

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.08.002

# 环酰亚胺化三聚氰胺的制备及其阻燃环氧树脂应用

王晶金,王霞,陈然,杨陈,周昌林,汪磊

(三峡大学材料与化工学院,无机非金属晶态与能源转换材料湖北省重点实验室,湖北宜昌 443002)

**摘要:**三聚氰胺(MEL)因其热稳定性高、耐水解、不易迁移、成炭高、价格低廉等优势,成为阻燃领域关注的热点。然而,六元氮杂环的共轭高化学稳定芳香结构导致其反应活性较低,难以修饰加工。为进一步拓展MEL体系的应用,以MEL、1,2-环己二甲酸酐(HHPA)为原料,制备环酰亚胺化MEL(RFR)并将其应用于环氧树脂(EP)阻燃。通过调控反应原料物质的量比、时间、溶剂、温度等优化RFR的制备工艺条件,采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振和元素分析等表征RFR结构;将其加入至EP中,以4,4'-二氨基二苯甲烷为固化剂,制得阻燃型EP。利用极限氧指数(LOI)、垂直燃烧测试、万能拉伸试验机、FTIR、热重分析、扫描电子显微镜等手段综合评估改性EP的结构、力学性能、残炭率及阻燃性能。结果表明,当RFR添加质量分数为7.5%时,成炭率相比于未改性EP提升了20.5%,阻燃EP的LOI值达到26.3%,阻燃等级达到UL94 V-1级。从阻燃机理分析,该阻燃剂通过三嗪骨架和环烷基侧基协同发挥了凝聚相和气相阻燃。

**关键词:**环酰亚胺;三聚氰胺;环氧树脂;阻燃;成炭

**中图分类号:** TQ322.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)08-0007-06

## Preparation of cycloimidized melamine and application of flame-retardant epoxy resin

WANG Jingjin, WANG Xia, CHEN Ran, YANG Chen, ZHOU Changlin, WANG Lei

(College of Materials and Chemical Engineering, Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Crystalline and Energy Conversion Materials, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

**Abstract:** Melamine (MEL) has become a hot topic in the field of flame retardants due to its advantages such as high thermal stability, hydrolysis resistance, low migration, high carbonization, and low price. However, the highly chemically stable aromatic structure of the conjugated six membered nitrogen heterocycles result in low reactivity and difficulty in further modification. To further expand application of the melamine system, MEL and 1,2-cyclohexanedioic anhydride (HHPA) were used as raw materials to prepare cycloimidized melamine derivative (RFR) and applied in the field of flame-retardant epoxy resin (EP). By adjusting the reaction molar ratio of raw materials, time, temperature, solvent, and other factors, the process conditions for RFR were optimized. Meanwhile, the structure of RFR was characterized by Fourier transform infrared spectrum (FTIR), nuclear magnetic resonance, and elemental analysis. Subsequently, by mixing cycloimidized melamine derivative with EP and thermal curing with 4,4'-diaminodiphenylmethane, the flame-retardant EP was fabricated. Finally, comprehensive evaluation of the structure, mechanical properties, residual carbon content, and flame retardancy of flame-retardant EP was conducted by means of limiting oxygen index (LOI), vertical combustion, universal tensile testing machine, FTIR, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy (SEM). The results show that when the mass fraction of RFR is 7.5%, the char-forming rate increase by 20.5% compared to unmodified EP, the LOI of flame-retardant EP reach 26.3%, and the flame retardant grade reach UL 94 V-1 level. From the perspective of flame-retardant mechanism analysis, this flame retardant synergistically exerts both condensed and gas-phase flame retardancy through the triazine skeleton and cycloalkyl side groups.

**Keywords:** cyclo-imide; melamine; epoxy resin; flame-retardant; char-forming

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (22308192), 湖北 111 引智计划项目 (2018-19-1)

**通信作者:** 汪磊, 博士研究生, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为精细化学品和功能性高分子材料

**收稿日期:** 2024-06-03

**引用格式:** 王晶金,王霞,陈然,等.环酰亚胺化三聚氰胺的制备及其阻燃环氧树脂应用[J].工程塑料应用,2024,52(8):7-12.

WANG Jingjin, WANG Xia, CHEN Ran, et al. Preparation of cycloimidized melamine and application of flame-retardant epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(8): 7-12.

三嗪阻燃剂作为一类优异的成炭剂,具有热稳定性高、耐水解、不易迁移等优势<sup>[1-2]</sup>,可有效解决现有季戊四醇、淀粉等多羟基类成炭剂易水解迁移的缺陷,受到了广泛关注<sup>[3-4]</sup>。现有三嗪类阻燃剂主要是以三聚氰氯、异氰尿酸、三聚氰胺(MEL)等为原料合成的小分子、线性聚合物、超支化聚合物类三嗪阻燃剂<sup>[5-6]</sup>。其中,三聚氰氯在下游加工过程中不可避免副产盐酸,需额外采用有机或无机碱缚酸。随着国家环保及人类安全健康要求的日益提高,该路线受到诸多限制<sup>[7]</sup>。相比而言,MEL因其热稳定性高、价格低廉、安全环保等特点,成为三嗪阻燃剂的重要发展方向<sup>[8]</sup>。

MEL是一类六元氮杂环的芳香结构,具有高度的化学稳定性,导致其难以修饰加工<sup>[9]</sup>。目前,MEL主要作为添加型阻燃剂,例如与聚磷酸铵(APP)和季戊四醇复配,应用于防火涂料、热固性树脂等领域阻燃<sup>[10-12]</sup>。然而,添加型阻燃剂与聚合物基体材料的相容性、耐水性和环境耐久性仍不理想,导致复合阻燃材料的结晶性能与力学性能均显著下降<sup>[13-14]</sup>。因此,开发反应型MEL类阻燃剂存在迫切需求。

目前,MEL最主要的工业应用路线是利用甲醛与MEL通过醚化反应制备三聚氰胺甲醛树脂,广泛应用于胶黏剂、阻燃剂等领域<sup>[15-16]</sup>。由于甲醛的危害特性,亟须开发新的反应路径<sup>[17-18]</sup>。从MEL结构分析,MEL中 $\pi$ -和孤对电子的共振离域对其化学稳定性有很大贡献<sup>[19-21]</sup>。在这种共振中,一对孤立的电子从氨基取代基可转移到与取代基相连的碳原子,导致碳与氮原子的双键中的电子转移到该原子,进而导致环状氮带负电荷,氨基氮带正电。这些信息揭示了MEL的反应性,可能在反应中表现得更像酰胺而不是胺<sup>[22]</sup>。因此,借鉴酰胺的反应特性,利用MEL与酸酐反应可成为制备反应型MEL阻燃剂的潜在途径<sup>[23-25]</sup>。美国氰特公司报道了以四卤素取代苯酐与MEL反应制备卤素类环酰亚胺化MEL阻燃剂,并将其应用于聚烯烃阻燃领域<sup>[26]</sup>。然而,随着环保法规的日益严苛,卤素类阻燃剂的应用日益受到诸多限制。鉴于此,开发无卤类MEL阻燃剂的市场需求日益旺盛。

针对上述问题,笔者以MEL、1,2-环己二甲酸酐(HHPA)为原料,通过优化工艺,制备了一类环酰亚胺化MEL(RFR)。以此作为环氧树脂(EP)的反应

型阻燃剂,采用热固化方式与EP树脂和4,4-二氨基二苯甲烷(DDM)混合制得阻燃型EP。该阻燃剂与EP展现出良好的相容性与反应性,可有效提升EP的力学性能、热稳定性及阻燃性。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

MEL, HHPA, DDM: 试剂级, 上海麦克林生化科技股份有限公司;

EP: E51, 工业级, 山东优索化工科技有限公司;

二甲基亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、 $\text{NaHCO}_3$ : 试剂级, 国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet iS500, 美国赛默飞世尔科技公司;

热重(TG)分析仪: Netzsch STA 449 F5, 德国Netzsch公司;

高分辨率扫描电子显微镜(SEM): Phenom ProX, 复纳科学仪器(上海)有限公司;

核磁共振(NMR)仪: Mercury Plus-400, 美国瓦利安公司;

元素分析仪: Vario EL III, 德国Elementar公司;

万能拉伸试验机: JY-L-200, 东莞市精域环境测试设备有限公司;

电热恒温干燥箱: DZF, 上海坤天实验仪器有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S, 郑州市亚荣仪器有限公司;

极限氧指数(LOI)测试仪: HC-2, 南京江宁分析测试有限公司;

垂直燃烧测试仪: CZF-3, 南京江宁分析测试有限公司。

### 1.3 试样制备

#### 1.3.1 RFR的合成

按照图1所示的合成路线制备RFR。将MEL (25.20 g, 200 mmol)加入到配有冷凝器和搅拌器的500 mL三口烧瓶内,随后加入200 mL的DMSO和HHPA (61.70 g, 400 mmol)。升温至120 °C,保温反应4 h。然后将制得的混合溶液倒入 $\text{NaHCO}_3$ 的水溶液(500 mL, 5% w/v),室温搅拌20 min后,抽滤得到白色固体,将固体置于60 °C烘箱中干燥24 h,即得到RFR (48.71 g, 185.72 mmol),产率为92.86%。

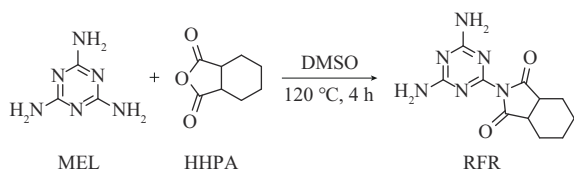


图1 RFR的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of RFR

### 1.3.2 阻燃EP的制备

阻燃EP各组分配方见表1。根据计算的EP基团的量,保持固化剂DDM与RFR的氨基总量与环氧总量相当,按RFR质量占固化EP树脂总质量的比例不同,具体制备方法如下:提前将油浴预热至75℃,电热恒温干燥箱预热至100℃,将不同比例的RFR加入到E51中,在75℃油浴条件下用电动搅拌机搅拌10 min,使E51与RFR混合均匀,随后升温至80℃,然后加入DDM,直至混合体系透明,迅速倒入预热好的聚四氟乙烯模具中。随后将样品放入恒温干燥箱中,在100℃下固化2 h,再升温至150℃固化2 h,冷却脱模后即得到阻燃EP。

表1 阻燃EP各组分配方

Tab. 1 Mass fraction of flame-retardant EP composites

| Sample     | E51   | RFR  | DDM   |
|------------|-------|------|-------|
| EP-0       | 65.50 | 0.00 | 34.50 |
| EP/RFR-1.5 | 64.52 | 1.50 | 33.98 |
| EP/RFR-3.0 | 63.55 | 3.00 | 33.45 |
| EP/RFR-4.5 | 62.57 | 4.50 | 32.93 |
| EP/RFR-6.0 | 61.58 | 6.00 | 32.42 |
| EP/RFR-7.5 | 60.61 | 7.50 | 31.89 |

## 1.4 测试与表征

### 1.4.1 NMR分析

取10 mg待测RFR样品溶解在DMSO- $d_6$ 中,采用NMR仪表征其氢谱( $^1\text{H}$  NMR)。

### 1.4.2 元素分析

利用元素分析仪测定C,H,N的质量分数,每个样品测定3次,取平均值。

### 1.4.3 FTIR分析

通过溴化钾压片制备样品,采用FTIR仪进行测试。波数范围为500~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为4  $\text{cm}^{-1}$ ,样品进行32次扫描测试。

### 1.4.4 TG分析

称取5 mg左右的待测样品,设置温度范围20~800℃,升温速率为10℃/min,在氮气氛围下,使用TG分析仪进行分析。

### 1.4.5 LOI测试

按照ASTM D2863-97对材料阻燃性能进行测试,测试环境为氮气/氧气,样品尺寸为130 mm×6.5 mm×3.2 mm。

### 1.4.6 垂直燃烧测试

按照ATSM D 3801-2019对材料阻燃性能进行测试,测试环境为空气,样品尺寸为130 mm×13 mm×3.2 mm。

### 1.4.7 力学性能测试

按照GB/T2567-2021的要求制成标准样条,在万能试验机上进行力学性能试验。

### 1.4.8 SEM分析

在20 kV的加速电压条件下,对喷金处理的样品拉伸断面通过高分辨SEM进行形貌观测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 RFR的制备工艺优化

为优化RFR的制备工艺,综合考察了反应原料物质的量比、温度、时间、溶剂等因素的影响。表2为RFR工艺优化设计。从表2可看出,调控反应温度过程中,RFR的产率呈现先升高后降低的趋势,在120℃获得最大产率。优化反应时间因素,表现为产率先逐步增加,在4 h以上时产率趋于稳定;调整反应物质的量比时,HHPA量增加,产率上升幅度较小,同时会引起混合体系原料残留增加,进而增大后处理负荷,因此控制2:1较为合适;选择反应溶剂过程中,DMSO相比于DMF,RFR的产率更高,这缘于MEL在DMSO中的溶解度更高,更容易实现均相反应。综上,RFR的最佳工艺条件为以DMSO为溶剂, $n(\text{HHPA}):n(\text{MEL})=2:1$ ,反应温度为120℃,反应时间为4 h,最终产率为92.86%。

表2 RFR制备工艺优化设计

Tab. 2 Process optimization design of RFR

| No. | $n(\text{HHPA}):n(\text{MEL})$ | $T/^\circ\text{C}$ | $t/\text{h}$ | Solvent | Yield/% |
|-----|--------------------------------|--------------------|--------------|---------|---------|
| 1   | 2:1                            | 100                | 2            | DMSO    | 62.81   |
| 2   | 2:1                            | 110                | 2            | DMSO    | 71.92   |
| 3   | 2:1                            | 120                | 2            | DMSO    | 78.30   |
| 4   | 2:1                            | 130                | 2            | DMSO    | 75.75   |
| 5   | 2:1                            | 140                | 2            | DMSO    | 65.94   |
| 6   | 2:1                            | 120                | 4            | DMSO    | 92.86   |
| 7   | 2:1                            | 120                | 6            | DMSO    | 92.87   |
| 8   | 2:1                            | 120                | 8            | DMSO    | 93.01   |
| 9   | 2:1                            | 120                | 10           | DMSO    | 92.81   |
| 10  | 1:1                            | 120                | 4            | DMSO    | 63.42   |
| 11  | 3:1                            | 120                | 4            | DMSO    | 93.61   |
| 12  | 3:1                            | 120                | 2            | DMSO    | 88.83   |
| 13  | 2:1                            | 120                | 4            | DMF     | 76.55   |

## 2.2 RFR的结构表征

为进一步验证RFR的确切结构,首先采用FTIR对RFR进行了测试,相关结果如图2所示。3 452  $\text{cm}^{-1}$ 处归属于 $\text{—NH}_2$ 的伸缩振动峰,为MEL结构中未取代的特征峰。在1 076  $\text{cm}^{-1}$ 处为C—N单键的伸缩振动峰,在1 705  $\text{cm}^{-1}$ 处为C=O的伸缩振动峰。这些特征信息说明RFR已成功合成。

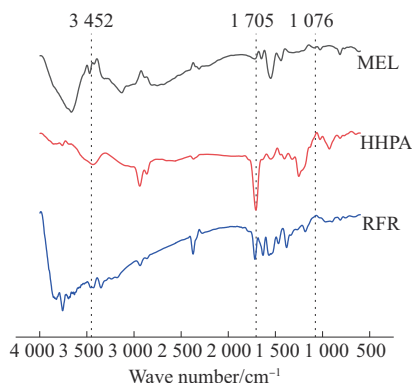


图2 RFR的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of RFR

为进一步验证RFR结构,采用NMR表征其结构,如图3所示,在 $\delta=7.12\sim 7.21$ 处为 $\text{NH}_2$ 的氢信号峰,  $3.08 \times 10^{-6}$ 为次甲基的氢信号峰,  $\delta=1.64\sim 1.76$ 为与次甲基相邻亚甲基的氢信号峰,  $\delta=1.33\sim 1.40$ 为最外围亚甲基的氢信号峰。对应积分面积分别为4:2:4:4,与其结构一致,说明RFR已成功合成。

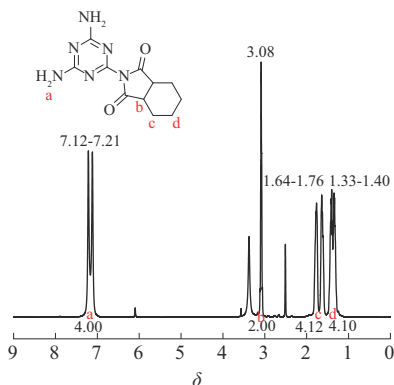


图3 RFR的 $^1\text{H}$  NMR图

Fig. 3  $^1\text{H}$  NMR spectrum of RFR

随后利用元素分析手段表征RFR各元素含量,并与理论值进行对比,相关结果见表3。实际测定

表3 RFR的元素分析

Tab. 3 Elemental analysis of RFR

| Element           | C content/% | H content/% | N content/% |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|
| Theoretical value | 50.38       | 5.34        | 32.06       |
| Measurement value | 49.72       | 5.34        | 31.57       |

的C,H,N等元素含量与理论值基本一致,说明RFR的制备符合预期结果。

## 2.3 阻燃EP的FTIR分析

图4为阻燃EP的FTIR谱图。如图4所示,在1 620, 3 340  $\text{cm}^{-1}$ 处分别出现了N—H的弯曲振动峰和伸缩振动峰, 1 667  $\text{cm}^{-1}$ 处为C=O的伸缩振动峰, 1 076  $\text{cm}^{-1}$ 处为C—N单键的伸缩振动峰,这些特征信息说明RFR通过共价键合的方式嵌入于EP链段中,反映了RFR可作为一种EP的反应型阻燃剂。

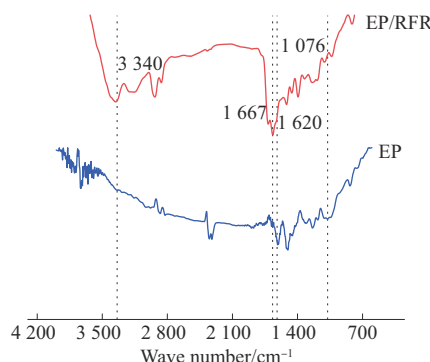


图4 阻燃EP的FTIR谱图

Fig. 4 FTIR spectrum of flame-retardant EP

## 2.4 阻燃EP的阻燃性能

表4展示了阻燃EP随着RFR添加量变化的阻燃性能。由表4可知,随RFR增加,阻燃EP的LOI值逐渐增加。当RFR添加质量分数达到7.5%时,EP的LOI值达到26.3%,说明RFR具有阻燃效果,可归因于三嗪类阻燃剂在燃烧过程中缩合成环时产生 $\text{NH}_3$ 等不燃气体,起到稀释屏蔽效应,发挥气相阻燃作用。另一方面,RFR中环烷基可提升阻燃剂碳含量,进一步提升成炭性,发挥凝聚相阻燃作用。与图4结果相契合,由于RFR可作为反应型阻燃剂,刚性三嗪结构引入EP母体后,其拉伸强度及断裂伸长率相比于未改性EP均得到显著提升。当RFR质量分数达到7.5%时,拉伸强度达到55.19 MPa,断裂伸长率相应达到19.43%,相比于未改性EP分别提

表4 阻燃EP的阻燃性能和力学性能

Tab. 4 Flame retardance and mechanical properties of flame-retardant EP

| Samples    | LOI/% | UL94    | Tensile strength/MPa | Elongation at break /% |
|------------|-------|---------|----------------------|------------------------|
| EP-0       | 21.1  | no rate | 26.23                | 16.17                  |
| EP/RFR-1.5 | 21.9  | no rate | 33.78                | 16.75                  |
| EP/RFR-3.0 | 22.8  | no rate | 40.11                | 17.29                  |
| EP/RFR-4.5 | 24.2  | no rate | 48.26                | 18.66                  |
| EP/RFR-6.0 | 25.4  | V-2     | 51.97                | 19.04                  |
| EP/RFR-7.5 | 26.3  | V-1     | 55.19                | 19.43                  |

升了110.41%和20.16%。UL 94测试EP的视频截图如图5所示。EP样品在燃烧过程中,仍然出现很多的熔融物滴落,同时伴有大量黑烟产生,不能通过UL-94等级测试。EP/7.5%RFR样品在第一次完全点燃18 s后自熄,并在第二次点燃9 s后自熄。以上表明,RFR作为一种反应型阻燃剂,既可以提升EP阻燃性能,又可综合提升EP的力学性能。

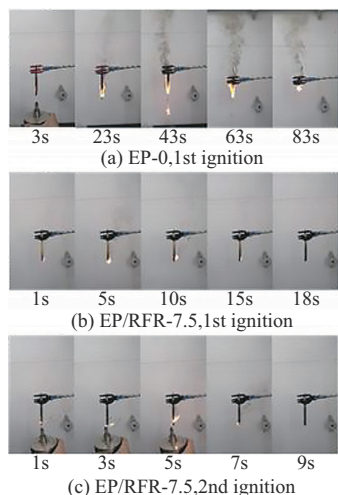


图5 阻燃EP的垂直燃烧照片

Fig. 5 Photographs of flame-retardant EP during the vertical combustion process

## 2.5 阻燃EP的热稳定性分析

添加不同质量分数RFR的阻燃EP的TG和DTG曲线如图6所示。由图6a可知,与阻燃EP相

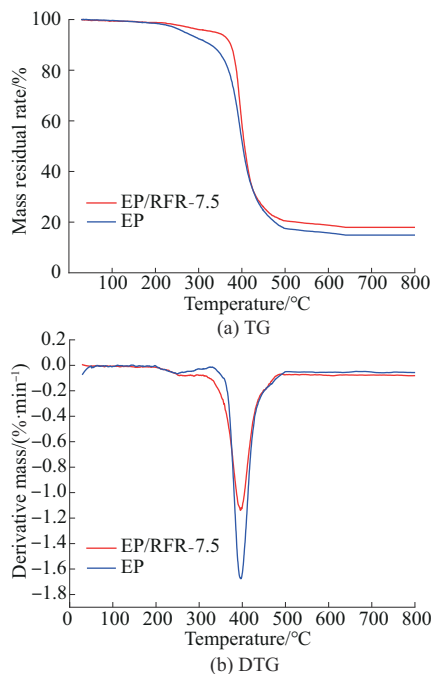


图6 阻燃EP的TG和DTG曲线

Fig. 6 TG and DTG curves of flame-retardant EP

比,未改性EP的TG曲线相关特征温度均更低,其5%热失重温度( $T_{5\%}$ )为225.0 °C,在800 °C的残炭率为14.87%。添加三嗪类阻燃剂的EP树脂的 $T_{5\%}$ 达到349.21 °C,归因于刚性三嗪结构反应接枝于EP主链上,可有效提升EP的热稳定性。另一方面,EP/RFR-7.5样品在800 °C的残炭率为17.92%,表明RFR能促进EP形成保护炭层,提升EP的阻燃性能。根据图6b所示的DTG曲线可知,EP/RFR-7.5的最大热失重速率要相比于纯EP更小,说明RFR的加入对EP的高温热稳定性有一定的改善效果。

## 2.6 阻燃EP的形貌分析

图7为EP,EP/RFR-7.5固化物断面的SEM表面形貌图。从图7可看出,未改性EP的断面表面形态裂纹呈线条状,较为光滑均一,表明EP树脂的结构变形属于典型的脆性断裂。随着阻燃剂的逐渐加入,裂纹增加并呈河流状线条,阻燃EP的表面区域呈现不规则断裂,中间出现类似鱼鳞状裂纹,形成韧性点。边缘有不规则的圆弧状裂纹向四周扩散,在断裂破坏过程中起到裂纹锚固和桥连约束的作用,进而阻碍裂纹扩展,因此力学性能得到显著提升,该结果与表4力学性能变化趋势一致。

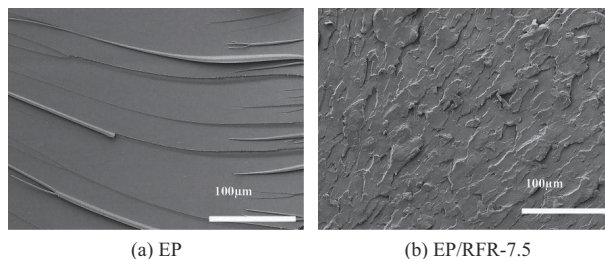


图7 EP和EP/RFR-7.5断面的SEM图

Fig. 7 SEM images of EP and EP/RFR-7.5

为进一步分析阻燃EP的阻燃机理,结合SEM分析其燃烧后残留物的微观形貌,见图8。图8a中EP燃烧后的残留物比较疏松、相互之间无紧密联结以致无法形成连续致密的结构,难以阻止热量传递和烟的释放。图8b展示EP/RFR-7.5燃烧后的残留

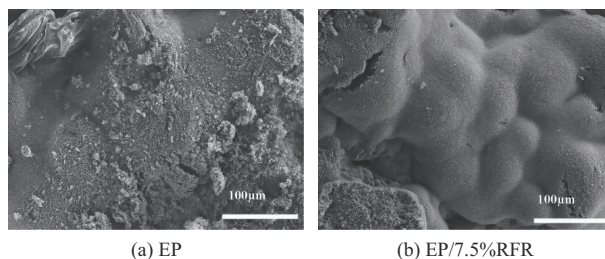


图8 EP和EP/RFR-7.5燃烧后残留物SEM图

Fig. 8 SEM images of residual carbon of EP and EP/RFR-7.5

物的微观结构连续且致密,孔洞较少,能够起到阻隔热量的作用,表明其阻燃性较好。

### 3 结论

(1)制备了RFR,通过优化 $n$ (HHPA): $n$ (MEL)、反应温度、反应时间、溶剂等因素,RFR最终产率高达92.86%,通过FTIR,NMR和元素分析验证了其确切结构。

(2)以RFR作为EP的反应型阻燃剂,通过FTIR、万能试验机、TG和SEM综合评估了RFR的阻燃性能、热稳定性和力学性能,发现RFR可有效提升EP的阻燃性能、热性能及力学性能。

(3)RFR与EP具有良好的相容性,在阻燃过程中主要发挥气相和凝聚相协同阻燃作用,当RFR添加质量分数达到7.5%时,阻燃EP的LOI值达到26.3%,阻燃等级达到UL 94 V-1级。

### 参考文献

- [1] 王灏,陈琦,王瑞菲,等.三嗪类大分子高效成炭剂的制备[J].山东化工,2017,46(7):7-9.  
WANG Hao, CHEN Qi, WANG Ruifei, et al. Preparation of high-efficiency charring agent of triazine macromolecules[J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(7):7-9.
- [2] YANG T H, WU Y P, CHENG Y C, et al. Synthesis of a charring agent containing triazine and benzene groups and its intumescent flame retardant performance for polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 204. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2022.110107.
- [3] YANG Y F, WANG X G, FEI B, et al. Preparation of phytic acid-based green intumescent flame retardant and its application in PLA nonwovens[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32(8): 3 039-3 049.
- [4] GUO S Z, BAO M, NI X Y. The synthesis of meltable and highly thermostable triazine-DOPO flame retardant and its application in PA66[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 32:815-828.
- [5] LIU Y T, XU B, QIAN L J. Impact on flame retardancy and degradation behavior of intumescent flame-retardant EP composites by a hyperbranched triazine-based charring agent[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31:3 316-3 327.
- [6] SHANG S, YUAN B, SUN Y, et al. Facile preparation of layered melamine-phytate flame retardant via supramolecular self-assembly technology[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 553:364-371.
- [7] 肖杨,马晓谱,靳昕怡,等.三嗪类阻燃剂的改性及其阻燃聚合物的应用研究进展[J].北京服装学院学报:自然科学版,2022,42(3): 83-91.  
XIAO Yang, MA Xiaopu, JIN Xinyi, et al. Research progress on modification of triazine flame retardants and application of flame retardant polymers[J]. Journal of Beijing Institute of Fashion Technology: Natural Science Edition, 2022, 42(3):83-91.
- [8] 邵路山,姚忠樱,冯秀艳,等.有机磷系阻燃剂阻燃热塑性聚酯的研究进展[J].工程塑料应用,2024,52(5):171-180.  
SHAO Lushan, YAO Zhongying, FENG Xiuyan, et al. Research progress of organophosphorus flame retardant thermoplastic polyester[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5):171-180.
- [9] BALLESTEROS-GÓMEZ A, de BOER J, LEONARDS P E G. A novel brominated triazine-based flame retardant (TTBP-TAZ) in plastic consumer products and indoor dust[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(8):4 468-4 474.
- [10] LI J, GAO X M, HE Y Q, et al. Elevated emissions of melamine and its derivatives in the indoor environments of typical e-waste recycling facilities and adjacent communities and implications for human exposure[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 432. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128652.
- [11] QIU S L, MA C, WANG X, et al. Melamine-containing polyphosphazene wrapped ammonium polyphosphate: A novel multifunctional organic-inorganic hybrid flame retardant[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 344:839-848.
- [12] 张文琪,李莉莉,胡泽旭,等.基于均三嗪环结构的聚己内酰胺6复合树脂制备及其抗熔滴阻燃特性[J].纺织学报,2023,44(11): 1-8.  
ZHANG Wenqi, LI Lili, HU Zexu, et al. Preparation method of and anti-dripping and flame retardant properties of polycaprolactam 6 composite resin based on homotriazine ring structure[J]. Journal of Textile Research, 2023, 44(11):1-8.
- [13] ZHU Z, LIN P, WANG H, et al. A facile one-step synthesis of highly efficient melamine salt reactive flame retardant for epoxy resin[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(27): 12 836 - 12 847.
- [14] 许松江,祁钰昭,胥秋,等.DOPS/TPT复配阻燃环氧树脂的性能[J].高分子材料科学与工程,2024,40(3):66-75.  
XU Songjiang, QI Yuzhao, XU Qiu, et al. Properties of DOPS/TPT flame retardant epoxy resin[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2024, 40(3):66-75.
- [15] PENG X, LI Z, WANG D, et al. A facile crosslinking strategy endows the traditional additive flame retardant with enormous flame retardancy improvement[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 424. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130404.
- [16] DING Y, KWON K, STOLIAROV S I, et al. Development of a semi-global reaction mechanism for thermal decomposition of a polymer containing reactive flame retardant[J]. Proceedings Combustion Institute, 2019, 37:4 247-4 255.
- [17] QIN P, YI D, HAO J, et al. Fabrication of melamine trimetaphosphate 2D supermolecule and its superior performance on flame retardancy, mechanical and dielectric properties of epoxy resin[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 225. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109269.

(下转第71页)