

开发与应用

新型磷-氮阻燃固化剂的制备及其在 环氧树脂中的应用研究

厉安昕^{1,2} 毛萍莉^{1*} 梁 兵³

(1.沈阳工业大学材料科学与工程学院,沈阳 110870;2.沈阳科技学院,沈阳 110023;
3.沈阳化工大学材料科学与工程学院,沈阳 110142)

摘 要 以季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯 (SPDPC) 和 1,2-环己二胺 (DACH) 为原料,合成一种磷-氮阻燃固化剂——聚-1,2-环己二胺季戊四醇双磷酸酯 (PDASP),通过傅里叶变换红外光谱仪、电喷雾电离质谱仪和热重分析仪对其结构和热性能进行了表征。以 PDASP 和 4,4'-二氨基二苯砜 (DDS) 为固化剂对环氧树脂 (E-44) 进行固化并制备了不同磷含量的阻燃环氧树脂复合材料。通过极限氧指数 (LOI) 和 UL-94 垂直燃烧测试复合材料的阻燃性能,用热重分析仪和扫描电子显微镜对复合材料的热性能、残炭形貌及冲击断面进行了研究。结果表明:每 100g E-44 中 PDASP 用量为 25g 时 (磷质量分数为 2.30%),复合材料的 LOI 可达 28.4% 且通过 UL-94 V0 级测试,其拉伸强度和冲击强度分别达到 43.5MPa 和 4.8kJ/m²;随着 PDASP 添加量的增加,复合材料的残炭率显著增加。通过扫描电子显微镜观察复合材料燃烧后残炭表面形貌,发现复合材料表面形成致密的炭层且明显发泡,表明 PDASP 的阻燃固化性能良好。

关键词 阻燃剂,固化剂,合成,环氧树脂,性能

中图分类号 TQ314.24

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0225-06

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.051

Preparation of a novel P-N flame retardant curing agent and its application in EP

Li Anxin^{1,2} Mao Pingli¹ Liang Bing³

(1.School of Material Science and Engineering,Shenyang University of Technology,Shenyang 110870;2.Shenyang Institute of Science and Technology,Shenyang 110023;3.School of Material Science and Engineering,Shenyang University of Chemical Technology,Shenyang 110142)

Abstract A phosphorus-nitrogen flame retardant curing agent poly-1,2-cyclohexanediamine pentaerythritol diphosphate (PDASP) was synthesized from pentaerythritol diphosphosphate chloride (SPDPC) and 1,2-cyclohexanediamine (DACH).The structure and thermal properties were characterized by fourier transform infrared spectrometer,electrospray ionization mass spectrometry and thermogravimetric analyzer.The epoxy resin (E-44) was cured with PDASP and DDS (4,4'-diaminodiphenylsulfone) as curing agent,and the flame retardant epoxy resin (EP) composite with different phosphorus content was prepared.The flame retardancy of the composite was tested by limit oxygen index (LOI) and UL-94 vertical combustion.The thermal properties,carbon residue morphology and impact section of the composite were studied by thermogravimetry and scanning electron microscope.The results shown that the LOI of the composite can reach 28.4% when 25g PDASP added to 100g E-44 (the content of phosphorus was 2.30%).The tensile strength and impact strength of the sample reached 43.5MPa and 4.8kJ/m² respectively by UL-94 V0 test.With the increase of the content of PDASP,the carbon residue rate of the composite increased significantly.The morphology of the carbon residue after combustion of the composite was observed by scanning electron microscope.It was found that the carbon layer on the surface of the composite was dense and foamed obviously,indicating that the flame retardant and curing performance of PDASP was excellent.

Key words flame retardant,curing agent,synthesis,epoxy resin,property

基金项目:沈阳科技计划 2017 项目(17-9-6-00)

作者简介:厉安昕(1984-),男,副教授,从事高分子阻燃材料研究工作。

联系人:毛萍莉(1967-),女,教授,从事金属材料及高分子材料研究工作。

环氧树脂(EP)具有优异的力学性能、绝缘性能、粘接性能,广泛应用于电子、电气、化工、交通、建筑、国防、机械、航天、体育行业、光学仪器等领域。然而,EP 极其易燃,氧指数只有约 19%,其易燃性和持续燃烧性容易导致火灾。因此,有必要对 EP 进行阻燃改性,使其具有更好的阻燃性和优良的热力学性能^[1-8]。

EP 阻燃剂主要有 2 种:添加型阻燃剂和反应型阻燃剂。添加型阻燃剂不与 EP 反应,而是分散在 EP 中形成物理混合。这种添加方法常常导致阻燃剂的迁移和 EP 机械性能明显降低。反应型阻燃剂是指阻燃剂能与 EP 反应,阻燃剂分子可以附着在 EP 的分子链上,将阻燃性元素(P, N, Si, B 等)结合到 EP 的分子链中,从而获得良好的阻燃性、抗迁移性和良好的机械性能^[9-14]。

含卤阻燃剂是目前最常用的阻燃剂,具有较高的阻燃性和良好的机械性能,但是卤系阻燃剂在使用和回收过程中会产生大量腐蚀性和有毒气体,容易对环境造成污染,其燃烧后释放的有毒气体,容易造成二次伤害。无卤阻燃剂已成为高性能 EP 领域的一项关键技术,磷-氮阻燃剂作为反应型阻燃剂的一部分,因不含卤、低毒、阻燃性好等优点备受关注^[15-19]。Jirasutrasakl 等^[20]以四氢呋喃为溶剂,将乙二胺与苯基二氯化磷在甲醇和甲醇钠作用下生成二乙胺基苯基膦酸酯(PPEDD)。以 PPEDD 为固化剂制备的双酚 A 型环氧树脂相比于乙二胺(EDA)为固化剂制备的树脂具有更好的热稳定性,磷含量为 2%~3%(质量分数)时,氧指数为 27,体系阻燃性能可达 UL 94 V-0 级。Zhao 等^[21]采用溶液缩聚法,以季戊四醇磷酸酯(PEPA)取代聚磷酰胺合成了含磷膨胀型阻燃固化剂 PSA,凝胶渗透色谱和热重分析表明 PSA 具有高相对分子质量和热稳定性,700℃时残炭率为 66.3%。差示扫描量热分析表明,PSA 和聚丙烯酸(APP)的加入使 EP 的玻璃化转变温度略有升高。EP/PSA 复合材料的最大极限氧指数(LOI)达到 32.0%,并通过了 UL 94 V-0 测试。

本研究以季戊四醇双磷酸酯二膦酰氯(SPD-PC)和 1,2-环己二胺(DACH)为原料,合成了磷-氮阻燃固化剂——聚-1,2-环己二胺季戊四醇双磷酸酯(PDASP),将其应用于双酚 A 型环氧树脂的阻燃和固化,制备了一系列阻燃环氧树脂复合材料 EP/PDASP/4,4'-二氨基二苯砜(DDS),并对复合材料的阻燃性能、热降解行为、拉伸强度、冲击强度以及残炭形貌和冲击断面结构进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

三氯氧磷(分析纯)、季戊四醇(分析纯)、甲氨基吡啶(分析纯),均购自山东西亚化学工业有限公司;乙二胺、二氯甲烷、乙腈、氯苯、三乙胺、DACH,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;双酚 A 型环氧树脂(E-44,环氧当量 180~200),工业级,无锡树脂厂。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, NEXUS-470 型),美国热电公司;电喷雾电离质谱仪(ESI-MS, MyToF-Q 125 型),德国 Bruker Cube 公司;热重分析仪(TG, STA-449C 型),德国 Netzsch 仪器制造有限公司;扫描电子显微镜(SEM, S-3400N 型),日本 Hitachi 公司;极限氧指数仪(JF-3 型),南京江宁分析仪器厂;垂直燃烧测定仪(CZF-3 型),南京江宁分析仪器厂;数字冲击试验机(GT-7045-MDL 型)、电脑系统拉力试验机(TCS-2000 型),高铁科技股份有限公司。

1.2 SPDPC 的合成

在配有聚四氟乙烯机械搅拌、回流冷凝管(上端接干燥管,尾端接有 HCl 气体吸收装置)及氮气保护装置的 250mL 四口烧瓶中依次加入 0.2mol 季戊四醇(27.23g)、100mL 氯苯(溶剂)、0.5mol 三氯氧磷(76.64g)、0.1g 催化剂甲氨基吡啶,通氮气保护,开启搅拌装置,油浴加热。于 65℃反应 2h 后升温至 98℃反应 8h,停止加热静置 10h。将产物过滤后用二氯甲烷洗涤 5 次,放入真空干燥箱于 80℃真空干燥 10h,得到白色粉末状固体,产率为 85%^[22]。

1.3 PDASP 的合成

在配有聚四氟乙烯机械搅拌、回流冷凝管(上端接干燥管,尾端接有 HCl 气体吸收装置)及氮气保护装置的 250mL 四口烧瓶中依次加入 150mL 乙腈(溶剂)、0.1mol SPDPC(29.69g)、0.2mol 三乙胺(20.34g),在恒压滴液漏斗中加入 0.21mol DACH(23.98g)、30mL 乙腈,通氮气保护,开启搅拌装置,水浴加热,于 20℃滴加 DACH,2h 滴加完毕,升温至 30℃反应 8h。反应结束后,将产物过滤、用二氯甲烷洗涤 5 次,于 80℃真空干燥 12h,得到白色粉末状固体,产率为 91.3%^[23]。

1.4 EP/PDASP/DDS 阻燃环氧树脂复合材料的制备

准确称取环氧树脂(E-44)于烧杯中,加入定量 DDS 加热至 60℃,用高速分散器充分混合均匀后注

入聚四氟乙烯模具中,110℃固化 2h,150℃固化 2h,180℃固化 4h,反应结束后自然冷却至室温,脱模后得到阻燃环氧树脂复合材料 EP/DDS,样品记作 EP-0。

准确称取定量环氧树脂(E-44)于烧杯中,分别加入不同用量 PDASP 和 DDS 加热至 60℃,用高速分散器充分混合均匀后放入真空干燥箱,于 60℃脱气 20min。将产物注入提前预热的模具中,110℃固化 2h,140℃固化 2h,170℃固化 4h,冷却至室温,脱模后得到阻燃环氧树脂复合材料 EP/PDASP/DDS 样品。阻燃环氧树脂复合材料实验配方见表 1。

表 1 阻燃环氧树脂复合材料实验配方

样品	E-44/g	PDASP/g	DDS/g	$w(P)/\%$
EP-0	100	0	35	0
EP-1	100	15	25	1.38
EP-2	100	25	15	2.30
EP-3	100	35	5	3.22

注:磷质量分数计算方法为: $w(P)/\%=[(PDASP \text{ 质量} \div \text{体系总质量})] \times 12.89\% \times 100$,12.89%是 PDASP 结构中磷的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

SPDPC 和 PDASP 的 FT-IR 谱图见图 1。从 SPDPC 的 FT-IR 谱图可以看出:2910 cm^{-1} 处为 C—H 伸缩振动峰;1462 cm^{-1} 为—CH₂ 剪切振动峰;1307 cm^{-1} 处为 P=O 振动吸收峰;1027 cm^{-1} 处为 P—O—C 单键的吸收峰;854 cm^{-1} 处为 P—O 单键特征吸收峰;551 cm^{-1} 处为 P—Cl 单键的特征吸收峰,所有出峰位置与参考文献[24]报道的基本一致,表明成功合成 SPDPC。从 PDASP 的 FT-IR 谱图可以看出:3366 cm^{-1} 、3200 cm^{-1} 、1610 cm^{-1} 处均为—NH₂ 的特征吸收峰;1236 cm^{-1} 处为 P=O 振动吸收峰;1080 cm^{-1} 处为 P—N 的特征吸收峰,1020 cm^{-1} 处为 P—O—C 单键的吸收峰;位于

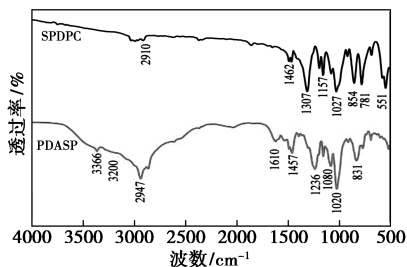


图 1 SPDPC 和 PDASP 的 FT-IR 谱图

551 cm^{-1} 处的 P—Cl 单键的特征吸收峰在 PDASP 谱图中没有出现,因此可以判断成功合成目标产物 PDASP 且反应完全^[25]。

2.2 ESI-MS 分析

待测样品在高真空系统中被高速电子流轰击后产生带正电荷的分子离子及碎片离子,采用电喷雾电离质谱仪分析轰击后分子离子和碎片离子质量(m)与电荷(z)的比值(质核比, m/z),通过质核比确定样品的相对分子质量及分子结构。图 2 为 PDASP 的 ESI-MS 谱图。由图可以看出: $m/z = 227.1$ 、303.3、396.1、453.2、565.2、734.2、791.3、903.2,分别对应 $1/2\text{MH}^+$ 、 $1/6\text{M}_5\text{H}^+$ 、 $1/2\text{M}_2\text{H}^+$ 、 MH^+ 、 $1/2\text{M}_3\text{H}^+$ 、 $1/2\text{M}_4\text{H}^+$ 、 M_2H^+ 、 $1/2\text{M}_5\text{H}^+$ 。其中 M 为 PDASP 重复单元。ESI-MS 测试结果与理论值相符,结合 FT-IR 测试结果,进一步表明成功合成 PDASP。

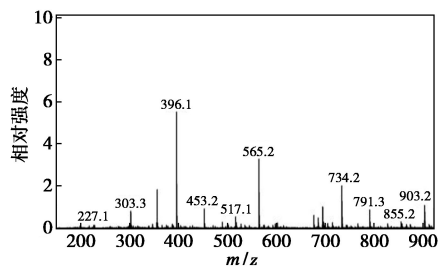


图 2 PDASP 的 ESI-MS 谱图

2.3 TG 分析

PDASP 在空气气氛中的 TG-DTG 曲线图见图 3。由图可知,PDASP 初始分解温度为 259.8℃,800℃时残炭率为 7.97%。PDASP 的分解过程分 2 个阶段:第一阶段热降解温度范围在 259.8~439.2℃,最大失重速率温度约为 369.6℃,失重 46.27%。该阶段热失重主要是 P—O 键断裂,脱水生成偏磷酸和多聚磷酸;第二阶段热降解温度范围在 439.2~737.6℃,最大热失重速率温度约为 555.2℃,失重 39.2%。该阶段失重主要是阻燃剂中 C—N、C—C 和 P—N 键断裂所致,释放氮气、

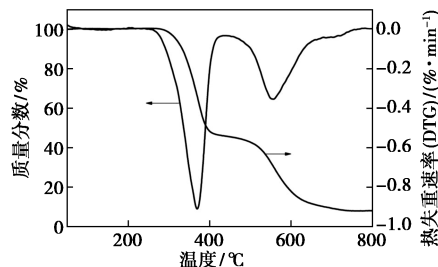


图 3 PDASP 在空气气氛中的 TG-DTG 曲线图

二氧化碳和二氧化氮等不燃性气体^[26-27]。TG 分析结果表明,PDASP 具有良好的热稳定性,分解温度适中,能够满足大部分 EP 材料的加工要求。

2.4 EP/PDASP/DDS 阻燃环氧树脂复合材料性能研究

2.4.1 热稳定性和热分解性能

阻燃环氧树脂复合材料样品在氮气气氛中的 TG 和 DTG 曲线图见图 4,该样品在空气气氛中的 TG 和 DTG 曲线图见图 5。对比图 4 和图 5 可以看出,复合材料样品在氮气气氛中的热降解曲线与空气气氛中的热降解曲线明显不同,这主要是空气氧化造成的。与样品 EP-0 相比,EP/PDASP/DDS 阻燃环氧树脂复合材料样品在空气和氮气气氛中的初

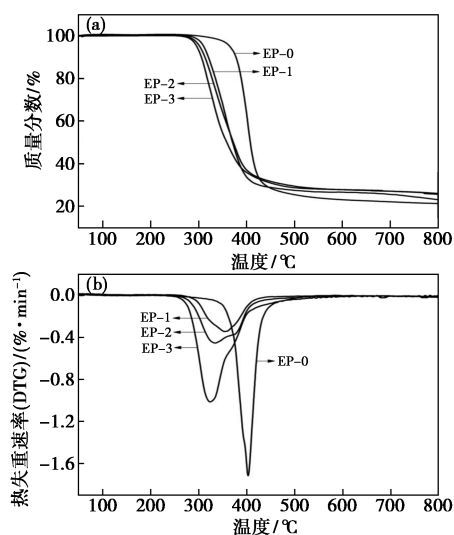


图 4 阻燃环氧树脂复合材料样品在氮气气氛中的 TG(a)和 DTG(b)曲线图

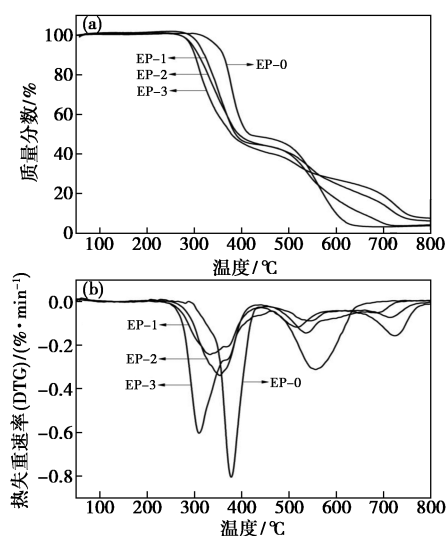


图 5 阻燃环氧树脂复合材料样品在空气气氛中的 TG(a)和 DTG(b)曲线图

始降解温度分别降低了约 50℃ 和 40℃。初始降解温度降低是因为 PDASP 中含有 P—C 键(键能 271kJ/mol)、C—C 键(键能 331kJ/mol)、P—O 键(键能 359.5 kJ/mol)和 O—C 键(键能 357.4kJ/mol)。由于 P—C 键键能低于其他键,因此当结构受热时 P—C 键更容易分解,所以造成 EP 在引入 PDASP 后初始降解温度显著降低。当聚合物在较高温度下燃烧时,P—C 键容易断裂并与氧结合,形成更稳定的 P—O—C 键^[28]。

EP/PDASP/DDS 阻燃环氧树脂复合材料在磷酸的催化作用下生成了含磷的致密炭层,氮形成不可燃的惰性气体氛围。在高温熔融状态下,复合材料形成了蓬松多孔的封闭结构,该结构阻挡热量向 EP 内部进一步扩散。N 元素热分解时产生惰性氮气,这些不可燃气体还可以带走复合材料表面的热量,降低氧浓度,并抑制分子链的热降解^[29]。

阻燃环氧树脂复合材料样品的热性能分析数据见表 2。从表可以看出:在氮气气氛下,样品 EP-0 在 600℃ 时的残炭率为 23.1%,在 800℃ 时的残炭率为 21.3%;加入 PDASP 后,样品 EP-1、EP-2、EP-3 在 600℃ 时的残炭率分别达到 26.6%、27.5%、27.8%,在 800℃ 时的残炭率分别达到 23.0%、25.6%和 26.0%。在空气气氛中,600℃ 时样品 EP-0 的残炭率仅为 10.0%,800℃ 时残炭率为 3.7%;600℃ 时样品 EP-1、EP-2 和 EP-3 的残炭率分别为 17.4%、24.9%和 27.1%,800℃ 时残炭率分别为 4.2%、6.1%和 7.5%。这表明 PDASP 的引入使环氧固化体系具有较好的碳化效果,有助于提高体系中凝固相的阻燃效果。随着 PDASP 用量的增加,磷含量也越来越高,EP/PDASP/DDS 阻燃环氧树脂复合材料的最大热损失率逐渐减小,这也证明了 PDASP 的加入确实能够降低复合材料的燃烧速率^[30]。

表 2 阻燃环氧树脂复合材料样品的热性能分析数据

样品	$w(\text{P})/\%$	温度/℃				残炭率/%			
		$T_{5\%}$	$T_{5\%}$	$T_{\max}$	$T_{\max}$	600℃	600℃	800℃	800℃
		(N ₂)	(空气)	(N ₂)	(空气)	(N ₂)	(空气)	(N ₂)	(空气)
EP-0	0	365	345	376	398	23.1	10.0	21.3	3.7
EP-1	1.38	310	310	354	332	26.6	17.4	23.0	4.2
EP-2	2.30	302	296	333	352	27.5	24.9	25.6	6.1
EP-3	3.22	296	293	323	309	27.8	27.1	26.0	7.5

注: $T_{5\%}$ 为初始分解温度; $T_{\max}$ 为最大失重温度。

2.4.2 阻燃性能

LOI<22% 时,定义为易燃材料;LOI 在 22%

~27%之间时,定义为自熄材料;LOI>27%时,定义为阻燃材料。因此,要想达到阻燃要求,材料 LOI 至少应为 27%。阻燃环氧树脂复合材料样品的阻燃性能见表 3。从表可以看出:样品 EP-0 的 LOI 仅为 20.1%;随着磷含量的增加,EP-1、EP-2 和 EP-3 的 LOI 分别增加到 26.6%、28.4% 和 30.2%;EP-2 和 EP-3 都通过 UL94 V-0 测试。由此可知,阻燃固化剂 PDASP 对复合材料具有较好的阻燃效果。

表 3 阻燃环氧树脂复合材料样品的阻燃性能

样品	$w(P)/\%$	UL94 测试	LOI/%
EP-0	0	燃烧	20.1
EP-1	1.38	V-1	26.6
EP-2	2.30	V-0	28.4
EP-3	3.22	V-0	30.2

2.4.3 力学性能

阻燃环氧树脂复合材料样品的力学性能见表 4。从表可以看出,与 EP-0 相比,添加 PDASP 的复合材料样品其力学性能明显降低。力学性能下降的宏观原因是 PDASP 在 EP 中的分散性差。从微观上看,PDASP 中磷、氮含量较高,刚性结构产生的空间位阻效应较大。在固化过程中,体系的黏度越来越大,分子间的接触也越来越困难。EP 交联密度降低,导致复合材料力学性能下降,因此复合材料的力学性能随 PDASP 用量的增加而下降。

表 4 阻燃环氧树脂复合材料样品的力学性能

样品	$w(P)/\%$	拉伸强度/MPa	抗冲击强度/(kJ·m ⁻²)
EP-0	0	65.6	6.4
EP-1	1.38	49.6	5.3
EP-2	2.30	43.5	4.8
EP-3	3.22	38.8	4.1

2.5 SEM 分析

图 6 为阻燃环氧树脂复合材料样品燃烧后残炭的 SEM 图。从图 6(a)可以看出,样品 EP-0 燃烧后表面虽然有褶皱,但是表面较为平整且无明显发泡迹象。从图 6(b)—6(d)可以看出,添加 PDASP 的复合材料样品燃烧后,残炭表面粗糙,凹凸不平,出现明显发泡现象,能较好地隔绝空气中的氧气进入基体内部与 EP 材料进一步接触,这是 N-P 协同发挥阻燃作用的结果。当复合材料受热分解时,PDASP 可以作为酸源和气源,生成的多磷酸和偏磷酸促进剂可促进基体表面的熔融和碳化,PDASP 中的部分氮可以催化体系热分解生成大量的二氧化碳、氨、氮、水蒸汽等气体。这些气体可以促进熔融

的基体表面发泡,稀释聚合物裂解后产生的可燃气体的浓度,并破坏链燃烧反应^[31-32]。同时扩散的气体还可以将基体表面热量带走,并将复合材料表面的环境温度控制在着火点以下。

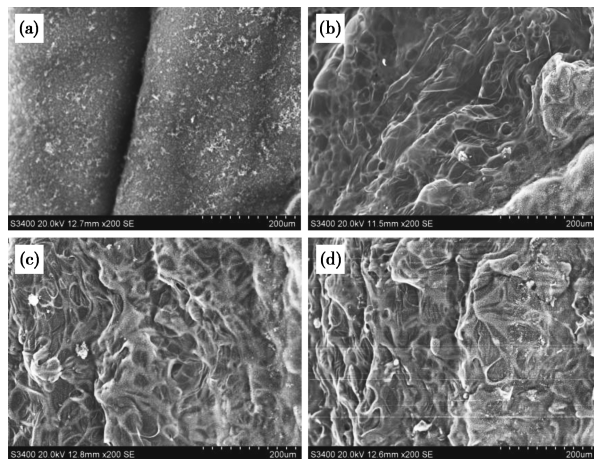


图 6 阻燃环氧树脂复合材料样品燃烧后残炭的 SEM 图

[(a)EP-0;(b)EP-1;(c)EP-2;(d)EP-3]

阻燃环氧树脂复合材料样品冲击断面的 SEM 图见图 7。从图可以看出,样品 EP-0 表面光滑平整,说明基体材料与固化剂 PDASP 分散均匀;与 EP-0 相比,添加 PDASP 后,EP-1、EP-2、EP-3 的断面粗糙,具有大量鳞片状断裂和针状空隙,表明基体材料与 PDASP 之间的粘附性差,导致阻燃剂在外力作用下发生团聚。这些团聚的颗粒与基体材料分开后,形成不同尺寸的空隙。空隙密度不均匀,表明力不平衡^[33]。因此,EP-2 出现明显的脆性断裂。

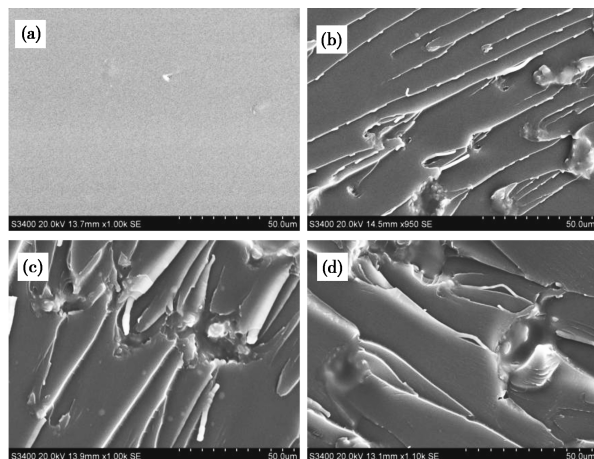


图 7 阻燃环氧树脂复合材料样品冲击断面的 SEM 图

[(a)EP-0;(b)EP-1;(c)EP-2;(d)EP-3]

3 结论

以三氯氧磷、季戊四醇和 DACH 为原料,合成

了一种新型磷-氮阻燃固化剂 PDASP。以 PDASP 和 DDS 作为固化剂制备了一系列 EP/PDASP/DDS 阻燃环氧树脂复合材料。TG 分析结果表明,添加 PDASP 后,EP 的初始降解温度有所降低,但是复合材料的残炭率随着 PDASP 用量的增加明显提高,同时阻燃效果也越来越好。当磷含量为 2.30% 时,复合材料 LOI 为 28.4%,通过了 UL-94 V0 级测试,复合材料拉伸强度为 43.5MPa,冲击强度为 4.8kJ/m²。综合分析结果表明:PDASP 的加入降低了复合材料的力学性能,但是显著提高了其阻燃性能,未来可以通过复合其他固化剂等方式提高 EP 的力学性能,因此 PDASP 是一种具有潜在应用价值的 EP 阻燃固化剂。

参考文献

- [1] Gu J W, Dang J, Wu Y L, et al. Flame-retardant thermal mechanical and dielectric properties of structural non-halogenated epoxy resin composites[J]. *Polymer Plast Tech Eng*, 2012, 51(12): 1198.
- [2] Zhang H K, Xu M J, Li B. Synthesis of a novel phosphorus-containing curing agent and its effects on the flame retardancy, thermal degradation and moisture resistance of epoxy resins[J]. *Polym Adv Technol*, 2016, 27: 860.
- [3] Ma S Q, Liu X Q, Jiang Y H, et al. Synthesis and properties of phosphorus-containing bio-based epoxy resin from itaconic acid[J]. *Science China Chemistry March*, 2014, 57(3): 379.
- [4] Weil E, Levchik S. A review of current flame retardant systems for epoxy resins[J]. *J Fire Sci*, 2004, 22: 25.
- [5] Xiong Y Q, Jiang Z J, Xie Y Y, et al. Development of a DOPO-containing melamine epoxy hardeners and its thermal and flame-retardant properties of cured products[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(6): 4352.
- [6] Che C, Wang H J, Xue Y, et al. Structure, rheological, thermal conductive and electrical insulating properties of high-performance hybrid epoxy/nanosilica/AgNWs nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 128(18): 207.
- [7] Xu Y J, Wang J, Tan Y, et al. A novel and feasible approach for one-pack flame-retardant epoxy resin with long pot life and fast curing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 30.
- [8] Yang S, Wang J, Huo S Q. Preparation and flame retardancy of a compounded epoxy resin system composed of phosphorus/nitrogen-containing active compounds[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 121: 398.
- [9] Jiao C M, Dong J, Zhang C J, et al. Synthesis and properties of a phosphate ester as curing agent in an epoxy resin system[J]. *Iran Polym J*, 2014, 23: 591.
- [10] Seema Agrawal, Anudeep Kumar Narula. Synthesis and characterization of phosphorus and siliconcontaining flame-retardant curing agents and a study of their effect on thermal properties of epoxy resins[J]. *Coat Technol Res*, 2014, 11(4): 63.
- [11] Shree Meenakshi K, Pradeep Jaya E Sudhan, Ananda Kumar S. Development and characterization of new phosphorus based flame retardant tetraglycidyl epoxy nanocomposites for aerospace application[J]. *Bull Mater Sci*, 2012, 35(2): 129.
- [12] Zhang H, Xu M, Li B. Synthesis of a novel phosphorus-containing flame retardant curing agent and its application in epoxy resins[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2016, 16(3): 2811.
- [13] Zhang H K, Xu M J, Li B. Synthesis of a novel phosphorus-containing curing agent and its effects on the flame retardancy, thermal degradation and moisture resistance of epoxy resins[J]. *Polym Adv Technol*, 2016, 27: 860.
- [14] Deng P, Liu Y, Liu S. Preparation of phosphorus-containing phenolic resin and its application in epoxy resin as a curing agent and flame retardant[J]. *Polym Adv Technol*, 2018, 29(4): 1294.
- [15] Mao W, Li S H, Yang S C, et al. Preparation of a flame-retardant epoxy curing agent based on castor oil and study on the curing reaction kinetics[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 130(3): 2113.
- [16] Xie C, Zeng B R, Gao H. Improving thermal and flame-retardant properties of epoxy resins by a novel reactive phosphorus-containing curing agent[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2014, 54: 1192.
- [17] Pan M, Zhang C L, Zhai X J, et al. Effect of hexaphenoxycyclotriphosphazene combined with octapropylglycidylether polyhedral oligomeric silsesquioxane on thermal stability and flame retardancy of epoxy resin[J]. *High Performance Polymers*, 2014, 26(7): 744.
- [18] Gu J W, Dang J, Wu Y L, et al. Flame-retardant, thermal, mechanical and dielectric properties of structural non-halogenated epoxy resin composites[J]. *Polymer Plastics Technology and Engineering*, 2012, 51: 1198.
- [19] Luo Q Q, Yuan Y C, Dong C L, et al. Intumescent flame retardancy of a DGEBA epoxy resin based on 5,10-dihydro-phosphazene-10-oxide[J]. *The Royal Society of Chemistry*, 2015, 5: 68476.
- [20] Jirasutsakul I, Paosawatyanong B, Bhanthumnavin W. Flame-retarding epoxy resin films by curing with organophosphorus containing diamine[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(1): 47.
- [21] Zhao W, Liu J, Peng H, et al. Synthesis of a novel PEPA-substituted polyphosphoramidate with high char residues and its performance as an intumescent flame retardant for epoxy resins[J]. *Polym Degrad Stab*, 2015, 118: 120.
- [22] Liang B, Wang G, Hong X D, et al. Synthesis and properties of a new halogen-free flame-retardant epoxy resin curing agent[J]. *High Performance Polymers*, 2016, 28(1): 110.
- [23] Wang Z G, Liang B. Synthesis and properties of phosphorus and nitrogen containing intumescent flame-retardant curing agent for epoxy resin[J]. *Plastics Rubber and Composites*, 2018, 47(7): 306.