 的质量分数为 1.5% 时, PET/Poly(HCCP-co-PCA)-2 复合材料通过 UL-94 测试为 V-0 级, LOI 从纯 PET 的 22.5% 提高到 28.8%。

4.2 金属有机骨架材料 (MOFs)

由金属离子和有机基团连接、结构可调的 MOFs 是具有微、纳米孔结构的多孔材料, 能赋予聚合物良好的阻燃、抑烟、热稳定性和相容性, 可与多种

传统阻燃剂结合使用, 但传统的 MOFs 阻燃效率不高。ZHANG 等^[56]合成了以 Zn 为中心原子、以六(4-羧基苯氧基)环三磷腈为配体的金属有机骨架 (Zn-MOF), 其结构式如图 16 所示。为了消除溶剂对材料阻燃性能的影响, 经过干燥得到脱溶剂的 SR-Zn-MOF。当 SR-Zn-MOF 在 EP 中的质量分数为 9% 时, 材料的 LOI 由纯 EP 的 23.1% 提高至 26.7%。SR-Zn-MOF 遇热生成 ZnO 和磷化合物, 有效地促进了 EP 基体的炭化过程, EP/Zn-MOF 燃烧后的残炭率由纯 EP 的 7.54% 提升至 17.94%。

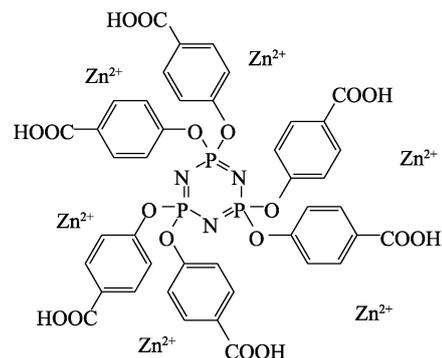


图 16 Zn-MOF 结构式

Fig. 16 Structural formula of Zn-MOF

4.3 席夫碱 (Salen) - 金属络合物

Salen 是含有 C=N 的有机化合物, 其与金属螯合形成螯合物, 被用于提高聚合物的阻燃性。王念念^[57]先使用 2,4-二羟基苯甲醛和邻苯二胺合成了 Salen-H6, 再以 Salen-H6、HCCP 和 3 种金属化合物 (六水合硝酸镍、醋酸锌和醋酸铜) 为原料, 采用缩聚法合成了 Salen-金属络合物型聚磷腈阻燃剂 Salen-PZN-M (M=Ni、Zn、Cu), 其结构式如图 17 所示。随着阻燃剂 Salen-PZN-M 的加入, EP 基体提高了残炭量, 增强了热稳定性。当 Salen-PZN-M 的质量分数为 5% 时, 3 种金属中 Zn 的阻燃效果最佳, 材料的 LOI 为 30.2%。为进一步提升阻燃剂的阻燃性能, 将 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 包裹在磷腈球 Salen-PZN-Ni 表面, 制备功能化交联 Salen-Ni 基聚磷腈 (Salen-PZN-Ni-A), 在前一步基础上加入硼酸, 制备了含硼硅交联的 Salen-Ni 基聚磷腈 (Salen-PZN-Ni@BA@A), 其热释放量、烟释放量以及 CO 释放量均显著降低, 当 Salen-PZN-Ni@BA@A 质量分数为 5% 时, 材料的 LOI 从 5% Salen-PZN-Ni/EP 的 29.4% 提升至 30.5%。

4.4 壳聚糖

随着研究的深入, 发现磷腈类化合物不仅具有阻燃特性, 还具有良好的生物相容性和低毒性。通常将壳聚糖与戊二醛交联以提高其稳定性, 但戊二醛具有较高的毒性, 不利于应用在生物医学中。

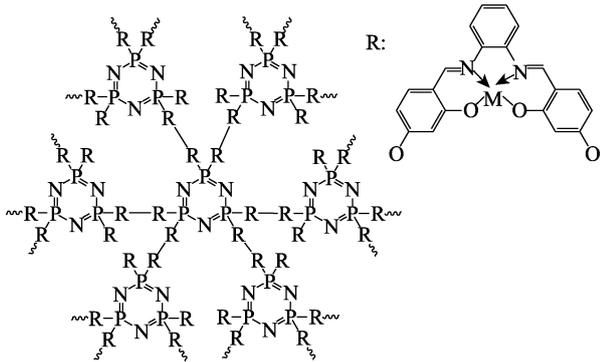


图 17 Salen-PZN-M 结构式

Fig. 17 Structural formula of Salen-PZN-M

为解决这一问题, BLILID 等^[58]以 HCCP 为核, 用二氯膦酰基甲基酰肼和对羟基苯甲醛向外延伸接枝, 使用紫精基离子液体和氨丙基三乙氧基硅烷分别封端, 合成了交联壳聚糖生物聚合物。环三磷腈核和封端物质中的杂原子为其提供了阻燃性质, 同时在框架内存在羟基和氨基官能团, 保留了一定的化学反应性和稳定性。

5 特殊功能型磷腈阻燃剂

功能化高分子复合材料在提高阻燃性能的同时, 赋予材料新的性能。多功能材料是材料发展的新方向, 能更好地满足生产生活的需求。

超交联结构以及三嗪单元表现出更好的耐水性和更高的热稳定性^[59]。FANG 等^[60]通过对羟基苯甲腈取代的 HCCP 三聚反应, 合成了聚磷腈共价三嗪聚合物 (PCTP), 其结构式如图 18 所示。

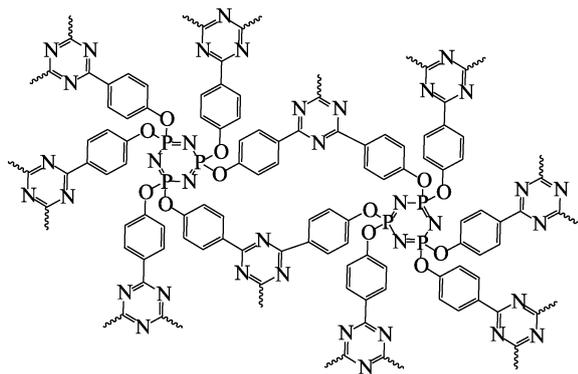


图 18 PCTP 结构式

Fig. 18 Structural formula of PCTP

将 PCTP 添加到环氧树脂中, 当其质量分数为 6% 时, EP@PCTP 复合材料的 LOI 为 26.5%, UL-94 测试达到 V-0 级; 当 PCTP 质量分数为 8% 时, 复合材料的 LOI 为 28.0%。由于 PCTP 的存在, 48 h 下复合材料的吸水率由 EP 的 0.65% 降低至 0.47%, 耐水性有效地提高。同时, PCTP 与 EP 基体具有良好的相容性和较强的界面相互作用, 对 EP@PCTP 复

合材料的玻璃化转变温度 (T_g) 和力学性能几乎没有影响。

聚硫氨酯 (PTU) 具有优异的机械强度、良好的加工性和较高的折射率, N、P、S 元素在阻燃方面具有较强的作用, 而且含 P、S 的聚合物对提升材料的摩尔折射率也有显著的效果。贾亚亚^[61]以 HCCP、BPS 为原料, 使用水触发自组装法和超声法制备了球状 PZS, 将 PZS 纳米粒子以质量分数 5% 与 PTU 混合, 复合材料表现出一定的阻燃性能, 光学折射率从纯 PTU 的 1.6572 提高至 1.6580。为进一步提高复合材料的阻燃和光学性能, 引入 ZrO_2 , 制备了以 ZrO_2 为核、磷腈纳米球为壳层的核-壳纳米球, 将其加入 PTU 中, 制得了 $ZrO_2@PZS/PTU$ 纳米复合材料, 其 LOI 由纯 PTU 的 20.70% 提高至 25.39%, 光学折射率提高至 1.6590。同时, PZS 纳米粒子与 PTU 基体具有较好的相容性, 以 PZS 纳米粒子为壳, 改善了 ZrO_2 纳米粒子在高分子材料中容易团聚的缺点。 $ZrO_2@PZS$ 纳米球与 PTU 基体间具有较强的界面相互作用, 使复合材料在力学性能上也有所改善。

硅橡胶是一种日常生活中常用的合成弹性体, 具有优异的综合性能, 例如: 高低温耐受性^[62]、耐辐射性^[63]、电绝缘性能^[64]和生物相容性^[65]等。姚远等^[66]以 HCCP、BPS 和溴丙烯为原料, 通过亲核取代反应, 一步法制备了含有丙烯基芳醚磷腈型无卤阻燃剂六[4-(4-烯丙基氧基苯磺酰基)苯氧基]环三磷腈 (CP-Allyl), 其结构式如图 19 所示。采用高能电子束辐照交联法, 将 CP-Allyl 加入陶瓷化硅橡胶 (CSR) 体系中, 制备出陶瓷化硅橡胶复合材料 (CP-Allyl/CSR)。

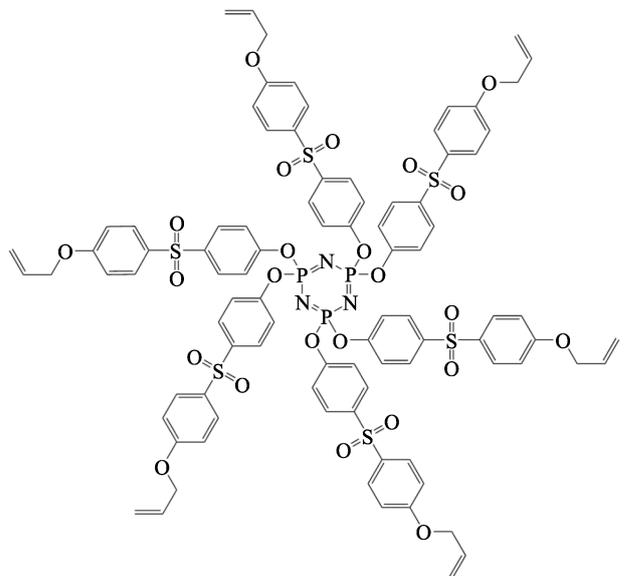


图 19 CP-Allyl 结构式

Fig. 19 Structural formula of CP-Allyl

CP-Allyl/CSR-1 中不含 CP-Allyl 和 $Mg(OH)_2$; CP-Allyl/CSR-2 中 $Mg(OH)_2$ 质量分数为 10%, 不含 CP-Allyl; CP-Allyl/CSR-3 中 CP-Allyl 质量分数为 5%、 $Mg(OH)_2$ 质量分数为 5%。其中, CP-Allyl/CSR-3 的阻燃效果最好, LOI 达到 34.4%, 高于 CP-Allyl/CSR-2。CP-Allyl/CSR-3 表现出更致密的微观结构, CP-Allyl 参与了陶瓷化层的构筑, 并表现出良好的效果。除此之外, CP-Allyl/CSR-3 拉伸强度由 CP-Allyl/CSR-1 的 4.5 MPa 提升至 4.65 MPa, 电阻由 $2.20 \times 10^{13} \Omega$ 提升至 $2.28 \times 10^{13} \Omega$, 表现出较高的机械强度和良好的电绝缘性能, 使其在火电线和电缆绝缘材料领域具有广阔的应用前景。

陈庆鑫^[67]以 HCCP 和环氧丙醇为原料, 制备了末端基团是环氧基的六缩水甘油环三磷腈 (HGCP), 并将其引入到聚苯醚树脂体系中进行共混固化。当 HGCP 质量分数为 20% 时, 聚苯醚复合材料的 LOI 从 27.6% 提高到 30.2%, UL-94 测试达到 V-0 级。HGCP 的末端环氧基团与基体发生交联反应, 提高了聚合物的交联密度、支化度和抗剥离强度, 吸水率降低。由于分子链整体的对称性降低, 介电常数增大。含 HGCP 的聚苯醚复合材料及其制备的覆铜板具备可靠的阻燃性能, 其黏接性能、绝缘性能和防水性能都得到了一定的提升。相比于传统的覆铜板, 环氧树脂体系具有更大的发展潜力。

黏胶纤维是一种重要的再生纤维素纤维, 具有良好的生物降解性和透气性, 因而在纺织业中应用广泛。然而, 其 LOI 仅为 19%, 属于易燃材料。此外, 黏胶纤维产品具有多糖结构和高吸湿性, 促进了微生物的增殖, 不利于人体健康。胍基吡啶有机抗菌剂表现出优异的抗菌活性且无毒^[68]。HUANG 等^[69-70]通过 HCCP 与 3-氨基-1,2,4-三唑的亲核取代反应, 设计合成了一种基于氨基唑的环三磷腈 (HATA), 其结构式如图 20 所示。

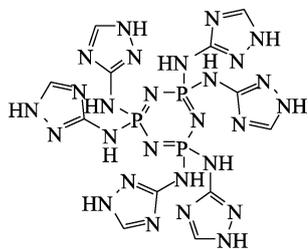


图 20 HATA 结构式

Fig. 20 Structural formula of HATA

将质量分数为 10% 的 HATA 添加至黏胶织物中, 其 LOI 从 19.3% (纯织物) 增加到 28.4%。经 HATA 处理的黏胶纤维对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率分别为 99.96% 和 99.84%。

6 结束语与展望

近年来, 随着高分子行业的发展, 各个领域对高分子材料的阻燃性能提出了更高的要求, 绿色、环保、低毒、高效阻燃是阻燃材料研究的热点。环磷腈衍生物的热稳定性高, P、N 元素含量丰富, 同时也具有良好的生物相容性, 是未来阻燃剂研究的重点方向。通过对现阶段磷腈阻燃剂的研究方向加以分析, 在未来的研究中, 添加型磷腈应注重阻燃效率的提高。引入硅系基团、磺酸盐类等高效阻燃基团是一个值得探究的方向; 此外, 添加型阻燃剂与基体材料的相容性差和分散性较差, 未来需要进一步改善与提高。反应型磷腈以共聚的形式加入树脂中, 解决了与基体材料相容性和分散性差的问题, 具有更好的热稳定性, 但合成工艺和制备复合材料的步骤较为复杂。微纳结构磷腈在解决相容性问题的同时, 特殊的结构可改善材料的力学性能, 但由于反应条件较为严格, 现仍处于实验室研究阶段, 同时 HCCP 结构中的 P—Cl 键性质活泼且基团丰富, 为其带来无限的修饰和设计的可能性。功能化磷腈在电绝缘、通讯材料、纺织材料、生物医药等领域也将具有广阔的发展前景。

目前, 磷腈阻燃剂应用前景广阔, 但 HCCP 在与大基团反应时, 会有空间位阻以及亲核取代中动力学反应活性下降等问题, 为其完全取代带来困扰; 其次, HCCP 是磷腈化学中最重要的中间原料, 是合成聚磷腈的首选前驱体, 其价格仍然较高, 也为大规模的工业化带来了困难。因此, 未来应优化磷腈类衍生物的合成路线, 提高收率和纯度, 开发规模化的生产工艺, 以加速其工业化进程。随着磷腈阻燃剂研究的逐渐成熟, 未来国内磷腈阻燃剂及其相关产品在高端材料领域的应用越来越多, 具有广阔的发展前景。

参考文献:

- [1] XIE Z Q (谢志强). Study of the rigid polyvinyl chloride foaming material[D]. Changsha: Hunan University (湖南大学), 2012.
- [2] JIN Z Q, WU N. Polycarbonate resin and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2002.
- [3] ALAEE M, ARIAS P, SJODIN A, *et al.* An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release [J]. Environment International, 2003, 29(6): 683-689.
- [4] KAMBOUR R P, KLOPERL H J, SMITH S A. Limiting oxygen indices of silicone block polymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1981, 26(3): 847-859.
- [5] LIU S M, YE H, ZHOU Y S, *et al.* Study on flame retardant mechanism of polycarbonate containing sulfonate-silsesquioxane-fluoro retardants by TGA and FTIR[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(8): 1808-1814.
- [6] DONG L M, SU Y Y, QIAO Y F, *et al.* Structure regulation of boron-doped calcium hydroxystannate and its enhancement on flame

- retardancy and mechanical properties of PVC[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(4): 1831-1843.
- [7] HORROCKS A R, SMART G, KANDOLA B, *et al.* Zinc stannate interactions with flame retardants in polyamides, part 1: Synergies with organobromine-containing flame retardants in polyamides 6 (PA6) and 6.6 (PA6.6)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(12): 2503-2510.
- [8] NGUYEN C, KIM J. Synthesis of a novel nitrogen-phosphorus flame retardant based on phosphoramidate and its application to PC, PBT, EVA, and ABS[J]. *Macromolecular Research*, 2008, 16(7): 620-625.
- [9] LIU J X (刘建新). Application of flame retardants in cellulose substrate[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology (纤维素科学与技术)*, 2023, 31(3): 67-72.
- [10] LEI W T (雷文婷), LIAO T (廖添), SONG T (宋亭), *et al.* Preparation and application of environmentally friendly flame retardant[J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)* [华南师范大学学报 (自然科学版)], 2015, 47(4): 52-56.
- [11] LIU P W (刘朋委). Preparation of cyclotriphosphonitrile derivatives and study on flame retardant epoxy resin[D]. Taiyuan: Zhongbei University (中北大学), 2019.
- [12] BOSE S, MUKHERJEE M, DAS C K, *et al.* Effect of polyphosphazene elastomer on the compatibility and properties of PES/TLCP composites[J]. *Polymer Composites*, 2010, 31(3): 543-552.
- [13] LI L T (李伶俐), ZHU Y D (祝颖丹), LIU D (刘东), *et al.* Research progress of novel cyclic triphosphonitrile flame retardants[J]. *China Synthetic Resin and Plastics (合成树脂及塑料)*, 2017, 34(6): 78-83.
- [14] MA D L (马德龙). Preparation and flame retardancy of cyclotriphosphonitrile derivatives[D]. Lanzhou: Northwest Normal University (西北师范大学), 2017.
- [15] LEVCHIK V S, WEIL D E. Overview of recent developments in the flame retardancy of polycarbonates[J]. *Polymer International*, 2005, 54(7): 981-998.
- [16] YANG S, HUO S Q, WANG J, *et al.* A highly fire-safe and smoke-suppressive single-component epoxy resin with switchable curing temperature and rapid curing rate[J]. *Composites Part B*, 2021, 207: 108601.
- [17] JIANG J W, HUO S Q, ZHENG Y, *et al.* A novel synergistic flame retardant of hexaphenoxy cyclotriphosphazene for epoxy resin[J]. *Polymer*, 2021, 13(21): 3648.
- [18] ZHANG P D, MA D, CHENG J J, *et al.* Effects of hexaphenoxy cyclotriphosphazene and glass fiber on flame-retardant and mechanical properties of the rigid polyurethane foam[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(9): 3521-3527.
- [19] WANG F (王峰), XU L (徐路), SU Q (苏倩), *et al.* Flame retarding effect of hexaphenoxy cyclotriphosphonitrile on polycarbonate[J]. *Modern Plastics Processing and Applications (现代塑料加工应用)*, 2014, 26(4): 25-28.
- [20] XU L (徐路), LI X (李雪), SU Q (苏倩), *et al.* Flame retarding effect of hexaphenoxy cyclotriphosphonitrile on PC/ABS alloy[J]. *Tianjin Chemical Industry (天津化工)*, 2014, 28(2): 15-19.
- [21] XU X L (许肖丽), YE W (叶文), HAO D M (郝冬梅), *et al.* Synthesis of hexaphenoxy cyclotriphosphonitrile and its application in PP[J]. *Plastic Additive (塑料助剂)*, 2013, 6: 19-22, 30.
- [22] CUI C (崔超), GAO J M (高敬民), HE J D (贺继东), *et al.* Synthesis of hexaphenoxy cyclotriphosphonitrile and its flame retardant application in acrylic resin[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 2015, 29(2): 103-108.
- [23] SHIN Y J, HAM Y R, KIM S H, *et al.* Application of cyclophosphazene derivatives as flame retardants for ABS[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009, 16(3): 364-367.
- [24] YANG M S (杨明山), LIU Y (刘阳), LI L K (李林楷), *et al.* Preparation of hexaniline cyclotriphosphazene flame retardant and its retardant application in epoxy molding compound for large-scale integrated circuit packing[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2009, 37(8): 61-65.
- [25] CHEN Y X (陈义兴), WANG Y L (王艳玲), LI D J (李德江). Synthesis of fire retardant hexakis(4-hydrazono-2-methoxyphenoxy) cyclotriphosphonitrile and its application in fire retardancy of ABS resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 31(3): 379-382.
- [26] JIANG M W (江民文), YIN C H (尹晨辉), LI S (李胜), *et al.* Synthesis of cyclotriphosphonitrile-DOPO macromolecular flame retardant and properties of flame retardant epoxy resin[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2019, 40(12): 2615-2622.
- [27] 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 and Stability*, 2016, 123: 105-114.
- [28] ATIKA N W, ZUHAIR J. Synthesis and mechanical property of hexasubstituted cyclotriphosphazene derivatives attached to hydrazine-bridge linkage with high fire retardancy[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2023, 1284(15): 135330.
- [29] HAFEZEH N, WANG X, ZIAUR M, *et al.* Improvement of the flame retardant and thermomechanical properties of epoxy resins by a vanillin-derived cyclotriphosphazene-cored triazole compound[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 204: 110088.
- [30] CHEN Y J, WANG W, QIU Y, *et al.* Terminal group effects of phosphazene-triazine bi-group flame retardant additives in flame retardant polylactic acid composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 140: 166-175.
- [31] LU X D (卢晓东). Synthesis of silyl sulfonate flame retardants and their application in polycarbonate[D]. Ningbo: University of Chinese Academy of Sciences (Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences) [中国科学院大学 (中国科学院宁波材料技术与工程研究所)], 2020.
- [32] SUN C C, ZHANG W, CUI Y H, *et al.* Synthesis of phosphazene-triazine bi-base sulfonate and its applications in flame-retardant modified polycarbonate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(21): 52224.
- [33] WEI W (魏玮), LI X H (李啸涵), LI X J (李小杰), *et al.* The invention relates to a cyclic triphosphonitrile based silicon-containing flame retardant, a preparation method and application thereof: CN116640168A[P]. 2023-08-25.
- [34] WANG X, HU Y, SONG L, *et al.* Comparative study on the synergistic effect of PUSS and graphene with melamine phosphate on the flame retardance of poly(butylene succinate)[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 543: 156-164.
- [35] TANG W F, ZHANG S, SUN J, *et al.* Effects of surface acid-activated kaolinite on the fire performance of polypropylene composite[J]. *Thermochim Acta*, 2017, 648: 1-12.
- [36] TANG R Z (唐荣芝), HE H (何航), MA Y L (马雅琳), *et al.* Research progress of flame retardants for polycarbonate[J]. *Sichuan Chemical Industry (四川化工)*, 2019, 22(4): 14-17.
- [37] ZHANG S, LI Y C, GUO J, *et al.* Preparation of hexakis(4-aldehyde phenoxy)cyclotriphosphazene grafted kaolinite and its synergistic fire resistance in poly(butylene succinate)[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(3): 1024-1035.
- [38] HAMDADI S, LONGUET C, PERRIN D, *et al.* Flame retardancy of silicone-based materials[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 94(4): 465-495.
- [39] EBDON J R, HUNT B J, JOSEPH P. Thermal degradation and flammability characteristics of some polystyrenes and poly(methyl methacrylate)s chemically modified with silicon-containing groups [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 83(1): 181-185.
- [40] SONG R J, CHAN L Y, LI B. Flame retardancy and thermal properties of carboxyl-containing polysiloxane derivatives in polycarbonate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 131: 1791-1799.

- [41] JIANG J C (蒋季成), LUO Z L (罗钟琳), WANG B B (王标兵). Properties of flame-retardant modified polycarbonate with silicon-containing cyclotriphosphonitrile derivatives[J]. *Engineering Plastics Application (工程塑料应用)*, 2019, 47(2): 122-125, 137.
- [42] JIANG J C, WANG Y B, LUO Z L, *et al.* Design and application of highly efficient flame retardants for polycarbonate combining the advantages of cyclotriphosphazene and silicone oil[J]. *Polymer*, 2019, 11(7): 1155.
- [43] ZHAO C (赵聪). Effect of cyclotriphosphonitrile flame retardants and polypropylidene carbonate on flame retardancy and toughness of polylactic acid[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University (郑州大学), 2022.
- [44] NIU M J (牛明军), ZHAO C (赵聪), WANG B Z (王宝忠), *et al.* The invention relates to a cyclic triphosphonitrile flame retardant with microcapsule core-shell structure and a preparation method thereof: CN114773681B[P]. 2023-06-06.
- [45] LIU R, WANG X D. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(4): 617-624.
- [46] BING B C (邴柏春), LI B (李斌), JIA H (贾贺), *et al.* Synthesis and thermal properties of [hexa-*p*-(carboxy)phenoxy]cyclotriphosphonitrile [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学)*, 2009, 26(7): 753-756.
- [47] CHENG J W, WANG J, YANG S, *et al.* Aminobenzothiazole-substituted cyclotriphosphazene derivative as reactive flame retardant for epoxy resin[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 146(C): 104412.
- [48] YANG R, HU W T, XU L, *et al.* Synthesis, mechanical properties and fire behaviors of rigid polyurethane foam with a reactive flame retardant containing phosphazene and phosphate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 122: 102-109.
- [49] JACEK L, RENATA L. Oligoetherols and polyurethane foams based on cyclotriphosphazene of reduced flammability[J]. *Macromolecular Research*, 2023, 31(5): 455-468.
- [50] BAI F (柏帆), HUANG J (黄杰), ZHI X Q (支肖琼), *et al.* Synthesis, characterization and properties of high-branched cyclotriphosphonitrile type benzoxazine[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2016, 32(5): 33-37.
- [51] HUANG J (黄杰), BAI F (柏帆), TANG A B (唐安斌), *et al.* Cyclotriphosphone-type benzoxazine resin and its preparation method and cyclotriphosphone-type benzoxazine resin composition: CN105131283B[P]. 2017-08-11.
- [52] ZHU Y Z (朱元昭). Study on the effect of morphology and structure of polyphosphazene micronano materials on the flame retardancy of PET[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2022.
- [53] GARRISON M D, SAVOLAINEN M A, CHAFIN A P, *et al.* Synthesis and characterization of high-performance, bio-based epoxy-amine networks derived from resveratrol[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(37): 14137-14149.
- [54] LI B J (李宝洁). Preparation of flame retardants derived from polyphosphazene and study on flame retardancy of PET[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2022.
- [55] WANG Y Y (王钰钰), ZHANG Z Y (张志远), JIANG S (蒋姗). Preparation of polyphosphazene microspheres and study on flame retardant PET[J]. *Chemistry (化学通报)*, 2023, 86(8): 1005-1011.
- [56] ZHANG G, DONG Y L, YAO M, *et al.* Preparation of a MOF flame retardant containing phosphazene ring and its effect on the flame retardant of epoxy resin[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2023, 191: 105670.
- [57] WANG N N (王念念). Study on synthesis and properties of a new type of Salen complex polyphosphazene flame retardant[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology (兰州理工大学), 2021.
- [58] BLILID S, BOUNDOR M, KATIR N, *et al.* Expanding chitosan reticular chemistry using multifunctional and thermally stable phosphorus-containing dendrimers[J]. *Macromolecules*, 2023, 56: 1223-1235.
- [59] WANG Y, XU M J, LI B. Synthesis of *N*-methyl triazine-ethylenediamine copolymer charring foaming agent and its enhancement on flame retardancy and water resistance for polypropylene composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 131: 20-29.
- [60] FANG Y Z, MIAO J S, YANG X W, *et al.* Fabrication of polyphosphazene covalent triazine polymer with excellent flame retardancy and smoke suppression for epoxy resin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123830.
- [61] JIA Y Y (贾亚亚). Preparation and properties of sulfur-containing optical flame retardant materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2022.
- [62] HUANG Y H, MU Q H, SU Z T. High and low temperature resistance of phenyl silicone rubber[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, 1048: 012001.
- [63] LIN Y, YIN F H, LIU Y H, *et al.* Effect of ultraviolet-A radiation on surface structure, thermal, and mechanical and electrical properties of liquid silicone rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136: 47652.
- [64] ZHANG Y X, ZHOU Y X, WU C, *et al.* Charge transport dynamics and the effects on electrical tree degradation under DC voltages in thermally aged silicone rubber[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2020, 53: 415501.
- [65] ZHOU X, ZHOU X, YAN R S, *et al.* Co-effects of C/Ag dual ion implantation on enhancing antibacterial ability and biocompatibility of silicone rubber[J]. *Biomed Mater*, 2020, 15(6): 065003.
- [66] YAO Y (姚远), WANG L (王乐), CUI Z H (崔正华), *et al.* Construction and properties of irradiated cross-linked halogen-free flame retardant ceramizable silicone rubber composites[J]. *Journal of Isotopes (同位素)*, 2023, 6(5): 508-515.
- [67] CHEN Q X (陈庆鑫). Preparation and properties of low dielectric constant composites based on polyphenyl ether[D]. Changchun: Jilin University (吉林大学), 2023.
- [68] LI Z L, CHEN J, CAO W, *et al.* Permanent antimicrobial cotton fabrics obtained by surface treatment with modified guanidine[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 180: 192-199.
- [69] HUANG T T, NING K, ZHAO B. Two birds, one stone: Enhancement of flame retardancy and antibacterial property of viscose fabric using an aminoazole-based cyclotriphosphazene[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253(2): 126875.
- [70] ZHAO B (赵斌), HUANG T T (黄田田), NING K (宁凯), *et al.* Water-soluble phosphonitrile antibacterial flame retardant, flame retardant antibacterial fiber and flame retardant antibacterial fiber fabric and preparation method thereof: CN116289199A[P]. 2023-06-23.