

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.05.009

含氮聚集诱导发光聚磷酸酯的一锅法合成及其荧光性能

王莲莲¹, 门正兴¹, 孟兵¹, 颜红侠²

(1. 成都航空职业技术学院航空装备制造产业学院, 成都 610100; 2. 西北工业大学化学与化工学院, 西安 710072)

摘要: 非传统聚集诱导发光(AIE)聚合物, 因不含苯环等芳香结构, 具有较好的生物相容性和环境友好性, 在细胞成像、生物医药等领域具有广阔的应用前景, 但存在种类匮乏、量子产率低、荧光强度不足等问题, 限制了其发展。为解决以上问题, 以低毒、低腐蚀性的亚磷酸二甲酯及三异丙醇胺或三乙醇胺为原料, 在无溶剂、无催化剂条件下, 通过酯交换缩聚法, 合成了含氮聚磷酸酯 T1 和 T2。结果表明, 所合成的含氮聚磷酸酯 T1 和 T2 在紫外光照射下均可发出明亮的蓝色荧光, 其荧光强度随着浓度的升高而增强, 具有显著的 AIE 特性, 丰富了非传统 AIE 材料的种类。其中, T1 分子结构中由于含有侧链甲基, 在荧光强度、量子产率等方面均优于 T2, 为调节聚合物的荧光性能提供了一种新的方法。同时, 研究发现, T1 可以吸附空气中的甲醛, 其吸附甲醛后颜色由无色变为粉色, 且其荧光强度随吸附的甲醛浓度的增加而增强, 有利于实现甲醛的荧光-比色双通道检测, 为甲醛的灵敏检测提供了一种新的途径。

关键词: 聚集诱导发光; 非共轭; 聚磷酸酯; 酯交换缩聚; 甲醛吸附检测

中图分类号: TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)05-0058-07

One-pot synthesis and fluorescence properties of nitrogen containing polyphosphates with aggregation-induced emission

WANG Lianlian¹, MEN Zhengxing¹, MENG Bing¹, YAN Hongxia²

(1. School of Aeronautical Manufacturing Industry, Chengdu Aeronaut Polytech, Chengdu 610100, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract : Non-conjugated aggregation-induced emission (AIE) luminogens, without π -conjugated structures, have the advantages of excellent biocompatibility and environmental friendliness. Therefore, they are emerging as a series of new emitting materials in biological imaging, biological medicine and so on. However, there are still some drawbacks in the research of nonconventional AIE luminogens, such as the deficient of diversity, low quantum yield, weak fluorescence intensity, which limited their development. In this study, polyphosphates containing nitrogen, T1 and T2, were synthesized by low toxicity and low corrosion dimethyl phosphonate and triisopropanolamine or triethanolamine through transesterification reaction without solvent or catalyst. The results show that T1 and T2 can emit bright blue fluorescence under UV light. The fluorescence intensity increases with the increase of concentration, showing significant AIE characteristics, which enriches the type of non-traditional AIE materials. The fluorescence intensity and quantum yield of T1 are better than that of T2 due to the methyl groups on side chain structure. That provides a new method for regulating the fluorescence properties of polymers. Particularly, T1 can absorb formaldehyde in the air, and the color change from colorless to pink after adsorbing formaldehyde. At the same time, its fluorescence intensity increase with the concentration increasement of the adsorbed formaldehyde, which can realize the fluorescence-colorimetric dual-channel detection of formaldehyde. This provides a new method for sensitive detection of formaldehyde.

Keywords : aggregation-induced emission ; non-conjugated ; polyphosphate ; transesterification reaction ; adsorption and detection of formaldehyde

基金项目: 成都航空职业技术学院 2023 年校级自然科学项目(ZZX0623068)

通信作者: 王莲莲, 硕士, 讲师, 主要研究方向为高性能及功能化高分子材料

收稿日期: 2024-03-02

引用格式: 王莲莲, 门正兴, 孟兵, 等. 含氮聚集诱导发光聚磷酸酯的一锅法合成及其荧光性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(5): 58-64.

WANG Lianlian, MEN Zhengxing, MENG Bing, et al. One-pot synthesis and fluorescence properties of nitrogen containing polyphosphates with aggregation-induced emission[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5): 58-64.

非传统聚集诱导发光(AIE)材料如聚酰胺胺^[1]、聚硅氧烷^[2-3]、聚碳酸酯^[4]、聚硼酸酯^[5]等,因不含苯环等芳香结构,在生物成像、生物传感器、基因载体等领域具有广阔的应用前景^[6-8]。然而相对于传统的芳香族AIE体系,非传统AIE材料仍然存在种类少、发光强度不高、量子产率低的问题。聚磷酸酯是一种新型聚合物,具有毒性低、生物降解性好、易于实现功能化等优点,在生物成像等领域具有明显的优势^[9-10]。而且磷本身既可以通过其d轨道与 π 共轭体系间的 σ - π 相互作用改变材料的电子结构^[11-12],又具有很好的可修饰性,有助于实现对材料光电性能的调节^[13-14]。但是,截至目前,将磷引入非传统AIE材料探究其发光性能的报道甚少。

目前所采用的聚磷酸酯的合成方法,多使用磷酰卤作为原料之一^[15-16],而磷酰卤具有强挥发性及腐蚀性,易损坏生产设备,且对人体及环境有损;合成过程中会生成氯化氢,需要增设尾气处理设备,增大了生产成本^[17];反应过程中,需要添加溶剂,从而增加了产物提纯及溶剂回收工艺;或需要多步反应,操作过程繁琐低效。因此,开发一种简单的合成具有AIE性能的聚磷酸酯的方法具有重大意义。

针对该领域目前所存在的不足,笔者以亚磷酸二甲酯(DEP)和三乙醇胺(TEA)或三异丙醇胺(TIPA)为原料,通过酯交换缩聚反应,一步合成了以

氮为支化点的超支化含氮聚磷酸酯T1、T2。合成的两种含氮聚磷酸酯在紫外光照射下可以发出明亮的蓝色荧光,显示出明显的AIE特性,在此基础上探究了其在甲醛吸附与检测领域的应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

TIPA, TEA, DEP: 分析纯, 上海麦克林生物化学有限公司;

甲醇: 分析纯, 广东光华科技有限公司。

1.2 仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: INVENIO, 美国布鲁克公司;

紫外可见吸收光谱仪: U-3900H, 日本日立公司;

荧光光谱仪: F-320, 天津港东科技股份有限公司;

稳态/瞬态荧光光谱仪: FLS980, 英国爱丁堡公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪: 1260, 美国安捷伦公司。

1.3 含氮聚磷酸酯的合成

分别以 DEP 与 TIPA 或 TEA 为原料, 通过酯交换缩聚法一步合成了两种含氮聚磷酸酯 T1, T2, 合成路线如图 1 所示。

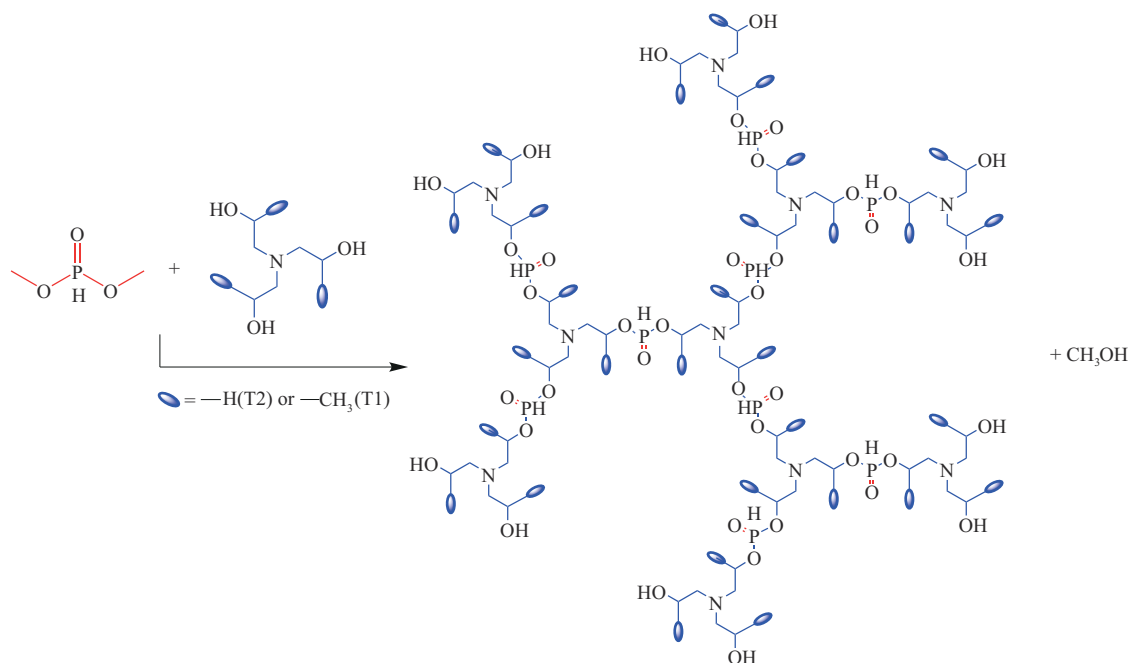


图1 T1,T2的合成流程

Fig. 1 Synthetic route of T1 and T2

T1:将DEP (16.51 g)和TIPA (22.95 g)的混合物添加到三口烧瓶中,在氮气保护下,将混合物缓慢加热至80℃,并持续至稳定,持续反应8 h。待产品冷却至室温后,透析旋蒸并烘干,得到最终产物,并标记为T1。

T2:与T1类似,所投加的DEP和TEA的质量分别为16.51 g和17.90 g,反应温度为80℃,反应持续8 h。提纯方法与T1类似,所得最终产物标记为T2。

1.4 测试与表征

FTIR测试:采用溴化钾压片法。

紫外可见吸收光谱测试:室温,扫描范围为200~800 nm,采样间隔为1 nm。

荧光分析:采用荧光分光光度计获取不同浓度聚合物溶液的激发(E_x)和发射(E_m)光谱以及激发依赖光谱等。纯样的荧光光谱、荧光寿命及量子产率使用稳态/瞬态荧光光谱仪进行测定。

GPC分析:标准物为聚苯乙烯,流动相为水,流速为1 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 测试

图2为DEP, TIPA, TEA, T1, T2以及标准甲醇和T1, T2馏出物的FTIR谱图。对比DEP和T1, T2的FTIR谱图(图2a及图2b),主体结构上P=O(1 253 cm^{-1}), C—O(1 045 cm^{-1})和P—O(985 cm^{-1})等基团并没有明显改变。且T1, T2谱图上有明显羟基峰(3 382, 3 297 cm^{-1}),有力地证明了TIPA, TEA与DEP已反应,且反应生产的T1, T2是以羟基封端。同时, T1, T2谱图上的P—H(2 430 cm^{-1}),说明P仍是以亚磷酸酯的形式存在。图2c为合成T1, T2的馏出物与甲醇的FTIR谱图。可以发现,两者的图谱基本一致。实际反应过程与设计反应过程一致,馏出物确为设计反应过程生成的甲醇,目标聚合物已经成功合成。

2.2 T1, T2的分子量及其分布

利用GPC测定了所合成的T1, T2的分子量,所得的GPC分布曲如图3所示。对于T1, M_w , M_n , 聚合物分散性指数(PDI)分别为1 527, 1 424, 1.07。对于T2, M_w , M_n 和PDI分别为2 070, 2 061, 1.00。T1分子量低于T2, 且分子量分布较宽。

2.3 光学性能分析

在实验过程中,发现所合成的聚磷酸酯T1, T2

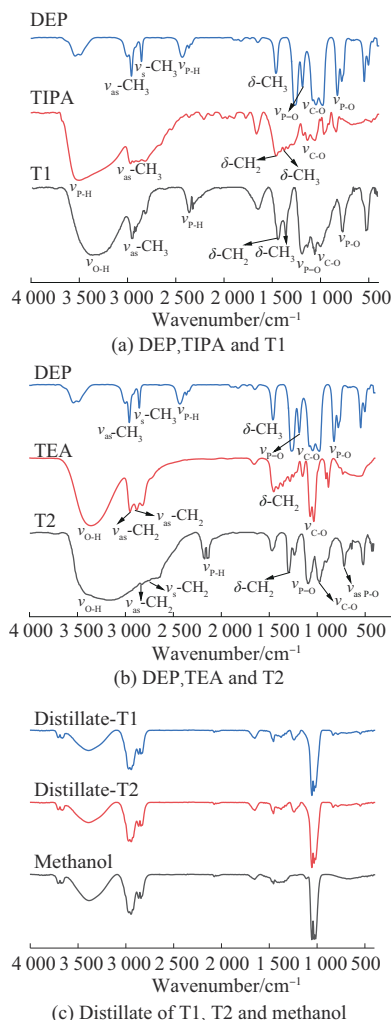


图2 DEP, TIPA, T1, TEA, T2以及标准甲醇和T1, T2馏出物的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of DEP, TIPA, T1, TEA, T2, methanol and distillate of T1, T2

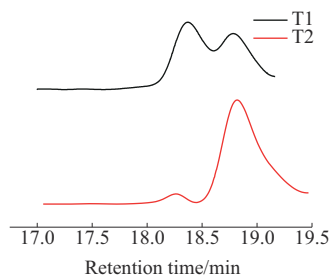


图3 T1和T2的GPC曲线

Fig. 3 GPC curve of T1 and T2

在紫外光照射下均可以发出明亮的蓝色荧光。此外,所合成聚磷酸酯T1, T2的荧光强度会随着T1, T2溶液浓度的增加而增强,即所合成的聚磷酸酯均具有AIE特性。

在浓度均为100 mg/mL时, T1, T2在乙醇溶液中的光致发光特性图谱如图4所示。显然,在同等

浓度下,T1的荧光强度要远远大于T2。对比T1,T2的分子结构,二者的不同之处在于,合成T1所用的单体TIPA相对于TEA,侧链多了一个甲基。而这种侧链的存在,会增大分子内部分子链之间的空间位阻,使得T1分子链的运动受限,降低非辐射形式的能量跃迁,能量更多地以辐射形式跃迁,即产生荧光,因此,T1的荧光强度要明显强于T2。

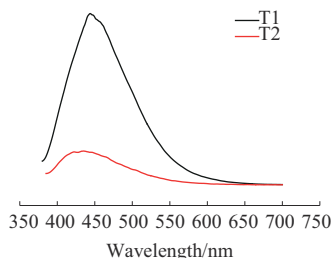
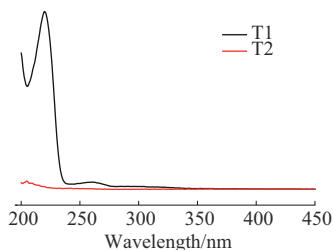


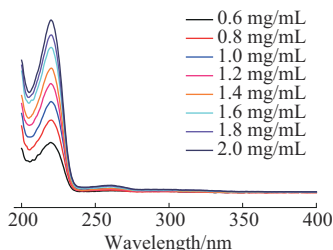
图4 T1,T2 100 mg/mL 乙醇溶液的荧光光谱

Fig. 4 E_m spectra of T1 and T2 of ethanol solution with 100 mg/mL

此外,探究了相同浓度下,T1,T2的紫外可见吸收光谱,所选用的浓度为2 mg/mL,其结果如图5a所示。T1的紫外吸收峰分别位于220 nm和260 nm



(a) T1 and T2 ethanol solution with concentration of 2 mg/mL



(b) T1 ethanol solution with different concentration

图5 相同浓度(2 mg/mL)下T1,T2乙醇溶液及不同浓度下T1乙醇溶液的紫外可见吸收光谱

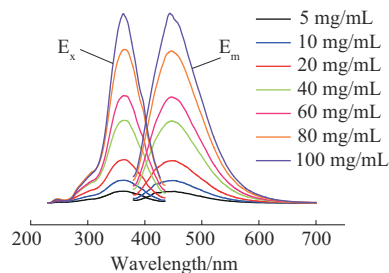
Fig. 5 UV-vis absorption spectra of T1 and T2 ethanol solution with 2 mg/mL and T1 ethanol solution with different concentration

处。在约220 nm处出现的峰为P=O基团之间的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁。特别的是,出现在260 nm附近的峰是由于P=O和含氧基团通过T1自组装形成的空间共轭,这对于电子离域体系的形成具有重要意义。T2仅在204 nm处出现一个吸收峰,归因于P=O,P—O和C—O基团之间的 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁。且T1的紫外吸收强度要远高于T2。不同浓度的T1溶液的

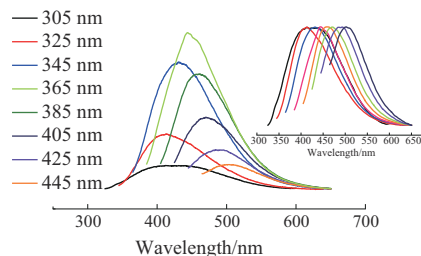
紫外吸收光谱如图5b所示,显然,吸收强度随着T1水溶液浓度的增加而增强。推测这是由于T1溶液浓度的增加导致P=O和含氧基团之间聚集行为的增强,在增加聚合物结构刚性的同时,聚集体之间形成了一定程度的共轭结构,促进电子跃迁行为的产生,同时降低了吸收能量的损耗。

随后,探究了不同浓度下T1溶液的荧光性质,见图6所示。由图6可知,随着T1溶液浓度的增加,溶液的荧光强度逐渐增强,表现出明显的聚集诱导发光特性。显然,激发和发射强度都随着T1溶液浓度的增加而增加,而没有出现猝灭现象。从荧光激发/发射光谱中,可以看出激发峰出现在大约246,365 nm处,并在313 nm处,出现一个肩峰。而发射峰出现在大约447 nm处。246 nm及313 nm处的谱带属于来源于T1的分子骨架,而大约365 nm处的峰则来自于已形成的电子离域体系。随着浓度的增加,源自电子离域体系的荧光逐渐占据了优势。随着浓度的增加,T1分子间的聚集程度增加,分子间及分子内的运动相对受限,所吸收的能量以非辐射跃迁形式的损耗减少,而更多的通过辐射跃迁的形式耗散,从而引起荧光强度的增加。

在探究浓度为100 mg/mL的T1溶液的激发波长对荧光性能的影响(见图6b)时发现,激发波长为



(a) E_x and E_m spectra of T1 ethanol solution



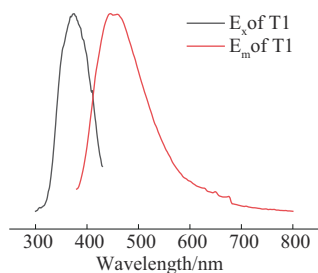
(b) E_m spectra of T1 ethanol solution

图6 不同浓度下T1的 E_m ($\lambda_{em}=447$ nm)和 E_x 光谱($\lambda_{ex}=363$ nm)及100 mg/mL的T1的激发依赖性荧光光谱(插图:归一化发光光谱)

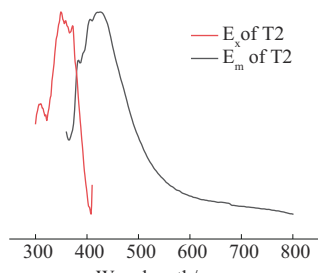
Fig. 6 E_x ($\lambda_{ex}=447$ nm) and E_m ($\lambda_{ex}=363$ nm) spectra of T1 ethanol solution with different concentration and excitation-dependent emission spectra of T1 ethanol solution with 100 mg/mL (inset: normalized emission)

365 nm时的荧光强度最强。当激发波长小于365 nm时,随着波长的增大,荧光强度随着波长的红移,荧光强度逐渐增强;当波长大于365 nm时,随着波长的增加,荧光强度随着波长的红移而减弱。从插入的归一化荧光光谱可以观察到明显的红移现象。

此外,测定了纯T1,T2的荧光光谱,荧光寿命和绝对量子产率。图7为T1和T2的 E_x 光谱和 E_m 光谱。T1的荧光光谱如图7a所示,激发峰出现在374 nm处,而发射峰出现在460 nm处。与T1乙醇溶液的激发和发射光谱相比,激发和发射峰发生了约10 nm的红移。该现象是由溶剂和形成的电子离域体系的影响所导致的。在纯样状态下,分子间的聚集状态达到最大程度,电子离域体系也达到最大化,而电子离域体系的形成则有利于电子跃迁,使得电子跃迁所需要的能量降低,造成激发所需能量的降低,即激发峰位置红移,进而引起发射峰的红移。



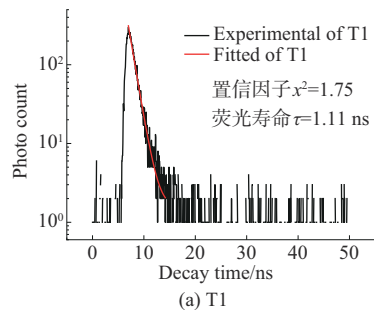
(a) E_x and E_m spectra of T1



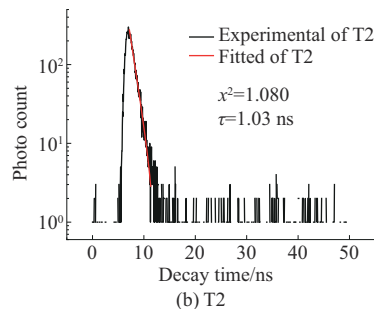
(b) E_x and E_m spectra of T2

图7 T1的 E_x 光谱($\lambda_{em}=460$ nm)和 E_m 光谱($\lambda_{ex}=374$ nm)以及T2的 E_x 光谱($\lambda_{em}=426$ nm)和 E_m 光谱($\lambda_{ex}=349$ nm)
Fig. 7 E_x ($\lambda_{em}=460$ nm) and E_m ($\lambda_{ex}=374$ nm) spectra of T1 and E_x ($\lambda_{em}=426$ nm) and E_m ($\lambda_{ex}=349$ nm) spectra of T2

图8a显示了T1在374 nm的光激发后在460 nm处的荧光衰减曲线,然后基于多指数拟合方法拟合荧光衰减曲线,测得的荧光寿命为1.11 ns。图9a为T1在374 nm的光激发后纯T1的绝对量子产率。在波长为443 nm处,纯T1的绝对荧光量子产率为18.21%。T1的这一绝对量子产率在非传统AIE材料中处于较高水平。从图7a和图7b可以看出,与溶液中的荧光强度对比类似,T1的荧光强度明显强于

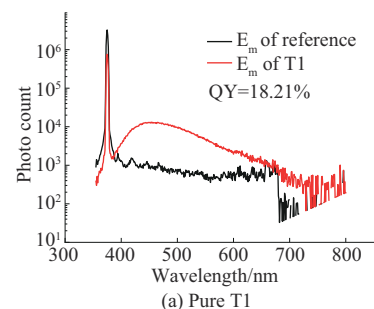


(a) T1

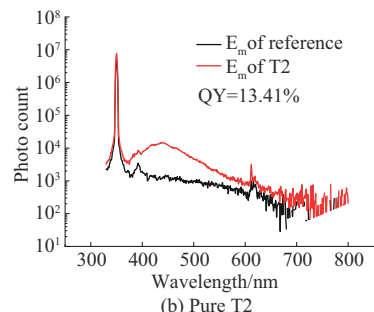


(b) T2

图8 T1在374 nm光激发后在460 nm处的瞬态光致发光衰减曲线以及T2在349 nm光激发下在426 nm处的瞬态光致发光衰减曲线
Fig. 8 Transient photoluminescence decay curves of T1 at 460 nm after excitation at 374 nm and T2 at 426 nm after excitation at 349 nm



(a) Pure T1



(b) Pure T2

图9 T1在374 nm光激发下的绝对荧光量子产率以及T2在349 nm光激发下的绝对荧光量子产率

Fig. 9 Absolute fluorescence quantum yield for pure T1 excited at 374 nm and for pure T2 excited at 349 nm

T2。T1和T2的区别在于,在结构上,合成T1所用的TIPA相较于合成T2所用的TEA,在侧链上多了一个甲基,使得T1分子的空间位阻增大,分子内刚性增强,分子内的运动受限,阻碍了非辐射跃迁,使得荧光强度更强。T2的荧光寿命为1.03 ns,比T1

短(图 8a 和图 8b)。此外, T2 的绝对量子产率为 13.41%, 略低于 T1 (图 9a 和图 9b)。可以初步得出结论, 使用带有支链的单体合成非传统 AIE 聚合物, 增加分子内的空间位阻, 有利于提高 AIE 聚合物的量子产率, 这为提高非传统 AIE 材料的量子产率提供了一种可能的方法。

2.4 甲醛吸附与检测

室内装修而引起的各类室内环境污染问题中, 甲醛因其对皮肤、眼睛以及呼吸道的强烈刺激作用, 对中枢神经系统的麻痹作用以及致癌性而日益受到重视。开发快速高效的甲醛吸附与检测材料具有重要的实用价值。在探究 T1 的性能过程中, 惊喜地发现, T1 能够实现对空气中甲醛的快速高效的吸附。吸收甲醛后, 其颜色由无色变为粉红色, 并且其颜色随所吸附的甲醛的量的增加而增强。而 T2, DEP, TIPA 却不具备吸附甲醛的效果。T1 吸附甲醛并变色的反应机理如图 10 所示。T1 中的次甲

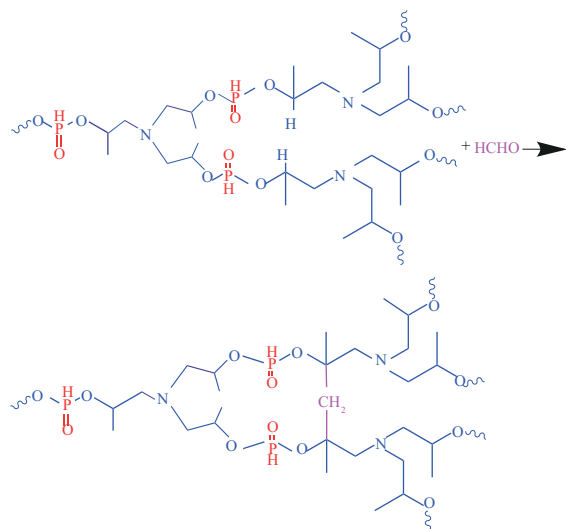


图 10 T1 吸附甲醛反应机理

Fig. 10 Mechanism of formaldehyde adsorption

基毗邻磷酸酯基, 在支链甲基与磷酸酯基的共同影响下, 使次甲基中的 H 异常活泼, 从而与甲醛发生反应。此外, 探究发现, T1 吸附甲醛后, 除颜色发生变化外, 其荧光强度也会发生变化, 如图 11 所示。T1 溶液的荧光强度会随着甲醛浓度的增加而增强。原因在于, 在 T1 与甲醛的反应过程中生成的产物相较于 T1, 由于甲醛的作用, 分子间的结构更加紧密, 使得分子内运动受限, 能量以非辐射形式的跃迁降低, 从而使荧光强度增强。T1 分子内存在的活泼次甲基可以实现对甲醛的化学吸附, 同时, T1 分子内存在大量的空腔, 可同时实现对甲醛的物理吸附。

T1 有望成为甲醛快速高效吸附及比色-荧光双通道检测的一类新材料。

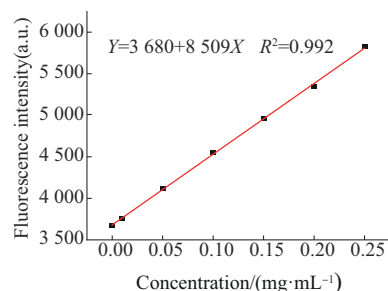


图 11 T1 溶液荧光强度与甲醛浓度的关系

Fig. 11 Relationship between fluorescence intensity of T1 solution and formaldehyde concentration

3 结论

通过酯交换缩聚法, 分别以 TIPA 和 TEA, 与 DEP 反应, 得到两种含氮聚磷酸酯 T1, T2。T1, T2 在紫外光照射下可发出蓝色荧光, 并具有 AIE 效应。其中, T1 由于含有侧链, 在荧光强度、量子产率等方面均优于 T2。同时, T1 可以吸附空气中的甲醛, 吸附甲醛后颜色由无色变为粉色, 且其荧光强度随吸附的甲醛浓度的增加而增强, 有利于实现甲醛的荧光-比色双通道检测。研究不仅丰富了非传统 AIE 聚合物的种类, 揭示了支链对发光性能的影响, 并且为甲醛的灵敏检测提供了简便易行的新途径。

参考文献

- [1] GAO Chunmei, LU Shaoyu, LIU Mingzhu, et al. CO₂-switchable fluorescence of a dendritic polymer and its applications[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(2):1 140–1 146.
- [2] FENG Yuanbo, BAI Tian, YAN Hongxia, et al. High fluorescence quantum yield based on the through-space conjugation of hyperbranched polysiloxane[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(8): 3 075 – 3 082.
- [3] 白天, 颜红侠, 牛松, 等. AIE 聚硅氧烷的结构与发光性能研究[J]. *高分子通报*, 2019(10):1–9.
BAI Tian, YAN Hongxia, NIU Song, et al. Study on structure and luminescence properties of AIE polysiloxane[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2019(10):1–9.
- [4] HUANG Wei, YAN Hongxia, NIU Song, et al. Unprecedented strong blue photoluminescence from hyperbranched polycarbonate: From its fluorescence mechanism to applications[J]. *Journal of polymer science. Part A, Polymer chemistry*, 2017, 55(22):3 690–3 696.
- [5] GUO Liulong, YAN Lirong, HE Yanyun, et al. Hyperbranched polyborate: A non-conjugated fluorescent polymer with unanticipated high quantum yield and multicolor emission[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(29):21–28.
- [6] YANG Jie, CHI Zhenguo, ZHU Weihong, et al. Aggregation-

- induced emission: a coming-of-age ceremony at the age of eighteen [J]. *Science China Chemistry*, 2019, 62(9):1 090–1 098.
- [7] ZHANG Haoke, ZHAO Zheng, MCGONIGAL Paulr, et al. Clusterization-triggered emission: Uncommon luminescence from common materials[J]. *Materials Today*, 2020, 32:275–292.
- [8] YUAN Wangzhang, ZHANG Yongming. Nonconventional macromolecular luminogens with aggregation-induced emission characteristics[J]. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 2017, 55(4SI):560–574.
- [9] WANG Hairong, HE Jinlin, ZHANG Mingzu, et al. A new pathway towards polymer modified cellulose nanocrystals via a “grafting onto” process for drug delivery[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(23): 4 206–4 209.
- [10] YILMAZ Zeynepgul, JÉRÔME Christine. Polyphosphoesters: new trends in synthesis and drug delivery applications[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2016, 16(12):1 745–1 761.
- [11] 张胜兰, 陈润锋, 姜鸿基, 等. 含磷有机电致发光材料[J]. *化学进展*, 2010, 22(5):898–904.
- ZHANG Shenglan, CHEN Runfeng, JIANG Hongji, et al. Organic electroluminescent materials containing phosphorus[J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22(5):898–904.
- [12] 吴姗姗, 苏凯, 唐茂伟. 含磷烯有机共轭发光材料研究进展[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(7):17–21.
- WU Shanshan, SU Kai, TANG Maowei. Research progress on phosphalkene-containing organic conjugated luminescent material[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(7):17–21.
- [13] LIU Tuan, MENG Yan, WANG Xiaochen, et al. Unusual strong fluorescence of a hyperbranched phosphate: discovery and explanations[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(22):8 269–8 275.
- [14] BHATTACHARYA S, RAO V, SARKAR S, et al. Unusual emission from norbornene derived phosphonate molecule—a sensor for FeIII in aqueous environment[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(22): 6 962–6 966.
- [15] WANG Zhaoyang, LI Xiongwu, LI Jingning, et al. Synthesis of poly(lactic acid)-poly(phenyl phosphate) via direct polycondensation and its characterization[J]. *Journal of Polymer Research*, 2009, 16(3):255–261.
- [16] KISHORE K, KANNAN P, IYANAR K. Synthesis, characterization, and fire retardancy of ferrocene containing polyphosphate esters[J]. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 1991, 29, 1 039–1 044.
- [17] KISHORE K, KANNAN P. Synthesis, spectral, thermal, and flammability studies of phenolphthalein polyphosphate esters[J]. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 2010, 28 (12):3 481–3 486.