

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.02.022

一种新型含磷氮阻燃剂的合成及工艺优化

王良民^{1,2}, 任庆龙², 李利强², 张洁², 李金忠², 邵珠宝³

(1. 潍坊科技学院, 山东潍坊 262700; 2. 山东旭锐新材股份有限公司, 山东潍坊 262714; 3. 青岛大学纺织服装学院, 山东青岛 266071)

摘要: 为改善聚丙烯(PP)的阻燃性及扩大其应用范围,以二苯基次膦酰氯(DPPC)和哌嗪(PA)为原材料,二氯甲烷为溶剂,三乙胺(TEA)为缚酸剂,设计并合成了一种由气相阻燃机理主导、具备优异耐水性且含O=P—C和P—N—C结构的新型阻燃剂(PN)。通过傅里叶变换红外光谱、核磁共振光谱、热重分析仪、差示扫描量热分析仪研究了此阻燃剂的化学组成、结构及稳定性;同时对反应工艺参数进行优化探究。结果表明,产物结构与目标产物结构一致,确定最佳反应条件为 $n(\text{DPPC}):n(\text{PA}):n(\text{TEA})=2.1:1.0:2.9$,反应时间为9 h,反应温度为42℃,溶剂用量为15 mL时,PN阻燃剂产率为93.5%;且该阻燃剂5%热失重温度达363℃,最大热失重温度达427℃,700℃残炭率为0.07%,熔点为160.3℃,耐水失重率仅为0.103%。

关键词: 二苯基次膦酰氯;哌嗪;磷氮阻燃剂;合成;工艺优化;聚丙烯

中图分类号: TQ314.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)02-0161-05

Synthesis and process optimization of a new flame retardant containing phosphorus and nitrogen

WANG Liangmin^{1,2}, REN Qinglong², LI Liqiang², ZHANG Jie², LI Jinzhong², SHAO Zhubao³

(1. Weifang University of Science and Technology, Weifang 262700, China; 2. Shandong Sunris New Materials Co., Ltd., Weifang 262714, China; 3. College of Textile & Clothing, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract : In order to improve the flame retardants and expand the application range of polypropylene(PP), diphenylphosphoryl chloride(DPPC) and piperazine(PA) were prepared with methylene chloride as solvent and triethylamine (TEA) as acid binding agent. A new flame retardant(PN) with excellent water resistance and O=P—C and P—N—C structures was designed and synthesized. The chemical composition, structure and stability of PN were studied by Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, thermogravimetric analyzer and differential scanning calorimetry. At the same time, the parameters of the reaction process were optimized. The results indicate that the product structure is consistent with the target product structure. The optimal reaction conditions are $n(\text{DPPC}):n(\text{PA}):n(\text{TEA})=2.1:1.0:2.9$, reaction time is 9 h, reaction temperature is 42℃, solvent dosage is 15 mL, and the yield of PN flame retardant is 93.5%. The 5% thermal weight loss temperature of the flame retardant reach 363℃, the maximum thermal weight loss temperature reach 427℃, the residual carbon content is 0.07% at 700℃, the melting point is 160.3℃, and the water-resistant weight loss rate is only 0.103%.

Keywords : diphenylphosphoryl chloride ; piperazine ; phosphorus-nitrogen flame retardant ; synthesis ; process optimization ; polypropylene

由于高分子材料具有很多优点(例如力学强度大、易加工、质轻、耐腐蚀、绝缘性好等),使其在各个领域得到了广泛应用^[1-2]。但是,其广泛应用也带来了现实问题。高分子材料是基于碳氢的有机结构,非常容易燃烧,属于易燃材料,这一缺点极大地限制了其在一些特殊领域及高精尖领域中的

应用^[3-5]。

众所周知,传统的卤系阻燃剂在聚合物中有较好的阻燃效果,但是也有弊端。一是添加量较大,与基体相容性不好;二是聚合物在燃烧后会产生大量的有害有毒气体,严重污染了环境^[6]。因此,无卤阻燃剂^[7]逐渐进入人们的视线,虽然其对环境比较

通信作者: 王良民,博士,总工程师,讲师,主要研究方向为阻燃剂及阻燃材料

收稿日期: 2024-12-15

引用格式: 王良民,任庆龙,李利强,等.一种新型含磷氮阻燃剂的合成及工艺优化[J].工程塑料应用,2025,53(2):161-165.

WANG Liangmin, REN Qinglong, LI Liqiang, et al. Synthesis and process optimization of a new flame retardant containing phosphorus and nitrogen[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(2): 161-165.

友好,但是由于阻燃元素的单一,往往达不到卤系阻燃剂效果^[8-9],因此开发新型阻燃剂以提高阻燃效率具有十分重要的意义。

磷系阻燃剂是目前研究较多的一种阻燃剂,它不仅对环境危害小、低毒,而且还具有增塑的作用,因此逐渐取代了卤系阻燃剂^[10]。磷系阻燃剂的阻燃机理主要是凝聚相阻燃发挥作用,阻燃剂在高温下燃烧分解成不易挥发的玻璃状物质,这种玻璃状物质会包覆在聚合物表面,而这种致密保护层可有效阻绝外界空气和热交换,使燃烧窒息^[11]。但是单独使用往往阻燃效果不理想,因此,常与阻燃剂复配或者在其分子中引入其他阻燃元素以增强阻燃效果。

近年来,随着国家政策对环保力度的加大以及各行业标准的升级,人们逐渐对聚合物的阻燃提出了更高的要求。磷-氮阻燃剂由于具有磷、氮两种阻燃元素,不仅能发挥协效作用,而且还克服单一阻燃剂存在的缺陷,磷-氮阻燃剂具有低烟、低毒、高效、环保等优势,成为当今研究的热点^[12-14],磷-氮系阻燃剂在聚烯烃、工程塑料、环氧树脂、聚乳酸等阻燃方面有着广泛的应用。

聚丙烯(PP)的阻燃伴随着气相和凝聚相机理。气相阻燃机理是阻燃剂受热分解产生捕获促进燃烧反应链增长的自由基,对燃烧过程中发挥链增长的自由基进行消减,从而达到减缓或终止燃烧的目的^[15]。传统的磷-氮系阻燃剂阻燃PP体系包括三种组分:碳源(如季戊四醇)、酸源(如聚磷酸铵)及发泡剂(如三聚氰胺)。聚磷酸铵在磷-氮系阻燃剂中是一种必要成分^[16],但由于聚磷酸铵及改性的聚磷酸铵在阻燃PP应用中产生大量有机胺盐,耐水性和阻燃效率受到限制。研究表明, $O=P-C$ 和 $P-N-C$ 凝聚相结构的形成是一种有效提高PP阻燃效率的方法。因此,笔者以二苯基次膦酰氯(DPPC)和无水哌嗪(PA)为原料,合成一种由气相阻燃机理主导、具备优异耐水性且含有 $O=P-C$ 和 $P-N-C$ 结构的新型阻燃剂,以期在PP等工程塑料、环氧树脂等领域中应用。此阻燃剂的合成方法鲜有报道,同时该阻燃剂合成工艺优化的研究未见报道,通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱(^1H-NMR)、差示扫描量热(DSC)、热重(TG)分析等手段对产物进行了表征,最终确认产物的结构与目标产物一致,

并通过工艺优化获得产物收率最高时的反应条件。

1 实验部分

1.1 实验原料和试剂

DPPC:纯度 $\geq 98\%$,上海麦克林生化科技有限公司;

PA:纯度 $\geq 99\%$,上海麦克林生化科技有限公司;

二氯甲烷(DCM):纯度 $\geq 99.5\%$,国药集团化学试剂有限公司;

三乙胺(TEA):化学纯,市售;

工业氮气: $\geq 98.5\%$,市售。

1.2 实验设备及仪器

电动搅拌器:JJ-1A,常州市金坛双捷实验仪器厂;

循环水真空泵:SHZ-D(III),上海力辰邦西仪器科技有限公司;

恒温水浴锅:ZNCL-GS,上海捷昂仪器有限公司;

FTIR仪:NEXUS-470,美国热电公司;

电子天平:JM-B20002,宁波市纪铭称重设备有限公司;

DSC仪:DSC/Q800,美国TA公司;

TG分析仪:PE STA8000,美国Perkin-Elmer股份有限公司;

^1H-NMR 仪:Advance-600MHz,瑞士Bruker公司;

电热鼓风干燥箱:DHG,上海一恒科技有限公司。

1.3 PN阻燃剂的合成

氮气氛围下将DPPC和50 mL DCM加入到三口圆底烧瓶中搅拌,0~5℃下搅拌数分钟后将PA和12 mL DCM混合溶液通过恒滴漏斗滴加至烧瓶中,体系变为乳白色浑浊液体;滴加完毕后,开始缓慢滴加TEA,体系逐渐变为淡黄色透明液体;加完后升温至一定温度反应数小时。反应结束,体系降温过滤,滤液加水搅拌进行蒸馏,逐渐有固体析出,过滤、收集滤饼,滤饼超声水洗数次得到白色粉末固体;于80℃鼓风烘箱干燥12 h,称重、计算产率,每组实验做三次取平均值,PN阻燃剂合成路线如图1所示。

1.4 测试与表征

FTIR分析:通过FTIR仪对样品化学官能团进

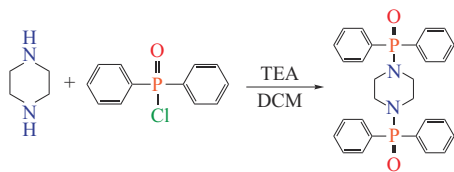


图1 PN阻燃剂的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of PN flame retardant

行测定,将PN阻燃剂通过KBr压片,扫描范围为 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率 2 cm^{-1} 。

$^1\text{H-NMR}$ 测试:采用 $^1\text{H-NMR}$ 仪,样品用氘代氯仿(CDCl_3)溶解。

TG分析:使用TG仪对样品进行分析,氮气氛围,温度范围为 $40\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$,加热速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。

DSC分析:采用DSC仪,将 $5\sim 10\text{ mg}$ 样品在 50 mL/min 的氮气氛围下加热至 $230\text{ }^\circ\text{C}$,并在此温度下保持 3 min 以去除热历史,然后迅速降温至 $40\text{ }^\circ\text{C}$;从 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 以 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率升温至 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 。

耐水性分析:将 10 g 阻燃剂(M_0)和 100 mL 蒸馏水,在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下浸泡搅拌 60 min ,然后抽滤,固体在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥完成后称重(M_1)。失重率按 $(M_0-M_1)/M_0\times 100\%$ 计算。

2 结果与讨论

2.1 PN阻燃剂的结构表征

2.1.1 PN阻燃剂的红外谱图分析

为证明PN阻燃剂的成功合成,通过FTIR仪对产物PN阻燃剂进行了表征,FTIR谱图如图2所示。在 $3\,025\sim 3\,059, 762\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为苯环上C—H的伸缩振动; $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,590\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为苯环的骨架振动; $1\,437\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,179\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰分别为P—C和P=O的伸缩振动; $2\,848\sim 2\,963\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为PA上C—H的伸缩振动;此外, $1\,116\text{ cm}^{-1}$ 和 722 cm^{-1} 处吸收峰为P—N—C的伸缩振动。综上所述,表明PN阻燃剂已成功合成。

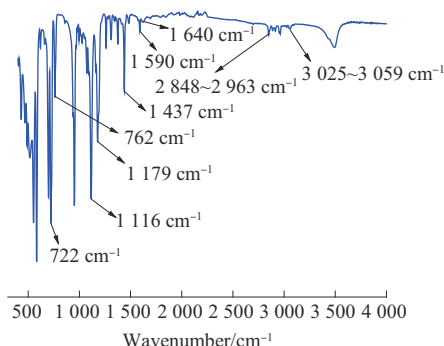
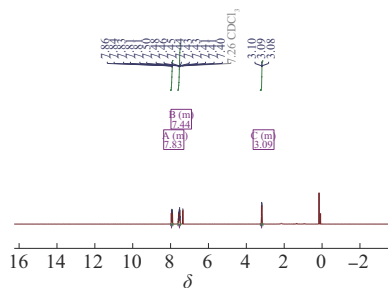


图2 PN阻燃剂的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PN flame retardant

2.1.2 PN阻燃剂的 $^1\text{H-NMR}$ 分析

PN阻燃剂的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图3所示。由图3可知, $\delta=7.83, 7.44$ 处为苯环上氢的质子吸收峰; $\delta=3.09$ 处为PA上氢的质子吸收峰,虽然PA上四个亚甲基氢是等价的,由于受到邻位氢原子影响,故在 $\delta=3.09$ 处出现三重峰。 $\delta=7.26$ 为氘代溶剂 CHCl_3 的质子吸收峰。综上所述,进一步证明了PN阻燃剂已成功合成。

图3 PN阻燃剂的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PN flame retardant

2.2 PN阻燃剂热稳定性

PN阻燃剂的TG曲线如图4所示。从图4可以看出,PN阻燃剂5%热失重温度($T_{5\%}$)为 $363\text{ }^\circ\text{C}$,最大热失重温度($T_{\text{max}\%}$)为 $427\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 残炭率为 0.07% 。由此可以说明此阻燃剂不仅表现出了良好的热稳定性,而且是以气相阻燃机理主导的阻燃剂。

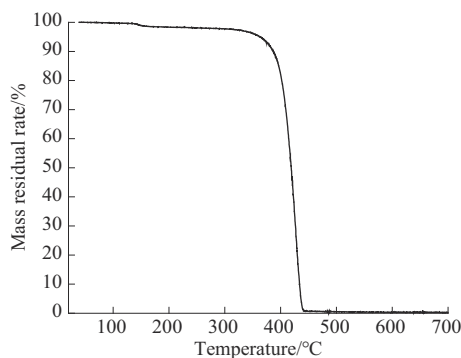


图4 PN阻燃剂的TG曲线

Fig. 4 TG curve of PN flame retardant

2.3 PN阻燃剂DSC测试

PN阻燃剂的DSC曲线如图5所示。从图5可以看出,PN阻燃剂的熔融起始点为 $142.5\text{ }^\circ\text{C}$,终止点为 $168.9\text{ }^\circ\text{C}$,熔融峰为 $160.3\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.4 PN阻燃剂耐水性测试

PN阻燃剂耐水性测试结果见表1。从表1可以看出, 10 g 阻燃剂经过 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 浸泡 60 min ,干燥完成后称重,质量损失量在 $9.5\sim 10.8\text{ mg}$,失重率仅为

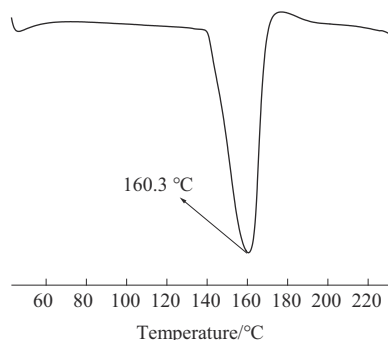


图5 PN阻燃剂的DSC曲线

Fig. 5 DSC curve of PN flame retardant

表1 PN阻燃剂耐水性测试结果

Tab. 1 Test results of water resistance of PN flame retardant

Sample	Mass before treatment/g	Mass after treatment/g	Mass loss/g	Mass loss ratio/%	Mass loss ratio average value
PN-1	10.001 5	9.992 0	0.009 5	0.095	0.103
PN-2	10.000 9	9.990 3	0.010 6	0.106	
PN-3	10.001 3	9.990 5	0.010 8	0.108	

0.103%,表明该阻燃剂具有良好的耐水性能。

2.5 不同反应条件对产物收率的影响

2.5.1 不同原料比对产物收率的影响

不同原料比对产物收率的影响见表2。从表2可以看出,当反应时间为6 h,反应温度为25 °C,溶剂用量为12 mL时,随着DPPC用量增加,产物收率呈现先增大后降低的趋势,当 $n(\text{DPPC}):n(\text{PA})=2.1:1.0$ 时,收率达到最大,为83.4%。因此,确定DPPC最佳物质的量配比。

表2 不同原料比对产物收率的影响

Tab. 2 Effects of different material ratios on product yield

$n(\text{DPPC}):n(\text{PA}):n(\text{TEA})$	Reaction time/h	Reaction temperature/°C	Solvent dosage/mL	Yield/%
1.8:1.0:3.0	6	25	12	55.4
1.9:1.0:3.0	6	25	12	60.8
2.0:1.0:3.0	6	25	12	72.1
2.1:1.0:3.0	6	25	12	83.4
2.2:1.0:3.0	6	25	12	82.8
2.3:1.0:3.0	6	25	12	79.5

2.5.2 不同缚酸剂用量对产物收率的影响

不同缚酸剂用量对产物收率的影响见表3。从表3可看出,当反应时间为6 h,反应温度为25 °C,溶剂用量为12 mL时, $n(\text{DPPC}):n(\text{PA})=2.1:1.0$,随着TEA用量增加,产物收率呈现增大趋势,当 $n(\text{DPPC}):n(\text{PA}):n(\text{TEA})=2.1:1.0:2.9$ 时,收率最高,为85.1%,因此,确定TEA最佳物质的量配比。

表3 不同缚酸剂用量对产物收率的影响

Tab. 3 Effects of different dosage of acid binding agent on product yield

$n(\text{DPPC}):n(\text{PA}):n(\text{TEA})$	Reaction time /h	Reaction temperature/°C	Solvent dosage/mL	Yield/%
2.1:1.0:2.5	6	25	12	70.9
2.1:1.0:2.6	6	25	12	75.7
2.1:1.0:2.7	6	25	12	79.3
2.1:1.0:2.8	6	25	12	82.8
2.1:1.0:2.9	6	25	12	85.1
2.1:1.0:3.0	6	25	12	83.4

2.5.3 反应时间对产物收率的影响

不同反应时间对产物收率的影响见表4。从表4可以看出,当 $n(\text{DPPC}):n(\text{PA}):n(\text{TEA})$ 配比为2.1:1.0:2.9,反应温度为25 °C,溶剂用量为12 mL,随着反应时间的延长,产物收率呈现逐渐增大的趋势,反应时间为9 h时,产物收率达到87.2%,但延长到15 h时,产物收率略有降低,可能是因为,当反应时间过长,在反应后期副产物杂质生成速率较快,导致产物主含量占比略有降低。因此,确定最佳反应时间为9 h。

表4 不同反应时间对产物收率的影响

Tab. 4 Effects of different reaction times on product yield

$n(\text{DPPC}):n(\text{PA}):n(\text{TEA})$	Reaction time/h	Reaction temperature/°C	Solvent dosage/mL	Yield/%
2.1:1.0:2.9	0	25	12	75.6
2.1:1.0:2.9	3	25	12	80.8
2.1:1.0:2.9	6	25	12	85.1
2.1:1.0:2.9	9	25	12	87.2
2.1:1.0:2.9	12	25	12	87.9
2.1:1.0:2.9	15	25	12	86.8

2.5.4 反应温度对产物收率的影响

不同反应温度对产物收率的影响见表5。从表5可以看出,当 $n(\text{DPPC}):n(\text{PA}):n(\text{TEA})$ 为2.1:1.0:2.9,反应时间为9 h,溶剂用量为12 mL时,随着反应温度的升高,产物收率呈现逐渐增大的趋势,当反应温度为42 °C时,产物收率达到最高值92.8%。因此,选取反应温度为42 °C。

表5 不同反应温度对产物收率的影响

Tab. 5 Effects of different reaction temperatures on product yield

$n(\text{DPPC}):n(\text{PA}):n(\text{TEA})$	Reaction time/h	Reaction temperature/°C	Solvent dosage/mL	Yield/%
2.1:1.0:2.9	9	17	12	81.6
2.1:1.0:2.9	9	22	12	84.3
2.1:1.0:2.9	9	27	12	87.4
2.1:1.0:2.9	9	32	12	89.2
2.1:1.0:2.9	9	37	12	90.8
2.1:1.0:2.9	9	42	12	92.8

2.5.5 溶剂用量对产物收率的影响

不同溶剂用量对产物收率的影响见表6。从表6可以看出,当 $n(\text{DPPC}):n(\text{PA}):n(\text{TEA})$ 为2.1:1.0:2.9,反应时间为9 h,反应温度为42 °C时,随着溶剂用量的增加,产物收率呈现先增大后降低的趋势,当溶剂用量为15 mL时,产物收率达到最高值93.5%。因此,选取溶剂用量为15 mL。

表6 溶剂用量对产物收率的影响

Tab. 6 Effects of solvent dosage on product yield

$n(\text{DPPC}):$ $n(\text{PA}):n(\text{TEA})$	Reaction time/h	Reaction temperature/°C	Solvent dosage/mL	Yield/%
2.1:1.0:2.9	9	42	6	88.7
2.1:1.0:2.9	9	42	9	90.2
2.1:1.0:2.9	9	42	12	92.8
2.1:1.0:2.9	9	42	15	93.5
2.1:1.0:2.9	9	42	18	92.6
2.1:1.0:2.9	9	42	21	91.2

3 结论

(1)以DPPC和PA为原料,DCM为溶剂,TEA为缚酸剂,成功合成了含磷氮元素的新型阻燃剂PN。

(2)通过工艺优化,确定了合成PN阻燃剂较佳的反应条件。当 $n(\text{DPPC}):n(\text{PA}):n(\text{TEA})$ 物质的量配比为2.1:1.0:2.9、反应时间为9 h、反应温度为42 °C、溶剂用量为15 mL时,产物收率达到93.5%。

(3)由TG数据可知, $T_{5\%}$ 达到363 °C, $T_{\text{max}\%}$ 达到427 °C,700 °C残炭率为0.07%,表明该阻燃剂具有良好的热稳定性能。

(4)由DSC数据可知,该阻燃剂的熔点为160.3 °C。

(5)该阻燃剂具有良好的耐水性,失重率仅为0.103%。

参考文献

- [1] HUO Siqi, SONG Pingan, YU Binran, et al. Phosphorus-containing flame retardant epoxy thermosets: Recent advances and future perspectives[J]. Progress in Polymer Science, 2021, 114. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2021.101366.
- [2] 陈琦,张英强,杨晨熙,等. 高分子材料阻燃技术的研究进展[J]. 上海塑料, 2021, 49(4):1-8.
CHEN Qi, ZHANG Yingqiang, YANG Chenxi, et al. Research progress on flame retardant technology of polymer materials[J]. Shanghai Plastics, 2021, 49(4):1-8.
- [3] MORGAN A B. The future of flame retardant polymers-unmet needs and likely new approaches[J]. Polymer Reviews, 2019, 59(1): 25-54.
- [4] YANG X M, QIU S, YUSUF A, et al. Recent advances in flame retardant and mechanical properties of polylactic acid: A review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 243. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.125050.
- [5] 黄铭生,罗颖. 新型高分子材料阻燃剂的研究进展[J]. 广东化工,

2022, 49(15):72-75.

HUANG Mingsheng, LUO Ying. Research progress of new flame-retardants for polymeric materials[J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(15):72-75.

- [6] 张文睿,辛正豪,曾冬娟,等. 高含卤阻燃剂污染特征及分析方法研究进展[J]. 科学技术与工程, 2024, 24(3): 897-915.
ZHANG Wenrui, XIN Zhenghao, ZENG Dongjuan, et al. Research progress on pollution characteristics and analytical methods of highly halogenated flame retardants[J]. Science Technology and Engineering, 2024, 24(3): 897-915.
- [7] 靳昕怡,魏丽菲,窦娟,等. 无卤阻燃剂在聚合物阻燃中的应用研究进展[J]. 高科技纤维与应用, 2022, 47(6):67-73.
JIN Xinyi, WEI Lifei, DOU Juan, et al. Research on the application of halogen-free flame retardants in polymer flame retardants[J]. Hi-Tech Fiber and Application, 2022, 47(6):67-73.
- [8] YANG Y X, WANG D Y, JIAN R K, et al. Chemical structure construction of DOPO-containing compounds for flame retardancy of epoxy resin: A review[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 175. DOI:10.1016/j.porgcoat.2022.107316.
- [9] 雷自华,谢思正,左晓佛. 无卤阻燃剂的现状及发展趋势[J]. 山东化工, 2021, 50(15):78-79.
LEI Zihua, XIE Sizheng, ZUO Xiaofu. Current situation and development trend of halogen free flame retardant[J]. Shandong Chemical Industry, 2021, 50(15):78-79.
- [10] 刘晓双. 磷系阻燃剂的应用及研究进展[J]. 山东化工, 2022, 51(13):83-84, 88.
LIU Xiaoshuang. Research progress and application of phosphorus flame retardant[J]. Shandong Chemical Industry, 2022, 51(13): 83-84, 88.
- [11] 王菁,陈蕾,李圣军,等. 化学型膨胀阻燃剂的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(11):157-162.
WANG Jing, CHEN Lei, LI Shengjun, et al. Research progress of chemical intumescent flame retardants[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(11):157-162.
- [12] SHEN J J, LIANG J W, LIN X F, et al. The flame-retardant mechanisms and preparation of polymer composites and their potential application in construction engineering[J]. Polymers, 2021. DOI:10.3390/polym14010082.
- [13] CHENG C, LU Y L, MA W N, et al. Preparation and characterization of polydopamine/melamine microencapsulated red phosphorus and its flame retardance in epoxy resin[J]. RSC Advances, 2021, 11(33): 2 0391-2 0402.
- [14] YUAN Z, WEN H, LIU Y, et al. Synergistic effect between piperazine pyrophosphate and melamine polyphosphate in flame retarded glass fiber reinforced polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 184. DOI: 10.1016/j. polymdegradstab.2020.109477.
- [15] HUA Y, CHEN J, LIU J, et al. Fabrication of a transparent, flame retardant, and antimicrobial epoxy resin by a novel phosphorus-containing Schiff base molecule[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 209. DOI:10.1016/j. polymdegradstab.2023.110274.
- [16] PAN Y T, LUO Z L, WANG B B. Synergistic flame retardant effect of piperazine salt and ammonium polyphosphate as intumescent flame retardant system for polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(6). DOI:10.1002/app.49813.