

非金属材料

硅氧烷改性的乙烯基树脂复合材料的阻燃低毒性

李 果¹, 魏建辉², 朱 俊¹, 李 想¹, 傅 鑫²

(1. 中国船舶集团有限公司第七二五研究所, 河南 洛阳 471023;

2. 武汉第二船舶设计研究所, 湖北 武汉 430064)

摘 要:对玻璃纤维增强的硅氧烷改性乙烯基树脂复合材料的成型工艺及力学、阻燃低毒性进行研究。研究发现,对厚度小于40 mm的层合板,使用一次成型的真空辅助成型工艺即可获得较好的形态,而厚度大于40 mm的层合板需使用二次成型方法。改性后的复合材料力学性能下降幅度在10%左右。从氧指数、低播焰、烟毒性、常温毒性、高温毒性等方面,对硅氧烷改性的乙烯基树脂复合材料的阻燃性和毒性进行研究,结果表明,磷、硅协同阻燃作用显著提高了该复合材料的阻燃性能,其氧指数从24.5%提高到38.0%,其低播焰性能能够满足墙壁和天花板衬板的使用条件;硅氧烷化合物的低毒、低烟特性显著降低了该复合材料的烟毒性,其最大烟密度为189,毒性为低等毒性,满足密闭环境的使用要求。

关键词:硅氧烷改性乙烯基树脂;真空辅助成型;力学性能;阻燃性能;低毒性能

中图分类号:TB332

文献标识码:A

Properties of Flame Retardancy and Low Toxicity of Siloxane

Modified Vinyl Ester Resin Composites

LI Guo¹, WEI Jianhui², ZHU Jun¹, LI Xiang¹, FU Xin²

(1. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China;

2. Wuhan Second Ship Design and Research Institute, Wuhan 430064, China)

Abstract: The forming process, mechanical property, flame retardancy and low toxicity of the glass fiber reinforced siloxane modified vinyl resin composites are studied. It is found that when the thickness of the laminate is less than 40 mm, the composite material can be formed by vacuum assisted resin infusion (VARI) in the primary forming, and the formation is fine. When the thickness of the laminate is more than 40 mm, the composite material can be formed by VARI in the secondary forming. The mechanical properties of the modified composites decrease by less than 10%. The properties of flame retardancy and low toxicity of the siloxane modified vinyl resin composites are studied by oxygen index, low flame seeding, smoke toxicity, normal temperature toxicity and high temperature toxicity tests. The results show that the synergistic flame retardancy of the phosphorus and silicon significantly improves the flame retardancy of the composite, and that the oxygen index increases from 24.5% to 38.0%. The low flame retardancy can meet the service conditions of the wall and ceiling lining. The low toxicity and low smoke properties of the siloxane compounds significantly reduce the smoke and toxicity of the composites. The smoke density of the siloxane modified vinyl resin composites is 189, and its toxicity is low, which can be used in a closed environment.

Keywords: siloxane modified vinyl resin composites; vacuum assisted resin infusion; mechanical property; flame retardant property; low toxicity

收稿日期:2023-02-09

作者简介:李果,女,1995年生,助理工程师,主要从事树脂基复合材料研究。E-mail:liguo_whut@163.com

引用格式:李果,魏建辉,朱俊,等. 硅氧烷改性的乙烯基树脂复合材料的阻燃低毒性[J]. 材料开发与应用,2024,39(3):82-88.

LI G, WEI J H, ZHU J, et al. Properties of flame retardancy and low toxicity of siloxane modified vinyl ester resin composites[J]. Development and Application of Materials, 2024,39(3):82-88.

纤维增强树脂基复合材料是由环氧树脂、乙烯基树脂等作为基体树脂,玻璃纤维、碳纤维、玄武岩纤维等作为增强材料制备的。因具有质轻、高比强度、高比模量、抗疲劳、耐腐蚀等优点,其在工程领域得到了广泛应用^[1]。但是聚合物基复合材料具有高度的易燃性,在实际应用中增加了火灾的风险性,为了阻止火灾发生时的火势蔓延,延长疏散逃生时间,需对树脂材料体系进行改性研究。因阻燃性与烟毒性主要与树脂基体有关,所以阻燃低毒树脂基体的开发成为复合材料的研究重点。

国内对树脂基体的阻燃低毒改性大多使用卤代化合物阻燃剂,但研究发现,卤代化合物在燃烧之后会产生二噁英、苯呋喃等强致癌物质和溴化氢、氯化氢等腐蚀性气体,严重破坏环境。目前,部分卤素阻燃剂产品在欧洲等地已被禁用。

硅氧烷化合物^[2-4]是一类无卤、低烟、低毒的阻燃剂,其作用机理为硅氧烷在燃烧时可以生成硅-碳阻隔层,从而起到阻燃效果,且聚硅氧烷燃烧时具有发热量低、烟雾少和毒性低等优点。在过去数十年中,硅氧烷的研究取得了重大进展,尤其是在热性能和阻燃性方面^[5-8]。韩旭等^[9]使用含磷氮的低聚倍半硅氧烷对乙烯基树脂进行改性,结果表明,添加 4% 的改性剂后,树脂浇铸体的阻燃性能及热性能大幅度提高,其氧指数提高了 8%,热释放速率峰值降低了 47.2%,热释放总量降低了 20.9%,热分解温度升高了近 10 ℃,这主要是磷、氮、硅协同阻燃效应的结果。邱武辉等^[10]使用含磷嵌段的笼型倍半硅氧烷聚合物对环氧树脂进行改性,发现改性后环氧树脂的玻璃化转变温度(T_g)提高了 12.4 ℃,成炭率提高了 5 倍。郝玉秀^[11]使用质量分数为 5% 的三硅醇苯基笼型倍半硅氧烷对甲基苯基硅树脂进行改性,其 T_g 提高了 46.95 ℃。邱求元^[12]采用七苯基三硅醇笼型倍半硅氧烷对 AFG-90 体系的环氧树脂进行改性,发现改性后环氧体系的 T_g 提高了 23.80 ℃,且热变形温度及热稳定性都大幅度提升。宋冉冉^[13]使用八官能团的环氧基笼型倍半硅氧烷对环氧树脂改性,发现树脂浇铸体的耐热性随着阻燃剂含量的增加而增加。金晶等^[14]使用环氧基笼型倍半硅氧烷对环氧树

脂进行改性,发现当添加含量为 5% 的阻燃剂时,热失重为 20%,复合材料的热分解温度从 424 ℃ 增至 577 ℃,热稳定性大幅度提升。

目前国内外对硅氧烷类改性树脂的研究多数集中在环氧树脂上^[15-17],而对硅氧烷改性乙烯基树脂的研究很少。本研究使用含磷基团的硅氧烷化合物改性乙烯基树脂,并对改性后的树脂制备的玻璃纤维增强层合板的力学性能、阻燃性能以及毒性进行研究。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

树脂体系:乙烯基树脂,市售。改性材料:多面体低聚倍半硅氧烷,自制;含磷乙烯基硅氧烷化合物,自制;低烟含磷阻燃剂,自制。增强材料:玻璃纤维布,EWR400-100R,洛阳润福化工有限公司。

1.2 硅氧烷改性乙烯基树脂的制备

将具有阻燃、低烟、低毒性的多面体低聚倍半硅氧烷、含磷乙烯基硅氧烷化合物和低烟含磷阻燃剂等 3 种化合物,按照一定的比例与乙烯基树脂进行混合改性,用以制备硅氧烷改性乙烯基树脂。

1.3 硅氧烷改性乙烯基树脂复合材料的制备工艺

经过硅氧烷化合物改性的乙烯基树脂,是一种通过真空灌注液体成型得到的常温固化的低黏度树脂复合材料。如图 1 所示,使用真空辅助成型工艺制备玻纤层合板,成型后需常温固化 24 h,或在 100 ℃ 下固化 2 h。

1.4 硅氧烷改性乙烯基树脂复合材料的性能测试方法

(1) 力学性能

按照《纤维增强塑料拉伸性能试验方法》^[18]对复合材料的拉伸性能进行测试,并按照《纤维增强塑料弯曲性能试验方法》^[19]对复合材料的弯曲性能进行测试。

(2) 阻燃性能

按照《纤维增强塑料燃烧性能试验方法氧指数法》^[20]对复合材料的氧指数进行测试;按照

2010年国际耐火试验程序应用规则(FTP)的第5部分—《表面可燃性试验》^[21],对持续燃烧热度和热释放峰值进行测试。

(3) 毒性

按照2010年FTP规则第2部分—《烟气及其毒性测试》^[22],对烟密度及有害气体浓度进行测试。

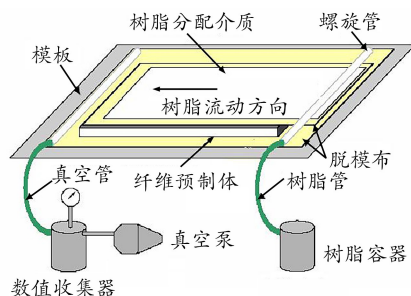


图1 真空辅助成型过程

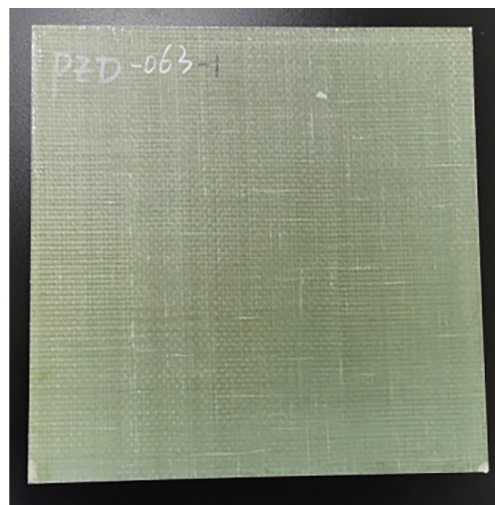
Fig. 1 Vacuum assisted resin infusion process

2 结果分析

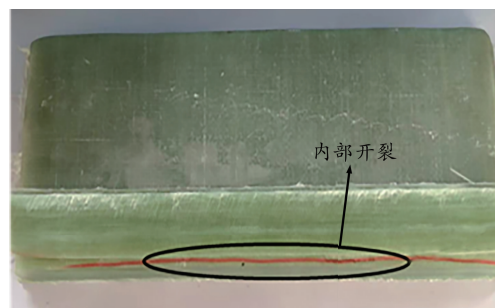
2.1 硅氧烷改性乙烯基树脂的真空辅助成型工艺

使用真空辅助成型工艺制备的试板如图2所示。在成型过程中发现,当使用该树脂材料制备40 mm厚的层合板时,其成型效果良好,无白斑、分层现象出现,但在成型60 mm厚的层合板时,一次成型后的层合板出现了内部开裂现象。本研究又分别制作了10 mm、20 mm、30 mm、40 mm、50 mm和60 mm厚度的层合板,发现以40 mm厚度为分界线,40 mm厚度及以下的层合板一次成型后未出现内部开裂问题,而40 mm厚度以上的层合板在一次成型后出现内部开裂问题。出现该现象的原因是树脂在固化过程中有小分子产生,当成型40 mm厚度及以下的层合板时,由于层合板厚度较小,小分子物质易被排出,所以制备的层合板形态较好。而制备40 mm厚度以上的层合板时,由于纤维层数较多,树脂固化产生的小分子物质难以被排出,从而集聚在层合板内部,使得制备的层合板出现内部开裂的现象。所以对40 mm厚度以上的层合板采用二次成型的方法,即先成型40 mm厚度,再叠加成型

剩余厚度。如图2(c)所示,二次成型的60 mm厚层合板的成型效果良好,说明改性后的乙烯基树脂易于进行加工成型。



(a) 一次成型制备的40 mm厚的层合板



(b) 一次成型制备的60 mm厚的层合板



(c) 二次成型制备的60 mm厚的层合板

图2 不同厚度玻璃纤维层合板的制备效果

Fig. 2 Glass fiber reinforced resin laminates

2.2 硅氧烷改性乙烯基树脂复合材料的性能

2.2.1 力学性能

复合材料在使用硅氧烷化合物改性前后的拉伸性能和弯曲性能如表1所示。由于硅氧烷化合物与乙烯基树脂的相容性较好,所以在对复合材料改性后,其力学性能基本保持不变,下降幅度在10%左右。

表 1 改性前后复合材料的力学性能

Table 1 The mechanical property of composite material before and after resin modification

测试项目	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa
纤维增强乙烯基树脂复合材料	471	26.1	467	24.5
纤维增强硅氧烷改性 乙烯基树脂复合材料	433	23.4	450	23.0

2.2.2 阻燃性能

(1) 氧指数

如图 3 所示,经过硅氧烷化合物改性的树脂材料与未经改性的相比,其氧指数从 24.5% 提高到 38.0%。

从图 4 也可看出,未经改性的树脂材料在氧指数测试后,表面残炭量较少,有纤维拔出,而改性后的复合材料在燃烧后残炭量较多,且表面光滑致密。

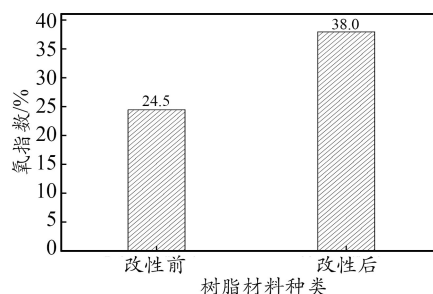
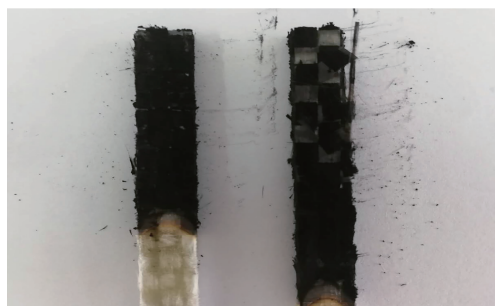
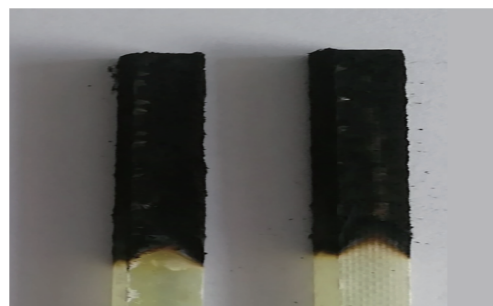


图 3 改性前后树脂材料的氧指数对比

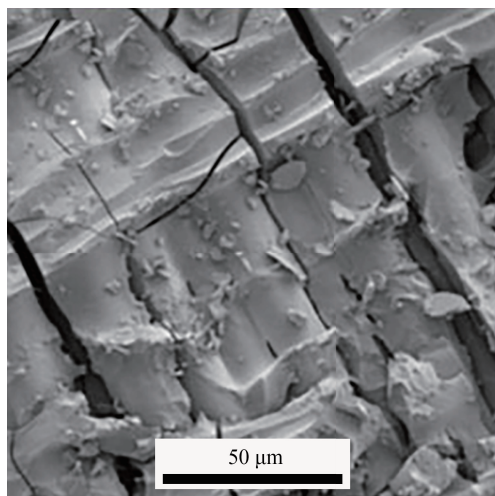
Fig. 3 Comparison of oxygen index of composite material before and after resin modification



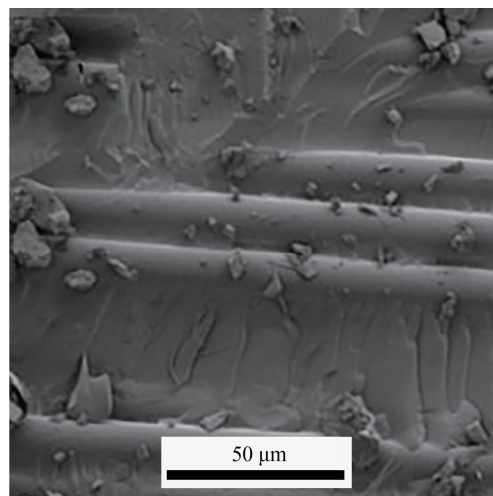
(a) 未改性的树脂复合材料燃烧后形貌



(b) 改性后的树脂材料燃烧后形貌



(c) 未经改性的树脂材料燃烧后的SEM图



(d) 改性后的树脂材料燃烧后的SEM图

图 4 硅氧烷改性前后树脂材料的氧指数测试表征

Fig. 4 Oxygen index test characterisation of resin materials before and after siloxane modification

出现形貌不同的原因是,硅氧烷化合物本身具有一定的阻燃特性,它与含磷的阻燃剂产生协

同作用可以提高材料的阻燃性能。硅氧烷化合物以笼型的 Si-O 结构为主,因 Si-O 化学键的键

能较大,而且笼型结构属于规整的结构,两者相叠加使得硅氧烷具有高刚度和高强度,使热稳定性更加优异。

硅、铝元素在元素周期表中处于相邻位置,因此他们有着许多共性。高温下硅氧烷化合物会形成类似 Al_2O_3 的致密氧化硅膜层,这对聚合物高温裂解产生的小分子有着阻隔作用,同时还能有效阻隔外界的氧气和热量传递到复合材料内部,阻止材料内部反应的发生,从而进一步提高聚合物的阻燃性。而含磷的阻燃剂可以形成磷酸脱水剂,阻止 CO 氧化并促进炭的形成,降低火焰的热传导。此外,磷酸脱水后生成偏磷酸,并会进一步聚合成聚偏磷酸,在复合材料表面生成一层类似玻璃的保护层,可以进一步的隔绝外部的热量,减缓炭的氧化过程。同时,含磷

的硅氧烷化合物具有特殊的吹熄效应,可以把火焰吹离聚合物表层使其熄灭,进一步提升了阻燃效果。从结构上来看,含磷的硅氧烷化合物一方面可以作为催化剂使聚合物生成致密的炭层,另一方面可以生成活性基团与氧自由基反应并使其淬灭,因此这种含磷硅氧烷具有较高的阻燃性^[23-24]。综上所述,硅氧烷化合物、磷系阻燃剂、含磷硅氧烷化合物三者共同作用,从多方面提升了材料的阻燃性能^[25]。

(2) 表面可燃性

未改性的乙烯基树脂材料主要由碳、氢等元素组成,属于高度易燃物,并且具有热释放速率大,火焰传播快等特点。改性后的乙烯基树脂复合材料的低播焰测试数据如表 2 所示。

表 2 硅氧烷改性乙烯基树脂复合材料的低播焰测试

Table 2 Low flame spread of siloxane modified vinyl resin composites

测试次数	CFE ^① /(kW/m)	$Q_{\text{sh}}^{\text{②}}$ /(MJ/m)	$Q_{\text{t}}^{\text{③}}$ /MJ	$Q_{\text{p}}^{\text{④}}$ /kW	燃烧滴落物
1	28.1	2.46	0.51	2.35	未产生
2	25.4	3.04	0.43	3.63	未产生
3	22.1	3.71	0.54	2.14	未产生
平均	25.2	3.07	0.49	2.71	未产生

注:①CFE 为火焰熄灭时的临界辐射热量;② Q_{sh} 为持续燃烧热量;③ Q_{t} 为总释热量;④ Q_{p} 为热释放率峰值。

由表 2 可以看出,改性后的乙烯基树脂复合材料火焰熄灭时的平均临界辐射热量为 25.2 kW/m²,持续燃烧热量均值为 3.07 MJ/m²,总释热量均值为 0.49 MJ,热释放率平均峰值为 2.71 kW。根据 FTP 规则第 5 部分,硅氧烷改性乙烯基树脂复合材料的表面可燃性满足墙壁及天花板衬板结构使用要求。该树脂复合材料的阻燃机理与其氧指数测试的机理相同,主要为硅氧烷本身、含硅氧烷的磷基团与磷系阻燃剂共同发挥

阻燃效果。

2.2.3 毒性

(1) 烟毒性

烟毒性是通过有害气体浓度来进行表征的。有害气体浓度分析反映的是材料在燃烧过程中产生有害气体的情况,是材料毒性的一个重要表征方法。改性后的乙烯基树脂复合材料的有害气体浓度测试结果见表 3。

表 3 硅氧烷改性乙烯基树脂复合材料的有害气体浓度

Table 3 Harmful gas concentration test results of siloxane modified vinyl resin composites

辐照强度/(kW/m ²)	有无引燃火焰	气体浓度($\times 10^{-6}$)					
		Co	HCl	HF	SO ₂	HBr	No _x
25	有	193.1	1.0	1.2	9.9	1.2	—
	无	45.1	—	—	—	—	—
50	无	342.3	—	—	—	—	3.6

由表 3 可知,硅氧烷改性乙烯基树脂复合材料在 25 kW/m² 及 50 kW/m² 的条件下,产生的烟气含量均满足 2010 年 FTP 规则第 2 部分中对 $C_V(\text{CO}) < 1.45 \times 10^{-3}$, $C_V(\text{HCl}) < 6 \times 10^{-4}$, $C_V(\text{HF}) < 6 \times 10^{-4}$, $C_V(\text{SO}_2) < 1.2 \times 10^{-3}$, $C_V(\text{HBr}) < 6 \times 10^{-4}$, $C_V(\text{NO}_x) < 3.5 \times 10^{-4}$ 的要求,且测试中最大烟密度为 189,表明改性后的树脂复合材料在温度升高时产生的烟气及有害产物不致造成毒性危害,可用于墙壁隔层及天花板材料。改性后的树脂材料能够达到低烟效果,可能是因为硅氧烷化合

物是一种纳米尺度的有机/无机杂化材料,其在树脂中均匀分散,在燃烧过程中提升了聚合物的成炭能力,有效抑制烟雾的产生及释放。且硅氧烷化合物中 Si-O 交替连接形成了互通的介孔通道结构,可燃气体在通道中流通,其向外扩散得到延缓,抑烟的效果得到进一步增强^[26]。

(2) 常温毒性

按照 GJB 3881—1999 对改性后的乙烯基树脂复合材料进行常温毒性测试,其结果见表 4。

表 4 硅氧烷改性乙烯基树脂复合材料的常温释放物浓度

Table 4 Room temperature emitted gas test results of siloxane modified vinyl resin composites %

测试项目	密封期										
	5 d	10 d	15 d	20 d	30 d	40 d	50 d	60 d	70 d	80 d	90 d
CO ₂	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03
CH ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01
总烃	1.3	1.8	1.4	2.3	1.6	1.7	1.7	2.2	1.5	1.3	1.4

如表 4 所示,经过 90 d 的常温毒性测试,发现改性后的树脂复合材料常温释放物有二氧化碳、甲醛、总烃,且浓度均小于 11.3% 的容许浓度标准。

(3) 高温毒性

在 700~1 000 ℃ 的高温下,硅氧烷改性乙烯基树脂复合材料热解产生了 22 种化合物,且其高温热解物的动物急性吸入半数致死浓度 $LC_{50} > 50 \text{ g/m}^3$,表明该材料属于低等毒性。

常温毒性及高温毒性的测试结果表明,改性后的乙烯基树脂复合材料满足密闭环境的使用标准。且查阅文献可知,未改性的乙烯基树脂复合材料不具备阻燃、低烟、低毒的特点,而改性后的树脂复合材料的阻燃低毒性优良^[27]。这主要是因为树脂材料改性时使用了硅氧烷化合物,硅氧烷本身不含卤素,因此解决了卤素改性产生的发烟量大且有害气体浓度高的问题。此外,硅氧烷上含磷的有机取代基团,具有良好的阻燃功能,所以改性后树脂复合材料能够具有阻燃、低烟、低毒的优点。

3 结论

本研究对硅氧烷改性乙烯基树脂复合材料的成型工艺及阻燃低毒性进行研究,得出结论如下:

(1) 硅氧烷改性乙烯基树脂复合材料可使用真空辅助成型工艺加工,40 mm 厚度以下的层合板成型可采用一次成型方法,而 40 mm 以上的层合板成型需要采用二次成型的方法。

(2) 硅氧烷化合物与乙烯基树脂的相容性较好,改性后的树脂复合材料的力学性能下降幅度在 10% 左右。

(3) 磷、硅元素的协同阻燃效应,使得硅氧烷改性乙烯基树脂复合材料的阻燃性能大幅度提升,其氧指数由 24.5% 提高到 38.0%。

(4) 由于硅氧烷化合物的低毒性,硅氧烷改性乙烯基树脂复合材料的烟毒性满足密闭环境的使用要求,常温毒性及高温毒性符合低等毒性标准。

参考文献:

- [1] 曾汉民. 高分子复合材料的进展: 纤维增强树脂基复合材料(续) II. 纤维增强材料和纤维增强热固性树脂复合材料[J]. 材料工程, 1989, 17(6): 8-20.
- [2] TANAKA K, CHUJO Y. Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(5): 1733-1746.
- [3] WALCZAK M, JANUSZEWSKI R, FRANCZYK A, et al. Synthesis of monofunctionalized POSS through hydrosilylation[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2018, 872: 73-78.
- [4] YE M F, WU Y W, ZHANG W C, et al. Synthesis of incompletely caged silsesquioxane (T7-POSS) compounds via a versatile three-step approach[J]. Research on Chemical Intermediates, 2018, 44(7): 4277-4294.
- [5] 陈达, 高东静. 笼型倍半硅氧烷(POSS)的应用进展研究[J]. 现代化工, 2015, 35(4): 21-24.
- [6] 王占彬, 冷世伟, 范金娟, 等. 八苯基笼型倍半硅氧烷的官能化及其在纳米复合材料中的应用[J]. 高分子通报, 2011(9): 63-70.
- [7] 何辉, 裘锴, 葛仁杰, 等. 笼型倍半硅氧烷(POSS)的合成及应用进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(4): 5-9.
- [8] 康永. 笼型倍半硅氧烷改性树脂的性能分析[J]. 上海塑料, 2011(4): 12-15.
- [9] 韩旭, 张晓华, 张松利, 等. 含磷氮 POSS 改性乙烯基树脂的阻燃性和热性能研究[J]. 化学通报(印刷版), 2021, 84(10): 1066-1073.
- [10] 邱武辉. POSS 基含磷嵌段共聚物的合成与无卤阻燃环氧树脂的研究[D]. 厦门大学, 2014.
- [11] 郝玉秀. 含羟基 POSS 的合成及其改性树脂耐热性的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学,
- [12] 邱求元. POSS 改性环氧树脂及其热性能与流变行为研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2007.
- [13] 宋冉冉. POSS 改性环氧树脂及复合材料性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [14] 金晶, 安秋凤, 杨博文, 等. 环氧基 POSS 改性环氧树脂的研制与性能研究[J]. 化工学报, 2020, 71(5): 2432-2439.
- [15] LIU B B, WANG H L, GUO X Y, et al. Effects of an organic-inorganic hybrid containing allyl benzoxazine and POSS on thermal properties and flame retardancy of epoxy resin[J]. Polymers, 2019, 11(5): 770.
- [16] CHRUŚ CIEL J J, LEŚNIAK E. Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 41: 67-121.
- [17] 袁刚, 饶秋华. POSS 的合成及其在环氧树脂改性中的应用进展[J]. 材料开发与应用, 2014, 29(5): 104-112.
- [18] 中国国家标准化管理委员会. 纤维增强塑料拉伸性能试验方法: GB/T 1447-2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [19] 中国国家标准化管理委员会. 纤维增强塑料弯曲性能实验方法: GB/T 1449-2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [20] 中国国家标准化管理委员会. 纤维增强塑料燃烧性能实验方法-氧指数法: GB/T 8924-2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [21] 国际海事组织海上安全委员会. 2010 年国际耐火试验程序应用规则第 5 部分表面可燃性实验[S]. 北京: 人民交通出版社, 2011.
- [22] 国际海事组织海上安全委员会. 2010 年国际耐火试验程序应用规则第 2 部分烟气及其毒性测试[S]. 北京: 人民交通出版社, 2011.
- [23] 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): 259-279.
- [24] LIU Y, WANG Q. Melamine cyanurate microencapsulated red phosphorus flame retardant unreinforced and glass fiber reinforced polyamide 66[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(12): 3103-3109.
- [25] XUT C, ZHANG L F, CHENG Z P, et al. A novel methacrylate with a bisphosphonate group: raft polymerization and flame retardant property of the resultant polymers[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(12): 2283-2289.
- [26] 许一婷, 王华进, 王子超, 等. 阻燃剂多尺度结构设计绿色火安全材料研发[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2021, 60(2): 247-262.
- [27] MARTÍN C, LLIGADAS G, RONDA J C, et al. Synthesis of novel boron-containing epoxy-novolac resins and properties of cured products[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2006, 44(21): 6332-6344.