

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.11.024

有机硅双环笼状膦酸酯阻燃剂合成与应用

马肃¹, 蒋子程², 戴毅¹, 张笑研², 张苗苗², 张刚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 215009)

摘要:以三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐、三氯氧磷和甲基乙烯基二氯硅烷为主要原料,两步合成了一种有机硅双环笼状膦酸酯阻燃剂,即甲基乙烯基二(1-氧代-1-膦杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷基-4-亚氨基)硅烷(MVDIS),并通过傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱表征产物的化学结构。确定最佳的反应条件为:在氮气保护下,溶剂为二乙二醇二甲醚,反应温度为90℃,笼状膦酸酯胺与甲基乙烯基二氯硅烷物质的量比2.1:1的条件下反应10 h,产物MVDIS的产率可达91.4%。通过热重-差热、极限氧指数、垂直燃烧和扫描电镜对阻燃性能与机理及烧蚀产物的微观形貌进行分析。结果表明,MVDIS具有良好的热稳定性与气相阻燃机理,且作为阻燃单体引入不饱和聚酯树脂后获得了良好的阻燃与自熄性能。

关键词:有机硅阻燃剂;三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐;协同效应;不饱和聚酯树脂;笼状结构

中图分类号:TQ32 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2021)11-0132-07

Synthesis and Application of Organosilicon Bicyclic Caged-phosphonate Flame Retardant

Ma Su¹, Jiang Zicheng², Dai Yi¹, Zhang Xiaoyan², Zhang Miaomiao², Zhang Gang¹

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

2. Tianping College of Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: An organosilicon bicyclic caged phosphonate flame retardant, methylvinylidi (1-oxo-1-phosphine-2,6,7-trioxyheterobicyclo [2.2.2]octanyl-4-imino) silane was synthesized in two steps from tris-hydroxymethyl aminomethane hydrochloride, phosphorus oxychloride and methylvinyl dichlorosilane, while the chemical structure of the product was characterized by FTIR and ¹H-NMR. The optimum synthesis route of MVDIS were investigated as follows, under nitrogen atmosphere, *n* (caged-phosphonate amine) : *n* (methylvinyl dichlorosilane) = 2.1 : 1, diethylene glycol dimethyl ether as solvent and keeping the reaction at 90℃ for 10 h, while the yield of product was 91.4%. The flame retardancy, mechanism and microstructure of ablation products were investigated by TG-DTA, LOI, UL-94 and SEM. The results showed that MVDIS had good thermal stability and a gas-phase flame retardant mechanism worked. An outstanding flame retardant and self-extinguishing properties were obtained when MVDIS was introduced into UPR matrix.

Keywords: organosilicon flame retardant; tri(hydroxymethyl)aminomethane hydrochloride; synergism; unsaturated polyester resin; caged structure

高分子材料极大地便利了现代人的日常生活,不饱和聚酯树脂(UPR)作为应用广泛的热固性树脂之一,被大量用于建筑、汽车工业与电子设备等领域^[1-4]。但UPR固有的易燃性限制了它在某些领域的应用,为了充分发挥其潜能,使其能普遍应用于更多的领域,提高UPR的阻燃性能刻不容缓,而在材

料中添加阻燃剂对其进行改性是提高阻燃性能的常用方法之一^[5-7]。含有笼状膦酸酯结构的绿色环保型阻燃剂已经成为当前研究的热点之一^[8-11]。此外,笼状结构的引入在提高化合物的稳定性、促进炭层的形成、抑制烟雾释放以及进一步降低UPR复合材料的燃烧强度等方面发挥了显著的作用^[12-15]。

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK20190943)

通信作者:马肃,博士,主要研究方向为有机功能材料

收稿日期:2021-09-10

引用格式: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.

王彦林等^[16]曾合成中间体笼状磷酸酯胺(THAMP),笔者通过优化其反应步骤获得了更高的产率,再将其与甲基乙烯基二氯硅烷反应,两步合成了一种有机硅双环笼状磷酸酯阻燃剂,即甲基乙烯基二(1-氧代-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷基-4-亚氨基)硅烷(MVDIS)。与THAMP相比,MVDIS中双笼环结构高度平衡,可增强阻燃剂与高分子材料的相容性,同时亦可增强阻燃剂在热固性树脂中的普适性。此外,磷、氮、硅三种阻燃元素互为载体,能有效发挥各元素的协同阻燃作用,减少阻燃剂的添加量,节省成本,从而达到高效阻燃目的。

1 实验部分

1.1 主要原材料

三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐:化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

三氯氧磷:工业品,宿州市汉泰化工有限公司;

甲基乙烯基二氯硅烷:色谱纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

二乙二醇二甲醚、1,4-二氧六环、乙腈:分析纯,上海润捷化学试剂有限公司;

N,N-二异丙基乙胺、三乙胺、无水乙醇:分析纯,无锡市晶科化工有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺:分析纯,上海国药集团试剂有限公司;

UPR:886,工业品,江苏瑞美塑料有限公司;

过氧化甲乙酮:化学纯,苏州伊格特化工有限公司;

去离子水:自制。

1.2 仪器及设备

氧指数测试仪:FC900-2型,南京方山分析仪器设备厂;

扫描电子显微镜(SEM):Quanta FEG 250型,FEI公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectrum Two型,美国PE公司;

微型差热天平:GCY-2型,广东恒远科技设备厂;

水平垂直燃烧测定仪:CZF-3型,南京方山分析仪器设备厂;

显微熔点仪:SGW X-4型,上海仪电物理光学仪器有限公司;

核磁共振仪:AVANCE III400MHz型,德国

Bruker公司。

1.3 阻燃剂MVDIS的合成

参考文献[16]制备中间体THAMP。在室温条件下,向250 mL三颈烧瓶中加入20.5 g (0.13 mol)经筛选、真空干燥后的三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐、10.1 g (0.1 mol)的三乙胺与150 mL溶剂*N,N*-二甲基甲酰胺,后将体系置于10℃的冰浴中,充分搅拌30 min。再向体系中缓慢滴加15.3 g (0.1 mol)蒸馏提纯后的三氯氧磷,并控制滴加过程中体系温度不超过20℃。加毕,在1 h内将体系温度升至100℃,并在此温度下保温反应8 h。待无氯化氢气体放出时,减压抽滤去除溶剂,用无水乙醇洗涤三次滤饼,真空干燥,得到淡黄色笼状磷酸酯胺盐酸盐粗产品(颗粒状)。再将此颗粒充分研磨后,使用100目分样筛,分离颗粒与粉末,得到淡黄色产品THAMP。收率为87.9%,分解温度为(203±5)℃。

在相同条件下,向250 mL三颈烧瓶中,加入8.67 g (0.0525 mol)的中间体THAMP与150 mL二乙二醇二甲醚及6.79 g (0.0525 mol) *N,N*-二异丙基乙胺,后将体系置于10℃的冰浴中,充分搅拌30 min。随后于1 h内向体系滴加3.53 g (0.025 mol)的甲基乙烯基二氯硅烷,并控制体系温度不超过20℃。加毕,在1 h内将体系温度升至90℃,在此温度下保温反应10 h,待无氯化氢气体放出时减压蒸馏去除溶剂,再用去离子水洗涤滤饼三次,真空干燥,得到白色产品MVDIS。收率为91.4%,分解温度为(233±5)℃。MVDIS的合成路线如图1所示。

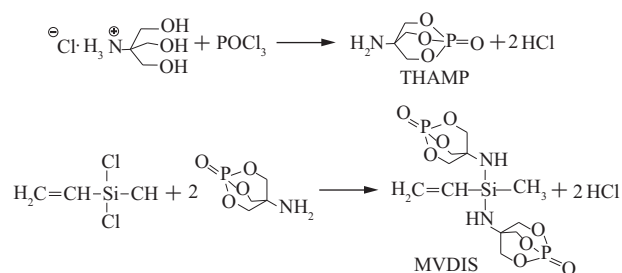


图1 MVDIS的合成路线

1.4 阻燃试样制备

将不同比例的MVDIS与UPR混合,加入样品总质量2%的过氧化甲乙酮作为引发剂,在室温下剧烈搅拌,然后再将混合物置于超声波清洗器中超声10 min以去除在搅拌过程中产生的气泡。取一块带有凹槽的聚四氟乙烯模板,其规格为150 mm×10 mm×3 mm,随后将未固化的混

合物倒入此凹槽中,并将聚酯膜放在聚四氟乙烯基板与样品之间。最后,将聚四氟乙烯模板放入 70℃ 的电热恒温干燥箱中,固化 2 h,再升温至 120℃ 固化 1 h,最终得到 UPR/MVDIS 阻燃复合材料。依据 UPR 内 MVDIS 的加入量不同,将树脂内含有不同 MVDIS 比例的 UPR 样品分别命名为:UPR/MVDIS-10,UPR/MVDIS-20 和 UPR/MVDIS-30,具体配方见表 1。

表 1 MVDIS 改性 UPR 质量配方

样品	UPR	MVDIS	过氧化甲乙酮
UPR	98	0	2
UPR/MVDIS-10	88	10	2
UPR/MVDIS-20	78	20	2
UPR/MVDIS-30	68	30	2

1.5 性能测试与表征

FTIR 表征:将 1% 的待测样品与 KBr 充分混合后压片成膜进行测定。

核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 表征:使用 $\text{DMSO-}d_6$ 为氘代试剂进行测试。

热重 (TG)-差热分析 (DTA):取待测样品 5 mg,使用微型差热天平测定待测样品的热性能。

极限氧指数 (LOI) 测定:使用氧指数测试仪依据 GB/T-2406.1-2008 测定,样条规格为 150 mm×10 mm×3 mm。

UL94 测定:依据 ASTM D3801-2010,通过垂直-水平燃烧测试仪进行垂直燃烧测试。

SEM 表征:使用 SEM 对烧蚀产物 (电镜导电样品通过金钼合金薄层溅射法制备) 的表面形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 合成 MVDIS 的工艺条件

(1) 溶剂的选用。

控制 THAMP 与甲基乙烯基二氯硅烷的物质的量比为 2:1,在 90℃ 下反应 7 h,所得 MVDIS 的产率与不同溶剂之间的关系见表 2。

表 2 选择不同溶剂时 MVDIS 的产率

溶剂	产物状态	产率/%
乙腈	淡黄色固油混合物	78.4
1,4-二氧六环	白色固体析出	64.6
二乙二醇二甲醚	白色固体析出	79.1

从表 2 可看出,在不同溶剂中反应,目标产物 MVDIS 的产率有明显差异。以乙腈、1,4-二氧六环与二乙二醇二甲醚为溶剂时, MVDIS 的产率分别为 78.4%、64.6% 和 79.1%。使用乙腈与二乙二醇二甲醚为溶剂均得到了较高的产率,而采用 1,4-二

氧六环作为溶剂产率有所降低,可归因于溶剂极性不同所致。考虑乙腈组的产物物理形态不稳定,后处理难度大,综合比较,选用的反应溶剂为二乙二醇二甲醚。

(2) 反应时间对 MVDIS 产率的影响。

在氮气氛围下,控制 THAMP 与甲基乙烯基二氯硅烷的物质的量比为 2:1,溶剂为二乙二醇二甲醚,在 90℃ 下分别反应 9,10,11,12,13 h,产物 MVDIS 的产率与反应时间的关系见表 3。

表 3 不同反应时间 MVDIS 的产率

项目	反应时间/h				
	9	10	11	12	13
产率/%	87.5	88.6	87.8	86.4	85.7

由表 3 可看出,目标产物 MVDIS 的产率随反应时间的增加而逐渐升高。当反应 10 h 时, MVDIS 的产率最高,为 88.6%,增加或减少反应时间,产率均有一定程度降低。这可能是由于酯基或双键发生了氧化或开链等副反应所致,故确定选最佳的反应时间为 10 h。

(3) 反应温度对 MVDIS 产率的影响。

在氮气氛围下,控制 THAMP 与甲基乙烯基二氯硅烷的物质的量比为 2:1,溶剂为二乙二醇二甲醚,分别在 70,80,90,100,110℃ 的温度下反应 10 h, MVDIS 的产率与反应温度的关系见表 4。

表 4 不同反应温度 MVDIS 的产率

项目	反应温度/℃				
	70	80	90	100	110
产率/%	76.4	84.2	88.6	85.7	84.9

由表 4 可看出,当温度低于 90℃ 时,产率随着温度升高而大幅提升;当温度升高到 90℃ 时,产率到达最高,为 88.6%;继续升温产率反而下降。这主要是由于甲基乙烯基二氯硅烷的沸点为 93℃,温度过高会加速甲基乙烯基二氯硅烷流失,使反应原料减少,从而降低产率,因此最佳反应温度为 90℃。

(4) 原料配比对 MVDIS 产率的影响。

将反应时间设为 10 h,反应温度为 90℃,溶剂为二乙二醇二甲醚,将 THAMP 和甲基乙烯基二氯硅烷的物质的量比记为 r ,分别设定 r 为 2.0,2.1,2.2,2.3,2.4,不同配比下 MVDIS 的产率见表 5。

表 5 不同反应原料配比 MVDIS 的产率

项目	r				
	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4
产率/%	88.6	91.4	91.5	91.5	91.6

由表 5 可看出,随着 r 的增加, MVDIS 的产率逐渐升高,当 $r=2.1$ 时,产率最高,继续增加时产率

提高不明显,且浪费原料,同时还会增加副反应。综合考虑,原料的最佳配比 r 为 2.1。

2.2 产物结构表征

(1) FTIR 谱图。

图 2 为中间体 THAMP 与最终产物 MVDIS 的 FTIR 谱图。在 THAMP 的谱图中, 3184 cm^{-1} 处为氨基 (N—H) 的伸缩振动特征吸收峰; 1550 cm^{-1} 处为氨基 (N—H) 的弯曲振动吸收峰; 2942 cm^{-1} 处为亚甲基 (—CH₂—) 的伸缩振动吸收峰; 1627 cm^{-1} 处为笼状结构上亚甲基 (—CH₂—) 的特征吸收峰; 1229 cm^{-1} 处为 C—N 键的特征吸收峰; 1033 cm^{-1} 处为 P=O 键的伸缩振动吸收峰; 862 cm^{-1} 处为 P—O—C 键的特征吸收峰。在 MVDIS 的谱图中, 3367 cm^{-1} 处为氨基 (N—H) 的伸缩振动吸收峰; 2936 cm^{-1} 处为双笼状结构中亚甲基 (—CH₂—) 的伸缩振动吸收峰; 1023 cm^{-1} 处为 P=O 键的伸缩振动吸收峰; 909 cm^{-1} 处为 P—O—C 键的特征吸收峰; 756 cm^{-1} 处为 C—Si 键的弯曲振动吸收峰。此外,对比两种产物的红外图谱可以发现, MVDIS 在 1753 cm^{-1} 与 1701 cm^{-1} 出现了两个强烈的吸收峰,其为典型的乙烯基 (CH₂=CH—) 的伸缩振动吸收峰。因此可以证明产物 MVDIS 的成功合成。

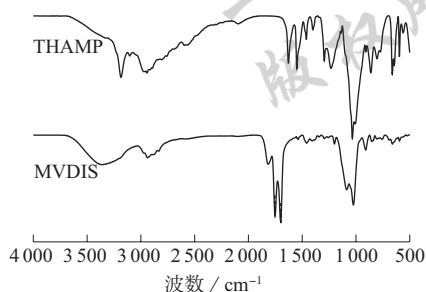


图 2 中间体 THAMP 与最终产物 MVDIS 的 FTIR 谱图

(2) ¹H-NMR 谱图。

图 3 为中间体 THAMP 与最终产物 MVDIS 的 ¹H-NMR 谱图。THAMP 的谱图中, $\delta=7.77$ 处为氨基 (—NH₂—) 上的氢峰; $\delta=3.52$ 处为笼状结构中亚甲基 (—CH₂—) 的氢峰。上述各个氢原子的峰面积之比为 2.00 : 5.94, 与理论值 2.0 : 6.0 接近。因此,可确定所合成的化合物为目标产物 THAMP。此外, $\delta=2.50$ 处为氘代试剂 DMSO-*d*₆ 的溶剂峰。

MVDIS 的谱图中, $\delta=7.47$ 处为亚氨基 (—NH—) 的氢峰; $\delta=6.71$ 处为乙烯基 (CH₂=CH—) 上单氢的氢峰; $\delta=5.51$ 处为乙烯基 (CH₂=CH—) 上双氢的氢峰; $\delta=1.42$ 处为笼状结构亚甲基 (—CH₂—) 的氢峰;

$\delta=0.91$ 处为甲基 (—CH₃) 的氢峰。以上各个氢原子的峰面积之比为 2.07 : 1.16 : 2.03 : 12.15 : 2.85, 与理论值 2.0 : 1.0 : 2.0 : 12.0 : 3.0 接近,可确定所合成的最终产物为目标产物 MVDIS。此外,¹H-NMR 谱图中 $\delta=3.30$ 处为 H₂O 的氢峰; $\delta=2.50$ 处为氘代试剂 DMSO-*d*₆ 的溶剂峰。

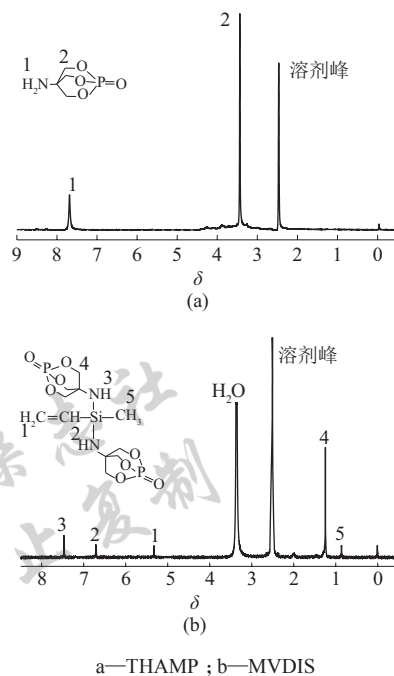


图 3 中间体 THAMP 与最终产物 MVDIS 的 ¹H-NMR 谱图

2.3 MVDIS 的 TG-DTA 曲线

图 4 是 MVDIS 的 TG-DTA 曲线。如图 4 所示,当温度低于 205℃ 时,样品质量损失较少,这可能是由于样品未完全烘干,水分蒸发引起的质量损失。继续升高温度至 252℃ 时,产物失重率大幅提高,此阶段可能是由于笼状结构的分解所致,结合 DTA 曲线 252℃ 处出现的热降解峰,可与 TG 曲线互相佐证。当达到最终温度时,残重为 17%,此阶段失重速率逐渐降低,达到平稳状态。因此,图 4 可以说明 MVDIS 在高温条件下具有良好的热稳定性及较高的残炭率 (17%)。

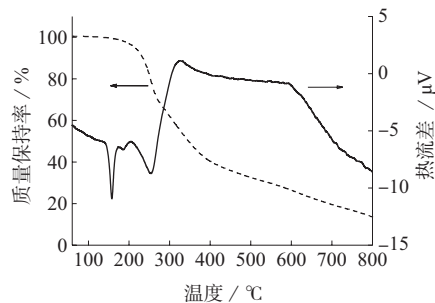
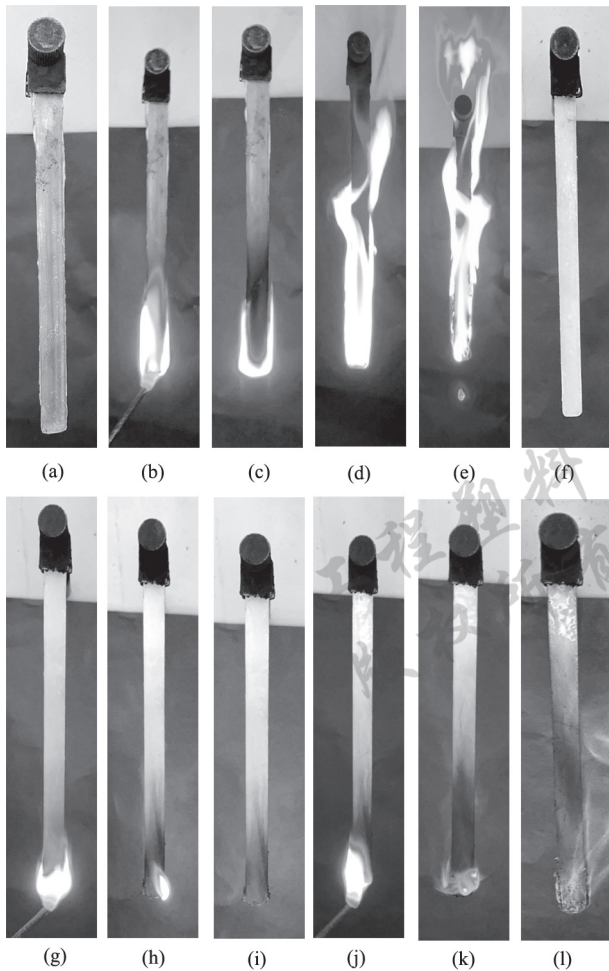


图 4 MVDIS 的 TG-DTA 曲线

2.4 UPR/MVDIS 复合材料的阻燃性能

图5为纯UPR与UPR/MVDIS-20垂直燃烧测试图片,表6为不同复合材料阻燃性能测试结果。从图5可以观察到,纯UPR在一次点火燃烧10 s后便可持续燃烧,无自熄性能表现。当持续燃烧80 s后,出现明显的熔滴滴落情况(图5e),且滴落速度较快,可点燃下方放置的脱脂棉。同时由表



a—未点火;b—持续点火10 s;c—持续点火后10 s;

d—持续点火后40 s;e—持续点火后80 s;

(以上为纯UPR,以下为UPR/MVDIS-20)

f—未点火;g—一次持续点火10 s;h—一次点火后4 s;

i—一次持续点火后6 s;j—二次持续点火10 s;

k—二次点火后2 s;l—二次点火后4 s

图5 纯UPR与UPR/MVDIS-20垂直燃烧测试图片

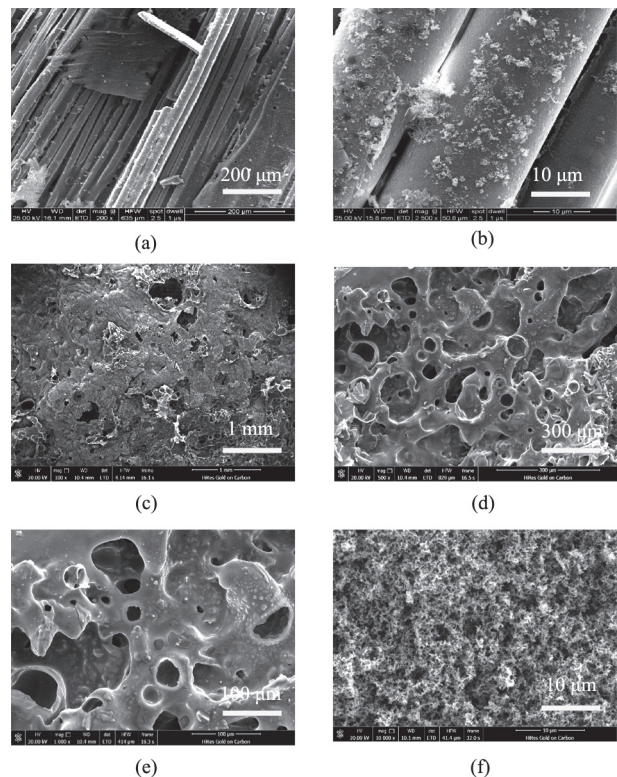
表6 UPR/MVDIS 阻燃性能测试结果

材料	LOI/%	UL94	熔滴状况	自熄性	成炭性
UPR	18.4	N/R	快	无	不成炭
UPR/MVDIS-10	22.6	V-1	慢	无	不成炭
UPR/MVDIS-20	28.4	V-0	无	有	成炭
UPR/MVDIS-30	30.2	V-0	无	有	成炭

6可知,纯UPR的LOI仅为18.4%,无UL94等级。因此,纯UPR是一种极易燃材料。故纯UPR在燃烧过程中无自熄性,需要添加阻燃剂进行改性,从而达到阻燃的目的。当加入20%的MVDIS于UPR中时,在间隔两次点火后的6 s和4 s,可以观察到样条出现自动熄灭的现象(图5i与5l),且燃烧过程无明显的熔滴滴落,样条下方的脱脂棉未被点燃,其LOI值可达到28.4%,为V-0级别。此外,如图5l所示,当样条二次点燃4 s后自动熄灭时会产生大量具有臭味的白色烟雾。综上所述,在UPR中添加20%的MVDIS即可达到较好的阻燃效果。

2.5 UPR/MVDIS 烧蚀产物的微观形貌

图6为纯UPR与UPR/MVDIS-20的烧蚀产物SEM照片。通过对比可以看出,纯UPR的烧蚀产物呈现出紧密相连的细条状(图6a)。继续放大至10 μm (图6b),可观察到细条表面附着链接成片的固体,无法有效阻止热量的传递,说明纯UPR生成的残炭层不能有效阻止燃烧。而加入了20%的MVDIS后,烧蚀产物可以观察到残炭内部有许多孔状结构。这可能是由于UPR添加了MVDIS后,在燃烧时基体材料受热分解产生不燃气体(如



a, b—纯UPR;c~f—UPR/MVDIS-20

图6 纯UPR与UPR/MVDIS-20烧蚀产物表面微观形貌照片

NH₃),这与在 UL94 测试的过程中可闻到明显的氨臭,和图 51 的出现的大量白烟相一致。产生的这些不燃气体不断从体系内向外释放,导致了孔状结构的生成^[17]。

2.6 UPR/MVDIS 复合材料体系的阻燃机理

如图 51 所示,UPR/MVDIS-20 在垂直燃烧过程中产生的大量具有臭味的白色气体氨。同时通过对烧蚀产物微观形貌观测,发现残炭内部有大量的孔状结构,其为在燃烧过程中所产生的氨气所致。因此,可以推测 MVDIS 具有气相致熄阻燃机理,即燃烧时产生不燃气体氨,稀释体系中氧气的浓度,造成“氧致熄”现象,同时也间接地阻止了热量的传递,达到阻燃的目的。

3 结论

(1) 探究了溶剂、反应时间、反应温度、反应物配比这四种因素对 MVDIS 产率的影响,确定了最佳的工艺条件:溶剂为二乙二醇二甲醚,反应时间为 10 h,反应温度为 90℃,THAMP 与甲基乙烯基二氯硅烷物质的量比为 2.1 : 1,产率最高可达 91.4%。

(2) 通过 FTIR 和 ¹H-NMR 表征证明所合成的产物即为目标产物。通过 TG-DTA 分析表明,MVDIS 的分解温度为 (233 ± 5)℃,且达到最终温度时,残炭率仍保持 17%,说明合成产物具有良好的热稳定性能以及残炭率。

(3) 通过垂直燃烧测试 (UL94) 与 LOI 的实验结果表明,纯 UPR 属于易燃物,无自熄性,无 UL94 等级,且 LOI 仅有 18.4%。当添加至 20% 的 MVDIS 时 UPR 的 LOI 值可达 28.4%,UL94 等级达到了最高等级 V-0 级别,并且样条可获得自熄性能,完全燃烧后有大量具有臭味的白烟产生。因此,在 UPR 中添加 20% 的 MVDIS 即可达到较好的阻燃效果。

(4) 通过 SEM 对烧蚀产物的微观形貌观测对比可得到,纯 UPR 烧蚀产物呈现出紧密相连的细条状,且附着连接成片的固体。而加入 20% MVDIS 后树脂的烧蚀产物内部出现了许多孔状结构,可推测出 MVDIS 具有气相致熄阻燃机理,在燃烧过程中产生不燃气体,稀释体系中氧气的浓度,造成“氧致熄”现象,同时也间接地阻止了热量的传递,达到阻燃的目的。

参考文献

[1] Bogiatzidis C, Zoumpoulakis L. Thermoset polymer matrix composites of epoxy, unsaturated polyester, and novolac resin

embedding construction and demolition wastes powder: A comparative study[J]. *Polymers(Basel)*, 2021, 13(5):1–19.

[2] Aynalem G F, Sirahbizu B. Effect of Al₂O₃ on the tensile and impact strength of flax / unsaturated polyester composite with emphasis on automobile body applications[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021.doi:10.1155/2021/6641029.

[3] Monti M, Terenzi A, Natali M, et al. Development of unsaturated polyester matrix-carbon nanofibers nanocomposites with improved electrical properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(5):1 658–1 666.

[4] Nagamori T, Marumoto K. Direct observation of hole accumulation in polymer solar cells during device operation using light-induced electron spin resonance[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(16):2 362–2 367.

[5] 许梓轩,杨珂珂,王彦林. 新型高含磷量同环双膦阻燃剂的合成与应用 [J]. *塑料科技*, 2018, 46(10):117–121.

Xu Zixuan, Yang Keke, Wang Yanlin. Synthesis and application of a novel high phosphorus content bisphosphine homoannular flame retardant[J]. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(10):117–121.

[6] Chen Ting, Peng Chaohua, Liu Cheng, et al. Modification of epoxy resin with a phosphorus, nitrogen, and fluorine containing polymer to improve the flame retardant and hydrophobic properties[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, 304(3): 1 800 498–1 800 510.

[7] Teng Na, Dai Jinyue, Wang Shuaipeng, et al. Hyperbranched flame retardant for epoxy resin modification: Simultaneously improved flame retardancy, toughness and strength as well as glass transition temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 428:131 226–131 237.

[8] 仲柿成,李果,王彦林. 丙基硅酸三环膦酯阻燃剂的合成与应用 [J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(8):124–127.

Zhong Shicheng, Li Guo, Wang Yanlin. Synthesis and application of propyl silicic acid tricyclic phosphonate flame retardant[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(8):124–127.

[9] 徐盼盼,陈永祥,李丽萍,等. 三聚氰胺聚磷酸盐 / 笼状季戊四醇磷酸酯协效阻燃聚丙烯 / 稻壳复合材料的研究 [J]. *化工新型材料*, 2018, 46(4):173–176.

Xu Panpan, Chen Yongxiang, Li Liping, et al. Influence of melamine polyphosphate and cage-like pentaerythritol phosphate synergistic flame retardant on polypropylene / rice husk composite[J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46(4):173–176.

- [10] 刘娟,李青芳,韩悦,等. 笼状硫代磷酸酯对聚氨酯泡沫性能的影响[J]. 塑料,2017,46(1):55-57.
Liu Juan, Li Qingfang, Han Yue, et al. Effect of caged sulfur phosphate on the properties of rigid polyurethane foam[J]. Plastics, 2017,46(1):55-57.
- [11] 王娜,于芳,王升,等. 笼状季戊四醇磷酸酯-可膨胀石墨协同阻燃天然橡胶[J]. 复合材料学报,2018,35(11):2966-2972.
Wang Na, Yu Fang, Wang Sheng, et al. Caged pentaerythritol phosphate-expandable graphite synergistic flame retardant natural rubber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018,35(11): 2966-2972.
- [12] Zhang Gang, Song Dongdong, Ma Su, et al. A novel P-S-Si-based cage-structural monomer for flame-retardant modification of unsaturated polyester resin[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021,32(4):1604-1614.
- [13] Jian Rongkun, Wang Pan, Duan Weisen, et al. Synthesis of a novel P/N/S-containing flame retardant and its application in epoxy resin: thermal property, flame retardance, and pyrolysis behavior[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(44):11520-11527.
- [14] 罗星,谢德龙,梅毅,等. 有机磷-氮系协同阻燃剂的研究进展及其表征[J]. 塑料工业,2018,46(4):20-25.
Luo Xing, Xie Delong, Mei Yi, et al. Research progress and characterization of organic phosphorus and nitrogen synergistic flame retardants[J]. China Plastics Industry, 2018,46(4):20-25.
- [15] Wu Haiyang, Zeng Birong, Chen Jinmei, et al. An intramolecular hybrid of metal polyhedral oligomeric silsesquioxanes with special titanium-embedded cage structure and flame retardant functionality[J]. Chemical Engineering Journal, 2019,374: 1304-1316.
- [16] 王彦林,沈敏杰,陈秀丽,等. 一种磷氮协同木材阻燃剂的制备方法:201610057598[P].2016-01-28.
Wang Yanlin, Shen Minjie, Chen Xiuli, et al. Preparation method of phosphorus and nitrogen synergistic wood flame retardant:201610057598[P].2016-01-28.
- [17] Chen Yajun, Li Linshan, Qi Xiaoqing, et al. The pyrolysis behaviors of phosphorus-containing organosilicon compound modified APP with different polyether segments and their flame retardant mechanism in polyurethane foam[J]. Composites Part B:Engineering, 2019,173:106784-106792.

(上接第131页)

- [12] Zhang Xiaosheng, Xu Hong, Dong Jinxiang. Tribological properties of magnesium ion-exchanged α -zirconium phosphate as a solid lubricant additive in lithium grease[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science), 2019(1):47-54.
- [13] Jiang Feng, Sun Haoyang, Chen Lei, et al. Dispersion-tribological property relationship in mineral oils containing 2D layered α -zirconium phosphate nanoplatelets[J]. Friction, 2020, 8(4):695-707.
- [14] 周红成,郭永信,卞达,等. 六方氮化硼改性聚四氟乙烯/聚酰胺酰亚胺复合涂层摩擦磨损性能的研究[J]. 塑料工业,2020, 48(9):154-158.
Zhou Hongcheng, Guo Yongxin, Bian Da, et al. Friction and wear properties of polytetrafluoroethylene / polyamideimide composite coatings modified by hexagonal boron nitride[J]. China Plastics Industry, 2020,48(9):154-158.
- [15] 陈全贵,张美林,王孝军,等. 半芳香族聚酰胺 PA6T 及其 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 中国塑料,2021,35(7):1-11.
Chen Quanguai, Zhang Meilin, Wang Xiaojun, et al. Friction and wear properties of semi-aromatic polyamide PA6T and PTFE composites[J]. Chinese Plastics, 2021,35(7):1-11.
- [16] Mazur K, Gdek-Moszczak A, Liber-Kne A, et al. Mechanical behavior and morphological study of polytetrafluoroethylene (PTFE) composites under static and cyclic loading condition[J]. Materials, 2021.doi:10.3390/ma14071712.