

文章编号: 2096-3424(2022)04-0321-05

DOI: 10.3969/j.issn.2096-3424.2022.04.004

含 DOPO 阻燃环氧树脂的研究进展

王承慧¹, 张英强¹, 杨晨熙¹, 石鑫¹, 李林青¹, 徐微²

(1. 上海应用技术大学 材料科学与工程学院, 上海 201418;

2. 上海市质量监督检验技术研究院, 上海 201114)

摘要: 环氧树脂是一种热固性树脂, 因其具有在固化反应过程中收缩率小且黏结性、耐腐蚀性、力学性能和电绝缘性能优良等特点, 广泛应用于涂料、胶粘剂、电子电器、航空航天等领域。但环氧树脂的极限氧指数仅为 19.8%, 在空气中易燃, 这极大地限制了它的应用。9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物 (DOPO) 是一种磷系阻燃剂, 其分子结构中的 P-H 键有很高的活性, 其燃烧过程中不释放有害气体, 且具有阻燃性能高等优点, 成为国内外研究的热点。通过近年来国内外用于阻燃环氧树脂的 DOPO 的相关文献, 综述了 DOPO 环氧树脂的阻燃机理及合成方法方面的研究进展, 并展望 DOPO 阻燃领域的研究方向。

关键词: 环氧树脂; 极限氧指数; 阻燃; 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物 (DOPO)

中图分类号: TQ320.61 **文献标志码:** A

Research Progress of Flame-Retardant Epoxy Resin Containing DOPO

WANG Chenghui¹, ZHANG Yingqiang¹, YANG Chenxi¹, SHI Xin¹, LI Linqing¹, XU Wei²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;

2. Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China)

Abstract: Epoxy resin is a kind of thermosetting resin. It is widely used in coatings, adhesives, electronic appliances, etc. because of its low shrinkage rate during the curing reaction, and excellent adhesion, corrosion resistance, mechanical properties and electrical insulation properties. Aerospace and other fields. However, the limiting oxygen index of epoxy resin is only 19.8%, which is flammable in the air, which greatly limits its application. 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphinphenanthrene-10-oxide (DOPO) is a phosphorus-based flame retardant. The P-H bond in its molecular structure is highly active and burns. During the process, no harmful gas is released, and the advantages of high flame retardancy have become a hot spot in domestic and foreign research. Based on the related literature of DOPO used for flame-retardant epoxy resin in domestic and foreign data in recent years, the research progress of the flame-retardant mechanism and synthesis method of DOPO epoxy resin is reviewed, and the future research direction of DOPO flame-retardant field is made.

收稿日期: 2020-12-28

基金项目: 上海市科促会/教育基金会联盟计划(LM201909, LM201874); 企业领军型创新人才引进培育项目(CQ20163009); 上海科技创新行动计划项目(15520503400); 上海应用技术大学研究生跨学科协同培养团队项目(1021GN203006007-B20)资助

作者简介: 王承慧(1995-), 女, 硕士研究生。E-mail: 2462409903@qq.com

通信作者: 张英强(1976-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为高分子材料的制备及性能研究。E-mail: sh_yqzhang@sina.com

引文格式: 王承慧, 张英强, 杨晨熙, 等. 含 DOPO 阻燃环氧树脂的研究进展 [J]. 应用技术学报, 2022, 22(4): 321-325+352.

Citation: WANG Chenghui, ZHANG Yingqiang, YANG Chenxi, et al. Research Progress of Flame-Retardant Epoxy Resin Containing DOPO[J]. Journal of Technology, 2022, 22(4): 321-325+352.



Key words: epoxy resin; limiting oxygen index; flame retardant; 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphine-10-oxide (DOPO)

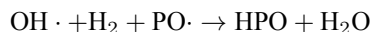
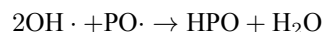
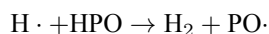
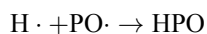
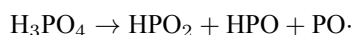
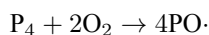
环氧树脂是一种非常重要的热固性树脂,具有良好的耐腐蚀性能、优异的机电性能等特点而广泛应用于各个工业领域^[1-5]。但其极易燃烧、燃烧时易大量放热并释放有毒烟气,这些潜在危险威胁着人们的生命和财产安全。环氧树脂的火灾隐患限制了其在高阻燃要求领域的应用,特别是在航空航天、轨道交通、电气电子等行业^[6-7]。为此,研制阻燃环氧树脂具有重要意义。

目前用于环氧树脂的阻燃剂主要有 2 种,一种是添加型阻燃剂,另一种是反应型阻燃剂^[8-9]。但添加型阻燃剂中很大一部分是卤素阻燃剂,对人体和环境具有很大的危害^[10],且由于阻燃剂添加量大而降低材料的使用范围。为了提高环氧树脂阻燃的稳定性,减少阻燃剂对基体材料力学性能的影响,在环氧树脂分子链上连接阻燃元素(如 P、N、Si、B 等)的反应型阻燃剂已成为研究热点^[11-12]。

无卤阻燃剂 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)是一种磷菲类化合物^[13-14]。由于分子中含有活性较高的 P—H 键结构,DOPO 可以与环氧基、双键、羰基、席夫碱、卤素、氨基等多种基团反应,从而作为起始原料制备 DOPO 基衍生物^[15-18]。DOPO 衍生物主要被用作环氧树脂的阻燃剂^[19]。与传统含卤阻燃剂相比,DOPO 衍生物不仅具有高效的气相阻燃效果,且不易产生毒性气体,因此其已被视为未来最有可能替代含卤阻燃剂的选择之一^[20-23]。

1 含 DOPO 结构阻燃剂的阻燃机理

DOPO 基有机磷系阻燃剂按照阻燃方式,可以分为气相阻燃及成炭阻燃 2 种类型^[24-26]。DOPO 基有机磷系阻燃剂的气相阻燃过程主要可以分为化学过程和物理过程。化学过程,即通过体系中 DOPO 热分解产生的 PO·自由基捕捉燃烧时气相中的活性自由基 HO·和 H·,来抑制自由基连锁反应,阻断聚合物分子链解聚过程,降低热释放量,从而达到阻燃效果^[27]。其原理如下所示:



物理过程是指在燃烧过程中产生大量不燃性气体 CO₂、NH₃、N₂ 和 H₂O 等稀释活性自由基,从而降低反应速率,同时吸收热量,降低基体温度来实现阻燃效果的过程。成炭阻燃,是指体系中 DOPO 基团在聚合物基体燃烧时分解产生磷酸及聚偏磷酸,脱除基体水分,促进基体成炭形成难热解的绝热炭层同时分解产物聚偏磷酸玻璃体覆盖于燃烧物表面,隔绝氧、热向基体内部传递,降低热释放速率,达到阻燃目的^[28-31]。

2 含 DOPO 结构阻燃环氧树脂的研究进展

2.1 含 DOPO 结构添加型阻燃剂

由加入 DOPO 结构添加型阻燃剂来实现阻燃效果的环氧树脂,其制备工艺简便、成本低廉而且原料来源丰富,是目前国内外常用的阻燃产品之一^[32-34]。

Xu 等^[35]合成了一种基于环三磷腈和 DOPO 的大分子阻燃剂,并用其制备了阻燃环氧树脂。结果显示,当树脂中磷元素含量达到 1.1% 时,阻燃环氧树脂的极限氧指数(limiting oxygen index, LOI)达到 36.6%,并通过了可燃性 UL94 等级测试,达到 V-0 等级(对样品进行 2 次 10 s 的燃烧测试后,火焰在 10 s 内熄灭)。这表明环氧树脂在高温下具有较高的热稳定性。

Yi 等^[36]研究人员合成了一种基于 DOPO、二茂铁以及三乙胺的大分子阻燃剂 PFDCHQ,并制备了添加 PFDCHQ、以间苯二胺为固化剂的双酚 A 环氧树脂。结果显示,当树脂中 PFDCHQ 的添加量为 5% 时,环氧树脂的 LOI 值提高到 32%,UL94 测试为 V-0 等级,DGEBA 的阻燃效率得到了明显提高。

Wang 等^[16, 37]将二氨基二苯甲烷、吗啉分别与 DOPO 进行反应,合成了 2 种阻燃剂,并制备了含有此 2 种阻燃剂的环氧复合材料。改性环氧复合材料的 LOI 值可以达到 30%,UL94 测试为 V-0 等级。此外,改性的环氧树脂仍保持较高的透明度。

Shang 等^[38]用丙烯醛与 DOPO 进行加成反应,合成了一种具有较短桥键和羟基的大分子阻燃剂 ABD。当 ABD 在环氧树脂中的添加量为 3% 时,环氧树脂的 LOI 值达 36.2%, UL94 测试为 V-0 等级,体现出较好的阻燃效果。

2.2 DOPO 基固化剂

Wang 等^[39]以 5-氨基四氮唑、对羟基苯甲醛、DOPO 为原料,采用一锅法合成了一种含磷菲基和四唑环的阻燃剂 ATZ,并将其作为固化剂,加入环氧树脂基体中。当 ATZ 的添加量为 6% 时,复合材料的 LOI 值为 33.7%, UL94 测试为 V-0 等级;此外,加入 ATZ 还加速了环氧树脂的交联反应。

Huo 等^[40]以 4-醛基咪唑、1,4-苯二胺和 DOPO 为原料成功合成了一种咪唑固化剂 DIB,将其作为 4,4'-二胺二苯砜的共固化剂,引入到环氧树脂基体中。其 LOI 值和 UL94 评级分别达到 36.8% 和 V-0,此外,加入 DIB 还降低了环氧树脂的固化温度。

Zhang 等^[41]以 4-醛基咪唑、2-氨基苯并硫氮茂和 DOPO 合成了高效阻燃剂 PBI,并以此作为环氧树脂的共固化剂,产品的 LOI 值达到 34.6%,并通过 UL94 V-0 评级测试,阻燃性能有显著提高。固化行为研究表明,PBI 会加速环氧乙烷的交联反应,并与环氧乙烷基体进行了化学结合,可得到具有阻燃性的热固性聚合物。

Zhang 等^[42]以 1-氧基磷杂-4-羟甲基-2,6,7-三氧杂双环 [2.2.2] 辛烷(PEPA)和 DOPO 为原料合成了一种大分子阻燃剂 DOPO-PEPA,并将其应用于高效阻燃环氧树脂合成实验中。结果显示,当 DOPO-PEPA 的添加量为 7.4% 时,产品 LOI 值达到 >35%,并通过 UL94 V-0 评级测试。此外,DOPO-PEPA 环氧树脂还具有良好的透明度和力学性能。

Jian 等^[43]以 DOPO、对羟基苯甲醛和 2-氨基噻唑合成了一种大分子阻燃剂 DHBAZ,作为环氧树脂的共固化剂。结果显示:当 DHBAZ 的添加量为 7.5% 时,产品环氧树脂的 LOI 值达到 31.4%,并通过 UL94 V-0 评级测试。此外,DHBAZ 还对抑制热量的释放和烟气的产生起到了积极的作用。在 DHBAZ 的存在下,环氧树脂固化反应所需温度较低,且玻璃化转变温度与纯环氧树脂相近。

Xie 等^[44]以呋喃甲醛和 DOPO 为原料合成了一种糠醛基多巴胺阻燃剂,作为 4,4'-二氨基二苯甲烷的共固化剂,引入到环氧树脂中,提高了环氧树脂的阻燃性能。结果显示,当阻燃剂的添加量为

4.0% 时,环氧树脂的 LOI 值达到 32.9%,并通过 UL94 V-0 评级测试。此外,磷菲和呋喃结构还提高了环氧树脂的力学性能。

2.3 含 DOPO 结构的环氧树脂

2.3.1 含 DOPO 结构的普通环氧树脂

Wang 等^[45]以 DOPO、磺胺胍和对苯二醛为原料,采用一锅法成功合成了一种高效含氮/硫 DOPO 基低聚物的阻燃环氧树脂。在磷含量仅为 0.38% 的情况下,环氧树脂的 LOI 值为 32.8%, UL94 测试为 V-0 等级。此种低聚物的加入加速了环氧体系的交联反应,提高了环氧热固性树脂的拉伸强度、阻燃性和防火安全性。

Jian 等^[46]以 DOPO 和 2-巯基苯并噻唑为原料,设计合成了一种新型有机磷杂芳香化合物 DMBT。在 DMBT 的存在下,合成的环氧树脂在阻燃性和力学性能方面都有明显的改善。同时,在 DMBT 作用下,环氧树脂通过 UL94 测试 V-1 等级,LOI 值为 33.5%。

Zhang 等^[47]以 DOPO、对苯二醛与 3-氨基-1,2,4-三唑合成了一种新的三唑化合物 DTA,提高环氧树脂的阻燃性能。在磷含量仅为 0.34% 时,改性的环氧树脂在 UL94 试验中达 V-0 等级,LOI 值达到 34.8%。这是由于 DTA 分子结构中含有三唑环和 DOPO 基团。

Bao 等^[48]以甲基苯基硅树脂和 DOPO 为原料制备了一系列阻燃环氧树脂。通过 LOI 测试、UL 94 垂直燃烧和热重分析等方法对此系列树脂的热稳定性和可燃性进行了研究。结果表明,DOPO 和甲基苯基硅树脂具有明显的协同作用,这提高了环氧树脂的阻燃效果。

2.3.2 DOPO 生物基环氧树脂

Chi 等^[49]以 DOPO、二乙醇胺和二酚酸为原料,通过三步法合成了一种阻燃型生物基环氧树脂,其 LOI 高达 42.3%,并且 UL94 测试等级高达 V-0 等级。这是由于其热解产物的吸光度低,且 2 种多酚基磷酸盐产生的促发光颗粒会增强气相的阻燃活性。

Liu 等^[50]以 DOPO、木质素基香兰素、愈创木酚和环氧氯丙烷为原料合成了一种含生物基环氧单体 DGEEDB,并以 4,4'-二氨基二苯甲烷为固化剂固化,当磷含量仅为 0.67% 的条件下,固化树脂的 LOI 值达到 30.2%,且通过了 UL94 测试 V-0 评级。在合成过程中,愈创木酚既是反应物又是溶剂,且可以直接回收再利用。

Yao 等^[51]以 DOPO、生物基糠醛与糠醛基席

夫碱加成反应,合成了一种含磷固化剂 FPD。将其与 4,4-二氨基二苯甲烷共固化合成的阻燃型环氧树脂,当 FPD 添加量为 5% 时,树脂的 LOI 值达到了 35.7%,并通过了 UL94 测试 V-0 评级。此外,FPD 的加入提高了环氧热固性树脂的阻燃性和韧性。

3 结 语

近年来,阻燃环氧树脂材料已经向无卤化、绿色化方向发展。在含磷阻燃剂中,DOPO 及其衍生物因其具有高反应性和良好阻燃效果而受到广泛关注。

(1) 就其阻燃机理而言,凝聚相中保护性膨胀的炭层和气相中的磷菲基团的猝灭作用同时作用,使 DOPO 型阻燃环氧树脂具有良好的阻燃性已经得到了广泛认可,但其系统化阻燃机理还未明确提出。

(2) 就其添加方式而言,通过物理方式加入 DOPO 型阻燃剂,虽其方法简单、无需特殊的固化反应条件,但是环氧树脂在使用过程中有可能发生阻燃剂的迁移,而且需要的添加量大,阻燃效果差会影响环氧树脂性能;而以共价键的形式与聚合物链连接更加稳定有效,但与环氧树脂基体的相容性和分散性较差,导致环氧复合材料的透明度较低。

(3) 就其作为固化剂而言,DOPO 在环氧树脂固化的应用当中,会使环氧树脂的固化温度降低,但同时也会使环氧树脂的交联密度和分解温度降低等。

(4) 就其可持续发展而言,从丰富的生物残留物中提取具有与 DOPO 反应的活性基团可以实现可持续发展,但用于环氧树脂的生物基 DOPO 衍生物的制备仍处于初级阶段。

总而言之,绿色环保、操作简单、原料易得、可持续、性能好的新型 DOPO 阻燃体系将会是未来阻燃环氧树脂材料的发展趋势。

参考文献:

- [1] 迟至远. 含 DOPO 结构阻燃环氧树脂的制备及性能研究 [D]. 长春: 长春工业大学, 2020.
- [2] 狄凯莹, 吕佳帅男, 蔡鹏麟, 等. 氟化硅氧烷改性环氧树脂的制备与性能 [J]. *精细化工*, 2021, 38 (4): 774-781.
- [3] 芮健灵. 水性环氧金属防腐涂层的制备及性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [4] LIU M, MAO X H, ZHU H, *et al.* Water and corrosion

resistance of epoxyacrylica amine waterborne coatings: Effects of resin molecular weight, polar group and hydrophobic segment [J]. *Corrosion Science*, 2013 (75): 106-113.

- [5] SHAO Z B, ZHANG M X, LI Y, *et al.* A novel multi-functional polymeric curing agent: Synthesis, characterization, and its epoxy resin with simultaneous excellent flame retardance and transparency [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018 (2): 345-353.
- [6] 朱继伟, 胡泊, 武保林, 等. 含磷阻燃剂在环氧树脂中的应用 [J]. *塑料科技*, 2019, 47 (2): 81-85.
- [7] 李进卫. 新型电子电器绝缘性封装的环氧树脂材料 [J]. *化学工业*, 2015, 33 (11): 12-14.
- [8] 罗海强. 无卤阻燃环氧树脂复合材料的制备及其性能研究 [D]. 桂林: 桂林理工大学, 2020.
- [9] 田时开. 纳米 SiO₂/石墨烯-阻燃环氧树脂复合材料的制备及性能研究 [J]. *功能材料*, 2020, 51 (6): 6052-6056.
- [10] 李林倩, 包丽琛, 周林林, 等. 含 P/N 元素 DOPO 衍生物阻燃改性环氧树脂的制备及性能 [J]. *化学工程与装备*, 2019 (7): 4-6.
- [11] TANG S, QIAN L, QIU YONG, *et al.* High-performance flame retardant epoxy resin based on a bi-group molecule containing phosphaphenanthrene and borate groups [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018 (153): 210-219.
- [12] 李丽. 含磷、硼、硅、钴元素无机纳米粒子的制备及对 EP 阻燃性能的研究 [D]. 兰州: 西北师范大学, 2020.
- [13] 郭文文. 腰果酚衍生物的合成及其阻燃增韧环氧树脂复合材料的性能与机理研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- [14] 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.
- [15] WANG P, CHEN L, XIAO H. Flame retardant effect and mechanism of a novel DOPO based tetrazole derivative on epoxy resin [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019 (139): 125-134.
- [16] WANG P, FU X, KAN Y, *et al.* Two high-efficient DOPO-based phosphonamidate flame retardants for transparent epoxy resin [J]. *High Performance Polymers*, 2019, 31 (3): 249-260.
- [17] WANG P, XIA L, JIAN R, *et al.* Flame-retarding epoxy resin with an efficient P/N/S-containing flame retardant: Preparation, thermal stability, and flame retardance [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018 (149): 69-77.
- [18] WU H, LI Y, ZENG B, *et al.* A high synergistic P/N/Si-containing additive with dandelion-shaped structure deriving from self-assembly for enhancing thermal and flame re-

- tardant property of epoxy resins [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2018 (131): 89-99.
- [19] 杨丽. DOPO杂化体系的设计及其协同阻燃改性环氧树脂 [D]. 厦门: 厦门大学, 2018.
- [20] 倪宇峰. 阻燃低烟环氧树脂体系的制备及其机理研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [21] SUN Z, HOU Y, HU Y, *et al.* Effect of additive phosphorus-nitrogen containing flame retardant on char formation and flame retardancy of epoxy resin [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018 (214): 154-164.
- [22] GANGIREDDY C S R, WANG X, KAN Y, *et al.* Synthesis of a novel DOPO - based polyphosphoramidate with high char yield and its application in flame - retardant epoxy resins [J]. *Polymer International*, 2019, 68 (5): 936-945.
- [23] MA T, LI L, LIU T, *et al.* Synthesis of a caged bicyclic phosphates derived anhydride and its performance as a flame - retardant curing agent for epoxy resins [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30 (5): 1314-1324.
- [24] 王志国. 磷氮阻燃剂PDAB-DOPO的制备及阻燃环氧树脂复合材料性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2018, 46 (12): 68-71.
- [25] 江民文, 尹晨辉, 李胜, 等. 环三磷腈-DOPO大分子阻燃剂的合成及阻燃环氧树脂性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40 (12): 2615-2622.
- [26] JIRSUTSAKUL I, PAOSAWATYANYONG B, BHANTHUMNAVIN W. Aromatic phosphorodiamidate curing agent for epoxy resin coating with flame-retarding properties [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76 (12): 1738-1746.
- [27] 罗琴琴, 孙玉林. DOPO基磷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): 31-38.
- [28] 林伟, 范华勇, 黄天辉, 等. 磷溴阻燃环氧树脂的制备及其在覆铜板中的应用 [J]. *印制电路信息*, 2018, 26 (10): 3-8.
- [29] QIAN L J, YE L J, XU G Z, *et al.* The non-halogen flame retardant epoxy resin based on a novel compound with phosphaphenanthrene and cyclotriphosphazene double functional groups [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2011, 96 (6): 1118-1124.
- [30] LU L G, CHEN Y, WANG S, *et al.* Preparation and flame retardancy of intumescent flame-retardant epoxy resin [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2014, 30 (11): 139-144.
- [31] FANG Y, ZHOU X, XING Z, *et al.* Flame retardant performance of a carbon source containing DOPO derivative in PET and epoxy [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016 (28): 376-387.
- [32] 魏柯, 张道海, 秦舒浩, 等. 反应型和添加型磷杂菲类阻燃剂在聚合物中的应用进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35 (5): 184-190.
- [33] MORGAN A B, GILMAN J W. An overview of flame retardancy of polymeric materials: Application, technology, and future directions [J]. *Fire and Materials*, 2013, 37 (4): 1-38.
- [34] 李亮, 蔡再生. 磷氮复合阻燃环氧树脂的制备及其阻燃性能 [J]. *复合材料学报*, 2020, 10 (29): 1-11.
- [35] XU G R, YANG L, BIN L. Synthesis of a novel flame retardant based on cyclotriphosphazene and DOPO groups and its application in epoxy resins [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016 (123): 105-114.
- [36] YI W, ZHOU C, WEN X, *et al.* A novel oligomer containing DOPO and ferrocene groups: Synthesis, characterization, and its application in fire retardant epoxy resin [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018 (156): 111-114.
- [37] 汪沛龙. 含DOPO基衍生物阻燃环氧树脂和碳纤增强环氧复合材料的制备、阻燃性能及其机理的研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- [38] SHANG L J, LI J Q, YONG Q, *et al.* High-efficiency flame retardant behavior of bi-DOPO compound with hydroxyl group on epoxy resin [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019 (166): 344-352.
- [39] WANG P, CHEN L, XIAO H. Flame retardant effect and mechanism of a novel DOPO based tetrazole derivative on epoxy resin [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019 (139): 104-113.
- [40] HUO S Q, WANG J, YANG S, *et al.* Synthesis of a DOPO-containing imidazole curing agent and its application in reactive flame retarded epoxy resin [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019 (159): 79-89.
- [41] ZHANG Q, YANG S, WANG J, *et al.* A DOPO based reactive flame retardant constructed by multiple heteroaromatic groups and its application on epoxy resin: Curing behavior, thermal degradation and flame retardancy [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019 (167): 10-20.
- [42] ZHANG Y, YU B, WANG B. Highly effective P—P synergy of a novel DOPO-based flame retardant for epoxy resin [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2017 (5): 1245-1255.
- [43] JIAN R, WANG P, XIA L, *et al.* Effect of a novel P/N/S-containing reactive flame retardant on curing behavior, thermal and flame-retardant properties of epoxy resin [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017 (127): 360-368.

(下转第 352 页)