

含氟钙离子交换型二氧化硅防锈颜料的性能研究

石劲鹏^{1,2}, 刘松林^{1,2}, 李白玉^{1,2}, 翟耀³, 赵盈^{1,2}, 吴京兴^{1,2}, 黄鸿^{1,2}

(1. 瓮福(集团)有限责任公司, 贵州 贵阳 550000; 2. 中低品位磷矿及其共伴生资源高效利用国家重点实验室, 贵州 贵阳 550000; 3. 贵州佳润天泽新材料有限公司, 贵州 贵阳 550000)

[摘要] 以含氟二氧化硅为原料制备钙离子交换型二氧化硅(SEC-SiO₂)防锈颜料, 介绍SEC-SiO₂的市场情况、产品用途、制备工艺及防腐性能等, 研究钙离子交换型二氧化硅改性前后的物相、化学组成及硅羟基含量, 改性后防锈性能有所提高。基于水性环氧酯体系, 与磷酸盐体系常见防锈颜料磷酸锌进行对比, 结果表明, 表面羟基含量较高、钙离子含量较高、具有多孔结构和易于形成表面复合钝化层的钙离子交换型二氧化硅防锈颜料抗盐雾测试表现优于磷酸锌。SEC-SiO₂防锈颜料是一种符合绿色环保、值得推广的新兴防锈颜料。

[关键词] 钙离子交换型二氧化硅防锈颜料; 含氟二氧化硅; 多孔结构; 抗腐蚀机制; 盐雾测试

[中图分类号] TQ630 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 03-0067-06

Study on the performance of calcium ion exchanged silica anti-corrosion pigments containing fluorine

SHI Jinpeng^{1,2}, LIU Songlin^{1,2}, LI Baiyu^{1,2}, ZHAI Yao³, ZHAO Ying^{1,2}, WU Jingxing^{1,2}, HUANG Hong^{1,2}

(1. Wengfu (Group) Co., Ltd., Guiyang 550000, China; 2. State Key Laboratory of Efficiency Utilization of Medium and Low Grade Phosphate Rock and Its Associated Resources, Guiyang 550000, China; 3. Guizhou Jiaruntianze New Material Co., Ltd., Guiyang 550000, China)

Abstract: The calcium ion exchanged silica (SEC-SiO₂) anti-corrosion pigments based on fluorine-containing silica is prepared, the market, the application, the production process and the anti-corrosion properties are respectively introduced. The changes in phase, chemical composition and silicon hydroxyl context parameters before and after modification of calcium ion exchanged silica are studied. The anti-corrosion performance is improved after modification. In comparison with common anti-corrosion pigments like zinc phosphate under waterborne epoxy ester, the results indicate that porous structured SEC-SiO₂ which is prone to form complex passivated layer, has a higher surface hydroxyl content and higher calcium ion content, shows better anti-corrosion performances than zinc phosphate in the salt-spray test. SEC-SiO₂ pigments are emerging anti-corrosion pigments that conform to green environmental protection and is worth promoting.

Key words: calcium ion exchanged silica anti-corrosion pigments; fluorine-containing silica; porous structure; anti-corrosion mechanism; salt-spray test

0 引言

金属腐蚀每年造成的经济损失占国内生产总值(GDP)的3%左右^[1]。金属暴露在大气环境中, 或者在酸雨、盐雾等环境中, 在氧气、水和电解质的作用下发生金属电化学腐蚀, 由此带来的经济损失一直以来是困扰各个行业的难题。例如各种腐蚀介质的容器内壁(油罐, 溶剂贮罐, 水、酸、碱、盐等的贮运设施, 油气、水等管道)、污水处理池、海港设施等常年处于侵蚀状态, 最为典型的是船舶及沿海设施处于十分严酷的腐蚀环境, 利用涂层防腐是延长其使用寿命常用的手段。涂层能够隔离和

屏蔽腐蚀介质与底材, 或者通过特殊添加剂延缓腐蚀而达到保护底材的目的。家具和塑料制品经常接触洗涤剂、酒精、醋等腐蚀介质, 也需要适当的保护^[2]。喷涂防锈颜料是保护金属表面、降低损失的有效措施。过往的防锈颜料组成多以重金属基为

[收稿日期] 2024-10-22

[作者简介] 石劲鹏(1997-), 男, 重庆人, 助理工程师, 研究方向为磷矿及其共伴生资源高效利用。

[通信作者] 黄鸿, 研究方向为磷矿及其共伴生资源高效利用。

[基金项目] 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2023]一般407); 贵州省科技计划项目(黔科合中引地[2023]004)

主,例如红丹粉、铁红粉、复合铁钛粉、锶铬黄、中铬黄和铬酸铅等^[3-5]。以重金属基为主要成分的防锈颜料具有良好的防腐蚀性能,并且价格低廉,在民间得到广泛推广和使用。但是,在防锈颜料使用过程中,重金属会进入环境和生态系统,对人和生物群体造成不可逆转的伤害。目前市面上环境友好型防锈颜料品类丰富,广泛使用的是磷酸盐及其改性掺杂物,包括磷酸锌、三聚磷酸锌、多聚磷酸锌铝等^[6-10]。我国防锈颜料市场主要集中分布于华南、西南、华中、华北等地区,2021年的市场规模占比依次为40.31%、22.85%、12.16%、11.86%。2015年我国防锈颜料行业的市场规模为43.17亿元,2023年达到85.51亿元,年均复合增长率为8.92%。离子交换型(SEI)防锈颜料作为一类新型环境友好型防锈颜料^[11]受到广泛关注。SEI的种类通常以钙离子交换型(SEC)为主^[12]。SEC防锈颜料在水性涂料和油性涂料中均可使用,通常应用在卷材涂料、船舶涂料、机械涂料和各类零部件涂料中。SEC-SiO₂防锈颜料对环境友好,对生物无害,抗腐蚀性能优于一般磷酸盐体系,是重金属基防锈颜料的合格替代品^[13]。

磷矿生产中会伴随含氟二氧化硅的生成。磷氟化工副产物二氧化硅中的氟元素会产生一系列的环境污染,严重影响了生态环境和居民的身心健康^[14-15]。张宇琦等^[16]研究了大量非自然衍生出的氟化物进入空气、土壤、水体和植物中对环境和生物体的影响,认为氟化物对大气有直接污染,可使土壤中微生物种类减少,使植物中的叶绿素含量降低、花粉畸形率增加,还会使得人罹患氟斑牙、氟骨病,过量氟导致生物的神经系统、泌尿系统、免疫系统功能异常。开展磷氟化工副产物含氟二氧化硅的无害化处理、高值化利用成为行业内重要的研究内容。含氟二氧化硅作为主要原料生产钙离子交换型二氧化硅防锈颜料(SEC-SiO₂)的研究具有较大的应用前景和经济效益,产品市场需求大、附加值高,可以消纳副产物含氟二氧化硅,支撑磷矿伴生氟资源利用产业形成环境友好的高附加值全过程闭合产业链。

笔者研究SEC-SiO₂防锈颜料的化学组成、结构及形貌特征,并分析水性环氧酯体系SEC-SiO₂防锈颜料的盐雾测试等关键指标,阐释防锈防腐的机制。

1 实验部分

1.1 原料

产品原料为磷矿生产副产的含氟二氧化硅,主

要指标:(1)干基二氧化硅粉体,二氧化硅质量分数达85%以上;(2)稳定pH>2,总氟质量分数在8%~10%,游离氟质量分数≤0.8%;(3)湿法分析粒径 $d_{90}<50\mu\text{m}$ 。钙盐由以下成分组成,以质量份计:氢氧化钙1~3份、碳酸钙5~10份、氧化钙2~3份、碳酸氢钙2~3份。

1.2 产品制备

按比例称取含氟二氧化硅、钙盐、分散助剂,将其混合均匀后按固液质量比1:2与去离子水混合调浆,经换热器加热后,进入反应釜中搅拌均匀,然后将反应釜温度升至60~80℃,向反应釜内加入硅烷偶联剂A,继续搅拌60~80min;继续向反应釜中加入硅烷偶联剂B,然后升温至60~90℃,继续搅拌60~80min后降至室温,完成改性过程;经过改性的物料利用板框式压滤机压滤,滤饼经研磨、干燥后即得防锈颜料。钙离子交换型防锈颜料由以下成分组成,以质量份计:55~75份含氟二氧化硅、10~19份钙盐、1~2份分散助剂、5~6份硅烷偶联剂A、5~6份硅烷偶联剂B。钙盐的加入一方面便于调节溶液pH至趋近于中性,使溶液具有适宜的pH便于提升溶解性和分散性,另一方面可以实现钙离子交换反应形成硅酸盐;硅烷偶联剂A可以改善各组分在聚合物中的润湿性和分散性,硅烷偶联剂B具备较强的氨基反应活性,更好的水解稳定性,能提高复合材料的力学性能,改善无机填料与聚合物之间的相容性。

1.3 产品表征

使用荷兰帕纳科(Panalytical)公司生产的常温/高温多功能X射线衍射仪(XRD)进行物相分析;使用德国蔡司公司生产的场发射扫描电镜观察表面形貌与表面元素分布等,并与性能分析关联;使用Tristar II 3020完成比表面积测定;使用ZS-203完成振实密度测定;使用Agilent 8890气相色谱仪完成硅羟基含量测定(色谱法);最后完成盐雾测试。

1.4 应用体系

产品可在水性体系和油性体系中使用。本研究主要使用的体系为水性环氧酯体系,组分为水性环氧酯树脂,以及项目开发的钙离子防锈颜料、填料和助剂等。

1.5 抗腐蚀机制

SEC-SiO₂抗腐蚀机制见图1。

含氟钙离子交换型二氧化硅防锈颜料覆盖的

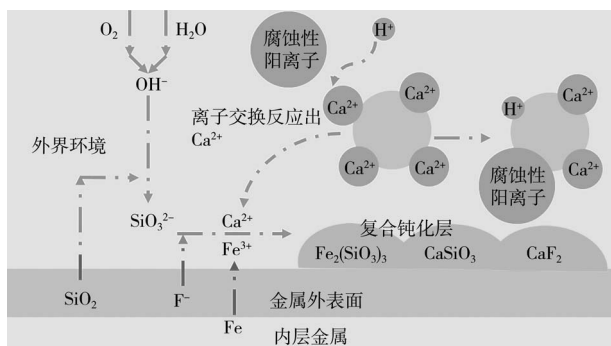


图1 SEC-SiO₂抗腐蚀机制

Fig. 1 The mechanism of anti-corrosion of SEC-SiO₂

金属表面受到环境中水、氧气和酸的侵蚀，形成原电池，在阳极金属基底材料生成金属阳离子(Fe³⁺)，在阴极氧气结合电子与水反应生成氢氧根离子(OH⁻)^[14]。

阳极反应：



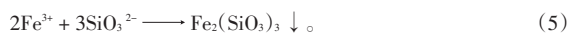
阴极反应：



与此同时，二氧化硅在碱性条件下发生反应，生成硅酸根离子。



SiO₃²⁻和阳极电离产生的Fe³⁺相结合生成硅酸铁沉淀(Fe₂(SiO₃)₃)。



除了Fe形成了硅酸盐沉淀外，引入的防锈颜料表面与涂层中的H⁺交换出的Ca²⁺也会同F⁻和SiO₃²⁻结合，生成对应的氟化钙(CaF₂)和硅酸钙(CaSiO₃)沉淀。



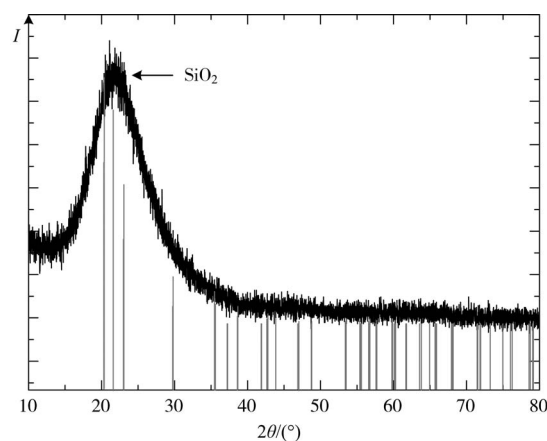
两种硅酸盐和氟化钙均无法溶解，化学性质稳定。在金属表面析出形成三物质混合钝化层，从而阻止金属表面电化学反应继续发生，可以长期有效起到保护作用以防止金属被腐蚀，强化了颜料的抗腐蚀能力，进而实现保护内层金属的目的。其他腐蚀性阳离子达到混合钝化层表面时，腐蚀内层金属之前，会先与钝化层物质发生离子交换反应，减少了对内层金属腐蚀的机会。此外，在钝化层的防护中，只有当腐蚀性阳离子攻击防锈颜料表面才会发生Ca²⁺的交换。Ca²⁺的释放频次与腐蚀性阳离子的数量和活性有关，提升钝化层的抗腐蚀能力和颜料寿命。

2 实验与讨论

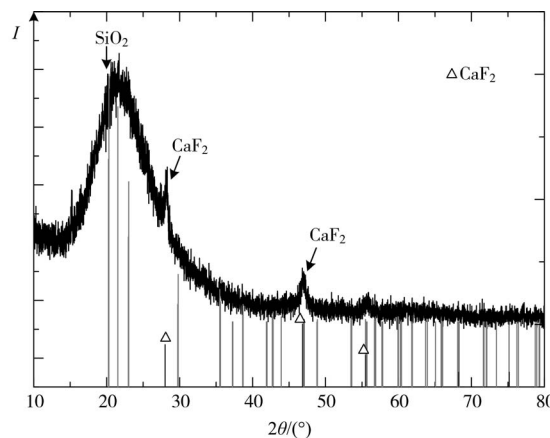
2.1 含氟二氧化硅改性前后化学组成与微观形貌分析

原料含氟二氧化硅改性前后的XRD表征见图2。从图2中可以看出，在使用钙离子改性剂后，物相中出现了新物质CaF₂。图3、图4和图5分别为含氟二氧化硅改性前、改性后的SEM图像以及改性前后的对比图。

从图中可以看出与改性前相比，改性后的SEC-SiO₂粉体典型特征是个体呈空心破碎球体，颗粒细小，产品结构不规则，聚集后接近多层结构，



a. 未改性含氟二氧化硅



b. 改性后SEC-SiO₂

图2 SEC-SiO₂的XRD表征

Fig. 2 XRD patterns of SEC-SiO₂

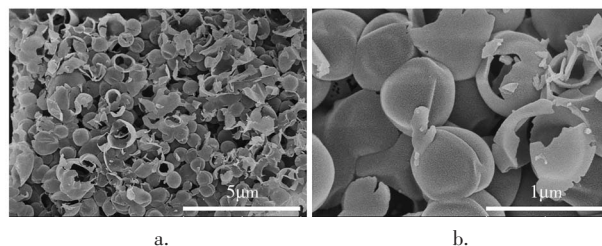


图3 改性前含氟二氧化硅微观形貌

Fig. 3 The morphological characterization of fluorine-containing SiO₂ before modification

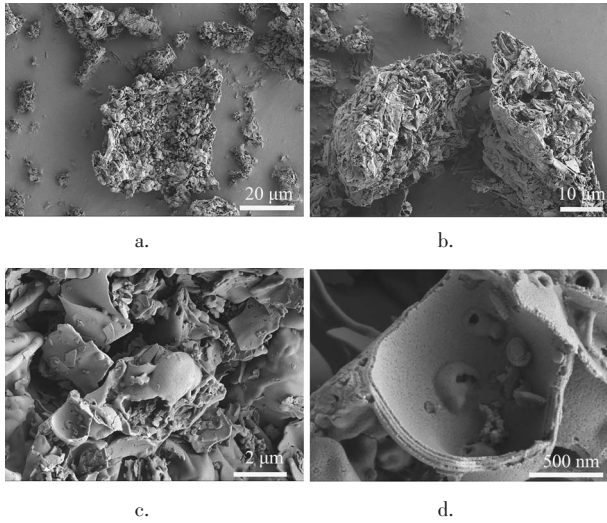


图4 改性后SEC-SiO₂粉体微观形貌

Fig. 4 The morphological characterization of SEC-SiO₂ after modification

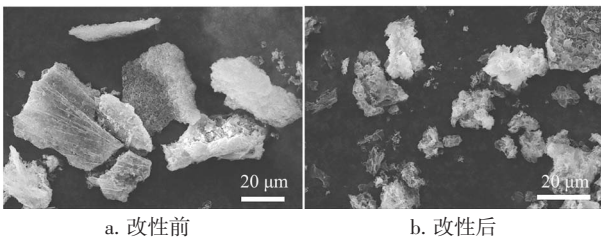


图5 SEC-SiO₂粉体改性前后微观形貌对比

Fig. 5 The comparison of morphological characterization of SEC-SiO₂ before and after modification

比表面积较小，活性Ca²⁺交换效率较高，离子交换比例较大，在溶剂中更分散，形成的钝化层更密集，防锈颜料的抗腐蚀性能有所提升。此外，改性后具有较小的孔容，这使得Ca²⁺与环境中的物质接触频次变小，Ca²⁺与H⁺或者其他腐蚀性阳离子接触更充分，提高了Ca²⁺的使用效率。

图6、表1为改性前含氟二氧化硅粉体EDS分析及元素组成，图7、表2为改性后SEC-SiO₂粉体EDS分析及元素组成。表3为钙离子交换型防锈颜料的关键指标。由表3可知，改性前含氟二氧化硅中F、Ca质量分数分别为5.19%和0.104%，而改性后F和Ca的质量分数分别为9.61%和7.515%。结合图2中XRD分析能够推测出改性前F以氟硅酸的形式存在于晶格之外，改性后F会部分转化以晶体的形式存在于晶格中。而改性后晶格中的Ca²⁺含量大幅度增加，在表面形成了复合晶体钝化层，Ca²⁺的高含量也保障了离子交换反应的持续进行。项目委托广州汇富研究院有限公司分析测试中心完成SEC-SiO₂孔容、硅羟基等指标的测试。由表3可

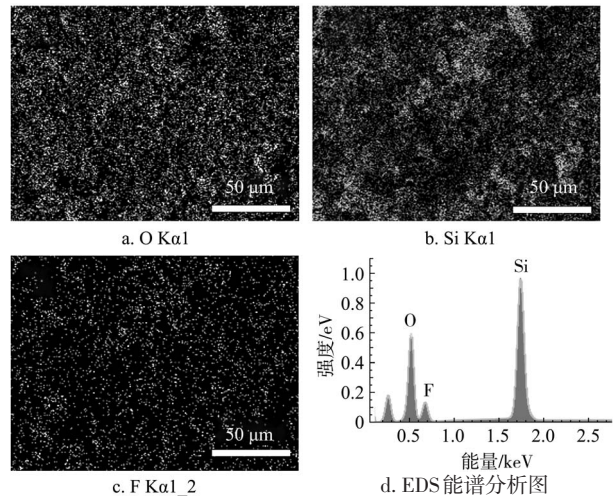


图6 改性前含氟二氧化硅粉体EDS分析

Fig. 6 The EDS analysis of fluorine-containing SiO₂ before modification

表1 未改性含氟二氧化硅元素组成

Table 1 Composition of unmodified SiO₂ containing fluorine

元素	元素摩尔占比/%	元素质量占比/%
O	56.55	47.38
F	23.70	23.58
Si	19.74	29.04

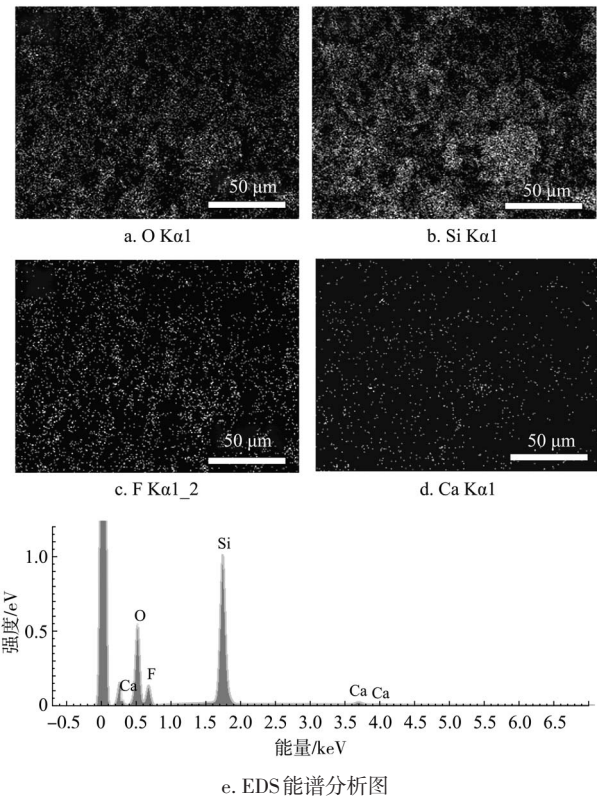


图7 SEC-SiO₂粉体改性后EDS分析

Fig. 7 The EDS analysis of SEC-SiO₂ after modification

表2 钙离子交换型防锈颜料元素组成

Table 2 The composition of SEC-SiO₂

元素	元素摩尔占比/%	元素质量占比/%
O	55.16	45.72
F	23.84	23.47
Si	20.60	29.98
Ca	0.40	0.82

表3 钙离子交换型防锈颜料关键指标

Table 3 The key properties of SEC-SiO₂

样品名称	w(F)/ %	w(Ca)/ %	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm	振实密度/ (g·dm ⁻³)	w(硅羟 基)/%
改性前含氟 二氧化硅	5.19	0.104				1.176
改性后 SEC-SiO ₂	9.61	7.515	0.029	10.554	452.72	3.001

知, 改性后的SEC-SiO₂孔容为0.029 cm³/g, 孔径10.554 nm。较小的孔容会减少防锈颜料的触变, 这也是产品的一大优势与亮点。另外, 在改性后, SEC-SiO₂的表面硅羟基质量分数比改性前(1.176%)有大幅度提升, 达到3.001%, 接近纳米二氧化硅。二氧化硅羟基在防锈涂料中起着重要作用, 高硅羟基、低比表面积、低孔容和高钙离子含量, 是钙离子交换型防锈颜料的特异性特征。应用到水性环氧酯体系后树脂的黏度下降, 减少对模塑料流变性能的影响, 对应的树脂消耗量降低, 可节省成本。

2.2 SEC-SiO₂盐雾测试

将新制的SEC-SiO₂防锈颜料与磷酸盐系防锈颜料在水性环氧酯体系中进行盐雾试验对比。

磷酸锌对比体系配方: 水性环氧酯底漆STW602水性环氧乳液质量占比36%、磷酸锌(某国产品牌)质量占比5%。

SEC-SiO₂产品体系配方: 水性环氧酯底漆STW602水性环氧乳液质量占比36%、钙离子防锈颜料(本项目)质量占比5%。

依据GB/T 2423.17—1993进行盐雾测试, 试验参数如下: 盐溶液为质量分数为5%的NaCl水溶液, 试验室温度(35 ± 2) °C, 饱和空气桶温度(47 ± 1) °C。

盐雾测试结果如图8所示。在磷酸锌对照体系中, 涂层厚度59 ~ 64 μm, 盐雾试验开始240 h后, 产生了大量2 mm细微小泡。在SEC-SiO₂产品体系, 涂层更薄, 厚度在29 ~ 30 μm, 盐雾试验开



a. 磷酸锌对比体系 b. SEC-SiO₂产品体系

图8 水性环氧酯体系中SEC-SiO₂防锈颜料与磷酸锌的盐雾测试结果对比

Fig. 8 The comparison of SEC-SiO₂ pigments and zinc phosphate applied in aqueous epoxy ester system under salt-spray test

始480 h后, 未发生扩散, 零星产生小于1 mm的细微小泡, 说明SEC-SiO₂产品体系防腐性能(480 h)对比磷酸锌对照体系(240 h)有明显提升。

3 结论

采用流程简单、低生产成本的工艺合成含氟钙离子交换型二氧化硅(SEC-SiO₂)防锈颜料, 其拥有小孔容(0.029 cm³/g)、高表面硅羟基(3.001%)、较高的钙含量(Ca质量分数7.515%)等优异参数特性。用该工艺合成的SEC-SiO₂在水性环氧酯体系对比环保型磷酸锌等防锈颜料, 表现出较好的抑泡和防腐性能。SEC-SiO₂防锈颜料的应用, 响应绿色发展的市场需求, 有利于涂料行业的可持续发展, 值得推广。

[参考文献]

- [1] 边洁, 王威强, 管从胜. 金属腐蚀防护有机涂料的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 769-772.
BIAN J, WANG W Q, GUAN C S. Research Progress on Organic Coatings for Metal Corrosion Protection [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2003, 21 (5): 769-772.
- [2] 刘登良. 涂料工艺: 下[M]. 4版. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [3] MU G N, LI X H, QU Q, et al. Molybdate and Tungstate as Corrosion Inhibitors for Cold Rolling Steel in Hydrochloric Acid Solution [J]. Corrosion Science, 2006, 48(2): 445-459.
- [4] ILEVBAR G O, BURSTEIN G T. The Inhibition of Pitting Corrosion of Stainless Steels by Chromate and Molybdate Ions [J]. Corrosion Science, 2003, 45(7): 1545-1569.
- [5] 林治华. 防腐性能优良的防锈颜料——云母氧化铁[J]. 上海涂料, 1999(4): 17-21.
- [6] WAN H X, SONG D D, LI X G, et al. Effect of Zinc Phosphate

- on the Corrosion Behavior of Waterborne Acrylic Coating/Metal Interface[J]. *Materials*(Basel), 2017,10(6):654.
- [7] FENG X G, SHI R L, LU X Y, et al. The Corrosion Inhibition Efficiency of Aluminum Tripolyphosphate on Carbon Steel in Carbonated Concrete Pore Solution[J]. *Corrosion Science*, 2017, 124:150-159.
- [8] ZENG R C, ZHANG F, LAN Z D, et al. Corrosion Resistance of Calcium-modified Zinc Phosphate Conversion on Magnesium-aluminium Alloys [J]. *Corrosion Science*, 2014, 88: 452-459.
- [9] FRANCISCO J S, CAPELOSSI V R, AOKI I V. Evaluation of a Sulfursilane Anticorrosive Pretreatment on Galvannealed Steel Compared to Phosphate Under a Waterborne Epoxy Coating [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 124:128-136.
- [10] GRZMIL B, KIC B, LUBKOWSKI K, et al. Studies on Obtaining of Zinc Phosphate Nanomaterials [J]. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2007, 14(1):46-48.
- [11] 格雷斯中国有限公司技术服务组.SHIELDDEX®无毒防锈颜料及其应用[J].*上海涂料*,2008(10):37-40.
Technique Service Team Group of Grace China Ltd. Non-toxic Anti-Rust Pigment SHIELDDEX® and Its Application [J]. *Shanghai Coatings*, 2008(10):37-40.
- [12] GRANIZO N, VEGA J M, FUENTE D L D, et al. Ion-exchange Pigments in Primer Paints for Anti-corrosive Protection of Steel in Atmospheric Service: Cation-exchange Pigments [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 75(3):147-161.
- [13] LOVERIDGE M J, MCMURRAY H N, WORSLEY D A. Chrome Free Pigments for Corrosion Protection in Coil Coated Galvanized Steels [J]. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2006, 41(3):240-248.
- [14] HE B B, ZHU Y Z, ZU Y, et al. Designing an Efficient Fluorine Recovery Strategy for Wet-process Phosphoric Acid Purification by Disclosing Competitive Complexation Behavior Between Fluorine Species and Metal Cations [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 320:124219.
- [15] ROMAGNOLI R, DEYA M C, AMO B, et al. The Mechanism of the Anticorrosive Action of Calcium-exchanged Silica [J]. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 2003, 86(2):135-141.
- [16] 张宇琦,徐惠风,文波龙,等.环境中的氟及其环境效应与污染治理[J].*农业资源与环境学报*,2024,41(1):164-174.
ZHANG Y Q, XU H F, WEN B L, et al. Environment Fluorine: Effects and Pollution management [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2024, 41(1):164-174.

(上接第40页)

释放速率峰值也远低于原布料,表明GP-1-BL能够显著提高布料阻燃性能。

3 结论

针对自制磷酸胍产品在布料阻燃领域的应用,优化了其阻燃添加量。通过与市售棉用阻燃剂Texflam CP对比,结果显示自制磷酸胍阻燃性能显著优于Texflam CP。然而,单独使用磷酸胍制备阻燃布料时,布料会泛黄。为此,进一步开展了磷酸胍阻燃复配配方开发实验。通过引入协效剂A并调整磷酸胍与协效剂A的复配比例,不仅提升了磷酸胍在布料中的阻燃性能,还有效解决了布料泛黄的问题,最终成功研制出复合型阻燃剂GP-1-BL。此外,还对二浸二轧阻燃布料的制备工艺参数进行了优化。在最优工艺参数条件下,制备的阻燃布料即可达到GB/T 17591—2006 B1级和GB 20286—2006阻燃织物1级的标准,充分展示了GP-1-BL卓越的阻燃性能,表明其具有广阔的市场推广应用前景。

[参考文献]

- [1] 牛鹏英,龙德晓,马航,等.磷酸胍阻燃应用技术研究进展[J].*山东化工*,2024,53(4):102-104.
NIU P Y, LONG D X, MA H, et al. Research progress of guanidine phosphate flame retardant application technology [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2024, 53(4):102-104.
- [2] 陈静,李超,凌宝山,等.缩合磷酸胍阻燃浸渍绝缘纸的应用研究[J].*化学与粘合*,2000(1):41-42.
CHEN J, LI C, LING B S, et al. The study of flame retarded insulating paper treated with guanidine condensed phosphates [J]. *Chemistry and Adhesion*, 2000(1):41-42.
- [3] 张宇金.磷酸胍阻燃剂在纸板上的应用研究[J].*四川水泥*,2016(12):299.
- [4] 曾德民,魏雅琴,唐昌林.用于阻燃纸的无机系新型环保阻燃剂:CN114605699A[P].2022-06-10.
- [5] 王凯嵩.涂覆及浸渍法用于阻燃木材的制备及成炭行为研究[D].北京:北京化工大学,2021.
WANG K H. The preparation of flame-retardant wood by coating and immersion method and study on its Char-forming Behavior [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [6] DENG C, LIU Y, XU J X, et al. Fire retardant performance of sugi and hinoki treated with phosphorus and nitrogen fire retardant[J]. *Wood Research*, 2022, 67(6):941-952.
- [7] ZHANG K C, LI J, HE L, et al. Investigation on guanidine phosphate modified LDH and its flame-retardant mechanism in cellulosic composites [J].*Applied Clay Science*, 2022, 228: 106646.
- [8] JIANG S, JI C, ZHA D, et al. Surface Modification of Carbon Microspheres with Guanidine Phosphate and Its Application as a Flame Retardant in PET [J]. *Polymers (Basel)*, 2020, 12(8): E1689.
- [9] 拜永孝,蔡慧卓.一种阻燃剂、耐水洗阻燃棉织物、制备方法及其应用:CN115450045B[P].2023-12-08.
- [10] 拜永孝,蔡慧卓,党锡江,等.一种阻燃抗菌剂、阻燃抗菌棉织物、制备方法及其应用:CN115467161B[P].2023-12-08.