

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.08.001

磷/硅协效阻燃非离子水性聚氨酯的制备与性能

丁文鹏,王贵,裴克梅

(浙江理工大学化学与化工学院,杭州 310018)

摘要:采用双羟基硅油、聚醚二元醇与甲苯二异氰酸酯为主要原料制备聚氨酯预聚体,以自制含磷阻燃多元醇 6-{{(4-羟基苯基)[(4-羟基苯基)氨基]甲基}二苯并[c,e][1,2]氧磷杂环戊烯 6-氧化物和三羟甲基丙烷为扩链剂,分子量为 2 000 的聚乙二醇为亲水扩链剂,制备了具有磷/硅协同阻燃效应的非离子水性聚氨酯分散体。采用红外光谱表征了树脂的分子结构,研究了双羟基硅油的含量对分散体外观、稳定性、粒径以及胶膜力学性能、亲水性、耐水性、热稳定性和阻燃性能的影响。结果表明:双羟基硅油的引入可导致聚氨酯分散体粒径增大;当双羟基硅油的含量占预聚多元醇组分的 25% 时,水性聚氨酯分散体不稳定;随着双羟基硅油的引入量增加,胶膜的拉伸强度和断裂伸长率逐渐下降,力学性能显著变差,吸水率先降低而后基本不变、接触角逐渐增加至基本不变;双羟基硅油的引入可有效提高聚氨酯胶膜的热稳定性和阻燃性;当双羟基硅油的含量占预聚多元醇组分的 15% 时,胶膜的极限氧指数值为 28.2%、600 °C 残炭率达到 7.46%。

关键词: 协效阻燃;非离子水性聚氨酯;磷系阻燃;硅系阻燃;力学性能

中图分类号: TQ314.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)08-0001-06

Preparation and performance of phosphorus/silicon synergistic flame retardant non-ionic waterborne polyurethane

DING Wenpeng, WANG Gui, PEI Kemei

(School of Chemical Engineering, Zhejiang SCI-TECH University, Hangzhou 310018, China)

Abstract : Polyurethane prepolymers were prepared by using dihydroxysilicone oil, polyether diols, and toluene diisocyanate as the main raw materials. A phosphorus containing flame-retardant polyol monomer 6-{{(4-hydroxyphenyl)[(4-hydroxyphenyl) amino] methyl} dibenzo [c, e] [1, 2] phosphine oxide and trimethylolpropane as chain extenders, and polyethylene glycol with a molecular weight of 2000 was used as a hydrophilic chain extender to prepare a nonionic waterborne polyurethane dispersion with phosphorus/silicon synergistic flame retardant effect. The molecular structure of the resin was characterized by infrared spectroscopy, and the effects of the introduction of dihydroxysilicone oil on the appearance, stability, particle size of the dispersion, as well as the mechanical properties, hydrophilicity, water resistance, thermal stability, and flame retardancy of the adhesive film were studied. The results indicate that the introduction of dihydroxysilicone oil can lead to an increase in the particle size of polyurethane dispersion. When the introduction of dihydroxysilicone oil accounts for 25% of the prepolymerized polyol component, the waterborne polyurethane dispersion is unstable. As the introduction of dihydroxysilicone oil increases, the tensile strength and elongation at break of the adhesive film gradually decrease, and the mechanical properties significantly deteriorate. The hydrophilicity first decreases and then is basically unchanged and the contact angle gradually increases to be basically unchanged. The introduction of dihydroxysilicone oil can effectively improve the thermal stability and flame retardancy of polyurethane film. When the introduction of dihydroxysilicone oil accounts for 15% of the prepolymerized polyol component, the limit oxygen index of the adhesive film is as high as 28.2%, and the carbon residue rate at 600 °C reaches 7.46%.

Keywords : synergistic flame retardant ; non-ionic waterborne polyurethane ; phosphorus flame retardant ; silicon based flame retardant ; mechanical property

基金项目: 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目(2024C01186)

通信作者: 裴克梅,博士,教授,博士生导师,研究方向为高分子材料的合成与改性

收稿日期: 2024-06-03

引用格式: 丁文鹏,王贵,裴克梅.磷/硅协效阻燃非离子水性聚氨酯的制备与性能[J].工程塑料应用,2024,52(8):1-6.

DING Wenpeng, WANG Gui, PEI Kemei. Preparation and performance of phosphorus/silicon synergistic flame retardant non-ionic waterborne polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(8): 1-6.

水性阻燃聚氨酯是一种经过特殊设计的环保型聚氨酯材料,它具有聚氨酯优异的物理性能与阻燃性能,并采用水作为分散介质,相比于溶剂型聚氨酯,具有低毒、低挥发性有机化合物(VOC)、环境友好等优点^[1-2]。水性阻燃聚氨酯广泛应用于建筑、家具、汽车、电子电器、纺织品等领域,如防火涂料、阻燃软泡、硬泡材料、织物涂层等^[3-6]。

水性阻燃聚氨酯的制备通常涉及聚氨酯预聚体的合成、阻燃剂的选择与添加,最终以水为介质的分散过程。普通水性聚氨酯(WPU)材料的极限氧指数(LOI)只有18%,属于易燃材料,这严重制约了WPU在阻燃材料领域的应用^[7]。阻燃WPU的制备是通过在物理或化学过程中将阻燃组分引入WPU体系中,以此赋予材料阻燃性能和耐高温特性。根据添加阻燃剂的主要元素组成,阻燃WPU主要分为卤素系、磷系、硅系以及膨胀型阻燃剂改性等类型。通过引入不同类型的阻燃组分,可以不同程度上提高材料的阻燃性能和耐高温特性,以满足在不同应用领域的需求^[8]。

阻燃改性WPU方法主要有共混复配法、本征阻燃法。共混复配法,也称为物理添加法,是指通过物理共混的方法在WPU中引入阻燃成分。Ren等^[9]采用高压纳米均质机将黑磷和石墨烯与WPU共混,改性WPU的总放热率比纯WPU降低39%,拉伸强度比纯WPU降低20%。Du等^[10]用异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、异佛尔酮二异氰酸酯和氧化石墨烯合成了改性WPU,改性后胶膜的拉伸强度(17.1 MPa)和断裂伸长率(925%)比原WPU(7.2 MPa和778%)有很大的提高,LOI值达到23.5%。本征阻燃法是在WPU的合成过程中引入阻燃组分,阻燃成分与其他原料共同参与聚合反应^[11-12]。本征阻燃法可一定程度上解决添加型阻燃剂混合不均匀和稳定性差的问题,提高了阻燃组分与WPU的相容性^[13]。Shang等^[14]合成了有机硒含量为0.67%~3.28%的WPU,发现阻燃组分的引入可以同时增强WPU的阻燃性能和自修复能力。Zhou等^[15]合成了一种新型多元醇阻燃剂,该阻燃剂是以9,10-二氢-9-氧-10-磷菲-10-氧化物(DOPO)为基础的芳香族希夫碱衍生物,其主链中含有酚羟基,以其为原料合成WPU的LOI值达到27.9%。

双羟基硅油是具有耐热阻燃性能的含硅阻燃体系,可以和含磷体系产生协效阻燃作用。笔者利

用双羟基硅油 and 自合成的反应性含磷阻燃剂6-{(4-羟基苯基)[(4-羟基苯基)氨基]甲基}二苯并[c,e][1,2]氧磷杂环戊烯6-氧化物(PHAD)、聚乙二醇(PEG)为亲水扩链剂制备了磷/硅协效阻燃非离子WPU分散体,研究了双羟基硅油的引入量对乳液稳定性以及胶膜力学性能、耐热性、阻燃性的影响。PHAD的分子结构如图1所示。

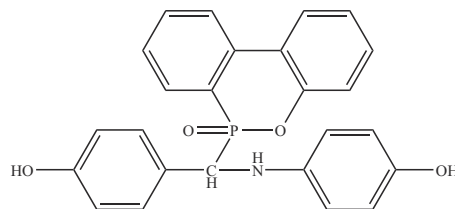


图1 PHAD阻燃剂的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of PHAD flame retardant

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚醚二元醇(N210):数均分子量(M_n)=1 000,工业级,济宁百川化工有限公司;

双羟基硅油(PDMS): M_n =1 000,工业级,上海麦克林生化科技有限公司;

甲苯二异氰酸酯:TDI-80,山东嘉颖化工科技有限公司;

6-{(4-羟基苯基)[(4-羟基苯基)氨基]甲基}二苯并[c,e][1,2]氧磷杂环戊烯6-氧化物:实验室自制;

三羟甲基丙烷(TMP):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

PEG: M_n =2 000,工业级,广州华晖化工有限公司;

乙二胺(EDA):分析纯,杭州米克化工有限公司;

丙酮:分析纯,杭州双林化工试剂有限公司;

无阻燃改性WPU、PHAD、去离子水:实验室自制。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS10,美国尼高力公司;

纳米粒度 Zeta 电位分析仪:SZ-100V2,日本HORIBA公司;

数显旋转黏度计:NDJ-9S,中国邦西仪器科技有限公司;

热重(TG)分析仪:TGA550,美国TA仪器沃特斯公司;

万能材料试验机:TH-8201S,苏州拓博机械设备有限公司;

接触角测量仪:HYK-J08A,东莞市泓进检测仪器有限公司;

LOI仪:JF-3,东莞市贝士特仪器设备有限公司;

水平垂直燃烧试验箱:FS-ZR-600,苏州泛思仪器设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5610LV,日本电子(JEOL)公司。

1.3 试样制备

将N210, PHAD和PEG在120℃、压力大于0.1 MPa条件下真空脱水6 h,降至室温后备用。将预聚多元醇(N210、双羟基硅油)共56.0 g和29.0 g TDI-80加入到干燥的四口烧瓶中,通入氮气保护,室温下搅拌0.5 h后升温至80℃,反应3 h后降温至70℃,加入3.0 g TMP和15.0 g PHAD与20 mL丙酮的混合物,反应1 h后降温至60℃,加入20.0 g PEG,反应3 h后降温至20℃。滴加2.0 g EDA和20 mL丙酮的混合溶液,反应1 h后加入去离子水,高速分散1 h后减压蒸馏除去体系中的丙酮,得到

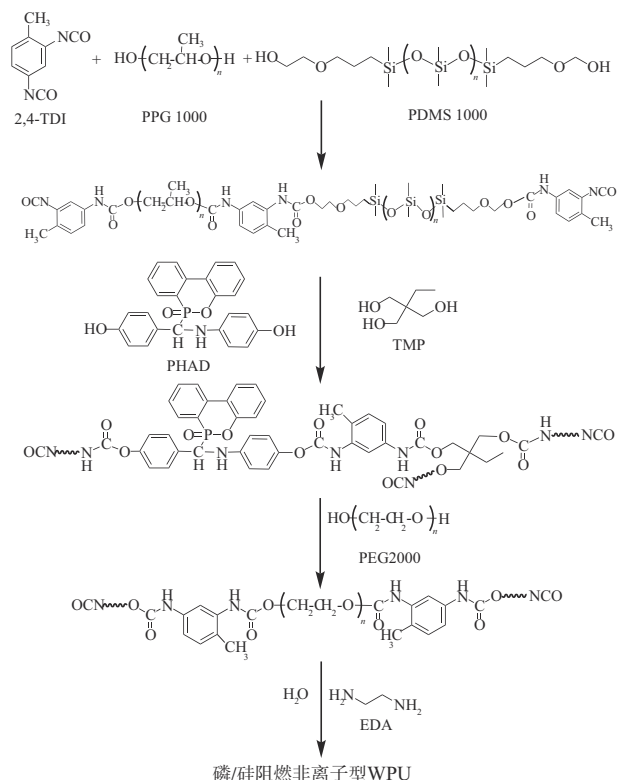


图2 磷/硅阻燃非离子型WPU分散体合成原理图

Fig. 2 Synthesis schematic diagram of phosphorus/silicon flame retardant non-ionic WPU lotion

理论固含量为30%的磷/硅协效阻燃非离子WPU分散体。合成原理如图2所示。基本配方见表1。

表1 磷/硅阻燃非离子型WPU合成的基本配方

Tab. 1 Basic formula for the synthesis of phosphorus/silicon flame retardant non-ionic WPU

Component	Mass fraction/%	Mass/g
N210	13.3~10.7	56~44.8
PDMS	0.0~2.6	0.0~11.2
PHAD	3.5	15.0
TDI-80	7.0	29.0
TMP	0.7	3.0
PEG2000	5.0	20.0
EDA	0.5	2.0
H ₂ O	70.0	125

根据GB/T13022-1991中Ⅱ型试样规格定制聚四氟乙烯模具。将WPU分散体倾倒在模具上面,使用玻璃棒刮去多余胶液。将薄膜置于室温下静置24 h,然后在160℃下烘8 min,制成约为0.3 mm厚的WPU胶膜。

以SiPWPU(x)表示不同双羟基硅油引入量,其中x为双羟基硅油占预聚多元醇总质量的百分比。

1.4 测试与表征

1.4.1 分散体性能测试

分散体稳定性依据GB/T 6753.3-1986进行测试。观察分散体在60℃下7 d的分层结块等状况以测试其贮存稳定性。分散体黏度测试参照GB/T 2794-2013在旋转黏度计上进行。采用纳米粒度zeta电位分析仪测试分散体的粒径。

1.4.2 胶膜结构表征与性能测试

利用FTIR仪的衰减全反射(ATR)模式测试WPU胶膜的结构。根据GB/T 1040.1-2018使用I型试样在万能材料试验机上测定膜的拉伸强度和断裂伸长率,拉伸速率为500 mm/min。

吸水性测试:先制备2 cm×2 cm的WPU胶膜,称重。将胶膜放置于烧杯中,加入去离子水使胶膜浸泡24 h,然后将胶膜用滤纸拭干称重。吸水前后胶膜的质量差与吸水前胶膜的质量百分比即为吸水率。

利用接触角测量仪测试了胶膜的水接触角。

TG测试:在N₂下升温、温度范围为25~800℃、升温速率以10℃/min的条件下完成测试。

利用LOI仪测试胶膜的阻燃性能。

水平燃烧性能测试:在试样的宽面距点火端25 mm和100 mm处,各划一条标线;将试样水平固定,按照GB/T 2408-2021进行测试。

利用SEM测试了燃烧残留物的形貌。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图3为磷阻燃改性WPU(PWPU)和磷/硅协效阻燃改性WPU(SiPWPU)胶膜的FTIR谱图。2 260~2 280 cm^{-1} 处的峰为—NCO基团的吸收峰。图3表明在预聚、扩链和分散完成后,—NCO基团已完全

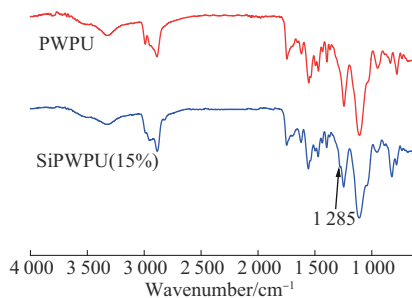


图3 PWPU和SiPWPU的FTIR谱图
Fig. 3 FTIR spectra of PWPU and SiPWPU

表2 双羟基硅油含量对SiPWPU分散体外观、稳定性、黏度和平均粒径的影响

Tab. 2 Effect of the content of hydroxyl silicone oil on the appearance, stability, viscosity and average particle size of SiPWPU dispersion

Samples	Appearance	Storage stability(60 °C, 7 d)	Viscosity/(mPa·s)	Particle size/nm
PWPU	Lighe yellow and opaque	Pass	89	106.6
SiPWPU(5%)	Lighe yellow and opaque	Pass	108	111.8
SiPWPU(10%)	Lighe yellow and opaque	Pass	127	130.0
SiPWPU(15%)	Yellow and opaque	Pass	148	140.4
SiPWPU(20%)	Yellow and opaque	Pass	183	159.8
SiPWPU(25%)	Yellow and opaque	Fail to pass	/	/

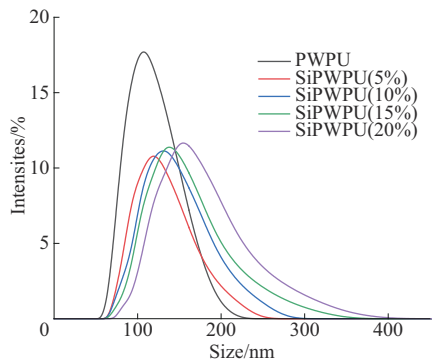


图4 不同双羟基硅油含量SiPWPU分散体的粒径分布图
Fig. 4 Particle size distribution of SiPWPU dispersion with different hydroxyl silicone oil content

2.3 双羟基硅油含量对胶膜力学性能的影响

双羟基硅油对WPU胶膜力学性能的影响规律见表3。由表3可知,未添加双羟基硅油的PWPU胶膜拉伸强度为22.63 MPa,其断裂伸长率为1 220%。随着双羟基硅油添加量的提升,SiPWPU的拉伸强度和断裂伸长率都呈现出逐渐下降的趋势。当双羟基硅油添加量从5%增加到20%时,胶膜拉伸强度从22.28 MPa降低到14.25 MPa。当双羟基硅油

参与了反应。在两个谱图中都出现聚氨酯结构的典型吸收峰(1 715~1 750 cm^{-1} , 1 520~1 560 cm^{-1})。与PWPU的谱图相比,SiPWPU的FTIR谱图中在1 285 cm^{-1} 的位置有一个新的吸收峰,这是Si—O—Si键的伸缩振动吸收峰。

2.2 双羟基硅油含量对分散体性能的影响

表2为不同双羟基硅油含量的SiPWPU分散体性能数据,图4为不同端双羟基硅油含量的SiPWPU的粒径分布。双羟基硅油通过替代部分聚醚多元醇N210,参与预聚反应接枝到聚氨酯主链上。由表2可知,随着双羟基硅油添加量的不断提升,分散体外观由淡黄色不透明逐渐变为黄色不透明,分散体黏度也随着端双羟基硅油含量的增加而逐渐增大。当双羟基硅油含量小于20%时,合成的分散体均能通过稳定性测试。由表2和图4可知,随着双羟基硅油含量增加,分散体粒径逐渐增大。

表3 双羟基硅油含量对SiPWPU胶膜力学性能的影响

Tab. 3 Effect of dihydroxysilicone oil contents on mechanical properties of SiPWPU film

Samples	Tensile strength /MPa	Elongation at break/%
PWPU	22.63	1 220
SiPWPU(5%)	22.28	1 140
SiPWPU(10%)	19.35	1 020
SiPWPU(15%)	16.84	880
SiPWPU(20%)	14.25	730
SiPWPU(25%)	—	—

添加量达25%以上时,分散体不稳定,且膜表面出现大量裂缝,无法成膜。这是因为所用双羟基硅油是一种硅氧烷聚合物,极性低、分子间的相互作用力非常弱,与WPU的硬段不相容,降低了聚氨酯硬段结晶程度,减弱了分子间相互作用力,从而导致了相分离现象,这种相分离会在胶膜中形成微观硅橡胶相,从而影响胶膜整体力学性能。

2.4 双羟基硅油含量对胶膜亲水性的影响

表4为不同双羟基硅油含量SiPWPU胶膜的接触角和24 h吸水率的数据。随着双羟基硅油添加

量的增加, SiPWPu胶膜的接触角呈逐渐增大的趋势, 吸水率逐渐降低。未添加双羟基硅油时, PWPu胶膜接触角为 78.08° , 吸水率为 22.18%。当双羟基硅油添加量增大到 15% 时, SiPWPu胶膜的接触角增至最大, 为 95.16° , 胶膜吸水率降低至为 14.28%, 继续增加双羟基硅油, 胶膜吸水率基本不变。从上述结果可知, 双羟基硅油可以显著提高 WPU 胶膜的耐水性和疏水性, 但使用量达到 20% 时已不能提高耐水性和疏水性。

表 4 不同双羟基硅油含量胶膜的水接触角和 24 h 吸水率

Tab. 4 Water contact angle and 24-hour water absorption rate of films with different hydroxyl silicone oil contents

Samples	Water contact angle/ $^\circ$	Water absorption rate/%
PWPu	78.08	22.18
SiPWPu(5%)	86.10	18.06
SiPWPu(10%)	92.10	15.68
SiPWPu(15%)	95.16	14.28
SiPWPu(20%)	95.10	14.43
SiPWPu(25%)	—	—

2.5 双羟基硅油含量对胶膜热稳定性的影响

表 5 和图 5 分别是不同双羟基硅油含量 SiPWPu 胶膜在 N_2 气氛中的 TG 数据、TG 和 DTG 曲线。

表 5 不同双羟基硅油含量 SiPWPu 胶膜热重数据

Tab. 5 Thermogravimetric data of SiPWPu films with different dihydroxyl silicone oil contents

Samples	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	Carbon residue rate/%
PWPu	282.6	6.6
SiPWPu(5%)	286.4	6.7
SiPWPu(10%)	288.7	7.0
SiPWPu(15%)	291.2	7.4

Note: $T_{5\%}$ is temperature at a thermal weight loss of 5%.

结果表明, 添加双羟基硅油提高了胶膜的热稳定性。随着双羟基硅油添加量的提高, 胶膜的初始分解温度也随之提高。未添加双羟基硅油时, 胶膜初始分解温度为 282.6°C 。当双羟基硅油含量增加至 15% 时, 胶膜初始分解温度上升至 291.2°C 。未添加阻燃剂的 WPU, 胶膜燃烧的 600°C 残炭率为 0.76%, 添加了含磷阻燃剂 PHAD 的 WPU 胶膜燃烧后的残炭率为 6.6%, 同时引入含磷阻燃剂 PHAD 和双羟基硅油的 SiPWPu 胶膜燃烧后的残炭率上升至 7.4%。这是因为双羟基硅油本身具有优异的热稳定性, 它们能够在高温下保持化学结构的稳定, 不易分解。综上, 双羟基硅油被引入到 WPU 中, 可以提高胶膜的热稳定性。

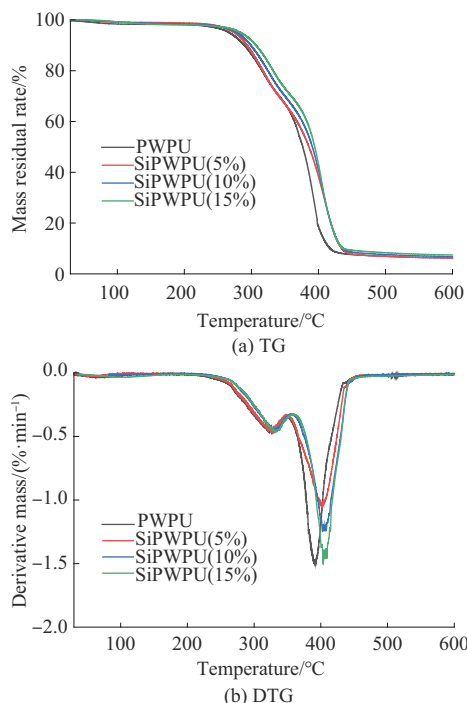


图 5 不同双羟基硅油含量 SiPWPu 胶膜的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 5 TG and DTG curves of SiPWPu films with different dihydroxysilicone oil contents

2.6 双羟基硅油含量对胶膜阻燃性能的影响

水平燃烧实验和极限氧指数实验常用于评估材料的阻燃性能。表 6 为不同含量 SiPWPu 胶膜的水平燃烧实验和 LOI 实验结果。从表 6 数据可知, 所有样品的阻燃等级均达到 HB 等级。在水平燃烧实验中, PWPu 和 SiPWPu (5%) 试样在火源离开样品后保持继续燃烧。而 SiPWPu (10%) 和 SiPWPu (15%) 试样在离开火源后均先后自然熄灭, 未能继续燃烧到 100 mm 标记线处, 按标准规定试样的燃烧速率为 0 mm/min, 阻燃等级为 HB 级别。随着端双羟基硅油含量的增加, LOI 值也逐渐提高, SiPWPu (15%) 试样可达到 28.2%, 属于难燃材料。这是因为磷化合物在高温下会催化燃烧区域内的脱水炭化反应, 形成炭层, 同时释放出的磷酸还能捕获燃烧自由基, 达到阻燃效果。添加了双羟基硅油后, 硅化合物在高温下形成的无机硅酸盐层具有较高的热稳定性和化学稳定性, 且磷硅协效体系在燃烧时形成的炭层比单独使用磷或硅阻燃剂时更致密和稳定, 这种炭层能够有效隔绝热量和氧气。

对未进行阻燃改性 WPU (实验室自制) 以及 PWPu 和 SiPWPu (15%) 胶膜燃烧残留物分别进行 SEM 形貌分析测试, 结果如图 6 所示。未经过阻燃改性的 WPU 表现为松散单薄的块状残炭, 并伴有

表 6 水平燃烧试验结果及 LOI 值
Tab. 6 Horizontal combustion test results and LOI values

Samples	Sample thickness / mm	Burning time/s		Average linear combustion rate/(mm·min ⁻¹)	LOI/%	Flame retardant level
		(0 ~ 25 mm)	(25 ~ 100 mm)			
PWPU	0.984	23	59.2	72.5	25.6	HB
SiPWPU(5%)	0.993	25	61.8	70.2	26.3	HB
SiPWPU(10%)	1.014	26	/	0	27.1	HB
SiPWPU(15%)	0.992	28	/	0	28.2	HB

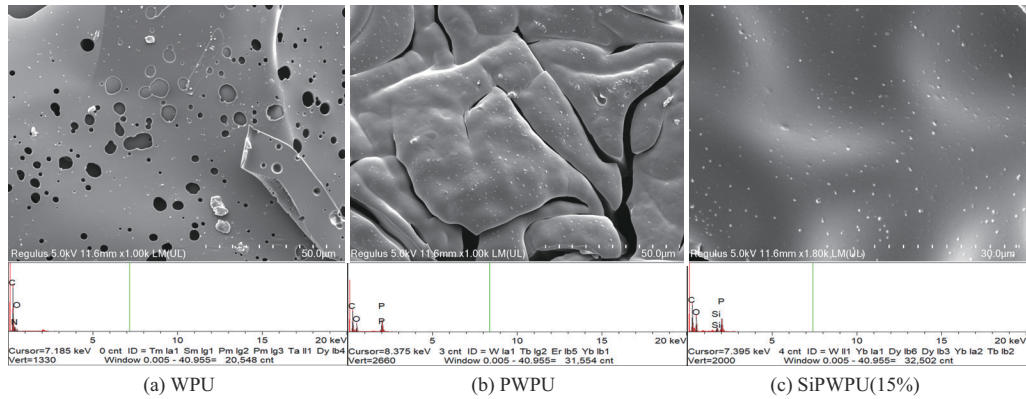


图 6 不同胶膜的残炭 SEM 图及对应燃烧残留物的元素分析图

Fig. 6 SEM images of residual carbon from different films and corresponding elemental analysis of combustion residue

许多气孔。PWPU 表现为更连续致密的较厚片层堆积结构并伴有裂纹,说明燃烧受到抑制。SiPWPU (15%)则显示出更加致密的残炭层,这归因于磷和硅的结合,形成了有效的物理屏障,增强了材料的阻燃性。

3 结论

合成了磷/硅协效阻燃非离子 WPU,主要结论如下:

(1)双羟基硅油含量小于 20%时,乳液均能通过 60℃,7 d 的贮存稳定性测试,乳液粒径和黏度也随着双羟基硅油含量增加而增大。

(2)随着双羟基硅油的含量增加,胶膜的拉伸强度和断裂伸长率逐渐下降,吸水率先降低后基本不变、接触角逐渐增加至基本不变,热稳定性和阻燃性增强。

(3)引入磷/硅协效阻燃元素胶膜燃烧后形成的炭层更加致密,提高了材料的阻燃性。

(4)当双羟基硅油的含量在 15%左右时,分散体稳定性和胶膜的综合性能最佳。

参考文献

[1] LU S Y, HAMERTON I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(8):1 661-1 712.
[2] 唐若谷,黄兆阁.卤系阻燃剂的研究进展[J].科技通报,2012,28

(1):129-132.

TANG Ruogu, HUANG Zhaohe. Perspectives of halogenated flame retardants[J]. Bulletin of Science and Technology, 2012, 28(1): 129-132.

[3] MAUERER O. New reactive, halogen-free flame retardant system for epoxy resins[J]. Polymer Degradation & Stability, 2005, 88(1): 70-73.
[4] NOREEN A, ZIA K M, ZUBER M. Recent trends in environmentally friendly water-borne polyurethane coatings: A review[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2016, 33(2):388-400.
[5] VAIDYA S M, JADHAV S M, PATIL M J, et al. Recent developments in waterborne polyurethane dispersions (WPUdS): A mini-review on thermal and mechanical properties improvement[J]. Polymer Bulletin, 2022, 79(8):5 709-5 745.
[6] YIN X, LUO Y J, ZHANG J. Synthesis and characterization of halogen-free flame retardant two-component waterborne polyurethane by different modification[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(7):1 791-1 802.
[7] 陈鹤,罗运军,柴春鹏,等.阻燃水性聚氨酯研究进展[J].高分子材料科学与工程,2009,25(6):171-174.
CHEN He, LUO Yunjun, CHAI Chunpeng, et al. Review of flame retardant waterborne polyurethane[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(6):171-174.
[8] CHEN H, LUO Y J, CHAI C P, et al. Synthesis and characterization of phosphorus-containing waterborne polyurethanes: Effects of the organophosphonate content on the flame retardancy, morphology, and film properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(5):3 107-3 115.

(下转第 38 页)