

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2013.03.001

新型有机膨胀型阻燃剂 BTOCPMOM 的合成

周涛, 沈光善, 李思敏, 姚玉婷, 何阳

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 以季戊四醇、三氯氧磷、蜜胺和七钼酸铵为原料, 通过季戊四醇磷酸酯和八钼酸蜜胺进行复配, 合成了新型无卤双羟基磷酸酯八钼酸蜜胺盐 (BTOCPMOM)。并采用单因素法确定了其最佳合成工艺: 反应温度为 100 °C、回流时间为 6 h。在此工艺条件下, 产品的收率达到 88.3%。同时, 以红外光谱和元素分析对所得产品进行了表征。热重分析和产品阻燃性能测试结果表明: 该阻燃剂在热重分析中表现出良好的热稳定性和较高的成碳性; 在聚丙烯 (PP) 中添加所得 BTOCPMOM, 当 $w(\text{BTOCPMOM}):w(\text{PP})=30:70$ 时, 聚合物的氧指数达 35.2%, 阻燃性能可达 UL-94V-0 级。

关键词: 膨胀型阻燃剂; 磷酸酯; 八钼酸蜜胺; BTOCPMOM; 阻燃性能

中图分类号: O623.627

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2013)03-0001-06

Synthesis of a Novel Organic Intumescent Flame Retardant BTOCPMOM

Zhou Tao, Shen Guangshan, Li Simin, Yao Yuting, He Yang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A novel halogen-free double hydroxyl phosphate melamine octomolybdate (BTOCPMOM) was synthesized from pentaerythritol, phosphorus oxychloride, melamine and ammonium heptamolybdate through complex formulation of pentaerythritol phosphate and melamine octomolybdate. The synthesis optimized conditions determined by single factor method were: reaction temperature was 100 °C and reflux time was 6h, and the yield of product reached 88.3%. Molecular structure of BTOCPMOM was identified by FTIR and elemental analysis. The thermogravimetry analysis (TGA) and flame retardant performance test showed that the synthetic products showed good thermal stability and eximious char-forming feature. The addition of the BTOCPMOM in Polypropylene as the ratio of $w(\text{BTOCPMOM}):w(\text{PP})=30:70$ could reach the limiting oxygen index (LOI) value of 35.2% and the flame retardancy of UL-94V-0.

Keywords: intumescent flame retardants; phosphate; melamine octomolybdate; BTOCPMOM; flame retardancy

1 研究背景

随着国民经济的快速发展, 合成高分子材料由于具有比重小、抗冲击强度高、抗扰曲性及电绝缘性好等优点而被广泛应用于各个领域, 然而其易燃

性极大地限制了其生产和生活需求^[1-2]。因此, 高分子材料的阻燃性能研究在材料领域备受关注。膨胀型阻燃剂 (intumescent flame retardant, IFR) 是近年发展起来的以磷、氮协效的环保型复合阻燃剂, 具有无卤、低烟、低毒、防止滴溶等特性^[3-4], 目前已

收稿日期: 2013-04-08

作者简介: 周涛 (1963-), 男, 湖南常德人, 中南大学教授, 博士生导师, 主要从事流态化技术及纳米材料, 超微细颗粒的制备和表面改性方面的研究, E-mail: zhoutao@mail.csu.edu.cn

通信作者: 沈光善 (1986-), 男, 湖南邵阳人, 中南大学硕士生, 主要研究方向为有机磷系阻燃剂, 流态化技术及纳米材料, E-mail: sgscshn@hotmail.com

成为高分子材料领域的研究热点。但膨胀型阻燃剂同时会给产物带来一些与身俱来的问题^[5],因此,研究开发新的热稳定性高,同聚合物基体极性相似相容,集酸源、碳源与发泡源于一身的阻燃剂成为膨胀型阻燃剂的发展趋势^[6]。

阻燃剂及阻燃材料的研究历史始于19世纪初。1820年, Gay-Lussac发现某些铵盐及这些铵盐与硼砂的混合物可用来阻燃纤维素织物;1913年,著名的化学家 W. Perkin 将织物经过锡酸盐和硫酸铵处理后,使其具有较持久的阻燃性能;1930年,人们发现了卤系阻燃剂与氧化锑的协同阻燃效应:这3项成果被誉为阻燃技术3个划时代的里程碑。20世纪50年代以后,高分子材料迅猛发展,并得到了愈来愈多的应用,火灾也日趋频繁,阻燃剂的研究显得愈发重要。21世纪,阻燃、抑烟、低毒、环保成为了阻燃剂发展的趋势。季戊四醇双磷酸蜜胺盐(spirocyclic pentaerythritol bisphosphorate disphosphoryl melamine, SPBDM)是一种集“三源一体”的高效膨胀型无卤阻燃剂,但是 Zhan J.等人^[7]在研究中发现,该阻燃剂同时存在添加量大的缺陷。含钼化合物八钼酸蜜胺(melamine octamolybdate, MOM)是一种优良的新型抑烟剂。此外,1-氧基磷杂-4-羟甲基-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷(1-oxy phospho-4-hydroxymethyl-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane, PEPA),因含有双环笼状对称性的刚性结构而具有较高的热稳定性能,并且可以调整有机磷系阻燃剂中的磷含量,从而提高产物的阻燃效果^[8-9]。

本研究中,首先利用季戊四醇(pentaerythrite, PER)和三氯氧磷酯化反应合成双环笼状PEPA;然后将PEPA与POCl₃进一步发生缩聚反应,生成双(2,6,7-三氧杂-1磷杂-双环[2.2.2]辛烷-1-氧-4-甲基)氯代磷酸酯(bis(2,6,7-Three-oxa-1-phospha-bicyclo[2.2.2]octane-1-oxo-4-methyl)chlorophosphate, BTOCCP);最后,以BTOCCP和八钼酸蜜胺为原料,合成了新型的有机膨胀型阻燃剂双(2,6,7-三氧杂-1磷杂-双环[2.2.2]辛烷-1-氧-4-甲基)羟基磷酸酯八钼酸蜜胺(bis(2,6,7-Three-oxa-1-phospha-bicyclo[2.2.2]octane-1-oxo-4-methyl)-hydroxy melamine phosphate Octamolybdate, BTOCPMOM)。红外光谱(Fourier transform infrared, FT-IR)分析和元素分析结果均表明,所合成的BTOCPMOM既含有具有优良性能的MOM,也含有具有对称刚性结构的PEPA。所得产物的分子量大,抑烟,同时兼具热稳定性高、“三源一体”等诸多优点,符合阻燃剂的发展趋势。因此,可为今后该方面的研究提供一定的理论依据。

2 材料与方法

2.1 主要原料与仪器设备

主要原料:三氯氧磷,AR,西亚试剂;季戊四醇,CP,上海强顺化学试剂有限公司;蜜胺(melamine, MA),CP,国药集团化学试剂有限公司;四水合七钼酸铵,AR,广东光华科技股份有限公司;乙腈,AR,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,AR,长沙市有机试剂厂;聚丙烯,工业级,北京燕山石油化工公司。

仪器与设备:FTIR-8400型傅里叶变换红外光谱仪、DT-40型热重差热分析仪,均为日本岛津公司生产;AC-500型核磁共振仪,德国布鲁克公司生产;JCY-1型烟密度仪、HC-2型氧指数仪,均为南京江宁分析仪器厂生产。

2.2 BTOCPMOM的制备

1) MOM及PEPA的制备

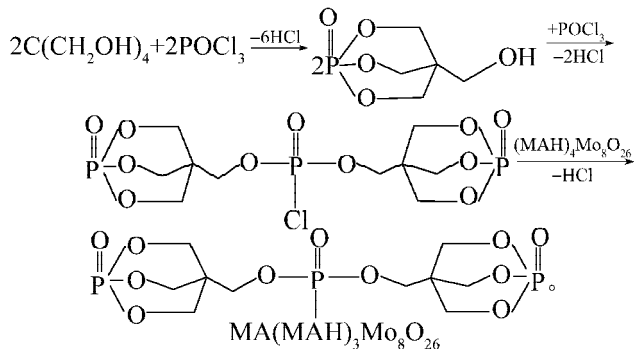
MOM^[10]及PEPA^[11-17]的合成,为本科组工作人员参考已有相关文献自制,具体操作从略。

2) 中间产物BTOCCP的合成

根据参考文献^[18-19],在装有搅拌器、氮气导管、温度计和冷凝管的500 mL三口烧瓶中,加入15.3 g(0.1 mol)POCl₃和350 mL无水乙腈,逐渐升温至80℃;分批加入PEPA 36.0 g(0.2 mol),反应16 h;冷却,倾出上清液,蒸去大部分乙腈后,所得白色片状固体即为BTOCCP中间产物。

3) BTOCPMOM的制备

在500 mL三口烧瓶中加入合成的BTOCCP和八钼酸蜜胺,选用乙醇为溶剂,缓慢升温至系列梯度温度(80, 100, 120, 150℃)左右,并反应一定时间,即可得最终产物。将产物经多次水洗、抽滤,真空干燥至恒重,得到白色固体产物,装袋备用。具体的BTOCPMOM合成路径如下:



2.3 结构表征及性能测试

2.3.1 结构表征

1) 红外光谱分析

将烘干的样品采用KBr压片法,在4000~400 cm⁻¹

波数范围内进行红外光谱测试,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 16 次。

2) 元素分析

采用 Hitachi S-570 能量色散 X 射线荧光光谱仪测定试样中各元素组成。

2.3.2 性能测试

1) 热稳定性测试

产物的热稳定性测试采用热重分析 (thermo gravimetric analyzer, TGA) 法。将质量约为 5~10 mg 的样品在热重分析仪上进行热重分析,测定时氮气流速为 50 mL/min,分析温度范围为 30~700 °C,升温速率为 10 °C/min。

2) 阻燃性能测试

根据塑料燃烧性能试验方法中的氧指数法 GB 2408—1980 测定试样自熄时间,并记录其燃烧特性;且按照相关要求测定氧指数 (oxygen index, LOI) 以及烟密度。

3 结果与讨论

3.1 BTOCPMOM 合成工艺条件的优化

BTOCPMOM 是一种全新的阻燃剂,尚未见相关合成研究报道。通过对文献[18-23]进行分析,发现合成同类阻燃剂的主要影响因素为反应温度、回流时间以及投料比,因此本研究中也选用这 3 个因素对合成 BTOCPMOM 的工艺条件进行优化。

3.1.1 反应温度对产品合成的影响

反应温度较低时,反应不充分,产物的转化率较低;反应温度过高时,反应物易生成副产物、损耗大。因此,在投料比 $n(\text{BTOCCP}):n(\text{MOM})=1:1$ 、反应时间为 8 h 的反应条件下,观察不同反应温度下的试验现象,所得结果如表 1 所示。

表 1 温度对中间产物 BTOCPMOM 合成的影响
Table 1 Effect of temperature on synthesis of BTOCPMOM

反应温度 / °C	现象
80	反应不完全,仍有白色固体存在
100	反应完全,淡黄色黏稠液体
120	反应完全,红棕色黏稠液体
150	反应完全,褐色黏稠液体

从表 1 所示影响结果可以判断,该反应为吸热反应。反应温度过低 ($t < 100\text{ °C}$),导致反应速度过慢,反应不完全;反应温度过高 ($t \geq 120\text{ °C}$),使得合成产品可能发生脱水炭化现象,影响产品品质。故根据实验结果可以确定最佳的反应温度为 100 °C。

3.1.2 回流时间对产品收率的影响

延长回流时间有利于反应向右进行,转化率明显提高;有效缩短回流时间可大大提高工业化生产

速度,从而降低产品成本。在确定本研究反应温度为 100 °C, $n(\text{BTOCCP}):n(\text{MOM})=1:1$ 的条件下,考察回流时间对产品收率的影响效果,所得试验结果如图 1 所示。

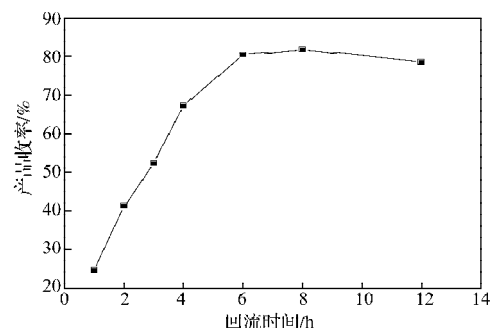


图 1 回流时间对产品收率的影响

Fig. 1 Effect of reflux time on the yield of BTOCPMOM

由图 1 可以看出,回流时间较短时,产品收率随着回流时间的增加而增大,当回流时间达到 6 h 时, BTOCPMOM 的收率达到最大值,为 80.3%。其后,随着回流时间的进一步延长,产品收率几乎维持不变,说明 6 h 时已反应完全。由此可以得出设定条件下最佳的回流时间为 6 h。

3.1.3 投料比对产品收率的影响

根据反应平衡原理,当反应原料之一过量时,有利于反应向右进行。但是若 BTOCCP 过量时,尚未反应的 BTOCCP 可能进入产品,导致产品不纯,因此,本研究没有考虑 BTOCCP 过量。但是在有机合成中,往往以提高一种反应物质的含量来提高产品收率。因此,控制回流时间为 6 h、反应温度为 100 °C,改变投料比,即 $n(\text{BTOCCP}):n(\text{MOM})$ 分别为 0.6, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2 和 1.4,以考察投料比对产品收率的影响,所得结果如图 2 所示。

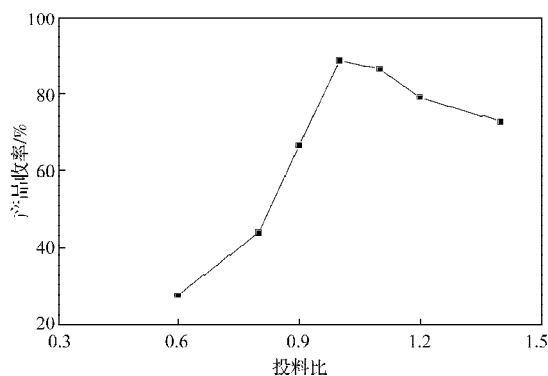


图 2 不同投料比对产品收率的影响

Fig. 2 Effect of different feed ratio on the yield of BTOCPMOM

由图 2 可看出,随着 $n(\text{BTOCCP}):n(\text{MOM})$ 的升高, BTOCPMOM 的收率增加,当 BTOCCP 和 MOM 的物质的量之间比为 1.0~1.2 时, BTOCPMOM 的收率达到

最高。继续提高原料中 BTOCCP 的含量, 由于合成中间产物 BTOCCP 中—Cl 取代基含量的不足导致 MOM 过剩, 使得 BTOCPMOM 收率出现降低的趋势。因此, 可确定最佳的投料比为 $n(\text{BTOCCP}):n(\text{MOM})=1:1$ 。

3.2 产品分析和表征

3.2.1 阻燃剂的红外光谱特征

图 3 所示为最佳工艺条件 (反应温度为 100 °C、回流时间为 6 h、 $n(\text{BTOCCP}):n(\text{MOM})=1:1$) 下合成的 BTOCPMOM 的红外光谱图。

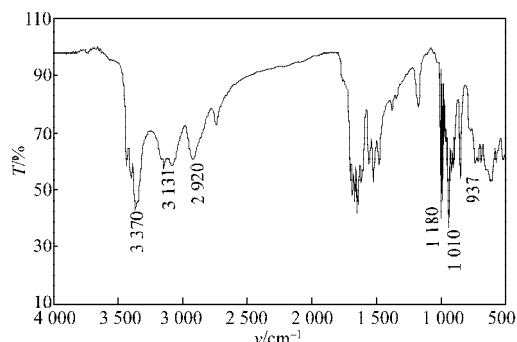


图 3 BTOCPMOM 的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectrum for BTOCPMOM

由图 3 可知, 3 370 cm^{-1} 处是蜜胺的环状结构骨架振动特征吸收峰^[20-21]; 3 110, 2 920 和 1 660 cm^{-1} 处均为—NH₃ 的特征吸收峰, 这种结构说明产品中含有八钨酸根离子和—NH₃ 基团。此外, 937 cm^{-1} 处是不成环的 P—O—C 的振动特征吸收峰, 1 180 cm^{-1} 处为 P=O 双键的伸缩振动特征吸收峰^[22], 这表明该阻燃剂具有明显的环状特点。值得注意的是: 984~1 010 cm^{-1} 处为 P—O 键伸缩振动特征吸收峰, 由于一些金属离子 (如 Mo) 的存在, 导致诱导效应产生, 使得 P—O 键向高峰发生偏移^[4]。另外, 3 131 cm^{-1} 处为一 OH 的伸缩振动特征吸收峰, 因此可推断, 所合成的阻燃剂是具羟基的环状类磷酸酯蜜胺盐聚合物。

3.2.2 元素分析

为了进一步证实所合成 BTOCPMOM 的结构, 对产品进行了元素含量分析, 所得结果如表 2 所示。

表 2 BTOCPMOM 中各元素含量的理论值与实测值比较

Table 2 The comparison of theoretical values and measured values for BTOCPMOM elements %

元素	P	N	Mo	C	H	O
理论值	4.44	16.03	36.64	13.91	2.11	27.50
实测值	4.91	15.88	34.82	14.07	3.64	25.68

由表 2 可见, 所得 BTOCPMOM 各元素的含量与理论值大致吻合, 且与前面红外光谱分析结果相一致。由此可得, 本研究合成的 BTOCPMOM 基本为预期产物。另外, 从表中还可以看出, Mo 元素含量高达 34.82%, 说明该阻燃剂具有良好的抑烟性能。

3.3 热重分析

阻燃剂的热稳定性能是其加工应用的重要指标之一, 它决定了阻燃剂的应用价值及应用范围。因此, 本研究对合成的阻燃剂试样进行了热重分析, 所得结果如图 4 所示。

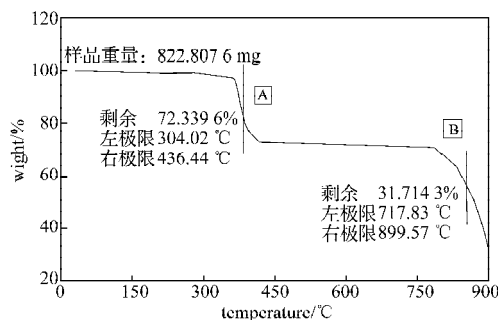


图 4 BTOCPMOM 阻燃剂的差热谱

Fig. 4 TGA of BTOCPMOM

从图 4 中可以看出, BTOCPMOM 阻燃剂具有良好的热稳定性能, 在 250 °C 时仅分解 0.97%。同时, BTOCPMOM 存在两个明显的失重过程: 第一次失重出现在 304.02~436.44 °C 之间, 且在 307.23 °C 时达到最大失重速率, 此时失重 27.66%; 第二次失重出现在 717.83~899.57 °C 之间, 阻燃剂在 17.83 °C 开始分解, 至 808.7 °C 时剩余 31.71%。最后生成高达 31.71% 的耐热残余物, 该残余物是发挥阻燃和抑烟作用的主要成分。季宝华等人^[24]合成了一种膨胀型阻燃剂季戊四醇磷酸酯三聚氰胺盐 (melamine salt of pentaerythritol phosphate, PPMS), 现分别对 BTOCPMOM 与 PPMS 的各失重过程、阻燃剂的剩余量进行对比, 所得结果见表 3。

表 3 各失重状态的温度、阻燃剂剩余量

Fig. 3 Temperatures and flame retardant residual amounts in weightlessness states

失重状态	BTOCPMOM		PPMS	
	温度 / °C	阻燃剂剩余量 / %	温度 / °C	阻燃剂剩余量 / %
第一次失重	250	99.03	186.10~261.03	79.03
第二次失重	304.02~406.44	72.34	261.03~449.47	50.73
第三次失重	717.83~899.57	31.71	486.66~587.96	35.39

从表 3 中可以看出, 与 PPMS 相比, BTOCPMOM 阻燃剂具有良好的热稳定性, 在 250 °C 时, 分解量仅为 0.97%, 且最后生成高达 31.71% 的耐热残余物, 该残余物是发挥阻燃和抑烟作用的主要成分^[11]。虽然最后 BTOCPMOM 的剩余量略少于 PPMS, 但在同等温度下 BTOCPMOM 比 PPMS 的剩余量都高, 显然, BTOCPMOM 阻燃剂具有较好的热稳定性能, 适合大多数聚合物的加工。

3.4 阻燃性能测试

将不同质量分数的 BTOCPMOM 阻燃剂加入聚

丙烯 (polypropylene, PP) 中, 对其所表现出的阻燃性能进行比较, 所得结果如表 4 所示。

表 4 BTOCPMOM 含量对聚丙烯阻燃性能的影响

Table 4 Effects of BTOCPMOM content on flame retardant of PP

添加质量分数 /%		UL-94(1.6 mm)	烟密度	离火自熄时间 /s	LOI/%	燃烧特性	
BTOCPMOM	PP					熔滴现象	烟雾状况
0	100	燃烧	478.0	不自熄	18.1	严重滴落	大
10	90	V-2	340.4	28	26.7	滴落较轻	较大
25	75	V-1	210.6	12	32.6	无滴落, 成炭好	较小
30	70	V-0	56.8	2	35.2	无滴落, 成炭很好	无

从表 4 中可知, 相较于纯 PP, 添加了 BTOCPMOM 的聚苯烯的烟密度、自熄时间以及氧指数等各项燃烧性能指标均具有明显的优势。尤其是其烟密度, 当 $w(\text{BTOCPMOM}):w(\text{PP})=30:70$ 时, 其烟密度急剧降低至 100 以下, 同时, 氧指数高达 35.2%。吴志平等^[23]合成了笼状磷酸酯三聚氰胺盐 (IFR-1) 阻燃剂, 其阻燃性能测试结果如表 5 所示。

表 5 IFR-1 含量对聚丙烯的阻燃性能影响

Table 5 Effects of IFR-1 content on flame retardant of PP

添加质量分数 /%		阻燃性 (UL-94)	自熄时间 /s	熔滴现象
IFR-1	PP			
0	100	燃烧	不自熄	严重
10	90	V-2	40	较轻
25	75	V-1	15	无, 成炭好
30	70	V-0	5	无, 成炭很好

将表 4 与表 5 中的结果进行对比, 可以看出, BTOCPMOM 相比于 IFR-1, 其离火自熄时间有所缩短, 特别是在 UL94V-0 阻燃级别时, BTOCPMOM 的离火自熄时间明显缩短, 说明 BTOCPMOM 阻燃性能强于 IFR-1。

BTOCPMOM 阻燃剂对聚丙烯具有良好的阻燃效能, 由于该阻燃剂合成原料中含有抑烟性能很好的钼系化合物——八钼酸蜜胺, 大大降低了烟密度, 而且蜜胺在燃烧时可放出氨气, 能够使得焦化层膨胀, 形成多孔保护层, 从而隔热和隔绝空气, 这与含有卤素的阻燃剂形成了鲜明的对比。

4 结论

1) 合成了集“三源一体”的膨胀型双羟基磷酸酯八钼酸蜜胺阻燃剂, 探索了其合成最佳工艺条件, 即反应温度为 100 °C, 回流时间为 6 h, $n(\text{BTOCCP}):n(\text{MOM})=1:1$, 此时产品的收率达 88.3%。

2) 对合成的 BTOCPMOM 产品, 采用红外光谱分析、元素分析进行了结构表征, 结果表明试验合成产物与目标阻燃剂基本一致, 从而证实了该生产工艺的可行性。

3) 差热分析和阻燃性能测定结果表明, 合成的 BTOCPMOM 具有较高的热稳定性和很好的阻燃性能。同时, 当 $w(\text{BTOCPMOM}):w(\text{PP})=30:70$ 时, 体系的阻燃性能可达到 UL-94V-0 级, 氧指数可达 35.2%, 且具备良好的抑烟性能。

参考文献:

- [1] 陈晓浪. 无卤阻燃聚丙烯复合材料的形态结构与性能的研究[D]. 成都: 四川大学, 2007.
Chen Xiaolang. Studies on Morphological Structure and Performance of Polypropylene Filled with Halogen-Free Flame Retardant[D]. Chengdu: Sichuan University, 2007.
- [2] Horacek H, Pieh S. The Importance of Intumescent Systems for Fire Protection of Plastic Materials[J]. Polymer International, 2000, 49(10): 1106-1114.
- [3] Peng Huaqiao, Zhou Qian, Wang Deyi, et al. A Novel Charring Agent Containing Caged Bicyclic Phosphate and Its Application in Intumescent Flame Retardant Polypropylene Systems[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2008, 14(5): 589-595.
- [4] Ma Zhiling, Zhao Min, Hu Hanfang, et al. Compatibilization of Intumescent Flame Retardant/Polypropylene Composites Based on α -Methacrylic Acid Grafted Polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(14): 3128-3132.
- [5] 赖学军. 耐水高效膨胀型阻燃剂的制备及其阻燃聚丙烯的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
Lai Xuejun. Preparation of Water-Resistant and Highly-Efficient Intumescent Flame Retardants and Their Application for Polypropylene[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [6] 汤朔, 靳玉娟, 钱立军. 膨胀型阻燃剂的研究进展[J]. 中国塑料, 2012, 26(8): 1-8.
Tang Shuo, Jin Yujuan, Qian Lijun. Research Progress in Intumescent Flame Retardant[J]. China Plastics, 2012, 26(8): 1-8.
- [7] Zhan Jing, Song Lei, Nie Shibin, et al. Combustion Properties and Thermal Degradation Behavior of Polylactide with an

- Effective Intumescent Flame Retardant[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(3): 291-296.
- [8] 李昕, 欧育湘. 膨胀型双环笼状磷酸酯阻燃乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的研究[J]. *北京理工大学学报*, 2002, 22(5): 650-654.
- Li Xin, Ou Yuxiang. A Study on EVA Flame-Retarded with Intumescent Flame Retardants Containing Caged Bicyclic Phosphates[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 2002, 22(5): 650-654.
- [9] 郑辉, 胡珊, 闫敏艳, 等. 季戊四醇磷酸酯蜜胺盐阻燃剂的合成及应用[J]. *热固性树脂*, 2008, 23(2): 37-40.
- Zheng Hui, Hu Shan, Yan Minyan, et al. Synthesis of Melamine Salt of Pentaerythritolphosphate as Flame Retardant and the Application in Unsaturated Polyester Resins[J]. *Thermosetting Resin*, 2008, 23(2): 37-40.
- [10] 欧育湘, 刘治国, 吴俊浩. 八钼酸蜜胺的制备、表征及阻燃协同、抑烟性能[J]. *精细化工*, 2004, 21(11): 856-860.
- Ou Yuxiang, Liu Zhiguo, Wu Junhao. Preparation, Identification, Flame Retardancy and Smoke Suppression of Melamine Octamolybdate[J]. *Fine Chemicals*, 2004, 21(11): 856-860.
- [11] 任荣翠, 欧育湘, 房晓敏, 等. 笼状磷酸酯 PEPA 的合成工艺改进[J]. *塑料助剂*, 2007(4): 33-36.
- Ren Rongcui, Ou Yuxiang, Fang Xiaomin, et al. Improvement on Synthesis of Caged Phosphate PEPA[J]. *Plastics Additives*, 2007(4): 33-36.
- [12] Verkade J, Reynolds L. The Synthesis of a Novel Ester of Phosphorus and of Arsenic[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1960, 25(4): 663-665.
- [13] Halpern Y, Mott D M, Niswander R H. Fire Retardancy of Thermoplastic Materials by Intumescence[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1984, 23(2): 233-238.
- [14] Parr W J, Mack A G, Moy P Y Y. Bicyclic Phosphate Ether, Ester, and Carbonate Intumescent Flame Retardant Compositions: U.S. Patent 4,801,625[P]. 1989-01-31.
- [15] Allen D W, Anderton E C, Bradley C. Fire-Retardant Polymers, Polymerisation of 1-Oxo-2,6,7-Trioxa-1-Phosphabicyclo [2.2.2] Oct-4-Ylmethyl Methacrylate, and Its Copolymerisation with Methyl Methacrylate, Styrene, and Triallylcyanurate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 47(1): 67-72.
- [16] Bernie M. Application of Some Phosphate Name Retardants[J]. *Plastic World*, 1994, 52(3): 28.
- [17] Borg Wamer Chemical Inc. Amines Salts of Phosphoric Acid: US 4 480 093[P]. 1984-10-30.
- [18] 彭治汉, 欧育湘, 连旦军. 一种笼状磷酸酯三聚氰胺盐的合成新工艺[J]. *现代化工*, 1998(10): 20-22.
- Peng Zhihan, Ou Yuxiang, Lian Danjun. A New Synthetic Process of Melamine Salt of Cage Phosphate[J]. *Modern Chemical Industry*, 1998(10): 20-22.
- [19] 于春红, 张叶, 严慧, 等. 一种新型膨胀型阻燃剂的合成[J]. *南京师范大学学报: 工程技术版*, 2007, 7(4): 59-62.
- Yu Chunhong, Zhang Ye, Yan Hui, et al. Synthesis of a New Intumescent Flame Retardant[J]. *Journal of Nanjing Normal University: Engineering and Technology Edition*, 2007, 7(4): 59-62.
- [20] Klemperer W G, Shun W. Synthesis and Interconversion of the Isomeric α - and β - $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4+}$ Ions[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98(25): 8291-8293.
- [22] 王雪峰, 吴荣梁, 孙春梅, 等. 膨胀型类磷酸酯蜜胺盐阻燃剂的合成及应用研究[J]. *功能高分子学报*, 2004, 17(4): 630-634.
- Wang Xuefeng, Wu Rongliang, Sun Chunmei, et al. Study on the Preparation and Application of Intumescent Flame Retardants Containing Various Phosphates Melamine Salt[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2004, 17(4): 630-634.
- [22] 李健, 付争兵. 季戊四醇磷酸酯蜜胺盐膨胀型阻燃剂的合成[J]. *化工技术与开发*, 2009, 38(12): 10-12, 54.
- Li Jian, Fu Zhengbing. Synthesis of Melamine Salt of Pentaerythritol Phosphate as Intumescent Flame Retardant[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2009, 38(12): 10-12, 54.
- [23] 吴志平, 舒万良, 熊联明, 等. 笼状磷酸酯三聚氰胺盐阻燃剂的合成及阻燃性能研究[J]. *化工技术与开发*, 2003, 32(6): 1-3.
- Wu Zhiping, Shu Wanyin, Xiong Lianming, et al. Study on Synthesis of Caged Phosphate Melamine Salts Flame Retardant and Its Retardancy Performance[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2003, 32(6): 1-3.
- [24] 季宝华, 王茂元. 季戊四醇磷酸酯三聚氰胺盐的合成及性能[J]. *消防科学与技术*, 2011, 30(10): 940-942.
- Ji Baohua, Wang Maoyuan. Study on Synthesis and Property of Pentaerythritol Phosphate Melamine Salt[J]. *Fire Science and Technology*, 2011, 30(10): 940-942.

(责任编辑: 廖友媛)