文章编号:1674-2869(2024)05-0473-09

新型磷系阻燃剂的合成及应用研究进展

胡元文[1],徐 智[1],刘生鹏[1],熊 芸[1],吴晓宇[1],樊庆春[1],丁一刚[1],许莉莉[*2]
1. 武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430205;
2. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:随着高分子材料广泛应用于电气、建筑、医疗、食品包装等领域,其阻燃性能研究也自然受到了国内外学者的关注。有机磷系阻燃剂具有低烟、无毒、低卤、无卤等优点,是阻燃剂未来的发展方向。综述以苯膦酰二氯、六氯环三磷腈和9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲三种关键化合物,与羟基、氨基等活泼的端基基团发生反应所制备的一系列新型磷系阻燃剂及其阻燃性能的研究,并对磷系阻燃剂现阶段所遇见的问题进行了总结。在未来研究过程中,可从两方面着手提高磷系阻燃剂工业化程度:一是开发新的阻燃性能更好、相容性更好的磷系阻燃剂;二是利用现有磷系阻燃剂与含有极性基团的高分子材料混合,提高磷系阻燃剂与高分子材料的相容性,从而提高阻燃性能。

关键词:磷系阻燃剂;改性;阻燃性能;进展
中图分类号:TQ314.248 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202307012

Progress in synthesis and application of new phosphorus flame retardants

HU Yuanwen[1], *XU Zhi*[1], *LIU Shengpeng*[1], *XIONG Yun*[1], *WU Xiaoyu*[1], *FAN Qingchun*[1], *DING Yigang*[1], *XU Lili*[*2]
1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: As polymer materials are widely used in the fields of electrics, construction, pharmaceuticals, food packaging and so on, the research on their flame retardation has attracted the attention of scholars at home and abroad. Organophosphorus-based flame retardants have the advantages of low smoke, non-toxic, low halogen or halogen-free, and they are the future development direction of flame retardants. This paper reviews the research on a series of new phosphorus flame retardants and their flame-retardation properties prepared by reacting three key compounds, namely, phenylphosphonic dichloride, hexachlorocyclotriphosphazene, and 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene with compounds posscssing active end groups such as hydroxyl and amino groups, and summarizes the problems of phosphorus flame retardants at the present stage. The future research can start from two aspects to improve the scale of industrial production of phosphorus flame retardants. One is to develop new phosphorus flame retardants with better flame-retardation properties and better compatibility; the other is to use the existing phosphorus flame retardants to mix with polymer materials containing polar groups to improve the compatibility of phosphorus flame retardants with polymer materials, thereby improving the flame-retarding properties.

Keywords: phosphorous flame retardant; modification; flame-retarding property; progress

收稿日期:2023-07-07
基金项目:绿色化工过程教育部重点实验室创新基金(GCXP202109)
作者简介:胡元文,硕士研究生。Email:hyw202111@163.com
***通信作者**:许莉莉,硕士,副教授。Email:xulily00@163.com
引文格式:胡元文,徐智,刘生鹏,等. 新型磷系阻燃剂的合成及应用研究进展[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(5):473-481.

高分子材料广泛被应用于交通、建筑、医疗等各个领域，但是其本身的性质限制了发展，如易燃、质脆、力学性能差等缺点[1]。其中，易燃性是在使用过程中最具危害的问题。因此，提高材料的阻燃性能是当前研究的热点。随着人们对阻燃材料的深入研究，先后出现许多类型的阻燃剂，如氢氧化物阻燃剂、卤系阻燃剂、磷系阻燃剂等[2-3]，其中磷系阻燃剂被认为是目前最具发展潜力的阻燃剂。

首先，大多数含磷化合物中磷元素来源于磷矿。我国的磷矿资源非常丰富，磷矿储量占全球第二，开采量位居世界第一，并且分布相对集中[4]；其次，磷作为氮族的一种多价非金属元素，拥有0，+1，+3，+5等多种价态。因此，含磷化合物可以从无机到有机变化，价态可以从0到+5变化[5]；第三，磷的活泼性较高，可以与氮[6-7]、硅[8-9]、硫[10-11]、硼[12-13]等其他元素结合开发新的协同阻燃体系，使阻燃剂的阻燃性能和效果更加优异，为有机磷系阻燃剂种类的多样性提供了前提条件。因此，磷系阻燃剂具有十分重要的发展潜力。

相较于无机磷系阻燃剂来说，有机磷系阻燃剂具有相容性好、稳定性高以及阻燃性能高等优点，并且有机磷系阻燃剂的合成方法更多、结构也更为复杂，在未来对于磷系阻燃剂的开发也必将呈指数型增加[14]。常见的有机磷系阻燃剂包括膦酸酯类[15]、聚磷腈类[16]以及磷杂菲类[17]等。综上研究成果，本文从合成出发，以苯膦酰二氯（phenylphosphonic dichloride，BPOD）、六氯环三磷腈和9，10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲为关键化合物，综述了近年来与之相关的新型阻燃剂的合成及其阻燃性能。

1 苯膦酰二氯基阻燃剂

BPOD，又名苯基二氯氧磷，常温下为无色或黄色液体，因为分子中P—Cl键非常活泼，可以与多种官能团发生反应，是一种非常重要的中间体；并且因为BPOD是一种非常对称的分子，含有2个P—Cl键，可以同时和2个官能团反应，因此，可以设计为小分子物质、环状物质以及大分子物质。

1.1 与羟基反应

因为BPOD的P—Cl键非常活泼，且含有2个，因此可以与1个羟基分子物质反应，形成小分子阻燃剂。如钱立军[2]和Ma等[18]以香兰素和BPOD为原料，得到了新的含磷固化单体（PPBMBA）（如图1反应1所示），将其与环氧树脂（epoxy resin，EP）复合，制备了一系列EP浸渍增强木材样品。实验发现，PPBMBA与工业胺类固化剂对EP配方的硫化能力相当，同时具有阻燃和环保性能。此外，W-EP-0.10浸渍木材的吸水率和体积膨胀率分别较纯木材低59.8%和67.8%，而防胀效率高达67.7%，W-EP-0.10的顺纹抗压强度提高了78.3%，极限氧指数（limiting oxygen index，LOI）从21.7%提高到26.8%，UL-94达到V-0级。又可以分别和2个羟基反应，形成大分子阻燃剂。如Jing等[19]以二酚酸、笼状双环磷和为原料，分两步反应合成新型生物基聚膦酸（BPPT）（如图2反应2所示），将其作为阻燃剂制备了聚乳酸（polylactic acid，PLA）共混物。结果表明，当共混物中BPPT质量分数为2%、4%和6%时，PLA的LOI分别为28.8%、33.7%和35.4%，并且当BPPT质量分数为4%时使共混物达到V-0级。

1.2 与氨基反应

BPOD和氨基的反应与羟基反应相似，但是其结果要比与羟基的更为复杂。首先，BPOD与含有1个氨基的物质反应，生成小分子阻燃剂。如Hu等[20]以苯基二氯化膦和呋喃甲胺为原料，合成的含有2个磷酰胺键的磷酰胺衍生物（BPOFA）（如图1反应3所示）并将其用于PLA中。研究证明，质量分数为1.0%的BPOFA使PLA的LOI从20.4%提高到28.0%，达到了UL-94 V-0等级。同时该文还证明了含有2个磷酰胺键的化合物阻燃效果要优于含有1个磷酰胺键的化合物，其原因是BPOFA可以加快PLA的结晶速度，从而提高了PLA的结晶度。

其次，BPOD可以与含双氨基的物质反应，交替排列，生成大分子阻燃剂，如Zhu等[21]通过BPOD与哌嗪的聚合反应合成了一种新型的含P/N新型聚合物——聚（哌嗪苯基磷酰胺）[poly（piperazine phenylphosphamide），BPOPA]（如图1反应4所示），将其用于提高环氧树脂/聚磷酸铵（ammonium polyphosphate，APP）的阻燃性能。结果表明，当EP中同时加入质量分数为7.5%的APP和2.5%的BPOPA时，EP/7.5APP/2.5BPOPA通过了UL-94 V-0评级，LOI值为33.1%，且EP/7.5APP/2.5BPOPA的热释放速率峰值和总烟量也比EP/10APP低得多。

最后，BPOD与同一分子的双氨基化合物反应，生成环状结构的阻燃剂。如Arora等[22]以邻苯二胺、3-氯-1，2-丙二醇和BPOD为原料合成环

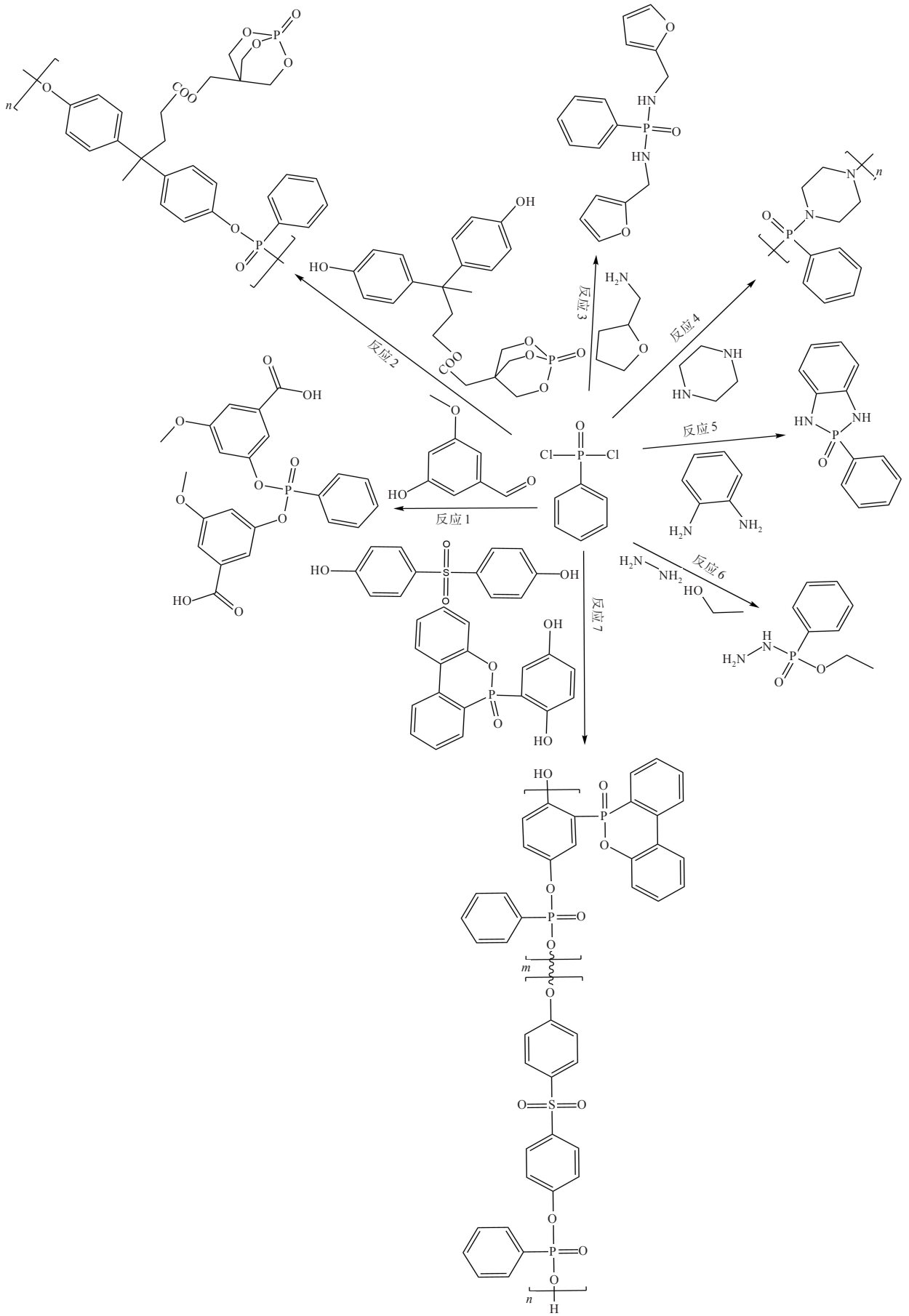


图1　BPOD类阻燃剂的合成

Fig. 1　Synthesis of BPOD flame retardants

状多官能团阻燃剂(FRPOL)(如图1反应5所示),将其加入EP和聚氨酯(polyurethane, PU)涂料体系中。通过实验证明,该涂层中的热性能和力学性能都很好。

1.3 与羟基、氨基分步取代

BPOD中2个P—Cl键除了同时被氨基或者羟基取代,还可以进行分步取代。如Jiang等[23]以BPOD为原料,通过醇解、肼解反应合成了一种含磷阻燃剂——苯基膦酸类化合物(EHPP)(如图1反应6所示),并将其引入到乙烯-醋酸乙烯共聚物中以改善其阻燃性能。又如Hamciuc等[11]以BPOD、4,4′-二羟基二苯砜和2-(6-氧代-6H-二苯并)-1,4-苯二酚为原料,合成了一种新型的聚膦酸脂(PSFR)(如图1反应7所示),并将其运用于EP阻燃中。实验证明,EHPP和PSFR都可以有效提高高分子材料的阻燃性能。

2 六氯环三磷腈基阻燃剂

六氯环三磷腈(phosphonitrilic chloride trimer, HCCP)是一种环状聚磷腈,具有稳定的环,其磷—氮键长度约为1.58 nm,比典型的单键长度(1.77 nm)要短[24],因此与芳香族化合物相似,环三磷腈的对称性类似于苯的对称性。同时,HCCP的P—Cl键非常活泼,可以和水、胺和醇等不同的亲核试剂发生反应,从而取代1个或多个氯原子,形成新的化合物[25]。根据该特点,研究者常常设

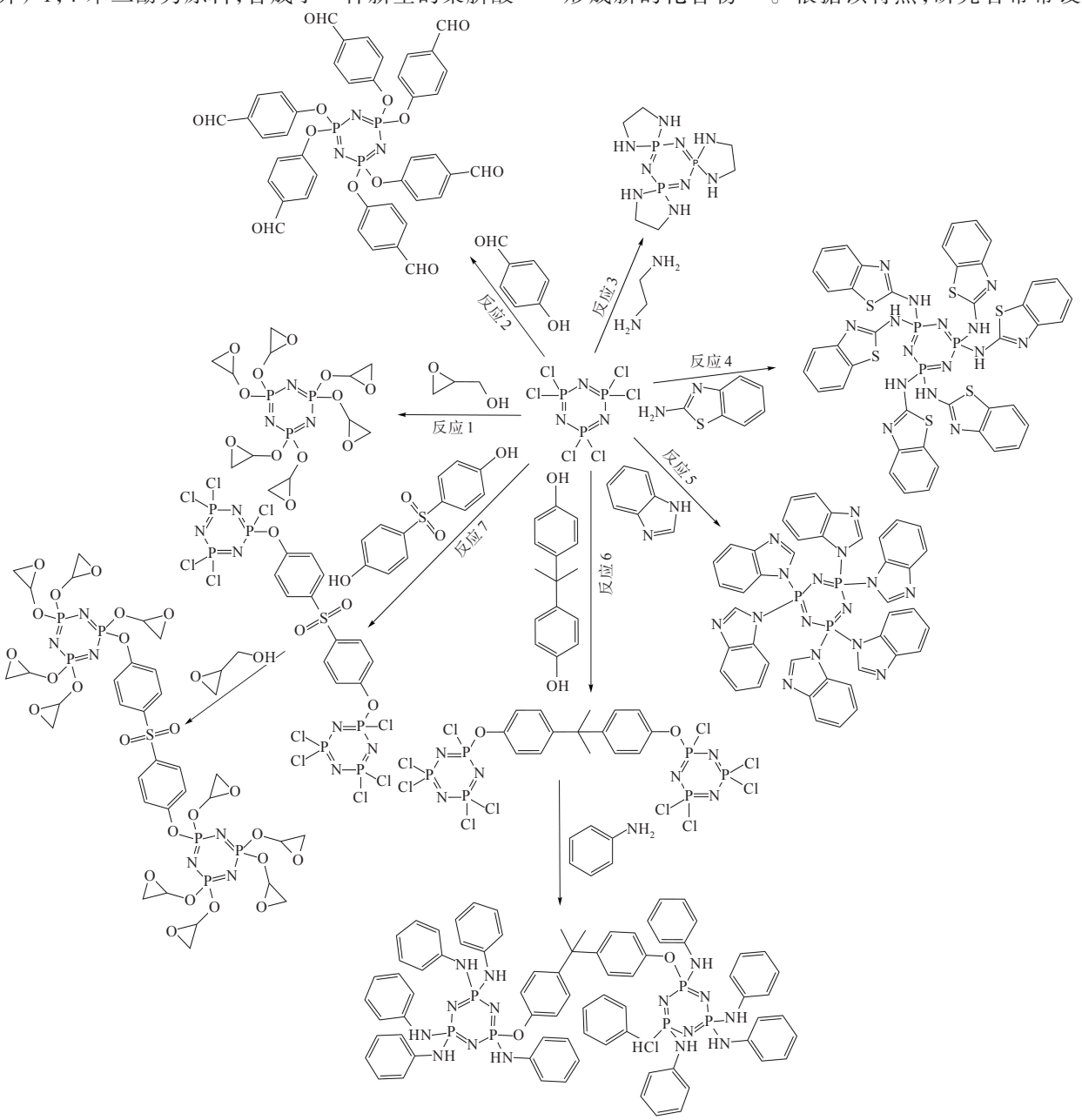


图2 HCCP类阻燃剂的合成

Fig. 2 Synthesis of HCCP flame retardants

计出许多基于HCCP表面改性的定制化合物，可广泛用于阻燃[26]、电池[27-28]、催化[29]等不同领域。

2.1　与羟基反应

与缩水甘油反应[24]，合成了新型阻燃剂HGCTP，如图2反应1所示。该反应是在一步反应中进行的，包括缩水甘油羟基去质子化生成亲核基团，然后进行亲核取代，导致HCCP的氯代，缩合产物HGCP。同时，HGCP还可作为制备复合材料的前驱体。将HGCP与亚甲基二苯胺（4，4'-methylenedianiline，MDA）固化剂进行交联。以丙二醛为硬化剂的HGCP形成坚韧、坚硬、不溶、不熔的薄膜。HGCP具有良好的高温热稳定性和优异的阻燃性能。差示扫描量热仪（differential scanning calorimeter，DSC）分析结果表明，DGEBA-20%HGCP-MDA热固性树脂的玻璃化转变温度（glass transition temperature，T_g）从77 ℃提高到93 ℃。

与对羟基苯甲醛反应，经亲核取代成醛，合成了重要中间体六（4-醛基苯氧基）环三磷腈[hexakis（4-aldehyde phenoxy）cyclotriphosphazene，PN-CHO]，如图2反应2所示。因为醛基既可以被还原成羟基，又可以被氧化成羧基，因此，以PN-CHO为中间体合成的阻燃剂很多。先将PN-CHO进行还原，Yu等[30]就利用生成的六（4-羟基苯氧基）环三磷腈进行酯化反应合成了新型阻燃剂HBP，并将其运用于EP中。结果表明，与纯EP相比，加入质量分数为7%的HBP后，HBP/EP复合材料的最大释热速率、总释热和总烟产量分别降低了35.9%、21.6%和27.3%。同时，EP复合材料的LOI从24.6%提高到27.7%，UL-94测试达到V-1级。

其次，PN-CHO可以进行氧化，如Wang等[31]利用氧化生成六（4-羧基苯氧基）环三磷腈与3-己内酰胺进行开环聚合反应，合成了一种具有六官能团的星形支化尼龙6。实验结果表明，星形支化尼龙6具有更低的相对黏度、更高的溶体流动速率，力学性能和相对分子质量基本保持不变，并且随着相对分子质量的增加，星形支化尼龙6的剪切黏度越来越小，在工业生产过程中极大降低了成本。

当然，PN-CHO也可以直接用作阻燃剂，与其他物质进行复配，从而达到协同阻燃的目的。Zhang等[32]将PN-CHO接枝到剥离的高岭土上，制备了新型阻燃剂（K-HAPCP），使其在聚丁二酸丁二醇酯[poly（butylene succinate），PBS]中进行协同阻燃。与纯PBS相比，含有质量分数22%膨胀型阻燃剂和质量分数3%K-HAPCP的PBS样品，不仅UL-94测试通过V-0评级，而且LOI值最高可达40.3%，PBS材料的严重滴漏现象也得到了彻底的抑制。

2.2　与氨基反应

与乙二胺反应，生成一种三螺环三磷腈的前驱体TEDCP（如图2反应3所示），从而制备了一种新型的基于磷腈-环矩阵的网络结构，为后续阻燃剂的开发提供更多结构的可能性。如Liu等[33]利用TEDCP和双酚A二缩水甘油醚反应，制备了基于磷腈-环矩阵网络的环氧热固性体系。通过动态的傅里叶红外光谱仪和DSC扫描结果可知，TEDCP发生了良好的交联反应，所得的热固性树脂不仅比传统的双酚A二缩水甘油醚具有更好的热稳定性，而且还具有优良的阻燃性能，具有UL-94 V-0自熄火等级。

HCCP与氨基苯并噻唑反应合成新型阻燃剂ABCP（如图2反应4所示）[34]，以及与苯并咪唑反应生成新型阻燃剂BICP（如图2反应5所示）[35]。这两种阻燃剂分别加入EP中进行阻燃，实验结果表明，无论是ABCP还是BICP，都能提高EP复合材料的阻燃性能，LOI值大于30%，都能通过UL94 V-0评级。

2.3　与羟基、氨基分步反应

HCCP除了分别和羟基、氨基发生全取代以外，还能进行分步取代，即先和氨基反应生成一取代物，再和羟基发生反应，生成目的产物。如Liu等[36]采用两步合成法合成了一种新型无卤反应型阻燃剂PN-EPC（如图2反应6所示）。并将其运用于EP中进行热固化行为研究。实验表明EP复合材料的T_g有了显著的提高，同时获得了良好的热稳定性和较高的炭产率。又如Liang等[37]合成了一种新型桥联环三磷腈阻燃剂BPS-BPP（如图2反应7所示），将其引入EP（双酚A型二缩水甘油醚）体系。通过实验表明，BPS-BPP的加入，提高了EP复合材料的T_g，并且LOI值提高到29.7%，通过了UL-94V-1评级，总热释放量、总烟释放量值均有明显下降。

3　9，10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲基阻燃剂

9，10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（9，10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene，DOPO），作为一种重要的有机磷阻燃剂中间体，以其官能化、结构多样化和优异的阻燃活性引起了人们的广泛关注。DOPO分子中具有的联苯环和菲环结构，不仅可以增加聚合物的刚性，使其热稳定性增

加。另外,联苯环所具有的共轭效应,还可以分散一些基团的电子云密度,从而减低DOPO及衍生物的吸湿性和水解性[38-39]。DOPO含有的P—H具有很高的活性,可以和环氧基、双键、羰基等多种基团发生反应,从而设计出DOPO类阻燃剂[17]。DOPO及其衍生物合成的阻燃剂具有高效、无卤、无烟、无毒、不迁移、阻燃性能持久等特点,因为它们能在聚合物表面形成磷酸,促进聚合物表面碳层的形成,防止燃烧过程中从燃烧部分到内部未燃烧部分的物质和能量交换,因此,在EP、PU、PLA等材料中得到了广泛的应用[40]。

3.1 与羰基反应

因为DOPO的P—Cl键非常活泼,可以和碳氧双键发生反应。因此,DOPO可以与醛基、酮基等含有C=O发生反应,设计出新的阻燃剂分子。如Liu等[41]以对羟基苯甲醛和DOPO为原料,通过简单的加成反应合成了一种新型阻燃剂DOPO-PN(如图3反应1所示)。结果表明,加入DOPO-PN的EP具有较高的T_g、良好的热稳定性和良好的阻燃性能,LOI值最低为26%,并通过了UL 94V-0测试。

3.2 与碳碳双键反应

高琨[42]以衣康酸和DOPO为原料(如图3反应2所示),制备了目标产物DOPO-ITA。使用DOPO-ITA为扩链剂,与聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene glycol terephthalate, PET)反应可以增大PET的特性黏度,特性黏度增加0.14 dl/g,说

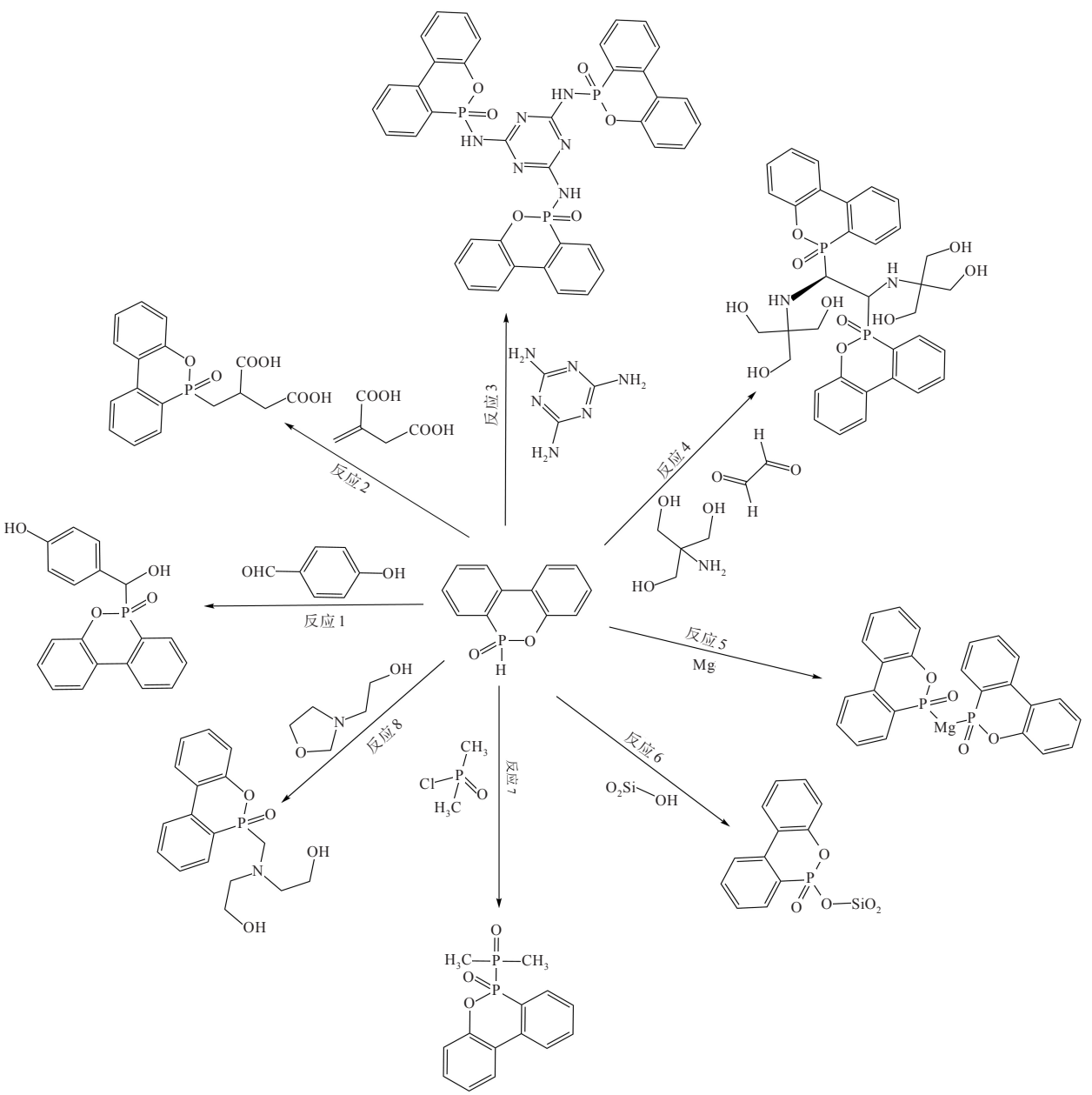


图3 DOPO类阻燃剂的合成

Fig. 3 Synthesis of DOPO flame retardants

明了DOPO-ITA对PET有很好的增黏效果，从而扩大了PET的适用范围。

3.3　与氨基反应

Yan等[43]利用三聚氰胺和DOPO为原料，合成了一种新型DOPO类阻燃剂DOPO-M（如图3反应3所示）。将DOPO-M与EP共混，制备了EP复合材料。结果表明，当磷质量分数为2.57%时，EP复合材料具有良好的阻燃性能，通过了UL-94的V-0级阻燃，LOI为29.3%。并且DOPO-M明显促进了更坚固的富磷封闭炭层的形成，从而改善了基质在燃烧过程中的阻燃性能。

3.4　与碳氮双键反应

Tan等[38]利用三羟基甲基甲胺、乙二醛与DOPO反应（如图3反应4所示），设计了一种新型DOPO衍生多爪反应型阻燃剂DMCFR，并用于织物的阻燃性能测试。结果表明，含有DMCFR的织物LOI值高达33%，热释放速率峰值和总热释放量比对照样品分别降低了90.6%和65.5%。在空气和氮气气氛下，处理样品的残炭率分别高达9.15%和42.50%，远高于原始样品。

3.5　与金属反应

Liu等[44]将镁元素通过化学键连接到DOPO结构中，得到一种新型的阻燃剂DOPO-Mg（如图3反应5所示），并用于聚异氰尿酸酯/聚氨酯（polyisocyanurate-polyurethane，PIR-PUR）的阻燃中。实验结果表明，含有DOPO-Mg的PIR-PUR可有效抑制可燃气体的生成，促进聚合物脱水成炭，并且阻燃剂的加入，可以有效地在焦炭表面形成球状物质，阻碍凝聚相中的火焰和能量传递。

3.6　与二氧化硅反应

Li等[45]通过一步法成功合成了一种新型的阻燃复合材料DOPO-SiO_2（如图3反应6所示），并与磷氮阻燃剂进行复配，将其运用到尼龙6（polyamide 6，PA6）的阻燃中。其中，PA6/OP1314/DOPO-SiO_2达到了UL 94 V-0等级，LOI值为31%。与纯PA6相比，PA6的最大分解失重率显著降低，残炭量增加到11.6%。磷氮阻燃剂与DOPO-SiO_2复合形成能够形成致密的焦炭，并且使整个体系的复黏度显著增加，有利于防止滴落现象的发生。

3.7　与卤素反应

Kim等[46]以二甲基膦酰氯和DOPO为原料，合成了一种新的有机磷系阻燃剂ODOPM-DM（如图3反应7所示），将其作为ABS的阻燃剂。结果表明，阻燃剂质量分数为27.5%的复合材料达到了V-0评级，并且没有观察到烟雾的排放。

3.8　与环氧基反应

Wang等[47]通过实验室自制的2-（恶唑烷-3-基）乙醇与DOPO反应（如图3反应8所示），合成了一种新的阻燃剂（DOPO-DAM），并运用水性聚氨酯（water polyurethane，WPU）阻燃。结果表明，DOPO-DAM接枝到WPU中后，复合材料的热稳定性略有下降。然而，DOPO-DAM的加入降低了WPU的总热释放量、生烟速率和总烟释放量等，从而显著提高了WPU的阻燃性能。

4　展　望

目前，磷系阻燃剂在实际应用过程中主要存在两个问题：

（1）磷系阻燃剂的工业化程度较低，特别是一些新型的磷系阻燃剂大部分都处于实验室研究阶段，无法实现工业化生产，其主要原因是本身的生产成本和生产效率无法达到工业生产的要求；

（2）磷系阻燃剂的阻燃性能与其含磷量、基材的选择等因素有关。一般，小分子阻燃剂的含磷量高，但会出现相容性差，力学性能明显下降等问题，而大分子阻燃剂含磷量低，对高分子材料的阻燃效果不够明显。

对此，想要实现新型阻燃剂含磷量高、相容性好可以从两方面考虑：一方面，从合成方面而言，以HCCP、DOPO等本身含磷量较高的物质为原料，合成新的磷系阻燃剂。另一方面，在基材的选择上，可以选择EP、PU等含有极性基团的高分子材料为基材，其原因是，磷系阻燃剂含有极性基团，而常见的高分子材料（如聚丙烯等）不含有极性基团，因此，两者的相容性不好，会出现力学性质明显下降的情况。因此在选择基材时，可以选择含有极性基团的高分子材料，如EP和PU等。随着环保理念的深入人心，人们对阻燃剂的要求已经从强调阻燃性能转变为环保、高效、低烟、低毒。而依据我国得天独厚的矿产资源，未来磷系阻燃剂的发展必然具有广阔前景。

参考文献

[1] 祝亮，舒亦婷，彭永利. 聚醚胺原位增韧环氧/酸酐体系的研究[J]. 武汉工程大学学报，2022，44(4)：417-421.

[2] 钱立军. 现代阻燃材料与技术[M]. 北京：化学工业出版社，2021.

[3] 张权，董广峰，马鸣杨，等. 碱式氯化镁晶须的制备及其生长机理研究[J]. 武汉工程大学学报，2023，45(3)：256-261.

[4] 字春光，苏友波，包立，等. 我国磷石膏资源化利用

现状及对策建议[J]. 安徽农业科学, 2018,46(5): 73-76.

[5] VELENCOSO M M, BATTIG A, MARKWART J C, et al. Molekulare Brandbekämpfung-mie moderne Phosphorchemie sur Lösung der Flammschutzaufgabe beitragen mann[J]. Angewandte Chemie, 2018, 130(33): 10608-10626.

[6] XU F, ZHANG G X, WANG P, et al. A novel ε-polylysine-derived durable phosphorus-nitrogen-based flame retardant for cotton fabrics[J]. Cellulose, 2021, 28(6): 3807-3822.

[7] WANG X Y, WANG J M, ZHAO W, et al. Effects of flame retardants containing P—O—C and P—C structures on the flame retardant properties of epoxy resin[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2023, 34(3): 1046-1058.

[8] LIU J, DONG C H, ZHANG Z, et al. Multifunctional flame-retarded and hydrophobic cotton fabrics modified with a cyclic phosphorus/polysiloxane copolymer[J]. Cellulose, 2020,27(6): 3531-3549.

[9] 宋远超,陈国文,姚慧玲,等. 硅系阻燃剂作用机理及应用进展[J]. 有机硅材料,2018,32(6): 496-500.

[10] QIU S, WANG X, YU B, et al. Flame-retardant-wrapped polyphosphazene nanotubes: a novel strategy for enhancing the flame retardancy and smoke toxicity suppression of epoxy resins[J]. Journal of Hazardous Materials,2017,325: 327-339.

[11] HAMCIUC C, VLAD BUBULAC T, SERBEZEANU D, et al. Eco-friendly flame retardant epoxy nanocomposites based on polyphosphonate and halloysite nanotubes[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2023,29(1): 29-40.

[12] LIU H, DU Y, LEI S H, et al. Flame-retardant activity of modified boron nitride nanosheets to cotton[J]. Textile Research Journal,2020,90(5/6):512-522.

[13] 郝聃, 王锐, 王文庆. 硼系阻燃剂在高聚物阻燃中的应用研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2021,37(5): 115-123.

[14] 朱丽君, 陈金芳. 有机磷系阻燃剂文献计量学分析[J]. 武汉工程大学学报, 2012,34(7): 75-78.

[15] 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.

[16] 刘仿军, 武菊, 李亮, 等. 六苯氧基环三磷腈的合成及其阻燃应用[J]. 武汉工程大学学报, 2013,35(4): 48-51.

[17] 王承慧, 张英强, 杨晨熙, 等. 含DOPO阻燃环氧树脂的研究进展[J]. 应用技术学报, 2022,22(4): 321-325, 352.

[18] MA T T, LI L P, MEI C T, et al. Synthesis of a vanillin-based curing agent and its application in wood to improve dimensional stability and flame retardancy[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2022,33(10): 3249-3262.

[19] JING J, ZHANG Y, TANG X L, et al. Synthesis of a highly efficient phosphorus-containing flame retardant utilizing plant-derived diphenolic acids and its application in polyactic acid[J]. RSC Advances, 2016,6(54): 49019-49027.

[20] HU X, WANG B T, GUO Z H, et al. Roles of phosphoramide derivatives in flame retardancy, thermal degradation and crystallization behaviors of polyactic acid[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022,219: 558-570.

[21] ZHU Z M, WANG L X, DONG L P. Influence of a novel P/N-containing oligomer on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame-retardant epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019,162: 129-137.

[22] ARORA S, MESTRY S, NAIK D, et al. O-phenylenediamine-derived phosphorus-based cyclic flame retardant for epoxy and polyurethane systems[J]. Polymer Bulletin, 2020,77(6): 3185-3205.

[23] JIANG J W, GUO R F, SHEN H F, et al. Phosphine oxide for reducing flammability of ethylene-vinyl-acetate copolymer[J]. e-Polymers, 2021, 21(1): 299-308.

[24] LUBCZAK J, LUBCZAK R. Oligoetherols and polyurethane foams based on acyclotriphosphazene of reduced flammability[J]. Macromolecular Research, 2023,31(5): 455-468.

[25] DAGDAG O, BACHIRI A E, HAMED O, et al. Dendrimeric epoxy resins based on hexachlorocyclotriphosphazene as a reactive flame retardant polymeric materials: a review[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2021,31(8): 3240-3261.

[26] AFSHARI M, DINARI M. Improving the reaction-to-fire properties of thermoplastic polyurethane by new phosphazene-triazinyl-based covalent organic framework[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022,14(43): 49003-49013.

[27] VEDACHALAM S, SEKAR P, NITHYA C, et al. Dopant-free main group elements supported covalent organic-inorganic hybrid conducting polymer for sodium-ion battery application[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022,5(1): 557-566.

[28] KANG H, BUI T T, YUN B, et al. Phosphazene based LATP precursor for a CEI coating layer on high voltage $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode with improved cycling durability[J]. Materials Chemistry and Physics,

2022，290：126492.

[29] PIRI M，HERAVI M M，ELHAMPOUR A，et al. Silver nanoparticles supported on P，Se-cooped g-C_3N_4 nanosheet as a novel heterogeneous catalyst for reduction of nitroaromatics to their corresponding amines［J］. Journal of Molecular Structure，2021，1242：130646.

[30] YU H L，TIAN L，ZHU Y X，et al. Effect of cyclophosphazene nucleated hyperbranched polyester on flame retardancy and mechanical properties of epoxy resins［J］. Journal of Applied Polymer Science，2022，139(25)：e52404.

[31] WANG C H，HU F，YANG K J，et al. Synthesis and properties of star-branched nylon 6 with hexafunctional acyclotriphosphazene core［J］. RSC Advances，2015，5(107)：88382-88391.

[32] ZHANG S，LI Y C，GUO J，et al. Preparation of hexakis (4-aldehyde phenoxy) acyclotriphosphazene grafted kaolinite and its synergistic fire resistance in poly (butylene succinate)［J］. Polymer Composites，2019，41(3)：1024-1035.

[33] LIU H，WANG X D，WU D Z. Preparation，isothermal kinetics，and performance of a novel epoxy thermosetting system based on phosphazene-cyclomatrix network for halogen-free flame retardancy and high thermal stability［J］. Thermochimica Acta，2015，607：60-73.

[34] CHENG J W，WANG J，YANG S，et al. Aminobenzothiazole-substituted acyclotriphosphazene derivative as reactive flame retardant for epoxy resin［J］. Reactive and Functional Polymers，2020，146：104412.

[35] CHENG J W，WANG J，YANG S，et al. Benzimidazolyl-substituted acyclotriphosphazene derivative as latent flame-retardant curing agent for one-component epoxy resin system with excellent comprehensive performance［J］. Composites Part B：Engineering，2019，177：107440.

[36] LIU H，WANG X D，WU D Z. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems：synthesis，curing behaviors，and flame retardancy［J］. Polymer Degradation and Stability，2014，103：96-112.

[37] LIANG W J，ZHAO B，ZHAO P H，et al. Bisphenol-S bridged penta(anilino)acyclotriphosphazene and its application in epoxy resins：synthesis，thermal degradation，and flame retardancy［J］. Polymer Degradation and Stability，2017，135：140-151.

[38] TAN W，REN Y L，GUO Y B，et al. A novel multi-claw reactive flame retardant derived from DOPO for endowing lyocell fabric with high effective flame retardancy［J］. Cellulose，2022，29(12)：6941-6962.

[39] HU R，HE K B，ZHENG X H，et al. Preparation and properties of flame retardant epoxy resin modified by additive nitrogen-containing POSS-based molecule with eight DOPO units［J］. Journal of Polymer Research，2021，28：195.

[40] SUN Y，WANG Y Z，QING Y B，et al. A DOPO-base schiff derivative used as a flame retardant for polystyrene［J］. Journal of Applied Polymer Science，2020，137(39/40)：49224.

[41] LIU Y L. Flame-retardant epoxy resins from novel phosphorus-containing novolac［J］. Polymer，2001，42(8)：3445-3454.

[42] 高琨. PET回收料的改性研究［D］. 北京：北京工商大学，2010.

[43] YAN Y N，LIANG B. Flame-retardant behavior and mechanism of a DOPO-based phosphorus-nitrogen flame retardant in epoxy resin［J］. High Performance Polymers，2018，31(8)：885-892.

[44] LIU Y L，HE J Y，YANG R J. The thermal properties and flame retardancy of 9，10-dihydro-9-oda-10-aphosphaphenanthrene 10-oxide (DOPO) -Mg/polyisocyanurate-polyurethane foam composites［J］. Bulletin of the Chemical Society of Japan，2016，89(7)：779-785.

[45] LI M L，ZHONG Y H，WANG Z，et al. Flame retarding mechanism of polyamide 6 with phosphorus-nitrogen flame retardant and DOPO derivatives［J］. Journal of Applied Polymer Science，2015，133：42932.

[46] KIM W，HOANG D，VOTHI H，et al. Synthesis，flame retardancy，and thermal degradation behaviors of novel organo-phosphorus compounds derived from 9，10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO)［J］. Macromolecular Research，2016，24(1)：66-73.

[47] WANG H，WANG S，DU X S，et al. Synthesis of a novel flame retardant based on DOPO derivatives and its application in waterborne polyurethane［J］. RSC Advances，2019，9(13)：7411-7419.

本文编辑：张　瑞