J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 31, No. 3. September, 2014. 500~508
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2014.31.3.500

Monoammonium phosphate를 포함한 아크릴 수지의 합성 및 물성에 관한 연구

이주엽† · 김기준*

중원대학교 방재안전공학과, 대진대학교 화학공학과

(2014년 8월 28일 접수; 2014년 9월 22일 수정; 2014년 9월 23일 채택)

A Study on Synthesis Acrylic Polymer Resin and Mechanical Properties Containing Monoammonium Phosphate

Joo-Youb Lee† · Ki-Jun Kim*

Department of Disaster Management and Safety Engineering, Jungwon University Chungbuk 367-700, Korea
**Dept. of Chemical Engineering, Daejin University, Pochun 487-711, Korea*

(Received August 28, 2014; Revised September 22, 2014; Accepted September 23, 2014)

요 약 : 본 연구에서는 ethyl acrylate monomer(EAM)을 사용한 수용성 아크릴 수지를 합성한 후 monoammonium phophate를 수용액 상태로 녹인 뒤 이를 아크릴 수지에 함양을 달리한 시료를 준비하여 각각의 필름 상태 및 피혁 외부에 코팅하여 기계적 물성측정 및 열안정성 물성 측정 실시하여 각각의 시료를 비교 검토 하였다. DSC를 이용한 열안정성 측정 결과 monoammonium phosphate 함량이 높은 시료(WAC-APS3) 의 Tm 값이 410℃ 로 가장 높은 열안정성을 확인할 수 있었다. 내용제성 측정 결과 아크릴 수지 및 브랜딩 된 수지 모두 높은 내용제성을 확인 할 수 있었다. 내마모성 측정결과는 monoammonium phosphate 함량이 높은 수지가 우수한 물성(68.729 mg.loss)을 보였으나, 인장 강도, 연신율 측정치에서는 monoammonium phosphate 함량이 높아질수록 물성이 저하되어 아크릴 수지의 인장력인 1.505 $kg_f/㎟$ 보다 낮은 1.275 $kg_f/㎟$ 이 측정되었으며, 연신율의 경우 수용성 아크릴 수지 단독 시료의 연신율인 425% 보다 낮은 384% 가 측정되었다.

키워드 : 아크릴수지, 수용성, 1-인산암모늄, 가죽 코팅, 브랜딩 수지

Abstract : For this research, synthesis acrylic resin by ethyl acrylate monomer(EAM) and prepared samples which set by difference amount of monoammonium phosphate solution in waterborne acrylic resin. Use these resins, analyzed mechanical properties and thermal stability by films and leather surface coated. The test of DSC experiment sample WAC-APS3 was 410℃ Tm values which means the highest content of monoammonium phosphate had highest thermal stability in acrylic resin. According to measure data for solvent resistance, all samples showed good

†Corresponding author (E-mail: jake20@jwu.ac.kr)

property. As known in the results, increase of ammonium phosphate constant did not influence to big change of resin properties. In abrasion test WAC-APS3 was good abrasion properties(68.729 mg.loss). Test of tensile strength, as increase as monoammonium phosphate resin analyzed low properties 1.505 kg_f/mm^2 to 1.275 kg_f/mm^2. In elongation case, same as strength test result 425 % to 384 % by increase to monoammonium phosphate amount in acrylic resin.

Keywords : acrylic resin, waterborne, monoammonium phosphate, leather coatings, blending resin

1. 서 론

최근 산업전반에 걸쳐 사용되어지고 있는 수용성 아크릴 코팅제는 일반적으로 착색제, 충전제, 물, 다목적 첨가제 그리고 필름형태의 구성물을 포함한다[1-3]. 일반적으로 바인더로 언급되는 아크릴은 착색제와 충전제의 결합과 좋은 접착력을 가지는 단일 필름을 만드는 중요한 수용성 폴리머분산제이다[4-8]. 또한 acrylic과 methacrylic esters를 기본으로 하는 폴리머는 접착제, 페인트, 바니시 그리고 구체적으로 표면보호 코팅제로 널리 활용되고 있다[9].

전반적으로 유기용제(volatile organic compounds, VOC) 타입수지는 low-VOC 타입수지 또는 무용제 타입수지로의 전환이 환경보존 측면에서 많이 강조되고 있는 실정이며 이는 기존의 수지 연구 방향이 수용성 아크릴 시스템의 발전으로 강조될 수밖에 없는 추세이다.

그러나 기존의 유기용제 타입의 아크릴 수지가 가지고 있는 소수성에 의한 내수성, 내구성, 건조성 등 현장에서 요구되는 물성에는 수용성이 가지고 있는 기본적인 취약점을 안고 있으며, 이를 보완하기위해 많은 연구가 진행되고 있다[10-13].

일반적으로 수용성 아크릴 코팅제 또는 점착제에 난연성을 부여하기 위하여 할로겐계 난연제가 비교적 적은 양으로 높은 난연성을 부여하므로 가장 널리 사용되고 있다. 데카브롬(DBDPO)과 같은 할로겐계 유기 난연제를 일반적으로 사용하고 있으나 환경 유해성으로 그 사용의 제한 및 저감방안이 논의되고 있으며 RoHS(전기 · 전자기기의 특정유해물질 사용제한지침) 규제물질인 브롬계 난연제(PBBs, PBDEs)에 해당된다[14]. 또한 할로겐계 난연제를 사용할 경우, 가공시 부식성 가스를 발생하여 가공기기의 부식을 유발하고, 또한 연소시에는 다이옥신이나 할로겐화 수소 가스 등 유독성 가스를 발생시키는 단점이 있다[15]. 따라서 전 세계적으로 그 사용의 제한을 점차 확대하는 추세에 있고, 이로 인해 할로겐계 난연제를 함유하지 않은 수지에 대한 수요가 최근 급격히 확대되고 있다. 할로겐계 난연제를 대체하는 난연제로 현재 가장 많은 연구가 되어 있고 보편적으로 사용되고 있다[16-17].

본 연구에서는 ethyl acrylate monomer(EAM)을 사용한 수용성 아크릴 수지를 합성한 후 monoammonium phophate를 수용액 상태로 녹인 뒤 이를 아크릴 수지에 함양을 달리한 시료를 준비하여 각각의 필름 상태 및 피혁 외부에 코팅하여 기계적 물성측정 및 열안정성 물성을 실시하여 각각의 시료를 비교 검토 하였다.

2. 실 험

2.1. 시약

수용성 아크릴 수지 합성시 이용한 시약은 sodium lauryl sulphate(SLS, Aldrich), potassium persulfate(KPS, Aldrich), ethyl acrylate monomer(EAM, Aldrich), methyl methacrylate (MMc, Aldrich), monoammonium hydroxide (NH_4OH, Dongyang), nonyl phenol (NP-10, 동남합성)를 사용하였다.

2.2. 기기

합성한 아크릴수지의 합성 완성 분석을 위해 FT-IR(Fourier transform infrared spectrophotometer 430, Jascow)을 이용하였으며, 시료의 melting temperature(Tm)를 측정 위해 DSC-TGA(DSC-7, Perkin-Elmer)를 활용하였다. 필름의 인장강도, 연신율을 측정하기 위해 UTM(Universal testing machine, Instron Co., U.S.A.)을 이용하였으며, 내마모도 측정을 위해

Taber abrasion tester(TO 880T, ㈜테스트원)을 사용하였다. Tolune에 의한 가죽표면 코팅의 파괴정도를 분석하기위해 Scanning electron microscope(SEM, CX-100S, 코셈) 등의 분석기기를 활용하였다.

2.3. 수용성 아크릴 수지(WAC)의 합성 및 monoammonium phophate 수용화

2.3.1 수용성 아크릴 수지의 합성

아크릴 합성을 위한 시료는 질량비로 환산하여 준비하였으며, WAC 반응기는 저속 교반기, 콘덴서, 항온조, 5구 플라스크를 준비하였다. 먼저 5구 플라스크를 50℃에서 건조 질소치환 한 다음 증류수 1400g, np-10몰 0.075g 그리고 SLS(100%) 0.225g을 투입 한 뒤 85℃로 승온한다. 85℃에서 KPS 2.5g 과 증류수 40g을 적하한 후 87℃로 온도를 올려준다. 그다음 EAM 384g 과 MAc 30g을 섞은 monomer 중 6%만 적하 한 후 15분간 교반한다. 이어 KPS 2.5g, 증류수 50g 과 준비해놓은 monomer 중 나머지 94%의 양을 3시간동안 dropping한다. 1시간 교반후 50℃로 냉각 한 다음 암모니아수를 23g 넣어 주어 수용성 아크릴 수지 합성을 완성한다.

2.3.2 monoammonium phophate 수용액(APS)

먼저 monoammonium phophate를 물에 녹이기 위해 3구 플라스크에 질소가스 치환을 해준 다음 증류수를 투입 한 뒤 50 ~ 55℃로 승온한다. 이후 monoammonium phophate를 천천히 10% 적하 한 다음 30분간 50 rpm 으로 충분히 교반 시켜준다.

2.4. 수용성 아크릴와 monoammonium phophate 수용액 브랜딩

합성 완료한 수용성 아크릴수지를 35 ~ 40℃에서 40 ~ 50 rpm으로 교반하면서 monoammonium phophate 수용액(10%)을 천천히 적하하여 1%, 2%, 3%, 브랜딩한 시료를 준비한다.

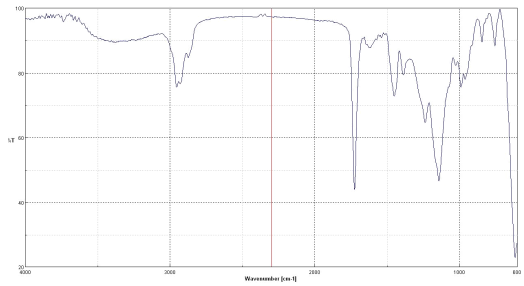


Fig. 1. FT-IR spectrum of waterborne acrylic resin.

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR 분석

합성한 수용성 아크릴수지를 FT-IR을 이용하여 각각 관능기에 따른 진동수를 분석한 결과는 Fig. 1 과 같다. Fig 1에서 아크릴 작용기인 C=O 진동이 1730cm^{-1} 부근에서 나타났으며, 1300cm^{-1}, 1230cm^{-1} 부근에서 C-O 진동, aromatic C=C 진동이 1480cm^{-1}, 1600cm^{-1} 근처에서 나타나 수용성 아크릴 수지의 구조 확인이 가능하였다.

3.2. DSC(Tm) thermogram 분석

본 연구에서 사용한 DSC는 인듐(Tm-156.6℃, ⊿Hf= 28.5j/g)을 활용하여 온도 검정을 하였다. 온도상승은 20℃/min으로 상승하였으며, Tm은 최대 피크에서의 온도를 측정하였다. 준비된 필름의 분해를 막기위해 질소 퍼징하에 측정하였으며, 약 10mg의 시료를 사용하여 측정하였다. 측정결

Table 1 The compounds used in acrylic-monoammonium phosphate blending resin

Components	WAC	WAC-APS1	WAC-APS2	WAC-APS3
Waterborne Acrylic Resin	100%	99%	98%	97%
Monoammonium Phosphate Solution(10%)	0%	1%	2%	3%

과 수용성 아크릴 수지의 Tm, 값은 385℃이며 monoammonium phosphate 수용액의 함유량이 증가함에 따라 Tm 값이 미함유된 아크릴 수지보다 18℃의 증가치가 있었으며, 이후 조금씩 Tm 값의 증가치가 완만하게 이루어짐을 알 수 있었다. 이는 monoammoium phosphate의 인산기(HOPO(OH)O-)가 아크릴 결합에 관여해 열안정성에 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 관련 자료를 Table 2와 Fig. 2에 나타 내었다.

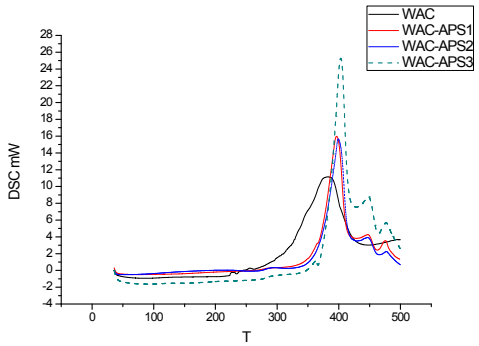


Fig. 2. DSC spectra of WAC, WAC-APS1, WAC-APS2 and WAC-APS3.

3.2. 기계적 물성 측정 분석

Table 3 은 수용성 아크릴 수지와 mono-ammonium phosphate 수용액이 함유 되어있는 수지의 내용제성을 측정한 값이다. 시료는 가죽 코팅에 필요한 1차 물작업(가죽의 동물성 조직을 탄닝작업을 통한 섬유조직화 작업)이 완성된 상태의 소가죽{(leather : 천연소가죽), (주)디아이씨켐}에 수용성 아크릴수지 및 ammonium phosphate가 포함되어 있는 수지를 표면에 0.3㎜ 두께로 일정하게 도포 코팅한 다음 상온에서 24시간 건조후 80 ~ 90℃에서 48시간 드라이 오븐에 열풍 건조시킨 시료를 이용하여 실험 하였다. 이후 KS M 6882 방법에 의거 톨루엔을 가죽 표면에 2 ~ 3방울 적하 한 다음 24시간 경과후의 표면 변색정도를 Sun lamp로 Glay scale을 확인하여 유기용제 저항성을 측정하였다. Table 3 에서와 같이 수용성 아크릴 수지와 ammonium phosphate가 함유되어있는 수지의 표면 내용제성은 4등급의 높은 등급을 시료 모두 나타냈으며, ammonium phosphate가 함유되어도 수지의 내용제성에는 별 특이 물성저하 수치를 확인 할 수 없었다. Fig. 3 에서는 톨루엔을 이용한 코팅된 가죽의 표면의 변형정도를 SEM 을 통해 확인하였다. SEM 확인 결과 표면의 용제에 의한 파괴정도는 미미한 것으로 확인되었다.

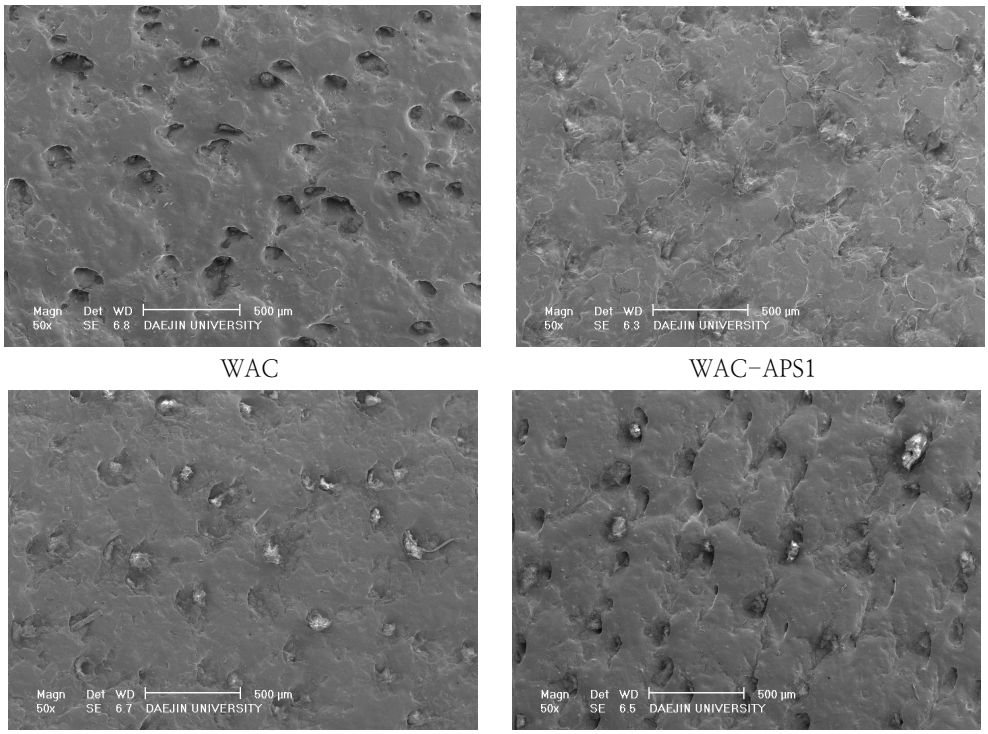
Table 4에는 KS K 0815, ASTM 1175 시험방법에 의거하여 내마모도를 측정하였다. 시험편의 준비는 내용제성에 사용한 시료와 동일하게 준비하였다. 준비한 시료의 무게를 측정한 후 내마모도 측정 장비에 의해서 Wheel number CS-10번으로 1,000 싸이클 회전 후 감소된 손실 무게를 측정을 하였으며, Fig 4 에서는 수용성 아크릴 수지에 monoammonium phosphate의 함유량에 따른 내마모손실량을 그래프로 나타내었다. 상기 수지의 내마모도 측정은 시료별 5회 실시하였으며 평균치를 표기하였다. 수용성 아크릴 수지의 내마

Table 2 The data of acrylic-monoammonium phosphate blending resin

Components	WAC	WAC-APS1	WAC-APS2	WAC-APS3
Tm(℃)	385	403	407	410

Table 3. Solvent resistance test of leather coated by WAC, WAC-APS1, WAC-APS2 and WAC-APS3

ITEM	UNIT	SAMPLES				METHOD
		WAC	WAC-APS1	WAC-APS2	WAC-APS3	
Solvent Resistance	Grade	4	4	4	4	KS M 6882 (Toluene test)



WAC WAC-APS1

WAC-APS2 WAC-APS3

Fig. 3. The SEM image of solvent resistance result in leather surface coated by WAC, WAC-APS1, WAC-APS2 and WAC-APS3.

Table 4. Abrasion test of WAC, WAC-APS1, WAC-APS2 and WAC-APS3

ITEM	UNIT	SAMPLES				METHOD
		WAC	WAC-APS1	WAC-APS2	WAC-APS3	
Abrasion	mg. loss	73.205	71.001	70.664	68.729	ASTM 1175 (H-22, 1,000 cycle)

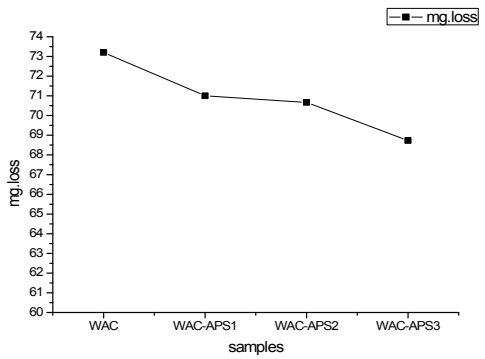


Fig. 4. Abrasion property of leather coated by WAC, WAC-APS1, WAC-APS2 and WAC-APS3.

모도 수치가 73.205 mg.loss 로 ammonium phosphate의 함량이 높은 WAC-APS3의 손실량인 68.729 mg.loss 에 비해 다소 많은 양의 코팅 표면이 손실됨을 알 수 있었는데 이는 무기물인 monoammonium phosphate의 물에 잘 녹는 성질이 수용성 아크릴과 브랜딩 되면서 필름 건조 완료시 표면 도막 물성을 다소 향상시킴을 알 수 있었다. Fig 5는 SEM을 이용해 내마모성 측정 후 가축 표면 파괴정도를 촬영한 자료이다. Monoammonium phosphate가 없는 WAC의 경우가 표면 마찰 견뢰도 실험후 거친 표면 손실정도를 확인 할 수 있으며, monoammonium phosphate 함량이 높은 WAC-APS3를 통해 수지의 표면 저항성이 높아짐을 확인 할 수 있었다.

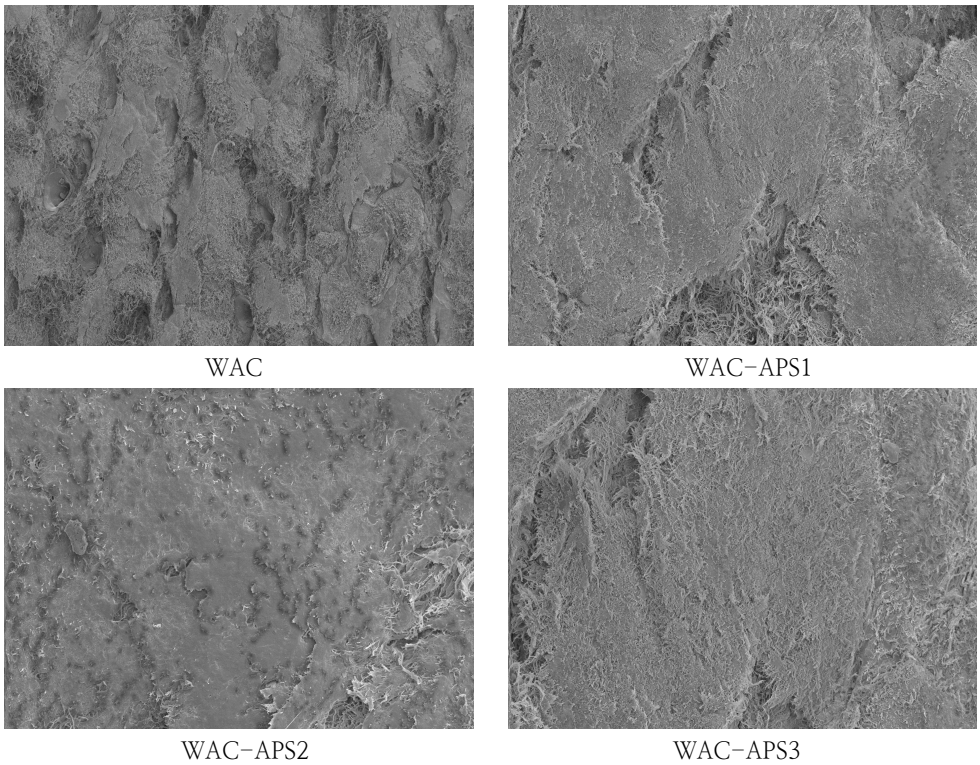


Fig. 5. The SEM image of abrasion test result in leather surface coated by WAC, WAC-APS1, WAC-APS2 and WAC-APS3.

Table 5 와 Fig 6, Fig 7에서는 인장강도 및 연실율 실험을 UTM을 이용해 측정한 값이다. 위의 실험역시 내마모도 측정과 마찬가지로 시료별 5회 측정하여 평균값을 표기 하였다. 시료의 필름 시험편을 두께 0.4㎜ 너비 50㎜ 로 준비한 다음 인장시험기(UTM)에 의해서 인장속도 100 ± 20mm/min으로 인장 및 연신율 측정을 하였다. 필름의 절단 파괴 될 때의 시험편의 단면적에 대한 최대 하중을 나타내는 측정 식은 다음 식(1)과 같고, 연신율 계산식은 식(2)와 같다.

$$T = \frac{W}{S} \rightarrow \quad (1)$$

위 식에서 T는 인장강도($kg_f/㎟$)을 나타내고, W는 절단시의 최대하중(kg_f)을 S는 시험편의 단면적($㎟$)(두께×너비)을 의미한다.

Table 5. UTM analysis for tensile strength and elongation of WAC, WAC-APS1, WAC-APS2 and WAC-APS3

ITEM	UNIT	SAMPLES				METHOD
		WAC	WAC-APS1	WAC-APS2	WAC-APS3	
Tensile Strength	$kg_f/㎟$	1.505	1.498	1.399	1.275	KS M 6882
Elongation	%	425	411	399	384	KS M 6882

$$\text{연신율}(\%) = \frac{l_o - l}{l} \times 100 \rightarrow (2)$$

위 식에서 l 는 초기길이, l_o은 늘어난 길이를 의미한다.

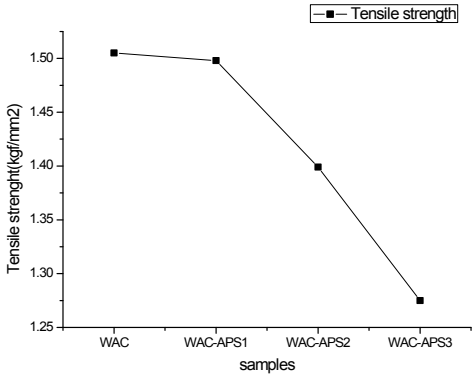


Fig. 6. Tensile strength property of WAC, WAC-APS1, WAC-APS2 and WAC-APS3.

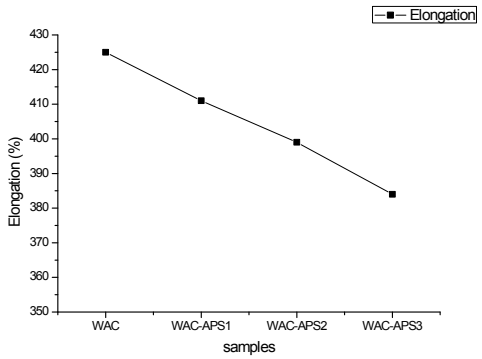


Fig. 7. Elongation property of WAC, WAC-APS1, WAC-APS2 and WAC-APS3.

Table 5에서 인장강도의 경우 수용성 아크릴수지의 인장력은 1.505 $kg_f/㎟$ 로 monoammonium phosphat 수용액의 함량이 높은 WAC-APS3 의 값인 1.275 $kg_f/㎟$ 보다 인장력이 높음을 알 수 있었는데, 이는 monoammonium phosphate가 물에 잘 녹는 무기물이지만 아크릴 결합을 약화시켜 건조 시 필름 표면 물성 경도에만 영향을 끼침을 알 수 있었다. 연신율의 경우도 인장강도와 마찬가지로 WAC 시료가 연신율이 가장 좋은 425 % 이었으며, WAC-APS3 의 경우 가장 낮은 384% 로 무기물인 monoammonium phosphate가 아크릴 결합을 약화시켜 연신율을 약화시킴을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구를 위해 먼저 수용성 아크릴 수지를 합성하였으며 이후 monoammonium phosphate 분말을 물에 수용액화 시킨 다음 함량을 다르게 하여 아크릴 수지와 브랜딩한 후 각각의 시료를 준비하여 물성측정을 분석하였다.

먼저 FT-IR을 활용 하여 수용성 아크릴 수지의 합성을 확인 할 수 있었으며, DSC를 이용하여 Tm을 측정하여 난연제 재료로 사용되고 있는 monammonium phosphate의 함양에 따른 수용성 아크릴 수지의 열 안정성을 측정 할 수 있었다. 수용성 아크릴 수지의 열분해온도는 385℃이며 monoammonium phosphate 함량이 높아짐에 따라 WAC-APS3의 경우 410℃로 열안정성이 상승됨을 알 수 있었다.

브랜딩한 수지의 내용제성 분석을 KS M 6882 방법에 의거 시행한 결과 monoammonium phosphate의 함량에 따른 물성 변화는 확인하지 못했다.

내마모도 실험 결과 무기물인 monoammonium phosphate의 함량이 증가함에 따라 표면 물성이 변화되었는데 수용성 아크릴수지의 내마모도 수치가 73.205 mg.loss 로 ammonium phosphate의 함량이 높은 WAC-APS3의 손실량인 68.729 mg.loss 에 비해 다소 많은 양의 코팅 표면이 손실됨을 확인 할 수 있었다.

UTM을 이용한 인장강도필름 물성 측정결과 수용성 아크릴수지의 인장력은 1.505 $kg_f/㎟$ 로 monoammonium phosphate 수용액의 함량이 높은 WAC-APS3 의 값인 1.275 $kg_f/㎟$ 보다 인장력이 높음을 알 수 있었으며, 연신율의 결과 역시 WAC 연신율이 가장 좋은 425 % 이었으며, WAC-APS3 측정값인 384% 연신율이 우수함을 알 수 있었다. 무기물인 monoammonium phosphate가 건조된 아크릴 필름의 물성을 약화시켜 연신율을 저하시킴을 알 수 있었다.

본 연구를 통해 널이 활용되고 있는 수용성 아크릴 수지에 비할로겐계 난연제인 monoammonium phosphate를 이용해 수용성

아크릴 수지에 열안정성이 향상됨을 확인 할 수 있었으나 아크릴 수지의 우수한 물성인 인장력과 연신율에는 물성 저하 효과가 있는 것으로 확인 되었다.

References

1. S. K. Kim, P. W. Shin, D. C, Lee, Synthesis of Water Soluble Acrylic Modified Epoxyester Resin and Physical Properties of Coatings, *J. Kor. Oil Chemist's Soc.,* **28**, 35 (2011).
2. Richard A. Brown, Richard G. Coogan, Dave G. Fortier, Michael S. Reeve, Joseph D. Rega, Comparing and contrasting the properties of urethane/acrylic hybrids with those of corresponding blends of urethane dispersions and acrylic emulsions, *Progress in Organic Coatings*, Volume **52**, 73 (2005).
3. N. Dunne, J. Clements, J-S. Wang, 8 - Acrylic cements for bone fixation in joint replacement, Joint *Replacement Technology (Second Edition)*, 212 (2014).
4. H. Kolya, S. Das, T. Tripathy, Synthesis of Starch-g-Poly-(N-methylacrylamide-co-acrylic acid) and its application for the removal of mercury (II) from aqueous solution by adsorption, *European Polymer Journal,* **58**, 1 (2014).
5. Z. Zhong, Q. Yu, H. Yao, W. Wu, W. Feng, L. Yu, Z. Xu, Study of the styrene-acrylic emulsion modified by hydroxyl-phosphate ester and its stoving varnish, *Progress in Organic Coatings*, **76(5)**, 858 (2013).
6. N. S. Allen, C. J. Regan, R. McIntyre, B. W. Johnson and W.A.E. Dunk, The photooxidation and stabilisation of water-borne acrylic emulsions, *rogress in ragnic Coatings*, **32**, 9 (2007).
7. F. Zhang and C. L. Yu, Acrylic emulsifier-free emulsion polymerization containing hydrophilic hydroxyl monomer in the presence or absence of nano-SiO_2, *European Polymer Journal*, **43**, 1105 (2007).
8. Y. Okamoto, Y. Hasegawa and F. Yoshino, Urethane/acrylic composite polymer emulsions, *Progress in Organic Coatings,* **29**, 175 (1996).
9. K. Nishiwaki and M. Katou, Fluoric/acrylic composite polymer particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* **153**, 317 (1999).
10. P. Thomas, Waterborne and Solvent Based Surface Coating Resins and their Applications—Polyurethanes, *Sita Technology Ltd., London,* pp 141-158 (1999)
11. M. Angeles P. L. anaa, Ana M. Torro-Palaua, A. C. Orgiles-Barcelo, J. Miguel M. M. Nezb, Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **25,** 507 (2005).
12. S. Sundar, N. Vijayalakshmi, S. Gupta, R. Rajaram, G. Radhakrishnan, Aqueous dispersions of polyurethane-olyvinyl pyridine cationomers and their application as binder in base coat for leather finishing, *Progress in Organic Coatings*, **56**, 178 (2006).
13. R. A. Brown, R. G. Coogan, D. G. Fortier, M. S. Reeve, J. D. Rega, Comparing and contrasting the properties of urethane/acrylic hybrids with those of corresponding blends of urethane dispersions and acrylic emulsions, *Progress in Organic Coatings*, **52**, 73 (2005).
14. R. Sadeghi, H. B. Kahaki, Thermodynamics of aqueous solutions of poly ethylene glycol di-methyl ethers in the presence or absence of ammonium phosphate salts, *Fluid Phase Equilibria*, **306(2)**, 219 (2011).
15. D. Saihi, I. Vroman, S. Giraud, S. Bourbigot, Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell. Part II. Interfacial polymerization technique, R*eactive and Functional*

Polymers, **66(10)**, 1118 (2006).
16. D.A. Purser, Chapter 2 – Fire Safety Performance of Flame Retardants Compared with Toxic and Environmental Hazards, *Polymer Green Flame Retardants*, **14** (2014).
17. J. Hu, J. Shan, D. Wen, X. Liu, J. Zhao, Z. Tong, Flame retardant, mechanical properties and curing kinetics of DOPO-based epoxy resins, *Polymer Degradation and Stability*, **109**, 218 (2014).