

环三磷腈衍生物在环氧树脂阻燃方面的应用

于永建 李 玲* 段宪法

(中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

摘 要 磷腈类阻燃剂对聚合物具有良好的阻燃效果,其中六氯环三磷腈作为第二代磷氮膨胀型阻燃剂,因为具有优异的分子结构设计特性,人们基于其衍生物对聚合物阻燃进行了大量的研究。通过对比不同种类六氯环三磷腈衍生物对环氧树脂及其复合材料阻燃性能的影响,发现六氯环三磷腈衍生物对环氧树脂具有优异的阻燃性。

关键词 六氯环三磷腈衍生物,环氧树脂,阻燃

Application of hexachlorocyclotriphosphazene derivative in flame retardant of epoxy resin

Yu Yongjian Li Ling Duan Xianfa

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract Phosphonitrilic-based flame retardants have good flame retardant effect on the polymer. Now hexachlorocyclotriphosphazene(HCCP) as a second generation of phosphorus-nitrogen intumescent flameretardant, due to it has excellent molecular structural design characteristics, and people has been done a lot of research based on its derivative. The effects of different kinds of HCCP derivatives on the flame retardant of epoxy resin and its composite were introduced. The results showed that HCCP derivatives had good flame retardant to epoxy resin.

Key words hexachlorocyclotriphosphazene, epoxy resin, flame retardant

环氧树脂(EP)属于热固性材料,在复合材料中也有着重要的应用。因为具有各种理想的性能,如机械强度高、尺寸稳定性好、湿润能力好,以及优异的耐化学性和低固化收缩率等,因而被广泛地应用于商业、建筑、电子及航天航空等领域^[1]。但环氧树脂的氧指数只有 19.8,易燃并且离火后不自熄,这些缺点给环氧树脂行业及人们的生活带来巨大的威胁,所以环氧树脂的阻燃研究方兴未艾。

传统的环氧树脂阻燃剂含有大量的卤元素,因为卤素对环境和人们生活有着极大的危害,含卤阻燃剂逐渐被禁止使用。目前大量使用的是含磷阻燃剂,第一代磷氮膨胀环氧树脂阻燃剂已经商品化;磷腈具有无卤、阻燃效率高、低烟,燃烧时不产生有毒气体和腐蚀性气体等优点被认为是第二代磷氮系膨胀阻燃剂,是今后阻燃剂的发展方向^[2-5]。

六氯环三磷腈具有特殊的分子结构,如图 1 所示,其结构中的磷氮骨架存在着共轭效应,化学结构稳定,不易开环,这使得环三磷腈化合物具有优异的热稳定性;其次,磷、氮元素具有协同作用,含环三磷

腈的聚合物在高温降解过程中吸收热量,并在聚合物表面形成非挥发性的保护膜以隔绝空气,同时释放出的无毒、无腐蚀性的不可燃气体稀释氧气和可燃性裂解气体,从而达到阻燃效果;最后,六氯环三磷腈分子结构上含有化学活泼性的氯原子,容易被多种亲核试剂取代,因此可以对其进行分子设计,合成含有不同基团的环三磷腈化合物,使其更加方便灵活地运用于材料中^[6]。

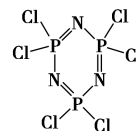


图 1 六氯环三磷腈的结构示意图

1 基于六氯环三磷腈衍生物在环氧树脂阻燃方面的应用

1.1 六氯环三磷腈-对羟基苯甲醛衍生物

Xu 等^[7]利用六氯环三磷腈、对羟基苯甲醛合成了环氧树脂阻燃剂 HHPCP,其结构式如图 2 所示。

作者简介:于永建(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为环氧树脂阻燃及其复合材料的制备与研究。

联系人:李玲(1965-),女,副教授,硕士生导师,主要从事先进复合材料、高性能聚合物材料、医用复合材料,高温轻质高强复合材料的研究。

将其与环氧树脂 E-44、纳米蒙脱土混合(nMMT),用乙二胺固化得到 HHPCP-EP 环氧树脂复合材料,然后制样进行阻燃性能测试。实验发现,当 HHPCP 质量分数为 7.5% 时,HHPCP-EP 的极限氧指数(LOI)为 26,在此基础上,加入质量分数为 1% 的 nMMT,EP-7.5% HHPCP 的 LOI 值提高到 27.5。由热重分析(TG)结果分析得知,EP-7.5% HHPCP 与 EP-7.5% HHPCP-1% nMMT 的热稳定性均得到提高。热重-质谱(TG-MS)和 FT-IR 结果表明,HHPCP 的分解首先是分子间脱水,然后是 HHPCP 的 P-N 六原子环在 470~560℃ 下分解,生成含有氮元素的气体,从而挥发成气相。

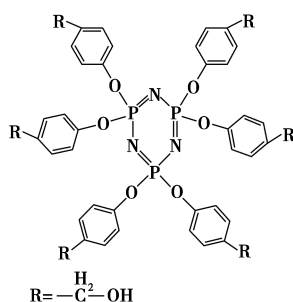


图2 HHPCP 的结构示意图

Liu 等^[8]利用六氯环三磷腈、对羟基苯甲醛、双酚 A 环氧树脂(DGEBA)合成了一种环磷腈基环氧树脂(PN-EP),分别用 4,4-二氨基二苯甲烷(DDM)、均苯四酸二酐(PMDA)、双氰胺(DICY)与酚醛为固化剂对其进行固化,然后制样进行性能测试。结果发现,PN-EP 相较于双酚 A 环氧树脂具有较高的玻璃化转变温度和热分解温度。阻燃性能方面除了 DDM 固化的 PN-EP 的 UL-94 燃烧等级为 V-1 级别外,用酚醛、PMDA、DICY 固化的 PN-EP 的 LOI 值达到 30 以上,UL-94 燃烧等级均为 V-0 级别。

同样,Xu 等^[9]以六氯环三磷腈、对羟基苯甲醛和环氧氯丙烷为原料合成了一种环磷腈基环氧树脂 CTP-EP,分别用 DDM、4,4-二氨基二苯砒(DDS)和间苯基-烯二胺(mPDA)固化并制样进行阻燃性能测试。结果表明,所有固化的 CTP-EP 的 LOI 值均在 30 以上,UL-94 燃烧等级均为 V-0 级别。锥形量热仪测试显示,其放热速率、总放热量、烟生产速率和总产热量相比于双酚 A 环氧树脂均显著下降。热重分析-红外光谱(TG-IR)测试结果表明,CTP-EP 的磷腈促进基体在降解过程中较早的形成焦炭层,从而延缓了其释放热解气体,提高了 CTP-EP 在高温下的热稳定性。扫描电子显微镜(SEM)观

察结果表明,CTP-EP 中的磷腈基团能够明显促进炭层形成了膨胀、致密、稳定的结构,增强了燃烧过程中基体的阻燃性。

Qian 等^[10]利用六氯环三磷腈、对羟基苯甲醛和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂-10-氧化物(DOPO),合成了环氧树脂阻燃剂 HAP-DOPO。再将其与双酚 A 环氧树脂混合,用 DDM 固化后制样进行阻燃性能测试。将其与传统的 DOPO-DGEBA 和 ODOPB-DGEBA 热固性材料阻燃性能进行比较,发现虽然三者的 UL-94 燃烧等级均为 V-0 级别,但 HAP-DOPO/DGEBA 热固性材料的玻璃化转变温度更高。在三者磷质量分数均为 1.2% 的情况下,HAP-DOPO/DGEBA 热固性材料燃烧时热释放速率更低,可形成焦炭含量更高的炭层,阻燃效率更好。

Xu 等^[11]利用六氯环三磷腈、对羟基苯甲醛,4-氨基苯酚和 DOPO,合成了一种新型的环氧树脂阻燃剂 CTP-DOPO。将其与双酚 A 环氧树脂混合,用 DDM 固化后制样进行阻燃性能测试。当 CTP-DOPO 质量分数为 10.6%,此时热固性环氧树脂中磷的质量分数仅为 1.1%,LOI 值达到 36.6,UL-94 燃烧等级为 V-0 级别。对其进行锥形量热仪的测试,相较于双酚 A 环氧树脂,其生成热总量、热释放速率、生烟总量和生烟速率均明显下降。TG-IR 结果表明,当环氧树脂在高温下时,引入 CTP-DOPO 的环氧树脂基质提前分解和炭化,这促进了更高的残留炭和热稳定性。SEM 结果表明,CTP-DOPO 显然促进了更加致密的炭层的形成,其在燃烧过程中增强了 DGEBA 基质的阻燃性,保护物质免于进一步降解和燃烧。

1.2 六氯环三磷腈-双酚型衍生物

Liu 等^[12]以六氯环三磷腈、双酚 A 和环氧氯丙醇合成了一种新型环磷腈基环氧树脂(PN-EPC),将其与双酚 A 环氧树脂共混并通过 DICY、DDM 和甲基四氢邻苯二甲酸酐(MeTHPA)固化剂进行固化,制样进行阻燃性能测试。结果发现,当 PN-EPC 的质量分数为 20% 时,所有固化的 PN-EPC/DGEBA 的 LOI 值均达到 30 以上,UL-94 燃烧等级均为 V-0 级别。

Zhao 等^[13]以六氯环三磷腈、双酚 A 和苯胺合成了一种环氧树脂阻燃剂(BPA-BPP),将其与 DGEBA 混合,用 DDM 进行固化,制样进行阻燃性能测试。结果表明,当 BPA-BPP 的质量分数为 9% 时,BPA-BPP/DGEBA 的 LOI 值达到 28.7,UL-94

燃烧等级达到 V-1 级别。通过锥形量热仪的测试发现,相比于 DGEBA, BPA-BPP/DGEBA 的放热速率、总的放热量、生烟速率等指标均显著下降。同样, Liang 等^[14]以六氯环三磷腈、双酚 S 和苯胺合成了环氧树脂阻燃剂 BPS-BPP。将其与 DGEBA 混合,用 DDM 进行固化,制样进行阻燃性能测试。结果表明,当 BPS-BPP 的质量分数为 9% 时, BPS-BPP/DGEBA 的 LOI 值达到 29.7, UL-94 燃烧等级达到 V-1 级别。通过锥形量热仪的测试发现,相比于 DGEBA, BPS-BPP/DGEBA 的放热速率、总的放热量、生烟速率等指标显著下降。

Liu 等^[15]以六氯环三磷腈、双酚 S 和环氧氯丙烷合成了磷腈基环氧树脂(CPEP),将其与 DGEBA 混合,用 DDM 进行固化,进行阻燃性能测试。结果表明,相比于 DGEBA, CPEP/DGEBA 具有更好的热稳定性和更高的焦炭含量。当 CPEP 与 DGEBA 的混合质量比为 1:1 时,其 UL-94 燃烧等级达到 V-0 级别。

Bai 等^[16]利用六氯环三磷腈、双酚 A、苯酚和环氧氯丙烷合成了一种新型的磷腈基环氧树脂,用 DICY、DDM 和酚醛分别对其进行固化,制样进行阻燃性能测试。结果表明,此种环氧树脂具有较高的玻璃化转变温度,更好的热稳定性和焦炭产量。用 DICY、DDM 和酚醛固化的所有样品的 LOI 值达均在 30 以上, UL-94 燃烧等级均为 V-0 级别,表明这种环氧树脂具有较高的阻燃效率。

1.3 六氯环三磷腈-硅基衍生物

Kang 等^[17]利用六氯环三磷腈、烯丙基溴、镁、三甲氧基硅烷和缩水甘油合成了一种新型的环磷腈-硅基环氧树脂(HGPP),将其与 DGEBA 混合,用 DDS 固化,进行阻燃性能测试。结果表明 HGPP/DGEBA 的热稳定性得到提高,具有较高的残炭量;当 HGPP 的质量分数为 10% 时,其 LOI 值为 30.3;当 HGPP 的质量分数为 15% 时,其 LOI 值为 32.1,显示出了良好的阻燃效果。

Kawahara 等^[18-19]将六氯环三磷腈、3-氨基丙基三氧乙基硅烷和二(4-氨基苯氧基)苯基氧化磷(BAPPO)连接到纳米二氧化硅表面,制备含活波氨基的无机-有机复合型阻燃剂 Si-PH-BAPPO。含 5% 该复合阻燃剂的环氧树脂经 DDS 固化,其 LOI 值达到 27.5。

1.4 六氯环三磷腈-碳纳米管衍生物

Gu 等^[20]利用六氯环三磷腈、双酚 S 和环氧氯丙烷制备出了表面被环氧基团包裹着的碳纳米管

(EPPZTs),将其用超声波均匀分散在环氧树脂中,并用 DDM 固化。测试分析发现,质量分数为 0.1% 的 EPPZTs 能够显著提高环氧树脂的热稳定性和残炭含量,阻燃效果较好。

Qiu 等^[21]先将六氯环三磷腈、双酚 S 连接到碳纳米管上,再与磷酰氯、OPO 反应,制备得到 DOPO 包裹着的聚磷腈碳纳米管(FR@PZS)。含 3% FR@PZS 的环氧树脂经 DDM 固化, TG 分析发现,其热稳定性得到了明显提高。量热仪分析得峰值放热率(PHRR)由 46% 下降到 27.1%,放热速率、总的放热量、生烟速率等指标显著下降。TG-IR 分析表明,在引入 FR@PZS 后,来自 EP 的有毒 CO 和其他挥发性产物的产率明显降低,也意味着烟雾毒性降低,表明其具有良好的阻燃性。

Ma 等^[22]先将六氯环三磷腈、对羟基苯甲酸乙酯进行反应,然后将其嫁接在多壁碳纳米管上(MWNT)上,得到六氯环三磷腈附着在多壁碳纳米管的阻燃剂(MWNT-HCPCP),并将其与环氧树脂固化。TG 分析得知,当只加入 MWNT 时, MWNT/EP 的热稳定性相较于 EP 有所下降,但 MWNT-HCPCP/EP 的热稳定性得到了提高,甚至优于 EP。当 MWNT-HCPCP 在环氧树脂中的质量分数由 0.5% 提高到 5% 时,其 LOI 值由 20.5 提高到 23.8。量热仪测试结果显示,其生烟密度得到了显著下降,表明 MWNT-HCPCP 具有良好的阻燃性。

1.5 六氯环三磷腈-苯酚基衍生物

Pan 等^[23]用六氯环三磷腈、苯酚合成了环氧树脂阻燃剂(HPCTP),将其与环氧树脂 DGEBA 混合,用 DDM 固化进行阻燃测试。当 HPCTP 的质量分数为 5% 时, HPCTP/EP 的 UL-94 燃烧等级就达到了 V-0 级别。进行量热仪的测试发现, HPCTP/EP 的热释放速率、总的产热量、峰值放热速率及平均热释放速率均显著下降,并且当 HPCTP 的质量分数为 15% 时,这些指标降幅达到最大。SEM 结果表明, HPCTP 在燃烧过程中促进了保护性炭层的形成,并作为热固性材料屏障防止了热和氧扩散。

Sun 等^[24]利用六氯环三磷腈、苯酚和乙二胺合成了一种新型环氧树脂阻燃剂,将其与环氧树脂 DGEBA 混合,分别用 DDM、DDS 和酚醛进行固化。阻燃测试结果表明,3 种不同固化剂固化的样品 LOI 值均在 30 以上, UL-94 燃烧等级均为 V-0 级别,并且燃烧物无滴落,离火 7s 秒后自熄,表现出优

异的阻燃性能。

1.6 六氯环三磷腈其他类型衍生物

Yang 等^[25]利用六氯环三磷腈和 *N*-苯基马来酰亚胺合成了环氧树脂阻燃剂 HMCP, 将其与环氧树脂 DGEBA 混合, 用 DDS 固化制样进行阻燃性能测试。当 HMCP 的质量分数为 17% 时, 热固性材料的磷含量仅为 1.25%, 其 LOI 值达到了 36.5, UL-94 燃烧等级达到 V-0 级别。量热仪测试发现, 相比于纯 EP, HMCP/EP 的放热分峰值速率和平均放热速率分别下降了 71% 和 32.2%。通过气相色谱/质谱 (Py-GC/MS) 分析得, HMCP 分解形成含磷化合物促进了聚合相中 EP 基体的炭化, 释放出的 PO₂ 和苯氧基自由基对气相具有淬火作用。具有高抗氧化性的炭层表现出表面更密封的结构, 起到了保护炭层的作用。淬火效果和炭层的屏障作用赋予其优异的阻燃性。

Liu 等^[26]利用六氯环三磷腈、乙二胺合成了一种环氧树脂阻燃剂 TEDCP, 将其与环氧树脂 DGEBA 混合, 固化并测试其阻燃性能。当 TEDCP 质量分数为 25% 时, 环氧树脂的 LOI 值达到 29.7, UL-94 燃烧等级为 V-1 级别; 当 TEDCP 的质量分数为 30% 时, 其 LOI 值达到 31.5, UL-94 燃烧等级为 V-0 级别; 当 TEDCP 的质量分数为 35% 时, 其 LOI 值达到 33.6, UL-94 燃烧等级为 V-0 级别。

You 等^[27]用六氯环三磷腈、4-羟基苯甲酸乙酯、环氧氯丙烷等原料合成了一种磷腈基环氧树脂 (HGCP), 对其分别用 DDM、DDS 和 DICY 进行固化。所得到的 3 种固化 HGCP 的 LOI 值均在 30 以上, UL-94 燃烧等级为 V-0 级别, 并且都具有较高的残炭量, 其中用 DDS 固化的 HGCP LOI 值达到了 35, DICY 固化的 HGCP 其残炭含量最高达到了 60%。此外, 燃烧时生烟量也均显著下降, 并且 DDS 体系的生烟量最少。

2 结语与展望

六氯环三磷腈作为第二代磷氮膨胀阻燃剂, 以其独特的结构和可进行灵活分子设计的性质引起了研究者的极大兴趣, 在织物、聚氨酯、环氧树脂、PET、ABS 等高分子材料阻燃方面都可见其身影。六氯环三磷腈既可以设计为环氧树脂的阻燃剂, 又可以基于其设计为磷腈基环氧树脂。硼作为阻燃剂的一大种类, 关于六氯环三磷腈-硼基阻燃剂的研究鲜有报道, 可作为今后研究的一个方向, 阻燃的微胶囊化亦可以同六氯环三磷腈协同作用进行研究。随

着人类面临的环境问题越来越多, 研究六氯环三磷腈生物基环氧树脂或环氧树脂阻燃剂也是未来的研究方向。

参考文献

- [1] Paluvai N R, Mohanty S, Nayak S K. Synthesis and modifications of epoxy resins and their composites: a review[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2014, 53 (16): 1723-1758.
- [2] Qian L J, Ye L J, Xu G Z, et al. The non-halogen flame retardant epoxy resin based on a novel compound with phosphaphenanthrene and cyclotriphosphazene double functional groups[J]. Polymer Degradation & Stability, 2011, 96 (6): 1118-1124.
- [3] Gouri M E, Bachiri A E, Hegazi S E, et al. A phosphazene compound multipurpose application-Composite material precursor and reactive flame retardant for epoxy resin materials[J]. Journal of Materials & Environmental Science, 2011, 2 (4).
- [4] Liu H, Wang X, Wu D. Preparation, isothermal kinetics, and performance of a novel epoxy thermosetting system based on phosphazene-cyclomatrix network for halogen-free flame retardancy and high thermal stability[J]. Thermochimica Acta, 2015, 607: 60-73.
- [5] Qian L, Ye L, Qiu Y, et al. Thermal degradation behavior of the compound containing phosphaphenanthrene and phosphazene groups and its flame retardant mechanism on epoxy resin[J]. Polymer, 2011, 52(24): 5486-5493.
- [6] 蒋立, 丁斌, 郝凤岭, 等. 环三磷腈类阻燃剂的研究现状[J]. 印染助剂, 2017, 34(4): 6-11.
- [7] Xu J, He Z, Wu W, et al. Study of thermal properties of flame retardant epoxy resin treated with hexakis[p-(hydroxymethyl) phenoxy] cyclotriphosphazene[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2013, 114(3): 1341-1350.
- [8] Liu R, Wang X. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin[J]. Polymer Degradation & Stability, 2009, 94(4): 617-624.
- [9] Xu G R, Xu M J, Li B. Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance[J]. Polymer Degradation & Stability, 2014, 109(109): 240-248.
- [10] Qian L J, Ye L J, Xu G Z, et al. The non-halogen flame retardant epoxy resin based on a novel compound with phosphaphenanthrene and cyclotriphosphazene double functional groups[J]. Polymer Degradation & Stability, 2011, 96 (6): 1118-1124.
- [11] 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 &

- Stability, 2016, 123: 105-114.
- [12] Liu H, Wang X, Wu D. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems: synthesis, curing behaviors, and flame retardancy[J]. Polymer Degradation & Stability, 2014, 103(1): 96-112.
- [13] Zhao B, Liang W J, Wang J S, et al. Synthesis of a novel bridged-cyclotriphosphazene flame retardant and its application in epoxy resin[J]. Polymer Degradation & Stability, 2016, 133: 162-173.
- [14] Liang W J, Zhao B, Zhao P H, et al. Bisphenol-S bridged penta (anilino)cyclotriphosphazene and its application in epoxy resins: synthesis, thermal degradation, and flame retardancy[J]. Polymer Degradation & Stability, 2017, 135: 140-151.
- [15] Liu F F, Hao W, Huang X B, et al. Preparation and properties of novel inherent flame-retardant cyclotriphosphazene-containing epoxy resins[J]. Journal of Macromolecular Science Part B, 2010, 49(5): 1002-1011.
- [16] Bai Y, Wang X, Wu D. Novel cycloliner cyclotriphosphazene-linked epoxy resin for halogen-free fire resistance: synthesis, characterization, and flammability characteristics[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(46): 15064-15074.
- [17] Kang N, Du Z, Li H, et al. Synthesis and characterization of P/Si flame retardant and its application in epoxy systems[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(10): 1329-1334.
- [18] Yamauchi T, Yuuki A, Wei G, et al. Immobilization of flame retardant onto silica nanoparticle surface and properties of epoxy resin filled with the flame retardant-immobilized silica[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2010, 47(22): 6145-6152.
- [19] Kawahara T, Yuuki A, Hashimoto K, et al. Immobilization of flame-retardant onto silica nanoparticle surface and properties of epoxy resin filled with the flame-retardant-immobilized silica (2)[J]. Reactive & Functional Polymers, 2013, 73(3): 613-618.
- [20] Gu X, Huang X, Wei H, et al. Synthesis of novel epoxy-group modified phosphazene-containing nanotube and its reinforcing effect in epoxy resin[J]. European Polymer Journal, 2011, 47(5): 903-910.
- [21] Qiu S, Wang X, Yu B, et al. Flame-retardant-wrapped polyphosphazene nanotubes: a novel strategy for enhancing the flame retardancy and smoke toxicity suppression of epoxy resins[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 325: 327.
- [22] Ma H, Zhao L, Liu J, et al. Functionalizing carbon nanotubes by grafting cyclotriphosphazene derivative to improve both mechanical strength and flame retardancy[J]. Polymer Composites, 2015, 35(11): 2187-2193.
- [23] Pan M, Huang R, Wang T, et al. Preparation and properties of epoxy resin composites containing hexaphenoxycyclotriphosphazene[J]. High Performance Polymers, 2014, 26(1): 114-121.
- [24] Sun J, Wang X, Wu D. Novel spirocyclic phosphazene-based epoxy resin for halogen-free fire resistance: synthesis, curing behaviors, and flammability characteristics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(8): 4047.
- [25] Yang S, Wang J, Huo S, et al. Synthesis of a phosphorus/nitrogen-containing compound based on maleimide and cyclotriphosphazene and its flame-retardant mechanism on epoxy resin[J]. Polymer Degradation & Stability, 2016, 126: 9-16.
- [26] Liu H, Wang X, Wu D. Preparation, isothermal kinetics, and performance of a novel epoxy thermosetting system based on phosphazene-cyclomatrix network for halogen-free flame retardancy and high thermal stability[J]. Thermochimica Acta, 2015, 607: 60-73.
- [27] You G Y, Cai Z, Peng H, et al. A well-defined cyclotriphosphazene-based epoxy monomer and its application as a novel epoxy resin: synthesis, curing behaviors, and flame retardancy[J]. Phosphorus Sulfur & Silicon & the Related Elements, 2014, 189(4): 541-550.

收稿日期: 2018-04-16

(上接第 229 页)

- [22] Gao T T, Li Z W, Yu L G, et al. Preparation of zinc hydroxystannate nanocomposites coated by organophosphorus and investigation of their effect on mechanical properties and flame retardancy of poly(vinyl chloride)[J]. RSC Advances, 2015, 5(120): 99291-99298.
- [23] Qu H, Wu W, Xie J, et al. Zinc hydroxystannate-coated metal hydroxides as flame retardant and smoke suppression for flexible poly(vinyl chloride)[J]. Fire & Materials, 2010, 33(4): 201-210.
- [24] Wang C Z, Wu W H, Ye X, et al. Zinc hydroxystannate-coated mineral grade $Mg(OH)_2$ as flame-retardant and smoke suppression for flexible PVC[J]. Advanced Materials Research, 2013, 652-654(s20-21): 481-484.
- [25] 苍琼, 李锦春, 任强, 等. 羟基锡酸锌包覆埃洛石对 PVC/ABS 共混物阻燃性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(1): 88-92.
- [26] Liu X, Wu W, Qi Y, et al. Synthesis of a hybrid zinc hydroxystannate/reduction graphene oxide as a flame retardant and smoke suppressant of epoxy resin[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2016, 126(2): 1-7.
- [27] 张予东, 李宾杰, 徐翔民, 等. 纳米 $ZnSn(OH)_6$ 对软质 PVC 阻燃和抑烟性能的影响[J]. 应用化学, 2007, 24(3): 286-290.
- [28] 高婷婷. 羟基锡酸锌基纳米杂化阻燃剂的制备及其在聚合物中阻燃性能的研究[D]. 郑州: 河南大学, 2016.
- [29] 李志伟, 黄永山, 李小红, 等. 一种新型 ZHS-MF 复合阻燃剂的制备及其在软质 PVC 中的应用[J]. 复合材料学报, 2013, 30(4): 29-34.

收稿日期: 2017-12-19