

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.10.024

DOPO-PHBA 对 PBT/GF 复合材料性能的影响

田琴^{1,2}, 罗继勇², 秦舒浩², 张道海³, 黄伟江¹, 王奎¹, 严伟¹

(1. 贵阳学院, 贵阳 550005; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014; 3. 贵州民族大学, 贵阳 550025)

摘要:以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 和 4-羟基苯甲醛为原料,合成了一种新型有机磷系阻燃剂 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化对羟基苯甲醛 (DOPO-PHBA)。将 DOPO-PHBA 添加到玻璃纤维增强聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT/GF) 中制备复合材料,并研究 DOPO-PHBA 含量对复合材料性能的影响。热重分析结果表明,当 DOPO-PHBA 质量分数达 12% 时 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的热稳定性提高。阻燃性能测试和扫描电子显微镜结果表明,随着 DOPO-PHBA 含量的增加, PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的极限氧指数逐步提高,当 DOPO-PHBA 质量分数为 14% 时达 30.2%, 阻燃等级由添加 DOPO-PHBA 前的 HB 级达到 V-0 级,且 DOPO-PHBA 的添加可促进复合材料成炭并降低了复合材料的热释放速率峰值和总释热。力学性能测试结果表明,随着 DOPO-PHBA 含量的增加, PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量均呈先增加后降低的趋势,而缺口冲击强度持续降低。

关键词:9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物; 4-羟基苯甲醛; 玻璃纤维增强聚对苯二甲酸丁二酯; 复合材料; 阻燃性能

中图分类号: TQ314.24+8

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2020)10-0135-05

Effects of DOPO-PHBA on Properties of PBT / GF Composites

Tian Qin^{1,2}, Luo Jiyong², Qin Shuhao², Zhang Daohai³, Huang Weijiang¹, Wang Kui¹, Yan Wei¹

(1. Guiyang University, Guiyang 550005, China; 2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China; 3. Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

Abstract : DOPO and 4-hydroxybenzaldehyde were used as raw materials, a new organophosphorus flame retardant named 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphenanthrene-10-oxy-p-hydroxybenzaldehyde (DOPO-PHBA) was synthesized. DOPO-PHBA was added to glass fiber reinforced poly(butylene terephthalate) (PBT / GF) to prepare composites. The effects of DOPO-PHBA content on properties of PBT / GF / DOPO-PHBA composites were studied. Thermogravimetric analysis results show that DOPO-PHBA is helpful to improve the thermal stability of the composite when DOPO-PHBA is added up to 12wt%. Flame retardancy testing and scanning electron microscopy results show that with the increase of DOPO-PHBA content, the limiting oxygen index (LOI) of the composite increases gradually, when DOPO-PHBA content is 14wt%, the LOI reaches 30.2%, flame retardant grade of the composite changes from HB before adding DOPO-PHBA to V-0, and DOPO-PHBA can promote the char formation of the composite and decrease the peak heat release rate and total heat release. The mechanical properties testing results show that the tensile strength, bending strength and bending modulus of the composite increase first and then decrease with the increase of DOPO-PHBA content, while the notched impact strength continues to decrease.

Keywords : DOPO ; 4-hydroxybenzaldehyde ; glass fiber reinforced poly (butylene terephthalate) ; composite ; flame retardancy

聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 是一种结晶型热塑性聚酯, 因加工成型性好且具有高耐热性、高韧性、低吸水性等特点, 而被广泛用于电子电气、汽车等领域^[1-5]。尽管 PBT 具有较多的优异性能, 但存

基金项目: 贵州省科技计划项目 (黔科合成果 [2019]4022 号), 2020 年度贵阳市财政学科建设与研究生教育专项资金项目 (HC-2020)

通信作者: 严伟, 教授, 主要研究方向为聚合物复合材料的制备与研究 E-mail: lrasyw@163.com

收稿日期: 2020-07-25

引用格式: 田琴, 罗继勇, 秦舒浩, 等. DOPO-PHBA 对 PBT/GF 复合材料性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(10): 135-139, 146.

Tian Qin, Luo Jiyong, Qin Shuhao, et al. Effects of DOPO-PHBA on properties of PBT / GF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10): 135-139, 146.

在成型收缩率大等问题,常需要增强处理。玻璃纤维(GF)因具有良好的热稳定性、较高的拉伸弹性模量和比强度等特点而被作为PBT的常用增强体^[6]。由于PBT主要由碳、氢、氧三种易燃或助燃元素组成,很容易燃烧,燃烧时易熔滴,GF的添加在提高PBT力学性能的同时也引起了“烛芯效应”,这种效应使火焰区材料热量积聚,导致对GF增强PBT复合材料阻燃困难^[7]。因含卤阻燃剂燃烧时普遍存在二噁英的问题使无卤阻燃剂得以迅速发展,9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)因含有活性较高的P—H键,通过其键合生成的无卤阻燃剂具有较优异的化学稳定性、热稳定性和阻燃性能^[8-12],故在无卤阻燃领域备受重视。

为了改善GF增强PBT复合材料的阻燃性能,笔者以DOPO为中间体,自制无卤阻燃剂9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化对羟基苯甲醛(DOPO-PHBA),其分子结构含有反应活性的酚羟基用于提高GF增强PBT复合材料的阻燃性能^[13],主要探讨DOPO-PHBA含量对GF增强PBT复合材料阻燃性能和力学性能的影响,以便为PBT的实际应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

DOPO:北京华威锐科化工有限公司;

4-羟基苯甲醛:天津市科密欧化学试剂有限公司;

甲苯:国药集团化学试剂有限公司;

PBT:L1082,熔体流动速率为17 g/10 min,熔点约230℃,中国石油化工集团有限公司;

GF:988,直径10 μm,无碱,中国巨石集团有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:TSE-40型,南京瑞亚高聚物装备有限公司;

塑料注塑机:CJ80M3V型,无锡海天机械有限公司;

热重(TG)分析仪:Q50型,美国TA仪器公司;

极限氧指数(LOI)测试仪:JF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;

水平-垂直燃烧试验仪:SH5300型,广州信禾电子设备有限公司;

锥形量热仪:FTT-007型,英国FTT公司;

扫描电子显微镜(SEM):FEI Quanta 250型,美

国FEI公司;

微型控制万能试验机:WDW-10C型,上海华龙测试仪器公司;

液晶式摆锤冲击试验机:ZBC-4B,深圳市新三思技术有限公司。

1.3 试样制备

(1) DOPO-PHBA的合成。

在课题组前期实验的基础上合成DOPO-PHBA^[13],具体合成过程如下:在三口烧瓶中加入200 mL甲苯,0.11 mol的4-羟基苯甲醛(13.4 g)和0.1 mol的DOPO(21.6 g),在110℃的氮气条件下连续搅拌5 h,最终生成的白色沉淀即为产物。将获得的产物用甲苯洗涤两次后在真空烘箱中80℃条件下干燥8 h,获得的白色粉末晶体即为自制的阻燃剂DOPO-PHBA,其合成反应方程式参见文献[13]。

(2) PBT/GF/DOPO-PHBA复合材料的制备。

熔融挤出前分别将PBT, GF和DOPO-PHBA在80℃的烘箱中干燥12 h,再将GF, DOPO-PHBA分别与PBT均匀混合后加入双螺杆挤出机中制备GF质量分数为25%的PBT/GF母粒和DOPO-PHBA质量分数为25%的PBT/DOPO-PHBA母粒,挤出机主螺杆转速为220 r/min,喂料螺杆转速为13 r/min,挤出温度为205~230℃。随后按照表1配方将干燥的两种母粒和PBT均匀混合后在240℃下注塑制备标准试样。

表1 PBT/GF/DOPO-PHBA复合材料各组分质量分数 %

组 分	试样编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
PBT	80	74	72	70	68	66
DOPO-PHBA	0	6	8	10	12	14
GF	20	20	20	20	20	20

1.4 测试与表征

TG分析:将5 mg的样品制备成薄片,放置于TG分析仪中,在氮气气氛下,从室温升至700℃,升温速率为20℃/min,气体流量为40 mL/min。

阻燃性能测试:LOI按GB/T 2406-2008测试,试样尺寸为100 mm×6.5 mm×3.2 mm;垂直燃烧试验按GB/T 2408-2008进行,测试复合材料的阻燃等级,试样尺寸为130 mm×10 mm×3.2 mm;锥形量热仪试验按ISO 5660-2007进行,试样尺寸为100 mm×100 mm×6 mm,热流强度为50 kW/m²。

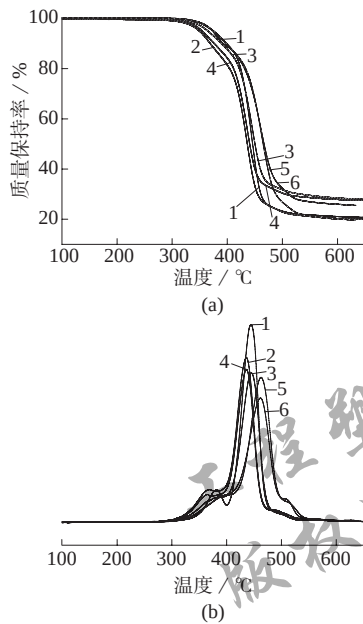
燃烧残炭形貌表征:借助SEM观察并分析经喷金处理的锥形量热仪试验后的试样炭层形貌。

力学性能测试: 拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率为 50 mm/min; 弯曲强度和弯曲弹性模量按 GB/T 9341-2008 测试, 测试速率为 2 mm/min; 悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1043-1979 测试; 所有试样每组测试 5 根, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的热稳定性

图 1 分别为不同 DOPO-PHBA 含量下 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的 TG 和 DTG 曲线, 相应的热分解温度列于表 2 中。



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

DOPO-PHBA 质量分数: 1—0%; 2—6%; 3—8%;
4—10%; 5—12%; 6—14%

图 1 不同 DOPO-PHBA 含量下 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的 TG 和 DTG 曲线

表 2 不同 DOPO-PHBA 含量下 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的热分解温度

DOPO-PHBA 质量分数 / %	$T_{5\%}$	$T_{\max}$
0	373.24	444.42
6	349.26	436.01
8	364.53	444.96
10	354.15	436.64
12	374.07	462.34
14	375.24	463.23

注: $T_{5\%}$ 为试样失重 5% 的温度, 表示起始分解温度; $T_{\max}$ 为试样最大失重速率下的温度。

图 1 和表 2 表明, 随着 DOPO-PHBA 含量的增加, PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的 $T_{5\%}$ 先降低, 至质量分数达 12% 时开始提高, 这可能是 DOPO-PHBA 的含量较少时改变了复合材料的分解行为, 诱导复合材料提前分解, 在其含量较多

时 DOPO-PHBA 分解产生的较多酸性磷酸反应性基团可有效阻止 PBT/GF 基体的进一步分解^[14]。图 1 和表 2 也表明, 在 DOPO-PHBA 含量较少时, DOPO-PHBA 对复合材料 $T_{\max}$ 的影响较小, DOPO-PHBA 质量分数达 12% 后, $T_{\max}$ 明显提高。这表明复合材料中 DOPO-PHBA 质量分数达到 12% 后, 复合材料的热稳定性得到提高。

2.2 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的阻燃性能

表 3 为不同 DOPO-PHBA 含量下 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的阻燃等级和 LOI。表 3 表明, DOPO-PHBA 含量对复合材料的阻燃性能有明显影响。随着 DOPO-PHBA 含量增加, 复合材料的阻燃等级提高, 当 DOPO-PHBA 质量分数为 12% 时达到 V-0 级, 进一步增大 DOPO-PHBA 质量分数到 14% 时, 复合材料的阻燃等级仍维持 V-0 级。此外, 随着 DOPO-PHBA 含量的增加, 复合材料的 LOI 也逐渐增大, 在 DOPO-PHBA 质量分数为 12% 时已达 29.8%, 至 14% 时复合材料的 LOI 继续提升至 30.2%。

表 3 不同 DOPO-PHBA 含量下 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的阻燃等级和 LOI

DOPO-PHBA 质量分数 / %	阻燃等级	LOI / %
0	HB	22.6
6	HB	23.8
8	V-2	24.5
10	V-1	26.2
12	V-0	29.8
14	V-0	30.2

为了进一步研究 DOPO-PHBA 的含量对 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料燃烧性能的影响, 对不同 DOPO-PHBA 含量下的 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料进行了锥形量热仪试验, 其结果见图 2 和表 4。结合图 2 和表 4 可以看出, 未添加 DOPO-PHBA 的复合材料点火后燃烧迅速, 出现非常急剧的热释放速率 (HRR) 峰。添加 DOPO-PHBA 后, PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的点燃时间 (TTI) 先略微减小, 而后随着 DOPO-PHBA 含量的增加有所延长, 但 DOPO-PHBA 质量分数达到 14% 时又有所减少, 表明添加适量的 DOPO-PHBA 有助于延长复合材料的点燃时间。此外, DOPO-PHBA 的添加使复合材料的 HRR 峰值 (PHRR) 出现的时间 t_{PHRR} 先缩短再延长, 这可能是添加适量的 DOPO-PHBA 有助于抑制复合材料的分解所致。添加 DOPO-PHBA 也降低了复合材料 PHRR、平均 HRR (Av-HRR) 和总释放热 (THR)。

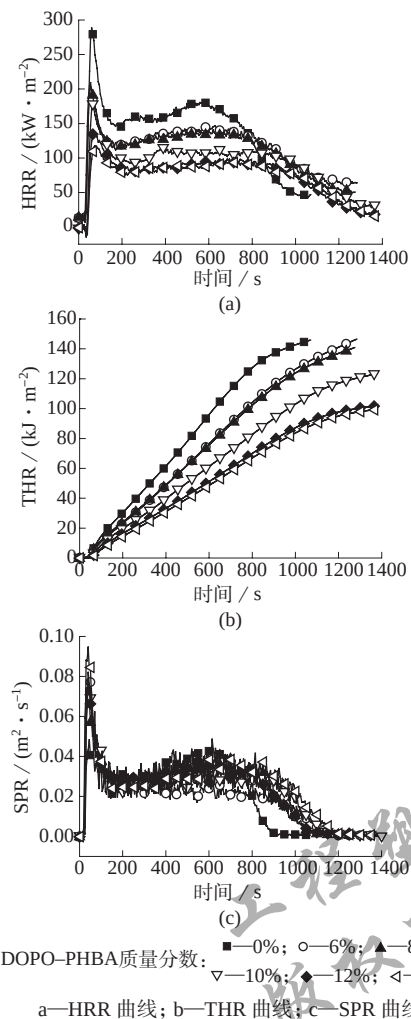


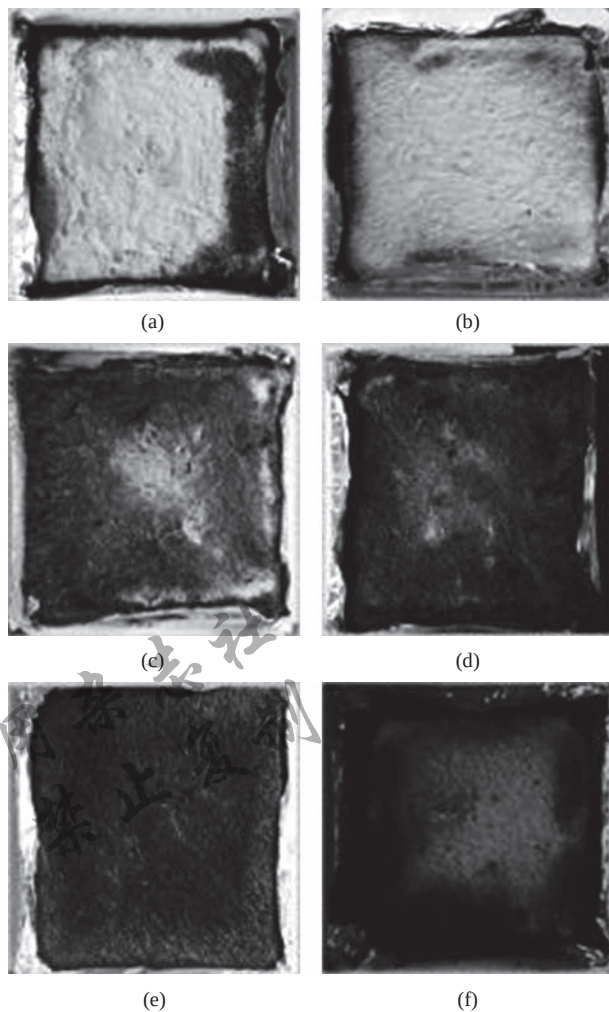
图2 不同 DOPO-PHBA 含量下 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的锥形量热仪试验结果

表4 不同 DOPO-PHBA 含量下 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的锥形量热仪试验数据

DOPO-PHBA 质量 分数/%	TTI/s	PHHR/ (kW·m ⁻²)	Av-HRR/ (kW·m ⁻²)	t _{PHHR} /s
0	23	289	139	60
6	21	203	116	55
8	18	209	112	55
10	24	177	91	65
12	25	138	73	70
14	22	117	73	75

此外,添加 DOPO-PHBA 增加了复合材料的二次烟雾量,且随着 DOPO-PHBA 含量的增加复合材料的生烟速率 (SPR) 逐渐增加。

经锥形量热仪试验后获得的 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料宏观形貌见图3。图3表明, PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料燃烧后产生的残余物量随着 DOPO-PHBA 含量的增加而增加,这可能是由于燃烧时 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料中产生的酸性磷酸反应性基团和体系中的刚性基



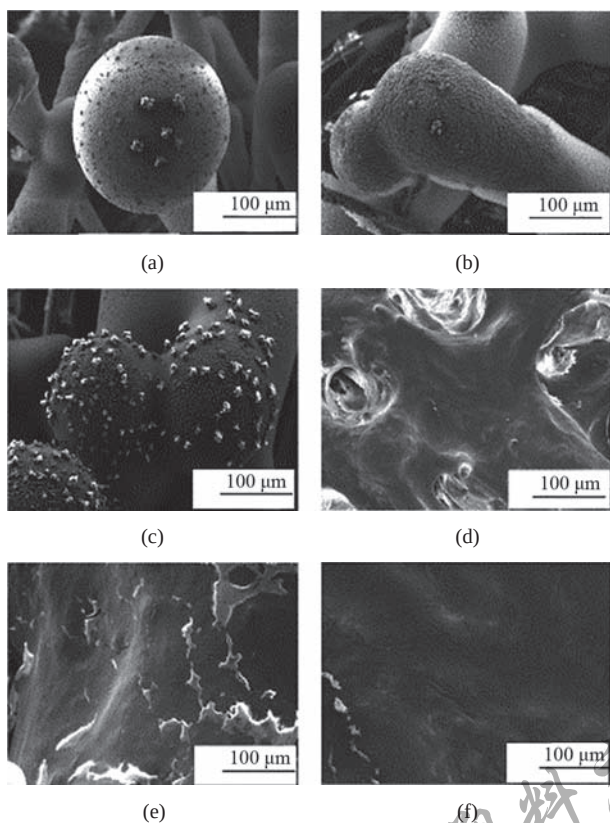
DOPO-PHBA 质量分数: a—0%; b—6%; c—8%;
d—10%; e—12%; f—14%

图3 不同 DOPO-PHBA 含量下 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料锥形量热仪试验后的数码照片

团随着 DOPO-PHBA 含量的增加而增加,且复合材料燃烧后形成的炭层更致密的缘故。图4为 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料经锥形量热仪试验后获得的残留物微观形貌。图4也进一步表明随着 DOPO-PHBA 含量增加,复合材料燃烧后形成的炭层更致密。

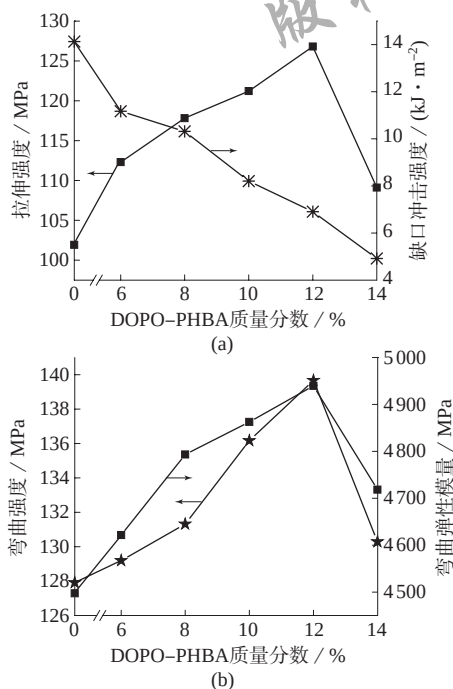
2.3 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的力学性能

不同 DOPO-PHBA 含量下 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的力学性能测试结果如图5所示。图5表明,随着 DOPO-PHBA 含量的增加, PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量均呈先增加后降低的趋势,而缺口冲击强度持续降低,这可能是因为少量的 DOPO-PHBA 在 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料中分散较好,故复合材料的强度和模量均有所提



DOPO-PHBA 质量分数: a—0%; b—6%; c—8%;
d—10%; e—12%; f—14%

图4 不同 DOPO-PHBA 含量下 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料锥形量热仪试验后的 SEM 照片



a—拉伸强度和缺口冲击强度; b—弯曲强度和弯曲弹性模量
图5 不同 DOPO-PHBA 含量下 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的力学性能

高,但 DOPO-PHBA 含量过大时, DOPO-PHBA 可能团聚而使复合材料的强度和模量降低。另一方面, DOPO-PHBA 在复合材料中因引起应力集中而使复合材料的缺口冲击强度降低,在含量较高(质量分数 14%)时下降尤其明显。

3 结论

系统研究了 DOPO-PHBA 含量对 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料热稳定性、阻燃性能和力学性能的影响,获得的主要结论如下:

(1) TG 测试结果表明, DOPO-PHBA 的添加对 PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的热稳定性有不利影响,但当 DOPO-PHBA 质量分数达到 12% 时复合材料的热稳定性开始提高。

(2) 通过阻燃性能测试和 SEM 分析得出,随着 DOPO-PHBA 含量的增加, PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的 LOI 逐步提高,当 DOPO-PHBA 质量分数为 14% 时达 30.2%,阻燃等级由添加 DOPO-PHBA 前的 HB 级达到 V-0 级, DOPO-PHBA 的添加可促进复合材料成炭且降低了复合材料的 PHRR 和 THR。

(3) 力学性能测试结果表明,随着 DOPO-PHBA 含量的增加, PBT/GF/DOPO-PHBA 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量均呈先增加后降低的趋势,而缺口冲击强度持续降低。

参考文献

- [1] 罗继永,张道海,周密,等. PBT/TPU/DOPO-MA 阻燃复合材料的制备及性能[J]. 化工进展,2020,39(8):3 221-3 229.
Luo Jiyong, Zhang Daohai, Zhou Mi, et al. Preparation and properties of PBT/TPU/DOPO-MA flame retardant composites[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(8):3 221-3 229.
- [2] Niu Lei, Xu Jianlin, Yang Wenlong, et al. Research on nanoSb₂O₃ flame retardant in char formation of PBT[J]. Ferroelectrics, 2018, 523(1):14-21.
- [3] 白桢慧,苏婷婷,李萍,等. 聚对苯二甲酸丁二醇酯改性研究进展[J]. 化工新型材料,2018,46(9):47-50.
Bai Zhenhui, Su Tingting, Li Ping, et al. Progress on modification of polybutylene terephthalate[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(9):47-50.
- [4] 肖文强,夏元梦,严磊,等. PBT/TPU/氧化石墨烯三元共混物的制备及性能[J]. 弹性体,2018,28(3):4-9.
Xiao Wenqiang, Xia Yuanmeng, Yan Lei, et al. Preparation and properties of PBT/TPU/graphene oxide blends[J]. China Elastomers, 2018, 28(3):4-9.

(下转第 146 页)

- 2018,47(7):758-762.
- [8] 董莉,李丽,王帆,等.高光泽透明聚丙烯的研究进展[J].合成树脂及塑料,2018,35(3):90-95.
- Dong Li, Li Li, Wang Fan, et al. Research progress in high gloss and transparent PP[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2018, 35(3):90-95.
- [9] 俞飞,陈嘉杰,李振华,等.汽车内饰用聚丙烯复合材料的制备与性能[J].工程塑料应用,2019,47(12):37-43.
- Yu Fei, Chen Jiajie, Li Zhenhua, et al. Preparation and properties of polypropylene composites for automotive interiors[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12):37-43.
- [10] 李伟,何海龙,吴国峰,等.增韧剂含量和黏度对聚丙烯复合材料光泽度的影响[J].塑料工业,2018,46(4):33-36.
- Li Wei, He Hailong, Wu Guofeng, et al. Effect of the content and the melt viscosity of toughening agent on the gloss of PP composites[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(4):33-36.
- [11] 贺丽丽,高翔,盛超,等.低光泽度聚丙烯材料的研究[J].汽车工艺与材料,2019(10):68-72.
- He Lili, Gao Xiang, Sheng Chao, et al. Research in low gloss polypropylene material[J]. Automobile Technology & Material, 2019(10):68-72.
- [12] 李丽,刘敏,慕蕊娟,等.共聚聚丙烯结构对光泽度的影响[J].广州化工,2015,43(3):90-91.
- Li Li, Liu Min, Mu Ruijuan, et al. Effect of the structure on gloss of copolymer polypropylene[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(3):90-91.

(上接第139页)

- [5] Gao Feng, Tong Lifang, Fang Zhengping. Effect of a novel phosphorous-nitrogencontaining intumescent flame retardant on the fire retardancy and the thermal behaviour of poly(butylene terephthalate)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(6):1295-1299.
- [6] Tao Zhaozeng, Wang Yatao, Li Jianhua, et al. Fabrication of long glass fiber reinforced polyacetal composites: Mechanical performance, microstructures, and isothermal crystallization kinetics[J]. Polymer Composites, 2015, 36(10):1826-1839.
- [7] 罗园,胡志,林公澎,等.苯基次膦酸铝用于玻纤增强PBT的无卤阻燃[J].高分子材料科学与工程,2011,27(10):109-112.
- Luo Yuan, Hu Zhi, Lin Gongpeng, et al. Flame retardancy of glass-fibre reinforced PBT composites with aluminum phenylphosphinate[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(10):109-112.
- [8] 罗琴琴,孙玉林. DOPO基膦酸铝盐的制备及其阻燃环氧树脂的性能研究[J].高分子通报,2020(5):31-39.
- Luo Qinqin, Sun Yulin. Preparation of DOPO-based aluminum phosphinate and its flame retarding epoxy resin[J]. Polymer Bulletin, 2020(5):31-39.
- [9] 黄邹松,龙丽娟,黄伟江,等.一种DOPO衍生物合成及其对PLA阻燃性能的影响[J].工程塑料应用,2019,47(5):127-130,136.
- Huang Zousong, Long Lijuan, Huang Weijiang, et al. Synthesis of a DOPO derivative and its effect on flammability retardancy of polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):127-130, 136.
- [10] 黄健光,姜佳丽,农彦彦,等. DOPO和含磷固化剂协同阻燃EP性能[J].工程塑料应用,2020,48(7):116-120,131.
- Huang Jianguang, Jiang Jiali, Nong Yanyan, et al. The properties of flame retardant EP synergized by DOPO and curing agent containing phosphorus[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(7):116-120, 131.
- [11] Artner J, Ciesielski M, Walter O, et al. A novel DOPO-based diamine hardener and flame retardant for epoxy resin systems[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2008, 293(6):503-514.
- [12] 陈松,黄胜超,田路,等.含磷阻燃剂DOPO-HQ的合成、表征及应用[J].化学与生物工程,2020,37(2):28-31,41.
- Chen Song, Huang Shengchao, Tian Lu, et al. Synthesis, characterization, and application of phosphorus-containing flame retardant DOPO-HQ[J]. Chemistry & Bioengineering, 2020, 37(2):28-31, 41.
- [13] 魏柯.磷杂菲类阻燃剂的制备及其在聚乳酸中的应用研究[D].贵阳:贵州大学,2019.
- Wei Ke. Preparation of phosphorus phenanthrene flame retardant and its application in polylactic acid[D]. Guiyang: Guizhou University, 2019.
- [14] Long Lijuan, Yin Jingbo, He Wentao, et al. Influence of a phenethyl-bridged DOPO derivative on the flame retardancy, thermal properties, and mechanical properties of poly(lactic acid)[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(40):10803-10812.