

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.04.023

含磷杂菲侧基双酚 A 酚醛树脂的合成与应用

蔡标^{1,2,3}, 钱立军^{1,2,3}, 邱勇^{1,2,3}, 赵震^{4,5}

(1. 北京工商大学化学与材料工程学院, 北京 100048; 2. 中国轻工业先进阻燃剂工程技术研究中心, 北京 100048;
3. 石油和化工行业高分子材料无卤阻燃剂工程实验室, 北京 100048; 4. 潍坊市环境友好大分子阻燃材料重点实验室,
山东潍坊 262715; 5. 山东省环境友好大分子阻燃材料工程实验室, 山东潍坊 262715)

摘要: 基于酚醛树脂反应, 以二磷杂菲丙基双酚 A (DDBA) 和甲醛为原料, 合成了一种含磷杂菲侧基的二磷杂菲丙基双酚 A 甲醛树脂 (PDBA)。通过傅里叶变换红外光谱仪、核磁共振氢谱仪和凝胶渗透色谱仪等证明了产物 PDBA 的结构。将 PDBA 和 DDDBA 作为反应型阻燃剂用于环氧树脂 (EP) 阻燃改性, 通过极限氧指数仪、垂直燃烧试验箱、锥形量热仪、热失重分析仪和差式扫描量热仪测试手段, 研究了阻燃 EP 的阻燃性能和热性能。结果表明, 与 DDDBA 相比, 磷杂菲基团聚集程度更高的 PDBA 可赋予 EP 更好的阻燃性能和热性能, 在 PDBA 添加质量分数为 3% 时, EP/PDBA 的极限氧指数可达 32.8%, UL94 垂直燃烧等级达到 V-0 级, 并且燃烧时热释放速率峰值较纯 EP 降低 25.2%, 玻璃化转变温度仅比纯 EP 下降 1℃。PDBA 中磷杂菲基团更高度度的聚集可为阻燃 EP 带来了更高的阻燃效率。

关键词: 磷杂菲; 聚集阻燃效应; 环氧树脂

中图分类号: TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)04-0130-06

Synthesis and Application of Bisphenol A Phenolic Resin with Phosphaphenanthrene Side Groups

Cai Biao^{1,2,3}, Qian Lijun^{1,2,3}, Qiu Yong^{1,2,3}, Zhao Zhen^{4,5}

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;
2. China Light Industry Engineering Technology Research Center of Advanced Flame Retardants, Beijing 100048, China;
3. Petroleum and Chemical Industry Engineering Laboratory of Non-halogen Flame Retardants for Polymers, Beijing 100048, China;
4. Weifang Key Laboratory of Environment Friendly Macromolecular Flame Retardant Materials, Weifang 262715, China;
5. Shandong Environmental Friendly Macromolecular Flame Retardant Material Engineering Laboratory, Weifang 262715, China)

Abstract: Based on the reaction of phenolic resin, a bisphenol A formaldehyde resin with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide group as the side group (PDBA) was synthesized from diphosphaphenanthrene propyl bisphenol A (DDBA) and formaldehyde. The structure of the product PDBA was identified by Fourier transform infrared spectrometer, nuclear magnetic resonance hydrogen spectrometer, and gel permeation chromatography. Then PDBA and DDDBA were used as reactive additives for flame retardant modification of epoxy resin (EP). The flame retardant properties and thermal properties of flame retardant EP were analyzed by limiting oxygen index meter, vertical combustion test chamber, cone calorimeter, thermogravimetric analyzer, and differential scanning calorimeter. The results show that, compared with DDDBA, PDBA with higher aggregation of DOPO group can endow EP with better flame retardant performance and thermal properties. With only 3wt% PDBA loading, the UL94 vertical combustion grade of EP/PDBA reaches V-0 rating with a LOI value of 32.8%, and compared with pure EP, the peak heat release rate and glass transition temperature of EP/PDBA decrease by 25.2% and 1℃ respectively. These results indicate that the higher aggregation of phosphaphenanthrene groups in PDBA brings higher flame-retardant efficiency to EP.

Keywords: phosphaphenanthrene; aggregation flame retardant effect; epoxy resin

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51973006), 北京市自然科学基金项目 (2212027)

通信作者: 钱立军, 博士, 教授, 主要从事环境友好阻燃助剂及其阻燃高分子材料的制备与产业化

收稿日期: 2022-01-12

引用格式: 蔡标, 钱立军, 邱勇, 等. 含磷杂菲侧基双酚 A 酚醛树脂的合成与应用 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(4):130-135.

Cai Biao, Qian Lijun, Qiu Yong, et al. Synthesis and application of bisphenol A phenolic resin with phosphaphenanthrene side groups[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(4):130-135.

近年来,环氧树脂(EP)以其良好的物理力学性能和耐化学腐蚀性能被广泛应用于电子电器、交通运输和航空航天等领域^[1-4]。然而,由于 EP 易燃且难自熄,极大地限制了其在电子电器等对阻燃性能要求较高领域中的使用^[5-8]。因此,对 EP 进行阻燃改性研究十分必要^[9-10]。

目前,针对 EP 的阻燃改性研究越来越多地在 EP 中引入磷系阻燃剂或者阻燃基团,其中以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物为主的磷系阻燃剂应用最为广泛^[11-14]。为制备新型磷杂菲衍生物,研究人员通常在阻燃剂分子结构中同时引入 DOPO 和其他基团,利用阻燃元素或基团间的协同作用来获得更高的阻燃效率^[15-18]。实际上,除了运用元素、组分或者基团间的协同效应获得更高的阻燃效率外,已有的研究表明阻燃分子或者阻燃基团不同的聚集状态也会影响其阻燃效率。例如,在某些情况下,双基阻燃剂分子中阻燃基团呈现簇状聚集时,也能为阻燃材料带来更高的阻燃效率^[19-20]。

为了探索阻燃剂分子中单一阻燃基团聚集状态时其阻燃 EP 的行为规律,以二磷杂菲丙基双酚 A(DDBA)和甲醛为原料,合成了一种含磷杂菲侧基的二磷杂菲丙基双酚 A 甲醛树脂(PDBA),探讨了磷杂菲基团含量基本一致的情况下,磷杂菲阻燃基团聚集程度对阻燃 EP 性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 主要原料

DDBA:自制;

甲醛溶液:质量分数为 37%~40%,福晨(天津)化学试剂有限公司;

四氢呋喃:分析纯,福晨(天津)化学试剂有限公司;

盐酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA):E-51,南通星辰合成材料有限公司;

4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM):纯度 99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

四甲基溴化铵:纯度 99%,河北百灵威超精细材料有限公司。

1.2 主要仪器与设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:iN10MX 型,美国 Nicolet 公司;

核磁共振(NMR)仪:Avance III HD 型,德国

Bruker 公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:Waters 1515 型,美国 Waters 公司;

热失重(TG)分析仪:STA8000 型,美国 Perkin Elmer 公司;

差式扫描量热(DSC)仪:DSC6000 型,美国 Perkin Elmer 公司;

极限氧指数(LOI)仪:1471 型,英国 Concept 仪器公司;

垂直燃烧试验箱:FTT0802 型,英国 FTT 公司;

锥形量热仪:FTT0007 型,英国 FTT 公司。

1.3 阻燃剂 PDBA 的合成

PDBA 的合成反应式如图 1 所示。具体制备流程如下:将 44.45 g (0.06 mol) DDDBA 溶解于 200 mL 四氢呋喃中,搅拌下升温至 60℃,依次加入 6.33 g (0.078 mol) 质量分数 37% 的甲醛溶液和 6.02 g (0.072 mol) 质量分数 37% 的盐酸。在 60℃ 下反应 24 h。反应结束时,通过蒸馏除去 100 mL 四氢呋喃。搅拌下缓慢倒入 300 mL 去离子水,使产物析出。将所得产物再次使用四氢呋喃溶解后用水析出。重复上述过程三至四次。将产物在真空干燥箱中于 180℃ 充分除去水分和四氢呋喃,得到最终产物 PDBA,收率在 90% 以上。

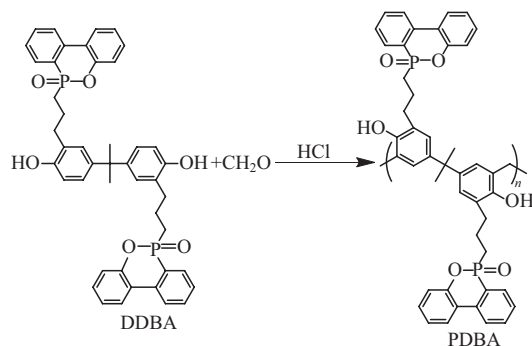


图 1 PDBA 合成反应式

1.4 阻燃 EP 的制备

按照表 1 配方,准确称量各组分质量。在 180℃ 油浴和搅拌条件下,将阻燃剂 PDBA 或 DDDBA 加入 DGEBA 中,待阻燃剂完全溶解后,油浴降温至 140℃,加入四甲基溴化铵(DGEBA 质量的 0.25%)以催化环氧基团与酚羟基之间的反应,保温搅拌 1 h。随后,降温至 105℃,加入固化剂 DDM,搅拌下使其溶解于上述混合物中。之后,将溶解的混合物在 120℃ 的真空烘箱中抽真空 3 min 以除去气泡,然后将其倒入预热的聚四氟乙烯(PTFE)模具

中。最后,将复合物在 120℃ 下预固化 2 h,然后在 170℃ 下固化 4 h,即得阻燃 EP 样品。

表 1 纯 EP 及阻燃 EP 配方

样品	DGEBA/ g	DDM/ g	PDBA/ g	四甲基 溴化铵/g	磷质量 分数/%
纯 EP	100	25.30	0	0	0
EP/PDBA	100	24.79	3.86	0.25	2.47
EP/DDBA	100	24.78	3.86	0.25	2.51

纯 EP 样品的制备流程与阻燃样品一致,只是不添加阻燃剂 PDBA 或 DDDBA 以及反应促进剂四甲基溴化铵。

1.5 性能测试及表征

FTIR 表征:采用溴化钾压片法制样进行测试,波数范围为 400~4000 cm^{-1} ,分辨率为 8 cm^{-1} ,每个样品扫描 32 次。

核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 表征:以氘代二甲基亚砜和氘代氯仿作为溶剂,进行 700 MHz 的 $^1\text{H-NMR}$ 测试。

GPC 测试:以 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 为流动相进行测试,流速为 1 mL/min。

TG 分析:氮气氛围,测试温度区间为 50~600℃,升温速率为 20℃/min。

DSC 测试:氮气氛围,快速升温至 200℃ 并保温 5 min 以消除热历史,接着以 20℃/min 冷却到 40℃ 并保温 5 min,最后以 20℃/min 升温至 240℃。

LOI 测试:依据 ASTM D2863-2017 测试,样品尺寸为 130.0 mm×6.5 mm×3.2 mm。

UL94 垂直燃烧测试:依据 ASTM D3801-2010 测试,样品尺寸为 125.0 mm×12.7 mm×3.2 mm,测试 5 个样品,结果取平均值。

锥形量热测试:依据 ISO 5660-1-2015 测试,辐照功率为 50 kW/m^2 ,样品尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm。

2 结果与讨论

2.1 PDBA 结构表征

反应原料 DDDBA 和终产物 PDBA 的 FTIR 谱图如图 2 所示。

由图 2 可以看出,在 PDBA 谱图中,3229 cm^{-1} 处为酚羟基伸缩振动红外特征吸收峰,3064 cm^{-1} 处为芳环 C—H 特征吸收峰,2962 cm^{-1} 处和 2868 cm^{-1} 处为 —CH₃ 特征吸收峰,2932 cm^{-1} 处为 —CH₂— 特征吸收峰,1607,1595,1583 cm^{-1} 和 1478 cm^{-1} 处为芳环骨架振动吸收峰,1431 cm^{-1} 处

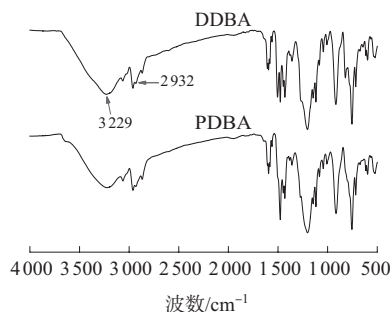


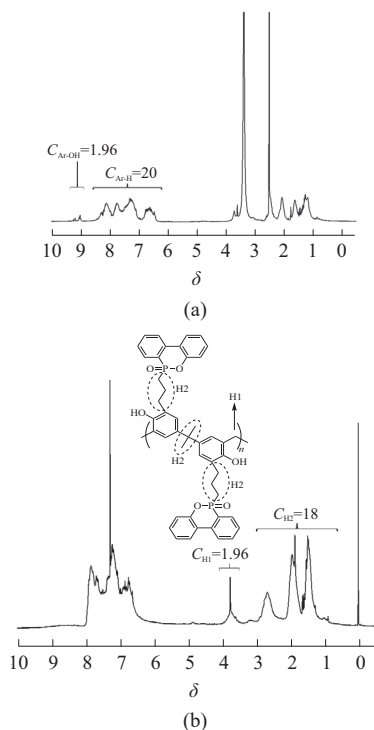
图 2 DDDBA 和 PDBA 的 FTIR 谱图

为 P—C 键特征吸收峰,1203 cm^{-1} 处为 P=O 特征吸收峰,915 cm^{-1} 处为 P—O—C 特征吸收峰,755 cm^{-1} 处为磷杂菲上苯环邻位二取代 C—H 弯曲振动特征吸收峰。

PDBA 是由 DDDBA 与甲醛聚合反应得到的,其单体结构与 DDDBA 非常相似,因此二者的 FTIR 谱图也十分相似。然而,由于亚甲基的引入及聚合后分子结构的改变,PDBA 和 DDDBA 的 FTIR 谱图有细微不同:(1) 亚甲基引入后,与 DDDBA 相比,PDBA 单体结构中亚甲基的数量增加而酚羟基的数量不变,以酚羟基为参照,亚甲基的吸收峰明显增强;(2) PDBA 中 1505 cm^{-1} 处的红外吸收峰消失,其原因可能是聚合后分子偶极矩减弱,导致了苯环骨架振动减弱;(3) 821 cm^{-1} 处为 DDDBA 中苯环三取代特征吸收峰,而 PDBA 中 821 cm^{-1} 处的红外峰吸收消失,这是双酚 A 结构上苯环由三取代变为四取代导致的。以上变化可以初步证明 PDBA 已成功合成。

由于可溶解产物的氘代试剂氘代二甲基亚砜和氘代氯仿的出峰位置与 PDBA 的出峰位置均存在重合部分,故采用两种氘代试剂进行表征。PDBA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 3 所示。

从图 3a 可以看出,化学位移 δ 为 9.01~9.24 对应酚羟基的氢峰, δ 为 8.28~6.44 对应芳环上的氢峰, δ 为 1.26~1.46 为双酚 A 结构中的甲基上的氢峰;从图 3b 可以看出, δ 为 3.74 处为反应生成的桥连亚甲基上的氢峰, δ 为 2.63,1.96,1.87 处为连接磷杂菲基团与双酚 A 结构的丙基上的氢峰。氘代二甲基亚砜中酚羟基上的氢与芳环上的氢的积分面积比 $C_{\text{Ar-OH}} : C_{\text{Ar-H}} = 1.96 : 20$,与理论值 2 : 20 十分接近;而氘代氯仿中反应生成的桥连亚甲基上的氢与 DDDBA 结构中脂肪碳上的氢的积分面积比 $C_{\text{H}} : C_{\text{H}_2} = 1.96 : 18$,说明 DDDBA 与甲醛发生了聚合反应。



溶剂: a—氘代二甲亚砜; b—氘代氯仿

图3 PDBA的¹H-NMR谱图

GPC测试结果见表2。反应单体DDBA的分子量为740.77,根据表2测试结果,PDBA的重均分子量为16872,表明PDBA的平均聚合度在22以上。这也进一步证明PDBA已成功合成。

表2 PDBA的GPC测试结果

数均分子量	重均分子量	多分散性
9938	16872	1.70

2.2 PDBA对EP性能的影响

(1) 阻燃EP的热性能。

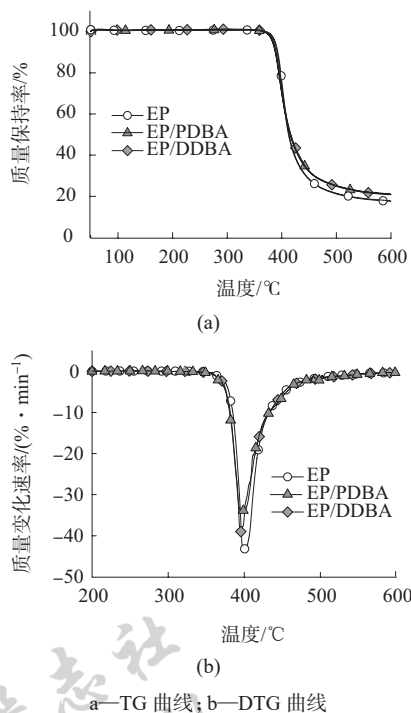
为了研究DDBA聚合前后阻燃EP的热性能差异,采用TG和DSC热对纯EP及阻燃EP进行测试,测试结果见表3,相应的TG和微商热重(DTG)曲线如图4所示。

表3 纯EP及阻燃EP的TG和DSC测试结果

样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{d,1\%}/^\circ\text{C}$	$MLR_{\max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$R_{600^\circ\text{C}}/\%$
纯EP	167	378	44.06	17.57
EP/PDBA	166	375	34.31	20.91
EP/DDBA	163	374	39.70	20.77

注: T_g 为玻璃化转变温度, $T_{d,1\%}$ 为质量损失 1% 时温度, $MLR_{\max}$ 为最大失重速率, $R_{600^\circ\text{C}}$ 为 600 $^\circ\text{C}$ 时残炭率。

从表3可以看出,EP/PDBA和EP/DDBA的玻璃化转变温度(T_g)较纯EP分别降低了1 $^\circ\text{C}$ 和4 $^\circ\text{C}$,表明聚合物分子PDBA对EP热性能的影响更小。EP/PDBA和EP/DDBA的初始分解温度即 $T_{d,1\%}$ 仅比EP低3~4 $^\circ\text{C}$,说明这类分子是否聚合都不会明



a—TG曲线;b—DTG曲线

图4 纯EP及阻燃EP的TG和DTG曲线

显地影响EP的热稳定性。EP/PDBA和EP/DDBA在600 $^\circ\text{C}$ 时的残炭率较纯EP更高,说明PDBA和DDBA的引入都可以促进EP基体成炭,且二者没有明显的区别,表明这类分子是否聚合不会影响EP的成炭行为。由图4b可以看出,EP/PDBA的最大失重速率明显地低于EP/DDBA,表明聚合后的PDBA可以更有效地抑制EP基体受热时的分解速率。因此,DDBA是否聚合会影响到EP的 T_g 和受热时的分解速率,但对其热稳定性和成炭性均无明显影响。

(2) 阻燃EP的阻燃性能。

① LOI和UL94垂直燃烧阻燃等级分析。

采用LOI及UL94垂直燃烧测试分析了DDBA聚合前后对纯EP和阻燃EP LOI和UL94垂直燃烧阻燃等级的影响,测试结果见表4。

表4 纯EP及阻燃EP的LOI和UL94垂直燃烧测试结果

样品	LOI/%	t_1/s	t_2/s	是否滴落	UL94垂直燃烧等级
纯EP	26.4	57.0 ^{a)}	--	否	-
EP/PDBA	32.8	1.4	3.4	否	V-0
EP/DDBA	32.5	5.4	9.0	否	V-1

注: a) 表示样条烧至夹具, t_1 表示第一次点燃后样条熄灭的平均时间; t_2 表示第二次点燃后样条熄灭的平均时间。

由表4的数据可知,DDBA和PDBA都可以增强EP的阻燃和自熄能力。当添加PDBA质量分数为3%时,EP/PDBA的LOI由纯EP的26.4%增加

到 32.8%,且 UL94 垂直燃烧阻燃等级由无级别提高到 V-0 级;而对于聚合前的 DDBA,当添加质量分数为 3% 时,EP/DDBA 的 LOI 为 32.5%,UL94 垂直燃烧阻燃等级仅达到 V-1 级。显然,与聚合前的 DDBA 相比,PDBA 对 EP 有焰燃烧抑制效果更佳,说明聚合物 PDBA 中磷杂菲阻燃基团更高度度的聚集可赋予 EP 更好的离火自熄能力。

②锥形量热燃烧行为分析。

采用锥形量热仪测试 DDBA 聚合前后对阻燃 EP 燃烧行为的影响。测得的热释放速率峰值(pk-HRR)、总热释放量(THR)、平均有效燃烧热(av-EHC)、总烟释放量(TSR)、一氧化碳平均产量(av-COY)、二氧化碳平均产量(av-CO₂Y)以及残炭率(R_{end})数据见表 5,HRR 曲线如图 5 所示。

表 5 纯 EP 及阻燃 EP 的锥形量热燃烧测试结果

项目	纯 EP	EP/PDBA	EP/DDBA
pk-HRR/(kW·m ⁻²)	1362	1018	1229
THR/(MJ·m ⁻²)	119.3	99.5	101.1
av-EHC/(MJ·kg ⁻¹)	28.1	25.0	25.0
TSR/(m ² ·m ⁻²)	6116	6076	6089
av-COY/(kg·kg ⁻¹)	0.11	0.14	0.14
av-CO ₂ Y/(kg·kg ⁻¹)	2.36	1.98	1.99
$R_{\text{end}}/\%$	7.04	11.23	11.24

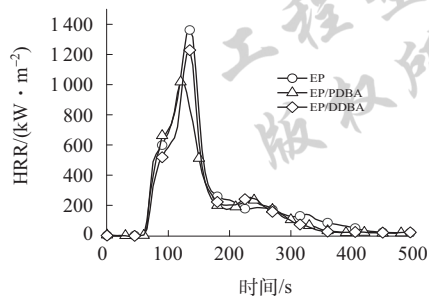


图 5 纯 EP 及阻燃 EP 的 HRR 曲线

从表 5 和图 5 可知,与纯 EP 相比,PDBA 和 DDBA 的加入均能一定程度上降低阻燃 EP 的 pk-HRR,其中 EP/PDBA 的 pk-HRR 降幅达 25.3%,而 EP/DDBA 的 pk-HRR 降幅仅为 9.8%。显然,PDBA 比 DDBA 更能有效地抑制 EP 的燃烧强度,说明在磷杂菲基团含量基本相同的情况下,PDBA 中磷杂菲基团更高度度地聚集为阻燃 EP 带来了更高的阻燃效率。

与纯 EP 相比,EP/PDBA 和 EP/DDBA 的 (av-COY)/(av-CO₂Y+av-COY) 值明显升高,说明 PDBA 和 DDBA 的引入使 EP 基体发生了更多的不完全燃烧,并且阻燃样品的 av-EHC 明显降低,说明阻燃剂发挥了良好的气相淬灭作用,抑制了 EP 相裂解产物的完全燃烧;而阻燃 EP 的 R_{end} 较纯 EP 明显增加,

说明 PDBA 和 DDBA 的加入限制了 EP 基体的裂解行为,减少了 EP 基体燃烧过程的可燃气体释放,明显提高了 EP 成炭能力。

3 结论

(1) FTIR,¹H-NMR 和 GPC 分析结果表明,以 DDBA 和甲醛为原料,盐酸为催化剂,成功合成了 PDBA。

(2) 热性能研究表明,PDBA 的引入对 EP 的 T_g 和 $T_{d,1\%}$ 影响很小,但能够有效抑制 EP 的热分解速率,提高其成炭能力。与聚合前的 DDBA 相比,PDBA 对 EP 的 T_g 影响更小,抑制热分解速率的效率更高。

(3) 阻燃性能研究表明,与聚合前的 DDBA 相比,相同添加量的 PDBA 可赋予 EP 更好的离火自熄能力,在燃烧过程中 PDBA 可以更有效地降低 EP 的热释放速率峰值,抑制其燃烧强度。这意味着 PDBA 中磷杂菲基团更高度度的聚集可以为阻燃 EP 带来更高的阻燃效率。

参考文献

- [1] Jin Fanlong, Li Xiang, Park S J. Synthesis and application of epoxy resins: A review[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 29: 1-11.
- [2] Gu Junwei, Liang Chaobo, Zhao Xiaomin, et al. Highly thermally conductive flame-retardant epoxy nanocomposites with reduced ignitability and excellent electrical conductivities[J]. Composites Science and Technology, 2017, 139: 83-89.
- [3] Yang Yang, Xu Yanshuang, Ji Yan, et al. Functional epoxy vitrimers and composites[J]. Progress in Materials Science, 2021, 120. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100710.
- [4] Toldy A, Szolnoki B, Marosi G. Flame retardancy of fibre-reinforced epoxy resin composites for aerospace applications[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(3): 371-376.
- [5] 王雅珍,孙瑜,肖添远,等. 高分子材料 DOPO 基阻燃剂研究进展[J]. 中国塑料, 2018, 32(8): 7-13, 115.
Wang Yazhen, Sun Yu, Xiao Tianyuan, et al. Research progress in DOPO-based flame retardants for polymers[J]. China Plastics, 2018, 32(8): 7-13, 115.
- [6] Huo Siqi, Yang Shuang, Wang Jun, et al. A liquid phosphorus-containing imidazole derivative as flame-retardant curing agent for epoxy resin with enhanced thermal latency, mechanical, and flame-retardant performances[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 386. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121984.
- [7] Teng Na, Dai Jinyue, Wang Shuaipeng, et al. Hyperbranched flame retardant to simultaneously improve the fire-safety, toughness and glass transition temperature of epoxy resin[J]. European Polymer Journal, 2021, 157. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110638.

- [8] Meenakshi K S, Sudhan E P J, Kumar S A, et al. Development of dimethylsiloxane based tetraglycidyl epoxy nanocomposites for high performance, aerospace and advanced engineering applications[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 74(1):19–24.
- [9] 姚忠樱,邱勇,钱立军,等. 基于磷杂菲基团阻燃环氧树脂的研究进展 [J]. *中国塑料*, 2020, 34(5):77–86.
- Yao Zhongying, Qiu Yong, Qian Lijun, et al. Research progress in DOPO-based flame-retardant epoxy resins[J]. *China Plastics*, 2020, 34(5):77–86.
- [10] 邹政平,肖啸,田杰,等. 无卤阻燃型环氧树脂的研究进展 [J]. *合成树脂及塑料*, 2020, 37(1):97–102.
- Zou Zhengping, Xiao Xiao, Tian Jie, et al. Research progress of halogen-free flame-retardant epoxy resins[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2020, 37(1):97–102.
- [11] Qian Lijun, Ye Longjian, Xu Guozhi, et al. The non-halogen flame retardant epoxy resin based on a novel compound with phosphaphenanthrene and cyclotriphosphazene double functional groups[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96:1 118–1 124.
- [12] Perret B, Schartel B, Stöß K, et al. Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation[J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47(5):1 081–1 089.
- [13] Qian Xiaodong, Song Lei, Hu Yuan, et al. Novel DOPO-based epoxy curing agents:synthesis and the structure-property relationships of the curing agents on the fire safety of epoxy resins[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 126(3):1 339–1 348.
- [14] Yao Zhongying, Qiu Yong, Qian Lijun, et al. A novel high phosphorus-efficiency phosphaphenanthrene curing agent for fabricating flame retardant and toughened epoxy thermoset[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021. DOI:10.1002/pat.5554.
- [15] Qiu Yong, Qian Lijun, Xi Wang, et al. Joint flame-retardant effect of triazine-rich and triazine/phosphaphenanthrene compounds on epoxy resin thermoset[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(14). DOI:10.1002/app.43241.
- [16] Shi Yongqian, Yu Bin, Zheng Yuying, et al. Design of reduced graphene oxide decorated with DOPO-phosphanomidate for enhanced fire safety of epoxy resin[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 521:160–171.
- [17] Tang Shuo, Qian Lijun, Qiu Yong, et al. High-performance flame retardant epoxy resin based on a bi-group molecule containing phosphaphenanthrene and borate groups[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 153:210–219.
- [18] Xu Xiaoqiang, Wu Yuming, Wang Changsong. Synthesis of DOPO-based spiroorthocarbonate and its application in epoxy resin[J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2015, 18(7):690–697.
- [19] Tang Wei, Qian Lijun, Chen Yajun, et al. Intumescent flame retardant behavior of charring agents with different aggregation of piperazine/triazine groups in polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 169. DOI:10.1016/j.polymdegradstab. 2019. 108982.
- [20] Qiu Yong, Qian Lijun, Chen Yajun, et al. Improving the fracture toughness and flame retardant properties of epoxy thermosets by phosphaphenanthrene/siloxane cluster-like molecules with multiple reactive groups[J]. *Composites Part B:Engineering*, 2019, 178. DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107481.