

环氧树脂阻燃改性研究进展

艾吉祥¹, 武晓¹, 熊一鸣¹, 龙雪彬^{1*}, 周颖^{1*}, 秦数², 张启青²

(1. 贵州省材料产业技术研究院, 贵州 贵阳 550016; 2. 贵州至当科技有限公司, 贵州 贵阳 550016)

摘要: 环氧树脂是最常见的热固性聚合物之一, 具有优良的耐化学性和黏附性, 在许多工程领域和日常生活中被广泛使用。然而, 环氧树脂的易燃性阻碍其在电子设备和复合材料领域的应用。添加活性阻燃剂可以改善环氧树脂的阻燃性能。活性阻燃环氧树脂因其良好的阻燃性、热稳定性和力学性能而成为研究热点。文章主要从气相阻燃和凝聚相阻燃两方面介绍环氧树脂阻燃机理。活性阻燃环氧树脂主要分为卤素、磷、氮、硅、硼、多元素和生物基阻燃环氧树脂。文章综述活性阻燃剂在环氧树脂阻燃改性的最新研究进展, 对活性阻燃环氧树脂进行展望。未来, 需要进一步开发成本低、制备方法简单的活性阻燃剂, 从而制备工艺简单、力学性能好的生物基型阻燃环氧树脂; 同时, 还需要从环氧树脂的分子结构和组成入手, 进一步优化环氧树脂的可降解性和理化性质。

关键词: 环氧树脂; 活性阻燃剂; 阻燃机理

中图分类号: TQ323.5; TQ314.24

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)01-0215-05

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.01.039

Research Progress on Flame Retardant Modification of Epoxy Resin

AI Jixiang¹, WU Xiao¹, XIONG Yiming¹, LONG Xuebin^{1*}, ZHOU Ying^{1*}, QIN Shu², ZHANG Qiqing²

(1. Guizhou Institute of Materials Industry and Technology, Guiyang 550016, China;

2. Guizhou Zhidang Technology Co., Ltd., Guiyang 550016, China)

Abstract: Epoxy resin is one of the most common thermosetting polymers, offering excellent chemical resistance and adhesion, and is therefore widely used in many engineering fields and in daily life. However, its inherent flammability limits its applications in electronics and composites. Incorporating reactive flame retardant additives can significantly improve the fire performance of epoxy resins. Reactive flame retardant epoxies have consequently become a focal point of research because they combine good flame retardancy with high thermal stability and satisfactory mechanical properties. The article outlines the main flame retardant mechanisms of epoxy resins from both gas-phase and condensed-phase perspectives. Reactive flame retardant epoxies are classified into halogen-, phosphorus-, nitrogen-, silicon-, boron-, multi-element- and bio-based systems. The article summarizes recent advances in the use of active flame retardants for epoxy modification and provides an outlook on future directions. Further efforts should aim at developing low-cost, easily prepared reactive flame retardants that enable bio-based flame retardant epoxies with simple processing routes and superior mechanical performance. Concurrently, the molecular structure and composition of epoxy resins must be tailored to optimize their degradability as well as their physicochemical properties.

Keywords: Epoxy resin; Active flame retardant; Flame retardant mechanism

化学结构中含有至少两个环氧基团的热固性聚合物被称为环氧树脂^[1-2]。环氧树脂具有良好的绝缘性、耐化学性、黏合性和易加工性能, 在复合材料和覆铜板等领域应用广泛^[3-4]。然而, 传统的环氧树脂的极限氧指数(LOI)仅在19.8%左右, 在燃烧中基体分解会产生大量的热量和有

毒的烟雾, 产生的熔融液滴容易引起火灾的快速蔓延, 从而限制环氧树脂的应用范围。为了满足环氧树脂在实际应用中的阻燃技术要求, 研究人员对环氧树脂的阻燃特性、抑烟性能和防滴性能进行了大量的研究^[5-7]。阻燃环氧树脂一般采用添加型阻燃剂的方法, 该方法操作简单,

收稿日期 Submitted date 2025-01-10; 修回日期 Revised date 2025-02-11; 录用日期 Accepted date 2025-03-14

基金项目: 贵州省科技成果转化项目(黔科合成果[2024]一般143、黔科合成果[2024]一般082); 贵州省人才项目(黔科合平台人才-CXTD[2023]012); 贵州省平台项目(黔科合服企[2024]002-1); 贵州省科学科技计划项目(黔科合基础-ZK[2023]一般160)

*联系人, 82436762@qq.com; zhouying_0304@126.com

引用本文: 艾吉祥, 武晓, 熊一鸣, 等. 环氧树脂阻燃改性研究进展[J]. 塑料科技, 2026, 54(1): 215-219.

Citation: AI J X, WU X, XIONG Y M, et al. Research progress on flame retardant modification of epoxy resin[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(1): 215-219.

成本较低,但添加型阻燃剂在基体中混合不均匀,相容性较差^[8-9]。与添加型阻燃剂相比较,活性阻燃剂能够和环氧树脂发生化学反应,能够和基体很好地相容,从而提高环氧树脂的性能。因此,活性阻燃环氧树脂越来越引起人们的关注^[10-11]。本文综述了阻燃环氧树脂的阻燃机理、活性阻燃环氧树脂的最新研究进展,包括卤素、磷、氮、硅、硼、多元素和生物基阻燃体系。根据研究的现状,本文讨论了未来主要的研究方向,为后续研究提供参考。

1 环氧树脂阻燃机理

阻燃剂在环氧树脂中的阻燃机理主要分为气相阻燃和凝聚相阻燃^[12]。在燃烧过程中,阻止热交换也被称为另一个阻燃机理。环氧树脂的阻燃过程是多个阻燃机理同时作用的结果^[13]。

1.1 气相阻燃机理

燃烧过程中在气相区域内阻止链式和燃烧反应被称为气相阻燃,气相阻燃根据其阻燃特点又分为物理阻燃和化学阻燃^[14]。物理阻燃是阻燃剂燃烧过程中产生的不可助燃气体对燃烧的阻碍作用,如含氮元素的阻燃剂会产生氮气和氨气,从而阻碍燃烧反应^[13]。化学阻燃是在燃烧过程中捕获活性自由基,比如在含磷元素的阻燃剂中,磷元素产生的磷酸盐 $PO\cdot$ 和 $HPO\cdot$ 由于热分解可以捕获 $H\cdot$ 和 $\cdot OH$ 自由基^[15]。

1.2 凝聚相阻燃机理

阻燃剂在凝聚相中一般通过3种方式实现。第一是阻燃剂在燃烧过程中形成炭层,使其在环氧树脂表面形成屏障,阻碍热量的释放^[16]。第二是添加大量具有高比热容的无机物,通过其储存热量和传递热量的作用来延缓环氧树脂的升温,致使环氧树脂难以达到其热分解温度^[16]。第三是添加燃烧过程中易吸收热量的阻燃剂,在环氧树脂燃烧过程中,阻燃剂燃烧吸收热量,降低环氧树脂热量,使其难以达到分解温度^[17]。

2 活性阻燃剂

活性阻燃剂通常是将一些能和环氧树脂反应具有阻燃元素结构的阻燃剂引进环氧树脂结构链中。一些常见的活性阻燃剂包括乙烯基衍生物、氯化化合物、羟基化合物和环氧化合物^[18]。活性阻燃剂中所含有的元素或基团不易迁移,和环氧树脂反应后不影响材料的力学性能。对比添加型阻燃剂,此方法克服了阻燃剂迁移导致环氧树脂的机械性能降低的问题^[19-20]。活性阻燃环氧树脂具有优异的阻燃性、热稳定性好等优点,但其合成成本高。根据阻燃元素的种类,活性阻燃环氧树脂主要分为卤素、磷、氮、硅、硼、多元素和生物基阻燃环氧树脂^[21]。

2.1 含卤素活性阻燃剂

卤素阻燃剂是提高环氧树脂阻燃性能的传统方法。卤素元素主要是氯元素和溴元素。其主要对气相发挥阻燃作用,包括卤化氢的稀释和自由基捕获。

TEREKHOV 等^[22]合成一个含 2-4 OH 基团的新型结

构,并与环氧氯三烷相互作用,合成低聚环氧磷腈(OEPs)。将不同卤素前驱体含量的 OEPs 用胺或酸酐固化,和环氧树脂制备复合材料。当 OEPs 添加质量分数为 15% 时,改性环氧树脂在燃烧过程无滴状物。OEPs 添加质量分数为 50% 时,复合材料可通过 UL94 V-0 级。李治国^[23]利用溶胶凝胶法合成一种含氟元素三官能度的超支化聚硅氧烷(HPBSi-II),将其作为活性阻燃剂添加到环氧树脂中。当 HPBSi-II 质量分数为 3% 时,改性环氧树脂的 LOI 为 30.2%,UL94 测试为 V-0 级。

含卤素活性阻燃剂在高温条件热分解会产生有毒气体,严重危害环境和人类健康,如今卤素阻燃剂的应用逐渐减少,卤素阻燃剂逐渐被无卤阻燃剂所取代。

2.2 含磷活性阻燃剂

含磷活性阻燃剂是一种常用的无卤阻燃剂,其阻燃机理分为气相和凝聚相两种^[24]。在环氧树脂或者其固化剂中结构链加入磷元素可提高阻燃性。目前研发最多的是 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物的阻燃剂。添加磷元素含量低的阻燃剂,环氧树脂的 LOI 和热稳定性得到提高,UL94 等级达到 V-0 级,峰值热释放速率(PHRR)和总热释放量(THR)也会降低,同时材料的力学性能也会得到提高。

XIAO 等^[25]用生物基材料 1,3-二甘油酸二丙烯酸酯(GL-DCDA)和 DOPO 合成衍生的三醇(DOPO-GL-DCDA),将 DOPO-GL-DCDA 添加到环氧树脂中,制备环氧热固性树脂,添加质量分数 1.5% 的 DOPO-GL-DCDA 到环氧树脂中时,环氧复合材料的 UL94 为 V-0 级,LOI 由 24% 提高至 35.5%。PHRR 和 THR 分别降低 46.8% 和 36.6%。DAI 等^[26]以含 N 和 P 的官能团修饰的木质素生物基为基础,制备具有优良抑烟性能的新型阻燃剂,把每种木质素基阻燃剂(Lig)添加到环氧树脂中,制成 Lig/环氧树脂复合材料。P 含量较高的 Lig-F/环氧树脂复合材料达到最佳的阻燃性,通过 UL94 测试的 V-0 级,并表现出良好的烟雾抑制能力。HUANG 等^[27]以 DDS、2-羟基苯甲醛和 DOPO 为原料合成一种新的反应性火焰醚二苯基磷氧化物(DPO-ss)。当 DPO-ss 质量分数为 17.45% 时,阻燃环氧树脂的 LOI 高达 32.8%,PHRR 和 THR 均大大降低。燃烧后膨胀而致密的残炭具有良好的隔热、隔氧和抑烟作用。LEE 等^[28]用环氧树脂 CYD128 和 DOPO 衍生物 DOPO-HQ 进行合成反应。随着 DOPO-HQ 质量分数从 0 增加至 36.8%,LOI 从 21.1% 增加至 30.0%,UL94 测试为 V-0 级,冲击强度逐渐增加。

2.3 含氮活性阻燃剂

含氮元素活性阻燃剂是另一种效果较好阻燃环氧树脂的阻燃剂。在环氧树脂的燃烧过程中,含氮元素活性阻燃剂在燃烧过程中会分解出 N_2 、 NH_3 等不可燃气体,此类气体稀释了助燃环氧树脂气体的浓度^[29]。其中,胺类固化剂是含氮元素活性阻燃剂中最常用的一种。

DUAN 等^[30]通过 1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯

(THEIC)、马来酸酐(MAH)和DOPO酯化加成反应合成反应性固化剂(TMD)。添加26.0% TMD的环氧树脂LOI为32.8%, UL94等级为V0级, PHRR和THR分别降低59.3%和31.5%。根据Py-GC/MS结果, TMD在气相和凝聚相中均有火焰腐蚀作用。CHEN等^[31]根据文献[30]合成的TMD, 把硼酸(BA)接入TMD结构中, 合成含氮元素的阻燃固化剂(TMDB)。当添加质量分数为15.1%时, 环氧树脂的LOI为29.6%, 并通过UL94 V-0级。TMDB改性环氧树脂体系具有较低的THR。ZHU等^[32]研究三聚氰胺苯基聚磷酸盐(MABP)对双酚A型环氧树脂(DGEBA)阻燃性能和抑烟性能的影响。加入10% MABP的环氧复合材料的LOI达到33%, UL94测试为V-0级, PHRR和THR分别降低55.1%和27.1%。CHEN等^[33]制备一种含磷、氮、氟元素的活性阻燃剂(PFNP), 研究PFNP对环氧树脂热稳定性和阻燃性的影响。PHRR和THR随着PFNP含量的增加而逐渐降低。随着PFNP含量的增加, 改性环氧树脂的机械性能也得到一定程度的提高。

2.4 含硅活性阻燃剂

含硅活性阻燃剂是近几年发展起来的一种新型活性阻燃剂, 主要在凝聚相中形成具有优异的耐热氧化性的含硅或硅碳键的物理绝缘炭层, 在凝聚相中发挥阻燃机制。硅元素燃烧后生成的炭层阻止了燃烧物分解, 而且进一步阻止了环氧树脂基体的分解^[34]。

LIU等^[35]合成一种含有环氧基和苯基的多面体低聚硅氧烷(pr-ep-Ph-POSS), 研究pr-ep-Ph-POSS对E44体系阻燃和抑烟性能的影响。当pr-ep-Ph-POSS质量分数为5%时, 烟熏密度降低约30%, LOI达到26.4%。燃烧后Si—O、Si—C键等结构在凝聚相中发挥了重要作用, 炭层的热稳定性和强度得到了提高。LI等^[36]合成含磷多聚倍半硅氧烷(CLEP-DOPO-POSS), 将CLEP-DOPO-POSS添加到环氧体系, 研究其阻燃性、热稳定性和机械性能。含2.91% CLEP-DOPO-POSS的环氧树脂的LOI达到31.9%, 并通过UL94 V-0级。阻燃性的提高归因于气相中含磷基团的自由基猝灭作用和凝聚相中含磷、硅炭层的形成导致的阻燃性的提高。LUO等^[37]以(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷和DOPO为原料合成一种新型含活性阻燃剂(DPAK)的磷-硝化氮晶硅, 并用于制备阻燃环氧树脂。当DPAK质量分数为4%时, 熔滴被完全抑制, 在相同磷含量下, 其燃烧效率高于DOPO。DPAK的降解可以释放出具有猝灭作用的磷类气体。李伯伦^[38]采用DOPO、3,5-二氨基苯甲酸、苯甲醛和三苯基硅醇为原料合成含P/N/Si的活性阻燃剂(DTBD), 当DTBD的质量分数为10%时, 改性环氧树脂的LOI为34.8%, UL94测试通过V-0级。

2.5 含硼元素活性阻燃剂

含硼元素也是另一种新型的阻燃体系, 和硅元素相似, 硼元素的阻燃机理为凝聚相中形成含硼元素的隔热层, 减弱了环氧树脂基体的分解^[16]。

MAO等^[39]以3,5-二氨基三唑、对甲酰苯基硼酸和DOPO为原料, 合成含有P/N/B元素的活性阻燃剂(DBT), 当添加7.5%的DBT到环氧树脂中时, 环氧复合材料的LOI为36.6%, PHRR、THR和平均有效燃烧热(av-EHC)分别降低34.0%、35.4%和18.68%。HUO等^[40]合成一种含P/N/B元素的超支化结构阻燃剂(BDHDP), 将其与环氧树脂制备复合材料。当BDHDP质量分数为1.5%时, 复合材料通过UL94测试的V-0级, 总烟雾减少16.4%。同时, 该环氧复合材料还保持了一定的透明性。SUN等^[41]制备含有Si/P/B/N多组分的星形阻燃剂(SiFAD)。结果表明: 含有质量分数6% SiFAD的环氧树脂复合材料达到UL94 V-0级, LOI为34.7%, 同时材料的力学性能有所提升, 含有4% SiFAD的环氧复合材料冲击强度达到15.8 kJ/m², 比环氧树脂高139%。

2.6 含多元素活性阻燃剂

多元素协同活性阻燃剂通常是阻燃剂中拥有至少两种具有阻燃性的元素协同阻燃, 此种阻燃剂不仅可以提高环氧树脂的阻燃性, 还可以减少烟雾和燃烧滴物的产生^[42]。多元素活性阻燃剂通常包括氮磷、氮磷硅、氮磷硼等多种元素的阻燃环氧体系。近年来, 含阻燃环氧树脂活性多元素的研究受到越来越多的关注^[43]。

CHENG等^[44]利用磷杂菲、磷酸盐和三唑多功能基团构建含P/N阻燃剂(PPT), 将其作为活性阻燃剂可降低环氧树脂的火灾危害。当PPT质量分数为10%时, 阻燃环氧树脂的LOI为31.2%, UL94测试为V-0级。这可能是由于凝聚相中连续富磷炭层的物理屏障效应、磷自由基的猝灭作用和气相中非可燃气体的稀释作用共同作用的结果。QU等^[45]合成含有氨基的活性环磷腈, 并将其接枝到氧化石墨烯(GO)上, 制备适用于环氧树脂纳米复合材料的阻燃型功能化氧化石墨烯(fGO)纳米片。fGO纳米片与环氧基体良好的相容性使环氧树脂复合材料具有较高的热稳定性和力学性能。加入质量分数1.0% GO后, 环氧树脂复合材料的PHRR、THR和总发烟量(TSP)分别降低49.0%、21.1%和51.9%。LUO等^[46]采用丙烯酰胺和DOPO为原料合成氮磷活性阻燃剂(DOPOAM)。含质量分数8.76% DOPOAM的环氧树脂LOI为34.55%, 通过UL94 V-0级, 显示出良好的磷和氮协同阻燃效果。XU等^[47]以二氨基二苯甲烷(DDM)、4-羟基苯甲醛和DOPO为原料合成反应性阻燃剂(D-bp)。当D-bp质量分数为8.9%时, 阻燃环氧树脂的LOI为39.7%, 通过UL94 V-0级, 残炭率达到26.9%。当D-bp质量分数为18.9%时, PHRR降低46.4%。

3 生物基活性阻燃剂

生物基活性阻燃剂主要是由生物基原材料合成的可持续性环氧树脂阻燃剂, 此类阻燃剂常用的生物基原材料包括香草醛、木质素、衣康酸^[48]。生物基活性阻燃环氧树脂减少了对化石能源的依赖, 环境污染少, 在环氧树脂阻燃中发展前景好^[2,49]。

NABIPOUR等^[50]用香草醛合成活性生物基阻燃剂

(VDG),当VDG质量分数为2.47%时,阻燃环氧树脂通过UL94 V-0级。同时,PHRR和THR分别降低47.5%和34%,残炭率高达37.0%。VDG促进了致密和连续的碳层,具有良好的热氧化稳定性。LIU等^[51]以香草醛和愈创木酚为原料合成生物基环氧树脂(DGEBDB),当DGEBDB与DGEBA的质量比为2:8时,环氧树脂UL94测试为V-0级,LOI为32.4%。当DGEBDB与DGEBA的质量比从1:9增加至3:7时,THR降低16.7%。DGEBDB的阻燃机理部分是由于气相中DOPO的自由基捕获,部分是由于凝聚相中DGEBDB的多芳香族结构促进了致密碳层的形成。LIN等^[52]采用1,10-二脒基甘蔗(DAD)与植酸(PA)为原材料成功合成一种名为PA-DAD的全生物超支化阻燃剂,将PA-DAD添加到环氧树脂中,制备环氧复合材料。当PA-DAD添加质量分数为25%时,LOI为28.0%,通过UL94 V-0级。CHI等^[53]报道了由双酚酸(DPA)合成的生物基阻燃环氧树脂单体(TEBA)对DGEBA体系阻燃性能和力学性能的影响。添加TEBA的系统通过UL94 V-0级,与不添TEBA的DGEBA系统相比具有相当的力学性能。

4 结论

添加不同类型活性阻燃剂的环氧树脂性能不同,各有优缺点。在提高阻燃性能的同时,必须保证材料较高的力学性能和较低的成本,因此在研究和应用中面临重要的挑战。(1)现在常用的环氧树脂多为DGEBA,此类环氧树脂对化石能源依赖大,因此急需开发可持续来源的生物基型阻燃环氧树脂。近年来,生物基型活性阻燃剂和生物基型本征阻燃环氧树脂常有报道,然而此类生物基阻燃环氧树脂存在制备工艺复杂、力学性能差等特点。需要进一步研究制备工艺简单、力学性能好的生物基型阻燃环氧树脂。(2)单元素活性阻燃剂对环氧树脂的阻燃效果一般,因此采用多元素制备协同活性阻燃剂改性环氧树脂十分必要。但阻燃剂性能的提高导致其成本也会显著增加。因此有必要进一步探索原料价格低、制备方法简单的多元素协同活性阻燃剂。(3)DGEBA难以回收降解,会造成资源的浪费,同时也会对环境造成污染,因此,开发可以降解回收、力学性能好的环氧树脂很有必要。将席夫碱键、缩醛键、酯键等结构键引入环氧结构中,使环氧树脂在某些特定条件下可降解为小分子单体或者低聚物,但也存在弊端,可降解的结构链可能会降低环氧树脂的耐热性和力学性能。因此,需要从环氧树脂的分子结构和组成入手,进一步优化材料的可降解性和理化性质。

参考文献

- [1] DAGDAG O, BACHIRI AEL, HAMED O, et al. Dendrimeric epoxy resins based on hexachlorocyclotriphosphazene as a reactive flame retardant polymeric materials: A review[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2021, 31 (8): 3240-3261.
- [2] 邱冠钧, 赵志超, 魏绪玲, 等. 橡胶作为环氧树脂增韧剂的研究进展[J]. 橡胶工业, 2024, 71(10): 795-799.
- [3] RUAN K P, ZHONG X, SHI X T, et al. Liquid crystal epoxy resins with high intrinsic thermal conductivities and their composites: A mini-review[J]. Materials Today Physics, 2021, 20: 100456.
- [4] WAN J T, ZHAO J Q, ZHANG X W, et al. Epoxy thermosets and materials derived from bio-based monomeric phenols: Transformations and performances[J]. Progress in Polymer Science, 2020, 108: 101287.
- [5] KULIAEI A, AMRAEI I A, MOUSAVI S R. Investigating the relationship between tack and degree of conversion in DGEBA-based epoxy resin cured with dicyandiamide and diuron[J]. Journal of Polymer Engineering, 2021, 41(7): 537-545.
- [6] 肖雄, 叶文, 许肖丽. 含DOPO本质阻燃环氧树脂的燃烧性能、热力学性能研究[J]. 塑料科技, 2022, 50(3): 37-42.
- [7] PENG Y, NICASTRO K H, EPPS T H, et al. Evaluation of estrogenic activity of novel bisphenol a alternatives, four bioinspired bisguaiacol F specimens, by *in vitro* assays[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(44): 11775-11783.
- [8] KOPATZ J W, UNANGST J, COOK A W, et al. Compositional effects on cure kinetics, mechanical properties and printability of dual-cure epoxy/acrylate resins for DIW additive manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2021, 46: 102159.
- [9] PENG X L, LIU Q Y, WANG D H, et al. A hyperbranched structure formed by *in situ* crosslinking of additive flame retardant endows epoxy resins with great flame retardancy improvement[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 224: 109162.
- [10] 纪拓, 张跃宏, 马菲, 等. 可循环利用的生物基环氧树脂类玻璃高分子材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023(8): 165-174.
- [11] FENG P F, SONG G J, LI X R, et al. Effects of different "rigid-flexible" structures of carbon fibers surface on the interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber/epoxy resin composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 583: 13-23.
- [12] ZHI M Y, YANG X, FAN R, et al. A comprehensive review of reactive flame-retardant epoxy resin: Fundamentals, recent developments, and perspectives[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 201: 109976.
- [13] ZHANG C H, DUAN H J, WAN C, et al. Simultaneously improving the thermal stability, mechanical properties and flame retardancy of epoxy resin by a phosphorus/nitrogen/sulfur-containing reactive flame retardant[J]. Materials Today Communications, 2022, 30: 103108.
- [14] CHEN B, LUO W H, LV J J, et al. A universal strategy toward flame retardant epoxy resin with ultra-tough and transparent properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 205: 110132.
- [15] PALLMANN J, REN Y L, MAHLTIG B, et al. Phosphorylated sodium alginate/APP/DPER intumescent flame retardant used for polypropylene [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, DOI:10.1002/app.47794.
- [16] TANG S, QIAN L J, QIU Y, et al. Synergistic flame-retardant effect and mechanisms of boron/phosphorus compounds on epoxy resins[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(1): 641-648.
- [17] WEN P Y, FENG X M, KAN Y C, et al. Synthesis of a novel triazine-based polymeric flame retardant and its application in polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 134: 202-210.
- [18] ZHANG T, LIU W S, WANG M X, et al. Synergistic effect of an aromatic boronic acid derivative and magnesium hydroxide on the flame retardancy of epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 130: 257-263.
- [19] JIANG B Y, ZHANG Y X, GAO J, et al. High-performance epoxy resin with flame-retardant, transparent, and ultraviolet shielding properties

- based on a vanillin-based multifunctional macromolecule[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 277: 134275.
- [20] 张希达, 陈婷婷, 喻源, 等. 阻燃环氧树脂复合材料研究进展[J]. *现代塑料加工应用*, 2024, 36(5): 10-13.
- [21] WANG Z M, WANG J S, ZHANG X K, et al. Evaluation of O-vanillin derived schiff-base intumescent flame retardants in epoxy resin applications: Flame retardancy, smoke emission, and mechanical property[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2023, 192: 105721.
- [22] TEREKHOV I V, FILATOV S N, CHISTYAKOV E M, et al. Synthesis of oligomeric epoxycyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame-retardants for epoxy resins[J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2016, 192(5): 544-554.
- [23] 李治国. 含磷氟聚硅氧烷阻燃剂的合成及其改性环氧树脂的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- [24] 廖英. 棉用含磷-氮活性阻燃剂的制备与应用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2022.
- [25] XIAO Z T, WU G L, YANG T M, et al. Sustainably sourced and DOPO-derived triols as hardeners for epoxy thermosets: A promising solution to synchronously improve flame retardancy, mechanical strength and toughness[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155484.
- [26] DAI P, LIANG M K, MA X F, et al. Highly efficient, environmentally friendly lignin-based flame retardant used in epoxy resin[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(49): 32084-32093.
- [27] HUANG S, HOU X, LI J J, et al. A novel curing agent based on diphenylphosphine oxide for flame-retardant epoxy resin[J]. *High Performance Polymers*, 2018, 30(10): 1229-1239.
- [28] LEE S H, OH S W, LEE Y H, et al. Preparation and properties of flame-retardant epoxy resins containing reactive phosphorus flame retardant [J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2020, DOI: 10.1177/1558925020901323.
- [29] WANG A Q, ZHANG F, XING L P, et al. Effect of aluminum diethylphosphinate and its synergist on flame-retardant effects of epoxy resin[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, 147(13): 7277-7287.
- [30] DUAN H J, CHEN Y S, JI S, et al. A novel phosphorus/nitrogen-containing polycarboxylic acid endowing epoxy resin with excellent flame retardance and mechanical properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121916.
- [31] CHEN Y S, DUAN H J, JI S, et al. Novel phosphorus/nitrogen/boron-containing carboxylic acid as co-curing agent for fire safety of epoxy resin with enhanced mechanical properties[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123769.
- [32] ZHU Z M, LIN P L, 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): 12836-12847.
- [33] CHEN T, PENG C H, LIU C, et al. Modification of epoxy resin with a phosphorus, nitrogen, and fluorine containing polymer to improve the flame retardant and hydrophobic properties[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304(3): 1800498.
- [34] ZHANG L, XIA Y, SUN J H, et al. Multi-element hybrid flame retardants balance flame retardancy and mechanical performance of epoxy coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 188: 108219.
- [35] LIU L C, ZHANG W C, YANG R J. Flame retardant epoxy composites with epoxy-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(9): 2058-2074.
- [36] LI S N, ZHAO X J, LIU X H, et al. Cage-ladder-structure, phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes as promising reactive-type flame retardants for epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(23): 47607.
- [37] LUO H Q, RAO W H, LIU Y L, et al. Novel multi-element DOPO derivative toward low-flammability epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, DOI: 10.1002/app.49427.
- [38] 李伯伦. 多元素阻燃剂改性环氧树脂机械性能及烟密度研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2023.
- [39] MAO Y W, WANG W B, HUANG W Y, et al. Flame retardant, transparent, low dielectric and low smoke density EP composites implemented with reactive flame retardants containing P/N/B[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 230: 111078.
- [40] HUO S Q, SAI T, RAN S Y, et al. A hyperbranched P/N/B-containing oligomer as multifunctional flame retardant for epoxy resins[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 234: 109701.
- [41] SUN J H, ZHANG D, YAN H Q, et al. Effect of a star shaped flame retardant containing P/Si/B/N on the flame retardancy, toughness and transparency of epoxy resin[J]. *SSRN Electronic Journal*, 2022, DOI: 10.2139/ssrn.4281024.
- [42] 李啸涵. 多元素协同环氧树脂阻燃剂的设计合成及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2023.
- [43] 侯壮. 多元素协同改性环氧树脂阻燃性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2022.
- [44] CHENG J W, DUAN H J, YANG S, et al. A P/N-containing flame retardant constructed by phosphaphenanthrene, phosphonate, and triazole and its flame retardant mechanism in reducing fire hazards of epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(37): 49090.
- [45] QU L J, SUI Y L, ZHANG C L, et al. Compatible cyclophosphazene-functionalized graphene hybrids to improve flame retardancy for epoxy nanocomposites[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 155: 104697.
- [46] LUO C Y, NAN C, ZUO J D, et al. Effect of sulfur in different valence on flame retardance of epoxy resin for light emitting diode[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(17): 50271.
- [47] XU W H, WIRASAPUTRA A, LIU S M, et al. Highly effective flame retarded epoxy resin cured by DOPO-based co-curing agent[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 122: 44-51.
- [48] 潘建辉, 颜春, 祝颖丹, 等. 生物基无卤阻燃环氧树脂的研究进展[J]. *高分子通报*, 2024(10): 1371-1387.
- [49] 牛浩鑫, 王鑫, 宋磊, 等. 本征阻燃生物基环氧树脂研究进展[J]. *高分子学报*, 2022(8): 894-905.
- [50] NABIPOUR H, WANG X, BATOOL S, et al. A phosphaphenanthrene-containing vanillin derivative as co-curing agent for flame-retardant and antibacterial epoxy thermoset[J]. *Polymer*, 2021, 217: 123460.
- [51] LIU J K, DAI J Y, WANG S P, et al. Facile synthesis of bio-based reactive flame retardant from vanillin and guaiacol for epoxy resin[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 190: 107926.
- [52] LIN Z Q, ZHANG W B, LOU G B, et al. A bio-based hyperbranched flame retardant towards the fire-safety and smoke-suppression epoxy composite[J]. *Emergency Management Science and Technology*, 2023, DOI: 10.48130/EMST-2023-0021.
- [53] CHI Z Y, GUO Z W, XU Z C, et al. A DOPO-based phosphorus-nitrogen flame retardant bio-based epoxy resin from diphenolic acid: Synthesis, flame-retardant behavior and mechanism[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 176: 109151.