

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.08.026

丙基硅酸三环膦酸酯阻燃剂的合成与应用

仲柿成,李果,王彦林

(苏州科技大学化学生物与材料工程学院,江苏苏州 215009)

摘要:以丙基三甲氧基硅烷与笼状膦酸酯为原料,合成了一种含磷量、含硅量高的阻燃剂丙基硅酸三环膦酸酯。研究得出的最佳工艺条件是:笼状膦酸酯和丙基三甲氧基硅烷的物质的量之比为3.4:1,先在65℃下,将丙基三甲氧基硅烷与笼状膦酸酯混合,加热至170℃,保温反应17 h,冷却至室温,加入乙醚洗涤,搅拌0.5 h,抽滤后烘干,最终产物收率为86.2%。利用傅立叶变换红外光谱、核磁共振、热重分析及极限氧指数等技术手段对该产物的结构以及性能进行表征。结果表明,产物有较好的热稳定性,当产物丙基硅酸三环膦酸酯添加到191不饱和树脂当中,添加量达到20%时,其极限氧指数达到29%,达到难燃级别;当产物添加到聚丙烯(PP)当中,添加量达到25%时,其极限氧指数达到26%,燃烧时样条成炭不滴落。这说明产物丙基硅酸三环膦酸酯表现出了良好的阻燃成炭效果。

关键词:丙基三甲氧基硅烷;笼状膦酸酯;高含磷量;阻燃剂

中图分类号: TQ320.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)08-0124-04

Synthesis and Application of Propyl Silicic Acid Tricyclic Phosphonate Flame Retardant

Zhong Shicheng, Li Guo, Wang Yanlin

(School of Chemistry Biology and Material Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: Propyl trimethoxy silane and caged phosphonate were used as raw materials to synthesize a kind of flame retardant propyl silicic acid tricyclic phosphonate containing high phosphorus content and high silicon content. The optimum conditions are: the molar ratio of glycidoxypolytrimethoxysilane and cage phosphonic acid lipid 1:3.4, first at 65℃, the propyl trimethoxysilane and cage phosphonic acid ester are mixed, and then heated to 170℃, the reaction of 17 h, cooling to 40℃, adding ether washing, stirring 0.5 h, filtration after drying, the final product yield is 86.2%. The structure and properties of the product were characterized by means of fourier transform infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance, thermogravimetric analysis and the limit oxygen index. The results show that the product has good thermal stability. When the product is added to 191 unsaturated resin with 20% propylsilicate tricyclic phosphonate, the oxygen index reached 29% and the flame retardant level reach. When the product is added to polypropylene with 25% propylsilicate tricyclic phosphonate, the limiting oxygen index reach 26% and the spline charring does not drop during combustion. This indicates that propylsilicate tricyclic phosphonate has good flame retardant and charring effect.

Keywords: propyl three methyl silane; caged phosphonate; high phosphorus content; flame retardant

20世纪以来,生产生活中有机高分子材料的应用愈来愈广泛,但同时伴随着有机高分子材料的易燃性,时刻威胁着人们的生命财产安全,因此阻燃剂得到快速发展^[1-5]。而随着全球阻燃立法的日益严格,安全防火标准和相关行业指令的相继颁布,人们对阻燃剂的要求越来越高^[6-7]。目前对新型高效、低毒环保型阻燃剂的研究成为重要研究方向之一^[8-11]。由于有机硅系阻燃剂都具有拒水、抗油、低毒,

不恶化材料的物化性能^[12-13],特别是环硅化合物的环状结构对化合物的稳定性有一定的贡献,产品结构稳定,现已成为研究的热点^[14-17]。

合成的丙基硅酸三环膦酸酯,是一种含磷13.7%、含硅4.2%的高效协效阻燃剂,具有良好的抑制烟气生成、促进生成炭、环境污染小且阻燃效果优异等优点^[18-19]。该化合物中含有的笼状结构,使其与高分子材料的相容性较好;且该化合物的分解

通讯作者:王彦林,教授,硕士生导师,主要从事精细有机合成与阻燃材料的开发研究 E-mail: wangyanlinsz@163.com

收稿日期:2019-06-07

引用格式:仲柿成,李果,王彦林. 丙基硅酸三环膦酸酯阻燃剂的合成与应用[J]. 工程塑料应用,2019,47(8):124-127,134.

Zhong Shicheng, Li Guo, Wang Yanlin. Synthesis and application of propyl silicic acid tricyclic phosphonate flame retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):124-127, 134.

温度较高,利于材料的高温加工,具备良好的开发应用前景。

1 实验部分

1.1 主要原材料

笼状磷酸酯:自制;

硫酸二甲酯:分析纯,日照旺源化工有限公司;

甲苯:分析纯,济南腾博化工有限公司;

乙醚:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

丙基三甲氧基硅烷:分析纯,上海润捷化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,上海越众仪器设备有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:FTIR-8400型,日本岛津公司;

核磁共振($^1\text{H-NMR}$)仪:AVANC III -400MHz型,瑞士Bruker公司;

微型挤出机:XJ-01型,吉林大学科教仪器厂;

极限氧指数(LOI)测定仪:ZR-316型,青岛众邦仪器有限公司;

微型差热天平:WCT-1D型,长春乐镁科技有限公司;

热重(TG)分析仪:Stare系统,瑞士Mettler-Toledo公司。

1.3 实验原理

图1为丙基硅酸三环膦酸酯的合成反应式。

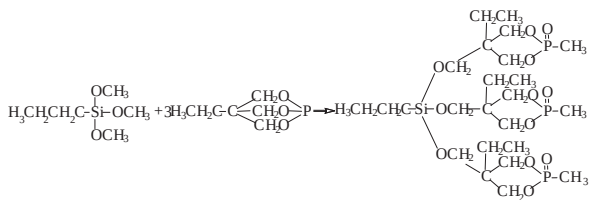


图1 丙基硅酸三环膦酸酯的合成反应式

由图1可知,利用1 mol 丙基三甲氧基硅烷与3 mol 的笼状磷酸酯在硫酸二甲酯催化的条件下,可制备目标产物丙基硅酸三环膦酸酯。

1.4 阻燃剂合成

在氮气氛围下,将48.63 g (0.30 mol) 中间体笼状磷酸酯加入到装有高效回流冷凝管以及温度计的三颈烧瓶中,加热至65℃,再加入21.04 g (0.14 mol) 丙基三甲氧基硅烷,然后加入0.74 g 硫酸二甲酯,而后升温至170℃,保温反应17 h,然后冷却至40℃,加入乙醚洗涤,搅拌0.5 h,抽滤后将滤饼烘干,得淡黄色固体丙基硅酸三环膦酸酯

(PSTRP),产品收率86.2%。其分解温度278℃,熔点133℃。

1.5 性能测试

FTIR 测试:将产物与光谱级溴化钾按1:200的比例混合研磨烘干,压成透光率为40%以上的薄片进行测试。

$^1\text{H-NMR}$ 测试:利用氘代氯仿为溶剂进行测试。

LOI 按照GB/T 2406.1-2008 的标准要求进行测试。

TG 分析:在20 mL/min 高纯度流动氮气气氛下,在TGA-Stare 系统上对产物进行热重分析。

2 结果与讨论

2.1 反应体系温度对产物收率的影响

通过控制反应时间为17 h,物料比 n (丙基三甲氧基硅烷): n (笼状磷酸酯)为1:3.4,使得催化剂硫酸二甲酯的投入量为主反应物丙基三甲氧基硅烷的量的3.5%,不添加任何溶剂的条件下,比较反应温度的改变对于产物的收率有何影响,得出如表1所示的结果。

表1 不同反应体系温度时产物收率

反应温度/℃	160	165	170	175	180
收率/%	84.5	85.3	86.2	86.0	85.4

从表1可以看出,产物丙基硅酸三环膦酸酯的收率先是随着温度的升高而增大,当温度达到170℃时,达到最大产率86.2%,但当温度继续提高时,产率开始逐渐下降。同时此反应是吸热反应,温度升高有利于产物的加快生成,因此170℃被选为最佳体系反应温度。

2.2 反应时间对收率的影响

在控制反应温度为170℃,物料比 n (丙基三甲氧基硅烷): n (笼状磷酸酯)为1:3.4,使得催化剂硫酸二甲酯的投入量为主反应物丙基三甲氧基硅烷量的3.5%,不添加任何溶剂的条件下,研究当反应总时长逐步加长时最终产物的收率有何种影响,其研究结果见表2。

表2 不同反应时间时产物收率

反应总时长/h	15	16	17	18	19
收率/%	84.1	86.2	86.3	86.0	85.4

由表2可以看出,随着反应时间的加长,产物收率也在逐渐的升高,当反应总时长达到17 h时,丙基硅酸三环膦酸酯的收率最高,继续反应,收率却没有明显的升高,因为当反应时间过长时,产品颜色会发生变化,也会引起产品炭化,导致产率有所下降。综上最佳反应时间选择为17 h。

2.3 原料配比对收率的影响

反应体系的温度被控制为 170℃ 时,保证反应总时长为 17 h,使得催化剂硫酸二甲酯的投入量为主反应物丙基三甲氧基硅烷量的 3.5% 时,体系中不添加任何的溶剂,研究观察丙基三甲氧基硅烷与笼状磷酸酯的物质的量之比 r 对于最终产物的收率影响,结果见表 3。

表 3 不同原料配比时产物收率

原料配比 (r)	1 : 3	1 : 3.1	1 : 3.2	1 : 3.3	1 : 3.4
收率 / %	83.4%	85.0%	85.3%	85.7%	86.2%

由表 3 可以看出,产品收率随着 r 的增加而升高,增加笼状磷酸酯的量能增加其与丙基三甲氧基硅烷的反应概率,促进双环的生成,但是过多会增加多聚磷酸酯等副产物的生成,导致收率下降。结合实验结果,选定 $r=1 : 3.4$ 。

2.4 丙基硅酸三环磷酸酯结构的表征

(1) 丙基硅酸三环磷酸酯的 FTIR 谱图。

图 2 为产物的 FTIR 谱图。

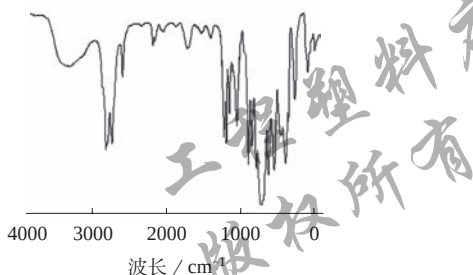


图 2 产物的 FTIR 谱图

图 2 表明, C-H 键的伸缩振动红外吸收峰的位置为 3000 cm^{-1} 和 2889 cm^{-1} ; C-H 键的弯曲振动红外吸收峰的位置为 1460 cm^{-1} ; P=O 键的伸缩振动红外吸收峰的位置为 1246 cm^{-1} ; Si-O-C 键的伸缩振动红外吸收峰的位置为 1113 cm^{-1} ; 980 cm^{-1} 处的峰是 P-O-C 键的吸收峰; Si-C 键的伸缩振动吸收峰在 760 cm^{-1} 位置。

(2) 丙基硅酸三环磷酸酯的核磁谱图。

图 3 为产物的核磁谱图。

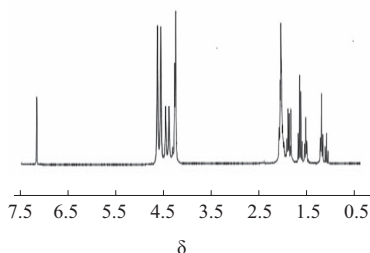


图 3 产物的核磁谱图

图 3 表明,氘代氯仿为溶剂,其溶剂峰为 $\delta_{7.26}$; $\delta_{0.64 \sim 0.72}$ 为 Si-CH₂CH₂CH₃ 上与硅直接相连的亚甲基氢峰; $\delta_{0.75 \sim 0.83}$ 为 C-CH₂CH₃ 上与碳相连的甲基氢峰; $\delta_{1.13 \sim 1.19}$ 为 Si-CH₂CH₂CH₃ 上与硅相隔的甲基氢峰; $\delta_{1.21 \sim 1.31}$ 为 C-CH₂CH₃ 上与碳相连的亚甲基氢峰; $\delta_{1.42 \sim 1.63}$ 为 Si-CH₂CH₂CH₃ 上与硅相隔的亚甲基氢峰; $\delta_{1.64 \sim 1.78}$ 可以表示为 O=P-CH₃ 上与磷氧相连的甲基上的氢峰; $\delta_{4.06 \sim 4.13}$ 可以表示为 Si-OCH₂C 上与硅氧相连的亚甲基上的氢峰; CH₂O-P=O(-CH₃) 磷环上亚甲氧基氢峰的化学位移是 $\delta_{4.25 \sim 4.62}$ 。

(3) 丙基硅酸三环磷酸酯的热分析曲线图。

图 4 为产物的 TG 曲线图。

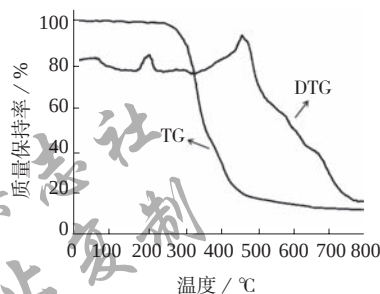


图 4 产物的 TG 曲线图

由图 4 可见,产品在约 260℃ 开始缓慢失重,温度升至约 278℃ 时,失重速率明显增加,可能产品已经开始部分分解;继续升温到 375℃ 时,产物失重率达到 50%,产物具备了良好的热稳定性。

2.5 产品用于 191 不饱和树脂的阻燃性能研究

根据 GB/T2406.1-2008 的标准要求,将产物丙基硅酸三环磷酸酯、过氧化环己酮、环烷酸钴与 191 不饱和树脂按照不同比例混合后,制成规定的 1.5 cm 宽、0.5 cm 厚的样条,燃烧测试的结果见表 4。

表 4 产品在饱和树脂中的 LOI 测试结果

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
191 不饱和树脂 / g	30	30	30	30
过氧化环己酮 / mL	4	4	4	4
环烷酸钴 / mL	2	2	2	2
PSTRP / g	0	4.5	7.5	10.5
LOI / %	18	24	29	30

由表 4 可知,纯 191 不饱和树脂 LOI 为 18%,随着产物丙基硅酸三环磷酸酯的量的增加,添加了阻燃剂的 191 不饱和树脂的 LOI 数值也同时随之增大,显示出该种阻燃剂具有良好的阻燃效果。同时研究发现该合成产品与 191 不饱和树脂的材料相容性比较好,进一步说明该产品具备有很好的开发应用前景。

2.6 产物用于 PP 的阻燃性能研究

根据 GB/T2406.1-2008 的标准要求,将产物磷硅协同阻燃剂以及 PP 按照不同比例混合均匀后,在 170℃下将混合后的产物挤出成标准为直径 3 mm 的圆柱体样条,对此种复合材料的阻燃性能进行了测试表征,燃烧测试的结果见表 5。

表 5 产物应用于 PP 的阻燃性能数据

丙基硅酸三环磷酸酯添加量 / %	LOI / %	熔融滴落情况	成炭性
0	18	滴落	不成炭
10	24	滴落	不成炭
20	25	滴落	不成炭
25	26	不滴落	成炭
30	28	不滴落	成炭

由表 5 可知,当丙基硅酸三环磷酸酯添加量达到 25% 时,其 LOI 达到 26%,即已经达到难燃级,具有良好的阻燃性能。

3 结论

(1) 以丙基三甲氧基硅烷与笼状磷酸酯为原料,合成丙基硅酸三环磷酸酯。其最佳反应条件:丙基三甲氧基硅烷和笼状磷酸酯的物质的量比为 1 : 3.4,先在 65℃下,将丙基三甲氧基硅烷与笼状磷酸酯混合,而后升温至 170℃,保温反应 17 h,冷却至 40℃,加入乙醚洗涤,搅拌 0.5 h,抽滤后烘干,最终产物收率为 86.2%,其分解温度 278℃,熔点 133℃。

(2) FTIR, ¹H-NMR 图谱表明合成产物的分子结构与目标产物一致。

(3) 通过将合成产物添加到 191 不饱和树脂和 PP 当中,根据其燃烧时的 LOI 判定产物具有良好的阻燃性能。

参考文献

[1] 周景卫,裴新卫. 阻燃剂的研究现状及发展趋势[J]. 科技经济导刊,2016(14):92-93.
Zhou Jingwei, Pei Xinwei. Research status and development trend of flame retardants[J]. Technology and Economic Guide, 2016(14):92-93.

[2] 张胜,谷晓昱. 阻燃剂十溴二苯乙烷的市场现状分析及展望[J]. 塑料助剂,2013(6):12-15.
Zhang Sheng, Gu Xiaoyu. Analysis and forecast of flame retardant decabromdiphenyl ethane in market[J]. Plastics Additives, 2013(6):12-15.

[3] 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.
Song Yuanchao, Chen Guowen, Yao Huiling, et al. Progress in mechanism and application of silicon containing flame retardants[J]. Silicone Material, 2018, 32(6):496-500.

[4] Irvine D J, McCluskey J A, Robinson I M. Fire hazards and some common polymers[J]. Polymer Degradation & Stability, 2000, 67(3):383-396.

[5] 郑琦,俞春雷,王彦林. 阻燃剂双(2,6,7-三氧杂-1-磷杂双环[2,2,2]辛烷-1-氧代-4-羟甲基)苯基膦酸酯的合成及应用研究[J]. 化学世界,2017,58(4):196-199.
Zheng Qi, Yu Chunlei, Wang Yanlin. Study on synthesis and application of flame retardant bis(2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2,2,2]octane-1-oxo-4-hydroxymethyl)phenylphosphonate[J]. Chemical World, 2017, 58(4):196-199.

[6] 滕广远,陈俊宏. 阻燃剂的现状及发展趋势[J]. 化工时刊,2018,32(4):28-32.
Teng Guangyuan, Chen Junhong. Present situation and development trend of flame retardants[J]. Chemical Industry Times, 2018, 32(4):28-32.

[7] Lu S Y, Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(8):1661-1712.

[8] 杨海军,王彦林. 硅氮磷协同阻燃剂的合成及其阻燃性能[J]. 石油化工,2015,44(10):1229-1233.
Yang Haijun, Wang Yanlin. Synthesis and flame retardance of a silicon, nitrogen, phosphorus Synergistic flame retardant[J]. Petrochemical Technology, 2015, 44(10):1229-1233.

[9] 刘明莉. 磷系阻燃剂的现状与展望[J]. 中华民居(下旬刊),2013(1):328-329.
Dai Mingli. Present situation and prospect of phosphorus flame retardants[J]. China Homes, 2013(1):328-329.

[10] 张小燕,卢其勇. 阻燃剂的生产状况及发展前景[J]. 塑料工业,2011,39(4):1-5.
Zhang Xiaoyan, Lu Qiyong. Production status and developing prospects of flame retardants[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(4):1-5.

[11] 李永华,曾幸荣,刘波,等. 有机硅树脂与溴系阻燃剂协同阻燃 ABS 的研究[J]. 塑料工业,2004(1):13-16.
Li Yonghua, Zeng Xingrong, Liu Bo, et al. Study on synergistic of silicone resin and tetrabrom-bisphenol a dis(2,3-dibromopropyl)ether on flame retardant ABS[J]. China Plastics Industry, 2004(1):13-16.

[12] 韩虹,董信,王彦林. 阻燃成炭剂笼状 1-氧基磷杂-4-三甲氧基硅氧基-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]辛烷酯的合成与应用[J]. 化学世界,2016,57(9):568-572.
Han Hong, Dong Xin, Wang Yanlin. Synthesis of antiframing charring agent caged 1-oxophospha-4-trimethylsiloxy-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane ester[J]. Chemical World, 2016, 57(9):568-572.

[13] 熊联明,芦静,向顺成,等. 含磷/硅阻燃剂的研究进展[J]. 精细与专用化学品,2012,20(5):23-26.
Xiong Lianming, Lu Jing, Xiang Shuncheng, et al. Research progress on phosphorus / silicon flame retardant[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2012, 20(5):23-26.

- GFRP[J]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017.
- [19] Bambach M R, et al. Thin-Walled Structures, 2009, 47(10):1112–1121.
- [20] Ra Alia, et al. Reinforced Plastics and Composites, 2015, 34(9):1–11.
- [21] 张立玲, 等. 汽车技术, 2006(4):20–23.
Zhang Liling, et al. Automobile Technology, 2006(4):20–23.
- [22] 袁潘, 等. 振动与冲击, 2010, 29(8):209–213.
Yuan Pan, et al. Journal of Vibration and Shock, 2010, 29(8):209–213.
- [23] 杨仁英, 等. 计算与理论纳米科学, 2015, 12(5):774–779.
Yang Renying, et al. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2015, 12(5):774–779.
- [24] Zhu Guohua, et al. Composite Structures, 2017, 175:58–69.
- [25] Dlugosch M, et al. Composite Structures, 2017, 174:338–347.
- [26] Kim Hee Chul, et al. Composite Structures, 2014, 112(5):1–10.
- [27] Kim J H, et al. Materials Research Innovations, 2014, 18(S2):323–327.
- [28] Kalhor R, et al. Composite Structures, 2015, 130:44–50.
- [29] Zhu Guohua, et al. Mechanical Sciences, 2018, 135:458–483.
- [30] Woo-Chae Hwang, et al. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2011, 12(3):521–526.
- [31] Kim J H, et al. Advanced Materials Research, 2009, 83–86(1C):7.
- [32] Kim Hee Chul, et al. Composites Part B: Engineering, 2013, 51(Complete):345–358.
- [33] Bambach M R, et al. International Journal of Impact Engineering, 2010, 37(1):37–49.
- [34] Kim Hee Chul, et al. Composites Part B, 2014, 67:595–606.
- [35] M.A Jiménez, et al. Composite Structures, 2000, 48(1):107–111.
- [36] Jafar R, et al. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 2018, 40(7):349–364.
- [37] Hussein R D, et al. Composite Structures, 2017, 171:403–418.
- [38] Wierzbicki T, et al. Journal of Applied Mechanics, 1983, 50(4):727–734.
- [39] Akbarshahi H, et al. Key Engineering Materials, 2011, 471–472:664–669.
- [40] Bambach M R, et al. Thin-Walled Structures, 2007, 45(2):159–170.
- [41] Kecman D, et al. International Journal of Mechanical Sciences, 1983, 25(9–10):623–636.
- [42] 冯鹏, 等. 建筑钢结构进展, 2008, 10(1):34–43.
Feng Peng, et al. Progress in Steel Building Structures, 2008, 10(1):34–43.
- [43] 张彦, 等. 纤维增强复合材料层合结构冲击损伤预测研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
Zhang Yan, et al. Study on impact damage prediction of fiber reinforced composite laminated structures[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2007.
- [44] Corin Reuter, et al. Thin-Walled Structures, 2017, 117:1–9.
- [45] Huang M Y, et al. Applied Composite Materials, 2012, 19(1):1–19.
- [46] Shin D K, et al. Composites Part B: Engineering, 2014, 56:397–407.
- [47] Ullah H, et al. Computational Materials Science, 2012, 52(1):147–156.
- [48] Zhao Xiaoling, et al. Engineering Structures, 2007, 29(8):1808–1823.

(上接第127页)

- [14] 吴涛, 王胜广, 李培国, 等. 有机硅改性无卤膨胀型阻燃剂的制备及在聚丙烯中的应用研究[J]. 有机硅材料, 2012, 26(5):336–339.
Wu Tao, Wang Shengguang, Li Peiguo, et al. Preparation of silicone modified halogen-free intumescent flame retardants and its application in polypropylene[J]. Silicone Material, 2012, 26(5):336–339.
- [15] 贺婧, 李果, 王彦林. 丙基二甲氧基硅酸环磷酸酯的合成与应用[J]. 塑料科技, 2018, 46(4):122–125.
He Jing, Li Guo, Wang Yanlin. Synthesis and application of propyl dimethoxy silicic acid monocyclic phosphate[J]. Plastics Science and Technology, 2018, 46(4):122–125.
- [16] 李晓俊, 刘小兰, 刘宪增, 等. 硅树脂阻燃聚碳酸酯的研究[J]. 工程塑料应用, 2005(2):16–18.
Li Xiaojun, Liu Xiaolan, Liu Xianzeng, et al. Study on flame retardant modification of polycarbonate with siloxane resin[J]. Engineering Plastics Application, 2005(2):16–18.
- [17] 曹东东, 李果, 王彦林. 甲基硅酸三环磷酸酯阻燃剂的合成与应用研究[J]. 苏州科技学院学报: 自然科学版, 2016(4):44–47.
Cao Dongdong, Li Guo, Wang Yanlin. Methylsilicate tricyclic phosphonate flame retardant study on synthesis and application[J]. Journal of Suzhou University of Science and Technology: Natural Science, 2016(4):44–47.
- [18] 许梓轩, 李果, 王彦林. 阻燃剂有机硅酸单环磷酸酯的合成与应用[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(4):658–662.
Xu Zixuan, Li Guo, Wang Yanlin. Synthesis and application of flame retardant organosilicic acid monocyclic phosphonate[J]. Chemical Research and Application, 2019, 31(4):658–662.
- [19] 仲柿成, 杨珂珂, 王彦林. 含硫笼状磷酸酯阻燃剂的合成与应用[J]. 化学研究与应用, 2018(12):1943–1947.
Zhong Shicheng, Yang Keke, Wang Yanlin. Synthesis and application of synergistic phosphorus and sulfur flame retardant[J]. Chemical Research and Application, 2018(12):1943–1947.