

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.07.022

DOPO 和含磷固化剂协同阻燃 EP 性能

黄健光¹, 姜佳丽¹, 农彦彦¹, 练翠霞¹, 冯才敏¹, 李丽璇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 510530)

摘要: 选用二氯化磷酸苯酯和乙二胺制备了含磷二胺固化剂 (BOPA), 采用 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 与环氧树脂 (EP) 反应制备了 DOPO 改性 EP, 使用傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 表征了单体的结构, 并跟踪了 BOPA 与 DOPO 改性 EP(DOPO-E51) 的反应, 表明在 80℃ 固化 2 h 可以完成 EP 的固化。BOPA 和 DOPO-E51 改性 EP 固化物的极限氧指数达到 29.5%, 通过垂直燃烧 UL 94 V-0 级。热重分析表明, 采用 DOPO 和 BOPA 阻燃后, EP 固化物的初始分解温度下降, 残炭率提高; FTIR 和扫描电子显微镜分析残炭表明, 使用 DOPO 和 BOPA 后, 残炭中生存更多 P=O 和 P—O—C 的结构, 从而形成更致密的残炭, 提高了阻燃性能。

关键词: 环氧树脂; 本征阻燃; 阻燃机理; DOPO; 含磷固化剂

中图分类号: TQ314.248 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)07-0116-05

The Properties of Flame Retardant EP Synergized by DOPO and Curing Agent Containing Phosphorus

Huang Jianguang¹, Jiang Jiali¹, Nong Yanyan¹, Lian Cuixia¹, Feng Caimin¹, Li Lixuan¹,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 510530, China)

Abstract: The curing agent containing phosphorus (BOPA) was prepared by phenyl dichlorophosphate and ethylenediamine, and DOPO-epoxy resin was prepared by epoxy resin (E-51) and (DOPO). The structures of the curing agent containing phosphorus (BOPA) and DOPO-epoxy resin were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the reaction routine of BOPA and DOPO-epoxy resin was tracked by FTIR, and the results show that it cures completely after heated at 80℃ for 2 hours. The LOI value of EP with the BOPA and DOPO-epoxy resin is 29.5%, and passes UL 94 V-0 test. TGA result reveals that the EP composite cured with BOPA and DOPO-epoxy resin have lower initial degradation temperature and higher char residue. The char is characterized by FTIR and SEM, the results indicate that the EP composite cures with BOPA and DOPO-epoxy resin formed more P=O and P—O—C bonds during combustion, and more compact char layer is formed to improved flame retardant properties.

Keywords: epoxy resin; intrinsic flame retardant; flame retardant mechanism; DOPO; curing agent containing phosphorus

环氧树脂 (EP) 具有优良的电性能、粘结性能和力学性能, 广泛应用于各种包封材料、涂料、电子、航空等领域。但 EP 易燃, 且燃烧时产生大量的黑烟, 限制了其在众多领域中的应用。因此, 开展 EP 的阻燃改性研究具有重要的理论和现实意义^[1-2]。

无卤阻燃剂具有较高的阻燃效率和良好的环保特性, 被认为是最有可能替代含卤阻燃剂的体系。

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 是一种磷菲类化合物, 具有优异的气相阻燃效果, 常用于环氧阻燃改性^[3-5]。DOPO 分子结构中的 P—H 键有很高的活性, 可以通过此键合成许多性能较好的阻燃剂或固化剂。DOPO 及其衍生物由于具有良好的结构和反应性能, 成为目前磷系阻燃剂研究的热点之一^[6-7]。含磷 EP 的阻燃性得到有效提升, 但

基金项目: 广东省教育厅创新强校类项目 (2018GKTSCX001), 2020 年攀登计划 (pdjh2020)

通讯作者: 冯才敏, 副教授, 博士, 主要从事聚合物改性、膨胀阻燃方面的研究 E-mail: minsonfeng@126.com

收稿日期: 2020-04-15

引用格式: 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 Jianguang, 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.

仍难获得高的极限氧指数 (LOI),且成本较高^[8-9]。采用添加型阻燃剂,能有效地提高 EP 固化物的阻燃性能,但是在一定程度上降低了 EP 的力学性能^[10-11]。采用反应性单体进行本征阻燃改性,所得 EP 固化物能保持较好的力学性能^[12-13]。

笔者采用 DOPO 与 EP 的环氧基团反应,得到 DOPO 改性 EP (DOPO-E51),同时,采用二氯化磷酸苯酯和乙二胺制备含磷的二胺单体 (BPOA) 作为固化剂;将该 BPOA 单体与 DOPO-E51 反应制备本征阻燃 EP;通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 跟踪了 EP 的固化行为,采用 LOI 和垂直燃烧评估了 EP 固化物的阻燃性能,并采用热重 (TG) 分析仪分析了它的热降解行为,采用 FTIR 和扫描电子显微镜 (SEM) 对残炭进行了分析,探讨了阻燃机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP(E-51):工业品,东莞弘科新材料科技有限公司;

聚醚胺 (D230):活泼氢当量 61 g/eq,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;

二氯化磷酸苯酯:工业品,郑州阿尔法公司;

乙二胺:化学纯,广州化学试剂厂。

1.2 主要仪器及设备

SEM:SU8010 型,日本日立有限公司;

TG 分析仪:Q500 型,美国 TA 公司;

LOI 测试仪:HC-3 型,南京江宁分析仪器厂;

综合垂直燃烧仪:CZF-3 型,南京江宁分析仪器厂;

FTIR 仪:Nicolet6700 型,美国热电公司。

1.3 阻燃单体的合成

(1) 含 DOPO 的 EP 合成。

把 500 mL 四口烧瓶固定在铁架台上,安装好旋转搅拌器、通氮气装置和回流冷凝管。先把 100 g EP 加入到四口烧瓶中,通入氮气的同时升温到 120℃,再缓慢加入 7.49 g DOPO 粉末,开旋转搅拌器,等到 DOPO 全部熔融后将体系温度升到 160℃,继续反应 5 h^[7],得到磷含量为 1% 的环氧树脂 (DOPO-E51),其合成反应式如图 1 所示。

(2) 含磷固化剂 (BPOA) 的合成。

把 500 mL 四口烧瓶安装在冷冻反应器上,并在四口烧瓶上安装 200 mL 的恒压漏斗。反应温度控制在 -5~5℃ 之间。称量 54.09 g 乙二胺和

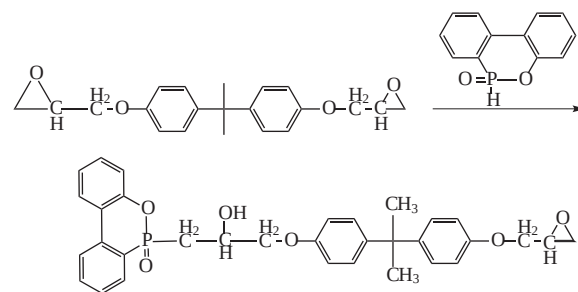


图 1 DOPO-E51 的合成反应式

60.71 g 三乙胺缓慢加入到烧瓶中,再量取 200 mL 氯仿加入烧瓶中。最后再称量 63.294 g 二氯化磷酸苯酯缓慢加入到恒压漏斗中,并加入 100 mL 氯仿。以每分钟 30 滴的速度缓慢滴加二氯化磷酸苯酯,继续反应 9 h,得到含磷固化剂 (BPOA)。其合成反应式如图 2 所示。

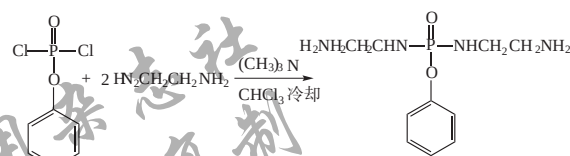


图 2 含磷固化剂 BPOA 的合成

1.4 EP 固化物的制备

(1) EP 固化物的制备。

将 EP 与 D230 按照 3:1 的质量比混合均匀,倒入模具中,转移至电热鼓风干燥箱中,升温至 80℃ 固化 120 min,得到 EP 固化物,按照标准制成样条进行各项测试。

(2) DOPO 阻燃 EP 固化物的制备。

将 DOPO-E51 和 D230 按照质量比为 3:1 配比制样,混合均匀后,倒入模具中,转移至电热鼓风干燥箱中,将温度升至 80℃ 固化 120 min,得到 DOPO 阻燃 EP 固化物 (DOPO-EP),按照标准制成样条进行各项测试。

(3) BPOA 固化 DOPO 阻燃 EP 固化物的制备。

按照 DOPO-E51 中环氧当量与 BPOA 和 D230 固化剂中 N—H 当量配比制样,比例为 100:30.64:15.5。混合均匀后,倒入模具中,转移至电热鼓风干燥箱中,提高温度至 80℃ 固化 120 min,得到 EP 固化物 (BPOA-DOPO-EP),按照标准制成样条进行各项测试。

1.5 性能测试与表征

LOI 按 GB/T 2406.1-2008 测试;

垂直燃烧测试按 UL 94 进行,厚度 3.2 mm;

TG 分析:空气流速为 60 mL/min,保护气流速为 40 mL/min,升温速率为 10℃/min,测试范

围 30~800℃,样品 4.5~5.5 mg;

SEM 表征:残炭样品采用液体胶固定后,直接对样品残炭进行观察,未喷金,观测电压为 2 kV;

FTIR 测试:在纯溴化钾片上涂抹液体样品,然后在 4000~400 cm^{-1} 范围内进行扫描,固体样品则采用溴化钾研磨后压片的方式进行扫描测试。

2 结果与讨论

2.1 阻燃单体的结构分析

图 3 是 DOPO-E51 制备过程反应物与产物的 FTIR 谱图。由图 3 可以看出,DOPO 的红外吸收曲线中出现了一OH (3358.3 cm^{-1})、Ar—H (3061.1 cm^{-1})、P—H (2436.3 cm^{-1})、苯环骨架 (1504.8, 1478.3 cm^{-1} 和 1428.5 cm^{-1})、P=O (1234.9 cm^{-1}) 和 P—OH (1145 cm^{-1})、Ar—O—P (903.5 cm^{-1}) 等特征峰。EP 的特征官能团及其吸收峰有 Ar—H (3056.0 cm^{-1})、CH₃ 和 CH₂ (2927.9, 2872.2 cm^{-1})、苯环骨架 (1607.8, 1509.8 cm^{-1} 和 1455.7 cm^{-1})、CH₃ (1375 cm^{-1})、环氧基 (915.3 cm^{-1})、Ar—O—C (1247.0 cm^{-1})。由 DOPO-E51 的 FTIR 吸收曲线可以看出,DOPO 与 EP 反应后出现了醇羟基 (3362.6 cm^{-1}) 和 C—P—O (1382.9 cm^{-1}) 的特征吸收峰,而 P—H (2435 cm^{-1}) 吸收峰消失^[15]。由此可见,EP 与 DOPO 发生了反应,得到 DOPO 改性 EP (DOPO-E51)。

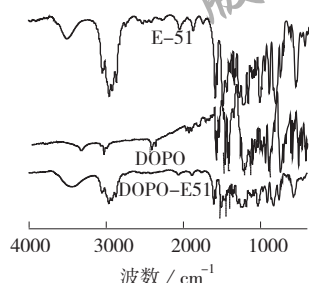


图 3 DOPO-E51 制备过程反应物与产物的 FTIR 谱图

图 4 是 BPOA 制备过程反应物与产物的 FTIR 谱图。由图 4 可知,二氯化磷酸酯的 FTIR 谱图中存在 Ar—H (3065.9 cm^{-1})、苯环骨架 (1588.2 cm^{-1} , 1488.2 cm^{-1})、P=O (1233.9 cm^{-1})、Ar—O—P (1155.8 cm^{-1} 和 912.5 cm^{-1})、P—Cl (725.8 cm^{-1})。乙二胺 FTIR 谱图中 N—H (3356.5 cm^{-1})、—CH₂ (2939.1 cm^{-1})、C—C (1599.7 cm^{-1})、C—N (933.2 cm^{-1})。BPOA FTIR 谱图中存在 N—H (3360.2 cm^{-1})、Ar—H (3063.8 cm^{-1})、—CH₂ (2931.0 cm^{-1})、苯环骨架 (1591.8 cm^{-1} , 1489.4 cm^{-1})、P=O (1224.8 cm^{-1})、C

—N (1071.8 cm^{-1})、P—N (1067.9 cm^{-1})、Ar—O—P (926.1 cm^{-1})。BPOA 中出现 C—N (1071.8 cm^{-1})、P—N (1067.9 cm^{-1}), 而 P—Cl (725.8 cm^{-1}) 吸收峰消失,表明了二氯化磷酸酯与乙二胺发生亲和加成反应,脱去了 HCl^[14-15]。由此可见,BPOA 成功合成。

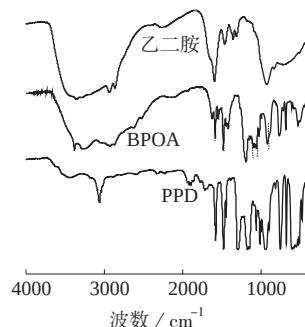


图 4 BPOA 制备过程反应物与产物的 FTIR 谱图

2.2 EP 固化行为的 FTIR 分析

图 5 是 BPOA-DOPO-EP 在固化过程中的 FTIR 谱图。可以看出,随着固化反应时间推移,N—H (3296.9 cm^{-1}) 和环氧基团 (915.3 cm^{-1}) 特征吸收峰相对强度逐渐降低,在 80℃ 条件下固化 2 h 后,特征吸收峰为 3296.9 cm^{-1} 完全消失。由此可见,经过 2 h 的固化,BPOA-DOPO-EP 体系能固化完全。

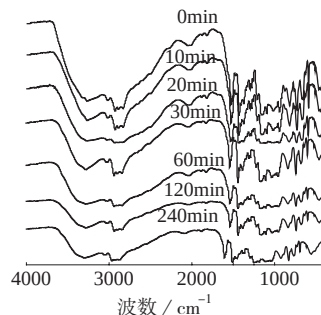


图 5 BPOA-DOPO-EP 在固化过程中的 FTIR 谱图

2.3 EP 阻燃性能的分析

表 1 是 EP 的阻燃性能测试结果。由表 1 可以看出,未进行阻燃改性的 EP 固化物的 LOI 值为 21.9%,垂直燃烧不能通过任何测试级别,样条燃尽。采用 DOPO 原位改性后,DOPO-E51 与 D230 固化后得到固化产物的磷含量为 0.75%,LOI 达到 28.0%,比未改性的 EP 有明显的提高,但未能达到 UL 94 阻燃级别。当采用 BPOA 和 D230 联合作为固化剂,所得 EP 固化物的磷含量上升为 3.09%,LOI 值达到 29.5%,可以顺利通过 UL 94 V-0 级,并且达到离火即熄。由此可见,采用含磷胺类固化剂 BOPA 可以提高 EP 的阻燃性能,尤其是垂直燃烧性能,燃烧时间显著下降,从无级别提高到 V-0 级。

表 1 环氧树脂固化物的阻燃性能

材料	W(P)/%	LOI/%	t/s	是否燃尽	UL94 等级
EP	0	21.9	>30	是	无等级
DOPO-EP	0.75	28.0	45	否	无等级
BPOA-DOPO-EP	3.09	29.5	0	否	V-0

注:W(P)为磷的含量,t为燃烧时间。

2.4 EP 的 TG 分析

图 6 是 EP 及阻燃 EP 的 TG 及 DTG 曲线。结果见表 2。

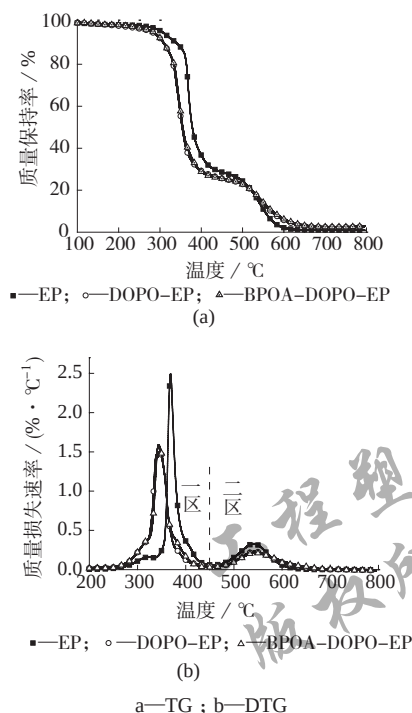


图 6 EP 及阻燃 EP 的 TG 和 DTG 曲线

表 2 阻燃环氧树脂的 TG 分析结果

项目	EP	DOPO-EP	BPOA-DOPO-EP
$T_{1\%}/^{\circ}\text{C}$	155	161	158
$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	308	283	285
$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	341	309	310
$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	378	354	355
$W_{600}/\%$	2.1	5.7	6.2
$W_{800}/\%$	0.9	2.8	2.5

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。

从图 6 可以看出,EP 固化物都出现了两个失重区,其中,阻燃改性前后的 EP 固化物主要差别出现在第一失重区。未改性的 EP 固化物中 EP 的第一次失重区出现在 350~450℃,第二阶段失重区则是 450~600℃;当加入 DOPO 以及 DOPO 和 BOPA 后,阻燃 EP 固化物的第一失重区出现在 300~400℃,明显比未改性 EP 提前,初始分解温度($T_{5\%}$)下降;而第二区失重出现在 450~600℃,与未改性的 EP

相近。失重的第一区提前出现的主要原因是含磷阻燃剂和基团分解温度较低,提前分解形成气相含磷自由基,起到气相阻燃的作用^[9-10]。第二个失重区主要是第一阶段降解产生的残炭发生进一步分解,DOPO-EP 和 BOPA-DOPO-EP 在 600℃时的残炭分别为 5.7% 和 6.2%,远高于 EP 的 2.1%,说明添加阻燃剂后,残炭的热稳定性相对提高,第二阶段的降解有所减缓。可以看出,在受热情况下,含磷化合物分解成焦磷酸,促进 EP 固化物降解成炭,从而形成更多和更稳定的残炭^[9-10]。

2.5 EP 固化物残炭结构分析

图 7 是 EP 固化物残炭的 FTIR 谱图。从图 7 可以看出,3 个样品的谱图都存在 1601.8~1635.3 cm^{-1} 的聚芳烃 C=C 吸收峰,1429.8~1446.8 cm^{-1} 为 C—N 的吸收峰;而分别添加 DOPO 以及 DOPO 和 BPOA 的 EP 固化物出现了新的吸收峰,分别是 1256 cm^{-1} 为 P=O 吸收峰,998.9 cm^{-1} 为 P—O—C 中 P—O 的吸收峰;但是,含有 BOPA 的树脂残炭中 P=O 和 P—O—C 的吸收峰强度更大。由此可见,EP 燃烧后形成了聚芳烃类残炭,同时,添加 BPOA 和 DOPO 后,阻燃 EP 形成了含 P—O—C 和 P=O 的交联炭层,增强了炭层的强度,提高了 EP 固化物的阻燃性能。

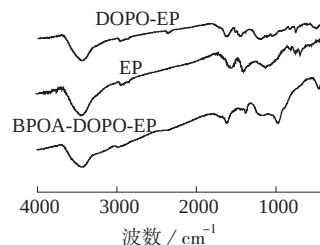
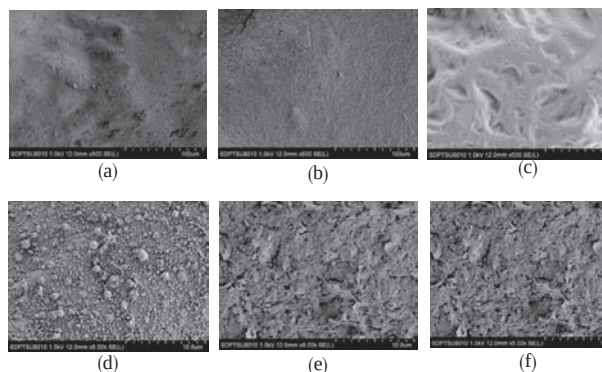


图 7 EP 固化物残炭的 FTIR 谱图

2.6 EP 固化物残炭的形貌分析

图 8 是 EP, DOPO-EP, BPOA-DOPO-EP 在 500℃的马弗炉中煅烧 5 min 后的炭层 SEM 照片。从图 8 可以看出,未改性的 EP 表面颗粒很多,不平整;加入 DOPO 后,颗粒消失,残炭呈蓬松状,表面有很多细小孔洞,可见,蓬松的残炭阻隔性能不强;当采用部分 BPOA 作为固化剂后,OPA-DOPO-EP 的炭层表面比较平,有很多凸起的泡膜,炭层较为致密,该结构更有利于阻挡热量和空气的传输,抑制可燃气的挥发气体向火焰扩散,从而提高 EP 固化物的阻燃性能。



a—EP($\times 500$); b—DOPO-EP($\times 500$), c—BPOA-DOPO-EP($\times 500$);
d—EP($\times 5000$); e—DOPO-EP($\times 5000$);
f—BPOA-DOPO-EP($\times 5000$)

图8 EP, DOPO-EP, BPOA-DOPO-EP 残炭的 SEM 照片

3 结论

(1) 采用 FTIR 对 EP 和 BOPA 进行结构分析, 所制备的化合物都与结构相符。

(2) 采用 FTIR 跟踪阻燃 EP 固化过程, 固化温度为 80°C , 固化时间为 2 h 能达到完全固化。

(3) 采用 DOPO 改性 EP, 部分采用 BOPA 为固化剂, 固化物的磷含量达到 3.09% 时, LOI 值达到 29.5%, 顺利通过 UL94 V-0 级测试。

(4) TG 分析结果可以看出, 添加 DOPO 和 BOPA 后, EP 固化物的初始降解温度下降, 残余量提高, 残炭耐热性能增强。

(5) FTIR 和 SEM 分析结果表明, 添加 DOPO 和 BOPA 后, EP 固化物的残炭中生成了更多的 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的结构, 并且形成了致密的炭层, 从而提高了阻燃性能。

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]. 材料导报, 2019, 37(1): 97-102.
Zou Zhengping, Xiao Xiao, Tian Jie, et al. Research progress of halogen-free flame-retardant epoxy resins [J]. Materials Reports, 2019, 37(1): 97-102.
- [3] 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.
- [4] 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, 50(10): 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 卢林刚, 陈英辉, 赵瑾, 杨守生. 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.

(下转第 131 页)

性断裂,石墨烯质量分数低于 0.03% 时,分散均匀,当其质量分数大于 0.03% 出现团聚现象。

(3) 当石墨烯质量分数为 0.03% 时,拉伸强度和断裂伸长率均最大,分别为 116.26 MPa 和 333.34%,与纯 PA6 相比,拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 25% 和 30.68%。

参考文献

- [1] 贺小华,王霞瑜. 聚酰胺 6 共混改性的新进展 [J]. 合成树脂及塑料,2000,17(1):58-59.
He Xiaohua, Wang Xiayu. Recent advances in blending modification of polycaprolactam[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2000, 17(1):58-59.
 - [2] 杨超. 高强聚酰胺纤维的结构与性能研究 [D]. 北京:北京服装学院,2012.
Yang Chao. Relationship between structure and properties of high tenacity polyamide 6[J]. Beijing:Beijing Institute of Fashion Technology, 2012.
 - [3] 黄欢,陈林,肖文强,等. PA6/石墨烯纳米复合材料的研究进展 [J]. 塑料工业,2018,46(10):1-6.
Huang Huan, Chen Lin, Xiao Wenqiang, et al. Research progress on PA6 / graphene nanocomposites[J]. China Plastics Industry, 2018,46(10):1-6.
 - [4] 樊玮,张超,刘天西. 石墨烯/聚合物复合材料的研究进展 [J]. 复合材料学报,2013,30(1):14-21.
Fan Wei, Zhang Chao, Liu Tianxi. Recent progress in graphene / polymer composites[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2013, 30(1):14-21.
 - [5] 戚梦雨,李树慧,杜育芝,等. 石墨烯基纳米复合材料的研究进展 [J]. 功能材料信息,2017,14(3):10-18.
Qi Mengyu, Li Shuhui, Du Yuzhi, et al. Research progress of the graphene-based nano-composites[J]. Functional Materials Information, 2017, 14(3):10-18.
 - [6] 邓智鹏,郝雅鸣,陈丹青,等. 石墨烯在塑料改性领域中的应用 [J]. 工程塑料应用,2019,47(12):139-144.
Deng Zhipeng, Hao Yaming, Chen Danqing, et al. Application of graphene in the field of plastics modification[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12):139-144.
 - [7] 王冬华. 石墨烯/聚合物纳米复合材料制备方法及性能研究进展 [J]. 合成材料老化与应用,2017,46(3):104-107.
Wang Donghua. Research progress of preparation technology and properties on polymer / graphene nanocomposite[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2017, 46(3):104-107.
 - [8] 李爱元,孙向东,张慧波,等. 尼龙/石墨烯复合材料研究进展 [J]. 工程塑料应用,2017,45(4):140-145.
Li Aiyuan, Sun Xiangdong, Zhang Huibo, et al. Research advances on nylon / graphene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(4):140-145.
 - [9] 田银彩,梁欠倩,林秋虎,等. 静电纺丝聚酰胺 6/离子液体复合膜的制备和性能研究 [J]. 高分子通报,2017(12):39-44.
Tian Yincui, Liang Qianqian, Lin Qiuhu, et al. Preparation and study of polyamide 6 / ionic liquids composite membrane by electrospinning[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2017(12):39-44.
 - [10] 文健. 氧化石墨烯/尼龙 6 复合材料结晶动力学及增韧改性研究 [D]. 广州:华南理工大学,2019.
Wen Jian. Crystallization kinetics and toughening modification of graphene oxide / nylon 6 composites[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2019.
 - [11] Tian Yincui, Qin Huilin, Chi Changlong, et al. Influence of Ionic Liquids on the structure of polyamide 6[J]. Materials Letters, 2016, 180:200-202.
 - [12] Lin L, Argon A S. Deformation resistance in oriented nylon 6[J]. Macromolecules, 1992, 25:4 011-4 015.
 - [13] Sreekanth M S, Panwar A S, Bhattacharyya A R, et al. Influence of hybrid nano-filler on the crystallization behavior and interfacial interaction in polyamide 6 based hybrid nano-composites[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17:9 410-9 419.
 - [14] Wu Tzongming, Chen Erhchiang, Liao Chienshiun. Polymorphic behavior of nylon 6 / seponite and nylon 6 / montmorillonite nanocomposites[J]. Polymer Engineering Science, 2002, 42:1 141-1 149.
-
- (上接第 120 页)
- 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.
- [13] 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]. 粘结,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.
- [14] 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(1):1738-1746.
- [15] 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.