

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.02.027

磷腈阻燃剂合成及其在包覆层中应用研究进展

常婷^{1,2}, 杨士山², 周立生², 吴淑新², 牛秋成¹, 刘所恩¹

(1. 山西北方兴安化学工业有限公司, 太原 030008; 2. 西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要: 简述了磷腈阻燃剂的结构特征, 并对其阻燃机理进行了分析; 综述了磷腈阻燃剂的合成研究进展, 着重介绍了不同亲核基团对环状磷腈上的氯原子进行取代反应的合成过程, 并对其耐热性和残炭率进行评价; 阐述了磷腈阻燃剂在固体推进剂包覆层中的应用, 主要包括其对三元乙丙橡胶包覆层、不饱和聚酯树脂包覆层以及聚氨酯包覆层的耐热性能、阻燃性能和耐烧蚀性能研究; 提出了磷腈在绝热包覆层中应用的发展方向。

关键词: 磷腈; 阻燃剂; 包覆层; 固体推进剂

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)02-0157-05

Research Progress on Synthesis of Phosphazene Flame Retardant and Its Application in Coating

Chang Ting^{1,2}, Yang Shishan², Zhou Lisheng², Wu Shuxin², Niu Qiucheng¹, Liu Suen¹

(1. Shanxi North Xing'an Chemical Industry Co., Ltd., Taiyuan 030008, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The structural characteristics of phosphazene flame retardant and its flame retardant mechanism were briefly described. The research progress in the synthesis of phosphazene flame retardant was reviewed, the synthesis process of the substitution reaction of different nucleophilic groups for chlorine atom on cyclophosphazene was introduced, the heat resistance and residual carbon rate were evaluated. The application of phosphazene flame retardant in the coating of solid propellant was described, the heat resistance, flame retardancy and ablative resistance of ethylene propylene diene monomer coating, unsaturated polyester coating and polyurethane coating were discussed. The development direction of the application of phosphazene in the insulation coating was proposed.

Keywords: phosphazene; flame retardant; coating; solid propellant

包覆层是固体推进剂装药不可或缺的组成部分, 是影响火箭发动机工作状态和使用寿命的决定因素^[1]。近年来, 随着推进剂不断向低特征信号方向发展, 对装药包覆层性能要求也越来越高, 通常要求包覆层与推进剂有良好的相容性, 在工作中还要能经受高速火焰的烧蚀与冲刷, 具有好的耐烧蚀性和阻燃性, 保证其炭层结构的完整性^[2-3]。目前, 国内科技工作者对包覆层的研究和应用已做了大量工作, 取得显著效果, 但包覆层还存在烧蚀性能不好、燃烧后烟雾颗粒大的问题, 为了提高耐烧蚀性能, 同时满足少烟性能的要求, 需要选择一种性能优良的耐烧蚀添加材料, 达到低特征信号烧蚀材料的要求^[4-5]。所谓低特征信号化, 是为了更好地隐蔽发射地点和飞行轨迹, 同时更有利于电磁波通过, 为先进武器的安全制导提供便利。磷腈化合物作为一种新型的阻燃材料, 将其应用于固体推进剂的包覆层中, 可以提高

包覆层的耐烧蚀性和阻燃性能, 部分磷腈材料不仅具有耐烧蚀性, 而且燃烧产物具有无烟/少烟以及低毒和环境友好的特点^[6]。磷腈材料的研究虽然起步较晚, 但是其特殊的分子结构使得磷腈化合物具有一些独特而有价值的特性, 如阻燃性、耐高温以及较强的分子可设计性^[7-10]。保持磷氮(—P=N—)链状或环状不变, 通过选择合适的亲核取代侧基来改变磷腈的分子结构, 如烷氧基^[11]、芳氧基^[12-13]、氨基^[14-16]等, 可以优化磷腈的性能, 如燃烧性能^[17-20]、柔韧性、热稳定性^[20-24]、成膜性等。目前, 国外在军事领域仍大力开发磷腈化合物的应用, 我国也陆续开展了相关研究, 尤其是在提高包覆材料的耐热性与耐烧蚀性方面^[25-28]。

1 磷腈阻燃剂的结构特性及阻燃机理

磷腈化合物由氮、磷原子以单双键交替连接构成, 属于一种杂化化合物, 其磷原子上有两个可取代的基团, 一般用

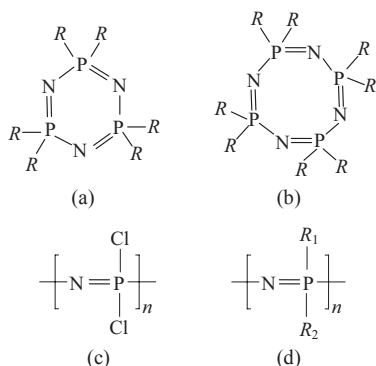
通信作者: 杨士山, 博士, 研究员, 从事装药包覆层、衬层研究 E-mail: 1054500275@qq.com

收稿日期: 2020-11-27

引用格式: 常婷, 杨士山, 周立生, 等. 磷腈阻燃剂合成及其在包覆层中应用研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(2): 157-161, 166.

Chang Ting, Yang Shishan, Zhou Lisheng, et al. Research progress on synthesis of phosphazene flame retardant and its application in coating[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2): 157-161, 166.

2个有机侧基、有机金属或无机侧基来取代磷腈氯化物中的氯原子,合成一系列性能优异的化合物,其性质介于有机-无机化合物之间。磷腈化合物按结构可分为环状磷腈和聚磷腈两种,常见的磷腈结构式如图1所示^[29-30]。



R, R_1, R_2 均代表烷氧基、芳氧基、氨基等取代基

a—环三磷腈; b—环四磷腈; c—聚二氯磷腈; d—线性聚磷腈

图1 几种常见磷腈结构式

磷腈阻燃剂富含氮、磷元素,存在氮-磷协同阻燃作用,其阻燃机理主要包括凝聚相阻燃和气相阻燃。在燃烧过程中, P 在高温下可以形成多聚磷酸、偏磷酸等,可促进包覆层脱水炭化,形成炭化膜,阻隔燃烧进行; N 在高温下放出氮气、氮氧化物等不燃气体,稀释空气中的氧气浓度,降低包覆层表面温度,具有较好的耐热性能;此外含苯环的磷腈结构,在高温下易形成碳盆,提高耐烧蚀性能^[31-33]。引入不同的功能基团,可以使磷腈阻燃剂具有良好的热稳定性、耐高低温性能、阻燃和耐烧蚀性能等^[34-37]。

2 合成研究进展

六氯环三磷腈(HCCP)作为制备磷腈阻燃剂的常见化合物,是一种六元环结构,且每个磷原子上含有两个氯原子,其中磷氯键较为活泼,很容易通过取代反应将磷原子上的两个氯原子用不同亲核基团所取代,来制备功能不同的磷腈产物^[38-41]。

2.1 醛基苯氧基取代合成

肖啸等^[42]通过在三口烧瓶中加入缚酸剂、4-羟基苯甲醛和四氢呋喃进行搅拌,然后加入含 HCCP 的有机溶液,充分反应后,加水洗涤并过滤得到白色粉末状产物,真空干燥后得到六(4-醛基苯氧基)环三磷腈(HAPCP),收率为 98.8%,合成路线如图2所示。对其进行热性能研究,热失重(TG)分析表明, HAPCP 在 800℃高温下的残炭率为 78%,是一种热稳定性很好的化合物,可以作为低密度阻燃填料,大幅度提高材料的耐热等级。

李梦迪等^[43]合成了一种六(4-苯胺基次甲基苯氧基-亚磷酸二乙酯基)环三磷腈(HACPPCP)阻燃剂, TG 分析结果表明,在氮气气氛下, HACPPCP 初始分解温度为

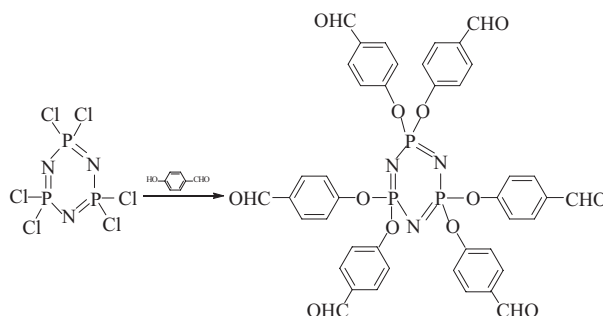


图2 HAPCP 合成路线

191.9℃,在 700℃高温下的残炭率高达 46.8%。胡文田等^[44]合成了一种反应型六(4-磷酸二乙酯羟甲基苯氧基)环三磷腈(HPHPCP)阻燃剂, TG 分析结果表明,在氮气气氛下, HPHPCP 初始分解温度为 162.7℃,在 800℃高温下的残炭率大于 40%。周立生等^[45]以 HCCP、对羟基苯甲醛和磷酸二乙酯等为原料,制备出白色粉末六(4-磷酸二乙酯基-羟甲基-苯氧基)环三磷腈(HDHPCP)阻燃剂。通过对不同催化剂的选择,发现以三乙醇胺(TEA)作催化剂时其收率最高,达 95.4%。此外, TG 分析结果表明, HDHPCP 在 800℃高温下的残炭率高达 39.7%。通过上述研究报道可以看出,醛基苯氧基取代的环磷腈具有良好的热稳定性和成炭性。

2.2 溴基苯氧基取代合成

关于溴代苯氧基环三磷腈阻燃剂的研究报道相对较少,其具有优良的阻燃等级和耐热性能。L. M. Philip 等^[46]最早报道了六(2,4-二溴苯氧基)环三磷腈的合成及其相关热性能,结果表明,溴代苯氧基环三磷腈化合物具有较好耐烧蚀性能,为溴代苯氧基的进一步合成提供参考。肖啸等^[47]在氮气保护下,将四氢呋喃和 2,4,6-三溴苯酚搅拌溶解后加入 NaOH,然后加入溶有 HCCP 的有机溶剂,反应若干小时后,水洗、过滤,真空干燥得到白色粉末六(2,4,6-三溴苯氧基)环三磷腈(BPCPZ)。研究了不同原料配比、反应温度、时间等对产品收率的影响,结果表明,以四氢呋喃为溶剂,溴苯酚和 HCCP 的物质的量之比为 6.56:1,反应温度为 65~68℃,反应时间为 24 h,收率可达 98%;对其进行 TG 分析表明,在 463℃时的残炭率高达 80%,具有良好的耐热和耐烧蚀性。

2.3 其它基团取代合成

刘朋委^[48]将 4-苯氧基苯酚的四氢呋喃溶液逐滴加入盛有氢氧化钠和四氢呋喃溶液的烧瓶中,充分搅拌,然后加入含 HCCP 的有机溶液,升温至回流温度反应 6 h,通过过滤、旋蒸、洗涤后得到白色固体六(双苯氧基)环三磷腈阻燃剂(HCBP),其合成路线如图3所示。将其加入环氧树脂(EP)中,当添加质量分数为 9%时,极限氧指数(LOI)达到 33%,表现出优异的阻燃性能和抗熔滴性能,燃烧后材料表面形成

连续完整的炭层,能有效阻隔热和氧的交换,提高基体的阻燃性能。

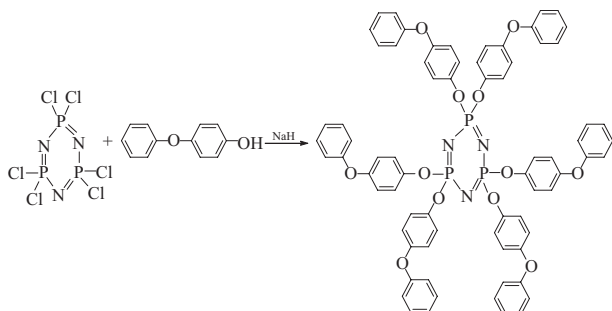


图3 HCPB合成路线

Chen Kuiyong 等^[49]将三乙醇胺加入溶有环三磷腈和4,4'-二羟基二苯砜的有机溶液中,在超声波中室温混合反应3 h,通过过滤得到初始产物,用四氢呋喃和去离子水分别洗涤三次后,真空干燥制得一种高性能的杂化聚磷腈纳米管(HPPN)白色粉末,收率为92%。TG分析结果表明,HPPN在800℃高温下的残炭率高达70%;扫描电子显微镜(SEM)结果表明,将其在600℃下热处理2 h,仍保持原有的纳米管结构,说明HPPN具有好的耐烧蚀性、热稳定性和成炭性能。

Huang Xiaobin 等^[50]以HCCP、烯丙基胺和苯酚为原料,通过亲和取代反应制备一种新型有机-无机杂化磷腈聚合物,TG和差示扫描量热分析结果表明,磷腈聚合物有高的热稳定性,在800℃高温下的残炭率达48.6%,高的残炭率使其可以作为阻燃剂应用。

贺梦等^[51]将4,4'-二羟基二苯砜溶于乙腈溶液中,然后加入含三乙醇胺的烧瓶中,混合均匀后,将含HCCP的有机溶液缓慢加入其中,充分反应,随后经过滤、洗涤、烘干,得到一种环交联型的聚磷腈微纳球(PTP)。TG分析结果表明,PTP具有优异的热稳定性,5%失重温度为453.2℃,在800℃高温下的残炭率为74.3%,具有极高的成炭性。将PTP微球加入到EP中,当添加质量分数为5%时,EP/PTP复合材料的LOI达到30.4%,说明PTP对EP具有催化成炭效应,可以提高其阻燃性能,且在燃烧过程中降低了有毒有害气体的释放。

Zhang Yabin 等^[52]合成两种含Salen基($-\text{CH}=\text{N}-$)结构的交联聚磷腈阻燃剂,其合成路线如图4所示。将制得的N,N'-双(3-羟基亚水杨基)-1,2-苯二胺(Salen-6)粉末和三乙醇胺加入乙腈溶液中进行磁力搅拌,随后加入HCCP,搅拌4 h后,将沉淀物洗涤过滤,最终得到橙黄色微球状Salen基交联聚磷腈(Salen-PZN-1)粉末,收率为76%。用同样的方法在四氢呋喃中制得层状Salen基交联聚磷腈(Salen-PZN-2),收率为79%。X射线光电子能谱分析结果显示,Salen-PZN-1和Salen-PZN-2有P、O、N和C元素存在,

且以单一形式分散在Salen基交联聚磷腈(Salen-PZNs)中,更有益于阻燃。火炬燃烧试验表明,Salen-PZNs燃烧后仍保持其原有形状,且保留大量的残留物,说明其在高温下生成一层残炭保护层。TG分析结果表明,Salen-PZNs具有好的热稳定性和高的热分解温度,而且不同形貌对其热性能影响不同,微球状的交联聚磷腈Salen-PZN-1具有更好的阻燃性能。

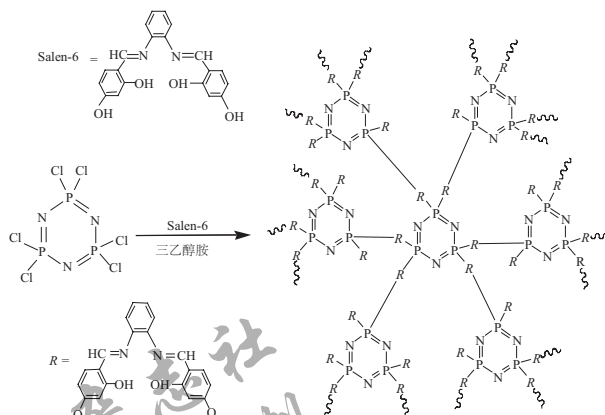


图4 Salen-PZNs合成路线

通过选用不同功能基团取代HCCP上的两个氯原子,可制备出不同性能的磷腈阻燃剂。其优良性能主要表现在耐热性、阻燃性、残炭率和耐烧蚀性方面,进一步将其加入绝热包覆层中可以显著提高其耐热性和阻燃等级,具有很好的应用前景。

3 磷腈阻燃剂在固体推进剂包覆层中的应用研究

随着对固体推进剂包覆层洁净度、抗冲蚀要求的不断提高,要求包覆层在燃烧过程中要少烟且耐烧蚀性能良好,磷腈阻燃剂由于其特殊的磷、氮结构,具有优异的耐高温、阻燃性能,因此作为一种阻燃性能优良的填料被广泛关注。在包覆层中加入一定量的磷腈填料,可以很好地提高其烧蚀性能和阻燃性能,从而使其在火箭发动机绝热层和固体推进剂装药包覆层中得到逐步应用。现阶段广泛使用的包覆层主要有聚硫改性EP包覆层、三元乙丙橡胶(EPDM)包覆层、硅橡胶包覆层、聚氨酯(PUR)包覆层以及不饱和聚酯树脂(UP)包覆层,但是涉及到磷腈阻燃剂在固体推进剂包覆层中的应用还不是十分广泛,仅针对研究应用较多的三元乙丙包覆层,聚氨酯包覆层和不饱和聚酯包覆层,关于磷腈阻燃剂在其它两种包覆层中的应用,还有待于进一步研究。

3.1 在EPDM包覆层中的应用

EPDM包覆层作为自由装填装药的一种常用包覆层,其耐烧蚀性略差,无法满足固体火箭发动机中高温、高压的环境要求,需要添加填料对其进行改性。李军强等^[53]制备了不同六(2,4,6-三溴苯氧基)环三磷腈(BPCPZ)含量的EPDM包覆层,并对其性能进行了分析。结果表明,随

着 BPCPZ 添加量从 0% 增加到 13.55%, EPDM 包覆层拉伸强度不断提高,由 3.52 MPa 升高至 6.09 MPa,断裂伸长率逐渐降低,由 750.0% 降低至 328.4%,包覆层的线烧蚀率由 0.18 mm/s 降低至 0.065 mm/s,800℃ 的残炭率由 5.24% 升高至 17.5%;当 BPCPZ 的质量分数达到 3.37% 以上时,包覆层 LOI 大于 27%,具有高难燃特性。

李鹏等^[54]在 EPDM 包覆层中加入了六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈阻燃剂(PN-OH)和聚酰亚胺(PI)纤维,结果表明,随着 PN-OH 和 PI 在包覆层中含量的增加,线烧蚀率和质量烧蚀率均呈降低趋势,当 PN-OH 和 PI 的添加量分别为 15 g 和 8 g 时,线烧蚀率和质量烧蚀率分别降低至 0.102 mm/s 和 0.055 g/s;采用透过率法测试固体推进剂装药排气羽流烟雾遮蔽能力,结果表明,可见光透过率由 68.4% 提高为 90.2%,激光透过率由 55.3% 提高为 75.3%,拍照法试验显示,烧蚀火焰平稳,无包覆层残渣颗粒吹出,说明其产生烟雾少;同时分析了 PN-OH 阻燃剂的阻燃机理以及 PI 纤维的固碳机理,从 SEM 照片可以看出,包覆层烧蚀后形成坚硬的炭化层,且填料与包覆层基体不易剥离。这主要是由于 PN-OH 与 PI 相互之间的协同作用,提高了 EPDM 基包覆层的耐烧蚀性能以及固碳能力,改善了发动机装药包覆层的性能。

刘建利等^[55]在 EPDM 包覆层中添加不同含量的六(4-醛基苯氧基)环三磷腈(HAPCP)有机填料,结果表明,随着 HAPCP 含量从 0 g 增至 18 g,EPDM 包覆层拉伸强度不断提高,由 3.52 MPa 升至 7.59 MPa;断裂伸长率逐渐降低,由 750.0% 降至 47.4%;包覆层的线烧蚀率由 0.18 mm/s 降至 0.088 mm/s,800℃ 的残炭率由 5.24% 升至 51.09%;包覆层的 LOI 呈增大趋势,当 HAPCP 含量超过 EPDM 质量的 4% 时,LOI 大于 27%,当 HAPCP 含量为 EPDM 质量的 8% 时,LOI 达到 29.5%,但当 HAPCP 含量超过 EPDM 质量的 4% 后,随着 HAPCP 含量增加,LOI 并没有出现明显增幅,这与 EPDM 分子结构和自身的可燃燃烧特性相关。

3.2 在 UP 包覆层中的应用

UP 可在室温下快速固化,有良好的力学性能,与推进剂有良好的粘接性能,使其成为一种常用的推进剂包覆层材料,但由于耐烧蚀性能差,在高温、高压燃气作用下烧蚀和冲刷严重,因此需要添加耐烧蚀填料来改善其相关性能。J. F. Kuan 等^[56]制备出六(烯丙基胺基)环三磷腈,并将其加入 UP 基体中,当六(烯丙基胺基)环三磷腈添加量为 12% 时,UP 的 LOI 由 20.5% 提高至 25.2%,垂直燃烧等级由易燃提高至 UL94 V-1 级。

陈国辉等^[57]制备了不同六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈阻燃剂含量的 UP 包覆层,结果表明,当添加量为 8 份时,

断裂伸长率最高,为 31.0%,拉伸强度最低,为 14.1 MPa;当磷腈阻燃剂含量从 0 份增至 40 份时,线烧蚀率从 0.75 mm/s 降至 0.36 mm/s,降幅达 52%。此外磷腈阻燃剂可以提高 UP 包覆层的残炭率,并在树脂表面形成致密炭层,添加量为 40 份时,450℃ 时的残炭率达 35.1%,起到良好的阻燃和抗烧蚀作用。

肖啸等^[58-59]将自制的 1,3,5-三(2-烯丙基苯氧基)-2,4,6-三苯氧基环三磷腈(TAPPCP)和六(2-烯丙基苯氧基)环三磷腈(HAPPCP)两种阻燃剂作为耐烧蚀填料分别加入到 UP 包覆层中,并对其进行了分散性、固化反应动力学以及力学性能与耐烧蚀性能研究。结果表明,两种耐烧蚀填料 TAPPCP 与 HAPPCP 在 UP 中均匀分散,基体与填料之间有良好的相容性;固化反应动力学方程表明,体系活化能与填料添加量无明显相关性;随着添加量的增加,拉伸强度呈增加趋势,断裂伸长率呈降低趋势,当 TAPPCP 和 HAPPCP 的添加量为 20 份时,UP 包覆层在常温下的拉伸强度由 37.74 MPa 分别提高到 55.98 MPa 和 60.31 MPa,断裂伸长率由 8.05% 分别降低至 3.61% 和 3.17%,线烧蚀率由 0.678 mm/s 分别降至 0.181 mm/s 和 0.116 mm/s,说明填料中的不饱和双键通过反应与树脂形成了网状交联结构,提高了包覆材料的交联密度,耐烧蚀性能得到了改善。

3.3 在 PUR 包覆层中的应用

PUR 粘接性能良好,在室温下可固化,具有良好的低特征信号,满足推进剂对包覆层低特征信号的要求而被使用,但由于耐烧蚀性、热稳定性差,因此需要对其进行改性,加入磷腈阻燃剂可以改善其烧蚀性能。肖啸等^[47]制备了有机磷腈化合物六(2,4,6-三溴苯氧基)环三磷腈(BPCPZ),其在 463℃ 的残炭率高达 80%,具有优良的耐热性和阻燃性,将其加入到 PUR/芳纶纤维包覆层中,PUR 的初始热分解温度提高至 280.95℃,残炭率由 0.06% 提高至 5.64%,线烧蚀率从 0.45 mm/s 下降为 0.12 mm/s,表明 BPCPZ 可以作为固体推进剂绝热包覆层的低密度填料使用。

上述应用研究均表明,将含不同功能基团的磷腈阻燃剂加入到 EPDM 包覆层、UP 包覆层以及 PUR 包覆层中,均可以较好地提高包覆层的耐热性能、阻燃性能以及耐烧蚀能力,同时线烧蚀率和质量烧蚀率也得到不同程度的降低,且燃烧过程中达到少烟/无烟的效果,是一种性能优良的阻燃添加材料。

4 结语

磷腈阻燃剂由于其本身特殊的分子结构应用于固体推进剂绝热包覆层中具有独特的优势,在固体火箭推进剂装药包覆领域具有很好的应用前景。虽然目前已取得了阶段性成果,但仍存在诸多问题,为了进一步扩大其应用范围,需要

重点开展以下工作:

(1) 目前相关研究院所仅在实验室中应用磷腈阻燃剂,若要工程化应用,其成本价格相对昂贵,因此开发低成本磷腈阻燃剂成为亟待解决的问题。

(2) 深入开展磷腈绝热包覆层工程化制造及应用技术研究,加快推动其工程化应用,提升绝热包覆材料行业水平,为推进剂装药包覆材料提供新的选择。

参考文献

- [1] 谭惠民. 固体推进剂化学与技术 [M]. 北京:北京理工大学出版社,2015:452-457.
Tan Huimin. Solid propellant chemistry and technology[M]. Beijing:Beijing University of Technology Press,2015:452-457.
- [2] George K, et al. Polymer for Advanced Technologies,2018,29(1):8-21.
- [3] 边城,等. 火炸药学报,2019,42(3):213-222.
Bian Cheng, et al. Chinese Journal of Explosives & Propellants,2019,42(3):213-222.
- [4] 吴淑新,等. 化工新型材料,2020,48(3):6-8,13.
Wu Shuxin, et al. New Chemical Materials,2020,48(3):6-8,13.
- [5] George K, et al. Journal of Applied Polymer Science,2020,doi:10.1002/app.49934.
- [6] Li Shuai, et al. Polymers for Advanced Technologies,2020,31(6):1194-1207.
- [7] Krishnadevi K, et al. New Journal of Chemistry,2015,39(8):6555-6567.
- [8] Allcock H R. Chemistry and Applications of Polyphosphazenes[M]. New York:Wiley-Interscience Hoboken,2003.
- [9] Lei Sang, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2020,doi:10.1007/s10973-020-09481-6.
- [10] 霍国洋,等. 塑料助剂,2016(1):1-5,37.
Huo Guoyang, et al. Plastics Additives,2016(1):1-5,37.
- [11] 葛徐涛,等. 固体火箭技术,2017,40(1):95-99,104.
Ge Xutao, et al. Journal of Solid Rocket Technology,2017,40(1):95-99,104.
- [12] 曹继平,等. 火炸药学报,2019,42(5):504-510.
Cao Jiping, et al. Chinese Journal of Explosives & Propellants,2019,42(5):504-510.
- [13] 曹继平,等. 火炸药学报,2019,42(6):577-582.
Cao Jiping, et al. Chinese Journal of Explosives & Propellants,2019,42(6):577-582.
- [14] Qiu Shuilai, et al. Small,2019,15(10).doi:10.1002/smll.201805175.
- [15] A.Ramgobin, et al. Materials,2017,10(6).doi:10.3390/ma10060665.
- [16] Wei Wenchao, et al. J Mater Chem A,2018,6:8643-8654.
- [17] Qiu Shuilai, et al. Journal of Hazardous Materials,2018,344:839-844.
- [18] Zhou Lisheng, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2017,129(3):1667-1678.
- [19] Dai Jinyue, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2018,6(6):7589-7599.
- [20] 刘韶泽,等. 甘肃科技,2019,35(10):77-81.
Liu Shaoze, et al. Gansu Science and Technology,2019,35(10):77-81.
- [21] He Yongfeng, et al. Fibers and Polymers,2015,16(5):1005-1011.
- [22] Liu Zhen, et al. Journal of Applied Polymer Science,2020,137(1).doi:10.1002/app.47500.
- [23] 赵晓东,等. 高分子材料科学与工程,2018,34(11):157-165.
Zhao Xiaodong, et al. Polymer Materials Science and Engineering,2018,34(11):157-165.
- [24] 潘峰,等. 化工新型材料,2015,43(11):166-169.
Pan Feng, et al. New Chemical Materials,2015,43(11):166-169.
- [25] 宋升,等. 塑料工业,2016,44(1):5-11.
Song Sheng, et al. China Plastics Industry,2016,44(1):5-11.
- [26] Yang Shuang, et al. Polymer Degradation and Stability,2016,126:9-16.
- [27] Zhao Bin, et al. Polymer Degradation and Stability,2016,133:162-173.
- [28] 王建中,等. 固体火箭技术,2015,38(2):278-280.
Wang Jianzhong, et al. Journal of Solid Rocket Technology,2015,38(2):278-280.
- [29] 李伶通,等. 合成树脂及塑料,2017,34(6):78-83.
Li Lingtong, et al. China Synthetic Resin and Plastics,2017,34(6):78-83.
- [30] 李双联. 本征阻燃聚磷腈弹性体的制备及其结构与性能研究 [D]. 北京:北京化工大学,2018.
Li Shuanglian. Study of preparation and its structure and properties of intrinsical flame-retarded polyphosphazene elastomers[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology,2018.
- [31] Tawiah B, et al. Express Polymer Letters,2019,13(8):697-712.
- [32] Zhang Zhida, et al. Chemical Engineering Journal,2020,395,doi:10.1016/j.cej.2020.125076.
- [33] Qiu Shuilai, et al. ACS Applied Materials & Interfaces,2017,9:23027-23038.
- [34] 李登海,等. 化工新型材料,2016,44(9):36-38.
Li Denghai, et al. New Chemical Materials,2016,44(9):36-38.
- [35] 叶巍. 聚磷腈弹性体的分子设计、制备与机理研究 [D]. 北京:北京化工大学,2015.
Ye Wei. Study of molecular design, synthesis, mechanism of polyphosphazenes elastomers[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology,2015.
- [36] Mehmood S, et al. Chemistry Select,2020,5(20):5939-5958.
- [37] 石丽丽. 科技展望,2016(20):61.
Shi Lili. Technology Outlook,2016(20):61.
- [38] 杨立鹏. 新型磷腈阻燃聚合物材料研究 [D]. 北京:北京化工大学

- [22] da Silva A O, et al. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(2):2 267–2 278.
- [23] 翟文,等. 纺织导报, 2017(Z1):66–72.
Zhai Wen, et al. China Textile Leader, 2017(Z1):66–72.
- [24] 庄银江,等. CN106702573[P]. 2017-01-04.
Zhuang Yinjiang, et al. CN106702573[P]. 2017-01-04.
- [25] 李星峰. CN105202974[P]. 2015-08-17.
Li Xingfeng. CN105202974[P]. 2015-08-17.
- [26] 陈国华,等. CN106113814[P]. 2016-06-24.
Chen Guohua, et al. CN106113814[P]. 2016-06-24.
- [27] Jesuarockiam N, et al. Textile Research Journal, 2019, 89(21–22): 4 349–4 362.
- [28] Bi Hui, et al. Advanced Materials, 2015, 27(39):5 943–5 949.
- [29] 陈鹏,等. CN106245343[P]. 2016-08-31.
Chen Peng, et al. CN106245343[P]. 2016-08-31.
- [30] Safamanesh A, et al. Polymer Composites, 2019.doi:10.1002/pc.25851.
- [31] Monteiro S N, et al. Metallurgical and Materials Transactions A:Physical Metallurgy and Materials Science, 2011, 42(10): 2 963–2 974.
- [32] Monteiro S N, et al. Polymer Engineering & Science, 2017, 57(9): 947–954.
- [33] Monteiro S N, et al. Metallurgical and Materials Transactions A:Physical Metallurgy and Materials Science, 2015, 46(10): 4 567–4 577.
- [34] de Oliveira Braga F, et al. Journal of Materials Research and Technology, 2017, 6(4):417–422.
- [35] Costa U O, et al. Polymers, 2019.doi:10.3390/polym11081356.
- [36] Lee J H, et al. Science, 2014, 346 (6213):1 092–1 096.
- [37] Meng Zhaoxu, et al. Extreme Mechanics Letters, 2017, 15:70–77.
- [38] O'Masta M R, et al. Extreme Mechanics Letters, 2017, 11:49–58.
- [39] Dewapriya M A N, et al. Computational Materials Science, 2019, 170.doi:10.1016/j.commatsci.2019.109171.
- [40] Meng Zhaoxu, et al. Carbon, 2018, 126:611–619.

=====

(上接第 161 页)

- 学, 2018.
- Yang Lipeng. Study on novel phosphazene flame-retardant polymer materials[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2018.
- [39] Bešli S, et al. Polyhedron, 2017, 122:61–70.
- [40] 王春征,等. CN 104292504A[P]. 2015-01-21.
Wang Chunzheng, et al. CN104292504A[P]. 2015-01-21.
- [41] Wan Chaoying, et al. Materials Today Communications, 2017, 11:38–60.
- [42] 肖啸,等. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(5):72–75.
Xiao Xiao, et al. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2011, 9(5):72–75.
- [43] 李梦迪,等. 化工学报, 2020, 71(4):1 871–1 880.
Li Mengdi, et al. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2020, 71(4):1 871–1 880.
- [44] 胡文田,等. 化工学报, 2015, 66(5):1 976–1 982.
Hu Wentian, et al. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2015, 66(5):1 976–1 982.
- [45] 周立生. 基于磷腈结构的线性聚合物及阻燃与自修复环氧树脂的研究 [D]. 西安:西北工业大学, 2018.
Zhou Lisheng. Synthesis and properties of liner polymer, flame retardant and self-healing epoxy resins based on phosphazenes[D]. Xi'an:Northwestern Polytechnical University, 2018.
- [46] Philip L M. Flame retardant polymeric compositions containing halogen substituted hexakis-(substitute-edphenoxy)cyclotriphosphazene:US4029634[P]. 1977-06-14.
- [47] 肖啸,等. 火炸药学报, 2011, 34(5):16–19.
Xiao Xiao, et al. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2011, 34(5):16–19.
- [48] 刘朋委. 环三磷腈衍生物制备及阻燃环氧树脂研究 [D]. 太原:中北大学, 2019.
- Liu Pengwei. Preparation of phosphazene derivatives and their flame retardant application in epoxy resin[D]. Taiyuan:North University of China, 2019.
- [49] Chen Kuiyong, et al. Journal of Macromolecular Science, Part B:Physics, 2012, 51:269–274.
- [50] Huang Xiaobin, et al. Science in China Series B:Chemistry, 2008, 51(1):46–50.
- [51] 贺梦,等. 复合材料学报, 2019, 36(3):584–591.
He Meng, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(3): 584–591.
- [52] Zhang Yabin, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2020.doi: 10.1002/app.49727.
- [53] 李军强,等. 火炸药学报, 2019, 42(3):289–294.
Li Junqiang, et al. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2019, 42(3):289–294.
- [54] 李鹏,等. 化工新型材料, 2019, 47(7):107–110.
Li Peng, et al. New Chemical Materials, 2019, 47(7):107–110.
- [55] 刘建利,等. 现代化工, 2019, 39(z1):115–119.
Liu Jianli, et al. Modern Chemical Industry, 2019, 39(z1):115–119.
- [56] Kuan J F, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(2): 697–702.
- [57] 陈国辉,等. 工程塑料应用, 2020, 48(4):129–133, 138.
Chen Guohui, et al. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4): 129–133, 138.
- [58] 肖啸,等. 火炸药学报, 2020.doi:10.14077/j.issn.1007-7812.202004005.
Xiao Xiao, et al. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2020.doi:10.14077/j.issn.1007-7812.202004005.
- [59] 肖啸,等. 火炸药学报, 2020.doi:10.14077/j.issn.1007-7812.202004006.
Xiao Xiao, et al. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2020.doi:10.14077/j.issn.1007-7812.202004006.