

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.02.021

新型有机磷-氮协同阻燃剂的合成与应用

娄帅¹, 仲柿成¹, 谭榆斌¹, 武文斌², 王彦林¹

(1. 苏州科技大学化学与生命科学学院, 江苏苏州 215009; 2. 苏州科技大学天平学院, 江苏苏州 215011)

摘要:以三聚氰胺钠盐和苯基磷酰二氯为原料,合成了新型有机磷-氮阻燃剂苯基磷酰二三聚氰胺(PPBM)。最佳合成工艺为:氮气保护下,三聚氰胺钠盐和苯基磷酰二氯的物质的量比为2.1:1,三聚氰胺钠盐溶解于四氯化碳后,苯基磷酰二氯缓慢滴入,75℃下反应6h后加蒸馏水反应1h,抽滤,蒸馏水洗涤,干燥,收率为92.4%。傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱的表征结果显示合成产物与目标化合物PPBM结构一致,热重-差热分析结果表明,PPBM具有良好的热稳定性和较高的残炭率。将PPBM应用于886A不饱和聚酯树脂中,垂直燃烧测试、极限氧指数测定的结果表明,PPBM具有较好的膨胀成炭性和优良的阻燃效果。通过燃烧后残炭的扫描电子显微镜表征分析了PPBM的阻燃机理,同时也进一步证明了PPBM具有良好的磷-氮协同增效阻燃性能。

关键词:磷-氮协同阻燃剂;三聚氰胺钠盐;苯基磷酰二氯;苯基磷酰二三聚氰胺;膨胀成炭

中图分类号: TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)02-0139-06

Synthesis and Application of A Novel Organic P-N Synergistic Flame Retardant

Lou Shuai¹, Zhong Shicheng¹, Tan Yubin¹, Wu Wenbin², Wang Yanlin¹

(1. School of Chemistry and Life Sciences, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China;

2. TianPing College of Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, China)

Abstract : A novel organic phosphorus-nitrogen flame retardant phenylphosphonic bismelamine (PPBM) was synthesized using phenylphosphonic dichloride and sodium melamine as raw materials. The optimum synthesis process is as follows: under nitrogen protection, the molar ratio of sodium melamine and phenylphosphonic dichloride is 2.1:1, phenylphosphonic dichloride is slowly dropped after sodium melamine is dissolved in carbon tetrachloride and they are reacted at 75 °C for 6 h, then reacted with adding distilled water for 1 h, and then the synthesized product is filtered, finally washed with distilled water and dried, the yield is 92.4%. The product was characterized by FTIR and ¹H NMR. The characterization results show that the product has the same structure with the target compound PPBM, and the thermal analysis shows that the product has good thermal stability and high carbon residue. The product was applied to 886A unsaturated polyester resin, the results of the vertical flammability, limiting oxygen index test show that phenylphosphonic bismelamine has good expansion charring property and flame retardancy effect. The flame retardant mechanism of the product was analyzed by SEM characterization of the carbon residue after combustion, the results further prove that the product has good phosphorus-nitrogen synergistic flame retardancy effect.

Keywords : phosphorus-nitrogen synergistic flame retardant ; sodium melamine ; phenylphosphonic dichloride ; phenylphosphonic bismelamine ; expansion charring

阻燃材料广泛应用于生产生活、高新技术等各个领域^[1-3]。目前传统阻燃材料与资源、环保、生态等问题之间的矛盾^[4-5]日益凸显,阻燃剂产业面临严峻的挑战,绿色环保^[6]、新型高效^[7-9]、无毒低毒^[10-11]阻

燃剂早已成为研究热点。其中,磷-氮系阻燃剂^[12]的研发和应用较多,如刘治国等^[13]合成的O-(2,4,6-三溴苯基)磷酸三聚氰胺盐(Ⅲ)和O,O-二(2,4,6-三溴苯基)磷酸三聚氰胺盐(Ⅳ)具有良好的协同阻燃效

基金项目: 2021年苏州科技大学校级通识教育任选课项目(2021TSY-31)

通信作者: 娄帅,实验师,主要从事有机高分子合成和阻燃材料的开发研究

收稿日期: 2022-11-21

引用格式: 娄帅,仲柿成,谭榆斌,等.新型有机磷-氮协同阻燃剂的合成与应用[J].工程塑料应用,2023,51(2):139-144.

Lou Shuai, Zhong Shicheng, Tan Yubin, et al. Synthesis and application of a novel organic P-N synergistic flame retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(2): 139-144.

果;吕强^[14]合成的焦磷酸哌嗪类阻燃剂(FR-1420)对聚乳酸(PLA)表现出优异的阻燃性能;张振环等^[15]将合成的焦磷酸哌嗪与二,三聚氰胺焦磷酸盐、季戊四醇等复配制得复配阻燃剂,在尼龙与聚丙烯材料中具有较好的阻燃性能。尽管上述三聚氰胺磷酸盐、三聚氰胺焦磷酸盐等有机磷-氮阻燃剂的阻燃性能优异,但由于其盐键离子的化合物结构,使得它们很容易电离,这就导致了它们在实际应用中容易迁移、吸湿和持久性差。为弥补上述有机磷-氮阻燃剂的不足,笔者所在课题组以三聚氰胺钠盐为原料合成有机磷-氮阻燃剂时,在阻燃剂化合物分子结构的设计中,改变以往的盐键离子结构,将其转变为稳定的共价键结构,从而克服上述离子键带来的弊端,并保证了优良的磷-氮协同阻燃性能,以满足市场更高的应用需求。

笔者以三聚氰胺钠盐和苯基磷酰二氯为原料,合成了一种新型有机磷-氮阻燃剂——苯基磷酰二,三聚氰胺(PPBM),该化合物为酰胺结构,磷、氮以共价键相结合,结构稳定,合成工艺简单,成本低;产物分子中含有磷氮两种阻燃元素,有效阻燃元素含量高达53.21%,具有阻燃效能高、膨胀成炭性好,极性适中与材料的融合性好,应用范围广等优点。探讨了PPBM的最佳合成工艺,并研究了PPBM阻燃不饱和聚酯树脂的阻燃性能,为PPBM的合成与应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

蒸馏水、三聚氰胺钠盐:自制;

四氯化碳、苯基磷酰二氯、1,4-二氧六环:分析纯,上海里特化工科技有限公司;

1,2-二氯乙烷、三氯甲烷:分析纯,广州市江顺化工科技有限公司;

886A 不饱和聚酯树脂、过氧化-2-丁酮:化学纯,江苏省江阴市前进化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

极限氧指数(LOI)测定仪:HC-2型,济南仪斯特试验仪器设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:FT-IR 6600型,江苏天瑞仪器股份有限公司;

水平垂直燃烧试验仪:CZF-3型,上海元淮仪器设备有限公司;

核磁共振波谱仪:AVANC III HD 400 MHz,瑞

士Bruker公司;

综合热重(TG)分析仪:BC-S-1100型,天津百川仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Phenom Pro型,复纳科学仪器(上海)有限公司。

1.3 有机磷-氮阻燃剂 PPBM 的合成

室温、氮气保护下,在装有搅拌及回流装置的500 mL 的四口烧瓶中加入220 mL 四氯化碳及31.10 g (0.21 mol)干燥的三聚氰胺钠盐,滴液漏斗中加入19.50 g (0.10 mol)苯基磷酰二氯并于30 min内滴加完毕,升温至75℃,回流反应6 h后停止加热,待反应瓶内温度降至30℃后,抽滤,滤饼中加入30 mL 蒸馏水,搅拌1 h使氯化钠全部溶解,抽滤,滤饼用75 mL 蒸馏水洗涤三次,真空干燥后得到白色晶体PPBM,收率为92.4%。PPBM的合成路线如图1所示。

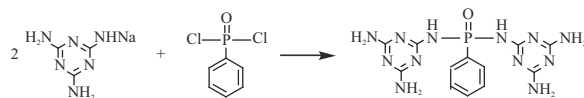


图1 PPBM的合成路线

1.4 PPBM 阻燃 886A 不饱和聚酯树脂试样的制备

将产物PPBM按照不同的质量分数添加到886A 不饱和聚酯树脂中,然后加入固化引发剂过氧化-2-丁酮,搅拌混匀,超声排出气泡后,倒入放有玻璃纤维布作内衬的模具中,待固化后,制成尺寸均为15 cm×1.0 cm×0.3 cm的4种标准样条。按照PPBM的质量分数的不同,4种试样分别命名为:886A/PPBM-0, 886A/PPBM-10, 886A/PPBM-20 和 886A/PPBM-25,具体配方见表1。

表1 PPBM 阻燃 886A 不饱和聚酯树脂试样各组分质量分数 %

组 分	阻燃试样			
	886A/ PPBM-0	886A/ PPBM-10	886A/ PPBM-20	886A/ PPBM-25
PPBM	0	10	20	25
886A	99.8	89.8	79.8	74.8
过氧化-2-丁酮	0.2	0.2	0.2	0.2

1.5 性能测试与表征

通过FTIR表征合成产物结构,将1%的产物与溴化钾混匀研磨后压片制样进行测定;

通过核磁共振氢谱(¹H NMR)表征进一步确定产物结构,将样品溶解于氘代二甲亚砜(DMSO-D₆)后测试;

利用TG-差热分析(DTA)考察产物的热稳定性,氮气保护,样品质量为10 mg,升温速率为10℃/

min,测试范围为室温至800℃;

LOI按照GB/T2406.1-2008测试;

垂直燃烧测定按照ASTM D3801-2010进行;

采用SEM观察阻燃样条燃烧后残炭的形貌,使用金钼合金薄层溅射法制样。

2 结果与讨论

2.1 合成PPBM工艺条件的确定

(1) 溶剂对PPBM收率的影响。

研究表明,1,2-二氯乙烷、四氯化碳、三氯甲烷和1,4-二氧六环对三聚氰胺钠盐均有较好的溶解性,苯基磷酰二氯和三聚氰胺钠盐的物质的量比为1:2,分别以1,2-二氯乙烷、四氯化碳、三氯甲烷和1,4-二氧六环为溶剂,60℃下回流反应6h,考察了上述4种溶剂对反应收率的影响,结果见表2。表2的结果表明,以四氯化碳为溶剂时PPBM的收率最高,为82.7%,其次是1,2-二氯乙烷和三氯甲烷,收率分别为81.5%和79.8%,1,4-二氧六环为溶剂时PPBM的收率最低。这可能是1,4-二氧六环的极性相对较大,发生了溶剂化作用所致,此外,在1,4-二氧六环的环醚结构中,1,4位两个氧原子突出在外,易与水形成氢键,因而较易吸水,溶剂中少量的水分导致少量苯基磷酰二氯发生水解,不利于PPBM合成路线中磷酰化反应的进行。因此,选择四氯化碳作为反应的溶剂。

表2 不同溶剂的PPBM反应收率 %

项目	溶 剂			
	1,2-二氯乙烷	四氯化碳	三氯甲烷	1,4-二氧六环
收率	81.5	82.7	79.8	74.2

(2) 原料比对PPBM收率的影响。

将三聚氰胺钠盐和苯基磷酰二氯的物质的量比记作 r ,在四氯化碳溶剂中,保温在75℃回流反应6h,不同的原料配比(r 分别为2.0,2.05,2.1,2.15,2.2)下,PPBM的收率见表3。理论上,反应物三聚氰胺钠盐和苯基磷酰二氯的 r 为2.0,此时PPBM的收率为88.8%;增加 r ,促进了反应的正向进行,使PPBM的收率提高,当 $r=2.1$ 时PPBM的收率最高,为92.4%, r 进一步增加PPBM的收率有所下降,这可能是因为副反应增多的缘故,此外,反应物过量

表3 不同三聚氰胺钠盐和苯基磷酰二氯的物质的量比 r 下

PPBM的反应收率 %

项目	r				
	2.0	2.05	2.1	2.15	2.2
收率	88.8	91.2	92.4	91.7	90.6

太多也增加了反应成本及纯化难度。因此,选择该反应的最佳 r 为2.1。

(3) 反应温度对PPBM收率的影响。

溶剂为四氯化碳,控制苯基磷酰二氯和三聚氰胺钠盐的物质的量比为1:2.1,在不同的反应温度(50,60,65,70,75℃)下回流反应6h,PPBM的收率见表4。反应温度较低时,PPBM的收率较低,50℃时,收率仅为79.6%;升高温度,一方面加快了分子热运动,使分子间的有效碰撞次数增多,另一方面使一些能量较低的分子活化,增加了反应物中的活化分子数,提高了反应速率,收率也呈逐渐增大趋势,60℃时,PPBM的收率提高到85.8%,70℃时达91.3%,75℃时小幅增至92.4%。此外,考虑到溶剂四氯化碳的沸点为76.8℃,若继续提高反应温度,会加速溶剂的损失,因此,选择75℃作为最佳反应温度。

表4 不同反应温度的PPBM反应收率

项目	反应温度/℃				
	50	60	65	70	75
收率/%	79.6	85.8	89.1	91.3	92.4

(4) 反应时间对PPBM收率的影响。

溶剂为四氯化碳,控制苯基磷酰二氯和三聚氰胺钠盐的物质的量比为1:2.1,75℃下进行不同时长(4,5,6,7,8h)的反应,PPBM的收率见表5。反应时间较短时,磷酰化反应进行得不够充分,增加反应时长,收率呈增大趋势,4h时,PPBM的收率为87.4%,当反应时长增至6h时,PPBM收率提高到92.4%,此后,PPBM的收率随反应时长的增加无明显提升,且因反应时间过长副反应增多,收率有所下降。所以,选择75℃下回流反应6h为佳。

表5 不同反应时间的PPBM反应收率

项目	反应时间/h				
	4	5	6	7	8
收率/%	87.4	89.8	92.4	92.5	92.3

2.2 产物PPBM的分析与表征

产物PPBM的FTIR谱图如图2所示。由图2可以看出,3467 cm^{-1} 和3419 cm^{-1} 处为伯胺($-\text{NH}_2$)的N—H反对称、对称伸缩振动吸收峰,3350 cm^{-1} 处为仲胺($-\text{NH}-$)的N—H伸缩振动峰,3100 cm^{-1} 处为苯环不饱和碳氢($=\text{C}-\text{H}$)的特征吸收峰,1651 cm^{-1} 处为伯胺($-\text{NH}_2$)的N—H弯曲振动吸收峰,1551 cm^{-1} 附近的吸收峰为PPBM结构中三嗪环的碳氮双键($\text{C}=\text{N}$)的伸缩振动吸收峰,1200 cm^{-1} 附近

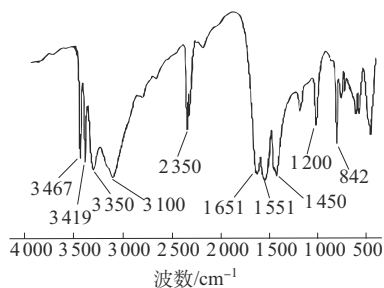
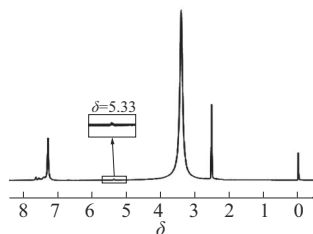


图2 产物PPBM的FTIR谱图

为磷氧双键(P=O)的伸缩振动特征吸收峰, 842 cm^{-1} 处的吸收峰为磷氮单键(P—N)的振动吸收峰, 这一特征峰的出现, 证明了PPBM是氮磷共价键结合的分子结构。

产物PPBM的 ^1H NMR谱图如图3所示。溶剂为DMSO- D_6 , 由图3可知, 化学位移 $\delta=5.33$ 是存在于溶剂DMSO- D_6 中的游离的PPBM的亚氨基(—NH—)的氢峰; $\delta=7.27$ 是游离的PPBM的氨基(— NH_2)的氢峰; $\delta=7.48$ 是苯环上的氢峰。以上三种氢原子的峰面积之比为1.00:4.07:2.46, 与理论值2:8:5接近。结合FTIR的分析结果, 可确定测试样品为目标化合物PPBM。另外, 在PPBM的 ^1H NMR谱图中, $\delta=2.5$ 为DMSO- D_6 的质子峰; $\delta=3.3$ 是DMSO- D_6 溶剂中的水峰。

图3 产物PPBM的 ^1H NMR谱图

产物PPBM的TG-DTA曲线如图4所示。从图4的TG曲线可知, 随着样品温度的升高, 开始出现缓慢和少量的失重, 这可能是因为样品没有完全干燥而导致水分蒸发造成的质量损失。当温度升至270 $^{\circ}\text{C}$ 时, 失重率为8%, 失重速率开始提升, 337 $^{\circ}\text{C}$ 时DTA曲线上出现热降解峰, 样品开始快速分解,

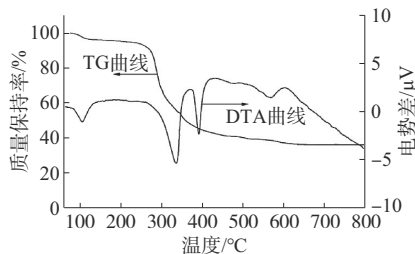


图4 产物PPBM的TG-DTA曲线

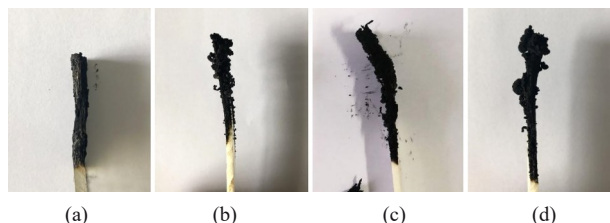
约450 $^{\circ}\text{C}$ 以后, 样品失重速率逐步降低并逐渐稳定, 到终止温度800 $^{\circ}\text{C}$ 时, 还有38%的残余物。可以看出, 产物PPBM具有较高的残炭率, 表现出较好的热稳定性能, 具备良好的阻燃应用前景。

2.3 阻燃性能测试

将PPBM的质量分数分别为0%, 10%, 20%, 25%的4种试样886A/PPBM-0, 886A/PPBM-10, 886A/PPBM-20, 886A/PPBM-25进行LOI测试和垂直燃烧测试^[16-17], 研究试样的阻燃性能及膨胀成炭情况, 测试结果见表6和图5。

表6 PPBM阻燃886不饱和聚酯树脂的阻燃性能测试结果

项目	阻燃试样			
	886A/ PPBM-0	886A/ PPBM-10	886A/ PPBM-20	886A/ PPBM-25
LOI/%	18	23	27	30
阻燃等级	V-2	V-1	V-0	V-0
膨胀成炭性	不膨胀不成炭	膨胀成炭	膨胀成炭	膨胀成炭
熔滴情况	不滴落	不滴落	不滴落	不滴落



a—886A/PPBM-0; b—886A/PPBM-10;
c—886A/PPBM-20; d—886A/PPBM-25

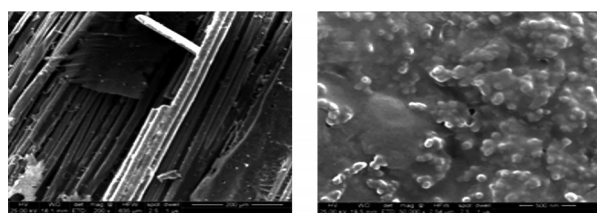
图5 阻燃样条燃烧后的宏观形貌图

由表6和图5可以看出, 空白样条886A/PPBM-0燃烧时虽然无熔滴滴落情况, 但不膨胀不成炭, 样条LOI为18%, 垂直燃烧测试阻燃等级为V-2级, 属于易燃材料; PPBM质量分数为10%的样条886A/PPBM-10燃烧测试结果显示, LOI提高到23%, 垂直燃烧测试达到了较好的阻燃效果, 阻燃等级达到V-1级, 燃烧时无滴落且表现出了一定的膨胀和成炭性能; PPBM加入量为20%时阻燃样条886A/PPBM-20的LOI为27%, 并且能够明显观察到样条在燃烧时成炭速度非常快, 垂直燃烧测试达到了理想的阻燃效果, 阻燃等级达到V-0级; 而样条886A/PPBM-25的LOI高达30%, 达到难燃级别, 且表现出更加优良的膨胀成炭性。由此可见, 阻燃剂PPBM对886A不饱和聚酯树脂有较好的阻燃效果, 且燃烧时材料有很好的膨胀成炭性能。这是因为产物PPBM分子中磷、氮以共价键相结合, 具有稳定的酰胺结构, 有效阻燃元素含量高达53.21%(磷质量分数为8.29%, 氮质量分数为44.92%), 分子中磷、

氮两种阻燃元素能够发挥协同增效阻燃作用。

2.4 阻燃机理分析

图6为空白样条886A/PPBM-0及PPBM质量分数为20%的阻燃样条886A/PPBM-20燃烧后残炭的SEM照片。从图6可以看出,空白样886A/PPBM-0燃烧后只剩下玻璃纤维丝,这是制备PPBM阻燃886A不饱和树脂试样时放在模具与样品之间的内衬,除此之外,样条的有机物被燃烧殆尽。而从阻燃样条886A/PPBM-20燃烧后的SEM照片可以明显地看出,添加了质量分数20% PPBM的阻燃样条燃烧后形成了均匀的覆盖层,这是聚磷酸膜连接的致密膨胀的炭质层。由阻燃剂PPBM热分解产生的具有较强脱水性的聚磷酸,促进了脱水炭化,在聚合物表面形成了保护性碳质炭,另外,阻燃剂PPBM受热产生的氮气等不燃气体,对该碳层起到了发泡和膨胀作用。由此形成的具有一定厚度的不易燃烧且导热率低的聚磷酸膜连接膨胀炭质层,充当了火焰和凝聚相之间的绝缘屏障,阻隔热量和氧气,阻断燃烧的进行。此外,阻燃剂PPBM热分解需要吸收大量热量,聚磷酸促使聚合物脱出的水汽及PPBM分解出的深度氮氧化物、氮气等不燃气体,均可以带走一部分热量,从而起到了散热、降低基材温度的作用,同时,上述不燃性气体的产生稀释了火焰区可燃气体的浓度,一定程度上起到抑制材料燃烧的作用。由此可见,阻燃剂PPBM充分发挥了磷-氮协同阻燃效应,通过气相阻燃和凝聚相阻燃的双重作用,达到优良的阻燃效果。



(a)
a—886A/PPBM-0; b—886A/PPBM-20

图6 阻燃样条燃烧后残炭的SEM照片

3 结论

(1)氮气保护下,三聚氰胺钠盐和苯基磷酰二氯的物质的量比为2.1:1,溶剂为四氯化碳,75℃下回流反应6 h,加蒸馏水反应1 h后抽滤,洗涤、干燥后得到产物,收率为92.4%。

(2)通过FTIR和¹H NMR对产物的表征分析证明了产物的结构与目标化合物一致;TG-DTA结果表明产物PPBM初始分解温度为270℃,终止温度

为800℃时,残炭率高达38%。

(3)产物PPBM应用于886不饱和聚酯树脂中,当PPBM的质量分数为20%时,样条LOI达到了27%,达到了难燃级别,且燃烧时成炭速度非常快;垂直燃烧测试中,当PPBM的质量分数为20%时就达到了理想的阻燃效果,阻燃等级为V-0级且成炭膨胀不滴落。

(4)产物PPBM中磷、氮以共价键结合,酰胺结构稳定性好,能克服盐键离子化合物结构的有机磷-氮类阻燃剂易潮解、易电离迁移等不足。有效阻燃元素含量高达53.21%,通过样条燃烧后残炭的SEM分析了PPBM气相阻燃和凝聚相阻燃相结合的阻燃机理,进一步证明了其良好的膨胀成炭和磷-氮协同阻燃效果。

参考文献

- [1] Hirschler M. Fire and polymers: materials and solutions for hazard prevention[M]. Washington, DC: American Chemical Society, 2001:293-306.
- [2] 欧育湘.实用阻燃技术[M].北京:化学工业出版社,2002.
Ou Yuxiang. Practical flame retardant technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [3] Murphy J. Burning issues-choosing the right flame retardant[J]. Plastics Additives and Compounding, 1999, 1(1):20-25.
- [4] Grause G, Karakita D, Kameda T, et al. Effect of heating rate on the pyrolysis of highimpact polystyrene containing brominated flame retardants: Fate of brominated flame retardants[J]. Mater Cycles Waste Manag, 2012, 14:259-265.
- [5] Heart S. Environmental impacts and use of brominated flame retardants in electrical and electronic equipment[J]. Environmentalist, 2008, 28:348-357.
- [6] 王璐,常白雪,岳艺宇,等.绿色含溴阻燃剂在环氧塑封料中的应用研究[J].电子与封装,2022,22(10):1-6.
Wang Lu, Chang Baixue, Yue Yiyu, et al. Research on the application of Eco-friendly bromo-containing flame retardants in epoxy molding compounds[J]. Electronics & Packaging, 2022, 22(10): 1-6.
- [7] 姜帅,仲柿成,王彦林.新型有机硅-氮阻燃剂的合成与应用[J].工程塑料应用,2022,50(7):128-132,139.
Lou Shuai, Zhong Shicheng, Wang Yanlin. Synthesis and application of a novel organic Si-N synergistic flame retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):128-132, 139.
- [8] 杨海军,王彦林.硅氮磷协同阻燃剂的合成及其阻燃性能[J].石油化工,2015,44(10):1229-1233.
Yang Haijun, Wang Yanlin. Synthesis and flame retardance of a silicon, nitrogen, phosphorus synergistic flame retardant[J]. Petrochemical Technology, 2015, 44(10):1229-1233.
- [9] 姜帅,花宇,王彦林.有色阻燃剂八溴四丙氧基对苯醌的合成与

- 应用[J]. 塑料, 2019, 48(6):123-126.
- Lou Shuai, Hua Yu, Wang Yanlin. Synthesis and application of a colored flame retardant octabromo tetrapropoxy p-quinone[J]. *Plastics*, 2019, 48(6):123-126.
- [10] 蔡坤鹏, 黄森铭, 刘文涛, 等. 无卤阻燃剂合成及应用研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(1):152-156, 162.
- Cai Kunpeng, Huang Miaoming, Liu Wentao, et al. Research progress on synthesis and application of halogen-free flame retardants[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(1):152-156, 162.
- [11] 董淑玲, 王红霞, 王彦林. 无卤磷腈阻燃剂的合成及在PVC中的应用[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(6):144-147, 164.
- Dong Shuling, Wang Hongxia, Wang Yanlin. Synthesis of flame retardant trimer O, O-2-hydroxypropyl phosphazene and application in PVC[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(6):144-147, 164.
- [12] 李圆圆, 付俊, 张玲丽, 等. 氮-磷协效阻燃聚酰胺66制备与性能[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(4):29-33, 60.
- Li Yuanyuan, Fu Jun, Zhang Lingli, et al. Preparation and properties of nitrogen-phosphorus synergistic flame retarded polyamide 66[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(4):29-33, 60.
- [13] 刘治国, 丁涛, 贾修伟, 等. 含溴芳基磷酸三聚氰胺盐的合成及应用[J]. *河南大学学报(自然科学版)*, 2002, 32(1):33-36.
- Liu Zhiguo, Ding Tao, Jia Xiuwei, et al. Synthesis and application of phosphorus-bromine-nitrogen containing flame retardant[J]. *Journal of Henan University (Natural Science)*, 2002, 32(1):33-36.
- [14] 吕强. 焦磷酸哌嗪类阻燃剂阻燃PLA性能[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(3):55-59.
- Lyu Qiang. Properties of piperazine pyrophosphate flame retardants using in PLA[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(3):55-59.
- [15] 张振环, 马航, 万邦隆, 等. 焦磷酸哌嗪的制备及其在高分子材料阻燃中的应用[J]. *磷肥与复肥*, 2022, 37(5):16-18.
- Zhang Zhenhuan, Ma Hang, Wan Banglong, et al. Preparation of piperazine pyrophosphate and its application in polymer material flame retardant[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2022, 37(5):16-18.
- [16] 娄帅, 王世杰, 陈舒波, 等. 反应型阻燃剂环状有机磷硅酸酯的合成与应用[J]. *塑料*, 2021, 50(1):84-87.
- Lou Shuai, Wang Shijie, Chen Shubo, et al. Synthesis and application of reactive flame retardant monocyclic organophosphorus silicate ester[J]. *Plastics*, 2021, 50(1):84-87.
- [17] 马肃, 蒋子程, 戴毅, 等. 有机硅双环笼状膦酸酯阻燃剂合成与应用[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(11):132-138.
- Ma Su, Jiang Zicheng, Dai Yi, et al. Synthesis and application of organosilicon bicyclic caged-phosphonate flame retardant[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(11):132-138.

(上接第132页)

- shell[C]//Advanced Technology of Pressure Vessels-Proceedings of the 9th National Pressure Vessel Academic Conference. Hefei: Hefei University of Technology Press, 2017:294-303.
- [10] 李铁萍. 某些聚合物损伤—破坏的力学行为分析[D]. 武汉: 华中科技大学, 2004.
- Li Tieping. Damage and strength behavior analysis of some polymers[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2004.
- [11] 李业媛. 含表面裂纹有机玻璃的疲劳与断裂研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021.
- Li Yeyuan. Study on fatigue and fracture of surface crack for plexiglass[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.
- [12] 张志林, 姚卫星, 傅祥炯. 座舱玻璃划伤容限研究[J]. *航空学报*, 2004(6):569-572.
- Zhang Zhilin, Yao Weixing, Fu Xiangjiong. Investigation on scratch tolerance of the cabin glass[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2004(6):569-572.
- [13] 王博伦, 王韬, 相宁, 等. 聚碳酸酯中应变率压缩力学特性研究[J]. *材料工程*, 2021, 49(12):147-155.
- Wang Bolun, Wang Tao, Xiang Ning, et al. Mechanical properties of polycarbonate under intermediate strain rates compression[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(12):147-155.
- [14] 郭伟国, 史飞飞. 不同载荷方式下MDYB-3有机玻璃的变形与破坏行为[J]. *航空学报*, 2008(6):1 517-1 525.
- Guo Weiguo, Shi Feifei. Deformation and failure behavior of MDYB-3 oriented PMMA glass under different loading conditions[J]. *Acta Aeronautical Astronautical Sinica*, 2008(6):1 517-1 525.
- [15] 王帅邦. 深海潜水器有机玻璃观察窗蠕变/损伤性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- Wang Shuaibang. Research on creep-damage performance of deep-sea manned submersible PMMA viewport[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [16] 杨佳, 孙佳思, 郑飞, 等. 有机玻璃断裂韧性的断面形貌分析[J]. *玻璃*, 2017, 44(12):36-38.
- Yang Jia, Sun Jiasi, Zheng Fei, et al. Analysis of section morphology for organic glass fracture toughness[J]. *Glass*, 2017, 44(12):36-38.