

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.03.022

1,3,5-苯三甲基膦酸铝的合成及在硬质聚氨酯泡沫中应用

杨旭锋¹, 刘德标², 陈龙²

(1. 吕梁学院, 化学化工系, 山西吕梁 033001; 2. 江苏三吉利化工股份有限公司, 江苏连云港 222066)

摘要: 为提高硬质聚氨酯泡沫(RPUF)的阻燃性能, 避免火灾发生, 制备了一种新型的膦酸铝阻燃剂1,3,5-苯三甲基膦酸铝(APMP)。首先以1,3,5-三甲苯和N-溴代丁二酰亚胺(NBS)为原料, 通过自由基反应制备得到中间体1,3,5-三(溴甲基)苯(I), 随后该中间体I与亚磷酸三乙酯反应得到1,3,5-苯三甲基膦酸乙酯(II), 中间体II依次通过水解反应和复分解反应得到1,3,5-苯三甲基膦酸(III)和目标产物APMP。采用核磁氢谱、单晶衍射、电感耦合等离子体原子发射和粒度分析等手段对中间体和目标产物结构进行了表征, 并得出了各反应的最佳条件, 在该条件下APMP的总收率为61.6%。通过极限氧指数(LOI)测定仪和万能试验机等对RPUF的阻燃和力学性能进行测试。结果表明, APMP能够有效提高RPUF的阻燃性能, 当APMP质量分数为20%(以聚醚多元醇的质量为基准), RPUF的LOI高达29.3%, UL-94垂直燃烧为V-0级, 且材料的力学性能保持良好。

关键词: 1,3,5-三(溴甲基)苯; 阻燃剂; 膦酸铝; 硬质聚氨酯泡沫; 极限氧指数

中图分类号: TQ265.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)03-0136-06

Synthesis of Aluminum 1,3,5-Phenyltrimethylphosphonate and Its Application on Rigid PUR Foams

Yang Xufeng¹, Liu Debiao², Chen Long²

(1. Department of Chemistry & Chemical Engineering, Lyuliang University, Lyuliang 033001, China;

2. Jiangsu Sanjili Chemical Co., Ltd., Lianyungang 222066, China)

Abstract : Aluminum 1,3,5-phenyltrimethylphosphonate (APMP), a novel aluminum phosphonate flame retardant, was synthesized and used to improve the flame retardancy of rigid polyurethane foams (RPUF) and avoid fire. 1,3,5-tris(bromomethyl) benzene (I) was firstly prepared using mesitylene and N-bromosuccinimide (NBS) as raw materials through radical reaction. Subsequently, the intermediate I and triethyl phosphite further reacted to obtain 1,3,5-phenyltrimethylphosphonate ethyl ester (II), which was then hydrolyzed to give the 1,3,5-phenyltrimethylphosphonic acid (III). The compound III was allowed to react with aluminum sulfate octadecanhydrous to provide the target product APMP. The intermediates and target product were characterized by nuclear magnetic resonance, single crystal X-ray diffraction, ICP and particle size analysis, and the optimal conditions for all reactions were obtained. Under these conditions, the total yield of the APMP is 61.6%. The flame retardancy and mechanical properties of RPUF were tested by limiting oxygen index (LOI) meter and universal testing machine. The experimental results show that the flame retardancy of RPUF can be effectively improved by APMP. When the amount of flame retardant in the prepared sample is 20% (based on the mass of polyether polyols), the sample passed the V-0 rating in UL 94 and the LOI is up to 29.3%. Whats more, the mechanical properties of material is well maintained.

Keywords : 1,3,5-tris(bromomethyl) benzene ; flame retardant ; aluminum phosphonate ; rigid polyurethane foam ; limiting oxygen index

硬质聚氨酯泡沫(RPUF)是由多元醇和异氰酸酯等原料加聚而成的高分子材料, 具有质轻、隔热、防腐、耐磨和抗震等优良性能, 是目前建筑行业最

受欢迎的有机保温材料之一^[1-3]。然而, 纯聚氨酯极

基金项目: 山西省高等学校科技创新项目(2021L568), 校级教学改革创新项目(XJGZ202204)

通信作者: 杨旭锋, 博士, 副教授, 主要从事阻燃剂的绿色合成及应用研究

收稿日期: 2023-01-26

引用格式: 杨旭锋, 刘德标, 陈龙. 1,3,5-苯三甲基膦酸铝的合成及在硬质聚氨酯泡沫中应用[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(3): 136-141.

Yang Xufeng, Liu Debiao, Chen Long. Synthesis of aluminum 1,3,5-phenyltrimethylphosphonate and its application on rigid PUR foams[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(3): 136-141.

易燃烧,且燃烧时释放大量有毒烟雾,给人民的生命、财产安全带来极大威胁^[4-6]。因此,聚氨酯材料的阻燃改性不仅是科研工作者急需解决的关键技术问题,而且是关乎民生安全的重要科学问题。

目前,提高RPUF材料阻燃性能的方法主要有两种:一是采用含阻燃元素(氯、溴、磷等)的多元醇为原料制备反应型阻燃RPUF^[7-9];二是通过机械混合法将阻燃剂分散到RPUF中,实现材料的阻燃^[10-12]。其中方法二操作简便、易于工业化,是目前聚氨酯材料最为常用的阻燃手段。

膦酸铝类化合物是有机磷系阻燃剂的重要品种,由于其结构中富含P—C键,热稳定性高、耐水解性强,且Al元素具有较好的抑烟性能,能够有效降低材料燃烧过程中有毒烟雾的伤害,被广泛应用于环氧树脂^[13-14]、聚酰胺6^[15-16]、聚对苯二甲酸乙二酯^[17]和聚对苯二甲酸丁二酯^[18]等高分子材料的阻燃改性。目前市场上使用的膦酸铝阻燃剂主要以烷基次膦酸铝为主,该类化合物虽然阻燃效率高,但制备条件苛刻,产率低,目前我国仍主要依赖进口,价格较为昂贵^[19-20]。因此,开发工艺简便、成本低廉的膦酸铝阻燃剂,不仅能够有效缓解国内阻燃市场的供需矛盾,而且有利于推动我国阻燃行业的迅猛发展。

基于上述考虑,笔者以1,3,5-三甲苯和N-溴代丁二酰亚胺(NBS)为原料,依次通过自由基取代反应、阿尔布佐夫反应、水解反应和复分解反应,制备得到1,3,5-苯三甲基膦酸铝阻燃剂(APMP)。该化合物制备工艺简便,总收率高达61.6%,且P含量高(22.77%),阻燃效果好。当APMP质量分数为20%时,可使RPUF的极限氧指数(LOI)达到29.3%,垂直燃烧达到UL94 V-0级别。

1 实验部分

1.1 主要原材料

1,3,5-三甲苯、NBS、苯、多亚甲基多苯基多异氰酸酯:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

过氧化苯甲酰、亚磷酸三乙酯:分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;

硫酸铝、无水硫酸钠、氯化钠,二月桂酸二丁基锡,三乙烯二胺,聚醚多元醇:分析纯,上海安耐吉化学有限公司;

正己烷:分析纯,上海麦克林生化科技有限公

司;

甲醇、乙醇、乙酸乙酯、石油醚、二氯甲烷,丙三醇:分析纯,南京化学试剂股份有限公司。

1.2 仪器及设备

全自动熔点仪:MP420型,海能未来技术集团股份有限公司;

磁力搅拌器:RET control-visc型,德国IKA公司;

核磁共振波谱仪:AVANCE NEO型,400 MHz,德国Bruker公司;

电感耦合等离子(ICP)原子发射光谱仪:ICAP7400型,美国赛默飞世尔科技公司;

LOI测定仪:JF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;

水平垂直燃烧测定仪:CZF-5型,南京市江宁区分析仪器厂;

万能力学试验机:CMT-5504型,深圳新三思材料检查有限公司;

激光粒度分布仪:HYL-1076型,丹东市恒宇仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) 1,3,5-三(溴甲基)苯(I)的合成。

1,3,5-三(溴甲基)苯(I)的合成路线如图1所示。室温下,将1,3,5-三甲苯(3.6 g, 30 mmol)、NBS(16.5 g, 90 mmol)、过氧化苯甲酰(0.17 g, 0.7 mmol)和100 mL苯依次加入250 mL的三口烧瓶,随后在磁力搅拌下缓慢加热至回流(80 °C),起初反应自身放热即可保持反应液沸腾,当溶液停止自发沸腾时,将反应液继续加热约1 h, TLC监控[V(石油醚):V(乙酸乙酯)=10:1]反应结束,冷却、过滤,滤液依次用蒸馏水、饱和氯化钠洗涤,无水硫酸钠干燥,浓缩后,析出浅黄色块状固体。该粗产品用乙醇和正己烷(体积比1:1)的混合液重结晶得8.8 g白色针状晶体I,收率82.3%,¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)化学位移 δ =7.38 (3H, s, Ar—H), δ =4.48 (6H, s, CH₂)。熔点为96~98 °C(文献[21]值97~99 °C)。

(2) 1,3,5-苯三甲基膦酸乙酯(II)的合成。

1,3,5-苯三甲基膦酸乙酯(II)的合成如图2所



图1 1,3,5-三(溴甲基)苯的合成路线

示。室温下,往100 mL的反应瓶中依次加入中间体 I (7.2 g, 20.2 mmol)和亚磷酸三乙酯(35 mL, 202 mmol),随后将反应液在 N_2 气氛下150 °C恒温反应12 h, TLC监控[V (二氯甲烷): V (甲醇)=15:1]反应结束,冷却、减压除去过量的亚磷酸三乙酯,得到10.3 g无色黏性油状物 II, 收率96.3%。

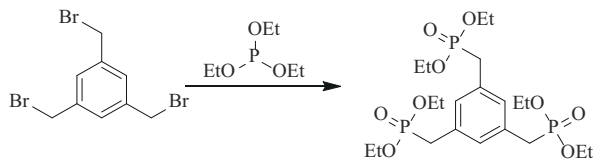


图2 1,3,5-苯三甲基磷酸乙酯的合成路线

(3) 1,3,5-苯三甲基磷酸(III)的合成。

1,3,5-苯三甲基磷酸(III)的合成路线如图3所示。室温下,将上一步制得的中间体 II (6.4 g, 12.1 mmol)和120 mL浓盐酸依次加入250 mL的反应瓶中,110 °C回流反应20 h, TLC监控[V (二氯甲烷): V (甲醇)=8:1]反应结束,冷却、减压除去过量的水和HCl,得到白色固体,用甲醇/水(体积比7:1)混合液重结晶得到3.5 g白色晶块 III, 收率80.6%。熔点:77~78 °C(文献[22]值78~79 °C)。挑选合适的晶体进行X射线单晶测试,结果表明所合成的化合物就是化合物 III。

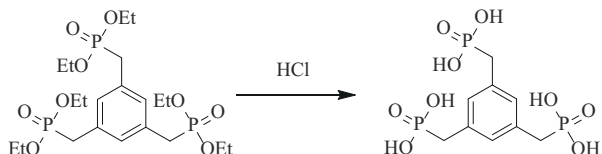


图3 1,3,5-苯三甲基磷酸的合成路线

(4) APMP的合成。

APMP的合成路线如图4所示。中间体 III (3.6 g, 10.0 mmol)溶于20 mL的蒸馏水,十八水硫酸铝(7.33 g, 11 mmol)溶于50 mL的蒸馏水,将上述两种溶液转入250 mL的反应瓶,氢氧化钠稀溶液调节反应液pH至3,随后室温反应3 h,反应液逐渐由无色透明变为白色乳浊液,停止搅拌、抽滤,蒸馏水洗涤(2×40 mL),60 °C真空干燥8 h,得白色粉末3.94 g,收率96.5%。

(5)阻燃硬质聚氨酯泡沫材料的制备。

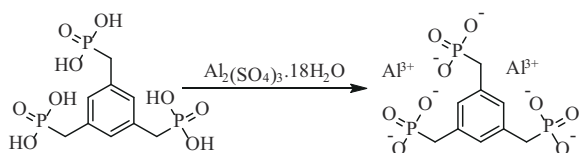


图4 APMP的合成路线

硬质聚氨酯泡沫材料采用一步法发泡制备:将聚醚多元醇(100 g)、二月桂酸二丁基锡(0.8 g)、硅油泡沫稳定剂(1.5 g)、三乙烯二胺(0.5 g)、蒸馏水(2.5 g)、丙三醇(0.8 g)和1,3,5-苯三甲基磷酸铝(5~25 g)加入烧杯中搅拌均匀制得白料,随后加入黑料多亚甲基多苯基多异氰酸酯(100 g),快速搅拌15 s直接转入模具固化25 min,脱模后转入干燥箱在70 °C下熟化8 h,得到阻燃硬质聚氨酯泡沫材料。

1.4 测试与表征

熔点测试:采用海能MP420视频熔点仪测试,升温速率为5 °C/min;

^1H -NMR测试。以0.5 mL氘代氯仿($CDCl_3$)将12 mg样品充分溶解,转移至核磁管进行测试;

LOI测试:按照GB/T 2406.2-2009进行测试,样品尺寸为15 mm×15 mm×100 mm;

UL 94测试:按照GB/T 2408-2008进行测试;样品尺寸为120 mm×13 mm×10 mm;

压缩强度测试。按照GB/T 8813-2008测定,样品尺寸为50 mm×50 mm×50 mm;

晶体测试:挑选大小合适的晶体用XRD仪测试,使用Cu靶扫描,数据依次通过 ω -scan方式收集, SAINT 程序还原, SADABS 吸收校正,最后用 SHLEXL-2014软件解析;

ICP测试:称取0.1 g样品先用少量王水溶解,然后用蒸馏水稀释至 6×10^{-6} 进行测试;

粒径测试:将0.1 g样品加入蒸馏水中(样品浓度0.5%)超声分散20~30 s后进行测试,扫描速度2 000次/s。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

(1) ^1H -NMR分析。

图5为1,3,5-三(溴甲基)苯的 ^1H -NMR图, δ 7.38 (s, 3H)为苯环上三个H的化学位移, δ =4.48 (s, 6H)为亚甲基上六个H的化学位移。结合熔点测

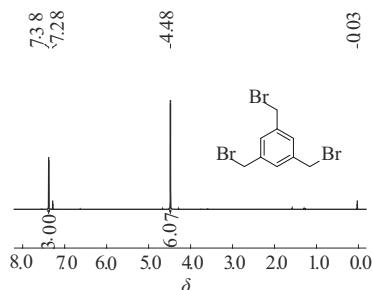


图5 1,3,5-三(溴甲基)苯的 ^1H -NMR谱图

试,可证实该化合物的结构正确。

(2)中间体1,3,5-苯三甲基膦酸的单晶结构分析。

单晶X射线衍射分析显示化合物1,3,5-苯三甲基膦酸属于三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群 ($a=9.130\ 0$, $b=9.323\ 2$, $c=9.522\ 3$, $\alpha=68.001\ 1$, $\beta=67.892\ 9$, $\gamma=84.140\ 7$),1,3,5-苯三甲基膦酸的晶体结构如图6所示。分子中三个 $-\text{CH}_2\text{PO}(\text{HO})_2$ 基团均处于苯环的同一侧,相邻分子通过氢键($\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$)作用相互连接。

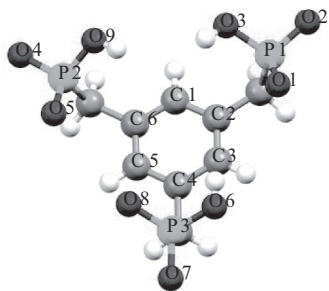


图6 1,3,5-苯三甲基膦酸的晶体结构图

(3) APMP 的 ICP 分析。

通过电感耦合等离子体原子发射光谱仪对目标产物 APMP 进行 P、Al 含量测试,分析结果见表1。由表1可知,1,3,5-苯三甲基膦酸铝的 P、Al 含量实测值分别为 22.71% 和 13.27%,与理论值相差 -0.06% 和 0.05% ,在误差允许范围,说明所合成的化合物即为目标产物 APMP。

表1 APMP 化合物 P、Al 含量分析 %

项目	$W(\text{P})$	$W(\text{Al})$
理论值	22.77	13.22
实测值	22.71	13.27

(4) APMP 的粒径分析。

化合物 APMP 粒径分析如图7所示。中位径 $1.29\ \mu\text{m}$, 体积平均径 $1.31\ \mu\text{m}$, 面积平均径 $1.08\ \mu\text{m}$, 比表面积 $5548.05\ \text{m}^2/\text{m}^3$ 。产品粒径较小,易于在高分子材料中分散,是一种理想的添加型阻燃

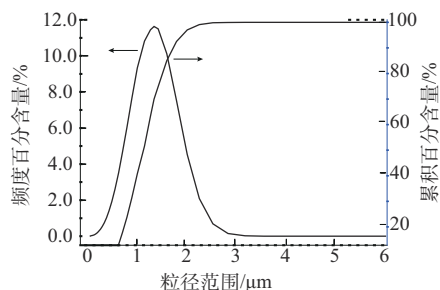


图7 1,3,5-苯三甲基膦酸的粒径分析谱图

剂。

2.2 反应条件的考察

(1)中间体I合成条件分析。

该反应为经典的自由基取代反应,温度、引发剂等因素对产品的收率影响较大,作者选用价格低廉的过氧化苯甲酰为自由基源。温度较低时引发剂裂解受阻,反应难以发生,温度过高时,引发剂分解迅速,反应过于剧烈。多次实验表明,反应温度为 $80\ ^\circ\text{C}$ 时效果最佳。

(2)中间体II合成条件分析。

该反应涉及阿尔布佐夫反应机理,过渡态能垒较高,反应只能在高温下进行,通过控制变量法实验得知: $150\ ^\circ\text{C}$ 为最佳反应温度,此时中间体II收率高达 96.3% 。该反应无须另加溶剂,反应后多余的亚磷酸三乙酯可回收利用,工艺绿色环保,应用前景光明。

(3)中间体III合成条件分析。

该反应主要为磷酸酯的水解,与传统的羧酸酯相比,磷酸酯水解较为困难。笔者选用浓盐酸为溶剂,在回流温度下直接水解,反应效果较好,后处理工艺简便,无须柱层析提纯,易于工业化生产。

(4) APMP 合成条件分析。

该反应为传统的复分解反应,原理简单,工艺路线成熟。溶液 pH 值对产品收率和质量影响较大,溶液 pH 为 4~7 时, Al^{3+} 发生部分水解,溶液中以 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 形式存在,产品中会有 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 和 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3[\text{Al}(\text{OH})_2]_2$ 两种杂质,严重影响产品的纯度。pH 小于 3 时,酸性较强,产品会部分溶解,导致产率较低。因此,该反应的最佳 pH 为 3。

2.3 阻燃剂 APMP 在硬质聚氨酯泡沫材料中应用

不同 APMP 添加量的硬质聚氨酯泡沫材料阻燃性能和力学性能列于表2。由表2可知,化合物 APMP 能够有效改善 RPUF 材料的阻燃性能,当 APMP 质量分数为 5% 时,LOI 就大于 21.0% 。遗憾的是,RPUF 材料力学性能随阻燃剂 APMP 添加量的增大略呈下降趋势,这可能是由于阻燃剂添加量增大后分散性变差,在材料中出现局部团聚,导致材料成分不均一,内部结构形成缺陷,从而影响材料的拉伸强度和压缩强度。当 APMP 质量分数为 20% 时,材料 LOI 高达 29.3% ,垂直燃烧达到 UL 94 V-0 级且拉伸强度和压缩强度也保持良好。

表2 不同APMP添加量的硬质聚氨酯泡沫材料的阻燃性能和力学性能

APMP质量 分数/%	拉伸强度/ MPa	压缩强度/ MPa	LOI/%	UL94
0	0.202	0.206 1	19.5	不通过
5	0.201 5	0.205 6	21.3	不通过
10	0.200 1	0.203 9	23.5	V-2
15	0.198 7	0.202 3	25.2	V-1
20	0.195 8	0.201 4	29.3	V-0
25	0.194 1	0.199 9	31.7	V-0

3 结论

(1)以1,3,5-三甲苯和NBS为原料依次通过自由基取代反应、阿尔布佐夫反应、水解反应和复分解反应制备得到阻燃产品APMP。

(2)化合物P, Al含量高,兼具阻燃和抑烟双重功效,能有效改善RPUF材料的阻燃性能,当APMP质量分数为20%时,材料力学性能保持良好,极限氧指数高达29.3%,同时垂直燃烧达到UL94 V-0级。

(3)该方法原料廉价易得,操作简便,产率较高,总收率为61.6%,易于工业化生产。

参考文献

- [1] 乐亮,刘运学,范兆荣,等.硬质聚氨酯泡沫塑料阻燃技术研究进展[J].合成树脂及塑料,2021,38(4):64-70,75.
Le Liang, Liu Yunxue, Fan Zhaorong, et al. Research progress in flame retardant technology for RPUF[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2021, 38(4):64-70, 75.
- [2] 林绍铃,罗祖获,陈丹青,等.无卤阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料研究进展[J].材料导报,2021,35(1):196-202.
Lin Shaoling, Luo Zuhuo, Chen Danqing, et al. Research progress on halogen-free flame retardant rigid polyurethane foam[J]. Materials Reports, 2021, 35(1):196-202.
- [3] 房晓丹. RPUF阻燃材料在现代建筑工程中的应用[J].塑料助剂, 2021(6):6-8.
Fang Xiaodan. Application of RPUF flame retardant materials in modern construction engineering[J]. Plastics Additives, 2021(6):6-8.
- [4] Shen Mingyuan, Chen Weijun, Kuan Chenfeng, et al. Preparation, characterization of microencapsulated ammonium polyphosphate and its flame retardancy in polyurethane composites[J]. Material Chemistry and Physics, 2016, 173:205-212.
- [5] 李文浩.无机协效剂对硬质聚氨酯导热与阻燃性能的影响[D].哈尔滨:哈尔滨理工大学,2022.
Li Wenhao. Inorganic treatment agent for rigid polyurethane influence of thermal conductivity and flame retardancy[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2022.
- [6] 张佳燕,刘博文,王玉忠,等.聚氨酯泡沫无卤阻燃研究进展[J].高分子学报,2022,53(7):842-855.
Zhang Jiayan, Liu Bowen, Wang Yuzhong, et al. Recent advances in halogen-free flame-retardant polyurethane foams[J]. Acta Polymerica Sinica, 2022, 53(7):842-855.
- [7] Sławomir M, Krzysztof P. 1, 2-Propanediolizobutyl POSS as a co-flame retardant for rigid polyurethane foams[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 134(2):1351-1358.
- [8] Zhu Heng, Xu Shuai. Preparation and fire behavior of rigid polyurethane foams synthesized from modified urea-melamine-formaldehyde resins[J]. RSC Advances, 2018, 8(32):17879-17887.
- [9] Yuan Yao, Yang Hongyu, Yu Bin, et al. Phosphorus and nitrogen-containing polyols: synergistic effect on the thermal property and flame retardancy of rigid polyurethane foam composites[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(41):10813-10822.
- [10] 潘飞,王丽媛,马殿普,等.锡酸锌/羟基锡酸锌协同阻燃硬质聚氨酯泡沫的性能[J].塑料工业,2022,50(8):150-157.
Pan Fei, Wang Liyuan, Ma Dianpu, et al. Performance of synergistic flame retardant rigid polyurethane foam with zinc stannate and zinc hydroxystannate[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(8):150-157.
- [11] 刘伟.复配阻燃剂对硬质聚氨酯泡沫塑料阻燃性能的影响[J].工程塑料应用,2016,44(6):110-113.
Liu Wei. Influence of compound flame retardant on flame retardant properties of rigid polyurethane foam[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(6):110-113.
- [12] 程士金,张洪鸣,庞绪富,等.酚化木质素制备及在阻燃硬质聚氨酯泡沫中的应用[J].工程塑料应用,2022,50(5):33-38.
Cheng Shijin, Zhang Hongming, Pang Xufu, et al. Preparation of phenolic lignin and its application on flame retardant rigid polyurethane foam[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(5):33-38.
- [13] 胡权.高磷含量有机次膦酸盐的合成及其阻燃性能研究[D].武汉:江汉大学,2017.
Hu Quan. Synthesis of organic phosphinate salt with high phosphorous content and study on flame-retardant properties[D]. Wuhan: Jiangnan University, 2017.
- [14] 林羿成.二乙基次膦酸铝的合成及阻燃环氧树脂复合材料的阻燃机理研究[D].成都:西华大学,2016.
Lin Yicheng. Study on synthesis of aluminum diethylphosphinate and flame retardant mechanism of flame-retarded epoxy resin[D]. Chengdu: Xihua University, 2016.
- [15] 杨正,王振华,鲁世科,等.硼酸锌协效二乙基次膦酸铝阻燃PA6[J].中国塑料,2022,36(1):120-127.

- Yang Zheng, Wang Zhenhua, Lu Shike, et al. Synergistic effect of zinc borate and aluminum diethylphosphinate on flame retardancy of PA6[J]. *China Plastics*, 2022, 36(1):120–127.
- [16] 刘述梅,夏巍,朱睿哲,等.三聚氰胺亚锡磷酸盐玻璃协效二乙基次膦酸铝阻燃尼龙6[J].*华南理工大学学报(自然科学版)*, 2019, 47(5):39–47.
- Liu Shumei, Xia Wei, Zhu Ruizhe, et al. Flame-retarded nylon 6 by the synergy of melamine stannous phosphate glass with aluminum diethylphosphinate[J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2019, 47(5):39–47.
- [17] 陈璐,向宇姝,龙丽娟,等.烷基次膦酸铝阻燃剂的合成及其在PET中的应用[J].*工程塑料应用*, 2016, 44(11):105–108, 126.
- Chen Lu, Xiang Yushu, Long Lijuan, et al. Application of aluminium dialkyl phosphinate flame retardant in pet and its synthesis[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(11):105–108, 126.
- [18] 陈佳,荣莉,刘学清,等.一种可熔融的烷基次膦酸复盐阻燃剂的合成及其在PBT中的应用研究[J].*塑料工业*, 2020, 48(2):21–25, 78.
- Chen Jia, Rong Li, Liu Xueqing, et al. Synthesis of a meltable alkylphosphinate double salt flame retardant and its application in PBT[J]. *China Plastics Industry*, 2020, 48(2):21–25, 78.
- [19] 曹琴,邹巍,周宏福.烷基次膦酸铝阻燃剂的研究进展[J].*黄冈师范学院学报*, 2019, 39(3):65–69, 83.
- Cao Qin, Zou wei, Zhou Hongfu. Research progress in aluminum alkyl-phosphinate as flame retardants[J]. *Journal of Huanggang Normal University*, 2019, 39(3):65–69, 83.
- [20] 李胜男.阻燃剂二乙基次膦酸铝的合成及应用研究[D].长春:长春工业大学, 2018.
- Li Shengnan. Synthesis and application of aluminum salts diethyl phosphinic acid as flame retardant[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2018.
- [21] Yang Chaolong, Luo Jianxin, Ma Jianying, et al. Synthesis and photoluminescent properties of four novel trinuclear europium complexes based on two tris- β -diketones ligands[J]. *Dyes and Pigments*, 2012, 92(1):696–704.
- [22] Jerzy Z, Kong Deyuan, Kevin G, et al. Supramolecular networks of polymethylphosphonic acid groups bonded to aromatic platforms: biphenyldiyl-2, 2'-bis(methylphosphonic acid) and benzenetriyl-1, 3, 5-tris(methylphosphonic acid)[J]. *Dalton Transactions*, 2010, 39(45):11 008–11 018.