

# 功能高分子学报

JOURNAL OF FUNCTIONAL POLYMERS

## 香草醛基磷酰胺阻燃剂的分子构建与性能

薛逸娇 张天辰 张猛 宋平安 周永红

### Molecular Construction and Properties of Vanillin-Based Phosphoramidate Fire Retardants

XUE Yijiao, ZHANG Tianchen, ZHANG Meng, SONG Pingan, ZHOU Yonghong

在线阅读 View online: <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20230905001>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 新型耐高温树脂热稳定性的理论研究

Theoretical Studies on the Thermal Stability of New Types of High Temperature Resistant Resins

功能高分子学报. 2021, 34(6): 548-553 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20210804001>

#### 棉籽油基聚氨酯弹性体的合成及性能

Synthesis and Properties of Cottonseed Oil-Based Polyurethane Elastomer

功能高分子学报. 2020, 33(6): 563-569 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20200301001>

#### 含甲基三苯胺基团苯并唑共聚物的合成和性能

Synthesis and Properties of Methyltriphenylamine-Containing Polybenzoxazole-Based Copolymers

功能高分子学报. 2018, 31(4): 350-357 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20180107001>

#### 含叔丁基可溶性芳香聚酰胺的制备及其性能研究

Synthesis and Properties of Soluble Aromatic Polyamides Containing Tert-Butyl

功能高分子学报. 2017, 30(1): 116-120 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.2017.01.015>

#### 含苯并唑环氧树脂的合成、固化动力学及热性能

Synthesis, Curing Kinetics and Thermal Stability of Epoxy Resin Containing Benzoxazole Ring

功能高分子学报. 2019, 32(3): 345-352 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20180616001>

#### 腰果酚型聚苯并噁基超疏水涂层的制备及其性能

Preparation and Properties of Superhydrophobic Coatings Based on Cardanol Polybenzoxazine

功能高分子学报. 2019, 32(1): 90-95 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20180124002>



扫码关注公众号，获取更多信息！

文章编号: 1008-9357(2023)06-0561-09

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20230905001

## 香草醛基磷酰胺阻燃剂的分子构建与性能

薛逸娇<sup>1</sup>, 张天辰<sup>1</sup>, 张 猛<sup>1</sup>, 宋平安<sup>2</sup>, 周永红<sup>1</sup>

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京 210042; 2. 南昆士兰大学未来材料中心, 农业与环境科学学院, 澳大利亚 Springfield 4300)

**摘要:** 首先以苯基磷酰二氯和 1,10-癸二胺单体为原料, 采用一步缩合法合成苯基磷酰癸二胺, 然后将其分别和含单醛、双醛以及三醛基团的香草醛及其衍生物通过缩合反应分别制得含有席夫碱的香草醛基线性磷酰胺小分子 (V1)、线性聚磷酰胺 (V2) 和支化聚磷酰胺 (V3)。采用傅里叶变换红外光谱、核磁共振、凝胶渗透色谱和 X 射线光电子能谱表征它们的结构, 并采用热重分析、差示扫描量热仪研究了不同分子结构磷酰胺阻燃剂的热稳定性、热降解行为和成炭性。结果表明, 分子结构和磷、氮元素含量会同时影响阻燃剂的热稳定性和成炭性。对于线性结构的阻燃剂 V1 和 V2, 其分子量对热稳定性能的影响很大, V2 的热稳定性能低于 V1; 支化结构的阻燃剂 V3 相较于线性结构的阻燃剂成炭性能更好。此外, 由于席夫碱的酸解效应, 三种香草醛基阻燃剂在乙酸水溶液中分别在 4、12、36 h 可实现完全降解。

**关键词:** 香草醛; 阻燃剂; 热稳定性; 降解性能; 结构-性能关系

中图分类号: TQ314.2

文献标志码: A

## Molecular Construction and Properties of Vanillin-Based Phosphoramidate Fire Retardants

XUE Yijiao<sup>1</sup>, ZHANG Tianchen<sup>1</sup>, ZHANG Meng<sup>1</sup>, SONG Pingan<sup>2</sup>, ZHOU Yonghong<sup>1</sup>

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry (CAF), Nanjing 210042, China; 2. Centre for Future Materials, School of Agriculture and Environmental Science, University of Southern Queensland, Springfield 4300, Australia)

**Abstract:** Phenylphosphonic dichloride and 1,10-diaminodecane monomer were used as raw materials to prepare phenylphosphonic diaminodecane by one-step condensation method. Then, vanillin and its derivatives containing monaldehyde, dialdehyde and trialdehyde group were introduced to prepare vanillin-based linear phosphoramidate (V1), linear polyphosphoramidate (V2) and branched polyphosphoramidate (V3) containing Schiff base via condensation reaction. The structures of these three vanillin-based phosphoramidate fire retardants were determined by Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, gel permeation chromatography and X-ray photoelectron spectroscopy, and their thermal stability, thermal degradation behavior and char-forming ability were studied by thermogravimetric analysis and

收稿日期: 2023-09-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFD2200702)

作者简介: 薛逸娇(1993—), 女, 博士后, 主要研究方向为生物基阻燃材料。E-mail: xueyj@icifp.cn

通信联系人: 张 猛, E-mail: zhangmeng@icifp.cn

引用格式: 薛逸娇, 张天辰, 张 猛, 宋平安, 周永红. 香草醛基磷酰胺阻燃剂的分子构建与性能 [J]. 功能高分子学报, 2023, 36(6): 561-569.

**Citation:** XUE Yijiao, ZHANG Tianchen, ZHANG Meng, SONG Pingan, ZHOU Yonghong. Molecular Construction and Properties of Vanillin-Based Phosphoramidate Fire Retardants [J]. Journal of Functional Polymers, 2023, 36(6): 561-569.

differential scanning calorimeter. The results show that the molecular structure and the content of phosphorus and nitrogen can both affect the thermal stability and carbonization of fire retardants simultaneously. For linear fire retardants V1 and V2, their molecular weight has a great influence on the thermal stability. When molecular weight increases, more C—C chains tend to decompose, so the thermal stability of V2 is lower than that of V1. The branched fire retardant V3 with a high degree of crosslinking has better carbonization properties than linear fire retardants. In addition, due to the acidolysis effect of Schiff base, three kinds of vanillin-based phosphoramidate fire retardants can be completely degraded in acetic acid aqueous solution within 4, 12 h and 36 h, respectively.

**Key words:** vanillin; fire retardant; thermal stability; degradation property; structure-property relationship

近30年来,阻燃剂及阻燃高分子材料在减少火灾引起的生命财产损失方面发挥了重要作用<sup>[1-3]</sup>。阻燃剂中最常用的卤系阻燃剂虽然具有其他系列阻燃剂无可比拟的高效性,但它对环境和人的危害是不可忽视的,所以无卤、低烟、低毒阻燃剂一直是人们追求的目标<sup>[4-6]</sup>。

目前,国际上无卤阻燃剂的最新研发热点之一是利用多种元素进行协效阻燃来弥补单一阻燃方法的不足,从而较好地平衡阻燃剂用量、性能与成本的关系,满足日益增长的环保与安全性要求<sup>[7,8]</sup>。含磷、氮阻燃元素的无卤阻燃剂具有良好的阻燃性能,其兼具磷系和氮系阻燃剂的特点,一般具有阻燃,隔热隔氧,生烟量少,且不易形成有毒气体和腐蚀性气体的优点,可以较好地改善单纯使用磷系、氮系阻燃剂所面临的阻燃效率、加工性、成本等问题<sup>[9,10]</sup>。磷酰胺阻燃剂作为磷-氮阻燃剂的一种,已在许多塑料中展现出出色的阻燃性能<sup>[11,12]</sup>。Jian等<sup>[13]</sup>合成了一种小分子磷酰胺(D-AZ),它不仅赋予环氧树脂优异的阻燃性,同时也提高了环氧树脂的强度。Ye等<sup>[14]</sup>合成了一种超支化聚磷酰胺阻燃剂(HBPPDA),其结构中含有的苯和三嗪环具有良好的成炭能力,大量的末端伯胺可以释放出不可燃气体。在我们之前的工作中<sup>[15,16]</sup>,通过苯基磷酰二氯与脂环和脂肪族二胺通过一步缩合反应制备了一系列聚磷酰胺(PPP和PPDA),并发现仅添加 $w=3.0\%$ 的阻燃剂就可以显著提高聚乳酸的阻燃性能。

现有磷酰胺阻燃剂的热稳定性较差、容易迁移且不易降解,无法满足某些具有生物可降解性能聚合物的使用要求<sup>[17,18]</sup>。例如,目前许多研究中制备的磷酰胺小分子的初始分解温度都低于200℃,大大降低了阻燃剂在聚合物中的普适性<sup>[19-21]</sup>。另外,将阻燃剂和可降解的聚合物基体共混制备阻燃复合材料后,虽然阻燃性能增加了,但是复合材料的降解性能变差了,且目前研制的大部分可降解阻燃剂都是以天然产物为主,其降解速率相对较慢<sup>[22-24]</sup>。因此,提供一种高热稳定性且可快速降解的磷酰胺阻燃剂及其制备方法是目前阻燃领域亟需解决的问题。

本研究合成了不同分子结构的香草醛基磷酰胺阻燃剂,包括磷酰胺小分子(V1)、线性聚磷酰胺大分子(V2)、支化聚磷酰胺大分子(V3),并通过红外光谱、核磁氢谱、X射线光电子能谱和元素分析对其结构和组成进行了表征。此外,对三种结构的磷酰胺阻燃剂进行热重和降解性能分析,研究分子结构和磷、氮元素含量对阻燃剂热稳定性能、成炭性以及降解性能的影响。研究表明,这三种磷酰胺阻燃剂的初始分解温度介于220~260℃,且能在36h后实现完全降解。本文建立了阻燃剂微观分子结构和热性能、降解性能之间的关系,为今后高性能阻燃剂的制备研究提供了理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

苯基磷酰二氯(PPDC)、1,10-癸二胺(DD)、三乙胺、香草醛(Van1):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;三氯甲烷:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;二聚香草醛(Van2)、三聚香嗪(Van3):实验室自制<sup>[25,26]</sup>。

### 1.2 测试与表征

傅里叶红外光谱仪(FT-IR):美国赛默飞世尔科技有限公司 Nicolet 6700型,扫描范围400~4000 $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数32次;核磁共振氢谱仪(<sup>1</sup>H-NMR):瑞士Bruker公司 Avance II 600 MHz型,以氘代甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}-d_4$ )为溶剂、四甲基硅烷(TMS)为内标;凝胶渗透色谱仪(GPC):美国Agilent公司 PL-GPC220型,溶剂是 $N,N$ -二甲基甲酰胺,进样体积10 $\mu\text{L}$ ,测试时间15 min;光电子能谱仪(XPS):赛默飞世尔科技公司 ESCALAB 250XI型,

通过光电子能量为 1486.6 eV 的 Al 靶的  $K\alpha$  射线辐射; 元素分析仪(EA): 德国元素分析系统公司 Vario EL Cube 型, 分别采用 CHN 和 O 模式, 磷元素的含量由总元素含量减去其他元素含量得到; 热重分析仪(TGA): 德国 NETZSCH 公司 TG209F1 Libra 型, 样品在 20 mL/min 氮气氛围下, 以 20 °C /min 的速率从 50 °C 加热到 800 °C; 差示扫描量热仪(DSC): 珀金埃尔默仪器(上海)有限公司 Q600 型, 温度范围为 25~230 °C, 升温速率为 10 °C/min, 氮气氛围, 所有样品在 70 °C 真空干燥 12 h。

### 1.3 实验步骤

1.3.1 苯基磷酰二胺(PD)的合成 将 PPDC 和 DD 进行缩合反应, 其中  $n(\text{PPDC}):n(\text{DD})=1:2$ 。首先, 在 0 °C 下将 PPDC 滴加到 DD 中, 然后在 60 °C 下反应 6 h, 反应全程通入惰性气体保护, 反应结束后通过水洗除去副产物和未反应的 DD 得到产物 PD, 反应式如图 1 所示。

1.3.2 V1 的合成 PD 和 Van1 反应生成席夫碱, 其中  $n(\text{PD}):n(\text{Van1})=1:2$ , 反应温度为 40 °C, 反应时间为 4 h, 反应结束后通过水洗除去未反应的反应物, 除去水分后即可得到含席夫碱的线性磷酰胺小分子 V1, 反应式如图 1 所示。

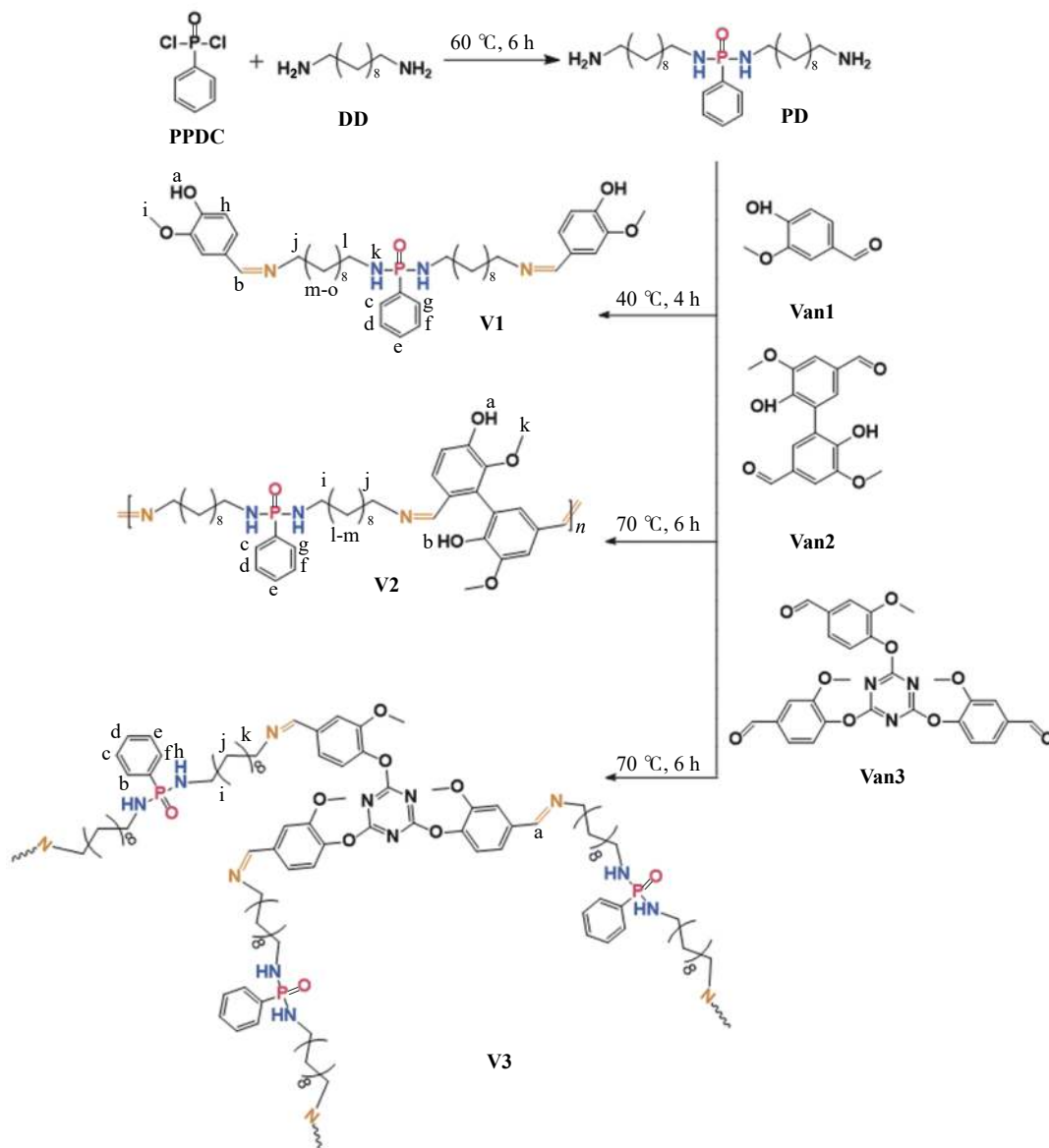


图 1 V1, V2, V3 的合成路线

Fig. 1 Synthetic routes of V1, V2 and V3

1.3.3 V2 的合成 PD 和 Van2 反应生成席夫碱, 其中  $n(\text{PD}):n(\text{Van2})=1:1$ , 反应温度为 70 °C, 反应时间为 6 h, 反应结束后通过水洗除去未反应的反应物, 除去水分后即可得到含席夫碱的线性聚磷酰胺 V2, 反应式如

图1所示。

1.3.4 V3的合成 PD和Van3反应生成席夫碱,其中 $n(\text{PD}):n(\text{Van3})=3:2$ <sup>[26]</sup>,反应温度为70℃,反应时间为6h,反应结束后通过水洗除去未反应的反应物,除去水分后即可得到含席夫碱的支化聚磷酰胺V3,反应式如图1所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阻燃剂的结构表征

V1, V2, V3的FT-IR谱图如图2所示。在图2(a)中,产物PD中P-Cl特征峰( $956\text{ cm}^{-1}$ )消失,  $\text{NH}_2$ 特征峰相较于原料DD变弱且发生偏移,还出现了新的P-N特征峰( $1175\text{ cm}^{-1}$ ),证明了PD的成功合成。当PD分别和Van1, Van2进行反应后,在V1, V2的红外谱图中发现PD中的 $-\text{NH}_2$ 特征峰( $1640\text{ cm}^{-1}$ )和Van1, Van2中的醛基峰( $1660, 1673\text{ cm}^{-1}$ )消失,且出现了明显的C=N特征峰( $1647\text{ cm}^{-1}$ ),证明了V1和V2的合成(图2(b, c))。对于V3(图2(d)),由于其反应物Van3本身含有芳香C=N双键,因此V3谱图中在 $1687\text{ cm}^{-1}$ 处出现的特征峰不能判定为C=N的特征峰。为此,通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱图进一步验证V1, V2, V3的化学结构。如图3所示,在化学位移( $\delta$ ) 8.87处,三种样品均出现了 $\text{N}=\text{CH}-\text{C}$ 单峰,证明了三种席夫碱阻燃剂的成功合成。如表1的GPC结果所示, V2和V3的数均分子量分别为 $4.2\times 10^3$ 和 $12.5\times 10^3$ ,分散系数都是1.8, V2和V3的分子量均呈现良好的均匀性。因此,从线性小分子V1到线性聚合物V2再到支化大分子V3,分子量呈逐渐上升的趋势。

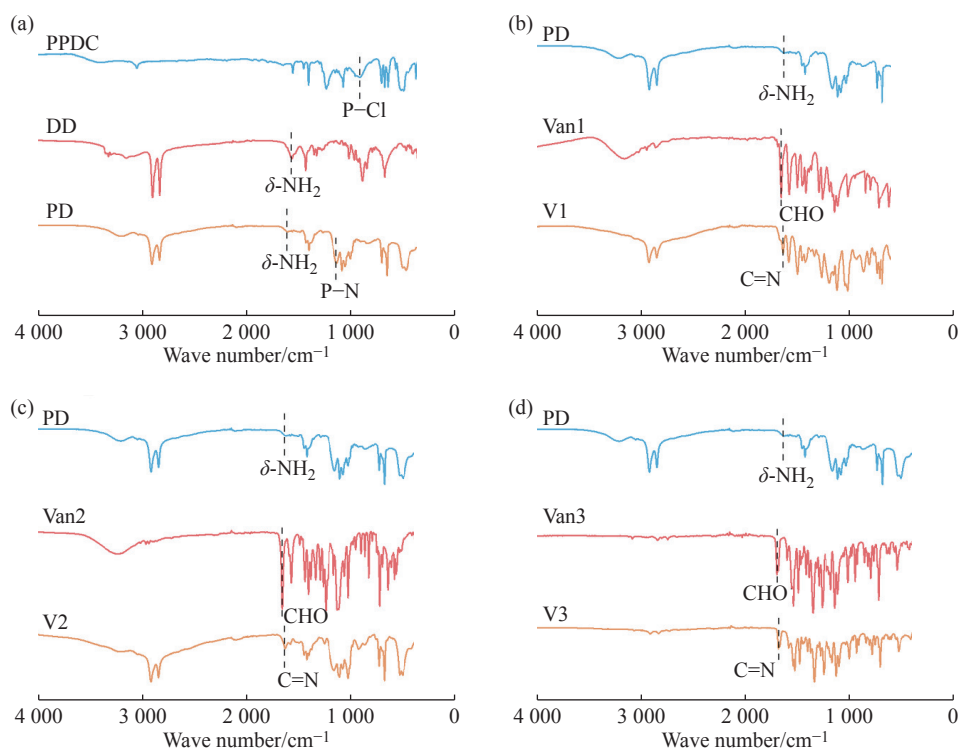


图2 原料和V1, V2, V3的红外谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of raw materials and V1, V2, V3

V1, V2, V3的XPS和EA表征结果分别如图4和表2所示。XPS结果显示V1, V2, V3中都含有C、O、P、N元素(图4(a, b, c)),磷元素和氮元素含量的理论值和XPS与EA的测试值之间有一定偏差,理论值通过GPC的数均分子量计算得到,由于三种分析仪器测试原理的不同,所以结果也会存在差异。通过比较发现阻燃剂中磷元素和氮元素含量的变化趋势是一致的,即从线性小分子V1到线性聚合物V2再到支化大分子V3,磷含量和氮含量逐渐增多,且V3中的磷、氮含量显著高于V1和V2。图4(a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>)显示了P有三种结合状态,分别是P=O, P-N和P-C键<sup>[27,28]</sup>。因此,XPS和EA结果进一步证实了V1, V2, V3的化学组成与结构。

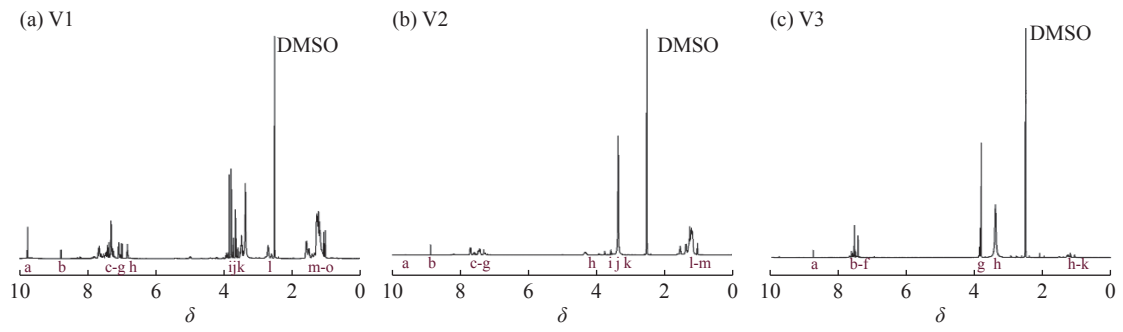


图 3 V1, V2 和 V3 的<sup>1</sup>H-NMR 谱图

Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR spectra of V1, V2 and V3

表 1 V1, V2, V3 的 GPC 结果

Table 1 GPC results of V1, V2 and V3

Sample	$M_n$	PDI
V1	735	—
V2	$4.2 \times 10^3$	1.8
V3	$12.5 \times 10^3$	1.8

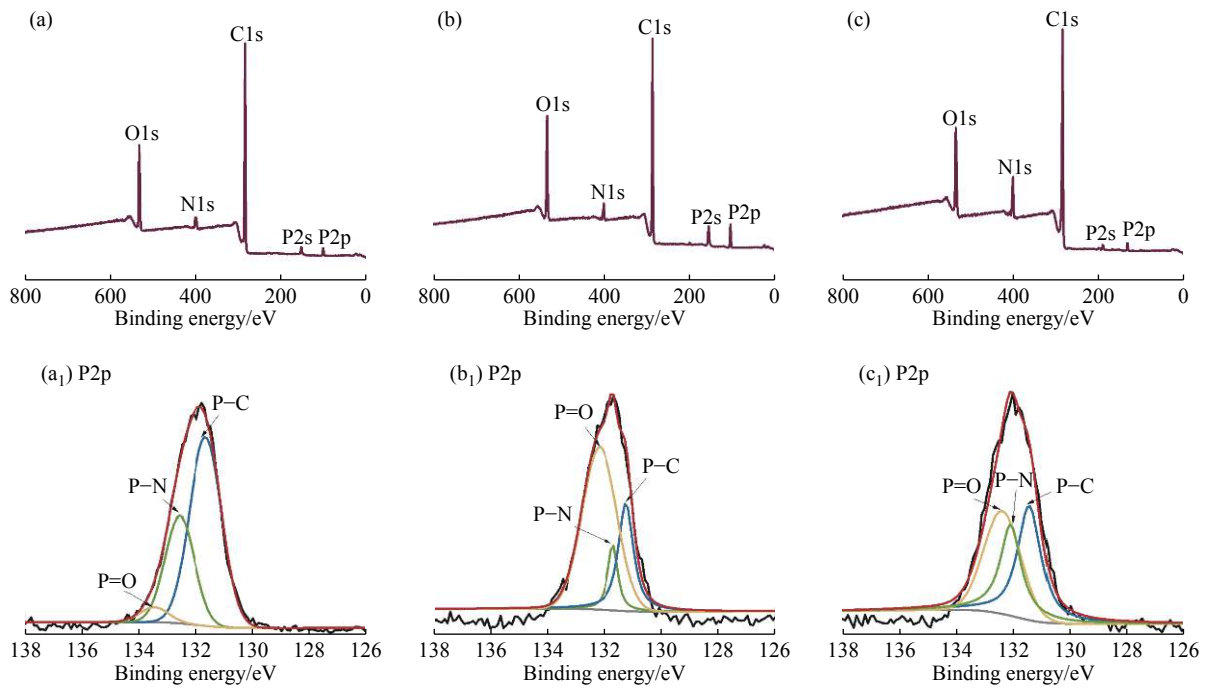


图 4 (a,a<sub>1</sub>) V1, (b,b<sub>1</sub>) V2 和 (c,c<sub>1</sub>) V3 的 XPS 全谱和高分辨 XPS P2p 谱图

Fig. 4 XPS spectra and high-resolution XPS spectra of P2p for (a,a<sub>1</sub>) V1, (b,b<sub>1</sub>) V2 and (c,c<sub>1</sub>) V3

表 2 V1, V2, V3 化学组成的理论值以及 XPS 和 EA 测量值

Table 2 Theoretical values of chemical composition of V1, V2, V3 and the results obtained from XPS and EA

Sample	w(P)/%			w(N)/%		
	Theoretical value	XPS	EA	Theoretical value	XPS	EA
V1	4.2	3.0	4.3	7.6	5.3	5.6
V2	4.3	3.2	5.8	7.7	5.4	6.8
V3	4.9	3.5	6.1	11.2	9.5	8.8

此外,支化度(DB)是表征支化结构 V3 的重要参数, V3 中的支化单元、线性单元和末端单元是支化聚合物的重要组成部分(图 5(a))。支化度的计算基于方程 $DB = (D+T)/(D+L+T)$ , 其中  $D, L, T$  分别表示支化单元、线性单元和末端单元所占的比例。如图 5(b) 所示, 通过 $^{31}\text{P}$ -NMR 谱中的峰强度计算支化度(线性单元峰  $\delta=16.00$ ; 支化单元峰  $\delta=15.97$ ; 末端单元峰  $\delta=16.08$ ), 计算得到  $DB=0.56$ <sup>[29]</sup>。

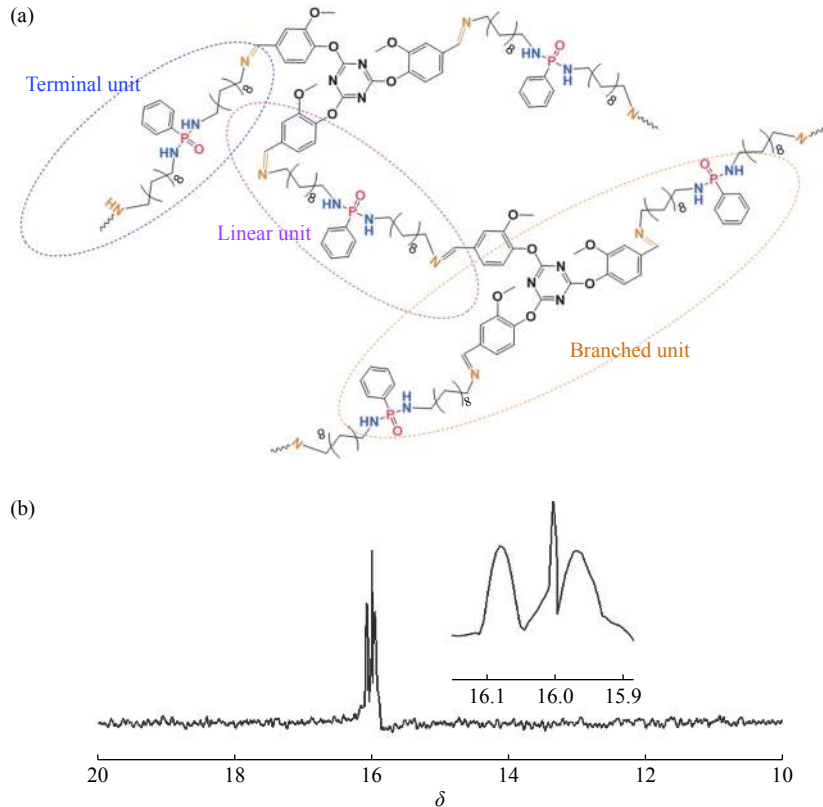


图 5 V3 的 (a) 结构组成和 (b)  $^{31}\text{P}$ -NMR 谱图

Fig. 5 (a) Structural component and (b)  $^{31}\text{P}$ -NMR spectrum of V3

## 2.2 阻燃剂的热稳定性

图 6(a, b) 分别为三种阻燃剂的 TGA 和 DTG 曲线。V1, V2, V3 的初始分解温度 ( $T_i$ ) 约为 255、244、221  $^{\circ}\text{C}$ , 呈逐渐下降趋势, 这是由于阻燃剂分子量的增加导致 C—C 键数量增多, 随着温度升高, C—C 键易分解, 热稳定性逐渐降低<sup>[30]</sup>。此外, V1, V2, V3 均有两个热降解阶段, 第一个热降解阶段是由 C—C、P—N 等单键断裂产生的, 而第二个阶段主要是由 C=C 和 C=N 双键的断裂产生<sup>[31]</sup>。V1、V2、V3 两个热降解阶段的最大热失重速率均呈现递减趋势, 即  $T_{\max 1}(\text{V1}) > T_{\max 1}(\text{V2}) > T_{\max 1}(\text{V3})$ ,  $T_{\max 2}(\text{V1}) > T_{\max 2}(\text{V2}) > T_{\max 2}(\text{V3})$ , 这与  $T_i$  的变化趋势一样。由于 V1、V2、V3 中含有大量苯环结构, 使它们在高温下的成炭率较高, 在 800  $^{\circ}\text{C}$  时的残炭率分别为 10.1%、17.7%、30.2%。虽然 V3 的  $T_i$  和  $T_{\max}$  最低, 但成炭性最强, 这是因为 V3 中磷含量和氮含量相对高

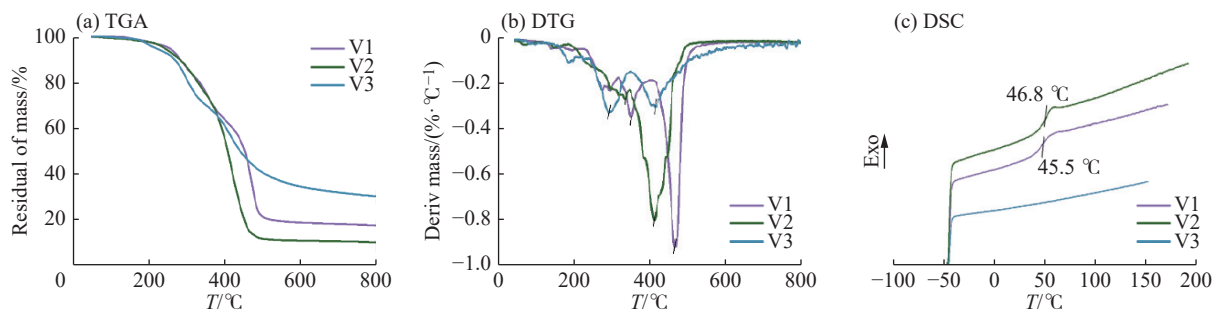


图 6 V1, V2 和 V3 在氮气氛围下的 TGA、DTG 和 DSC 曲线

Fig. 6 TGA, DTG and DSC curves of V1, V2 and V3 under nitrogen

于 V1 和 V2, 形成的含磷自由基可以在气相中起到自由基捕捉和催化成炭的作用, 含氮化合物有助于形成残炭, 并增强残炭的强度<sup>[14]</sup>。图 6(c) 为 V1、V2、V3 的 DSC 曲线, V2 比 V1 的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 略高, 这是因为 V2 比小分子 V1 的链段运动更困难。V3 未出现明显的玻璃化转变温度, 这是因为随着 V3 中交联点的增加, 自由体积减少, 分子链运动受到的约束程度增加。

### 2.3 阻燃剂的降解性能

三种阻燃剂因含席夫碱基团而具有可降解性能, 通过酸解可达到降解效果<sup>[32,33]</sup>。为了缩短降解时间, 将三种阻燃剂置于体积分数为 10% 的乙酸水溶液中, 其降解过程如图 7 所示。三种阻燃剂均可在乙酸溶液中降解, 降解速率顺序为 V1>V2>V3, V1 由于分子量最小, 在 1 h 后质量损失接近 50%, 在 4 h 后可完全降解。V2 呈稳步降解趋势, 在 12 h 后可实现完全降解。V3 由于是交联结构, 且分子量大, 因此降解最慢, 但 36 h 后基本完全降解。如图 8 所示, 通过对比三种阻燃剂降解前后的红外谱图可知, 通过酸解, 席夫碱基团被成功解离为醛基和氨基, 从而证明了 V1、V2、V3 的成功降解。

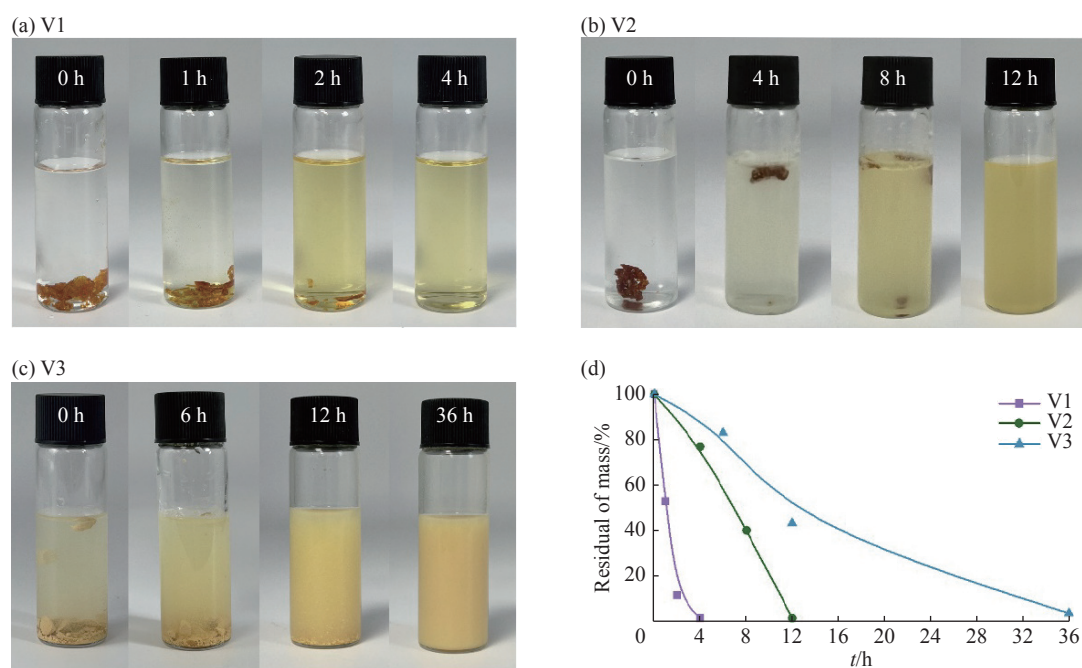


图 7 (a, b, c) V1, V2, V3 浸泡在乙酸溶液中的数码照片和 (d) 质量损失曲线

Fig. 7 (a,b,c) Digital photos and (d) residual of mass curves for V1, V2, V3 after immersing in acetic acid solution

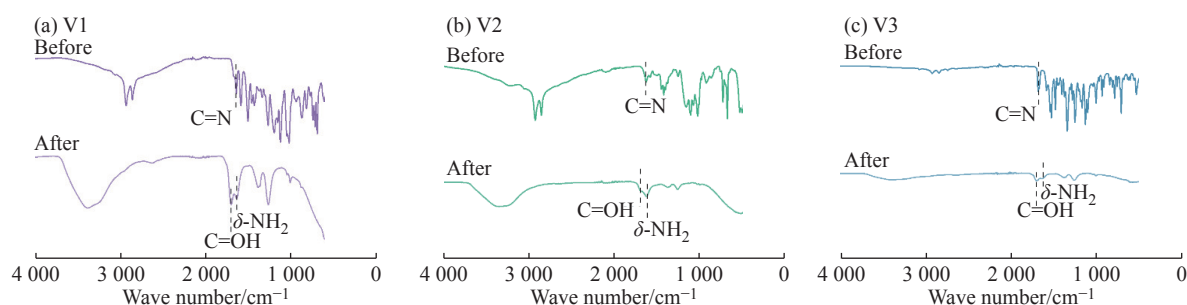


图 8 V1, V2 和 V3 降解前后的红外谱图

Fig. 8 FT-IR spectra of V1, V2 and V3 before and after degradation

## 3 结论

(1) 基于香草醛及其衍生物通过简单的两步缩合反应制备了三种不同分子结构的含席夫碱的磷酰胺阻燃剂。

(2) 随着阻燃剂分子量的增大, 其热稳定性逐渐降低; 随着阻燃剂中磷、氮元素含量的增加, 阻燃剂在高



温下的成炭性增强。

(3) 三种磷酰胺阻燃剂都能实现完全降解; 阻燃剂的分子量和空间结构会共同影响阻燃剂的降解速率, 分子量越大, 交联度越高, 降解越慢。

#### 参考文献:

- [ 1 ] BOURBIGOT S, WANG Y Z, HU Y, SONG P. Flame retardants and flame-retardant polymers/composites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 197: 108191.
- [ 2 ] HE W, SONG P, YU B, FANG Z, WANG H. Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants [J]. *Progress in Materials Science*, 2020, 114: 100687.
- [ 3 ] XUE Y, LIN J, WAN T, LUO Y, MA Z, ZHOU Y, TUTEN B T, ZHANG M, TAO X, SONG P. Stretchable, ultratough, and intrinsically self-extinguishing elastomers with desirable recyclability [J]. *Advanced Science*, 2023, 10(9): 2207268.
- [ 4 ] HAN L, WANG Q. Associations of brominated flame retardants exposure with chronic obstructive pulmonary disease: A US population-based cross-sectional analysis [J]. *Frontiers in Public Health*, 2023, 11: 1138811.
- [ 5 ] MA Y, KONECNA E, CLINE-COLE R, HARRAD S, ABDALLAH M A E. Are UK E-waste recycling facilities a source of environmental contamination and occupational exposure to brominated flame retardants [J]. *The Science of the Total Environment*, 2023, 898: 165403.
- [ 6 ] ABAFE O A, HARRAD S, ABDALLAH M A E. Novel insights into the dermal bioaccessibility and human exposure to brominated flame retardant additives in microplastics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57: 10554-10562.
- [ 7 ] 吴唯, 王佳玮, 张雪薇, 王懿. 二氧化钛纳米管对环氧树脂膨胀阻燃体系的协效阻燃作用 [J]. *功能高分子学报*, 2018, 31(1): 88-94.  
WU W, WANG J W, ZHANG X W, WANG Y. Synergistic effects of titanate nanotubes on intumescent flame retardant epoxy composites [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2018, 31(1): 88-94.
- [ 8 ] 雷昆, 孙云龙, 徐衡, 郎美东. THIEC 改性三聚氰胺甲醚树脂泡沫的制备及其性能表征 [J]. *功能高分子学报*, 2016, 29(3): 329-334.  
LEI K, SUN Y L, XU H, LANG M D. Preparation and performance characterization of tripolycyanamide formaldehyde resin foam modified by THIEC [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2016, 29(3): 329-334.
- [ 9 ] XIAO D, WANG Z B, GOHS U, HARRE K, WANG D Y. A novel highly-efficient bio-based fire retardant for poly (lactic acid): Synthesis, preparation, property and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137092.
- [ 10 ] 伍聪, 杨丹丹, 吴刚, 陈思翀. 苯基次磷酸盐离聚物/聚磷酸铵协效阻燃增韧改性聚乳酸 [J]. *高分子学报*, 2021, 52(2): 176-185.  
WU C, YANG D D, WU G, CHEN S C. Flame retardant and toughening modification of poly(lactic acid) with phenylhypophosphate ionomer/ammonium polyphosphate [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2021, 52(2): 176-185.
- [ 11 ] FENG J, XU X, XU Z, XIE H, SONG P, LI L, HUANG G, WANG H. One-pot, solvent- and catalyst-free synthesis of polyphosphoramidate as an eco-benign and effective flame retardant for poly(lactic acid) [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8: 16612-16623.
- [ 12 ] XUE Y, FENG J, HUO S, SONG P, YU B, LIU L, WANG H. Polyphosphoramidate-intercalated MXene for simultaneously enhancing thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of polylactide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125336.
- [ 13 ] JIAN R, WANG P, XIA L, YU X, ZHENG X, SHAO Z. Low-flammability epoxy resins with improved mechanical properties using a Lewis base based on phosphaphenanthrene and 2-aminothiazole [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52: 9907-9921.
- [ 14 ] YE X, WANG Y, ZHAO Z, YAN H. A novel hyperbranched poly(phosphorodiamidate) with high expansion degree and carbonization efficiency used for improving flame retardancy of APP/PP composites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 142: 29-41.
- [ 15 ] XUE Y, SHEN M, ZHENG Y, TAO W, HAN Y, LI W, SONG P, WANG H. One-pot scalable fabrication of an oligomeric phosphoramidate towards high-performance flame retardant polylactic acid with a submicron-grained structure [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 183: 107695.
- [ 16 ] XUE Y, MA Z, XU X, SHEN M, HUANG G, BOURBIGOT S, LIU X, SONG P. Mechanically robust and flame-retardant polylactide composites based on molecularly-engineered polyphosphoramidates [J]. *Composites Part A: Applied Science and*

- [Manufacturing](#), 2021, 144: 106317.
- [17] DENG C, LIU Y, JIAN H, LIANG Y, WEN M, SHI J, PARK H. Study on the preparation of flame retardant plywood by intercalation of phosphorus and nitrogen flame retardants modified with Mg/Al-LDH [J]. [Construction and Building Materials](#), 2023, 374: 130939.
- [18] YANG G, ZHANG Q. *In situ* polymerization and flame retardant mechanism of bio-based nitrogen and phosphorus macromolecular flame retardant in plywood [J]. [Macromolecular Rapid Communications](#), 2022, 43(8): 2200018.
- [19] ZHAO X, JUAN S, GUERRERO F, LI Z, LLORCA J, WANG D. Effect of *N,N'*-diallyl-phenylphosphoricdiamide on ease of ignition, thermal decomposition behavior and mechanical properties of poly(lactic acid) [J]. [Polymer Degradation and Stability](#), 2016, 127: 2-10.
- [20] WU N, FU G, YANG Y, XIA M, YUN H, WANG Q. Fire safety enhancement of a highly efficient flame retardant poly(phenylphosphoryl phenylenediamine) in biodegradable poly(lactic acid) [J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2019, 363: 1-9.
- [21] SUN J, LI L, LI J. Effects of furan-phosphamide derivative on flame retardancy and crystallization behaviors of poly(lactic acid) [J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2019, 369: 150-160.
- [22] ZHOU Y, TAWIAH B, NOOR N, ZHANG Z, SUN J, YUEN R, FEI B. A facile and sustainable approach for simultaneously flame retarded, UV protective and reinforced poly(lactic acid) composites using fully bio-based complexing couples [J]. [Composites Part B:Engineering](#), 2021, 215: 108833.
- [23] LAOUTID F, VAHABI H, SHABANIAN M, ARYANASAB F, ZARRINTAJ P, SAEB M. A new direction in design of bio-based flame retardants for poly(lactic acid) [J]. [Fire and Materials](#), 2018, 42: 914-924.
- [24] COSTES L, LAOUTID F, KHELIFA F, ROSE G, BROHEZ S, DELVOSALLE C, DUBOIS P. Cellulose/phosphorus combinations for sustainable fire retarded polylactide [J]. [European Polymer Journal](#), 2016, 74: 218-228.
- [25] ZHAO Q, ZHANG M, GAO S, PAN Z, XUE Y, JIA P, BO C, LUO Z, SONG F, ZHOU Y. A mussel-inspired high bio-content thermosetting polyimine polymer with excellent adhesion, flame retardancy, room-temperature self-healing and diverse recyclability [J]. [Journal of Materials Chemistry A](#), 2022, 10: 11363-11374.
- [26] ZHAO Q, ZHANG M, SONG F, XUE Y, PAN Z, ZHOU Y. Multifunctional all-biomass-derived hydroplastic thermoset polyimine for 3D multiple information encryption and self-adhesive strain sensors [J]. [Cell Reports Physical Science](#), 2023, 4(2): 101244.
- [27] HUO S, SONG P, YU B, RAN S, CHEVALI V S, LIU L, FANG Z, WANG H. Phosphorus-containing flame retardant epoxy thermosets: Recent advances and future perspectives [J]. [Progress in Polymer Science](#), 2021, 114: 101366.
- [28] MA Z, LIU X, XU X, LIU L, YU B, MALUK C, HUANG G, WANG H, SONG P. Bioinspired, highly adhesive, nanostructured polymeric coatings for superhydrophobic fire-extinguishing thermal insulation foam [J]. [ACS Nano](#), 2021, 15: 11667-11680.
- [29] LI Z, WEI P, YANG Y, YAN Y, SHI D. Synthesis of a hyperbranched poly(phosphamide ester) oligomer and its high-effective flame retardancy and accelerated nucleation effect in polylactide composites [J]. [Polymer Degradation and Stability](#), 2014, 110: 104-112.
- [30] JU Z, YONG Y, ZOU R Y, LIAO X, ZHAO Y. Synthesis and thermal stability of a novel phosphorus-nitrogen containing intumescent flame retardant [J]. [Chinese Chemical Letters](#), 2008, 19: 277-278.
- [31] NGUYEN C, KIM J. Thermal stabilities and flame retardancies of nitrogen-phosphorus flame retardants based on bisphosphoramidates [J]. [Polymer Degradation and Stability](#), 2008, 93: 1037-1043.
- [32] XIONG Y, LI X, LI M, QIN H, CHEN C, WANG D, WANG X, ZHENG X, LIU Y, LIANG X, QING G. What is hidden behind Schiff base hydrolysis? Dynamic covalent chemistry for the precise capture of sialylated glycans [J]. [Journal of the American Chemical Society](#), 2020, 142: 7627-7637.
- [33] XU Y, SEN S, WU Q, ZHONG X, EWOLDT R, ZIMMERMAN S. Base-triggered self-amplifying degradable polyurethanes with the ability to translate local stimulation to continuous long-range degradation [J]. [Chemical Science](#), 2020, 11: 3326-3331.