

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.08.007

含磷固化剂的制备及其阻燃环氧树脂的性能

冯才敏¹, 姜佳丽¹, 农彦彦¹, 练翠霞¹, 黄健光¹, 黄志鑫¹, 刘云香¹, 谢荣华², 李景汉³

(1. 顺德职业技术学院轻化与材料学院, 广东佛山 528333; 2. 东莞弘科新材料科技有限公司, 广东东莞 523000; 3. 广东金科新材料有限公司, 广州 510000)

摘要: 选用乙基膦酰二氯和乙二胺制备了乙基含磷二胺固化剂(EDE), 采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)表征了EDE的结构, 并跟踪了9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10氧化物(DOPO)改性环氧树脂(DOPO-EP)与EDE的固化反应过程, 制备了EDE固化的DOPO改性环氧树脂(EDE-DOPO-EP)。分析比较了纯环氧树脂、DOPO-EP和EDE-DOPO-EP固化物的阻燃性能、透明性、力学性能和热稳定性能, 采用FTIR和扫描电子显微镜(SEM)对残炭的结构和形貌进行分析。结果表明, 在80℃固化2 h可以完成EDE-DOPO-EP的固化; 当EDE的用量为23.04份(磷质量分数为3.07%)时, EDE-DOPO-EP极限氧指数达到30.5%, 垂直燃烧阻燃等级达到UL 94 V-0级; EDE-DOPO-EP具有良好的透明性, 在波长200~800 nm内保持了纯环氧树脂固化物透光率的80%~90%; 与纯环氧树脂固化物相比, EDE-DOPO-EP的力学性能下降幅度相对较小, 初始分解温度虽下降明显, 但600℃和800℃的残炭率分别从2.1%和0.9%提高到23.4%和12.0%; FTIR和SEM对残炭的分析表明, EDE-DOPO-EP残炭中形成了更多的P—O—C和P=O的结构, 形成了更致密的炭层, 从而提高了阻燃性能。

关键词: 环氧树脂; 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10氧化物; 含磷固化剂; 本征阻燃; 阻燃机理

中图分类号: TQ314.248 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)08-0037-06

Preparation of Curing Agent Containing Phosphine and Properties of It Flame Retardant Epoxy Resin

Feng Caimin¹, Jiang Jiali¹, Nong Yanyan¹, Lian Cui Xia¹, Huang Jianguang¹, Huang Zhixin¹, Liu Yunxiang¹, Xie Ronghua², Li Jinghan³

(1. College of Light Chemical Industry and Materials Engineering, Shunde Polytechnic, Foshan 528333, China; 2. Dongguan Hongke New Material Technology Co., Ltd., Dongguan 523000, China; 3. Guangdong Jinke New Materials Co., Ltd., Guangzhou 510000, China)

Abstract: The ethyl diamine curing agent containing phosphine (EDE) was prepared by ethylphosphonous dichloride and ethylenediamine, and the structure of EDE was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the reaction routine of EDE and 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) modified epoxy resin (DOPO-EP) was tracked by FTIR. The DOPO-EP cured by EDE (EDE-DOPO-EP) was prepared. The flame retardant properties, transparency, mechanical properties and thermal stability of cured pure epoxy resin, DOPO-EP and EDE-DOPO-EP were characterized. The molecular structure and morphology of residual char were analyzed by FTIR and scanning electron microscopy (SEM). It is found that it cured completely after heated at 80℃ for 2 hours for EDE-DOPO-EP. The limit oxygen index value of EDE-DOPO-EP is 30.5%, and the flame retardant grade of vertical combustion reaches UL 94 V-0, when the content of EDE is 23.04 phr (mass fraction of P is 3.07%). EDE-DOPO-EP has good transparence and it can keep 80%~90% of the transmittance of cured pure epoxy resin at the wavelength of 200~800 nm. Compared with cured pure epoxy resin, the decrease of the mechanical properties of EDE-DOPO-EP are relatively little, the initial degradation temperature decreases obviously but the carbon residue rate at 600℃ and 800℃ increase from 2.1% and 0.9% to 23.4% and 12.0% respectively. The analysis of residual char characterized by FTIR and SEM illustrates that more P—O—C and P=O bonds during combustion are formed in the residual char of EDE-DOPO-EP, and more compact char layer is formed to improve the flame retardant properties.

Keywords: epoxy resin; 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide; curing agent containing phosphine; intrinsic flame retardant; flame retardant mechanism

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2021A1515012274), 2021年攀登计划(pdjh2021)

通信作者: 黄健光, 副教授, 主要从事高分子材料改性、化学工艺、化学检测等研究

收稿日期: 2021-07-10

引用格式: 冯才敏, 姜佳丽, 农彦彦, 等. 含磷固化剂的制备及其阻燃环氧树脂的性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(8): 37-42.

Feng Caimin, Jiang Jiali, Nong Yanyan, et al. Preparation of curing agent containing phosphine and properties of it flame retardant epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8): 37-42.

由于环氧树脂具有优良的电性能、透明性、粘结性能和力学性能,因此,它的应用非常广泛,包括涂料、粘合剂、封装材料、电子电器、航天航空等领域。然而,环氧树脂易燃,极限氧指数 (LOI) 低,且在燃烧时产生大量的黑烟,限制了它在有阻燃需求领域的应用,因此,对环氧树脂进行阻燃改性具有重要的理论和实际意义^[1-2]。

环氧树脂的阻燃改性分为本征阻燃和添加型阻燃^[3-6],其中,本征阻燃能有效地保持环氧树脂的透明性和力学性能,应用比较广泛^[5-6]。在本征阻燃体系中,含卤素阻燃剂阻燃效率高,应用广泛,但燃烧产生有毒有害气体;而无卤阻燃剂具有良好的环保特性,正在逐渐替代含卤阻燃剂,但阻燃效率还需进一步提升。

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10氧化物 (DOPO) 的结构中含有 P—H 键,具有很高的反应活性,可以与环氧基团等反应,衍生出一系列的阻燃剂,可以用于阻燃环氧树脂等材料的改性^[7-9]。DOPO 可有效地改善环氧树脂的阻燃性能^[10-11],但是由此得到的阻燃环氧树脂的 LOI 相对不高,成本却不低^[12-13]。因此,在 DOPO 阻燃改性环氧树脂的基础上再加入具有阻燃能力的固化剂可以进一步提高树脂的阻燃性能。笔者所在课题组曾制备了苯基取代的含磷二胺,并将其作为固化剂对环氧树脂进行改性,发现固化物的阻燃性能明显提高^[14]。但苯基取代的含磷二胺会使树脂的透明性下降明显,因此,笔者拟采用乙基替代苯基,提高固化剂中磷的含量,从而在进一步改善阻燃性能的同时,提高产物的透明性并降低固化剂的使用成本。

笔者采用 DOPO 与环氧树脂的环氧基团反应,得到 DOPO 改性环氧树脂 (DOPO-EP)^[14],同时,采用乙基膦酰二氯和乙二胺制备乙基含磷二胺固化剂 (EDE),将 EDE 与 DOPO-EP 反应制备含磷本征阻燃环氧树脂 (EDE-DOPO-EP),比较了未改性环氧树脂及 DOPO-EP 和 EDE-DOPO-EP 固化物的阻燃性能、透明性、力学性能和热稳定性,然后分析了三种固化物的残炭形貌,探讨了 EDE 的阻燃机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

液体环氧树脂: E-51,工业品,东莞弘科新材料科技有限公司;

聚醚胺型固化剂: D230,工业品,东莞弘科新材料科技有限公司;

DOPO: 工业品,广州金科新材料有限公司;

乙基膦酰二氯: 工业品,郑州阿尔法公司;

乙二胺、三乙胺: 化学纯,天津恒兴化学试剂厂。

1.2 主要仪器与设备

冷冻反应器: DHJF-8002 型,上海鹏奕仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: 6700 型,赛默飞世尔科技公司;

LOI 测试仪: HC-3 型,南京市江宁分析仪器厂;

综合垂直燃烧仪: CZF-3 型,南京市江宁分析仪器厂;

紫外可见分光光度计: UV8000 型,天美科技有限公司;

万能力学性能试验机: CMT-6104 型,美斯特工业系统 (中国) 有限公司;

冲击试验机: ZB1400-1 型,美斯特工业系统 (中国) 有限公司;

热重 (TG) 分析仪: Q500 型,美国 TA 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): SU8010 型,日本 Hitachi 有限公司。

1.3 EDE 的合成

首先,将 1000 mL 三口烧瓶安装在冷冻反应器上,并在烧瓶上安装 200 mL 的恒压漏斗,控制反应温度在 -5°C 。然后,称量 54.09 g 乙二胺和 60.71 g 三乙胺加入到烧瓶中,再量取 200 mL 氯仿加入烧瓶中。最后称量 44.10 g 乙基膦酰二氯和 100 mL 氯仿加入到恒压漏斗中,混合液体缓慢加入到烧瓶中,反应 9 h,得到含磷固化剂 EDE。EDE 的合成反应式如图 1 所示。

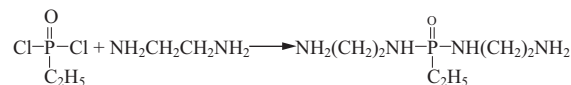


图 1 含磷固化剂 EDE 的合成

1.4 环氧树脂固化物的制备

按照文献 [14] 的方法制备 DOPO-EP, 先将纯环氧树脂和 DOPO-EP 与固化剂按照表 1 的配方混合均匀,倒入模具后转移至电热鼓风干燥箱中,升温至 80°C 固化 120 min,得到三种环氧树脂固化物,然后常温熟化 1 周;最后,按照标准制成样条进行

表 1 环氧树脂固化物各组分用量

固化物代号	E-51	DOPO-EP	D230	EDE
EP	100	0	33.3	0
DOPO-EP	0	100	33.3	0
EDE-DOPO-EP	0	100	15.5	23.04

各项测试。

1.5 性能测试与结构表征

FTIR 表征: 对于固体样品,采用溴化钾研磨后压片的方式在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内进行扫描,对于液体样品,在纯溴化钾片上涂抹液体样品,然后在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内进行扫描。

阻燃性能测试: LOI 按 GB/T 2406.1-2008 测试,垂直燃烧阻燃等级按 UL-94-2017 (试样厚度 3.2 mm) 测试。

透明度测试: 通过紫外分光光度计测试环氧固化物透光率,样品厚度为 2 mm ,扫描范围为 $200 \sim 800 \text{ nm}$,扫描间隔为 0.5 nm 。

力学性能测试: 冲击性能按照 GB/T 2567-2008 测试,冲击速率为 2.9 m/s ;拉伸性能按照 GB/T 2567-2008 测试,拉伸速度 10 mm/min ;弯曲性能按照 GB/T 2567-2008 测试,测试速率 10 mm/min 。

TG 分析: 空气流速为 60 mL/min ,保护气 N_2 流速为 40 mL/min ,空气气氛下测试范围为常温 $\sim 800^\circ\text{C}$,升温速率 10°C/min ,样品质量 $4 \sim 6 \text{ mg}$ 。

SEM 表征: 将样品残炭使用导电液体胶固定后,不做喷金处理,在低电压模式下直接对样品残炭进行观察,观测电压为 2 kV 。

2 结果与讨论

2.1 含磷固化剂 EDE 的结构分析

图 2 是乙二胺、乙基膦酰二氯和 EDE 的 FTIR 谱图。由图 2 可知,乙基膦酰二氯的 FTIR 谱图中存在 $-\text{CH}_2$ (2930.3 cm^{-1}), $-\text{CH}_3$ (2854.5 cm^{-1}), $\text{P}=\text{O}$ (1293.4 cm^{-1}), $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ (1200.1 cm^{-1} 和 1050.7 cm^{-1}), $\text{P}-\text{Cl}$ (758.7 cm^{-1}) 的特征峰;乙二胺的 FTIR 谱图中存在 $\text{N}-\text{H}$ (3356.5 cm^{-1}), $-\text{CH}_2$ (2939.1 cm^{-1}), $\text{C}-\text{C}$ (1599.7 cm^{-1}), $\text{C}-\text{N}$ (933.2 cm^{-1}) 的特征峰。EDE 的 FTIR 谱图中存在 $\text{N}-\text{H}$ (3251.2 cm^{-1}), $-\text{CH}_2$ (2932.1 cm^{-1}), $\text{P}-\text{N}$

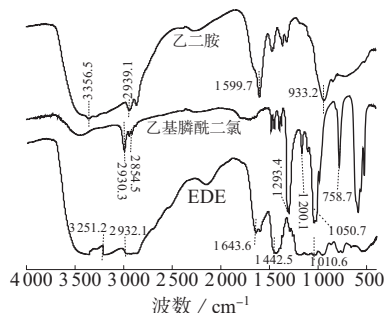


图 2 乙二胺、乙基膦酰二氯和 EDE 的 FTIR 谱图

(1010.6 cm^{-1}) 的特征峰。EDE 的 FTIR 谱图中出现 $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{P}-\text{N}$ 特征峰,表明乙基膦酰二氯与乙二胺发生亲核加成反应脱去了 HCl [15-16]。综上所述,合成的产物中多了 $\text{N}-\text{H}$ 基团和 $\text{P}-\text{N}$ 基团,而 $\text{P}-\text{Cl}$ 基团消失,表明合成产物是 EDE。

2.2 环氧树脂固化行为的 FTIR 分析

图 3 是由 EDE-DOPO-EP 在固化过程中的 FTIR 跟踪测试的结果。从图 3 可以看出,随着固化反应时间推移, 3360.5 cm^{-1} 处的 $\text{N}-\text{H}$ 和 915.3 cm^{-1} 处的环氧基团的特征吸收峰相对强度逐渐下降;在 80°C 下热固化 2 h 后, 3360.5 cm^{-1} 处的特征吸收峰明显变小,附近的羟基峰逐步增大, 915.3 cm^{-1} 处的环氧基团的特征峰消失 [14-15]。可见,固化温度为 80°C ,固化时间为 2 h ,EDE-DOPO-EP 体系能达到完全固化。

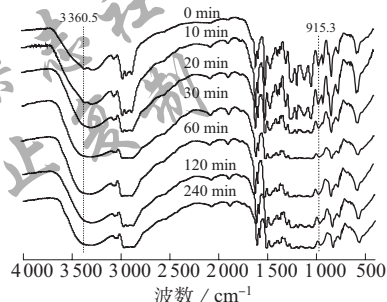


图 3 EDE-DOPO-EP 在不同固化时间中的 FTIR 谱图

2.3 阻燃性能分析

表 2 是三种环氧树脂固化物的 LOI 和垂直燃烧测试结果。由表 2 可以看出,未改性环氧树脂固化物的 LOI 值仅为 21.9% ,未能通过 UL 94 测试。采用 DOPO 改性后固化产物的磷质量分数为 0.75% ,LOI 值提高到 28.0% ,比改性前有明显提高,但是仍然未能通过 UL 94 测试。当采用 EDE 部分替代 D230 作为固化剂时,所得固化物的磷质量分数上升到 3.07% ,LOI 值达到 30.5% ,垂直燃烧阻燃等级达到 UL 94 V-0 级,并且离火即熄。与文献 [14] 采用的苯基取代含磷二胺固化剂相比,两种固化剂的磷含量大致相同,但达到相同阻燃效果的情况下,EDE 的用量较低。由此可见,使用 EDE 作为固化剂,可以在较低用量下提高环氧树脂的阻燃性能,尤其是垂直燃烧性能,燃烧时间缩短,阻燃等级从 HB 提升至 V-0 级。

表 2 三种环氧树脂固化物的阻燃性能测试结果

固化物代号	磷质量分数 / %	LOI / %	垂直燃烧阻燃等级
EP	0	21.9	HB
DOPO-EP	0.75	28.0	HB
EDE-DOPO-EP	3.07	30.5	UL 94 V-0

2.4 透明性分析

图4是三种环氧树脂固化物的透光率测试曲线。由图4可以看出,纯的环氧树脂固化物具有最高的透光率。采用DOPO本征阻燃后,透明度略微下降,但在可见光区域的透光率超过40%。采用EDE和D230共同作为固化剂后,所得到的EDE-DOPO-EP固化物的透光率曲线与DOPO-EP的基本重合;在600~800 nm区域,EDE-DOPO-EP固化物的透光率还略高于DOPO-EP,在整个可见光区保持了超过40%的透光率。总体来看,EDE-DOPO-EP固化物透明性保持了原有未阻燃固化物的80%~90%。由此可见,EDE作为固化剂能在满足阻燃性能的同时,保持高的透光率。原因是EDE与采用的胺类固化剂结构更为相近,与环氧树脂的相容性良好,相分离的状况有明显改善^[17]。

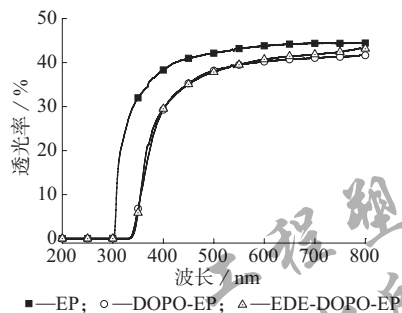


图4 三种环氧树脂固化物的透光率测试曲线

2.5 力学性能分析

表3是三种环氧树脂固化物的力学性能测试结果。从表3可以看出,采用DOPO改性环氧树脂后,固化物的力学性能略有下降,在此基础上采用EDE部分替代D230固化剂后,所得固化物的力学性能继续下降,但是总体来看,下降幅度相对不大,其中,拉伸、弯曲和冲击强度较纯环氧树脂固化物分别下降7.9%,11.2%和11.9%。

表3 三种环氧树脂固化物的力学性能测试结果

固化物代号	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / (kJ·m ⁻²)
EP	68.5	123.6	13.5
DOPO-EP	65.3	115.8	12.7
EDE-DOPO-EP	63.1	109.8	11.9

2.6 热稳定性分析

图5是三种环氧树脂固化物的TG测试结果,分析结果如表4所示。从图5和表4可以看出,环氧树脂原位反应DOPO后,固化物的热稳定性下降,初始分解温度($T_{5\%}$)从308℃下降到283℃,600℃和800℃的残炭率则分别从2.1%和0.9%提高到5.7%和2.8%,且TG曲线在500℃之前的区域均低于纯

环氧树脂固化物的TG曲线。当采用EDE部分替代D230作为固化剂后,所得的固化物的 $T_{5\%}$ 进一步下降,从283℃下降到195℃,在600℃和800℃的残炭率则从5.7%和2.8%分别提高到23.4%和12.0%,且TG曲线在450℃后就处于其它两个固化产物的TG曲线上方。从DTG曲线可以看出,EP和DOPO-EP体系出现了两个失重峰,但是EDE-DOPO-EP只出现了一个失重峰,且失重峰的位置明显提前,这说明EDE作为固化剂后,固化物的热稳定性有所下降,但成炭效果比原来提高,热降解行为也发生了明显变化,降解机理不同^[10,13]。

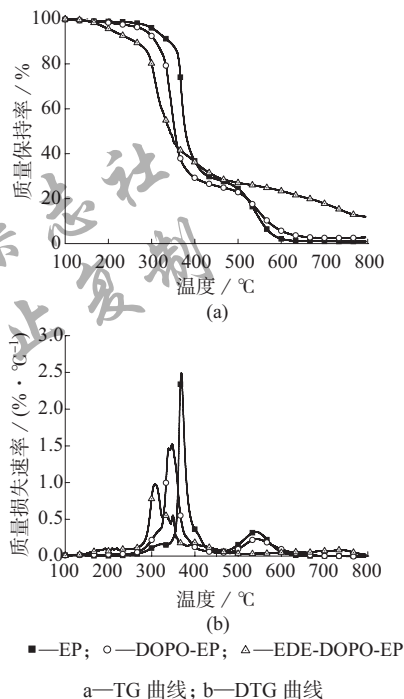


图5 三种环氧树脂固化物的TG和DTG曲线

表4 三种环氧树脂固化物的TG测试结果

项 目	EP	DOPO-EP	EDE-DOPO-EP
$T_{1\%}/^{\circ}\text{C}$	155	161	154
$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	308	283	195
$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	341	309	260
$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	378	354	343
$W_{600}/\%$	2.1	5.7	23.4
$W_{800}/\%$	0.9	2.8	12.0

注: $T_{1\%}$ 、 $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 和 $T_{50\%}$ 为材料失重1%、5%、10%和50%时的温度, W_{600} 和 W_{800} 为600℃和800℃时的残炭率。

2.7 残炭结构分析

图6是三种环氧树脂固化物在500℃的马弗炉中煅烧5 min后所得残炭的FTIR谱图。由图6可知,在1601.8~1634.4 cm⁻¹和1401.0~1446.8 cm⁻¹范围内分别是聚芳烃C=C吸收峰和C—N的吸收峰;当体系中分别添加DOPO以及DOPO和EDE后,固化物的残炭FTIR谱图中都在1226.5 cm⁻¹

附近和 998.9 cm^{-1} 出现了新的吸收峰,分别归属于 $\text{P}=\text{O}$ 吸收峰和 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的吸收峰。从图 6 可以看出,虽然含有 DOPO 的固化物残炭中出现 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的吸收峰,但是强度偏小;而添加 DOPO 和 EDE 的固化物残炭则出现了更为明显的吸收峰。由此可见,添加 EDE 和 DOPO 后的环氧树脂燃烧后形成了聚芳烃类残炭,同时,形成了含 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 和 $\text{P}=\text{O}$ 的交联结构,增加了炭层的强度,提高了环氧树脂固化物的阻燃性能。

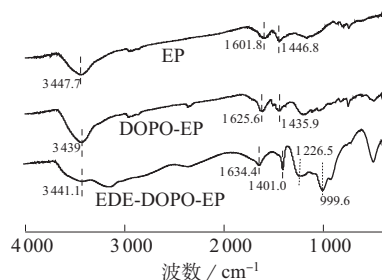
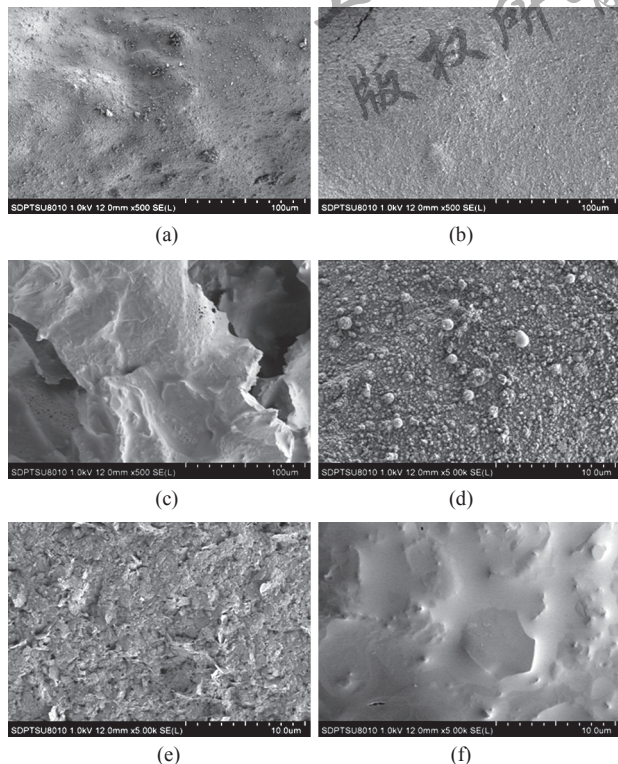


图 6 三种环氧树脂固化物残炭的 FTIR 谱图

2.8 残炭形貌分析

图 7 是三种环氧树脂固化物在 500°C 的马弗炉中煅烧 5 min 后所得残炭的 SEM 照片。从图 7 可以看出,未改性的环氧树脂残炭表面不平整,圆形颗粒很多;当原位反应 DOPO 后,颗粒消失,残炭呈



放大 500 倍: a—EP; b—DOPO-EP; c—EDE-DOPO-EP

放大 5000 倍: d—EP; e—DOPO-EP; f—EDE-DOPO-EP

图 7 三种环氧树脂固化物在 500°C 煅烧 5 min 后残炭 SEM 照片

现蓬松状,其表面有很多细小的孔洞;当进一步以 EDE 部分替代 D230 固化剂后,固化物残炭表面有凸起的泡膜,炭层较为致密,未见明显孔洞。由此可见,仅采用 DOPO 作为阻燃剂,所得蓬松的炭层阻隔性能不够强;加入部分 EDE 后,炭层表面的平整度和致密程度都增加,这更有利于阻挡氧气和热量的传递,抑制可燃的挥发气体向火焰区域扩散,从而改善环氧固化物的阻燃性能。

3 结论

(1) EDE 固化的 DOPO 改性环氧树脂完全固化时的固化温度和时间分别为 80°C 和 2 h。

(2) EDE 可在相对较低的用量下提高 DOPO 改性环氧树脂固化物的阻燃性能,采用 EDE 的固化物的磷质量分数达到 3.07% 时,LOI 值达到 30.5%,垂直燃烧阻燃等级达到 UL-94 V-0 级 (3.2 mm)。

(3) 使用 EDE 为固化剂,固化物保持了 80% 以上的透明度。

(4) 采用 EDE 进行固化,所得固化物的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度纯环氧树脂固化物分别下降 7.9%, 11.2% 和 11.9%。

(5) 使用 EDE 的固化物初始降解温度明显下降,残炭率显著提高,残炭中形成了更多的 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 和 $\text{P}=\text{O}$ 结构。

(6) 添加 EDE 后,固化物的残炭中形成更为致密的炭层,从而提高阻燃性能。

参考文献

- [1] 周颖,张道海,秦舒浩. DOPO 衍生物的合成与阻燃应用研究现状 [J]. 材料导报, 2019, 33(3): 901-906.
Zhou Ying, Zhang Daohai, Qin Shuhao. Synthesis and flame retardant applications of DOPO derivatives: An overview [J]. Materials Reports, 2019, 33(3): 901-906.
- [2] 邹政平,肖啸,田杰,等. 无卤阻燃型环氧树脂的研究进展 [J]. 合成树脂及塑料, 2020, 37(1): 97-102.
Zou Zhengping, Xiao Xiao, Tian Jie, et al. Research progress of halogen-free flame-retardant epoxy resins [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2020, 37(1): 97-102.
- [3] 王志国,梁兵,刘徐越. 磷氮阻燃剂 PiP-DOPO 的制备及对环氧树脂的阻燃 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(8): 149-153.
Wang Zhiguo, Liang Bing, Liu Xuyue. Preparation of phosphorus-nitrogen flame retardant PiP-DOPO and its flame retarded epoxy resin [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(8): 149-153.
- [4] 王志国,梁兵,刘徐越. 磷氮阻燃剂 PDAB-DOPO 的制备及阻燃环氧树脂复合材料性能研究 [J]. 化工新型材料, 2018, 46(12): 68-72.

- Wang Zhiguo, Liang Bing, Liu Xuyue. Preparation of phosphorus-nitrogen PDAB-DOPO and its flame retardant epoxy resin[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(12):68-72.
- [5] 洪臻, 王长松, 梁兵, 等. 环氧树脂胺类固化剂的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2014, 42(8):12-15.
- Hong Zhen, Wang Changsong, Liang Bing, et al. Research and development of amine curing agents for epoxy resin[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(8):12-15.
- [6] 白向鸽, 陈连喜, 黄世帅. 阻燃型胺类环氧树脂固化剂的研究进展 [J]. 粘接, 2011(5):73-76.
- Bai Xiangge, Chen Lianxi, Huang Shishuai. Recent developments on flame retarded amines curing agents of epoxy resin[J]. Adhesion, 2011(5):73-76.
- [7] 李谷才, 李桂林, 刘小娟, 等. DOPO 型环氧树脂用阻燃剂的合成与应用 [J]. 精细化工, 2015, 32(7):789-793.
- Li Gucai, Li Guilin, Liu Xiaojuan, et al. Synthesis and application of DOPO type flame retardants for epoxy resin[J]. Fine Chemicals, 2015, 32(7):789-793.
- [8] 罗琴琴, 孙玉林. DOPO 钠盐官能化 LDH 的制备及其阻燃环氧树脂性能 [J]. 功能材料, 2019, 42(2):10208-10213.
- Luo Qinqin, Sun Yulin. Preparation of DOPO-based sodium salt functionalized LDH and its application in flame retarding epoxy resins[J]. Journal of Functional Materials, 2019, 50(10):10208-10213.
- [9] 曾碧榕, 陈锦梅, 胡蓉, 等. 低聚倍半硅氧烷基铁络合物阻燃剂的合成及改性环氧树脂 [J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(6):1-9.
- Zeng Birong, Chen Jinmei, Hu Rong, et al. Synthesis of oligosilsesquioxane-based iron complex flame retardant and its modified epoxy resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(6):1-9.
- [10] 王雅珍, 孙瑜, 肖添远, 等. 高分子材料 DOPO 基阻燃剂研究进展 [J]. 中国塑料, 2018, 32(8):7-13.
- Wang Yazhen, Sun Yu, Xiao Tianyuan, et al. Research progress in DOPO-based flame retardants for polymers[J]. China Plastics, 2018, 32(8):7-13.
- [11] 吴传芬, 陈文静, 吴东森, 等. DOPO 型无卤阻燃环氧树脂体系的性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(2):25-29.
- Wu Chuanfen, Chen Wenjing, Wu Dongsen, et al. Properties of DOPO type halogen-free flame retardant epoxy resin system[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(2):25-29.
- [12] 江民文, 尹晨辉, 李胜, 等. 环三磷腈-DOPO 大分子阻燃剂的合成及阻燃环氧树脂性能 [J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(12):2615-2622.
- Jiang Minwen, Yin Chenhui, Li Sheng, et al. Synthesis of DOPO-based cyclotriphosphazene macromolecule flame retardant and its performance in flame-retarded epoxy resin[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40(12):2615-2622.
- [13] 卢林刚, 陈英辉, 赵瑾, 等. DOPOMPC-APP-MWCNTs 协同阻燃环氧树脂的制备 [J]. 复合材料学报, 2015, 32(1):101-107.
- Lu Lingang, Chen Yinghui, Zhao Jin, et al. Preparation of DOPOMPC-APP-MWCNTs intumescent flame-retardant epoxy resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(1):101-107.
- [14] 黄健光, 姜佳丽, 农彦彦, 等. DOPO 和含磷固化剂协同阻燃 EP 性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(7):116-120, 131.
- Huang Jiangguang, Jiang Jiali, Nong Yanyan, et al. The Properties of flame retardant EP synergized by DOPO and curing agent containing phosphorus[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(7):116-120, 131.
- [15] Jirasutsakul I, Paosawatyanong B, Bhanthumnavin W. Aromatic phosphorodiamidate curing agent for epoxy resin coating with flame-retarding properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(12):1738-1746.
- [16] 厉安昕, 毛萍莉, 梁兵. 用于环氧树脂磷-氮阻燃固化剂的合成及应用 [J]. 现代塑料加工应用, 2020, 32(1):8-11.
- Li Anxin, Mao Pingli, Liang Bing. Synthesis and application of phosphorus-nitrogen flame retardant curing agent for epoxy resin[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2020, 32(1):8-11.
- [17] 何银通, 梁家琪, 刘鲁斌, 等. 耐水阻燃透明型环氧树脂的制备及其应用研究 [J]. 中国塑料, 2021, 35(5):6-10.
- He Yintong, Liang Jiaqi, Liu Lubin, et al. Preparation and applications of water resistant flame retardant transparent epoxy resins[J]. China Plastics, 2021, 35(5):6-10.
- (上接第 18 页)
- [12] 徐伟杰, 陈宏峰, 李言, 等. 导电环氧树脂基电磁屏蔽材料的制备与性能研究 [J]. 中国胶粘剂, 2021(3):19-22.
- Xu Weijie, Chen Hongfeng, Li Yan, et al. Preparation and performance of conductive epoxy resin-based electromagnetic shielding material[J]. China Adhesives, 2021(3):19-22.
- [13] 胡文涛. TPU/EVA/PE 复合电缆料的制备及性能测试 [J]. 鞋类工艺与设计, 2021(2):23-26.
- Hu Wentao. Preparation and performance test of TPU/EVA/PE composite cable material[J]. Shoes Technology and Design, 2021(2):23-26.
- [14] Greshan R M. EMI/RFI shielding of plastics[J]. Plating and Surface Finishing, 1988(2):63-69.
- [15] Gangopadhyay R, De A. Conducting polymer nanocomposites: A brief overview[J]. Chem Mater, 2002, 12(3):608-622.
- [16] 刘顺华. 电磁波屏蔽及吸波材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007:62-76.
- Liu Shunhua. Electromagnetic shielding and absorbing materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007:62-76.