

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.10.029

苯并噁嗪树脂在阻燃领域研究进展

王国荣^{1,2}, 李瑜¹, 梅志远², 辛颖¹, 潘巍¹, 王清鑫¹

(1. 海军工程大学基础部, 武汉 430033; 2. 海军工程大学舰船与海洋学院, 武汉 430033)

摘要: 概述了近年来国内外苯并噁嗪树脂的典型阻燃应用领域研究现状, 包括电子元器件基材、作为聚合物的高性能反应型阻燃剂和多功能复合涂层。介绍了新兴阻燃改性方法, 包括与纳米材料物理共混改性、与环氧树脂、酚醛树脂共聚改性, 新兴阻燃改性方法在保证苯并噁嗪树脂阻燃性的前提下满足了低介电性、高玻璃化转变温度、低黏度和防腐性等多功能化要求。展望了苯并噁嗪树脂未来的研究和发展趋势。

关键词: 苯并噁嗪; 工业应用; 阻燃; 改性

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)10-0161-05

Research Progress of Benzoxazine Resin in Flame Retardant Field

Wang Guorong^{1,2}, Li Yu¹, Mei Zhiyuan², Xin Jie¹, Pan Wei¹, Wang Qingxin¹

(1. Department of Basic, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China; 2. College of Naval Architecture and Ocean Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

Abstract: The research status of typical flame retardant application fields of benzoxazine resin at home and abroad in recent years were summarized, including electronic component substrate, high-performance reactive flame retardant for polymer and multifunctional composite coating. The emerging flame retardant modification methods were introduced, including physical blending modification with nano materials, copolymerization modification with epoxy resin and phenolic resin. The multifunctional requirements (low dielectric, high glass transition temperature, low viscosity and corrosion resistance) were met on the premise of ensuring the flame retardant properties of benzoxazine resin. The future research and development trend of benzoxazine resin was prospected.

Keywords: benzoxazine; industrial application; flame retardant; modified

苯并噁嗪是指结构中含有 N 和 O 六元噁嗪环的化合物统称。苯并噁嗪单体最初在曼尼希反应中发现, 是一类以酚类化合物、伯胺类化合物和甲醛为原料合成的苯并六元杂环化合物^[1]。苯并噁嗪单体可以在加热和(或)催化剂作用下发生开环聚合反应形成结构类似于酚醛树脂网状结构的苯并噁嗪树脂^[2-3]。

与酚醛树脂相比, 苯并噁嗪树脂不仅具有优异的力学性能、电绝缘性及耐热性, 且在固化成型过程中具有无小分子释放, 制品孔隙率低, 收缩率小, 吸水率低, 残炭率高, 且不需要使用强酸强碱参与固化、不产生副产物等诸多优点^[4-5], 所得制品被广泛应用于电子工业、航空航天等领域^[6]。

笔者对苯并噁嗪树脂在现代工业领域的阻燃应用及研究现状进行详细介绍。此外, 基于现代电子工业和航空航天等领域的发展^[7-10], 苯并噁嗪树脂在阻燃性优异的同时还需满足低介电性、防腐性等多功能化要求。因此, 笔者对近年来苯并噁嗪树脂的新兴改性方法进行了阐述。

1 苯并噁嗪树脂的应用现状

对近年来苯并噁嗪树脂在电子元器件基体树脂、反应型阻燃剂和聚合物阻燃涂层等典型阻燃应用领域的研究现状展开详细介绍。

1.1 电子元器件基材

苯并噁嗪树脂具有的可设计性强、热稳定性好和力学

基金项目: 装备预先研究项目 (10204010307)

通信作者: 李瑜, 副教授, 研究方向船用非金属材料

收稿日期: 2021-07-26

引用格式: 王国荣, 李瑜, 梅志远, 等. 苯并噁嗪树脂在阻燃领域研究进展[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(10): 161-165.

Wang Guorong, Li Yu, Mei Zhiyuan, et al. Research progress of benzoxazine resin in flame retardant field[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10): 161-165.

性能优异等优点使其逐渐成为电子工业领域的重要基体材料^[11-15]。高频、高速通信技术领域中的低介电性对信号实现高频、高速传播具有重要意义,为满足电子工业的发展,对苯并噁嗪树脂的低介电性能提出了更高的要求^[16-19]。当前,围绕苯并噁嗪树脂作为电子元器件基体材料的研究主要集中在降低介电常数和提高阻燃性两方面。

为进一步降低介电常数,一般在苯并噁嗪树脂中引入其它功能性基团[如二聚环戊二烯(DCPD)、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)]。Chang Hou-Chien等^[20]通过一步合成法将DOPO基团引入苯并噁嗪中获得磷化双酚,并以此磷化双酚为基础制备了磷化二氰酸酯。磷化二氰酸酯与市售二氰酸酯共聚所得树脂在对热性能影响较小的前提下降低了介电常数,并且提升了燃烧过程中尺寸稳定性(见表1)。H. J. Hwang等^[21]以含磷双酚(DOPO-1X)和含活性酚羟基的三聚氰胺-酚醛树脂(MPN)为潜在阻燃剂,分别与苯并噁嗪进行不同程度的开环共聚。证实了所得产物具有低介电常数、低损耗因子、优异的吸湿性且阻燃等级为UL 94 V-0,这使得树脂具有良好的实际应用前景,例如用于印制电路板的阻燃覆铜箔层压板。

表1 共聚物的介电常数(D_k)和UL-94数据

样品名称	D_k (100 MHz)	D_k (1 GHz)	UL 94 级别
市售二氰酸酯	3.18 ± 0.004	3.14 ± 0.005	燃烧
共聚物 1	2.87 ± 0.009	2.85 ± 0.004	V-0
共聚物 2	3.04 ± 0.011	3.01 ± 0.007	V-0

作为热固性树脂应用于电子材料领域,苯并噁嗪树脂必须满足该领域的实际阻燃要求。传统上,为了增强阻燃性,含卤素(例如溴、氯)的化合物被添加到树脂中作为阻燃剂,但卤化物在燃烧过程中会产生有毒的腐蚀性烟雾,并有可能腐蚀金属部件,这些缺点限制了其在电子领域中的应用。因此, M. Sponton等^[22]以苯酚、苯胺和DOPO为原料,采用三步法制备了含DOPO的苯并噁嗪。通过极限氧指数(LOI)测试表明含DOPO的苯并噁嗪阻燃性能良好。M. A. Espinosa等^[23]制备了含苯并噁嗪环的改性酚醛树脂,并与磷酸缩水甘油酯共聚。所得材料的阻燃等级为UL 94 V-0,是理想的电子封装材料基体树脂。H. C. Chen等^[24]利用双羟基脱氧苯偶姻(BHDB)的阻燃特性,制备了三种主链型苯并噁嗪聚合物(MCBPs)。这些MCBPs的热固性薄膜在350℃时表现出很高的弹性和模量(弹性模量 $>8 \times 10^8$ Pa)。它们具有很高的热稳定性和残炭率,阻燃等级为UL 94 V-0,是理想的电子封装材料的基体树脂。但是,阻燃剂的加入会影响苯并噁嗪树脂的力学性能,如何在不影响苯并噁嗪力学性能的前提下提高阻燃性成为未来研究的主要方向。

1.2 反应型阻燃剂

近年来,基于苯并噁嗪树脂的反应型阻燃剂成为阻燃

剂领域的研究热点^[25]。C. Y. Hsieh等^[26]在传统苯并噁嗪树脂中加入质量分数5%支链苯并噁嗪聚硅氧烷(PBz-PSO)以提高其阻燃性能(通过UL 94 V-0测试),且玻璃化转变温度从145℃提高到205℃。表明PBz-PSO是制备无卤无磷聚合物的高效反应型阻燃剂。R. Andreu等^[27]报道了含羧酸官能团的苯并噁嗪单体可以作为反应型阻燃剂的可能。除此之外,这些反应性单体的酸性增加了氧自由基的浓度,从而催化了苯并噁嗪的开环反应。用这种方法,聚合温度在某些情况下降低了100℃。

Guo Wenwen等^[28]在环氧树脂(EP)中加入生物基含磷苯并噁嗪单体(CBz), CBz的独特结构(腰果酚基组成的柔性脂肪链提高韧性)和苯并噁嗪的高抗热分解性能不仅使树脂具有优异的阻燃性能,而且与纯EP相比,含质量分数为13%的CBz的EP复合材料的峰值热释放率降低了48%,冲击强度提高了22%。Luo Fubin等^[29]研究了聚磷酸铵改性聚苯并噁嗪(BMAPP)可以提高硬质聚氨酯泡沫塑料(PUR)的热稳定性和阻燃性能。BMAPP/PUR复合材料在空气中的初始降解温度为264℃,比APP/PUR复合材料和纯PUR分别高22℃和30℃。原因可能是BMAPP颗粒在PUR中的分散性和相容性优于APP,这可以防止PUR链在低温下降解。

目前,环境保护问题越来越受到关注,未来阻燃剂的研究将会围绕无卤和无磷阻燃剂开展。热反应性苯并噁嗪基团本身具有良好的阻燃性能且分子可设计性强,通过分子设计概念结合其它具有阻燃作用的化合物(如含氮化合物-三聚氰胺等)之后可以作为聚合物的高性能反应型阻燃剂。同时,这种新型阻燃剂有望对苯并噁嗪力学性能不造成较大损失。

1.3 多功能复合涂层

由于苯并噁嗪树脂可以在高温环境中提高涂层的力学性能且具有良好的施工性能。目前国内外已开展了苯并噁嗪结合其它材料制备防腐涂层^[30-33]、超疏水涂层^[34]和阻燃涂层^[35-36]的相关研究。Liu Xiaoyun等^[35]用芝麻酚与糠胺、脱氢枞胺和硬酯胺分别制备了3种生物基苯并噁嗪。实验结果表明,研制的苯并噁嗪树脂具有较高的热稳定性和良好的阻燃性。此外还通过实验验证了以苯并噁嗪为原料制备的聚合物涂层对Q235低碳钢具有良好的腐蚀防护作用。田浩^[36]制备了硅树脂(PDMS)与苯并噁嗪共混的涂覆膜,并对其热性能进行了研究,发现固化产物的使用温度可达350.71℃。

苯并噁嗪本身具有良好的阻燃性能,结合其它材料的功能特性(如防腐性和疏水特性),苯并噁嗪树脂有望应用于需要多用途、高性能复合材料的领域。涂层是目前研究较

为成熟的一个分支,未来可以考虑继续拓宽涂层的功能属性。

2 苯并噁嗪改性方法

虽然苯并噁嗪是一种性能优异的阻燃材料,但是具有脆性较大和固化温度高等缺点,限制了其作为功能复合材料的应用领域。因此,国内外学者根据不同应用背景对苯并噁嗪改性开展了深入的研究。当前苯并噁嗪树脂改性方法大致分为本体改性、物理共混改性和共聚改性三种^[7]。传统的本体改性方法及与传统阻燃剂物理共混改性已有相关文献对其系统的介绍,下面着重介绍近年来关于苯并噁嗪树脂与纳米材料物理共混改性以及与 EP、酚醛树脂共聚改性的相关研究。

2.1 与纳米材料物理共混改性

传统卤化物阻燃剂可以有效提高复合材料的阻燃性,其阻燃原理是抑制点火和减慢火焰蔓延速度^[37]。但传统卤化物对复合材料力学性能的影响和燃烧时的毒性释放物限制了其进一步应用。近年来,聚合物纳米复合材料由于在聚合物基体中加入纳米填料能有效阻燃和提高材料的热性能而受到人们的广泛关注。其大致机理为纳米填料的大比表面积、良好的分散性及与基体的界面相互作用可以有效提高聚合物纳米复合材料的热稳定性;纳米填料的阻隔效应可以降低热释放速率和燃烧过程中的质量损失率;纳米填料的催化作用可以催化促进成炭并抑制烟气的产生^[38-40]。

聚磷腈已被用作生物材料、光学材料、电材料、杂化材料等^[41]。聚磷腈的主链含有 P=N 单元,并在火焰试验中表现出自熄行为。除此之外,通过特定的合成方法,可以得到聚磷腈微球、纳米管和纳米纤维等微米或纳米级材料^[42-43]。因此,聚磷腈作为纳米级无机填料被广泛应用于苯并噁嗪的阻燃改性。Zhao Ling 等^[44]制备了苯并噁嗪树脂/酚酞型聚磷腈微球(PBZ/PZPT)复合材料。该复合材料具有良好的热稳定性,烟气释放量明显减少且不影响苯并噁嗪复合材料的玻璃化转变温度。N. Amarnath 等^[45]和 Zhao Ling 等^[46]也报道了不同类型的聚磷腈微球与聚苯并噁嗪共混形成的复合材料均表现出良好的阻燃性能且没有改变玻璃化转变温度。因此,采用聚磷腈微球掺入聚苯并噁嗪的方法制备的复合材料作为阻燃材料具有潜在的应用前景。

聚合物纳米复合材料中纳米填料的高表面能和强聚集倾向总是使其失效^[47]。为了解决这一问题,通常采用有机化合物修饰纳米填料,增加纳米填料与聚合物基体之间的相互作用,以促进其分散^[48]。Liu Benben 等^[49]以含有烯丙基苯并噁嗪与多面体低聚倍半硅氧烷(SPOSS)的有机-无机杂化物与 EP 共聚制备了纳米复合材料(SPOSS-BOZ-E)。证实杂化物的加入阻碍了 EP/SPOSS-BOZ-E 复合材料的分

解,使峰值热释放率、平均热释放率和总热释放率分别降低了约 20%、25% 和 25%。表 2 为 SPOSS-BOZ-E 纳米复合材料的锥形量热数据。

表 2 SPOSS-BOZ-E 纳米复合材料的锥形量热数据

样品名称	TTI/ s	pHRR/ (kW·m ⁻²)	aHRR/ (kW·m ⁻²)	THR/ (mJ·m ⁻²)
BOZ-E	28	1156	119	56
5%SPOSS-PBZ-E	22	957	74	35
10%SPOSS-PBZ-E	17	962	94	45
15%SPOSS-PBZ-E	24	942	89	42
20%SPOSS-PBZ-E	14	769	87	42

注: TTI 为点火时间; pHRR 为峰值热释放率; aHRR 为平均热释放率; THR 为总热释放率。

Zhao Chunxia 等^[50]制备了含有 α -磷酸锆(α -ZrP) 纳米板的聚苯并噁嗪纳米复合材料(PBa/ α -ZrP)并证实了其阻燃性能。发现苯并噁嗪/ α -ZrP 在热降解过程中剥离的 α -ZrP 有助于在材料表面形成致密、均匀的炭层,材料中包含的阻燃元素(N、P 和 Zr)在燃烧过程中可以大大减少含有 C—O 基团的有毒气体的数量。相反,它会释放含磷物质以实现气相阻燃。

无机纳米阻燃剂如金属氢氧化物、层状粘土、纳米级碳、硼化物等价格低廉,在使用过程中不会产生有毒或有腐蚀性的气体,且与基体材料相容性好,一直以来都是人们所探究的热点^[51]。但是,聚合物纳米复合材料中纳米填料的高表面能和强聚集倾向总是使其失效^[47]。除此之外,纳米阻燃技术在垂直燃烧实验(UL 94)等传统阻燃测试实验中效果不好,因此与有机化合物协同阻燃是纳米阻燃未来发展的重要方向^[52]。

2.2 与 EP、酚醛树脂共聚改性

在苯并噁嗪树脂中引入特定的 EP 和酚醛树脂等作为第二组分,不仅能提高苯并噁嗪的耐热性,而且共聚得到的复合材料可以应用于电子封装材料或涂层材料等广泛的功能材料领域^[34,36]。

K. Krishnadevi 等^[53]研究了氨基端环磷腈和硅烷官能化稻壳灰(ATCP/FRHA)增强苯并噁嗪共混环氧树脂(Bz-Ep)。与纯 Bz-Ep 材料相比,ATCP/FRHA/Bz-Ep 复合材料具有更好的阻燃性能和介电性能(见表 3)。因此,作为高性能

表 3 纯 Bz-Ep 材料和 ATCP/FRHA/Bz-EP 复合材料的阻燃和介电性能比较

样品名称	UL94	介电常数	介电损耗	电荷转移电阻/ Ω	接触角/(°)
Bz-Ep	V-1	4.63	0.215	5.27×10^9	68
ATCP/Bz-EP	V-0	3.64	0.194	5.95×10^9	82
ATCP/FRHA(5%)/Bz-Ep	V-0	1.62	0.091	9.55×10^9	106

能无卤阻燃聚合物,ATCP/FRHA/Bz-EP复合材料可以应用在微电子器件领域。M. A. Espinosa等^[54-55]制备了含苯并噁嗪环的改性酚醛树脂。与纯酚醛树脂相比,改性酚醛树脂获得了更高的交联密度和更低的固化温度且阻燃等级为UL 94 V-0。

苯并噁嗪树脂属于阳离子固化体系,通过与EP、酚醛树脂共聚,相互交联形成聚合物,可以有效地提升苯并噁嗪阻燃性和玻璃化转变温度。作为覆铜板基体,树脂高的玻璃化转变温度可以有效延长电子器件使用寿命。除此之外,共聚改性为合成低黏度苯并噁嗪树脂以制作低空隙率的高性能材料提供了可能。未来可以考虑通过不同树脂体系的共聚来满足不同特殊场景的应用需求。

3 总结与展望

近年来,通过不同的改性方法,已经将苯并噁嗪树脂应用于电子工业、航空航天和能源工业等众多领域。苯并噁嗪树脂未来的研究可以考虑从以下3点出发:(1)降低固化温度。相较于传统EP、酚醛树脂,苯并噁嗪树脂具有许多优点,但是其高的固化温度导致加工成本较高势必会影响未来进一步应用,如何在满足使用场景的条件下,进一步降低苯并噁嗪树脂的固化温度是需要着重研究的领域;(2)通过与纳米无机填料物理共混,苯并噁嗪树脂实现了在提高阻燃性的同时变得更环保,但是纳米阻燃剂在垂直燃烧实验(UL 94)等传统阻燃测试实验中效果不好,未来应考虑与有机物协效阻燃使得材料阻燃等级达到UL 94 V-0级别;(3)通过不同树脂体系的共聚或者将苯并噁嗪作为阻燃协效剂与其它聚合物材料共混来满足不同特殊场景的应用需求。因此,苯并噁嗪树脂未来还有很大的发展空间。

参考文献

- [1] 曾鸣,等.石化技术与应用,2000,18(2):103-107.
Zeng Ming, et al. Petrochemical Technology & Application, 2000, 18(2):103-107.
- [2] 向海,等.高分子材料科学与工程,2004,20(3):1-4,8.
Xiang Hai, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2004, 20(3):1-4, 8.
- [3] 和亚莉,等.中国胶粘剂,2006,15(6):42-46.
He Yali, et al. China Adhesives, 2006, 15(6):42-46.
- [4] 肖亚超,等.工程塑料应用,2019,47(2):46-51.
Xiao Yachao, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2):46-51.
- [5] Li Weizhi, et al. Polymer, 2013, 54(18):4 909-4 922.
- [6] 张力,等.绝缘材料,2019,52(3):1-6.
Zhang Li, et al. Insulating Materials, 2019, 52(3):1-6.
- [7] 王军亮,等.高分子材料科学与工程,2018,34(5):183-190.
Wang Junliang, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2018, 34(5):183-190.
- [8] 成晓情.苯并噁嗪树脂在电子封装材料中的应用研究[D].成都:四川大学,2006.
Cheng Xiaoping. Study on electronic encapsulation material based on benzoxazine resin[D]. Chengdu: Sichuan University, 2006.
- [9] 和亚莉,等.绝缘材料,2006,39(4):5-9.
He Yali, et al. Insulating Materials, 2006, 39(4):5-9.
- [10] 李美丽,等.粘接,2011,32(3):71-74.
Li Meili, et al. Adhesion, 2011, 32(3):71-74.
- [11] 周佳麟,等.化学与黏合,2012,35(4):72-76.
Zhou Jialin, et al. Chemistry and Adhesion, 2012, 35(4):72-76.
- [12] Wang Yiqun, et al. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2016, 27(8):8 279-8 287.
- [13] 王明,等.工程塑料应用,2019,47(7):124-128.
Wang Ming, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7):124-128.
- [14] Chen Lin, et al. Composites Science and Technology, 2019, 182:107 741-107 751.
- [15] Liu Ying, et al. Liquid Crystals, 2019, 46(11):1-10.
- [16] 王铎.碳化硅/聚酰亚胺基低介电常数复合材料制备与特性研究[D].西安:西安理工大学,2006.
Wang Duo. The preparation and study in characteristic of compound materials in silicon carbide / polyimide and the low-K material[D]. Xian: Xi'an University of Technology, 2006.
- [17] Rimdusit S, et al. Polymer, 2000, 41(22):7 941-7 949.
- [18] 徐庆玉,等.高分子材料科学与工程,2017,33(1):165-172.
Xu Qingyu, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2017, 33(1):165-172.
- [19] 赵影影,等.热固性树脂,2020,35(3):28-34.
Zhao Yingying, et al. Thermosetting Resin, 2020, 35(3):28-34.
- [20] Chang H C, et al. Polymer Chemistry, 2012, 3(4):970-978.
- [21] Hwang H J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 110(4):2 413-2 423.
- [22] Sponton M, et al. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(10):1 693-1 699.
- [23] Espinosa M A, et al. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2003, 42(2):279-289.
- [24] Chen H C, et al. Polymer, 2018, 154:35-41.
- [25] 王光开,等.高分子材料科学与工程,2012,28(11):38-41.
Wang Guangkai, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2012, 28(11):38-41.
- [26] Hsieh Chia-Yun, et al. Polymer, 2013, 54(12):2 945-2 951.
- [27] Andreu R, et al. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2010, 46(18):6 091-6 101.
- [28] Guo Wenwen, et al. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2019, 116(1):13-23.

- [29] Luo Fubin, et al. RSC Advances, 2016, 6(16):13 418–13 425.
- [30] Zhou Changlu, et al. Corrosion Science, 2013, 70(5):145–151.
- [31] Escobar J, et al. Progress in Organic Coatings, 2015, 79(1):53–61.
- [32] 张雪英,等. 华东理工大学学报:自然科学版, 2017, 43(5):614–619.
Zhang Xueying, et al. Journal of East China University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2017, 43(5):614–619.
- [33] 张芮,等. 华东理工大学学报:自然科学版, 2019, 45(1):9–14.
Zhang Rui, et al. Journal of East China University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2019, 45(1):9–14.
- [34] 张鹤,等. 功能高分子学报, 2019, 32(1):98–103.
Zhang He, et al. Journal of Functional Polymers, 2019, 32(1):98–103.
- [35] Liu Xiaoyun, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(48):48 255–48 262.
- [36] 田浩. 硅树脂基复合胶粘剂膜及涂层的制备和性能研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2010.
Tian Hao. Study on the preparation and properties of PDMS-based composite adhesive membrane and coatings [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [37] Camino G, et al. Polymer Degradation and Stability, 1990, 33(22):131–154.
- [38] 毕波,等. 材料工程, 2017, 45(5):135–144.
Bi Bo, et al. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(5):135–144.
- [39] 邱水来. 功能化二维黑磷/聚合物纳米复合材料的阻燃性能研究 [D]. 合肥:中国科学技术大学, 2019.
Qiu Shuilai. Study on flame retardant properties of functionalized two-dimensional black phosphorus / polymer nanocomposites [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [40] 卢林刚,等. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(10):63–70.
Lu Lingang, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2020, 36(10):63–70.
- [41] Wei Xuan, et al. Applied Surface Science, 2017, 419:744–752.
- [42] Qiu Shuilai, et al. Journal of Hazardous Materials, 2017, 325:327–339.
- [43] Chen Xiang, et al. Applied Surface Science, 2017, 410:530–539.
- [44] Zhao Ling, et al. RSC Advances, 2019, 9(54):31 583–31 593.
- [45] Amarnath N, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 6(1):389–402.
- [46] Zhao Ling, et al. ACS Omega, 2019, 4(23):20 275–20 284.
- [47] Wang Deyi, et al. Polymer Degradation and stability, 2009, 94(4):544–549.
- [48] Lu Hongbin, et al. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(32):16 182–16 190.
- [49] Liu Benben, et al. Polymers, 2019, 11(5):770–786.
- [50] Zhao Chunxia, et al. RSC Advances, 2016, 6(77):73 485–73 495.
- [51] 黄荣. 含磷氮离子液体与 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ 复合材料的合成及阻燃环氧树脂的研究 [D]. 保定:河北大学, 2020.
Huang Rong. Synthesis of phosphorus-nitrogen-containing ionic liquids@ $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ Composites and its flame retardant on epoxy resin [D]. Baoding: Hebei University, 2020.
- [52] 马海云,等. 中国科学:化学, 2011, 41(2):314–327.
Ma Haiyun, et al. Scientia Sinica: Chimica, 2011, 41(2):314–327.
- [53] Krishnadevi K, et al. New Journal of Chemistry, 2015, 39(8):6 555–6 567.
- [54] Espinosa M A, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(2):470–481.
- [55] Espinosa M A, et al. Polymer, 2004, 45(18):6 103–6 109.