文章编号:1674-2869(2025)02-0174-07

DOPO衍生物阻燃剂对环氧树脂性能的影响

梁其麟,周良志,杨俊锋,舒永俊,柯少武,张 旗*
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:本文以一乙醇胺硼酸酯、糠醛和9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)为原料,采用一锅法合成了一种新型磷-氮-硼阻燃剂(MFD),并通过傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱对其结构进行表征。以MFD为添加剂、4,4-二氨基二苯甲烷(DDM)为固化剂制备了阻燃改性环氧树脂(EP),采用热重分析、UL 94垂直燃烧测试、极限氧指数(LOI)测试以及拉伸性能测试研究了MFD对EP热稳定性、阻燃性能和力学性能的影响。通过UL 94垂直燃烧和LOI测试发现,添加2%质量分数的MFD,阻燃型EP的阻燃性能达到UL 94 V-0等级,LOI高达33%。MFD热分解产生的含磷化合物和含硼化合物促进EP基体成炭,提高残炭率,因此当添加3%质量分数的MFD,阻燃型EP的残炭率达到19.3%,MFD有良好的促进成炭作用。阻燃剂的加入会提高EP的热稳定性以及降低力学性能。

关键词:环氧树脂;9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物;阻燃剂
中图分类号:TQ322.4 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202310002

Effects of DOPO-derived flame retardants on the properties of epoxy resins

*LIANG Qilin, ZHOU Liangzhi, YANG Junfeng, SHU Yongjun, KE Shaowu, ZHANG Qi**
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: A novel phosphorus-nitrogen-boron flame retardant (MFD) was synthesized by a one-pot method using monoethanolamine borate, furfural and 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) as starting materials, and its structure was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy. A flame-retardant modified epoxy resin (EP) was prepared with MFD as an additive and 4,4-diaminodiphenylmethane (DDM) as a curing agent. The effects of MFD on the thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of EP were investigated using thermogravimetric analysis, UL 94 vertical burning, limiting oxygen index (LOI) test, and tensile strength test. It was found by UL 94 vertical burning and LOI tests that when MFD of a 2% mass fraction was added, the flame-retardant EP reached UL 94 V-0 rating, and the LOI value was up to 33%. As the phosphorus-containing compounds and boron-containing compounds produced by thermal decomposition of MFD promote char formation in the EP matrix and increase the char residue rate, when MFD of a 3% mass fraction was added, the char residue rate of flame-retardant EP reached 19.3%, demonstrating MFD'S significant effect on promoting carbon formation. The addition of MFD improves the thermal stability and reduces the mechanical properties of the EP.

Keywords: epoxy resin; 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphorophenanthrene-10-oxide; flame retardant

环氧树脂(epoxy resin,EP)作为重要的多功能热固性聚合物材料,拥有优异的力学性能、电绝缘性能、黏合强度和耐腐蚀性能,广泛应用于电子电器、汽车制造、建筑材料和航空航天等行业[1-3]。

收稿日期:2023-10-10
基金项目:武汉工程大学科学研究基金(20QD26)
作者简介:梁其麟,硕士研究生。Email:1411313022@qq.com
***通信作者**:张 旗,博士,副教授。Email:whzq_2014@163.com
引文格式:梁其麟,周良志,杨俊锋,等. DOPO衍生物阻燃剂对环氧树脂性能的影响[J]. 武汉工程大学学报,2025,47(2):174-180.

EP作为极其易燃的物质，它在垂直燃烧测试中达不到最低等级，极限氧指数（limiting oxygen index，LOI）低至26%，对产品使用者的生命安全构成威胁。因此，开发阻燃型EP对拓宽EP的应用领域具有重要意义。

提高阻燃性的常用方法是在EP中添加阻燃剂，根据阻燃元素的不同，阻燃剂分为卤素系、金属氢氧化物、磷系、氮系以及硼系阻燃剂。卤素系阻燃剂使用广泛，但由于它在燃烧时产生的有害物质会对环境产生污染，人们通常不使用卤素系阻燃剂提高EP的阻燃性[4-5]。含磷阻燃剂因其高阻燃效率、良好的热稳定性和低毒性引起了研究人员的极大关注。其中9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphorophenanthrene-10-oxide，DOPO）是一种热稳定性好、低毒、低烟的阻燃化合物，但阻燃效率还有待进一步提高[16]。针对上述问题，考虑EP的环保性和阻燃效率，以一乙醇胺硼酸酯、糠醛和DOPO为原料，采用一锅法合成了一种新型磷-氮-硼阻燃剂（MFD）。以4, 4-二氨基二苯甲烷（4, 4-diaminodiphenylmethane，DDM）为固化剂，在不同MFD添加量下制备了双酚A二缩水甘油醚（bisphenol a diglycidyl ether，DGEBA）/DDM的热固性树脂，通过热重分析、UL 94垂直燃烧、LOI和拉伸性能测试研究了MFD对EP样品热稳定性、阻燃性能和力学性能的影响。

1　实验部分

1.1　实验原料

DOPO（化学纯，安耐吉化学技术有限公司）、一乙醇胺硼酸酯（monoethanolamine borate，MB）（工业级，山东优索化工科技有限公司）、糠醛（化学纯，安耐吉化学技术有限公司）、DDM（化学纯，安耐吉化学技术有限公司）、无水乙醇（C_2H_5OH，化学纯，国药集团化学试剂有限公司）、EP（E51，岳阳巴陵石化公司）。

1.2　阻燃剂MFD的制备

将MB（0.05 mol）和糠醛（0.05 mol）溶于50 mL C_2H_5OH后倒入三口烧瓶中，通入氮气，在50 ℃下搅拌4 h。将DOPO（0.05 mol）溶于50 mL C_2H_5OH后倒入三口烧瓶中，加热至80 ℃搅拌12 h。完成反应后过滤沉淀，并用C_2H_5OH洗涤4遍，60 ℃真空干燥12 h，得到淡黄色固体粉末。合成线路如图1所示。

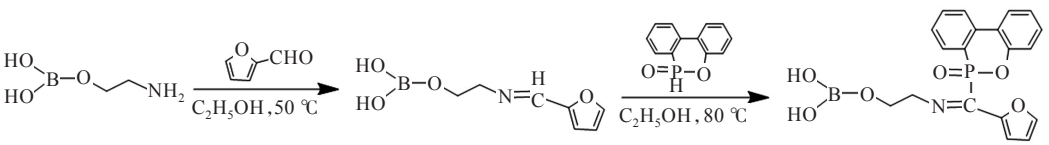

图1　阻燃剂MFD的合成线路图

Fig. 1　Synthesis route of flame retardant MFD

1.3　EP/MFD样品的制备

首先，将定量的EP和MFD倒入三口烧杯里，加热至80 ℃并搅拌30 min左右。搅拌均匀后加入定量的DDM，待DDM全部溶解后抽真空30 min，溶液中无气泡冒出后停止搅拌。在80 ℃预热好的模具中倒入溶液，将模具放入电热恒温鼓风干燥箱中，120 ℃固化2 h，150 ℃固化4 h。表1为EP样品的配比以及P和B的质量分数。

1.4　性能测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱（Fourier transform infrared spectrum，FTIR）仪（Nicolet 6700，Thermo Fischer Scientific）测试MFD的官能团。

采用核磁共振波谱仪（DD2 400-MR，Agilent），以氘代氯仿（deuterochloroform，$CDCl_3$）作为氘代试剂，频率为400 MHz，测试MFD氢谱。

采用热重分析仪（STA449F3型，德国NETZSCH公司）分析环氧热固性树脂热稳定性，氮气气氛下以10 ℃/min速率从室温升至800 ℃。

采用差示扫描量热仪（TAQ200，美国TA公司）研究环氧热固性树脂热稳定性，以10 ℃/min速率从室温升至250 ℃。

采用垂直燃烧测试仪（CFZ-3，江宁分析仪器

表1　EP样品的配比以及P和B的质量分数

Tab. 1　The formulation of EP samples and elemental P and B mass fraction

样品	m(EP) / g	m(DDM) / g	m(MFD) / g	w(P) / %	w(B) / %
EP	40.0	10.0	0	0	0
EP/MFD-1	39.6	9.9	0.5	0.08	0.03
EP/MFD-2	39.2	9.8	1.0	0.15	0.05
EP/MFD-3	38.8	9.7	1.5	0.22	0.08

有限公司),依据ASTM D3801标准测试环氧热固性树脂样条的燃烧等级,样条的尺寸为100 mm×6.5 mm×3.0 mm。

采用氧指数仪(JF-3,江宁分析仪器有限公司),根据ASTM D2863标准测试环氧热固性树脂样条的LOI,样条的尺寸为120 mm×13 mm×3.0 mm。

拉曼光谱仪(DXR,Thermo Fischer Scientific)在800~2 000 cm^{-1}的范围内测量环氧热固性树脂炭层激光拉曼光谱,激发波长为532 nm。

扫描电子显微镜(JSW-5510LV,日本EOL公司),测试环氧热固性树脂炭层形貌,电子束能量为15 kV。

采用X射线光电子能谱仪(ESCALAB XI+,Thermo Fischer Scientific)分析环氧热固性树脂炭层表面的元素组成。

万能测试机(5966,美国INSTRON公司),按照ASTM D638和D790标准,分别以5和2 mm/min的速度测试环氧热固性树脂样条的拉伸和弯曲性能;冲击试验按照GB/T 1843—2008标准在冲击试验机进行,每组都至少测试5个环氧热固性树脂样条。

2 结果与讨论

2.1 MFD结构表征

图2(a)为DOPO和MFD的FTIR谱图。MFD的FTIR中可观察到N—H基团的特征峰位于3 140 cm^{-1}处[6],由B—OH的面内伸缩振动引起的特征峰位于3 370 cm^{-1}处[7],亚甲基上的C—H基团的伸缩振动引起的特征峰位于2 954和2 893 cm^{-1}处,呋喃环的特征吸收峰位于3 128和1 687 cm^{-1}处,P=O和P—O—C键的特征峰位于1 220和1 016 cm^{-1}处[8]。DOPO中P—H键的拉伸振动吸收峰位于2 436 cm^{-1}处。P—H键特征峰的消失说明DOPO已与第一步反应得到的亚胺中间体完全反应,证明成功合成MFD。

图2(b)是MFD的核磁共振氢谱(^{1}H nuclear magnetic resonance,^{1}H NMR)图。6.81~8.19处的化学位移属于苯环和呋喃环上的质子,6.51~6.44和5.95~5.86处的化学位移分别属于呋喃环上的质子[9],说明分子中拥有糠醛和DOPO的结构。2个亚甲基引起的化学位移为3.91~3.77,2.79~2.62;2个硼羟基上的质子引起的化学位移为3.61~3.50[7],说明分子中拥有MB结构。亚氨基氢的吸收峰在5.08~4.77,糠醛上的次甲基氢的吸收峰在6.21~6.36,说明DOPO已与由糠醛和MB反应得到的亚胺中间体发生了加成反应,并生成了新的化合物MFD。

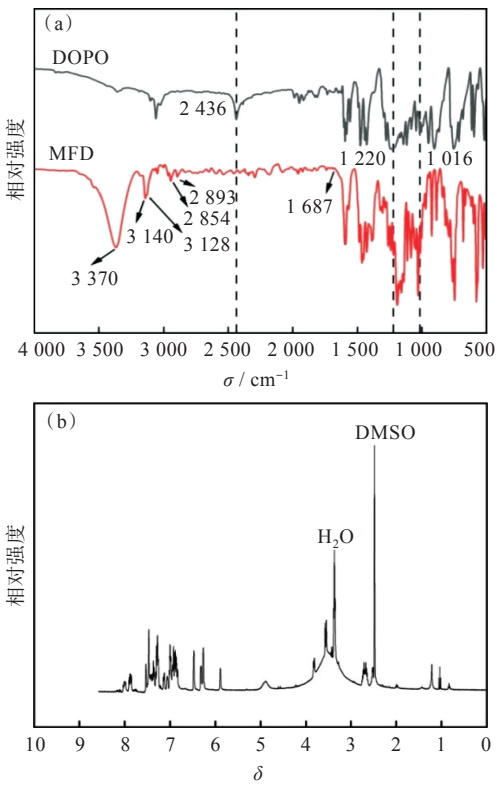

图2 (a)DOPO和MFD的FTIR图;(b)MFD的^{1}H-NMR图

Fig. 2 (a)FTIR spectra of DOPO and MFD; (b)^{1}H NMR of MFD

2.2 EP样品的热稳定性分析

图3(a)为EP和EP/MFD-3样品的差示扫描量热(differential scanning calorimetry,DSC)曲线,EP的玻璃化转变温度(glass transition temperature,T_g)决定了它的使用范围,EP和EP/MFD-3样品的T_g分别为159.1、164.2 ℃,EP/MFD-3的T_g上升了5.1 ℃。这是由于MFD分子中含有大量的刚性基团(苯环和呋喃环),降低了EP链段运动的自由度[10]。MFD的引入不仅能增强EP的热稳定性,还能够增加EP的应用范围。

图3(b)是EP和EP/MFD-3在氮气气氛下的微分热失重(derivative thermogravimetry,DTG)曲线。EP/MFD-3和EP样品显示1个DTG峰,是典型的一阶失重。纯EP的初始分解温度($T_{5\%}$)和最大分解温度(T_{max})分别是343和385 ℃。EP/MFD-3样品的$T_{5\%}$比纯EP样品的$T_{5\%}$高4 ℃,EP/MFD-3样品的T_{max}降低了3 ℃,说明阻燃剂MFD的加入增强EP的热稳定性,EP的热分解速度降低,EP的阻燃性能提高。温度开始缓慢升高时由于阻燃剂中P—C和O=P—O键的存在易于热分解,MFD的低热稳定性促进阻燃型EP的分解,EP/MFD-3样

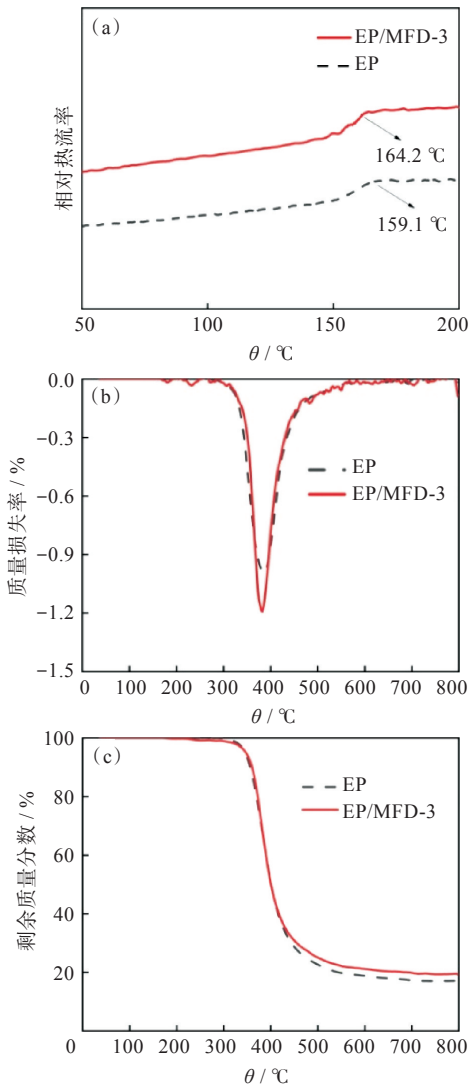

图3　EP和EP/MFD-3的DSC曲线(a)、DTG曲线(b)和TG曲线(c)

Fig. 3　DSC curves (a), DTG curves (b) and TG curves (c) of EP and EP/MFD-3

品的T_{max}降低[11]。图3(c)是EP和EP/MFD-3在氮气气氛下的TG曲线，当温度为800 ℃时，EP和EP/MFD-3样品的残炭率分别为17.1%和19.3%，EP/MFD-3样品的残炭率高于EP，是由于MFD热分解产生的含磷和含硼的热解产物促进EP基体成炭，提高残炭率[12]。

2.3　EP样品的燃烧性能分析

表2为EP和EP/MFD样品的LOI值和UL 94测试等级。EP的LOI值为26%，未达到UL 94最低等级，由此可见EP极易燃烧。随着EP/MFD中P含量和B含量的增加，阻燃型EP的阻燃性能明显提升，仅质量分数为0.08%的P以及质量分数为0.03%的B，EP/MFD-1样品达到V-1等级，LOI值提升至31%。当加入质量分数为2%的MFD(P元素的质量分数为0.15%，B元素的质量分数为0.05%)时，EP/MFD-2样品的UL 94测试等级达到V-0等级，总燃烧时间(t_1+t_2)降低至4.3 s，LOI值提高至33%，属于难燃材料，阻燃剂MFD中P和B以及N有良好的协同阻燃作用，证明MFD拥有高的阻燃效率，与文献[12]的结果一致。

表2　EP和EP/MFD样品的LOI值和UL 94测试结果

Tab. 2　LOI values and UL 94 test results of EP and EP/MFD samples

样品	LOI / %	UL-94		
		(t_1+t_2) / s	等级	溶滴
EP	26	> 60	N.R	N
EP/MFD-1	31	23.4	V-1	N
EP/MFD-2	33	6.0	V-0	N
EP/MFD-3	35	4.3	V-0	N

2.4　炭层形貌分析

图4为经过垂直燃烧等级测试后的EP、EP/MFD-1和EP/MFD-3样品炭层的SEM图。纯EP和EP/MFD-1炭层的外部和内部呈现多孔结构，易燃挥发物和热量可以在聚合物的燃烧区和分解区之间自由传递，阻燃效果差。质量分数为3%的MFD炭层中大量孔洞消失，具有连续且紧凑的炭层结构，该结构有利于抑制分解挥发物的释放，阻止炭层内部和外部空气的热氧交换并保护下方的聚合物基体免受热辐射，EP/MFD-3样品阻燃性能优异[13]。

图5为EP和EP/MFD-3炭层的拉曼光谱图。无定形碳和有序碳的振动分别由1 360 cm^{-1}处的谱带D和1 600 cm^{-1}的谱带G表示。碳材料的石墨化程度由D和G带的积分面积(I_D/I_G)之比获得，I_D/I_G值越低，石墨化程度越高，炭层的隔热性越好[14]。计算2个峰的面积比，确定EP和EP/MFD-3样品垂直燃烧后炭层的I_D/I_G值分别为3.36和2.94。与纯EP样品相比，EP/MFD-3样品的I_D/I_G值较低，石墨化程度降低，热稳定性提高，阻燃效果增强。

表3为EP和EP/MFD-3炭层中元素的原子数分数，图6为EP残炭的XPS谱图。纯EP的炭层中含有C和N以及O元素，C、N和O的原子数分数分别为78.1%、3.9%和18.0%，其中N元素来自固化剂DDM。EP/MFD-3的炭层中C的原子数分数增加到85.2%，N的原子数分数增加到4.3%，仅有O的原子数分数降低到9.7%。阻燃剂的添加促进了N含量在炭层的增加，炭层更致密，增强凝聚相的阻燃效果。EP/MFD-3炭层中的B和P促进样品燃烧过程中形成致密且连续的炭层，阻止炭层内部与外界的热氧交换，提高阻燃性能。

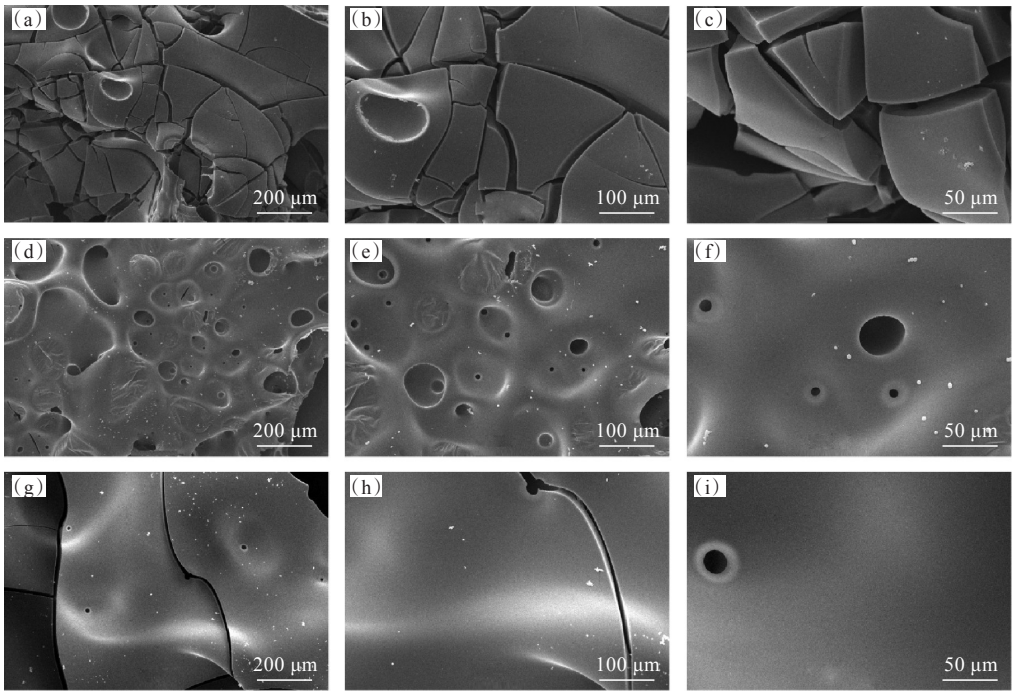

图4 EP(a、b、c)、EP/MFD-1(d、e、f)和EP/MFD-3(g、h、i)炭层的SEM图

Fig. 4 SEM images of EP(a,b,c), EP/MFD-1(d,e,f) and EP/MFD-3(g,h,i) residual chars

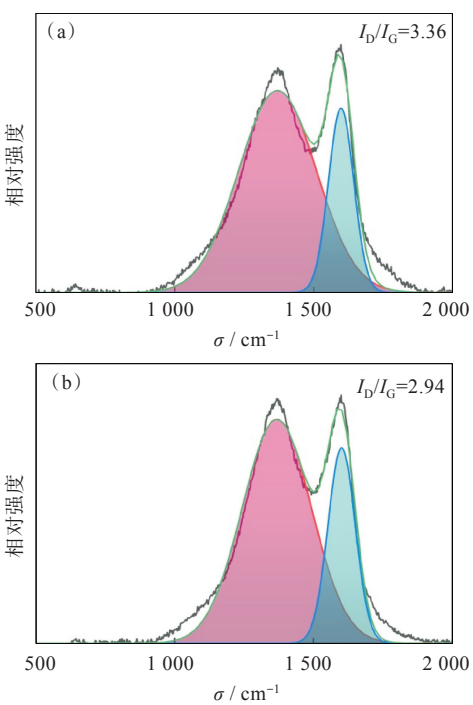

图5 EP(a)和EP/MFD-3(b)炭层的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of EP (a) and EP/MFD-3 (b) residual chars

表3 EP和EP/MFD-3炭层中元素的原子数分数

Tab. 3 Atomic mumber fraction of element in EP and EP/MFD-3 residual chars

样品	原子数分数 / %				
	C	N	O	P	B
EP	78.1	3.9	18.0	0	0
EP/MFD-3	85.2	4.3	9.7	0.3	0.5

图7为EP/MFD-3残炭的XPS谱图。EP/MFD-3炭层中含有C、N、O、P和B元素。C 1s精细谱中，结合能为284.2、285.8、288.3 eV的3个峰分别归属于C—C、C—O和C=O。N 1s精细谱中，结合能为399.6、398.6 eV的峰分别对应于—N—O—和—NHCO—结构。在O 1s精细谱中，结合能为533.0、531.5 eV的2个峰分别对应于C—O—C/P和P/C=O基团。B 1s精细谱中，结合能为90.5 eV的峰归属于炭层中的B—O结构。P 2p精细谱中，结合能为133.4和132.3 eV的峰分别归属于P—C和P=O键，由EP/MFD-3中P元素的热降解引发。EP/MFD-3残炭中检测到P和B元素，说明P和B元素促进炭层的形成[15]。

2.5 EP样品的力学性能分析

表4和图8分别为EP样品的力学性能和应力-应变曲线。EP/MFD-1的断裂伸长率和拉伸强度较纯EP降低了4.7%和15.7 MPa，弯曲强度和冲击强度分别降低了15 MPa和0.2 kJ/m^2。EP/MFD-3的断裂伸长率、拉伸强度、弯曲强度和冲击强度较纯EP下降了6.3%、25.5 MPa、42.0 MPa和1.70 kJ/m^2。阻燃剂MFD的添加对EP的力学性能有不利影响，MFD分子中的硼酸酯结构与EP基体的相容性较差，EP的内部结构被破坏，EP力学性能降低。

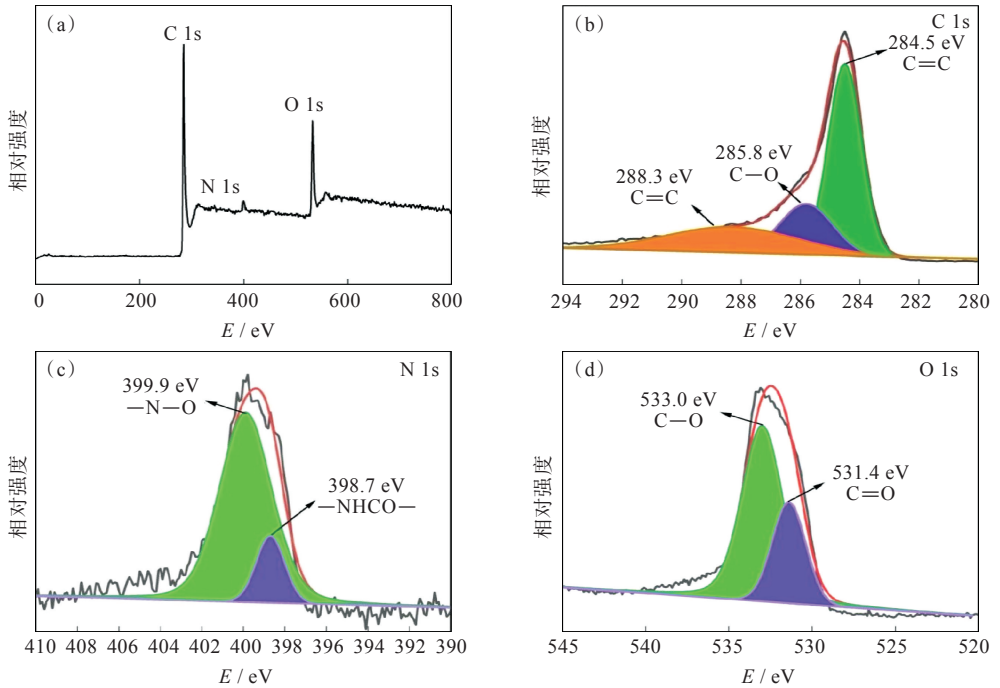

图6　EP炭层的XPS总谱(a)，C 1s (b)、N 1s (c)和O 1s (d)的XPS精细谱

Fig. 6　XPS spectrum(a), XPS fine spectrum of C 1s (b), N 1s (c), and O 1s (d) of EP charcoal layer

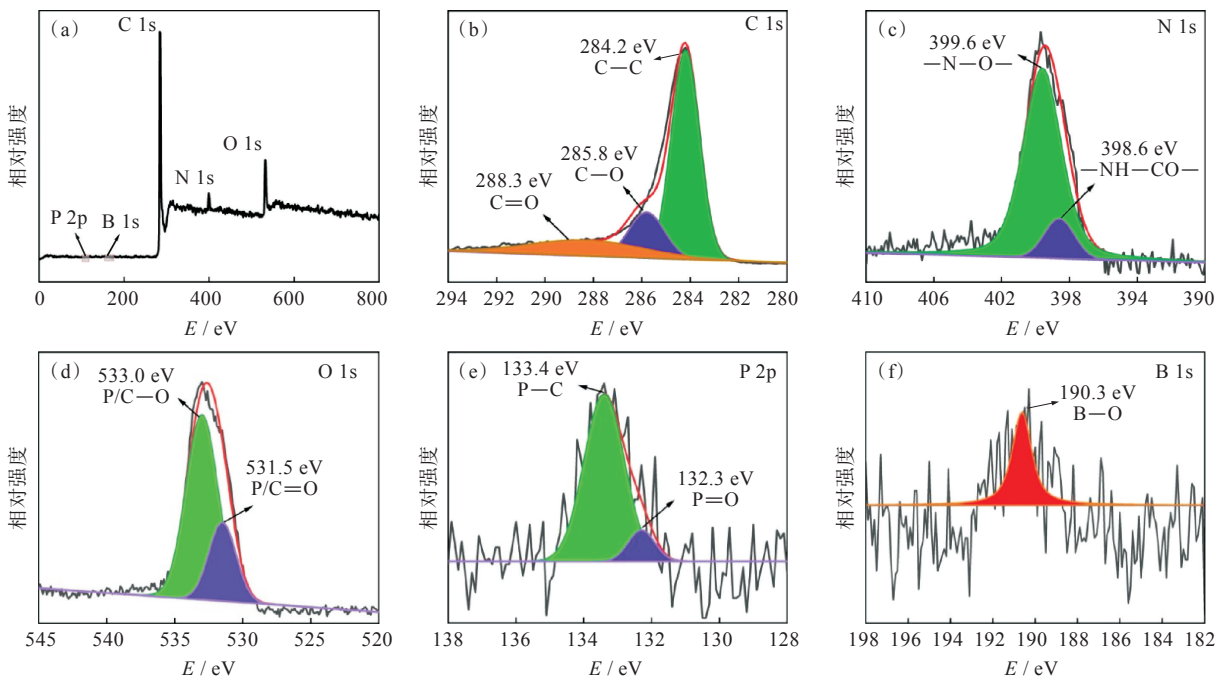

图7　EP/MFD-3炭层的XPS总谱(a)，C 1s(b)、O 1s(c)、N 1s(d)、P 2p(e)和B 1s(f)XPS的精细谱

Fig. 7　XPS spectrum (a), XPS fine spectra of C 1s (b), O 1s (c), N 1s (d), P 2p (e), and B 1s (f) of EP/MFD-3 charcoal layer

表4　EP样品的力学性能

Tab. 4　Mechanical property of EP samples

样品	断裂伸长率 / %	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / (kJ/m²)
EP	12.2	87.7	112	3.8
EP/MFD-1	7.5	72.0	97	3.6
EP/MFD-2	6.3	64.4	78	2.4
EP/MFD-3	5.9	62.2	70	2.1

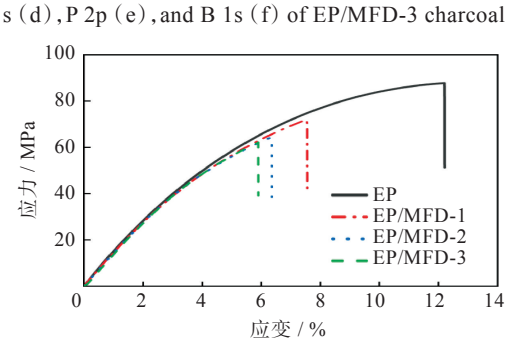

图8　EP和EP/MFD样品的应力-应变曲线

Fig. 8　Stress-strain curves of EP and EP/MFD samples

3 结 论

本文以一乙醇胺硼酸酯、糠醛和DOPO为原料，采用一锅法合成了一种高效的磷-氮-硼阻燃剂（MFD）。EP/MFD-3阻燃型EP的T_g和$T_{5\%}$分别为164.2和347 ℃，比纯EP的T_g和$T_{5\%}$分别高5.1和4 ℃，说明MFD的引入会提高EP的热稳定性，可拓宽EP的应用场景。纯EP和EP/MFD-3样品的残炭率为17.1%和19.3%，表明阻燃剂MFD具有促进成炭的作用。MFD具有优异的P/N/B协同阻燃作用，当添加2%质量分数的MFD，EP达到UL 94 V-0等级，并且LOI高达33%。通过一锅法制备MFD阻燃剂开发低添加量和高性能EP是一种有效的合成方法。

EP/MFD-3的断裂伸长率、拉伸强度、弯曲强度和冲击强度较纯EP分别下降了6.3%、25.5 MPa、42.0 MPa和1.70 kJ/m^2。阻燃剂MFD的添加降低了EP的力学性能。

参考文献

[1] ZHI M Y, YANG X, FAN R, et al. A comprehensive review of reactive flame-retardant epoxy resin: fundamentals, recent developments, and perspectives [J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 201: 109976.

[2] WANG H, LI S, ZHU Z M, et al. A novel DOPO-based flame retardant containing benzimidazolone structure with high charring ability towards low flammability and smoke epoxy resins [J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 183: 109426.

[3] De SANTIS S, de FELICE G, NAPOLI A, et al. Strengthening of structures with steel reinforced polymers: a state-of-the-art review [J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 104: 87−110.

[4] LUO Y, CAI J Y, LI L, et al. Multi-DOPO-based derivative for enhancing flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin [J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 184: 107862.

[5] LIU L B, XU Y, XU M J, et al. Economical and facile synthesis of a highly efficient flame retardant for simultaneous improvement of fire retardancy, smoke suppression and moisture resistance of epoxy resins [J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 167: 422−433.

[6] ZHAO P, RAO W H, LUO H Q, et al. Novel organophosphorus compound with amine groups towards self-extinguishing epoxy resins at low loading [J]. Materials & Design, 2020, 193: 108838.

[7] HE T X, GUO J H, QI C X, et al. Synthesis of a novel type of high-efficiency boron-containing Schiff base flame retardant for epoxy resin [J]. Fire and Materials, 2023, 47(3): 341−351.

[8] CHEN R, DAI S S, GUO T, et al. Transparent low-flammability epoxy resins with improved mechanical properties using tryptamine-based DOPO derivative [J]. Polymer Engineering & Science, 2019, 59(10): 2008−2015.

[9] PENG W, XU Y X, NIE S B, et al. A bio-based phosphaphenanthrene-containing derivative modified epoxy thermosets with good flame retardancy, high mechanical properties and transparency [J]. RSC Advances, 2021, 11(49): 30943−30954.

[10] RAO W H, ZHAO P, YU C B, et al. High strength, low flammability, and smoke suppression for epoxy thermoset enabled by a low-loading phosphorus-nitrogen-silicon compound [J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 211: 108640.

[11] HUO S Q, WANG J, YANG S, et al. Synthesis of a novel reactive flame retardant containing phosphaphenanthrene and piperidine groups and its application in epoxy resin [J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 146: 250−259.

[12] HUO S Q, ZHOU Z X, JIANG J W, et al. Flame-retardant, transparent, mechanically-strong and tough epoxy resin enabled by high-efficiency multifunctional boron-based polyphosphonamide [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131578.

[13] DING H H, LUO Z L, WANG B B. A phosphorus/sulfur-containing compound toward simultaneously endowing epoxy resin with good flame retardancy and high transparency [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(26): e52431.

[14] PENG X L, LI Z K, WANG D H, et al. A facile crosslinking strategy endows the traditional additive flame retardant with enormous flame retardancy improvement [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 424: 130404.

[15] YE G F, HUO S Q, WANG C, et al. A novel hyperbranched phosphorus-boron polymer for transparent, flame-retardant, smoke-suppressive, robust yet tough epoxy resins [J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 227: 109395.

[16] 陈瑞，杨梅，郭童，等. 基于色胺的磷氮阻燃剂的合成及阻燃性能[J]. 武汉工程大学学报，2022，44(6)：648−652，669.

本文编辑：苗 变